

ΝΙΚΟΛΑΟΣ Κ. ΑΝΔΡΙΚΟΠΟΥΛΟΣ

ΤΡΟΦΟΓΝΩΣΙΑ

ΠΕΡΙΓΡΑΦΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ



Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά
Συγγράμματα και Βοηθήματα
www.kallipos.gr

HEALLINK
Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο

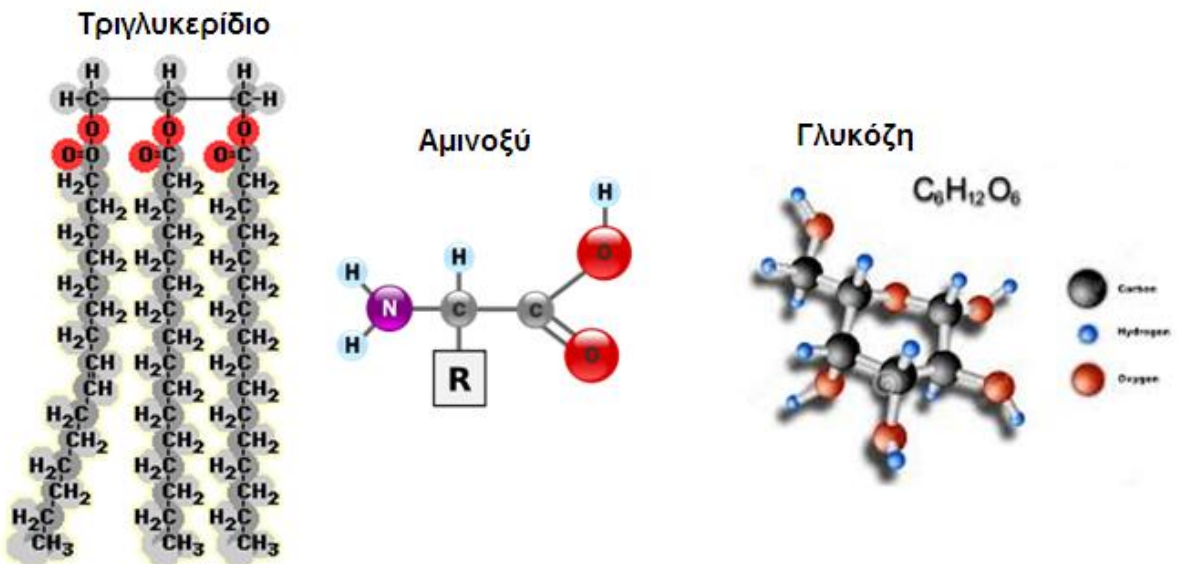
ΝΙΚΟΛΑΟΣ Κ. ΑΝΔΡΙΚΟΠΟΥΛΟΣ

Δρ. Χημικός

Ομότιμος Καθηγητής Χαροκόπειου Πανεπιστημίου

Τροφογνωσία

Περιγραφική Χημεία & Τεχνολογία Τροφίμων



Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά
Συγγράμματα και Βοηθήματα

www.kallipos.gr

Τροφογνωσία

Περιγραφική Χημεία & Τεχνολογία Τροφίμων

Συγγραφή

Νικόλαος Κ. Ανδρικόπουλος

Κριτικός αναγνώστης

Μόσχος Πολυσίου

ISBN: 978-960-603-489-3

Copyright © ΣΕΑΒ, 2015



Το παρόν έργο αδειοδοτείται υπό τους όρους της άδειας Creative Commons Αναφορά Δημιουργού - Μη Εμπορική Χρήση - Όχι Παράγωγα Έργα 3.0. Για να δείτε ένα αντίγραφο της άδειας αυτής επισκεφτείτε τον ιστότοπο <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/gr/>

ΣΥΝΔΕΣΜΟΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΩΝ

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 15780 Ζωγράφου

www.kallipos.gr

Στην Όλγα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΒΙΒΛΙΟΥ

Το βιβλίο “**Τροφογνωσία – Περιγραφική Χημεία και Τεχνολογίας Τροφίμων**” είναι ένα εισαγωγικό σύγγραμμα των επιστημών της Χημείας Τροφίμων και της Τεχνολογίας Τροφίμων και φιλοδοξεί να καλύψει την χημεία, την φύση και την τεχνολογία των βασικών κατηγοριών τροφίμων. Το ζητούμενο είναι να αποκτήσει ο αναγνώστης με απλό και περιγραφικό τρόπο, τη συνολική εικόνα ενός τροφίμου από τη στιγμή που αυτό παραλαμβάνεται από το περιβάλλον του – ή παρασκευάζεται εξ’ αρχής σε μια βιομηχανία ή βιοτεχνία ή οικοτεχνία – μέχρι τη στιγμή που αυτό καταλήξει στην κατανάλωση δηλ. “από το περιβάλλον στο πιάτο”. Επίσης να έχει πρόσβαση στη χημεία και τις ιδιότητες ενός τροφίμου ως συνόλου αλλά και στα επιμέρους συστατικά του με την πορεία και τις μεθόδους με τα οποία εξετάζονται και προσδιορίζονται τα συστατικά αυτά.

Ο τίτλος “Τροφογνωσία” προτιμήθηκε από τον όρο “Βρωματολογία” ως πλέον εύηχος και “νεωτεριστικός” αν και ο τελευταίος θα ήταν πλέον επιτυχής μια και έχει προέλευση από τις αρχαίες ελληνικές “βρώση” και “βρώμα” για το φαγητό και το τρόφιμο και υπήρξε και τίτλος παλαιότερων ελληνικών συγγραμμάτων τροφίμων αλλά και σήμερα χρησιμοποιούμενος τίτλος στην αλλοδαπή π.χ. στην Ισπανία ως *Bromatologia*. Το μειονέκτημά του είναι ότι στη νεοελληνική παραπέμπει σε δυσσομία. Η κρίση για την επιτυχή επιλογή του τίτλου ας παραμείνει στο φίλο αναγνώστη. Ως “Περιγραφική Χημεία και Τεχνολογία Τροφίμων” θα μπορούσε να χαρακτηριστεί η περιληπτική – περιγραφική παρουσίαση των επιστημών αυτών των τροφίμων με σκοπό τη συγκρότηση ενός εγχειριδίου εισαγωγής για τους κλάδους αυτούς της επιστήμης.

Η ύλη του βιβλίου έχει κατανεμηθεί στην “Εισαγωγή”, σε 2 μεγάλες “Ενότητες” και στο “Παράρτημα”. Η κάθε Ενότητα διακρίνεται σε διάφορα “Μέρη” και το κάθε Μέρος περιλαμβάνει επιμέρους “Κεφάλαια”. Το κάθε Κεφάλαιο συμπληρώνεται και με ερωτήσεις επί της θεωρίας που παρατέθηκε για να γίνεται με συντομία ένας έλεγχος των γνώσεων που αποκτήθηκαν.

Στην **ΕΙΣΑΓΩΓΗ: Η ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ** οριοθετείται το αντικείμενο της Επιστήμης των Τροφίμων καθώς και οι επιμέρους επιστήμες που αναφέρονται σε αυτήν. Επίσης αναφέρονται τα βασικά θρεπτικά συστατικά των τροφίμων και η βασική πορεία εξέτασης και ανάλυσης ενός τροφίμου.

ΕΝΟΤΗΤΑ Ι. ΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Περιλαμβάνει ομαδοποιημένες σε “Μέρη” και “Κεφάλαια” τις επιμέρους συστατικές χημικές ενώσεις και ουσίες των τροφίμων, ανεξαρτήτως σε ποιο συγκεκριμένο τρόφιμο βρίσκονται αυτές. Π.χ. εδώ εξετάζονται οι λιπαρές ύλες

ανεξαρτήτως εάν αυτές είναι συστατικά των ελαίων ή του γάλατος ή κάποιου άλλου τροφίμου.

Στο κάθε Κεφάλαιο της Ενότητας I (Μέρη Α' και Β') περιλαμβάνονται για κάθε κατηγορία χημικών ενώσεων η ταξινόμηση και η διάκριση σε είδη, τα κυριότερα μέλη, οι χημικοί τύποι και η ονοματολογία τους. Επίσης περιλαμβάνονται και οι κύριες χημικές ιδιότητες των λιπαρών οξέων, των γλυκεριδίων, των σακχάρων και των πρωτεϊνών.

Η ύλη της Ενότητας I μπορεί να είναι και αντικείμενο και άλλων επιστημών όπως είναι η Οργανική Χημεία και Δομική Βιοχημεία, αλλά όμως είναι απαραίτητη για τη Χημεία Τροφίμων. Ως εκ τούτου κρίθηκε σκόπιμη η παράθεσή τους στο σημείο αυτό ούτως ώστε να αποφευχθούν οι αναδρομές σε άλλα συγγράμματα, ιδίως για αναγνώστες που δεν έχουν διδαχθεί προηγουμένως την ύλη αυτή. Η ύλη, από τη φύση του αντικειμένου της, περιέχει πληθώρα χημικών τύπων οι οποίοι φαίνεται ότι επιβαρύνουν το κείμενο αλλά η χρησιμότητά τους αναδεικνύεται στην επόμενη Ενότητα II η οποία έχει ελαφρυνθεί από πολλούς χημικούς τύπους για τους οποίους όμως γίνονται παραπομπές στην Ενότητα I. Κατ' αυτόν τον τρόπο ο αναγνώστης μπορεί να εστιάσει καλύτερα στο κατ' εξοχήν αντικείμενο των Ενότητων αυτών που είναι τα βασικά τρόφιμα και η διαχείρισή τους.

ΜΕΡΟΣ Α': ΜΑΚΡΟΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Στο Μέρος αυτό ομαδοποιούνται 9 Κεφάλαια που αναφέρονται στις θρεπτικές ύλες Νερό, Λιποειδή, Σάκχαρα, Πρωτεΐνες (και Αμινοξέα) καθώς και στις ιδιότητές τους.

ΜΕΡΟΣ Β': ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Στο Μέρος αυτό ομαδοποιούνται 5 Κεφάλαια που αναφέρονται σε μικροθρεπτικά συστατικά, όπως είναι τα ιχνοστοιχεία και οι βιταμίνες, και σε άλλα μικροσυστατικά όπως είναι τα ισοπρενοειδή (φυτοστερόλες κ.ά.), οι φυτικές χρωστικές και τα αλκαλοειδή καθώς και οι λοιπές οργανικές ενώσεις των τροφίμων.

ΕΝΟΤΗΤΑ ΙΙ. ΤΑ ΒΑΣΙΚΑ ΤΡΟΦΙΜΑ

Περιλαμβάνει ομαδοποιημένα σε “Μέρη” και “Κεφάλαια” τα διάφορα είδη των βασικών τροφίμων όπως π.χ. το ελαιόλαδο, το γάλα κλπ. και το κάθε τρόφιμο εξετάζεται χωριστά με τις ιδιότητες και τις ιδιαιτερότητές του.

Το κάθε Κεφάλαιο Τροφίμου της Ενότητας II (Μέρη Γ', Δ', Ε', ΣΤ', & Ζ') περιλαμβάνει κατά περίπτωση ή επιλεκτικά τον ορισμό, την προέλευση, τις διακρίσεις, τη σύσταση, την επεξεργασία, τις αλλοιώσεις, τις ιδιότητες του τροφίμου αυτού, σε ιδιαίτερες παραγράφους, με την κάθε παράγραφο να είναι αναπτυγμένη σε μεγαλύτερη ή μικρότερη έκταση ανάλογα με το είδος του τροφίμου. Οι ορισμοί και διακρίσεις δίνονται σύμφωνα με τους νομοθετικούς –

αγορανομικούς ορισμούς για τα είδη, τις κατηγορίες και τις ποιότητες του τροφίμου οι οποίοι έχουν άμεση εξάρτηση και από την τεχνολογία του τροφίμου, π.χ. οι ορισμοί για το “παρθένο ελαιόλαδο”, το “γάλα”, κ.α. έχουν άμεση αναφορά στον τρόπο και τις επεξεργασίες παραλαβής των τροφίμων αυτών. Έτσι ο αναγνώστης αποκτά μια συνοπτική αλλά κατά το δυνατόν ολοκληρωμένη εικόνα – για τη φύση, την επεξεργασία και τη νομοθεσία του τροφίμου. Επίσης περιλαμβάνονται και απλοποιημένα διαγράμματα ροής παραλαβής ή/και επεξεργασίας του τροφίμου, ιδιαίτερα στα Κεφάλαια και τις παραγράφους της τεχνολογία του τροφίμου, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως περιλήψεις για τις διεργασίες του κάθε τροφίμου.

Τέλος το τμήμα που αναφέρεται στην τεχνολογία ενός τροφίμου έχει παρατεθεί στο τέλος του κάθε Κεφαλαίου ούτως ώστε ο αναγνώστης να μπορεί α παραλείψει με ευκολία εάν δεν τον ενδιαφέρει το αντικείμενο της τεχνολογίας του τροφίμου αυτού είτε να το μελετήσει περαιτέρω εάν έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

ΜΕΡΟΣ Γ΄: ΕΔΩΔΙΜΑ ΛΙΠΗ ΚΑΙ ΕΛΑΙΑ

Στο Μέρος αυτό ομαδοποιούνται 3 Κεφάλαια. Εξετάζονται οι διακρίσεις, η σύσταση και οι ιδιότητες των Λιπών και Ελαίων. Μετά εξετάζονται ομαδοποιημένα, τα επιμέρους είδη των Φυτικών Ελαίων (Ελαιόλαδο, Πυρηνέλαιο, Σπορέλαια), τα Φυτικά και Τεχνικά Λίπη (Μαργαρίνες κ.ά.) καθώς και τα Ζωικά Λίπη και Έλαια.

ΜΕΡΟΣ Δ΄: ΓΑΛΑ ΚΑΙ ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΚΑ

Στο Μέρος αυτό ομαδοποιούνται 4 Κεφάλαια, στα οποία εξετάζονται το γάλα και τα προϊόντα μηχανικής επεξεργασίας του (αφρόγαλα, κρέμα, βούτυρο) και ενζυμικής επεξεργασίας (γιαούρτι, τυρί) καθώς και γενικές αρχές της μικροβιολογίας και της βιοχημείας τους.

ΜΕΡΟΣ Ε΄: ΦΥΤΙΚΑ ΤΡΟΦΙΜΑ & ΠΑΡΑΓΩΓΑ

Στο Μέρος αυτό εξετάζονται σε 2 Κεφάλαια τα τρόφιμα τα οποία αναφέρονται στα δημητριακά και στα παράγωγά τους (ψωμί, ζυμαρικά, άμυλο, φυτικές ίνες), καθώς και σε λοιπά φυτικά τρόφιμα και παράγωγα (φρούτα, λαχανικά, όσπρια, βότανα και αφεψήματα, χυμοί).

ΜΕΡΟΣ ΣΤ΄: ΖΩΙΚΑ ΤΡΟΦΙΜΑ & ΠΑΡΑΓΩΓΑ

Στο Μέρος αυτό είναι ομαδοποιημένα 2 Κεφάλαια στα οποία γίνεται αναφορά στα διάφορα είδη κρέατος από τα διάφορα είδη ζώων κτηνοτροφίας, καθώς και στα παράγωγά τους (αλλαντικά κ.ά.) στα πουλερικά και στο αυγό.

ΜΕΡΟΣ Ζ΄: ΑΛΚΟΟΛΟΥΧΑ ΠΟΤΑ

Στο Μέρος αυτό περιέχονται, σε ένα Κεφάλαιο το κρασί και σε άλλο ένα Κεφάλαιο τα λοιπά αλκοολούχα όπως η μπύρα και τα υψηλόβαθμα (ουίσκι, κονιάκ κλπ), τα ηδύποτα (λικέρ) και μερικά αεριούχα (σαμπάνια).

Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ περιλαμβάνονται βασικές γνώσεις από την Επιστήμη της Διατροφής, όπως είναι η γενική πορεία του μεταβολισμού των θρεπτικών υλών στον οργανισμό καθώς και στη σύνδεση των μεταβολικών οδών.

Η βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε περιλαμβάνει σχεδόν το σύνολο της ελληνικής πανεπιστημιακής βιβλιογραφίας καθώς και επιλεγμένα συγγράμματα από την αγγλική διεθνή βιβλιογραφία. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν διεθνείς δημοσιεύσεις κυρίως από την ερευνητική ομάδα του συγγραφέα στο Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, καθώς και Πίνακες Σύνθεσης Τροφίμων των ΗΠΑ (και RDA) και πειραματικοί ελληνικοί πίνακες όπου στους τελευταίους είχε συμμετοχή και η ερευνητική ομάδα του συγγραφέα.

Κάθε υπόδειξη για τυχόν αμέλειες, λάθη και βελτιώσεις θα είναι ιδιαίτερα ευπρόσδεκτη.

Νικόλαος Κ. Ανδρικόπουλος
Αθήνα 2015

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΒΙΒΛΙΟΥ “ΤΡΟΦΟΓΝΩΣΙΑ”

ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΒΙΒΛΙΟΥ	5
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΒΙΒΛΙΟΥ “ΤΡΟΦΟΓΝΩΣΙΑ”	9
ΕΙΣΑΓΩΓΗ Η ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ	22
ΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ ΚΑΙ ΟΙ ΘΡΕΠΤΙΚΕΣ ΥΛΕΣ	22
E.1. Τα τρόφιμα και οι επιστήμες τους	22
E.2. Οι θρεπτικές ύλες των τροφίμων	23
E.3. Τα μάκρο- και μικρο-συστατικά των τροφίμων	23
ΟΙ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ	24
E.4. Οι εξετάσεις, οι ιδιότητες και οι σταθερές των τροφίμων	24
E.4.1. Γενικά περί εξετάσεων	24
E.4.2. Γενικά περί ιδιοτήτων	24
E.4.3. Γενικά περί σταθερών	25
E.5. Απομόνωση και παραλαβή των βασικών θρεπτικών υλών των τροφίμων	25
E.6. Απομόνωση και ταυτοποίηση των συστατικών των τροφίμων	26
E.7. Εξέταση των ιδιοτήτων των τροφίμων	27
E.8. Ερωτήσεις επί της Εισαγωγής	27
ΕΝΟΤΗΤΑ Ι ΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ	28
ΜΕΡΟΣ Α΄ ΤΑ ΜΑΚΡΟΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο ΤΑ ΛΙΠΟΕΙΔΗ ΣΤΗΝ ΦΥΣΗ	28
1.1. Γενικά περί λιποειδών	28
1.2. Διατάξεις των λιποειδικών σχηματισμών	29
1.3. Πολικότητες των λιποειδικών μορίων	30
1.4. Ταξινόμηση των λιποειδών	32
1.5. Ουδέτερα απλά λιποειδή	32
1.5.1. Υδρογονάνθρακες	33
1.5.2. Αλκοόλες	34
1.5.3. Αμιναλκοόλες	34
1.5.4. Αλδεΐδες	34
1.5.5. Κετόνες	34
1.5.6. Κινόνες	35
1.5.7. Λιπαρά οξέα	35
1.6. Ουδέτερα σύνθετα λιποειδή: (Εστέρες FA)	35
1.6.1. Κήροι	36
1.6.2. Γλυκερίδια	36
1.6.3. Γλυκεριναιθέρες	37
1.7. Φωσφολιποειδή (φωσφατίδια)	38
1.7.1. Γλυκερινούχα φωσφολιποειδή	38
1.7.1.1. Γλυκεροφωσφατίδια αμινοαλκοολών	39
1.7.1.2. Γλυκεροφωσφατίδια γλυκερολών	39
1.7.1.3. Γλυκεροφωσφατίδια ινοσιτόλης	40
1.7.2. Γλυκεριναιθερικά φωσφολιποειδή	41

1.7.3. Σφινγκοσινούχα φωσφολιποειδή	42
1.8. Γλυκολιποειδή	42
1.8.1. Γλυκερινούχα γλυκολιποειδή	42
1.8.2. Σφινγκοσινούχα γλυκολιποειδή	43
1.8.3. Άλλων τύπων γλυκολιποειδή	44
1.9. Σχέσεις σφινγκοσινούχων λιποειδών	46
1.10. Ερωτήσεις επί του 1ου Κεφαλαίου	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο ΚΥΡΙΑ ΛΙΠΟΕΙΔΗ ΣΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ (ΛΙΠΑΡΑ)	48
2.1. Τα λιπίδια των τροφίμων	48
2.2. Μονοκαρβοξυλικά λιπαρά οξέα	48
2.3. Ονοματολογία των F.A.	50
2.3.1. Γραφή των χημικών τύπων	50
2.3.2. Αρίθμηση	50
2.3.3. Συμβολισμοί	51
2.3.4. Ισομέρειες cis-trans	51
2.4. Απαραίτητα λιπαρά οξέα	53
2.5. Ονοματολογία ριζών οργανικών ενώσεων	53
2.6. Ονοματολογία ριζών ανόργανων οξέων	55
2.7. Ονοματολογία των γλυκεριδίων	56
2.8. Εμπορικές ονομασίες γλυκεριδίων	58
2.9. Ονοματολογία φωσφατιδίων	58
2.10. Ετεροάτομα και κυκλικές ενώσεις	59
2.11. Ερωτήσεις επί του 2ου Κεφαλαίου	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο ΓΕΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΥΛΩΝ	61
3.1. Γενικά περί ιδιοτήτων και σταθερών των λιπαρών υλών	61
3.2. Χημικές ιδιότητες των λιπαρών υλών	61
3.3. Χημικές αντιδράσεις επίδρασης αντιδραστηρίων επί των λιπαρών υλών ..	61
3.3.1. Αντιδράσεις καρβοξυλομάδας των FA	61
3.3.1.1. Σαπωνοποίηση	62
3.3.1.2. Εστεροποίηση	62
3.3.1.3. Αναγωγή	62
3.3.2. Αντιδράσεις διπλού δεσμού των FA	63
3.3.2.1. Υδρογόνωση	63
3.3.2.2. Αλογόνωση	64
3.3.2.3. Οξειδωση με οξειδωτικά μέσα	64
3.3.3. Αντιδράσεις εστερικής ομάδας	65
3.3.3.1. Υδρόλυση	65
3.3.3.2. Μετεστεροποίηση(after –esterification ή inter – esterification):	66
3.4. Χημικές αντιδράσεις επίδρασης του περιβάλλοντος επί των λιπαρών υλών	67
3.4.1. Αντιδράσεις ανάπτυξης οξύτητας	67
3.4.2. Αντιδράσεις αυτοοξειδωσης (υπεροξειδίων και τάγγισης)	67
3.4.2.1. Ανάπτυξη υπεροξειδίων	67
3.4.2.2. Ανάπτυξη τάγγισης	68
3.4.3. Αντιδράσεις ανάπτυξης συζυγίας διπλών δεσμών	69
3.5. Ενζυμικές αντιδράσεις των λιπαρών υλών	69
3.5.1. Ενζυμικές διασπάσεις γλυκεριδίων	69

3.5.2. Ενζυμικές διασπάσεις φωσφογλυκεριδίων	70
3.6. Χρωστικές αντιδράσεις ελαίων	70
3.7. Χημικές σταθερές των λιπαρών υλών	71
3.7.1. Κύριες χημικές σταθερές	72
3.7.2. Λοιπές χημικές σταθερές.....	73
3.8. Ογκομετρία των λιπαρών υλών.....	74
3.9. Φυσικές ιδιότητες των λιπαρών υλών	74
3.9.1. Πυκνότητα.....	74
3.9.2. Διαλυτότητα.....	75
3.9.2. Πολυμορφισμός	75
3.9.3. Ιξώδες και ρευστότητα.....	76
3.10. Φυσικές σταθερές των λιπαρών υλών	76
3.10.1. Σημείο Τήξης και Αριθμός Bomer	76
3.10.2. Σημείο Ζέσης.....	77
3.10.3. Σημείο Πήξης και σημείο Κρυστάλλωσης (Titer)	77
3.10.4. Δείκτες στερεού λίπους	77
3.10.5. Χρόνος επαγωγής (Rancimat).....	77
3.10.6. Σημεία καπνισμού, ανάφλεξης και καύσης	78
3.11. Οπτικές και φωτομετρικές ιδιότητες και σταθερές των λιπαρώνυλών	79
3.11.1. Δείκτης διάθλασης.....	79
3.11.2. Δείκτες φωτομετρίας.....	79
3.11.3. Φθορισμός των ελαίων.....	80
3.12. Χρωματογραφικές σταθερές	81
3.13. Χρωματογραφικές αναλύσεις ελαίων	81
3.13.1. Ανάλυση GC των FA (ως FAME) ενός ελαίου	82
3.13.2. Ανάλυση RP-HPLC των TG ενός ελαίου	83
3.13.3. Ανάλυση GC των TG ενός ελαίου.....	84
3.14. Παραλαβή και προσδιορισμός των λιποειδών από τα φυσικά προϊόντα (τρόφιμα).....	86
3.15. Παραπομπές	87
3.16. Ερωτήσεις επί του 3ου Κεφαλαίου	87
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ (ΣΑΚΧΑΡΑ).....	88
4.1. Διακρίσεις των υδατανθράκων	88
4.2. Μονοσακχαρίτες: Ανοικοδόμιση	88
4.3. Εξόζες: Στεreo-Ισομέρειες	89
4.4. Ακετάλες και κετάλες.....	91
4.5. Εξόζες. Ανωμέρια	93
4.6. Μονοσακχαρίτες. Διάφορα είδη δομών	94
4.6.1. Δομές κατά Fischer	94
4.6.2. Δομές κατά Haworth.....	95
4.6.3. Δομές κατά Angyal (1972). Πραγματικές δομές	96
4.7. Ονοματολογία σακχαριτών	97
4.8. Εξόζες. Διάφορα κύρια μέλη (και παράγωγα)	98
4.8.1. Παράγωγα εξοζών	100
4.9. Λοιποί μονοσακχαρίτες και παράγωγα	101
4.9.1. Πεντόζες και παράγωγα.....	101
4.9.2. Τριόζες, τετρόζες επτόζες και παράγωγα	102
4.10. Γλυκοζίτες.....	103

4.11. Δισακχαρίτες	104
4.11.1. Τρισακχαρίτες.....	107
4.12. Ομοπολισακχαρίτες.....	107
4.13. Ετεροπολυσακχαρίτες	111
4.13.1. Δομικά και συστατικά μόρια ετεροπολυσακχαριτών	111
4.13.2. Διάφορα μέλη ετεροπολυσακχαριτών	112
4.14. Φυτικοί ιστοί και φυτικά πολυμερή μίγματα	114
4.14.1. Φυτικά πολυμερή μίγματα.....	114
4.14.2. Ο ξυλώδης ιστός.....	117
4.15. Ερωτήσεις επί του 4ου Κεφαλαίου	117
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο ΓΕΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΩΝ	119
5.1. Γενικά περί ιδιοτήτων και σταθερών των υδατανθράκων	119
5.2. Χημικές ιδιότητες των υδατανθράκων	119
5.2.1. Αντιδράσεις αιθεροποίησης και εστεροποίησης	119
5.2.2. Αντιδράσεις οξειδωσης	121
5.2.3. Αντιδράσεις οξειδωτικής διάσπασης	122
5.2.4. Αντιδράσεις αναγωγής.....	123
5.2.5. Αντιδράσεις υδρόλυσης και αφυδάτωσης	124
5.2.6. Αντιδράσεις ισομερισμού	126
5.2.7. Αντιδράσεις προσθήκης.....	126
5.3. Χρωστικές αντιδράσεις υδατανθράκων (παραπομπές).....	128
5.4. Αντιδράσεις ενζυματικής οξειδωσης	128
5.4.1. Οξειδάση της γλυκόζης.....	128
5.4.2. Ένζυμα της ζύμης.....	129
5.5. Φυσικές ιδιότητες και σταθερές των υδατανθράκων	130
5.5.1. Επιλεκτική προσρόφηση ιωδίου	130
5.5.2. Οπτικές ιδιότητες (πολωσιμέτρηση).....	131
5.5.3. Σημείο τήξης.....	132
5.5.4. Διαλυτότητα	132
5.6. Ογκομετρία υδατανθράκων	133
5.7. Φασματοφωτομετρία υδατανθράκων.....	134
5.8. Χρωματογραφικές ιδιότητες των υδατανθράκων	134
5.8.1. Ανάλυση GC των σακχαριτών	134
5.8.2. Ανάλυση HPLC των σακχαριτών	135
5.9. Μέθοδοι καθαρισμού και προσδιορισμού των υδατανθράκων	136
5.10. Ερωτήσεις επί του 5ου Κεφαλαίου	137
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο ΑΜΙΝΟΞΕΑ	138
6.1. Τα αμινοξέα.....	138
6.2. Πρωτεϊνικά αμινοξέα.....	138
6.2.1.:1η Ομάδα πρωτεϊνικών αμινοξέων	138
6.2.2.:2η Ομάδα πρωτεϊνικών αμινοξέων	139
6.2.3.:3η Ομάδα πρωτεϊνικών αμινοξέων	141
6.2.4.:4η Ομάδα των πρωτεϊνικών αμινοξέων	142
6.3. Απαραίτητα αμινοξέα.....	142
6.4. Σπάνια βιογενή αμινοξέα	143
6.5. Σπάνια μη πρωτεϊνικά αμινοξέα	144
6.6. Παρασκευές και παραλαβές των αμινοξέων	145

6.7. Χημικές ιδιότητες	145
6.8. Μέθοδοι ανάλυσης και προσδιορισμού των ελεύθερων αμινοξέων	147
6.8. Χρωστικές αντιδράσεις ανίχνευσης και προσδιορισμού των αμινοξέων (παραπομπές)	148
6.10 Ερωτήσεις επί του 6ου Κεφαλαίου	149
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ (ΛΕΥΚΩΜΑΤΑ)	150
7.1. Πεπτίδια και πρωτεΐνες	150
7.2. Ο δεσμός υδρογόνου (H) στα αμινοξέα και τις πρωτεΐνες	151
7.3. Δευτερεύοντες δεσμοί στα πεπτίδια και τις πρωτεΐνες.....	154
7.4. Διάφορα μέλη πεπτιδίων.....	155
7.5. Δομή των πρωτεϊνών.....	156
7.5.1. Η πρωτοταγής δομή των πρωτεϊνών.....	156
7.5.2. Η δευτεροταγής δομή των πρωτεϊνών.....	156
7.5.3. Η τριτοταγής δομή των πρωτεϊνών.....	157
7.5.4. Η τεταρτοταγής δομή των πρωτεϊνών	158
7.5.5. Η πεμπτοταγής δομή των πρωτεϊνών	158
7.6. Ταξινόμηση των πρωτεϊνών. Ένζυμα.....	159
7.6.1. Ομάδες και πρωτεΐνες της Κατηγορίας I.....	159
7.6.2. Ομάδες και πρωτεΐνες της Κατηγορίας II	161
7.6.3. Ομάδες και πρωτεΐνες της Κατηγορίας III	162
7.6.4. Ομάδες και πρωτεΐνες της Κατηγορίας IV.....	162
7.7. Διάφορα σημαίνοντα μέλη πρωτεϊνών	163
7.8. Πρωτεογλυκάνες.....	167
7.9. Λιποπρωτεΐνες του αίματος	168
7.10. Τα ένζυμα	169
7.10.1. Διάφορα είδη ενζύμων	170
7.11. Ερωτήσεις επί του 7ου Κεφαλαίου	171
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8ο ΓΕΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ	172
8.1. Γενικά	172
8.2. Παραλαβή και διαχωρισμός	172
8.3. Χημικές αντιδράσεις υδρόλυσης πρωτεϊνών	173
8.4. Χρωστικές αντιδράσεις ανίχνευσης πρωτεϊνών (και αμινοξέων).....	174
8.5. Χρωστικές αντιδράσεις προσδιορισμού πρωτεϊνών (και αμινοξέων)	176
8.6. Μέθοδοι προσδιορισμού των συνολικών πρωτεϊνών	180
8.7. Προσδιορισμός των επιμέρους δομών μίας πρωτεΐνης.....	180
8.8. Προσδιορισμός της πρωτοταγούς δομής μιας πρωτεΐνης	181
8.9. Φυσικές ιδιότητες των πρωτεϊνών	182
8.10. Ηλεκτρικές ιδιότητες. Ηλεκτροφόρηση.....	183
8.11. Ερωτήσεις επί του 8ου Κεφαλαίου	185
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9ο ΤΟ ΝΕΡΟ	186
9.1. Χημική δομή του μορίου του νερού	186
9.2. Δομή του ατμού, του νερού και του πάγου.....	187
9.3. Φυσικές ιδιότητες του νερού και του πάγου.....	188
9.3.1. Ιδιαιτερότητες της πυκνότητας.....	189
9.3.2. Ιδιαιτερότητες του Σημείου Ζέσης.....	190
9.3.3. Το νερό ως διαλύτης	190
9.4. Είδη και κατηγορίες νερού	191

9.4.1. Κατηγορίες νερού	191
9.4.2. Είδη νερού.....	192
9.5. Το νερό στα τρόφιμα	194
9.6. Ενεργότητα του νερού (a_w)	194
9.7. Σημασία της ενεργότητας νερού (a_w) στα τρόφιμα.....	197
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ	198
9.8. Τα διυλιστήρια του φυσικού νερού.....	198
9.9. Ερωτήσεις επί του 9ου Κεφαλαίου	201
ΜΕΡΟΣ Β΄ ΤΑ ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ.....	202
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10ο ΛΟΙΠΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	202
10.1. Καρβοξυλικά οξέα	202
10.2. Μονοκαρβοξυλικά οξέα	202
10.2.1. Διάφορα μέλη μονοκαρβοξυλικών οξέων μικρή αλυσίδα.....	203
10.3. Δικαρβοξυλικά οξέα.....	203
10.3.1. Διάφορα μέλη δικαρβοξυλικών οξέων.....	203
10.4. Υδροξυοξέα, λακτόνες και λακτίδια	204
10.4.1. Διάφορα μέλη υδροξυοξέων και δικαρβοξυλικών οξέων	205
10.5. Κετονοξέα.....	206
10.5.1. Διάφορα μέλη κετονοξέων	206
10.5.2. Υδροξυ-κετο- οξέα, προσταγλανδίνες.....	207
10.6. Πολικές φαινόλες και πολυφαινόλες	207
10.6.1. Πολικές φαινόλες	207
10.6.2. Σεκοροειδή. Ολευρωπαΐνη.....	209
10.7. Φαινολαιθέρες. Χούμος.....	209
10.8. Φαινολοξέα και παράγωγα	210
10.9. Συμπυκνωμένοι δακτύλιοι πυρολίου. Κουμαρόνες	211
10.10. Εξαμελείς οξυγονούχοι δακτύλιοι. Πυρόνες	212
10.11. Συμπυκνωμένοι δακτύλιοι πυρανίου. Χρωμένιο.....	212
10.11.1. Χρωστικές του αίματος και των φυτών. Αιμοσφαιρίνη. Χλωροφύλλη.....	213
10.12. Φυσικές χρωστικές των φυτών	213
10.12.1. Ανθοκυανίνες και ανθοκυανιδίνες	213
10.12.2. Φλαβονοειδή και φλαβονοειδή.....	214
10.13. Συνδεδεμένοι δακτύλιοι πυρολίου. Πορφυρίνες.	215
10.14. Αλκαλοειδή.....	217
10.14.1. Γενικά	217
10.14.2. Διάφορα μέλη αλκαλοειδών	217
10.15. Φυσικά αντιοξειδωτικά.....	221
10.15.1. Οξειδωτική δράση και ελεύθερες ρίζες.....	221
10.16. Ερωτήσεις επί του 10ου Κεφαλαίου.....	222
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11ο ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΗ.....	223
11.1. Οι ισοπρενοειδείς ενώσεις.....	223
11.2. Τερπενοειδή.....	223
11.3. Καροτενοειδή	225
11.4. Στεροειδή	226
11.4.1. Στερόλες.....	226
11.4.2. Χολικά οξέα	227
11.4.3. Σαπωνίνες, δηλητήρια και τοξίνες.....	228

11.5. Ερωτήσεις επί του 11ου Κεφαλαίου	230
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12ο ΒΙΤΑΜΙΝΕΣ	231
12. 1. Οι βιταμίνες.....	231
12.2. Λιποδιαλυτές βιταμίνες	231
12.2.1. Βιταμίνη Α	232
12.2.2. Βιταμίνη D.....	233
12.2.3. Βιταμίνη Ε	234
12.2.4. Βιταμίνη Κ.....	236
12.3. Υδατοδιαλυτές βιταμίνες	237
12.3.1. Βιταμίνη C.....	237
12.3.2. Βιταμίνη Η.....	238
12.3.3. Βιταμίνη Β1	238
12.3.4. Βιταμίνη Β2	239
12.3.5. Βιταμίνη ΡΡ.....	240
12.3.6. Φολλικό οξύ	240
12.3.7. Παντοθενικό οξύ.....	241
12.3.8. Βιταμίνη Β6	241
12.3.9. Βιταμίνη Β12	242
12.4. Ερωτήσεις επί του 12ου Κεφαλαίου	243
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13ο ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ.....	244
13.1. Τα ανόργανα συστατικά των τροφίμων	244
13.2. Τα μακροστοιχεία.....	246
13.3. Τα μικροστοιχεία (ιχνοστοιχεία).....	247
13.4. Τοξικά μέταλλα	249
13.5. Δεσμεύσεις των ανόργανων συστατικών	250
13.6. Απώλειες κατά την επεξεργασία των τροφίμων.....	251
13.7. Ερωτήσεις επί του 13ου Κεφαλαίου	252
ΕΝΟΤΗΤΑ ΙΙ ΤΑ ΒΑΣΙΚΑ ΤΡΟΦΙΜΑ	253
ΜΕΡΟΣ Γ΄ ΕΔΩΔΙΜΑ ΛΙΠΗ ΚΑΙ ΕΛΑΙΑ.....	253
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14ο ΔΙΑΚΡΙΣΕΙΣ - ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΛΙΠΩΝ ΚΑΙ	
ΕΛΑΙΩΝ	253
ΔΙΑΚΡΙΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΛΙΠΩΝ ΚΑΙ ΕΛΑΙΩΝ	253
14.1. Είδη των λιπών και ελαίων.....	253
14.2. Κατηγορίες των λιπών και ελαίων	254
14.3. Σύσταση των λιπών και ελαίων σε λιποειδή.....	255
14.4. Σύσταση των λιπών και ελαίων σε TG	258
14.5. Σύσταση των λιπών και ελαίων σε FA των TG.....	259
14.6. Αλλοιώσεις των λιπών και ελαίων	259
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΛΙΠΩΝ ΚΑΙ ΕΛΑΙΩΝ	261
14.7. Επιτρεπόμενες επεξεργασίες των λιπών και ελαίων	261
14.8. Βιομηχανική υδρογόνωση των λιπών και ελαίων	261
14.9. Ερωτήσεις επί του 14ου Κεφαλαίου	263
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 15ο ΦΥΤΙΚΑ ΛΙΠΗ ΚΑΙ ΕΛΑΙΑ	264
ΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ	264
15.1. Τα είδη του ελαιολάδου.....	264
15.2. Νοθεύσεις του ελαιολάδου και ανιχνεύσεις.....	265

15.2.1. Νοθεύσεις του παρθένου ελαιολάδου	265
15.2.2 Νοθεύσεις του “γνήσιου” ελαιολάδου (COUPE)	266
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ.....	266
15.3. Παραλαβή του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο.....	266
15.4. Εξευγενισμός του ελαιολάδου.....	267
15.5. Η μέθοδος του “φυσικού εξευγενισμού”	269
ΤΟ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ ΚΑΙ Η ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ	270
15.6. Ορισμοί και κατηγορίες πυρηνελαίων	270
15.7. Παραλαβή του πυρηνελαίου από τους ελαιοπυρήνες	270
15.8. Εξευγενισμός του πυρηνελαίου (παραπομπές)	271
ΤΑ ΣΠΟΡΕΛΑΙΑ ΚΑΙ Η ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥΣ.....	271
15.9. Είδη και κατηγορίες σπορελαίων	271
15.10. Παραλαβή των σπορελαίων από τους ελαιούχους σπόρους	272
15.11. Εξευγενισμός των σποραλαίων (παραπομπές)	272
ΤΑ ΦΥΤΙΚΑ ΛΙΠΗ ΚΑΙ Η ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥΣ	273
15.12. Ορισμοί και διακρίσεις των φυτικών λιπών	273
15.13. Είδη φυτικών λιπών και παραλαβές τους από τους φυτικούς καρπούς.	273
15.14. Ερωτήσεις επί του 15ου Κεφαλαίου.....	274
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 16^ο ΖΩΙΚΑ ΛΙΠΗ ΚΑΙ ΕΛΑΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΗΤΑ ΛΙΠΗ	275
ΤΑ ΖΩΙΚΑ ΕΛΑΙΑ ΚΑΙ Η ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥΣ	275
16.1. Διακρίσεις και σύσταση των ζωικών ελαίων	275
16.2. Παραλαβή των ιχθυελαίων από τα ψάρια αλιείας	275
16.3. Εξευγενισμός των ιχθυελαίων	276
ΤΑ ΖΩΙΚΑ ΛΙΠΗ ΚΑΙ Η ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥΣ	277
16.4. Διακρίσεις και σύσταση των ζωικών λιπών.....	277
16.5. Παραλαβή και κατεργασία των ζωικών λιπών	278
16.6. Κατεργασία των ζωικών οστών	279
ΤΑ ΤΕΧΝΗΤΑ ΛΙΠΗ ΚΑΙ Η ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥΣ.....	279
16.7. Διακρίσεις και σύσταση των τεχνητών λιπών.....	279
16.7.1. Ορισμοί, σύσταση και είδη μαργαρινών	279
16.7.2. Ορισμοί, σύσταση και είδη μαγειρικών λιπών	280
16.8. Η παρασκευή της μαργαρίνης	280
16.9. Ερωτήσεις επί του 16ου Κεφαλαίου.....	282
ΜΕΡΟΣ Δ΄ ΓΑΛΑ ΚΑΙ ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΚΑ.....	283
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 17^ο ΤΟ ΓΑΛΑ	283
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΓΑΛΑΤΟΣ.....	283
17.1. Ορισμοί και κατηγορίες γάλατος	283
17.1.1. Κλάσματα του γάλατος	284
17.2. Σύσταση του γάλατος	285
17.3. Κύρια συστατικά του γάλατος	285
17.3.1. Οι πρωτεΐνες του γάλατος.....	285
17.3.2. Το λίπος του γάλατος	286
17.3.3. Τα σάκχαρα του γάλατος	287
17.4. Λοιπά συστατικά του γάλατος.....	287
17.5. Είδη γάλατος.....	288
17.6. Νοθεύσεις του γάλατος και ανιχνεύσεις	289
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΓΑΛΑΤΟΣ.....	290

17.7. Παραλαβή του γάλατος με άμεληξη	290
17.8. Η παστερίωση του γάλατος	291
17.9. Η αποστείρωση του γάλατος.....	292
17.10. Η συμπύκνωση και η αφυδάτωση του γάλατος.....	293
17.11. Η ομοιογενοποίηση του γάλατος.....	293
17.12. Η ψύξη και η κατάψυξη του γάλατος	294
17.13. Το βράσιμο του γάλατος	295
17.14. Ονομασίες και χαρακτηρισμοί των προϊόντων του γάλατος.....	295
17.15. Ερωτήσεις επί του 17ου κεφαλαίου.....	296
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 18ο ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΚΑ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	297
ΤΟ ΑΦΡΟΓΑΛΑ ΚΑΙ Η ΚΡΕΜΑ ΤΟΥ ΓΑΛΑΤΟΣ.....	297
18.1. Κατηγορίες του αφρογάλατος	297
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΑΦΡΟΓΑΛΑΤΟΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΚΡΕΜΑΣ.....	298
18.2. Παρασκευή του νωπού αφρογάλατος	298
18.3. Παρασκευή του αφρογάλατος κατανάλωσης.....	299
18.4. Παρασκευή του αφρογάλατος βουτυροποίησης.....	301
Είδος μικροβίου.....	301
Παραγόμενες ουσίες.....	301
Οργανοληπτικά	301
χαρακτηριστικά.....	301
ΤΟ ΒΟΥΤΥΡΟ.....	302
18.5. Κατηγορίες βουτύρου.....	302
18.6. Σύσταση του βουτύρου	303
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΒΟΥΤΥΡΟΥ.....	304
18.7. Παρασκευή του βουτύρου.....	304
18.7.1. Οικοτεχνική βουτυροποίηση.....	305
18.7.2. Βιομηχανική βουτυροποίηση.....	305
18.7.3. Η απόδοση του βουτύρου και η αναστροφή των φάσεων.....	306
18.8. Παρασκευή του τετηγμένου βουτύρου	307
18.9. Ερωτήσεις του 18ου Κεφαλαίου.....	308
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 19ο ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΚΑ ΕΝΖΥΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	309
Η ΓΙΑΟΥΡΤΗ.....	309
19.1. Ορισμοί και είδη γιαούρτης	309
19.2. Χαρακτηριστικά της γιαούρτης	310
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΓΙΑΟΥΡΤΗΣ.....	310
19.3. Παρασκευή της γιαούρτης.....	310
19.3.1. Παρασκευή γιαούρτης παραδοσιακού τύπου	310
19.3.2. Παρασκευή γιαούρτης ευρωπαϊκού τύπου	312
19.3.3. Παρασκευή γιαούρτης πολτοποιημένου τύπου.....	312
19.3.4. Παρασκευή στραγγισμένης γιαούρτης.....	312
ΤΟ ΤΥΡΙ.....	313
19.4. Ορισμός και χαρακτηριστικά των τυριών.....	313
19.5. Κατηγορίες των τυριών	313
19.6. Ταξινόμηση και είδη τυριών	317
19.7. Μνημονικός κανόνας σύστασης τυριών	317
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΤΥΡΙΟΥ	318
19.8. Γενική μέθοδος παρασκευής των τυριών	318

19.9. Τα στάδια της παρασκευής των τυριών	318
19.9.1: 1ο Στάδιο: Προετοιμασία του γάλατος τυροποίησης.....	320
19.9.2:2ο Στάδιο: Εμβολιασμός του γάλατος με διάφορα πρόσθετα	320
19.9.3:3ο Στάδιο: Πήξη του γάλατος.....	320
19.9.4:4ο Στάδιο: Τεμαχισμός και στράγγιση του τυροπήγματος (μαλακά τυριά).	321
19.9.5: 5ο Στάδιο: Αναθέρμανση και πίεση σε καλούπια (σκληρά τυριά).	321
19.9.6: 6ο Στάδιο: Αλάτισμα των τυριών.....	322
19.9.7: 7ο Στάδιο: Ωρίμανση των τυριών.....	322
19.9.8: 8ο Στάδιο: Συσσκευασία και συντήρηση των τυριών.....	323
19.10. Κύριες και βοηθητικές ύλες της τυροκομίας.....	323
19.10.1. Κύριες ύλες τις τυροκομίας	323
19.10.1.1. Το γάλα.....	323
19.10.1.2. Τα ένζυμα πήξης.....	324
19.10.1.3. Η πτυιά	324
19.10.1.4. Το αλάτι	325
19.10.2. Βοηθητικές ύλες της τυροκομίας	325
19.11. Δευτερεύοντα προϊόντα του γάλατος ενζυμικής επεξεργασίας.....	326
19.12. Ερωτήσεις του 19ου Κεφαλαίου	327
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 20ο ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΓΑΛΑΤΟΣ	328
ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΓΑΛΑΤΟΣ	328
20.1. Μικρόβια του γάλατος.....	328
20.2. Αλλοιώσεις του γάλατος	331
20.2.1. Ανεπιθύμητες αλλοιώσεις	332
20.2.2. Επιθυμητές αλλοιώσεις.....	333
ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ & ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΤΟΥ	333
20.3. Οι πρωτεΐνες και οι καζεΐνες του γάλατος	333
20.4. Βιοαποικοδόμηση της καζεΐνης κατά την παρασκευή του τυριού	334
20.5. Βιοαποικοδόμηση της λακτόζης κατά την παρασκευή της γιαούρτης και των δευτερευόντων συστατικών	335
20.5.1. Η πορεία της γαλακτικής ζύμωσης.....	336
20.5.2. Η πορεία της αλκοολικής ζύμωσης	338
20.5.3. Η πορεία της προπιονικής ζύμωσης	338
20.6. Βιοαποικοδόμηση των λιπιδίων.....	338
20.7. Βιοαποικοδόμηση των πρωτεϊνών κατά την παρασκευή του τυριού	340
20.8. Βιοαποικοδόμηση άλλων συστατικών	340
20.8.1. Βιοαποικοδόμηση των αμινοξέων	340
20.8.2. Βιοαποικοδόμηση του κιτρικού οξέος.....	341
20.9. Ερωτήσεις του 20ου Κεφαλαίου	341
ΜΕΡΟΣ Ε' ΦΥΤΙΚΑ ΤΡΟΦΙΜΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ	342
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 21ο ΔΗΜΗΤΡΙΑΚΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ	342
21.1. Ορισμοί και είδη δημητριακών	342
21.2. Μορφολογία των δημητριακών	343
21.3. Σύσταση δημητριακών	344
ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΩΝ ΔΗΜΗΤΡΙΑΚΩΝ.....	345
21.4. Συνοπτική περιγραφή της αρτοποιίας	345
21.5. Ορισμοί και είδη των προϊόντων των σιτηρών	345

21.5.1. Διάφορα είδη αλεύρων	346
21.6. Αρτοσκευάσματα και ζυμαρικά.....	347
21.7. Οι φυτικές ίνες	347
21.7.1. Οι ακατέργαστες φυτικές ίνες	348
21.7.2. Οι διαιτητικές φυτικές ίνες.....	348
21.7.3. Προσδιορισμός των φυτικών ινών	349
21.8. Ερωτήσεις του 21ου Κεφαλαίου.....	349
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 22^ο ΛΟΙΠΑ ΦΥΤΙΚΑ ΤΡΟΦΙΜΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ	351
ΦΡΟΥΤΑ – ΞΗΡΙΟΙ ΚΑΡΠΟΙ – ΟΣΠΡΙΑ – ΛΑΧΑΝΙΚΑ	351
22.1. Τα φρούτα	351
22.1.1. Ο ελαιόκαρπος.....	351
22.2. Αποξηραμένα φρούτα.....	352
22.3. Οι ξηροί καρποί	352
22.4. Τα όσπρια.....	353
22.5. Τα λαχανικά	353
ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΛΟΙΠΩΝ ΦΥΤΙΚΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ.....	354
22.6. Παράγωγα λαχανικών.....	354
22.6.1. Διατηρημένα λαχανικά.....	354
22.6.2. Συμπυκνωμένα εκχυλίσματα λαχανικών.....	354
22.6.3. Διατηρημένα παράγωγα ντομάτας.....	354
22.7. Χυμοί φρούτων	355
22.7.1. Χυμοί φρούτων σε υδατικό διάλυμα	356
22.8. Τεχνολογία των χυμών φρούτων	357
22.9. Παρασκευάσματα φρούτων μετά γλυκαντικών υλών (μαρμελάδες, ζελεδες, κομπόστες, κ.ά.).....	358
ΦΥΣΙΚΕΣ ΓΛΥΚΑΝΤΙΚΕΣ ΥΛΕΣ	358
22.10. Φυσικές γλυκαντικές ύλες (επεξεργασμένες, σακχαρούχες).....	358
22.10.1 Η ζάχαρη.....	358
22.10.2. Σακχαρούχες γλυκαντικές ύλες “εξ υδρολύσεως”	359
22.10.3. Σακχαρούχες γλυκαντικές ύλες.....	359
22.10.4. Παράγωγα σακχάρων	360
22.11. Ιδιοσκευάσματα γλυκαντικών υλών (Γλυκίσματα).....	360
22.12. Το μέλι	361
22.13. Η στέβια.....	361
ΤΑ ΕΥΦΡΑΝΤΙΚΑ.....	362
22.14. Τα ευφραντικά	362
22.15. Ο καφές	363
22.15.1. Τα είδη του καφέ	363
22.15.2. Τα αφεψήματα του καφέ.....	364
22.15.3. Νοθείες και απάτες του καφέ.....	364
22.15.4. Αναπληρώματα καφέ	365
22.15.5. Η τεχνολογία του καφέ	365
22.16. Το κακάο και η τεχνολογία του	366
22.16.1. Τεχνολογία παραλαβής του κακάο NIB	366
22.16.2. Η τεχνολογία της σκόνης κακάο	367
22.17. Η σοκολάτα και η τεχνολογία της	368
22.17.1. Νοθείες του κακάο και της σοκολάτας	368
22.18. Το τσάι.....	369

22.18.1. Νοθείες του τσαγιού.....	369
22.19. Ο καπνός	370
22.20. Ερωτήσεις επί του 22ου Κεφαλαίου.....	370
ΜΕΡΟΣ ΣΤ΄ ΖΩΙΚΑ ΤΡΟΦΙΜΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ	371
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 23ο ΚΡΕΑΣ ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΑΣ	371
ΤΟ ΒΡΩΣΙΜΟ ΚΡΕΑΣ.....	371
23.1. Ζώα διατροφής και είδη κρέατος	371
23.1.1. Τα ζώα διατροφής	371
23.1.2. Εμπορικά είδη κρέατος	372
23.2. Σύσταση του κρέατος	372
23.2.1. Οι σκελετικοί μυς	372
23.2.2. Η μυοσίνη.....	374
23.3. Διακρίσεις των ζώων κτηνοτροφίας	374
23.4. Το κρέας ως τρόφιμο.....	375
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΚΡΕΑΤΟΣ	375
23.5. Διαδικασία σφαγής των ζώων κτηνοτροφίας	375
23.6. Διαδικασία σφαγής των πουλερικών.....	376
23.7.1. Τα αυγά (παραπομπές)	376
23.8. Ερωτήσεις του 23ου Κεφαλαίου	376
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 24ο ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΟΥ ΚΡΕΑΤΟΣ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ.....	378
24.1. Τα διατηρημένα κρέατα	378
24.2. Τα αλλαντικά	378
24.3. Είδη αλλαντικών.....	379
24.4. Άλλα κρεατοσκευάσματα και προϊόντα κρέατος.....	380
24.5. Είδη κρεατοσκευασμάτων	380
24.6. Το αυγό.....	382
24.7. Το κολλαγόνο.....	383
24.7.1. Η ζελατίνα.....	384
24.8. Ερωτήσεις του 24ου Κεφαλαίου	385
ΜΕΡΟΣ Ζ΄ ΑΛΚΟΟΛΟΥΧΑ ΠΟΤΑ.....	386
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 25ο Ο ΟΙΝΟΣ.....	386
ΤΟ ΣΤΑΦΥΛΙ, ΤΟ ΓΛΕΥΚΟΣ ΚΑΙ Ο ΟΙΝΟΣ.....	386
25.1. Το σταφύλι	386
25.2. Το γλεύκος.....	387
25.3. Ο οίνος.....	387
25.4. Διακρίσεις του οίνου	388
25.4.1. Διάκριση αναλόγως της κατανάλωσης	388
25.4.2. Διάκριση αναλόγως του τρόπου παρασκευής.....	388
25.4.3. Διάκριση ανάλογα του χρώματος.....	389
25.5. Οι αλλοιώσεις του οίνου	389
25.6. Οι ασθένειες του οίνου	390
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΓΛΕΥΚΟΥΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΟΙΝΟΥ	390
25.7. Ο τρυγητός.....	390
25.8. Η παρασκευή του γλεύκους.....	391
25.8.1. Η διόρθωση του γλεύκους	392
25.9. Η οινοποίηση	392
25.10. Παράγοντες και πορεία της οινοποίησης	393

25.11. Το ξύδι.....	395
25.12. Η βιοχημεία της οινοποίησης (παραπομπές)	395
25.13. Ερωτήσεις επί του 25ου Κεφαλαίου	395
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 26ο ΛΟΙΠΑ ΑΛΚΟΟΛΟΥΧΑ ΠΟΤΑ	396
26.1. Παράγωγα ποτά του οίνου.....	396
26.2. Λοιπά αλκοολούχα ποτά.....	396
26.3. Αποστάγματα του οίνου. (Κονιάκ. Μπράντυ).....	397
26.4. Αποστάγματα δημητριακών. (Ουίσκυ. Τζιν)	397
26.5. Αποστάγματα λοιπών υλών. (Ούζο. Τσίπουρο. Ρούμι)	398
26.6. Αλκοολούχα ποτά από ανάμιξη. (Ηδύποτα. Λικέρ. Τσέρυ. Ούζο)	399
26.7. Η μπύρα	399
26.7.1. Η σύσταση της μπύρας.....	400
26.8. Οι ασθένειες και ελαττώματα της μπύρας.....	400
26.9. Η τεχνολογία της ζυθοποίησης	401
26.9.1. Η παραγωγή του ζυθογλεύκους	401
26.9.2. Η παραγωγή του ζύθου από το ζυθογλεύκος	401
26.10. Ερωτήσεις του 26ου Κεφαλαίου.....	403
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ.....	404
ΑΡΧΕΣ ΤΟΥ ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΥ.....	404
Π.1. Βιομόρια και βιοπολυμερή.....	404
Π.2. Τροφή και θρεπτικές ύλες.....	405
Π.3. Βασικός και ενδιάμεσος μεταβολισμός	406
Π.4. Τα στάδια του ενδιάμεσου μεταβολισμού	407
Π.4.1. Το Στάδιο I του μεταβολισμού	407
Π.4.2. Το Στάδιο II του μεταβολισμού	408
Π.4.3. Το Στάδιο III του μεταβολισμού	408
Π.5. Σύνδεση και αποθήκευση των θρεπτικών υλών	410
Π.6. Ρυθμίσεις του ενδιάμεσου μεταβολισμού.....	411
Π.7. Ρυθμίσεις των βιοχημικών αντιδράσεων.....	413
Π.8. Ερωτήσεις επί του Παραρτήματος.....	415
ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	416
ΠΡΟΣΦΑΤΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΝΗΜΕΡΩΣΗ	416

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ ΚΑΙ ΟΙ ΘΡΕΠΤΙΚΕΣ ΥΛΕΣ

Ε.1. Τα τρόφιμα και οι επιστήμες τους

Στην επιστήμη των τροφίμων υπάγονται οι επί μέρους επιστήμες της Χημείας Τροφίμων, της Ανάλυσης Τροφίμων της Τεχνολογίας Τροφίμων, της Βιοχημείας Τροφίμων της Φυσικοχημείας Τροφίμων (Ρεολογίας), της Μικροβιολογίας Τροφίμων, της Υγιεινής Τροφίμων και της Νομοθεσίας Τροφίμων.

Η Τεχνολογία τροφίμων καθώς και η Μικροβιολογία Τροφίμων έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια και συνιστούν αυτοδύναμους τομείς των Τροφίμων.

Ως **τρόφιμα** χαρακτηρίζονται οι ουσίες ή τα σύνολα των ουσιών, φυσικών ή συνθετικών ή τεχνητών, τα οποία τρώγονται από τους ζωντανούς οργανισμούς και διαμέσου της πέψης παρέχουν στον οργανισμό τα κατάλληλα συστατικά και την απαραίτητη ενέργεια για την διατήρηση της ζωής και την ανάπτυξη του οργανισμού.

Ως **τροφή** χαρακτηρίζεται το σύνολο των διαφόρων τροφίμων που μπορούν να καταναλωθούν από έναν οργανισμό.

Η **Επιστήμη των Τροφίμων** (Food Science), η οποία παλιότερα ονομαζόταν και **βρωματολογία** (Bromatology) από την αρχαία ελληνική λέξη “βρώση” (τροφή) είναι ο ευρύς κλάδος της επιστήμης που περιλαμβάνει όλες τις ειδικότητες που ασχολούνται με τα τρόφιμα και την τροφή.

Η **Χημεία Τροφίμων** (Food Chemistry) πραγματεύεται την φύση των τροφίμων και τις αρχές που τα καθιστούν βρώσιμα. Ειδικότερα περιγράφει για την κάθε κατηγορία ή και για το κάθε είδος τροφίμου χωριστά (π.χ. για τα έλαια ως κατηγορία ή για το ελαιόλαδο ως είδος ελαίου) την προέλευση από τη φύση, την κατηγοριοποίηση, τη σύσταση σε θρεπτικές ύλες και σε μικροσυστατικά, αναφορικά τις μεθόδους προσδιορισμού των συστατικών, τις επεξεργασίες για να καταστεί βρώσιμο (εάν δεν είναι ως πρωτογενές), τις βασικές φυσικές και χημικές ιδιότητες και σταθερές, τις αλλοιώσεις, τα επιτρεπόμενα πρόσθετα και υποκατάστατα, τους αγορανομικούς (νομοθετικούς) περιορισμούς για τη διάθεση στην κατανάλωση και γενικά κάθε άλλη πληροφορία που συνδέεται με την ποιότητα και την καταλληλότητα του τροφίμου.

Η **Τεχνολογία Τροφίμων** (Food Technology) πραγματεύεται τις τεχνολογικές μεθόδους με τις οποίες επεξεργάζονται τα τρόφιμα καθώς και τις επιδράσεις των μεθόδων αυτών επί του τελικού προϊόντος. Ειδικότερα μελετά τις οικοτεχνικές, βιοτεχνικές και βιομηχανικές μεθόδους για την παραλαβή, επεξεργασία, τροποποίηση, μαγείρεμα, συσκευασία, αποθήκευση και διακίνηση ενός τροφίμου καθώς και κάθε άλλη μέθοδο η οποία έχει σκοπό να καταστήσει

ένα τρόφιμο βρώσιμο. Στην μελέτη των μεθόδων αυτών περιλαμβάνονται οι αρχές και η περιγραφή της εφαρμοσμένης τεχνολογίας και η επίδραση στην φύση του τροφίμου και στις φυσικές, φυσικοχημικές, χημικές, μηχανικές και οργανοληπτικές του ιδιότητες. Η Τεχνολογία Τροφίμων έχει ως προαπαιτούμενες τις βασικές γνώσεις από τη Χημεία Τροφίμων.

Ε.2. Οι θρεπτικές ύλες των τροφίμων

Τα τρόφιμα μπορεί να περιέχουν ένα ή περισσότερα από τα ακόλουθα **θρεπτικά συστατικά** (nutrients) τα οποία είναι απαραίτητα για τη διατροφή του ανθρώπου.

- 1) Τα λιποειδή (ή λιπίδια ή λιπαρά)
- 2) Τους υδατάνθρακες (ή σάκχαρα)
- 3) Τις πρωτεΐνες (ή λευκώματα)
- 4) Το νερό
- 5) Οι βιταμίνες
- 6) Τα ανόργανα στοιχεία (ή ιχνοστοιχεία)

Το οξυγόνο του αέρα είναι και αυτό απαραίτητο στοιχείο αλλά επειδή παραλαμβάνεται από τους πνεύμονες, και όχι από το πεπτικό όπως οι άλλες θρεπτικές ύλες, δε συγκαταλέγεται τυπικά σε αυτές.

Τα ανόργανα στοιχεία παραλαμβάνονται με την τροφή συνήθως ως χημικές ενώσεις (άλατα, οξείδια κ.ά.) και όταν η περιεκτικότητά τους στην τροφή είναι πολύ μικρή (συνήθως) καλούνται **ιχνοστοιχεία**. Μετά την καύση ενός τροφίμου (π.χ. σε κάμινο 800-1000°C) παραμένουν ως άκαυστες ενώσεις και συνιστούν την **τέφρα**.

Το νερό μπορεί να είναι βασικό συστατικό ενός τροφίμου, π.χ. 90% στα λαχανικά, ή και να απουσιάζει σχεδόν τελείως, π.χ. στα έλαια, ή να είναι σε μικρή σχετικά αναλογία π.χ. μέχρι 10-20% οπότε καλείται **υγρασία**. Όταν από ένα τρόφιμο απομακρυνθεί η υγρασία και το νερό (π.χ. σε πυραντήριο 105°C) το απομένον αποτελεί το **στερεό υπόλειμμα** (Σ.Υ.) ενώ όταν από αυτό απομακρύνονται τα λιπαρά (π.χ. με εκχύλιση) τότε το απομένον αποτελεί το **στερεό υπόλειμμα άνευ λίπους** (Σ.Υ.Α.Λ.)

Τα λιπαρά, οι υδατάνθρακες και οι πρωτεΐνες αποτελούν τα **βασικά θερμογόνα συστατικά** γιατί με την “καύση” τους στον οργανισμό (το μεταβολισμό τους) αποδίδουν σε αυτόν την απαραίτητη ενέργεια για τη διατήρηση και την ανάπτυξή του. Η ενεργειακή τους απόδοση στον οργανισμό είναι: λιπαρά=9kcal/g, υδατάνθρακες=4kcal/g, πρωτεΐνες=4kcal/g, όπου 1kcal=4.184KJ=4184 Joule.

Ε.3. Τα μακρο- και μικρο-συστατικά των τροφίμων

Μια άλλη διδακτική διάκριση των συστατικών των τροφίμων είναι αυτή σε μακρο-συστατικά και σε μικρο-συστατικά. Τα **μακρο-συστατικά** είναι αυτά που περιέχονται, ένα ή περισσότερα, σε μεγάλη αναλογία ενώ τα **μικρο-συστατικά** σε μικρή αναλογία συνήθως μέχρι 1%.

Π.χ. Μακρο-συστατικά: Λιπαρά, υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, νερό
Μικρο-συστατικά: Βιταμίνες, ιχνοστοιχεία, υγρασία, ισοπρενοειδή
(π.χ. στερόλες), αλκαλοειδή, χρωστικές, αντιοξειδωτικά, ένζυμα και
άλλες οργανικές ενώσεις.

Η κατάταξη αυτή για τα μακροσυστατικά είναι κατά περίπτωση γιατί ένα συστατικό, π.χ. οι πρωτεΐνες μπορεί να είναι μακροσυστατικό για το κρέας ενώ στα έλαια να απουσιάζει τελείως. Οι διάφορες κατηγορίες των μικροσυστατικών περιέχονται κατά κανόνα σε πολύ μικρές αναλογίες σε όλα τα τρόφιμα ενώ για την κατάταξη στα μακρο-συστατικά νοείται ότι το συστατικό απαντάται σε μερικά βασικά τρόφιμα σε μεγάλη αναλογία.

ΟΙ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Ε.4. Οι εξετάσεις, οι ιδιότητες και οι σταθερές των τροφίμων

Ε.4.1. Γενικά περί εξετάσεων

Τα τρόφιμα ως φυσικά ή τεχνητά προϊόντα είναι σχεδόν πάντοτε μίγματα διαφόρων μακρο- και μικρο-συστατικών. Το καθένα από αυτά τα συστατικά έχει ιδιαίτερες ιδιότητες οι οποίες στο σύνολό τους αποδίδουν τις ιδιότητες του τροφίμου.

Η **εξέταση** ενός τροφίμου μπορεί να περιλαμβάνει είτε τον προσδιορισμό μιας ιδιότητας του τροφίμου ως συνόλου, π.χ. το ιξώδες ενός ελαίου, είτε τον προσδιορισμό μια ιδιότητας ενός συστατικού του τροφίμου, π.χ. της % οξύτητας ενός ελαίου (η οποία οφείλεται μόνο στα ελεύθερα λιπαρά οξέα του ελαίου). Στις εξετάσεις περιλαμβάνεται και η ανάλυση του τροφίμου δηλαδή η απομόνωση και η ταυτοποίηση κάποιου συστατικού του τροφίμου, π.χ. ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός του είδους των λιπαρών οξέων που συνθέτουν τα τριγλυκερίδια ενός ελαίου.

Οι εξετάσεις ενός τροφίμου ή των συστατικών του αναφέρονται στις ιδιότητες και τις σταθερές τους.

Ε.4.2. Γενικά περί ιδιοτήτων

Οι **ιδιότητες** των τροφίμων μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως ακολούθως:

- 1) Χημικές ιδιότητες
- 2) Φυσικές ιδιότητες
- 3) Φυσικοχημικές ιδιότητες (ρεολογικές ιδιότητες) (βλ. παρ.Ε.4.)
- 4) Φωτομετρικές και φασματοφωτομετρικές ιδιότητες
- 5) Χρωματογραφικές ιδιότητες
- 6) Βιοχημικές ιδιότητες (επιδράσεις ενζύμων)
- 7) Οπτικές ιδιότητες
- 8) Οργανοληπτικές ιδιότητες

Από τις παραπάνω ιδιότητες μόνο η εκδήλωση των χημικών ιδιοτήτων (και επιμέρους των βιοχημικών) επιφέρει αλλοιώσεις στη χημική δομή των συστατικών

ουσιών του σώματος (π.χ. ελαίου) όπως είναι π.χ. η αλλοίωση των FA ή των TG ενός ελαίου. Η εκδήλωση των λοιπών ιδιοτήτων συνήθως δεν επηρεάζει τη φύση των συστατικών και το σώμα (π.χ. το έλαιο) παραμένει γενικά αναλλοίωτο.

E.4.3. Γενικά περί σταθερών

Οι **σταθερές** των συστατικών και γενικότερα των τροφίμων, είναι αριθμοί ή αριθμητικά όρια φυσικών μονάδων οι οποίες χαρακτηρίζουν ένα σώμα (π.χ. έλαιο) και χρησιμοποιούνται για την πιστοποίηση της ταυτότητάς του, της αυθεντικότητάς τους, της ποιότητάς του ή της νόθευσής του. Οι σταθερές αυτές είτε είναι μετρήσιμες επί του σώματος ως έχει, π.χ. η πυκνότητα ενός ελαίου, με αριθμητική τιμή (0.9) και φυσικές μονάδες (g/mL), είτε προκύπτουν μετά από εκδήλωση ή πρόκληση κάποιας ιδιότητας του σώματος π.χ. ο βαθμός οξύτητας ενός ελαίου (όχι η % οξύτητα) με αριθμητικές τιμές (συνήθως 1-10) και φυσικές μονάδες (mL 0.1MNaOH/10g ελαίου) η οποία προκύπτει μετά από χημική αντίδραση των ελεύθερων FA ενός ελαίου με ένα διάλυμα 0.1M NaOH.

Οι σταθερές κατηγοριοποιούνται ανάλογα με την κατηγοριοποίηση των ιδιοτήτων. Επίσης μπορούν να διακριθούν διδακτικά σε κύριες και λοιπές σταθερές.

E.5. Απομόνωση και παραλαβή των βασικών θρεπτικών υλών των τροφίμων

Η απομόνωση των διαφόρων θρεπτικών υλών από τα φυσικά προϊόντα στα οποία περιέχονται σαν κανονικό συστατικό και στην συνέχεια η παραλαβή τους σαν καθαρών προϊόντων βασίζεται στις διαφορές που εμφανίζουν στην διαλυτότητα και στις άλλες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Έτσι οι βασικοί διαχωρισμοί μπορούν περιληπτικά να συνοψιστούν στα παρακάτω :

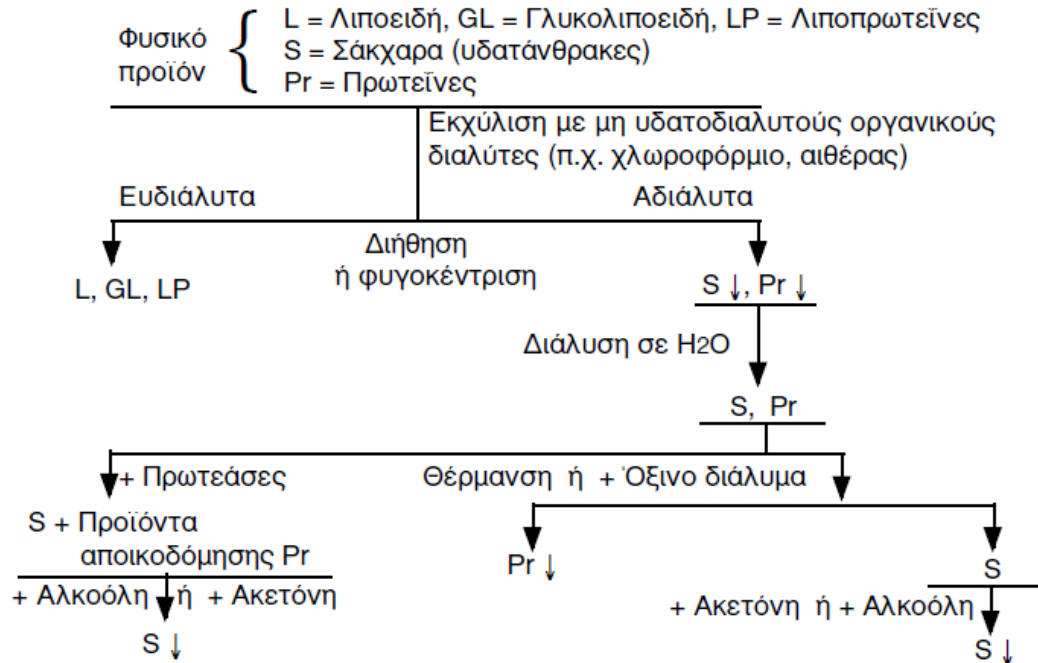
Τα λιποειδή και οι λιποπρωτεΐνες και τα γλυκολιποειδή που είναι διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες αποχωρίζονται από τις μη διαλυτές πρωτεΐνες και υδατάνθρακες με εκχύλιση με μη υδατοδιαλυτούς οργανικούς διαλύτες όπως ο αιθέρας, το χλωροφόρμιο κ.ά.

Τα μονοσάκχαρα και οι ολιγοσακχαρίτες είναι διαλυτοί στο νερό και μπορούν να παραληφθούν με διαλυτοποίηση του φυσικού προϊόντος στο οποίο περιέχονται με νερό και στην συνέχεια να καταβυθιστούν με υδατοδιαλυτούς οργανικούς διαλύτες όπως είναι η αλκοόλη, η ακετόνη κλπ στους οποίους είναι αδιάλυτοι. Οι πολυσακχαρίτες είναι σχετικά δυσδιάλυτοι, με εξαίρεση το άμυλο και τα κόμμεα που είναι σχετικά ευδιάλυτα, και η απομόνωσή τους γίνεται με προηγούμενη διαλυτοποίησή τους σε όξινα υδατικά διαλύματα.

Οι πρωτεΐνες που είναι και αυτές ευδιάλυτες στο νερό αποχωρίζονται από τους υδατάνθρακες, σε περίπτωση που συνυπάρχουν με αυτούς, με καταβύθισή τους με όξινα υδατικά διαλύματα π.χ. με διάλυμα τριχλωροξικού οξέος, στο οποίο οι υδατάνθρακες είναι ευδιάλυτοι. Άλλος τρόπος απομάκρυνσης των πρωτεϊνών είναι η θρόμβωσή τους με θέρμανση, στην οποία οι υδατάνθρακες δεν επηρεάζονται, ή με διάλυσή τους σε μίγμα χλωροφορμίου και ισοαμυλικής αλκοόλης (25:1, V/V). Οι πρωτεΐνες απομακρύνονται επίσης και με ενζυμική

διάσπασή τους με πρωτεόζες και στην συνέχεια οι υδατάνθρακες που συνυπάρχουν παραλαμβάνονται με καθίζησή τους με αλκοόλη ή ακετόνη.

Ένα πιθανό γενικό σχήμα διαχωρισμού και παραλαβής των τριών τάξεων των θρεπτικών υλών από τα διάφορα φυσικά προϊόντα περιγράφεται στο Σχήμα Ε.1.



Σχήμα Ε.1 : Πιθανό γενικό σχήμα διαχωρισμού και παραλαβής των τριών θρεπτικών τάξεων από φυσικά προϊόντα

Το σχήμα αυτό θεωρείται ως πιθανό γιατί τα φυσικά προϊόντα πολλές φορές είναι πολυσύνθετα μίγματα με συστατικά με παραπλήσιες ιδιότητες τα οποία διαχωρίζονται δύσκολα, ενώ σε άλλες περιπτώσεις η απομόνωση των υδατανθράκων είναι σχετικά εύκολη όπως π.χ. η παραλαβή των σακχάρων του μελιού κ.ά. γενικό το κάθε φυσικό προϊόν συνήθως κατεργάζεται με ιδιαίτερη μέθοδο κάθε φορά.

Ε.6. Απομόνωση και ταυτοποίηση των συστατικών των τροφίμων

Τα φυσικά προϊόντα είναι σχεδόν πάντοτε μίγματα διαφόρων συστατικών τα οποία μπορεί να διαφέρουν λίγο ή πολύ στις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες και εφ' όσον επιδιώκεται η μελέτη ενός μόνον από αυτά πρέπει το συστατικό αυτό να διαχωριστεί και να απομονωθεί από τα άλλα συστατικά του μίγματος και στην συνέχεια να καθαριστεί και να ληφθεί στην δυνατόν καθαρότερη μορφή του.

Η απομόνωση και ο καθαρισμός είναι επίσης απαραίτητο να εφαρμόζονται και στην περίπτωση της παραλαβής του προϊόντος μιας αντίδρασης το οποίο στο τέλος της αντίδρασης συνήθως συνυπάρχει με διάφορα παραπροϊόντα και με περίσσεια άλλων αντιδρώντων.

Οι πλέον συνήθεις τεχνικές που εφαρμόζονται στις περιπτώσεις καθαρισμού είναι οι τεχνικές της διήθησης, της απόσταξης, της εκχύλισης, της κρυστάλλωσης, της φυγοκέντρωσης και της εξάχνωσης, οι οποίες ήταν για πολλά χρόνια οι μόνες

που διέθετε η χημεία γι' αυτό και μπορούν να χαρακτηρισθούν σαν “κλασσικές”. Οι μέθοδοι της χρωματογραφίας αναπτύχθηκαν τα τελευταία χρόνια και έχουν κατά ένα μεγάλο μέρος υποκαταστήσει τις κλασσικές μεθόδους, χωρίς όμως αυτές να έχουν χάσει την σημασία και την ιδιαιτερότητά τους παραμένοντας ως οι μέθοδοι επιλογής σε πολλές περιπτώσεις.

Μετά την απομόνωση και το καθαρισμό ενός συστατικού ακολουθεί η ταυτοποίησή του δηλ. η εύρεση της “ταυτότητάς” του με εύρεση του ακριβούς χημικού του τύπου. Οι “κλασσικές” μέθοδοι ταυτοποίησης είναι η σύγκριση διαφόρων φυσικών σταθερών του συστατικού με τις φυσικές σταθερές προτύπων ουσιών. Οι φυσικές σταθερές οι πλέον χρησιμοποιούμενες και πλέον εύχρηστες, για τον σκοπό αυτό είναι το σημείο ζέσης (Σ.Ζ.) για τις υγρές ουσίες και το σημείο τήξης (Σ.Τ) για τις στερεές ουσίες. Η σύμπτωση του Σ.Ζ. ή του Σ.Τ. ενός αγνώστου συστατικού με το Σ.Ζ. ή το Σ. Τ μιας πρότυπης γνωστής ουσίας αποτελεί ένδειξη για την ταυτότητα του αγνώστου συστατικού δηλ. ότι είναι ίδιο με την πρότυπη ουσία.

Για την ταυτοποίηση χρησιμοποιούνται σήμερα κυρίως οι μέθοδοι της **φασματοφωτομετρίας** και της **φθορισμομετρίας** με σύγκριση του λ_{\max} του αγνώστου συστατικού με το λ_{\max} προτύπου ουσίας και της **χρωματογραφίας** με σύγκριση του συντελεστή κατακράτησης R_f , του αγνώστου συστατικού με το R_f προτύπου ουσίας. Η ακριβής και αναμφισβήτητη ταυτοποίηση γίνεται με την μέθοδο της **φασματομετρίας μάζας** όπου το άγνωστο συστατικό διασπάται σε ιονικά θραύσματα τα οποία συγκρίνονται με αυτά προτύπου ουσίας, αλλά και χωρίς πρότυπη ουσία μπορεί να γίνει ταυτοποίηση μόνο από τα ιονικά θραύσματα του αγνώστου συστατικού, π.χ. με GC ή HPLC με ανιχνευτή MSD.

E.7. Εξέταση των ιδιοτήτων των τροφίμων

Οι ιδιότητες ενός τροφίμου καθορίζονται είτε από τις ιδιότητες των επιμέρους συστατικών του, π.χ. η οξύτητα ενός ελαίου που οφείλεται στα ελεύθερα λιπαρά οξέα του, είτε από τις ιδιότητές του ως συνολικού τροφίμου, π.χ. στο ιξώδους ενός ελαίου που οφείλεται στην σύνθεση της συνολικής μάζας του ελαίου.

Η περιγραφή ενός είδους τροφίμου, π.χ. ενός ελαίου, περιλαμβάνει συνήθως και την αναφορά και στις δύο κατηγορίες των παραπάνω ιδιοτήτων. Αυτός επιπλέον από τον ορισμό, κατηγοριοποίηση, σύσταση κ.ά. που απαιτούνται για να περιγραφεί πλήρως το τρόφιμο.

E.8. Ερωτήσεις επί της Εισαγωγής

1. Ποιο είναι το αντικείμενο της Χημείας Τροφίμων; Ποιο της Τεχνολογίας Τροφίμων;
2. Ποιες είναι οι “κλασσικές” μέθοδοι καθαρισμού (απομόνωσης) των συστατικών των τροφίμων; (των πρωτεϊνών; των λιπαρών; των υδατανθράκων;).
3. Ποιες είναι οι βασικές θρεπτικές ύλες; Πως ορίζονται τα τρόφιμα;
4. Ποιες είναι οι μέθοδοι ταυτοποίησης των συστατικών ενός τροφίμου;

ΕΝΟΤΗΤΑ Ι

ΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΜΕΡΟΣ Α΄

ΤΑ ΜΑΚΡΟΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο

ΤΑ ΛΙΠΟΕΙΔΗ ΣΤΗΝ ΦΥΣΗ

1.1. Γενικά περί λιποειδών.

Τα **λιποειδή** αποτελούν μια ετερογενή ομάδα χημικών ενώσεων που συνιστάται από διαφορετικές τάξεις ενώσεων που βρίσκονται ευρύτατα διαδεδομένες στη φύση, με τα ακόλουθα κοινά χαρακτηριστικά: (1) είναι αδιάλυτες στο νερό, (2) είναι διαλυτές σε οργανικούς διαλύτες όπως π.χ. χλωροφόρμιο, αιθέρας ή βενζόλιο, (3) είναι παρούσες ή προέρχονται από ζωντανούς οργανισμούς και (4) περιέχουν στο μόριό τους μακρές αλυσίδες ομάδων υδρογονανθράκων.

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των μακρών αλυσίδων ατόμων C είναι ότι είναι υδρόφοβες και λιπόφιλες, δηλαδή αδιάλυτες στο νερό και διαλυτές σε “λιπαρούς” διαλύτες και είναι ακριβώς αυτές που χαρακτηρίζουν ένα μόριο ως “λιπαρό” (fatty). Οι διαλύτες μπορεί να είναι πολικοί π.χ. MeOH, μερικώς πολικοί π.χ. CHCl₃, μη πολικοί π.χ. P.Et ή μίγματα αυτών.

Τα λιποειδή βρίσκονται στη φύση στις κυτταρικές μεμβράνες και στους φυτικούς και ζωικούς ιστούς.

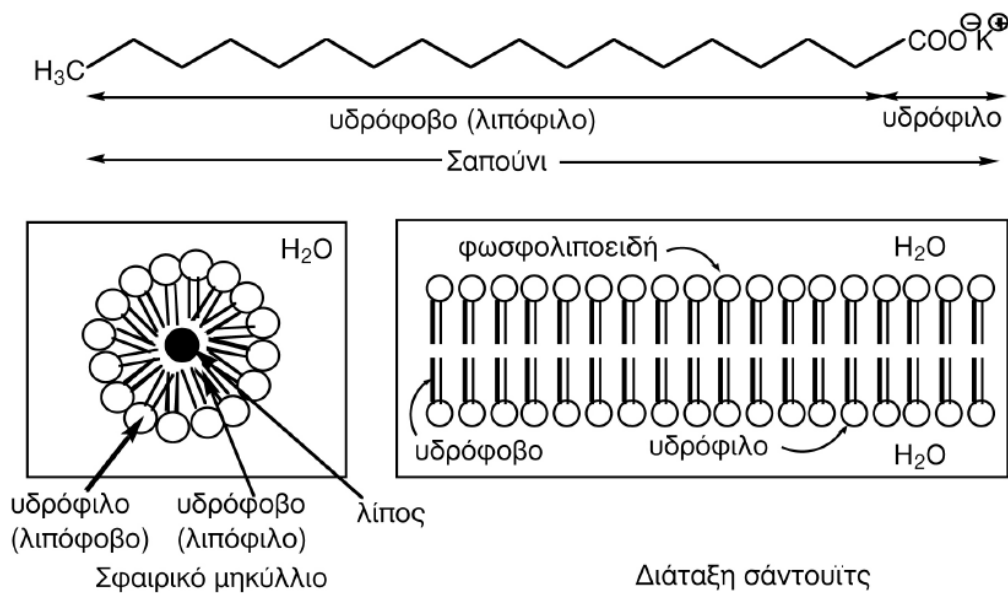
Ο κυριότερος ρόλος των λιποειδών στο κύτταρο είναι ότι μαζί με τις πρωτεΐνες αποτελούν τα δύο κύρια συστατικά των βιολογικών μεμβρανών (40% περίπου λιποειδή και 60% περίπου πρωτεΐνες) που όπως είναι γνωστό είναι οι οργανωμένες εκείνες δομές που ξεχωρίζουν τα κύτταρα από το περιβάλλον ενώ συγχρόνως επιτρέπουν την επικοινωνία με αυτό.

Μία άλλη σπουδαία λειτουργία των λιποειδών είναι η συμμετοχή τους στην εναποθήκευση και στη μεταφορά ενέργειας των κυττάρων. Οι δε λιποπρωτεΐνες συμμετέχουν στον έλεγχο διαπερατότητας των διαφόρων ουσιών διαμέσου των κυτταρικών μεμβρανών.

Τέλος τα γλυκερίδια αποτελούν το κύριο συστατικό του λιπώδους ιστού των ζώων, του λίπους, το οποίο χρησιμοποιούν σαν “δυναμική αποθήκη” ενέργειας για τις ανάγκες του οργανισμού.

1.2. Διατάξεις των λιποειδικών σχηματισμών

Χαρακτηριστικό των λιποειδών που συμμετέχουν στον σχηματισμό μεμβρανών είναι ότι είναι πολικά (ή αμφίφιλα, amphiphilic) και έτσι αναγκάζονται να είναι διατεταγμένα σε διπλοστοιβάδες με τις υδρόφοβες ομάδες προς τα μέσα και τις υδρόφιλες προς τα έξω. Οι πρωτεΐνες είναι η διαμεμβρανικές ή επιφανειακές και βρίσκονται τόσο στην εξωτερική όσο και στην εσωτερική επιφάνεια της μεμβράνης. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό - ρευστό μωσαϊκό μοντέλο, fluid mosaic model - που είναι σήμερα παραδεκτό οι μεμβράνες δεν είναι στατικοί σχηματισμοί αλλά δυναμικοί και τα λιποειδή και οι πρωτεΐνες βρίσκονται σε σχετική κίνηση (Σχήματα 1.1 και 1.2).



Σχήμα 1.1: Διάφορες διατάξεις εναιωρημάτων λιποειδών στο νερό

Γενικά τα λιπίδια όταν έλθουν σε επαφή με το νερό με το οποίο δεν αναμιγνύονται, μπορούν να διαταχθούν με τρεις διαφορετικούς τρόπους, όπως: (Σχήμα 14.1).

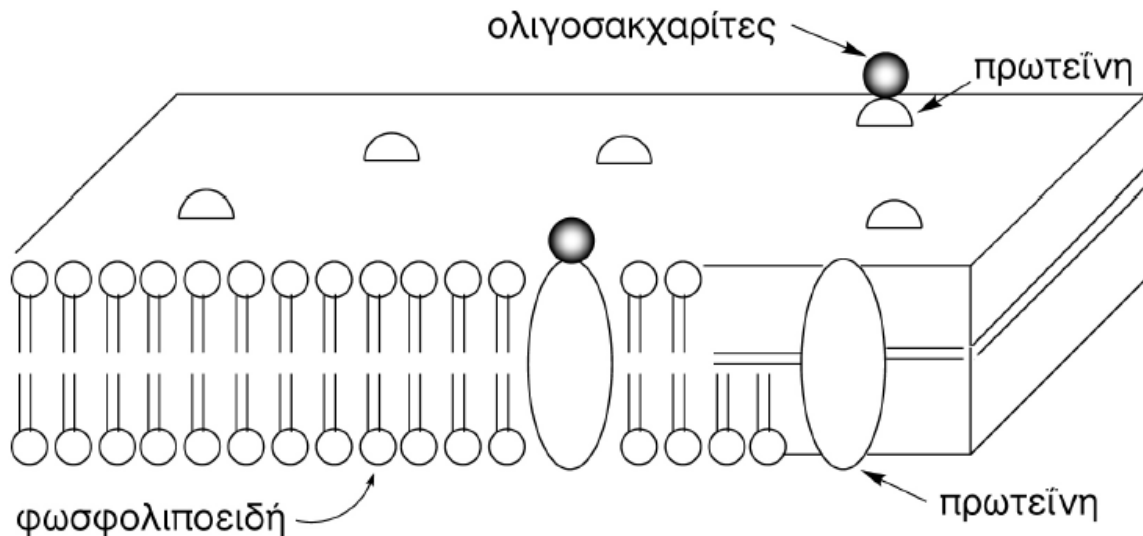
- εναιώρηση των φάσεων χωρίς μοριακή τάξη
- εναιώρηση των φάσεων υπό σχηματισμό μηκυλλίων (micelles)
- εναιώρηση των φάσεων υπό σχηματισμό “ελασμάτων” (lamella)

Με τον πρώτο τρόπο εναιωρούνται οι υδρογονάνθρακες (π.χ. ορυκτέλαια, παραφινέλαια) και τα ελαιώδη τριγλυκερίδια με το νερό.

Με τον δεύτερο τρόπο εναιωρούνται π.χ. οι γανγκλιοζίτες κ.ά. Τα μόριά του περιβάλλουν το λίπος με το λιπόφιλο μέρος τους (Σχήμα 1.1). Τα μηκύλλια σχηματίζουν σωλήνες, σφαίρες ή δισκοειδείς ελλείψεις.

Με τον τρίτο τρόπο εναιωρούνται συνήθως τα φωσφολιποειδή π.χ. λεκιθίνη κ.ά. Τα ελάσματα έχουν δομή σάντουιτς δηλ, μιας διπλοστοιβάδας που τα υδρόφοβα μέρη της κάθε στοιβάδας διατάσσονται προς τα μέσα και εφάπτονται

ενώ τα υδρόφιλα μέρη βρίσκονται προς τα έξω. Τέτοια δομή διπλοστοιβάδας έχουν και οι βιολογικές μεμβράνες (Σχήμα 1.2).



Σχήμα 1.2: Δομή κυτταρικής μεμβράνης “ρευστού μωσαϊκού”

1.3. Πολικότητες των λιποειδικών μορίων

Η πολικότητα (ή μη) των λιποειδικών μορίων χρησιμοποιείται για τη διδακτική ταξινόμησή τους. (παρ. 1.4)

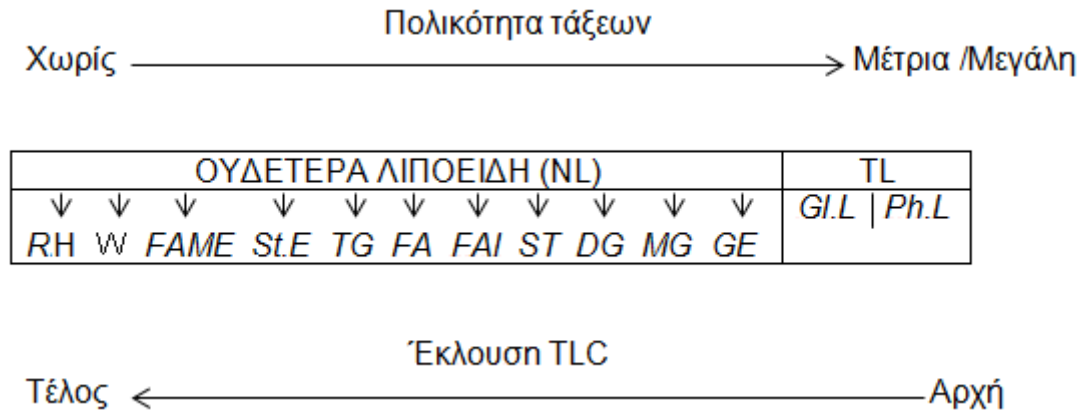
Πολικότητα εμφανίζει ένα μόριο όταν φέρει ηλεκτρικό φορτίο είτε ολόκληρο, (+1) ή (-1), είτε μέρος αυτού ($\delta+$) ή ($\delta-$). Η πολικότητα προκύπτει είτε με απόσταση (ή πρόσληψη) “ολόκληρου” ηλεκτρονίου (+1) ή (-1), είτε με μετακίνηση ηλεκτρονίων μέσα στο μόριο ($\delta+$) ή ($\delta-$). Η μετακίνηση γίνεται προς (ή από) τα ετεροάτομα του μορίου (N, O, S κ.ά.) τα οποία συμμετέχουν σε ομάδες οι οποίες τότε εμφανίζονται ως “πολικές”. Τέτοιες πολικές ομάδες είναι αυτές π.χ. των: -OH, -CH=O, -COOH κ.ά., ενώ ιονισμένες ομάδες είναι αυτές που έχουν “ολόκληρο” φορτίο π.χ. $-\text{COO}^-$, $-\text{O}^-$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NMe}_3^+$ κ.ά. Χωρίς καθόλου πολικότητα ή ουδέτερα, είναι τα μόρια που δεν έχουν πολικές ομάδες όπως π.χ. οι υδρογονάνθρακες RH.

Η πολικότητα ενός μορίου εξαρτάται από το είδος των πολικών ομάδων που διαθέτει καθώς και από τον αριθμό τους επάνω στο ίδιο μόριο.

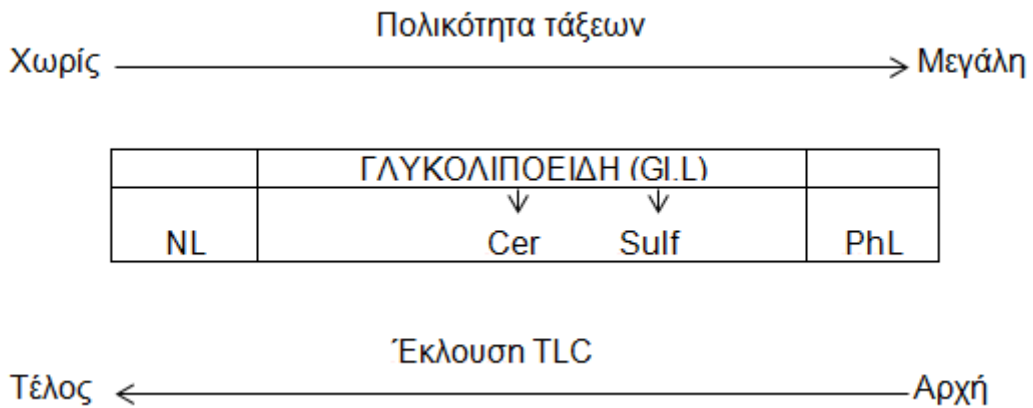
Στα Σχήματα 1.3 δίνονται οι σχετικές πολικότητες διάφορων κατηγοριών των λιποειδών (παρ.1.4). Η σειρά της πολικότητας κάθε τάξης ή κάθε μέλους μπορεί να καθορίζεται από τη σειρά έκλουσής τους (της μετακίνησής τους) σε χρωματογραφικό σύστημα. Σε ένα τέτοιο σύστημα (π.χ. σύστημα TLC) η έκλουση των μορίων γίνεται υπό την επίδραση ενός διαλύτη (ή μίγματος διαλυτών) ορισμένης πολικότητας. Μη πολικοί διαλύτες εκκλούν (μετακινούν) μη πολικά (ή λίγο πολικά) μόρια, ενώ πολικοί διαλύτες εκκλούν πολικά μόρια.

Στο Σχήμα 1.3α η έκλουση των διάφορων τάξεων των ουδέτερων (και των λίγο πολικών) λιποειδών γίνεται με το “ουδέτερο” μίγμα διαλυτών: πετρελαϊκός

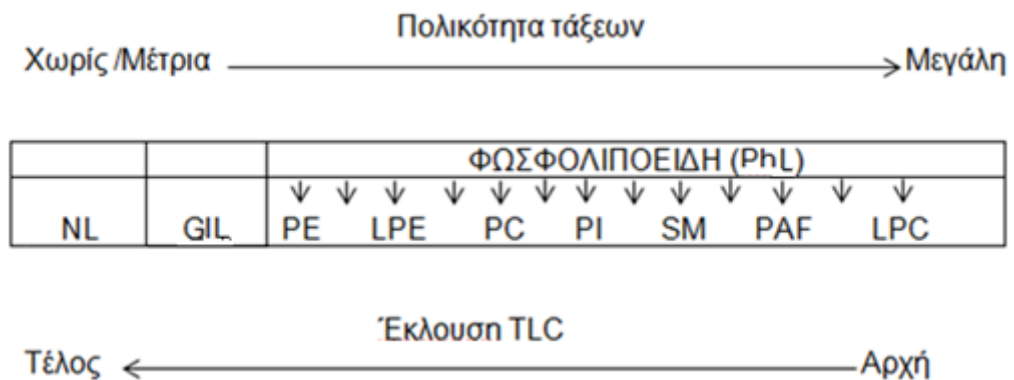
αιθέρας (P.ET)/αιθέρας (EtOEt)/ μυρμηκικό οξύ (HCOOH)=80/20/3. Τα GL και PL λαμβάνονται μαζί με μίγμα χωρίς να διαχωρίζονται μεταξύ τους.



Σχήμα 1.3α: Σχετικής πολικότητας διαφόρων τάξεων NL



Σχήμα 1.3β: Σχετική πολικότητα διαφόρων τάξεων GL



Σχήμα 1.3γ: Σχετική πολικότητα διαφόρων τάξεων PhL

Σχήμα 1.3: Σχετική πολικότητα διαφόρων τάξεων λιποειδών

Στο Σχήμα 1.3β τα διάφορα μέλη των γλυκολιποειδών (μετρίως πολικών) διαχωρίζονται μεταξύ τους με το μετρίως πολικό μίγμα διαλυτών $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}/\text{HOH}=90/10/1$. Τα NL και PL λαμβάνονται στην αρχή και στο τέλος ως μίγματα χωρίς να διαχωρίζονται.

Στο Σχήμα 1.3γ τα διάφορα μέλη των φωσφολιποειδών (ισχυρά πολικών) διαχωρίζονται μεταξύ τους με το ισχυρό πολικό μίγμα διαλυτών $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}/\text{HOH}=65/35/3$. Τα NL και GL λαμβάνονται μαζί σε μίγμα χωρίς να διαχωρίζονται μεταξύ τους.

1.4. Ταξινόμηση των λιποειδών

Η ταξινόμηση των λιποειδών παρουσιάζει αρκετές δυσκολίες λόγω της πληθώρας των οργανικών τάξεων και ενώσεων που περιέχονται σε αυτά. Μία ενδεικτική διάκριση μπορεί να βασιστεί στην πολικότητα των μορίων και ανάλογα στη διαλυτότητά τους σε πολικούς και σε μη-πολικούς οργανικούς διαλύτες.

Στα Σχήματα 1.4 δίνεται η ταξινόμηση των λιποειδών σε βασικές κατηγορίες και τάξεις.

Τα **ολικά λιποειδή** (Total Lipids, TL), των οποίων ο ορισμός δόθηκε στην παρ.1.1, διακρίνονται σε ουδέτερα και σε πολικά (Σχήμα 1.4.α).

Τα **ουδέτερα λιποειδή** (Neutral Lipids, NL) δε διαθέτουν ισχυρές πολικές ομάδες και γι' αυτό δεν εμφανίζουν πολικότητα, αλλά είναι διαλυτά σε μξ-πολικούς διαλύτες (π.χ. πετρ.αιθέρα). Στα ουδέτερα λιποειδή κατατάσσονται και τάξεις με μικρή πολικότητα, π.χ. με μία πολική ομάδα, οι οποίες μπορεί να είναι διαλυτές σε μέτρια πολικούς διαλύτες π.χ. (CHCl_3). Για διδακτικούς λόγους μπορεί να διακριθούν σε απλά και σε πλέον σύνθετα, όπως είναι οι εστέρες (Σχήμα 1.4.β)

Τα **πολικά λιποειδή** (Polar Lipids, PL) διαθέτουν ισχυρά πολικές ή ιονισμένες ομάδες και έτσι εμφανίζουν πολικότητα και γι' αυτό διαλύονται σε πολικούς διαλύτες, π.χ. μεθανόλη, αλλά είναι δυσδιάλυτα σε μη-πολικούς διαλύτες. Διακρίνονται σε φωσφολιποειδή και σε γλυκολιποειδή (Σχήμα 1.4.γ).

Τα **φωσφολιποειδή** (Phospholipids, PhL) περιέχουν στο μόριό τους εστεροποιημένο φωσφορικό οξύ (**P**) ή φωσφορικό ιόν (P_i).

Τα **γλυκολιποειδή** (Glycolipids, GL) περιέχουν στο μόριό τους γλυκοζιτικά ή αιθερικά ενωμένο σάκχαρο ή σάκχαρα.

Στην εν λόγω ταξινόμηση μπορεί να περιληφθούν και εικόνες που δεν πληρούν τα κριτήρια διαλυτότητας για μια τάξη αλλά ταιριάζουν από άποψη χημικής δομής ή ομαδοποίησης (π.χ. παρ. 1.6.5).

1.5. Ουδέτερα απλά λιποειδή

Τα ουδέτερα λιποειδή περιλαμβάνουν διάφορες τάξεις διαφορετικές μεταξύ τους αλλά όλες με σχετικά μεγάλη αλυσίδα ατόμων C.

Από το πλήθος των μελών που ανήκουν στις διάφορες τάξεις των ουδετέρων λιποειδών αναφέρονται τα πλέον χαρακτηριστικά.

1 5.1. Υδρογονάνθρακες

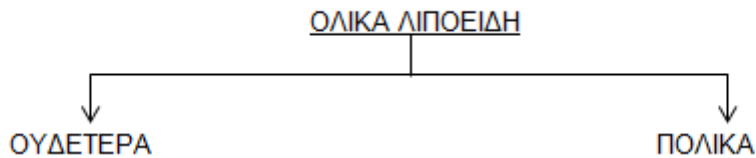
Στους υδρογονάνθρακες περιλαμβάνονται διάφορες ομόλογες σειρές παραφινών με κανονικές ή διακλαδισμένες αλυσίδες ατόμων C.

Π.χ. 1) Το σκουαλάνιο (C₃₀H₆₂) : 2,6,10,15,19,23-εξαμεθυλοεικοσιτετράνιο

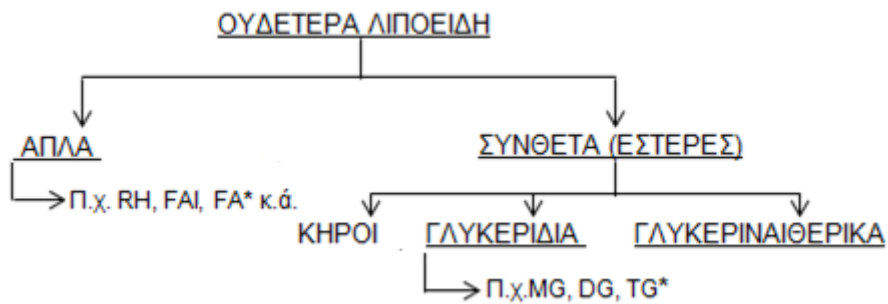
2) Το φυτάνιο (C₂₀H₄₂) : 2,6,10,14-τετραμεθυλο-δεκαεξάνιο

3) Το σκουαλένιο (C₂₀H₃₈) που ανήκει στα ισοπρενοειδή πολυένια

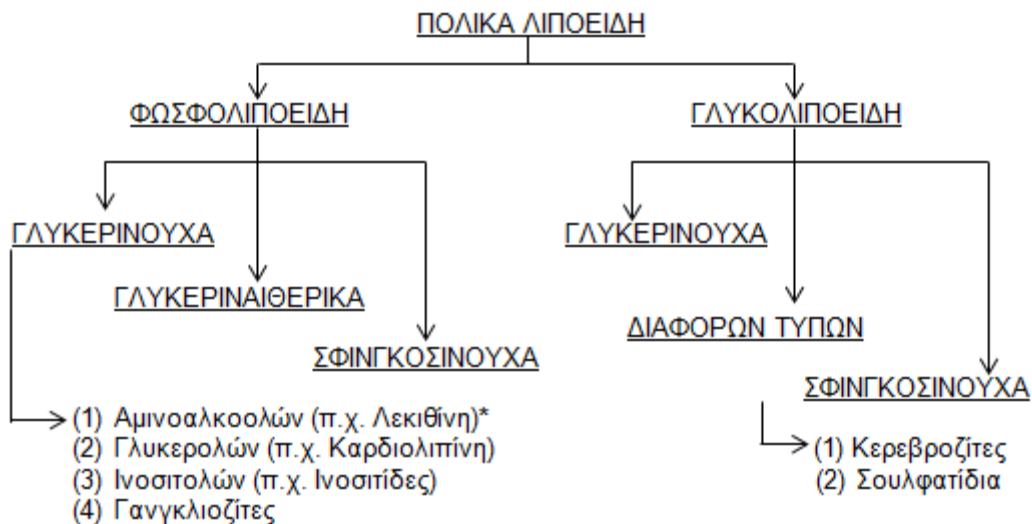
Εδώ κατατάσσονται τα **τερπένια**(παρ. 18.2) και τα **καροτένια**(παρ. 18.3).



Σχήμα 1.4.α: Διάκριση των ολικών λιπιδίων (TL)



Σχήμα 1.4.β: Διάκριση των ουδέτερων λιπιδίων (NL)



Σχήμα 1.4.γ: Διάκριση των πολικών λιπιδίων (PL)

Σχήματα 1.4: Διαγράμματα ταξινόμησης των λιπιδίων

1.5.2. Αλκοόλες

Στις αλκοόλες: περιλαμβάνονται ομόλογες σειρές είτε ελεύθερες είτε εστεροποιημένες είτε αιθεροποιημένες με κανονικές ή διακλαδισμένες αλυσίδες, κορεσμένες ή ακόρεστες.

Πχ.1) Αλκοόλες αντίστοιχες των κορεσμένων και ακόρεστων μονοκαρβονικών οξέων (παρ. 9.2) κυρίως με C_{12} - C_{20} .

2) Ισοπρενοειδείς αλκοόλες, όπως η γερανιόλη και η νερόλη (παρ. 18.2), καθώς και η **φυτόλη**: 3,7,11, 15-τετραμεθυλο-2-δεκαεξανο-1-ολη και η **βομβυκόλη**: 10, 12 (cis, cis)-δεκαεξανο-διεν-1-ολη.

3) Πολυόλες, με χαρακτηριστικούς αντιπροσώπους τις φθιοκερόλες του τύπου $C_{34}H_{70}O_3$ και $C_{36}H_{74}O_3$:

Η φθιοκερόλη : 3-μεθυλο-4-μεθυλο-9,11-τριακονα τριενο-διόλη.

Στις αλκοόλες κατατάσσονται, λόγω του υδροξυλίου που περιέχουν, οι **στερόλες**(παρ. 18.4.1) και οι λιποδιαλυτές **βιταμίνες Α** (παρ. 19.2.1), οι βιταμίνες **D** (παρ. 19.2.2) και η **βιταμίνη Ε** (τοκοφερόλες) (παρ. 19.2.3).

1.5.3. Αμιναλκοόλες

Στις αμιναλκοόλες περιλαμβάνονται διάφορα μέλη που είναι συστατικό των σφινγκολιπιδίων.

Π.χ. 1) Ησφινγκοσίνη ή 4-σφινγκενίνη :2-αμινο-4 (trans)-δεκαοκτεν-1, 3-διόλη.

2) Η διϋδρο-σφινγκοσίνη ή σφινγκανίνη 2-αμινο-δεκαοκτανο-1, 3-διόλη

3) Η φυτοσφινγκοσίνη : 4-υδροξυ-σφινγκανίνη

4) Η δεϋδρο-φυτοσφινγκοσίνη : 4-υδροξυ-σφινγκενίνη

1.5.4. Αλδεΐδες

Στις αλδεΐδες περιλαμβάνονται μέλη που συναντώνται είτε ελεύθερα είτε υπό την μορφή βινυλ-αιθερικών αναλόγων των γλυκεριδίων και των φωσφατιδίων

Πχ. 1) Κανονικές κορεσμένες ή ακόρεστες, ανάλογες των λιπαρών οξέων της παρ. 9.2 κυρίως με C_{12} – C_{20} .

2) Κυκλοπροπανικές λιπαρές αλδεΐδες (σε βακτήρια)

3) Ισοπρενοειδείς αλδεΐδες (τερπενοειδείς) μερικές από τις οποίες συνιστούν μέλη των πτητικών συστατικών της οσμής ή του αρώματος μερικών φυτών ή δρουν σα φερομόνες των εντόμων, όπως η γερανιάλη, η νεράλη (ανάλογες της γερανιόλης και νερόλης) κ.ά.

1.5.5. Κετόνες

Στις κετόνες περιλαμβάνονται μέλη που συναντώνται συνήθως ελεύθερα στην φύση :

Πχ. 1) Κανονικές κορεσμένες ή ακόρεστες ανάλογες των λιπαρών οξέων της παρ. 9.2 κυρίως με C_{12} - C_{20} .

2) Ακόρεστες συμμετρικές (σε βακτήρια)

3) Φερομόνες οι οποίες είναι σεξουαλικές ορμόνες διάφορων εντόμων και γίνονται αντιληπτές από το ένα φύλλο στο άλλο με την οσμή, όπως :

Η 4-μεθυλο-επταν-3-ονη

Η 2-μεθυλο-επταν-4-ονη

Η 2-μεθυλο-2-επτεν-6-ονη

Η σιβετόνη : 1-κυκλο-δεκαεπτεν-10-ονη

Η μουσκόνη : 1-μεθυλο-κυκλο-δεκαεπταν-3-ονη

1.5.6. Κινόνες

Στις κινόνες περιλαμβάνονται διάφορα μέλη που έχουν ως μητρικές ενώσεις την ναφθοκινόνη και την βενζοκινόνη σημαντικότερα από τα οποία είναι οι **βιταμίνες Κ** (παρ. 19.2.4), το **συνένζυμο Qn** (παρ. 21.3.3) (2,3-διμεθοξυ-5-μεθυλο-6-πολυπρενυλο-1,4-βενζοκινόνη) και η **πλαστοκινόνη (PQn)** (2,3-διμεθυλο-6-πολυ-πρενυλο-1,4-βενζοκινόνη).

1.5.7. Λιπαρά οξέα

Στα λιπαρά οξέα περιλαμβάνονται διάφορες ομόλογες σειρές. Στην φύση βρίσκονται κυρίως εστεροποιημένα στους κηρούς, στα γλυκερίδια, στα φωσφατίδια κ.ά.

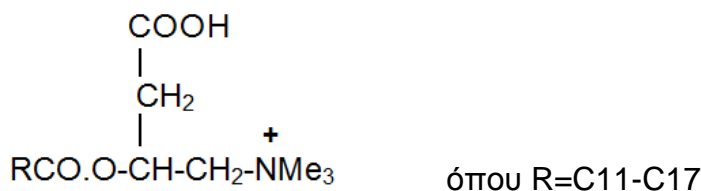
- Πχ. 1) Κανονικά κορεσμένα και ακόρεστα με κυριότερα μέλη αυτά που αναφέρονται στην παρ. 9.2 κυρίως με C₁₂- C₂₀.
- 2) Ισοπρενοειδή οργ. οξέα που βρίσκονται σε βακτήρια.
Το **φυτανικό οξύ** (C₂₀H₄₀O₂) : 3,7,11,15-τετραμεθυλο-δεκαεξανοϊκόοξύ. Το φυτενικό οξύ: 2-φυτενικό οξύ.
- 3) Ισακυκλικά οξέα που βρίσκονται στα φυτά
Το γκορλικό οξύ 13-(2'-κυκλοπεντενυλο)-6-δεκατριενοϊκό οξύ.
- 4) Υδροξυοξέα, όπως τα **α-υδροξυοξέα** που είναι συστατικά των κερεβροζιτών (παρ. 14.8.2), όπως τα **β-υδροξυοξέα** που είναι συστατικά των λιποπολυσακχαριτών, των ζυμών και των κυτταρικών τοιχωμάτων των αρνητικών κατά Gram μικροοργανισμών ενώ τα D-β-υδροξυοξέα είναι ενδιάμεσα προϊόντα στην βιοσύνθεση των λιπαρών οξέων και τα L-β-υδροξυ-οξέα είναι ενδιάμεσα προϊόντα στην πορεία της β-οξειδωσης των λιπαρών οξέων και τέλος τα ω-υδροξυ-οξέα είναι ενδιάμεσα στην ω-οξειδωσης των οξέων από βακτήρια και άλλους μικροοργανισμούς.
- 5) Κετονοξέα των τύπων α-, β- και (ω-1) όπως το: 9-κετο-2-δεκενοϊκόοξύ που είναι φερομένη εντόμων.
- 6) Δικαρβοξυλικά οξέα με πλέον ενδιαφέρον το αδιπικό οξύ (παρ. 9.3)
Στα Υδροξυ-κετο-οξέα υπάγονται και οι προσταγλανδίνες (παρ. 20.4)

1.6. Ουδέτερα σύνθετα λιποειδή: (Εστέρες FA)

Στους εστέρες οργ. οξέων περιλαμβάνονται οι τάξεις:

- 1) Εστέρες στερολών με κυριότερους τους εστέρες της χοληστερόλης κυρίως με ανώτερα λιπαρά οξέα παρ. 9.2 με C₁₂ - C₂₀
 - 2) Εστέρες των βιταμινών A,D και E κυρίως με ανώτερα λιπαρά οξέα της παρ. 9.2 με C₁₂ - C₂₀
 - 3) τους κηρούς που εξετάζονται στην (παρ. 14.14)
 - 4) στα γλυκερίδια και στους γλυκερικαιθέρες που εξετάζονται στις (παρ. 14.4 & 14.6)
 - 5) εστέρες λιπαρών οξέων με αμινοξέα
- Π.χ. (1) το σεραταμικό οξύ: N-(D-3-υδροξυ-δεκανούλο)-L-σερίνη

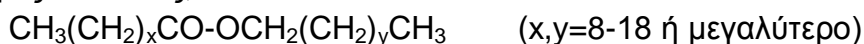
- (2) η σιολιπίνη Α: εστέρες Ν-ακυλο-L-λυσίνης
 (3) η σιολιπίνη Β: εστέρες Ν-ακυλο-L-ορνιθίνης του τύπου:



1.6.1. Κήροι

Οι **κηροί** είναι εστέρες ανώτερων αλκοολών με ανώτερα λιπαρά οξέα και βρίσκονται στην επιφάνεια του δέρματος των ζώων, στην επιδερμίδα των φύλλων και στα βακτήρια *Mycobacteria* και *Corynebacteria*. Συμμετέχουν στην σύνθεση της κηρύθρας των μελισσών. Διακρίνονται σε απλούς και σύνθετους.

1^{ov}) οι απλοί κηροί, είναι μονοεστέρες των κανονικών λιπαρών οξέων με κανονικές λιπαρές αλκοόλες, του τύπου :



Πχ. 1) ο λαυρικός παλμιτο-εστέρας: δωδεκυλο-δεδεκανο-εστέρας

2) ο κετυλικός παλμιτο-εστέρας: δεκαεξυλο-δεκαεξανο-εστέρας

3) ο μυριστικός στεαρο-εστέρας: δεκατετρυλο-δεκαοκτανοεστέρας

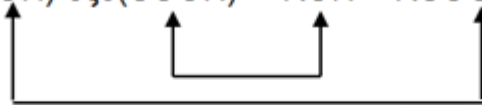
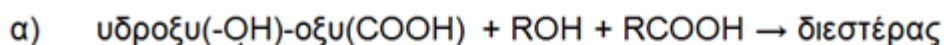
4) ο στεαρικός στεαρο-εστέρας : δεκαοκτυλο-δεκαοκτανο-εστέρας

2^{ov}) οι σύνθετοι κηροί, είναι διεστέρες ή πολυεστέρες λιπαρών οξέων με λιπαρές αλκοόλες όπου το ένα ή και τα δύο μέλη είναι σύνθετα.

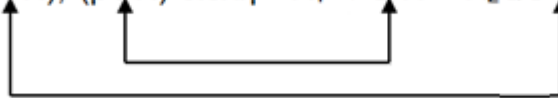
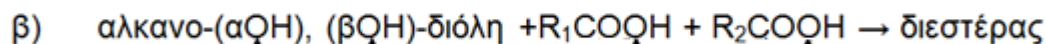
Πχ. 1) τα "κερίδια": στο βακτήριο *Mycobacterium tuberculosis*, του τύπου :

φθιοκερόλες (C₃₃-C₃₅ -διακλαδισμένες διόλες) + μυκοκεροσικά οξέα (C₂₉-C₃₂ διακλαδισμένα οξέα) → κεριδια (διεστέρες)

2) στην επιφάνεια του δέρματος των ζώων βρίσκονται διεστέρες δύοδιαφορετικών τύπων που προκύπτουν σύμφωνα με τα παρακάτω σχήματα:



εστεροποιήσεις

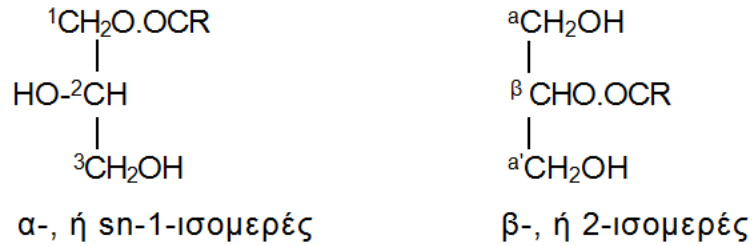


εστεροποιήσεις

1.6.2. Γλυκερίδια

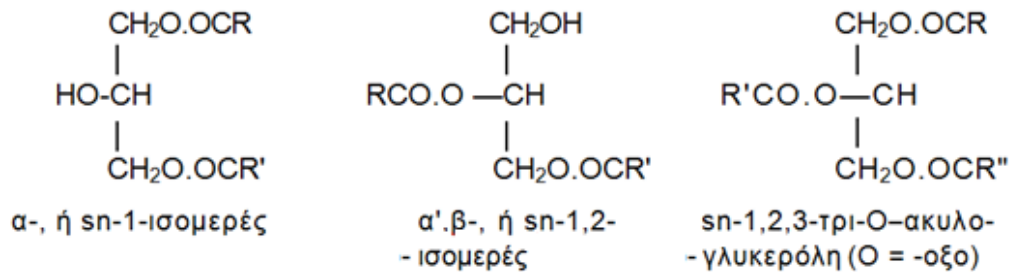
Είναι εστέρες της γλυκερόλης (γλυκερίνης) με λιπαρά οξέα. Σ' αυτά ανήκουν οι ακόλουθες τάξεις:

1ον) Τα **μονογλυκερίδια** οποία είναι μονοεστέρες της γλυκερόλης και συναντώνται σε δύο ισομερή με τύπους:



Το **sn(stereospesificnumberin)** συμβολίζει, στην κατά Fisher προβολή των ασυμétrων παραγώγων υποκατεστημένων γλυκερολών, το ελεύθερο 2-OH σε θέση αριστερά.

2ον) Τα **διγλυκερίδια** οποία συναντώνται σε δύο ισομερή και τα **τριγλυκερίδια**, με τύπους :



Τα R, R', R'' είναι κεκορεσμένες ή και ακόρεστες αλυσίδες.

Τα διάφορα μέλη και η ονοματολογία τους δίνονται στις παρ. 2.6, 2.7

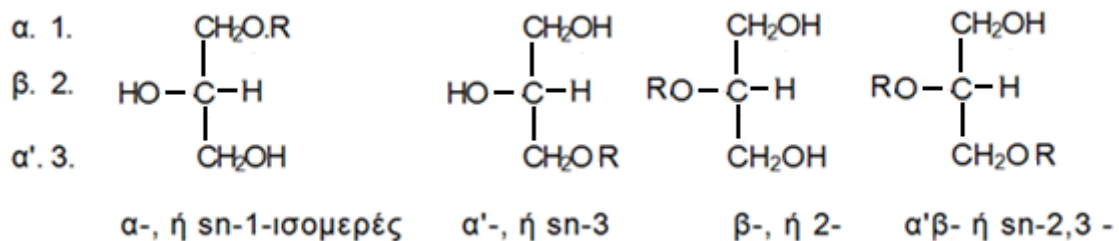
1.6.3. Γλυκεριναιθέρες

Είναι ενώσεις της γλυκερόλης που έχουν στο μόριο τους ένα ή περισσότερους αιθερικούς δεσμούς και διακρίνονται σε δύο τάξεις τους αλκυλο-αιθέρες και τους αλκυλο-1-ενυλο-αιθέρες, ή βινυλαιθέρες είτε ως ελεύθεροι είτε σαν εστέρες με λιπαρά οξέα.

Στη φύση οι πιο γνωστές μορφές και ισομερή είναι τα παρακάτω :

1ον) Οι **αλκυλο-αιθέρες και εστέρες τους** :

Από τους μονο-αλκυλο-αιθέρες και διαλκυλο-αιθέρες τα ισομερή των τύπων:



Πχ.1) χιμυλική αλκοόλη : sn-1-O-δεκαεξυλο-γλυκερόλη

2)η βατυλική αλκοόλη : sn-1-O-δεκαοκτυλο-γλυκερόλη

3) σελαχυλική αλκοόλη : sn-1-O-δεκαοκτενυλο-cis-9-γλυκερόλη

4) α-μονο-φυτανυλο γλυκερόλη :

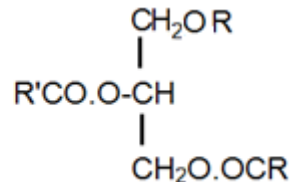
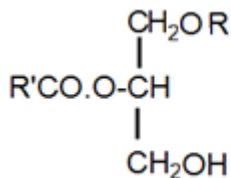
sn-3-O-τετραμεθυλο-δεκαεξυλο-γλυκε-ρόλη

5) β-μονοφυτανυλο-γλυκερόλη :

2-O-τετραμεθυλο-δεκαεξυλο-γλυκερόληδιφυτάνυλο γλυκερόλη :

sn-2,3-δι-O-τετραμεθυλο-δεκαεξυλο-γλυκερόλη

Από τους εστέρες των αλκυλο-αιθέρων είναι γνωστά τα μονό- και διακυλο-παράγωγα με τύπους :



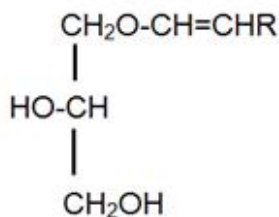
sn-2-ακυλο-1-αλκυλο-γλυκερόλη

sn-2,3-διακυλο-1-αλκυλο-γλυκερόλη

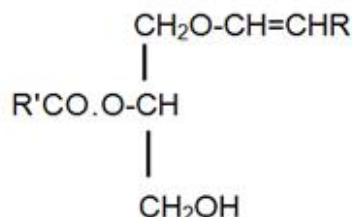
Τα R, R', R'' είναι κεκορεσμένες και ακόρεστες αλυσίδες.

2ον) Οι **βινυλαιθέρες και εστέρες τους** :

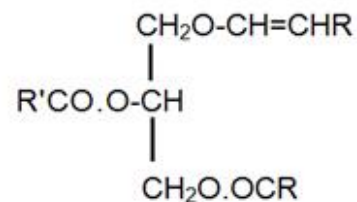
Από τους αλκυλο-1-ενυλο-αιθέρες είναι γνωστά το α-ισομερές καθώς και οι μονό-, και δι-εστέρες του, τα “ουδέτερα” πλάσμαλογόνα, με τύπους:



α- sn -1-ισομερές



1-αλκυλο-1'-ενυλο-
2-αλκυλο-sn-γλυκερολη



1-αλκυλο-1'-ενυλο-2,3-
-διακυκλο- sn-γλυκερολη

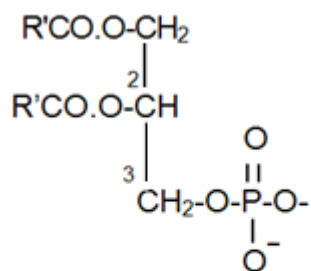
Τα R, R', R'' είναι κεκορεσμένες και ακόρεστες αλυσίδες. Τα R είναι συνήθως παλμιτυλο-, στεαρυλο-, ή ελαΰλο-ρίζες και ο βινυλαιθερικός δεσμός είναι συνήθως cis-.

1.7. Φωσφολιποειδή (φωσφατίδια)

Διακρίνονται σε τρεις υπο-κατηγορίες τα γλυκεριναθερικά φωσφατίδια, τα γλυκεροφωσφατίδια και τα σφιγγοσυλο-φωσφατίδια. Διακρίνονται από τα ουδέτερα λιποειδή στο ότι είναι γενικά αδιάλυτα σε κρύα ακετόνη. Στο μόριό τους περιέχεται εστεροποιημένο φωσφορικό οξύ (**P**) ή φωσφορικό ιόν (**Pi**).

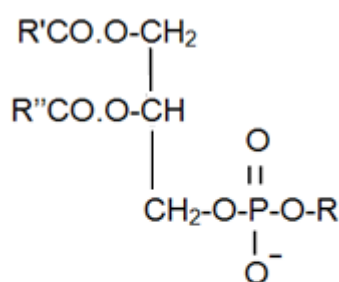
1.7.1. Γλυκερινούχα φωσφολιποειδή

Τα γλυκεριούχα φωσφατίδια ή γλυκεροφωσφατίδια ανήκουν στον γενικό τύπο:



Φωσφατιδυλο-ρίζα

(1)



Φωσφατιδυλο-εστερική μορφή

(2)

Τα R' και R'' είναι κεκορεσμένες και ακόρεστες αλυσίδες, συνήθως C₁₆ και C₁₈.

Με το φωσφατιδικό οξύ θεωρείται ότι εστεροποιούνται διάφορες αλκοόλες, όπως αμινοαλκοόλες ή γλυκερόλες ή ινοσιτόλες, οπότε προκύπτουν αντίστοιχες υπο-τάξεις, όπως κατωτέρω.

1.7.1.1. Γλυκεροφωσφατίδια αμινοαλκοολών

Στην περίπτωση αυτή η φωσφατιδυλο-ρίζα (1) είναι ενωμένη με μία ρίζα αμινοαλκοόλης, η οποία προκύπτει από ένα μόριο αμινοαλκοόλης με απόσπαση ενός -OH από αυτό.

Εάν το R στον τύπο (2) αντιπροσωπεύει H ή αμινοαλκοόλες (βάσεις αζώτου) λαμβάνονται:

R = -H	: φωσφατιδικό οξύ	(PA)
R = -CH ₂ CH(NH ₂)COOH	: φωσφατιδυλο-σερίνη	(PS)
R = -CH ₂ CH ₂ NH ₂	: φωσφατιδυλο-αιθανολαμίνη (κεφαλίνη)	(PE)
R = -CH ₂ CH ₂ NH(CH ₃)	: φωσφατιδυλο-N-μεθυλ-αιθανολαμίνη	(PE-Me)
R = -CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	: φωσφατιδυλο-N-διμεθυλ-αιθανολαμίνη	(PE-diMe)
R = -CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₃	: φωσφατιδυλο-χολίνη (λεκιθίνη)	(PC)

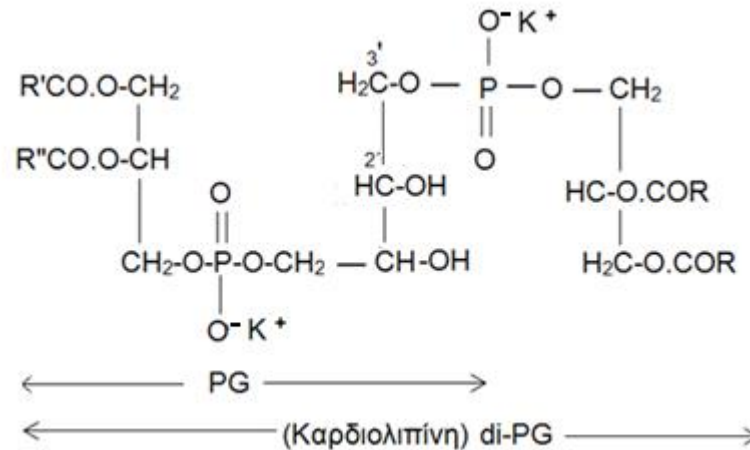
Τα πλέον ενδιαφέροντα μέλη (λεκιθίνη, κεφαλίνη) για τα τρόφιμα εξετάζονται στην παρ. 2.8.

1.7.1.2. Γλυκεροφωσφατίδια γλυκερολών

Στην περίπτωση αυτή η φωσφατιδυλο-ρίζα (1) είναι ενωμένη με μία ρίζα γλυκερόλης, ή με παράγωγά της.

Η ρίζα γλυκερόλης προκύπτει με απόσπαση -OH από ένα μόριο γλυκερόλης. Ενδιαφέροντα μέλη είναι τα παρακάτω.

Η καρδιολιπίνη βρίσκεται στον εγκέφαλο, ενώ τα υπόλοιπα φωσφατίδια βρίσκονται κυρίως στα φυτά με κυριότερα, εκτός από την PC και PE, τα PS και PI.

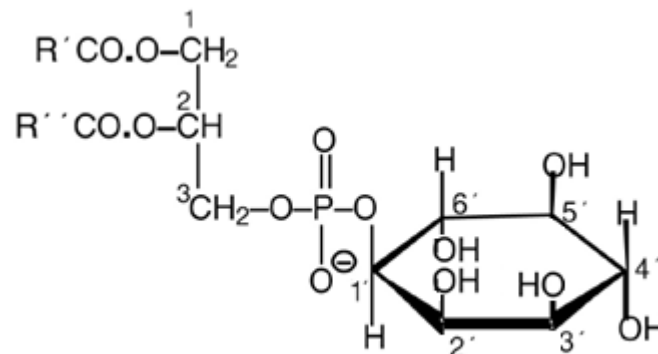


Εάν το R στον τύπο (2) αντιπροσωπεύει πολυαλκοόλες λαμβάνονται :

- R=1'-sn-γλυκερόλη: φωσφατιδυλο-γλυκερόλη (PG) ή
3- sn -φωσφατιδυλο-1'-sn-γλυκερόλη, του τύπου:
- R=1'-(3-αμινοακυλο)-
-sn-γλυκερόλη: φωσφατιδυλο-O-αμινοακυλο-γλυκερόλη (PG-AA)
ή 3-5/τ-φωσφατιδυλο-1'-(3'-O-αμινοακυλο)-sn-
-γλυκερόλη
- R=1'-sn-γλυκερυλο-3'-
φωσφορικό εστέρα: φωσφατιδυλο-γλυκερο-φωσφορικό εστέρα (PGP)
ή 3-sn-φωσφατιδυλο-1'-sn-
-γλυκερυλο-3'- φωσφορικός εστέρας
- R=-3'-(1-φωσφορυλο-δι-
γλυκεριδυλο)-
-sn-γλυ-κερόλη: διφωσφατιδυλο-γλυκερόλη(καρδιολιπίνη)(di-PG)
ή 1',3'-δι-O-(3-sn-φωσφατιδυλο)-sn-γλυκερόλη

1.7.1.3. Γλυκεροφωσφατίδια ινοσιτόλης

Στην περίπτωση αυτή η φωσφατιδυλό-ρίζα (1) είναι ενωμένη με μία ρίζα ινοσιτόλης ή με παράγωγά της. Η ρίζα ινοσιτόλης προκύπτει με απόσπαση -OH από ένα μόριο ινοσιτόλης. Ενδιαφέροντα μέλη είναι:



(3)

Εάν το R στον τύπο (2) (της φωσφατιδυλο-εστερικής μορφής) αντιπροσωπεύει ινοσιτόλες, τότε λαμβάνονται:

R=-sn-1 '-μγιο-ινοσιτόλη : φωσφατιδυλο-ινοσιτόλη(μονο-φωσφο-ινοσιτίδη) (PI)
ή 3-sn-φωσφατιδυλο-sn-1 '-μγιο-ινοσιτόλη, του τύπου (3)

R=-sn-1-μγιο- ινοσιτολο

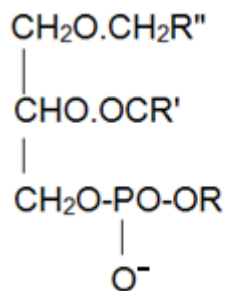
-4' -φωσφορικός εστέρας: φωσφατιδυλο-ινοσιτολο-μονο-φωσφορικός
-εστέρας (διφωσφο-ινοσιτίδη) (DPI)
ή 3-sn-φωσφατιδυλο-5/τ-1 '-μγιο—ινοσιτολο-
-4'-φωσφορικός εστέρας

R=-sn-1 '- μγιο—ινοσιτολο

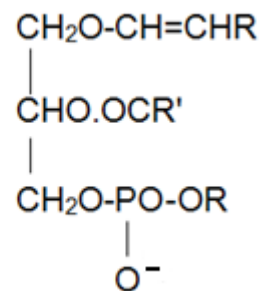
-4', διφωσφορικός εστέρας: φωσφατιδυλο-ινοσιτολο—δι-φωσφορικός-
-εστέρας (τριφωσφο-ινοσιτίδη) (TPI)
ή 3-sn-φωσφατιδυλο-sn-1 '-μγιο-4',5'-
-διφωσφορικός εστέρας

1.7.2. Γλυκεριναιθερικά φωσφολιποειδή

Τα γλυκερινούχα φωσφατιδια εκτός από την παραπάνω γενική μορφή, την διακυλο-εστερική, συναντιώνται και με τις 2 παρακάτω διαφορετικές μορφές: 1^{ov}) την **γλυκεριναιθερική** και 2^{ov}) την **βινυλαιθερική ή πλασμαλογόνα**



Μονοακυλο-μονοαλκυλο
-μορφή (PE, PC γλυκεριναιθέρες)



Μονοακυλο-μονοαλκυλο-1-
-ενυλο-αιθερική μορφή
(πλασμαλογόνα PS, PE, PC)

Ο πλέον χαρακτηριστικός γλυκεριναιθέρας είναι ο παράγοντας ενεργοποίησης αιμοπεταλίων (**PlateletActivatingFactor, PAF**), που είναι μια 2-sn-ακετυλο-γλυκερυλο-αιθερο-φωσφορυλο-χολίνη (Acetyl- glyceryl- ether-phosphoryl- choline, AGEPC), με σημαντικές βιολογικές δράσεις (παρ. 20.4).

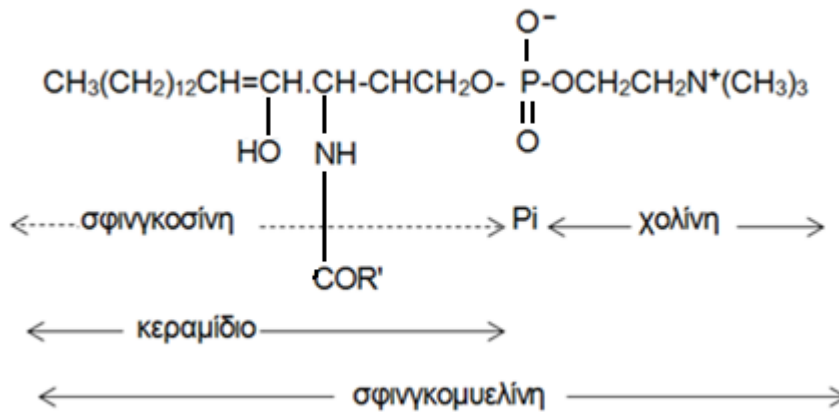
Εάν στα γλυκεροφωσφατιδια είναι εστεροποιημένο μόνο το ένα -OH, ενώ το άλλο -OH είναι ελεύθερο, τότε προκύπτουν οι λεγόμενες **λυσο-μορφές**.

Επίσης είναι γνωστές και η διαιθερική μορφή καθώς και η φωσφο-μορφή η οποία αντί για εστεροποιημένο φωσφορικό οξύ έχει φωσφορώδες οξύ.

1.7.3. Σφιγγοσινούχα φωσφολιποειδή

Τα σφιγγοσινούχα φωσφολιποειδή ή **σφιγγοσυλο-φωσφατίδια** θεωρούνται παράγωγα της αμινο-αλκοόλης **σφιγγοσίνης**. Τα πλέον γνωστά μέλη είναι:

1^{ov}) η **σφιγγομυελίνη**: N-ακυλο-trans-4-σφιγγκένινο-1-φωσφορυλο-χολίνη, του τύπου (4): (R' = συνήθως C₁₆ ή C₁₈).



(4)

Οι N-ακυλο εστέρες της σφιγγοσίνης ονομάζονται **κεραμίδια**, και η σφιγγομυελίνη είναι ένας φωσφορυλο-εστέρας χολίνης ενός κεραμιδιού.

2ον) η διϋδροσφιγγοσίνη: N-ακυλο-σφιγγκενίνη-1-φωσφορυλο-χολίνη ή N-ακυλο-0-ερυθρο-2-αμινο-δεκαοκτανο-1,3-διολη-1-O-φωσφορυλο-χολίνη.

Επίσης έχουν βρεθεί στην φύση και φωσφονο-ανάλογα, όπως :

- η φωσφονο-σφιγγομυελίνη
- η κεραμιδο-σελιατίνη : κεραμιδο-αμινο-αιθυλο-φωσφονικός εστέρας
- ο κεραμιδο-N-μεθυλο-αμινο-αιθυλο-φωσφονικός εστέρας.

Η ανοικοδόμηση των σφιγγοσινούχων φωσφολιποειδών με βάση τη σφιγγοσίνη δίνεται στο Σχήμα 1.5.

1.8. Γλυκολιποειδή

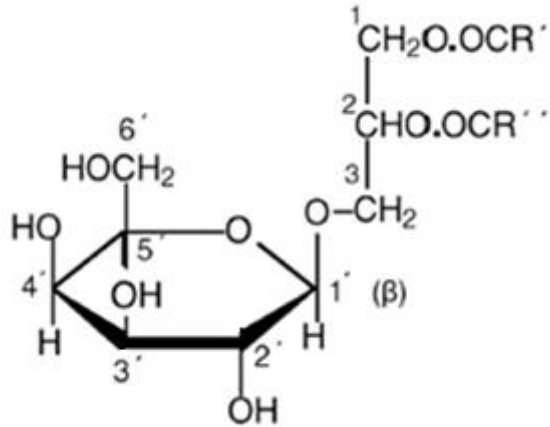
Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται λιποειδικές ενώσεις που είναι ενωμένες αιθερικά και με ένα ή περισσότερα (μονο-σάκχαρα).

Διακρίνονται βασικά σε δύο υπο-κατηγορίες τα γλυκερινούχα και τα σφιγγοσινούχα γλυκολιποειδή, ενώ μια τρίτη υπό κατηγορία περιλαμβάνει διάφορα γλυκο-παράγωγα λιπαρών οξέων, στερολών, κ.ά.

1.8.1. Γλυκερινούχα γλυκολιποειδή

Τα γλυκερο-γλυκολιποειδή είναι μόνο-, δι-ή τρι-σακχαρίτες ενωμένοι με γλυκοζιτικό δεσμό με το υδροξύλιο ενός διγλυκεριδίου με κυριότερα μέλη τα παρακάτω :

- 1^{ov}) το μονογαλακτόζυλο διγλυκερίδιο (MGD) (στα φυτά) : GI-(3→1')-β-D-Gal_p
ή 3-O-γαλακτο-πυρανοζυλο-sn-1,2-διακυλο-γλυκερόλη, του τύπου (5):



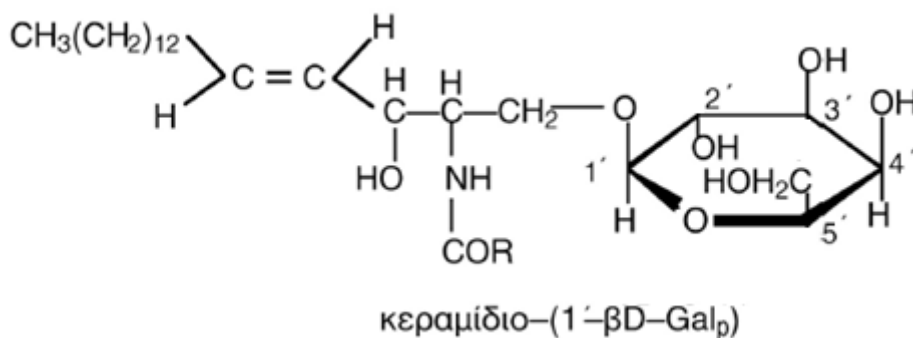
(5)

- 2^{ov}) το διγαλακτοζυλο διγλυκερίδιο (DGD) : GL-(3—1')- β-D-Gal_p-(6' → 1')-α-D-Gal_p
ή 3-O-[α-D-γαλακτοπυρανοζυλο-1 (1' → 6')-O-β-D-γαλακτοπυρανό-ζυλο]- sn-
- 1,2-διακυλο-γλυκερόλη
3^{ov}) το γαλακτοζυλο-γλυκοζυλο-διγλυκερίδιο (στα βακτήρια) :
GI-(3 → 1')-α-D-Gal_p-(2 → 1')-α-D-Gal_p
ή 3-O-[α-D-γαλακτοπυρανοζυλο-(1' → 2')-O-α-D-γλυκοπυρανόζυλο]-sn-1, 2-
- διακυλο-γλυκερόλη.

1.8.2. Σφινγκοσινούχα γλυκολιποειδή

Είναι γλυκοζιτικά παράγωγα κεραμιδιών (N-ακυλο-σφινγκοσίνης) με σάκχαρα κυρίως γαλακτόζη και γλυκόζη, Περιλαμβάνουν τις παρακάτω κυριότερες τάξεις :

- 1^{ov}) τους κερεβροζίτες (εξοζίτες κεραμιδιών)
Π.χ. 1) τους **κερεβροζίτες** του εγκεφάλου (στο μυαλό) :
N-ακυλο-σφινγκοσίνο-1-β-D-γαλακτοπυρανοζίδιο, του τύπου (6) :



(6)

Π.χ. 2) τους κερεβροζίτες των φυτών: N-(α-υδροξυ) ακυλο-φυτοσφινγκοσινο-1-

-O-β-γλυκοπυρανοζίδιο

δηλ. έχουν σύνθεση: υδροξυ-κεραμίδιο-(1'-β-D-Glc_p)

όπως τους πολυεξοζίτες κεραμιδιών

Πχ. 3) κεραμίδιο-β-D-Gal_p-(1'→4')-0-β-D-Glc_p

2^{ov}) τα **σουλφατίδια**(θειικοί εστέρες κερεβροζιτών), (στον εγκέφαλο)

δηλ. έχουν σύνθεση : κεραμίδια - (3-D-Gal_p-3'-SO₃H)

3^{ov}) τους **γανγκλιοζίτες**που είναι σύνθετοι κερεβροζίτες αποτελούμενοι από αλυσίδα σακχάρων γλυκοζιτικά ενωμένων μεταξύ τους και το πρώτο σάκχαρο είναι ενωμένο με κεραμίδια και το δεύτερο με σιαλικό οξύ. Βρίσκονται στον εγκέφαλο, στο γάλα, στα ερυθροκύτταρα κ.ά. και λόγω της ποικιλίας των σακχάρων απαντούν σε διάφορους τύπους (7):

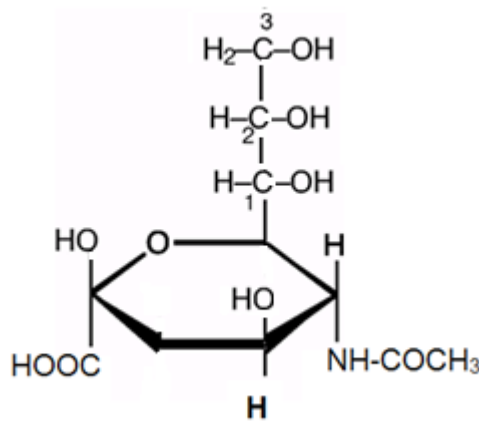
Gal (1 → 3)-Gal N-ακετυλο-(1 → 4)-Gal-(1 → 4)-Glc- (1→ 1')-κεραμίδιο

(2→3)

σιαλικό οξύ

(7)

Πχ. η μητρική ένωση G_{M1} ενός μονο-σιαλο-γανγκλιοζίτη είναι σιαλικό οξύ
Το **σιαλικό οξύ**είναι ένα N-ακετυλο-νευραμινικό οξύ, του τύπου:

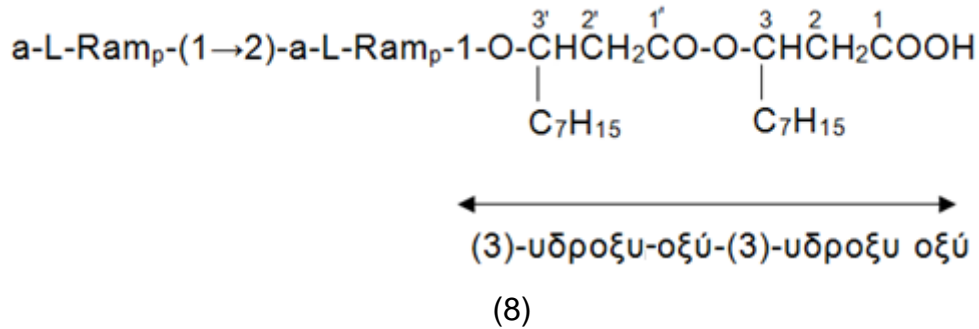


1.8.3. Άλλων τύπων γλυκολιποειδή

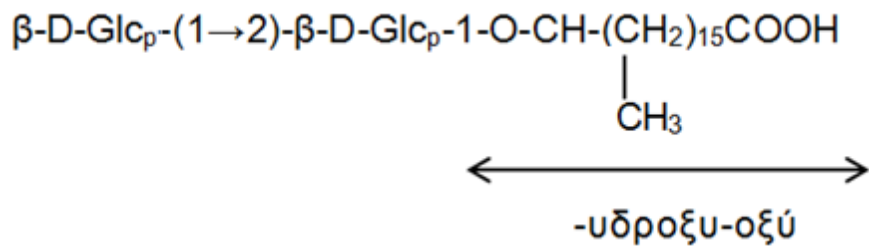
1ον) Σ' αυτά ανήκουν διάφορες τάξεις λιποειδών ενωμένες με σάκχαρα όπως:

- γλυκοζίτες υδροξυ-οξέων, με τα παρακάτω μέλη:

Πχ. 1) τα ραμνολιπίδια του τύπου (8):



Πχ. 2) τα σοφορολιπίδια του τύπου:



2ον) εστέρες των σακχάρων με λιπαρά οξέα, με τα παρακάτω μέλη:

Πχ.1) τριάκυλο-γλυκόζης: η 3,4,6-τριακυλο-β-D-γλυκοκυρανόζη

2) 6', 6' -διακυλο-τρεχαλόζης

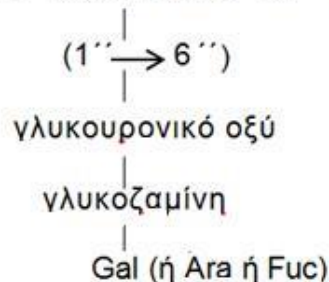
3ον) **γλυκοζίτες στερολών**, στα φυτά, κυρίως χοληστερόλης, σιτοστερόλης και στιγμαστερόλης ενωμένες με γλυκόζη ή με 6'-εστέρες της με παλμιτικό οξύ

Πχ.1) β-D-Glc_p-(1→3)β-στερόλη

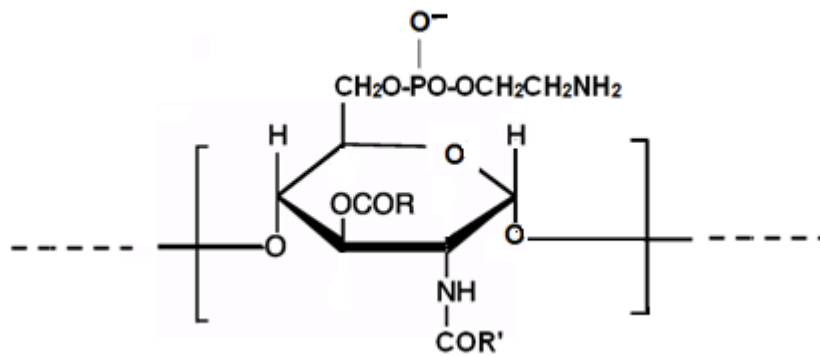
2) παλμιτυλο-(1 →6)-β-D-Glc_p-(1→3)β-στερόλη

4ον) φυτο-γλυκολιποειδή, (στα φυτά): αποτελούνται από σύνθετους ολιγοσακχαρίτες ενωμένους με φωσφορυλο-ινοσιτόλη και N-ακυλο-φυτοσφινγκοσίνη

Πχ. κεραμίδια - P-1' -ινοσιτόλη-2'- O - μαννόζη



5ον) **λιποπολυσακχαρίτες**: είναι υψηλού MB πολυσακχαρίτες ενωμένοι με ένα πολυμερές γλυκολιποειδες που ονομάζεται συμβολικά "λιπίδιο A", με δομικό λίθο του τύπου (9):

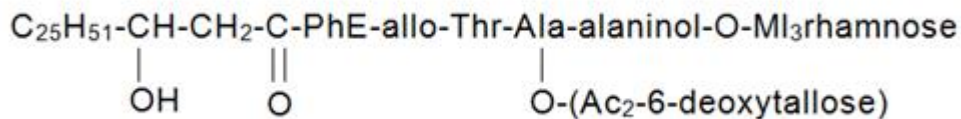


(9)

δηλ. μια Ν-ακυλο-γλυκοζαμίνη, 3'-εστεροποιημένη με λιπαρά οξέα, 6-εστεροποιημένη με φωσφορυλο-αιθανολαμίνη. Βρίσκονται στα κυτταρικά τοιχώματα των κατά Gram-αρνητικών βακτηρίων.

6^{ov}) **πεπτιδολιπίδια** είναι συνήθως γλυκοζιτικά παράγωγα Ν-ακυλο-ολιγοπεπτιδίων και βρίσκονται σε διάφορα βακτήρια.

Π.χ. στα μυκοβακτήρια, του τύπου (10):



(10)

Η ανοικοδόμηση των σφινγκοσινούχων γλυκο-λιποειδών με βάση την σφίνγκοσίνη δίνεται στο Σχήμα 1.5.

1.9. Σχέσεις σφινγκοσινούχων λιποειδών

Στο Σχήμα 1.5 δίνεται ένας **μνημονικός κανόνας** για την σχέση της δομής κεραμιδιού, σφινγκομυελίνης, κερεβροζιτών και σουλφατιδίων με τις μητρικές τους ενώσεις την σφινγκοσίνη (ή/και την φυτοσφινγκοσίνη για τους κερεβροζίτες φυτών ή/και την διϋδροσφινγκοσίνη για τα σουλφατίδια εγκεφάλου).

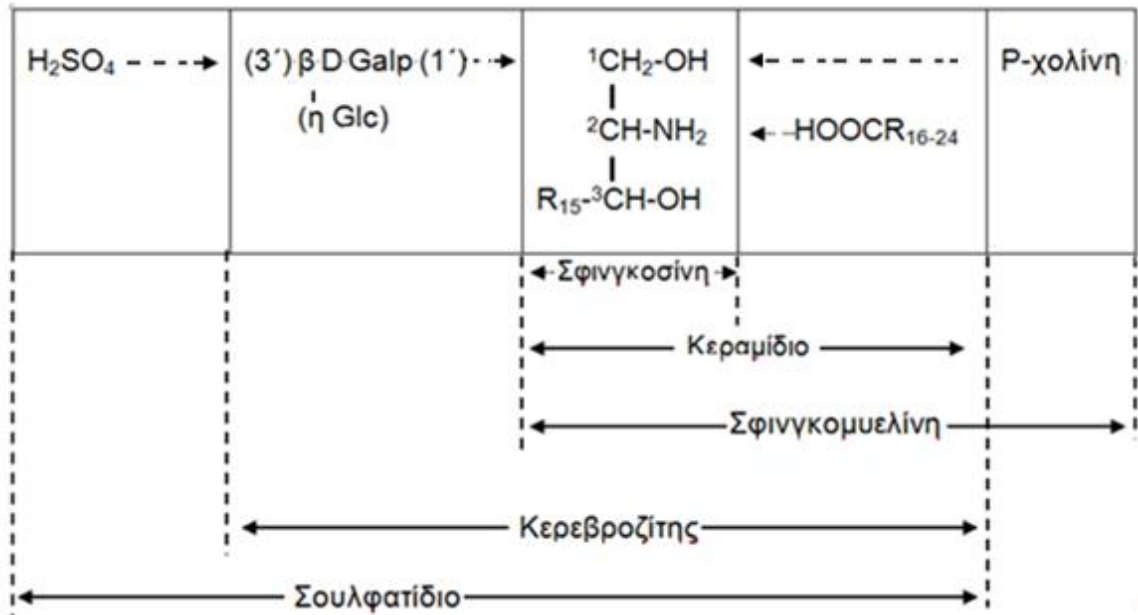
Στο Σχήμα 1.5 το Ρι συμβολίζει τη φωσφορική ρίζα ή δίριζα,

το R₁₅ είναι: $^{-4}\text{CH}=\text{}^5\text{CH}-\text{R}_{13}$

το R₁₆₋₂₄ είναι κεκορεσμένη αλυσίδα

ή α-υδροξυ-κεκορεσμένη αλυσίδα.

Τα διακεκομμένα βέλη συμβολίζουν τον σχηματισμό δεσμού με απόσπαση ΗΟΗ.



Σχήμα 1.5: Ανοικοδόμηση σφινγκο-φωσφολιποειδών και σφινγκο-γλυκολιποειδών από την σφινγκοσίνη.

1.10. Ερωτήσεις επί του 1ου Κεφαλαίου

1. Πως ορίζονται τα λιποειδή ή λιπίδια και ποιος ο βιολογικός τους ρόλος;
2. Με ποιους τρόπους διατάσσονται τα λιπίδια στο νερό;
3. Να σχεδιασθεί η δομή της κυτταρικής μεμβράνης του “ρευστού μωσαϊκού”.
4. Πως ταξινομούνται τα λιποειδή; Πως τα ουδέτερα και πως τα πολικά;
5. Τι είναι οι κηροί, πως διακρίνονται και που συναντώνται;
6. Πως ταξινομούνται οι βιταμίνες A, D και E ; Πως διακρίνονται;
7. Τι είναι η σφινγκοσίνη και η φυτοσφινγκοσίνη ;
8. Πως ταξινομείται η σφινγκομυελίνη, ποια τα δομικά της μόρια; Τι είναι τα κεραμίδια και ποιος ο χημικός της τύπος;
9. Πως ταξινομείται και ποιος ο χημικός τύπος του γλυκολιποειδούς MDG;
10. Τι είναι οι κερεβροζίτες και πως ταξινομούνται;
11. Τι είναι τα σουλφατίδια και πως ταξινομούνται;
12. Τι είναι οι γανγκλιοζίτες και πως ταξινομούνται;
13. Τι είναι οι λιποπολυσακχαρίτες και τι τα πεπτιδολιπίδια;
14. Ποιος είναι ο μνημονικός κανόνας ανοικοδόμησης των σφινγκο- και γλυκολιποειδών από την σφινγκοσίνη;
15. Πως ορίζονται και ποιοί είναι οι γενικοί χημικοί τύποι των μονό-, δι- και τριγλυκεριδίων;
16. Πως ορίζονται και ποιοί είναι οι χημικοί τύποι της κεφαλίνης και της λεκιθίνης;
17. Να γραφούν οι τύποι των δυνατών ισομερών (α) πλασμαλογόνων και (β) λυσο-μορφών της λεκιθίνης

(Απάντηση: Στην 1-ή 2-θέση έχουν (α) βινυλαιθερική αλυσίδα (β) υδροξύλιο).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο

ΚΥΡΙΑ ΛΙΠΟΕΙΔΗ ΣΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ (ΛΙΠΑΡΑ)

2.1. Τα λιπίδια των τροφίμων

Οι λιπαρές ύλες των τροφίμων αναφέρονται συνήθως και ως λιπίδια των τροφίμων. Ο αριθμός τους είναι σχετικά μικρός, όσον αφορά τις διάφορες τάξεις τους, σε σύγκριση με τον αριθμό των τάξεων όλων των λιποειδών που βρίσκονται στη φύση, όμως η ποσοστιαία συμμετοχή τους στα λιποειδή των τροφίμων είναι μεγαλύτερη.

Οι κύριες τάξεις των λιπιδίων που βρίσκονται στα τρόφιμα είναι αυτές των γλυκεριδίων και ειδικότερα των τριγλυκεριδίων, των γλυκερο-φωσφατιδίων και ειδικότερα των αμινοαλκοολών τους, όπως π.χ. η λεκιθίνη και η κεφαλίνη, καθώς και των λιπαρών οξέων που είναι εστεροποιημένα στα γλυκερίδια και στα φωσφατίδια. Άλλες τάξεις είναι αυτές των ισοπρενοειδών (Κεφ 11ο), π.χ. οι στερόλες, και των λιποδιαλυτών βιταμινών (Κεφ 12ο), όπως είναι οι βιταμίνες Α, D, E και Κ.

Ο κύριος ρόλος των λιπιδίων των τροφίμων για τον άνθρωπο είναι ότι διαμέσου της τροφής του καλύπτουν τις ενεργειακές του ανάγκες αλλά έχουν όμως και σημαντικές βιολογικές λειτουργίες.

Στα Κεφάλαια αυτά θα εξετασθούν τα λιπαρά οξέα, τα γλυκερίδια και τα γλυκερο-φωσφατίδια των αμινοαλκοολών με τις διακρίσεις, την ονοματολογία και τα διάφορα σημαίνοντα μέλη τους.

2.2. Μονοκαρβοξυλικά λιπαρά οξέα

Είναι οργανικά οξέα του γενικού τύπου $R-C^{\circ}OH$ με ένα μόνο καρβοξύλιο ($-COOH$) στο άκρο μιας λιπαρής αλυσίδας ατόμων C και τα απλά έχουν ευθεία αλυσίδα, κορεσμένη ή ακόρεστη και βρίσκονται κυρίως εστεροποιημένα στα γλυκερίδια και στα φωσφατίδια των λιπών και ελαίων. Στη φύση και στα λίπη και έλαια βρίσκονται συνήθως με ζυγό αριθμό C.

Τα διάφορα μέλη δίνονται στους Πίνακες 2.1, 2.2 και 2.3 ενώ η ονοματολογία τους στο Σχήμα 2.1.

Τα **λιπαρά οξέα (Fatty Acids, F.A.)** διακρίνονται σε:

- 1ον) **Κορεσμένα λιπαρά οξέα** (Saturated Fatty Acids, **S.F.A.**) στα οποία όλα τα άτομα C της αλυσίδας είναι “κορεσμένα” με H, δηλαδή δεν έχουν κανένα διπλό (ή τριπλό) δεσμό. Π.χ. το στεαρικό οξύ, το παλμιτικό οξύ κλπ.
- 2ον) **Μονοακόρεστα λιπαρά οξέα** (Monounsaturated Fatty Acids, **MUFA**) τα οποία έχουν μόνο εάν διπλό δεσμό στην αλυσίδα των ατόμων C. Π.χ. το ελαϊκό οξύ, το ελαιϊκό οξύ κλπ.
- 3ον) **Πολυακόρεστα λιπαρά οξέα** (Polyunsaturated Fatty Acids, **P.U.F.A.**) τα οποία έχουν περισσότερους από έναν διπλούς δεσμούς. Π.χ. το λινελαϊκό οξύ, το λινολενικό οξύ κλπ.

Τα ανώτερα κορεσμένα και ακόρεστα μονοκαρβονικά οξέα με γραμμική αλυσίδα 12-20 ατόμων άνθρακα είναι υπό την μορφή των τριγλυκεριδίων τους τα κύρια συστατικά των λιπών και των ελαίων και ονομάζονται λιπαρά οξέα.

Πίνακας 2.1. Μονοκαρβοξυλικά λιπαρά οξέα (Κορεσμένα)						
α/α	Συμβολισμός	Ονομασία Εμπειρική	Αγγλική Εμπειρική	Σύμβολο	Σ.Ζ.°C	Κύρια Προέλευση
ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ (SFA)						
1	C (4:0)	Βουτυρικό (οξύ)	Butyric (acid)	Bu	- 4.3	Βούτυρο
2	C (5:0)	Βαλερικό	Valeric	Va	-37.6	Βούτυρο
3	C (6:0)	Καπροϊκό	Caproic	Ca	-1.5	Βούτυρο
4	C (7:0)	Ενανθικό	Enanthic	En		Ως πρότυπο
5	C (8:0)	Καπρυλικό	Caprylic	Cy	16.5	Βούτυρο
6	C (9:0)	Πελαργονικό	Pelargonic	Pe		Ως πρότυπο
7	C (10:0)	Καπρικό	Capric	Cp	31.5	Βούτυρο, Έλαια
8	C (11:0)	Ενδεκυλικό	Undecylic	-		Ως πρότυπο
9	C (12:0)	Λαυρικό	Lauric	La	44.0	Έλαια
10	C (14:0)	Μυριστικό	Myristic	M	58.0	Έλαια
11	C (16:0)	Παλμιτικό	Palmitic	P	63.0	Έλαια, Λίπη
12	C (17:0)	Μαργαρικό	Margaric	Ma		Ως πρότυπο
13	C (18:0)	Στεαρικό (Στεατικό)	Stearic	S	71.8	Έλαια, Λίπη
14	C (20:0)	Αραχιδικό	Arachidic	A	77.0	Αραχιδέλαιο
15	C (22:0)	Βεχενικό	Behenic	Be		Έλαια Φ & Ζ
16	C (24:0)	Λιγνοκηρικό	Ligniceric	Lg		Έλαια, Κήροι
17	C (26:0)	Κεροτικό	Cerotic	-		Κήροι
18	C (28:0)	Μοντανικό	Montanic	-		Κήροι
19	C (30:0)	Μελισσικό	Melissic	-		Κήροι
20	C (32:0)	Λακκεροϊκό	Lacceroic	-		Κήροι

Στα φυσικά λίπη και έλαια επικρατούν τα λιπαρά οξέα με άρτιο αριθμό ατόμων C και τα ακόρεστα είναι cis.

Από τα ανώτερα οξέα τα πλέον κοινά στην σύνθεση των τριγλυκεριδίων των λιπών και των ελαίων είναι το παλμιτικό, το στεατικό, το ελαϊκό και το λινελαϊκό οξύ. Η παρουσία του μη φυσικού ελαϊδικού οξέος (trans) στα φυσικά έλαια υποδηλώνει νόθευση τους με τεχνητά λίπη. Το μονοακόρεστο ελαϊκό οξύ είναι το κύριο συστατικό των τριγλυκεριδίων του ελαιολάδου ενώ τα πολυακόρεστα λινελαϊκό και λινολενικό είναι κύρια συστατικά των τριγλυκεριδίων των σπορέλαιων. Το αραχιδικό οξύ είναι σπάνιο στα έλαια εκτός από το αραχιδέλαιο. Το αραχιδονικό οξύ είναι προϊόν μεταβολισμού του λινολενικού οξέος στον οργανισμό και πρόδρομη ένωση των προσταγλανδινών οι οποίες είναι ενώσεις με σημαντικές φυσιολογικές λειτουργίες. Τα άλατα του παλμιτικού και του στεατικού οξέος με Na ή K συνιστούν τους σκληρούς και τους μαλακούς σάπωνες, αντίστοιχα.

2.3. Ονοματολογία των F.A.

Η **ονοματολογία** τους ακολουθεί τους κανόνες I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry) (Διεθνής Ένωση της Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας) αλλά έχουν και εμπειρικά ονόματα με τα οποία και συνήθως αναφέρονται και τα οποία έχουν υιοθετηθεί και από την I.U.P.A.C.

Πίνακας 2.2. Μονοκαρβοξυλικά λιπαρά οξέα (Μονοακόρεστα)						
α/α	Συμβολισμός	Ονομασία Εμπειρική	Αγγλική Εμπειρική	Σύμβολο	Σ.Ζ. °C	Κύρια Προέλευση
ΜΟΝΟΑΚΟΡΕΣΤΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ (MUFA)						
1	C (4:0)Δ ^{2t}	Κροτονικό	Crotonic	-		Croton oil
2	C (10:0)Δ ^{9c}	Καπρινελαϊκό	Caprinoleic	Co		Έλαια (ίχνη)
3	C (11:0)Δ ^{10c}	Ενδεκυλενικό	Undecylenic	-		
4	C (12:0)Δ ^{5c}	-	Denticific	-		Βακτήρια
5	C (12:0)Δ ^{9c}	Λαυρελαϊκό	Lauroleic	Lo	16.3	Έλαια
6	C (14:0)Δ ^{5c}	-	Physeteric	-		Βακτήρια
7	C (11:0)Δ ^{9c}	Μυριστελαϊκό	Myristoleic	Mo		Βακτήρια, Φυτά
8	C (16:0)Δ ^{9c}	Παλμιτολεϊκό	Palmitoleic	Po		Βακτήρια, Φυτά
9	C (16:0)Δ ^{6c}	Πετροσελενικό	Petroselenic	Ps		
10	C (18:0)Δ^{9c}	Ελαϊκό	Oleic	O	16.3	Ελαιόλαδο
11	C (18:0)Δ ^{9t}	Ελαϊδικό	Elaidic	E		Έλαια Φ
12	C (18:0)Δ ^{11c}	Βακκενικό	Vaccenic	Vc		Βακτήρια
13	C (20:0)Δ ^{9c}	Γαδολεϊκό	Gadoleic	Ga		
14	C (22:0)Δ ^{13c}	Ερουκικό	Erucic	Er		Ελαιοκράμβη
15	C (22:0)Δ ^{13t}	Βρασιδικό	Brassidic	-		
16	C (24:0)Δ ^{15c}	Νερβονικό	Nervonic	Ne		Έλαια Ζ

2.3.1. Γραφή των χημικών τύπων

Η **γραφή** τους μπορεί να είναι πλήρης, συνοπτική ή συμβολική, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1. Στη συμβολική γραφή ισχύουν οι κανόνες (όπως και για όλες τις οργανικές ενώσεις) ότι μόνο τα C και τα άτομα H που είναι συνδεδεμένα μαζί του μπορούν να παραλειφθούν και απομένουν γραφικά μόνο οι δεσμοί οι οποίοι πρέπει να σχηματίζουν γωνίες μεταξύ τους.

Στην κορυφή κάθε γωνίας (ή στα άκρα της αλυσίδας ατόμων C) θεωρείται ότι υπάρχει άτομο C μαζί με τόσα άτομα H όσο είναι και οι διαθέσιμοι δεσμοί (“σθένη”) του ατόμου C.

2.3.2. Αρίθμηση

Η αρίθμηση ξεκινάει από το 1 στο άτομο C της χαρακτηριστικής ομάδας (δηλ. το –COOH) και τελειώνει στο τελευταίο άτομο C της ευθείας αλυσίδας.

Η **ειδική διεθνής αρίθμηση**, Σχήμα 2.1, με ελληνικά μικρά γράμματα ξεκινάει από το α στο **δεύτερο άτομο C** μετά τη χαρακτηριστική ομάδα. Χρησιμοποιούνται συνήθως τα α,β και γ για τα C₂, C₃ και C₄ αντίστοιχα. Για τα τελευταία άτομα χρησιμοποιείται η **ωμέγα αρίθμηση** (omega numbering) κατά την οποία το τελευταίο άτομο C είναι το ω (omega) ανεξαρτήτως του μήκους της αλυσίδας. Δηλαδή σε αλυσίδα 18 ατόμων το ω είναι το 18^ο ενώ σε αλυσίδα με 16 C το ω

είναι το 16^ο κλπ. Το προτελευταίο άτομο C είναι το ω-1 (ωμέγα μείον ένα), το προ-προτελευταίο το ω-2 (ωμέγα μείον δύο) κλπ.

Πίνακας 2.3. Μονοκαρβοξυλικά λιπαρά οξέα (Πολυακόρεστα)						
α/α	Συμβολισμός	Ονομασία Εμπειρική	Αγγλική Εμπειρική	Σύμβολο	Σ.Ζ. °C	Κύρια Προέλευση
ΠΟΛΥΑΚΟΡΕΣΤΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ (PUFA)- ΔΙΕΝΟΪΚΑ						
1	C(6:2)Δ ^{2,4}	Σορβικό	Sorbic	Sr		
2	C(18:2)Δ^{9,12}c,c	Λινολεϊκό	Linoleic	L	-5.0	Σπορέλαια
3	C(18:2) Δ ^{6,9} c,c	(cis,cis-6,9-c-octadecanoic)				
4	C(20:2) Δ ^{11,14} c,c	(cis,cis-11,14-eicosadienoic)				
ΠΟΛΥΑΚΟΡΕΣΤΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ (PUFA)- ΤΡΙΕΝΟΪΚΑ						
5	C(18:3) Δ^{9,12,15}c,c,c	α-Λινολενικό	α-Linolenic	Ln	-11.3	Σπορέλαια
6	C(18:3) Δ ^{6,9,12} c,c,c	γ-Λινολενικό	γ-Linolenic	G		Έλαια
7	C(18:3) Δ ^{9,11,15} c,t,t	Ελεοστεαρικό	Eleostearic	Eo		Έλαια
8	C (20:3) Δ ^{8,11,14} c,c,c	all cis-8,11,14-eicosatrienoic		-		
ΠΟΛΥΑΚΟΡΕΣΤΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ (PUFA)- ΠΟΛΥΕΝΟΪΚΑ						
9	C(18:8)	Κλουπαδονικό	Cloupadonic			Ιχθυέλαια
10	C (20:4) Δ ^{5,8,11,14} all cis	Αραχιδονικό	Arachidonic	An	-49.5	Αραχιδέλαιο
11	C (20:5) Δ ^{5,8,11,14,17} all cis	all cis -8,11,14,17- -eicosapentaenoic		EPA		
12	C (22:6) Δ ^{4,7,10,13,16,19} all cis	all cis-4,7,10,13,16,19- -Docosahexaenoic		DHA		

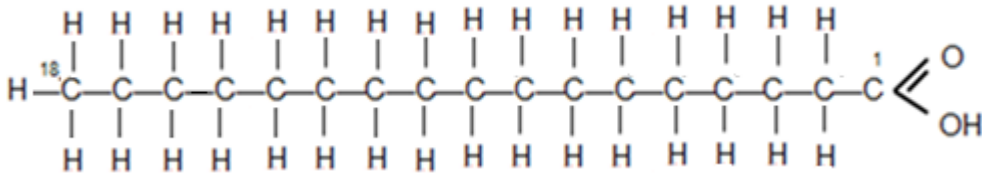
2.3.3. Συμβολισμοί

Στους συμβολισμούς C(18:1) Δ⁹cis, C(18:1) Δ⁹trans, C(18:3) Δ^{9,12,15}c,c,c κλπ, Σχήμα 2.1 το σύμβολο C συμβολίζει την ευθεία αλυσίδα ατόμων C και οι αριθμοί μέσα στην παρένθεση, ο μεν πρώτος τον συνολικό αριθμό ατόμων C της αλυσίδας (π.χ. 18) και ο δεύτερος τον συνολικό αριθμό των διπλών δεσμών της αλυσίδας. Το Δ συμβολίζει τους διπλούς δεσμούς και οι εκθέτες του Δ τη θέση στα άτομα C που βρίσκονται οι διπλοί δεσμοί. Τα σύμβολα cis (ή c) και trans (ή t) υποδηλώνουν την αντίστοιχη ισομέρεια των διπλών δεσμών. Στο γραφικό συμβολισμό χρησιμοποιούνται γράμματα από τις ονομασίες στα αγγλικά π.χ. Ln για το λινολενικό οξύ κλπ. (Πίνακες 2.1, 2.2., 2.3).

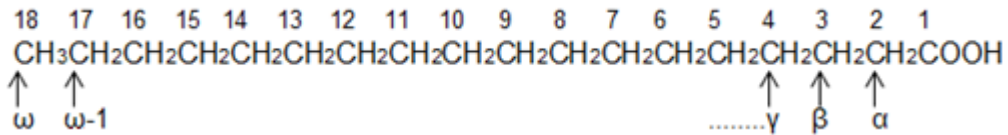
2.3.4. Ισομέρειες cis-trans

Η **ισομέρεια cis-trans**, (Σχήματα 2.2, 2.3 και 2.4) καθορίζεται από την τοποθέτηση όμοιων υποκατάστατων (π.χ. των ατόμων H) ως προς το επίπεδο (τη θέση) του διπλού δεσμού. Εάν βρίσκονται προς την ίδια θέση ως προς το διπλό δεσμό τότε είναι cis ενώ εάν βρίσκονται σε αντίθετες θέσεις είναι trans. Η ισομέρεια cis γίνεται εμφανής γιατί στην εγγραφή του συμβολικού τύπου παριστάνεται με “τραπεζάκι” ενώ η trans παραμένει ως “γωνία”.

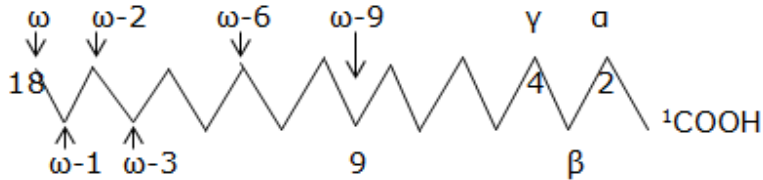
Π.χ.(1)



Πλήρης συντακτική μορφή

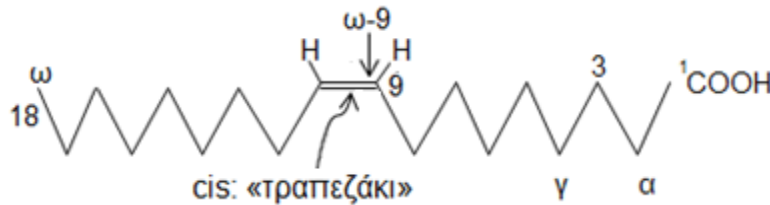


Συνοπτική συντακτική γραφή



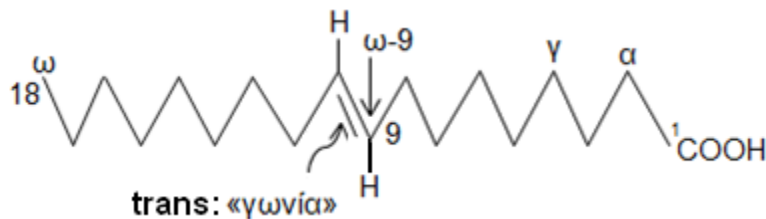
Συμβολική γραφή

Όνομασία I.U.P.A.C.: εκαοκτ-αν-(ο)ικο οξύ (octadecanoic acid)
 Όνομασία εμπειρική: Στεαρικό οξύ (ή στεατικό οξύ) (Stearic acid)
 Συμβολισμοί: Χημικός: C (18:0), Γραφικός: S
 Π.χ. 2)

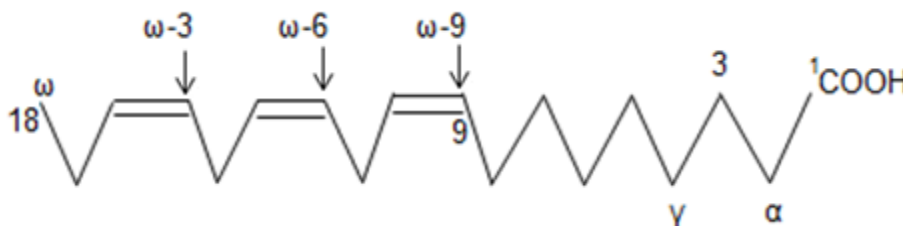


Όνομασία IUPAC: Δεκαοκτα-9-εν-(cis)-(ο)ικο οξύ-1 (cis-9-Octadecenoic acid)
 Όνομασία εμπειρική: Ελαϊκό οξύ (Oleic acid)
 Συμβολισμός: Χημικός: C(18:1) Δ⁹cis Γραφικός: O

Σχήμα 2.2 Διπλός δεσμός cis ακορέστων λιπαρών οξέων.



Όνομασία IUPAC: Δεκαοκτα-9-εν-(trans)-(ο)ικο οξύ-1 (trans-9-Octadecenoic acid)
 Όνομασία εμπειρική: Ελαϊδικό οξύ (Elaidic acid)
 Συμβολισμός: Χημικός: C(18:1) Δ⁹trans Γραφικός: E
Σχήμα 2.3. Διπλός δεσμός trans ακορέστων λιπαρών οξέων



Όνομασία IUPAC: Δεκαοκτα-9,12,15-εν-(c,c,c)τριεν-(ο)ικοοξύ(all cis-9,12,15-Octadecatrienoic acid)

Όνομασία εμπειρική: α-Λινολενικό οξύ (α-Linolenic acid)

Συμβολισμός: Χημικός: C(18:1) Δ^{9,12,15}c,c,c Γραφικός: Ln

Σχήμα 2.4: Παράδειγμα γραφής, αριθμησης, ονοματολογίας και συμβολισμών των λιπαρών οξέων (λινολενικό οξύ)

2.4. Απαραίτητα λιπαρά οξέα

Το λινολεϊκό οξύ και τα α- και γ- λινολενικά οξέα είναι απαραίτητα **λιπαρά οξέα** για τους ζωικούς οργανισμούς επειδή δε μπορούν να τα βιοσυνθέσουν από άλλα απλούστερα και πρέπει να τα λάβουν αυτούσια με την τροφή. Γενικά οι ζωικοί οργανισμοί δεν μπορούν να συνθέσουν λιπαρά οξέα με διπλό δεσμό μετά τον C9, ενώ τα φυτά μπορούν. Το αραχιδονικό οξύ θεωρείται σαν έμμεσα απαραίτητο γιατί μπορεί να βιοσυντεθεί από το λινολενικό οξύ.

2.5. Ονοματολογία ριζών οργανικών ενώσεων

Εάν από ένα άτομο C μια οργανικής ένωσης αφαιρεθεί απ' ευθείας ένα άτομο H π.χ. από έναν υδρογονάνθρακα RH ή κάποια άλλη ομάδα π.χ. υδροξύλιο (-OH), από μία αλκοόλη RO που απομένει (-R) έχει την χαρακτηριστική κατάληξη π.χ. **-υλιο** εφόσον η ρίζα που απομένει είναι αμιγώς υδρογονάνθρακας. Εάν η ρίζα αυτή χρησιμοποιηθεί ως υποκαταστάτης σε κάποια άλλη ένωση έχει τη χαρακτηριστική κατάληξη **-υλο**. Στην ονοματολογία στα αγγλικά οι ρίζες έχουν την ίδια κατάληξη και ως υποκαταστάτες π.χ. **-yl** κλπ. Η κατάληξη διαφοροποιείται ανάλογα με το χημικό τύπο της ρίζας που απομένει (βλ. οργ. οξέα).

Μερικές χαρακτηριστικές ρίζες και οι ονομασίες τους δίνονται στον του Πίνακα 2.4, ενώ μερικά παραδείγματα για τη χρήση τους στην ονοματολογία διαφόρων ενώσεων είναι τα ακόλουθα:

1^{ον}) Στους υδρογονάνθρακες του γενικού τύπου RH

Ακολουθούν τους παραπάνω κανόνες:

Π.χ. 1) Ar-NHR ⇒ αρυλο-αμίδιο (aryl-amide) (ArH=αρύλιο, PhH= φαινύλιο)

Π.χ. 2) Ph-CH₃ ή PhMe ⇒ φαινυλο-μεθάνιο (phenyl-methane)

Π.χ. 3) C₁₅H₃₁-Ph ⇒ δεκαεξ-**υλο**-φαινύλιο

2^{ον}) Στα οργανικά οξέα του γενικού τύπου RCOOH (βλ. Πιν. 2.4)

Εάν από ένα οργανικό οξύ RCOOH αφαιρεθεί ένα $-\text{OH}$ τότε η ρίζα που απομένει ($\text{RCO}-$) έχει κατάληξη **-οϋλο** ενώ ως υποκαταστάτης γίνεται **-οϋλιο**. Στα αγγλικά οι καταλήξεις είναι ίδιες **-oyl**.

Π.χ. 1) $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{CO-NHP} \Rightarrow$ δεκαεξ-**οϋλο**-αμίδιο ή παλμιτο**οϋλο**-αμίδιο
 Π.χ. 2) $\text{RNH}\cdot\text{COCH}_3$ ή $\text{RNH}\cdot\text{COMe}$ ή $\text{RNH}\cdot\text{AC} \Rightarrow$ ακέτυλο-αμίδιο (acetylamide)
 Π.χ. 3) $\text{RNH}\cdot\text{COR}$ ή $\text{RNH}\cdot\text{Acyl} \Rightarrow$ ακυλο-αμίδιο (acyl•amide)

3^{ov}) Στους αιθέρες του γενικού τύπου ROR

Οι αιθέρες ονομάζονται με τις δύο συστατικές ενώσεις R ως υποκαταστάτες και με την κατάληξη **-αιθερας**.

Στους αιθέρες της γλυκερόλης προτιμάται η ονομασία του RH ως υποκαταστάτη (-υλο) αλλά με το πρόθεμα -οξο \Rightarrow O

Π.χ. $\overset{1}{\text{C}_{15}\text{H}_{32}}-\overset{2}{\text{O}}-\overset{3}{\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})}$ (δεκαεξ-**υλο** αλκοόλη)
 \Rightarrow 1-O-δεκαεξ**υλο** - γλυκερόλη (1-O-hexadecyl-glycerol)
 ή 1-O-παλμιτυλο - γλυκερόλη (1-O-palmityl-Gl)

4^{ov}) Στους εστέρες του γενικού τύπου $\text{RCO}\cdot\text{OR}$

Στη γραφή του χημικού τύπου των εστέρων προηγείται το οργανικό οξύ.

Π.χ. $\text{CH}_3\text{COOH}+\text{HOCH}_2\text{CH}_3 \Rightarrow \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ ή $\text{MeCO}\cdot\text{OEt}$ ή $\text{Ac}\cdot\text{OEt}$
 Οξικός-αιθυλ-εστέρας (ethyl-acetate)

Στην ελληνική ονομασία προηγείται η ονομασία του οξέος και ακολουθεί η ρίζα της αλκοόλης και τέλος η κατάληξη-εστερας.

Στην αγγλική ονομασία προηγείται η ρίζα της αλκοόλης και ακολουθεί το όνομα του οξέος με την κατάληξη **-ate**, που είναι η χαρακτηριστική των εστέρων, χωρίς τη λέξη ester.

Π.χ. $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{COOH}+\text{HOC}_{17}\text{H}_{36} \Rightarrow \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}\cdot\text{OC}_{17}\text{H}_{35}+\text{H}_2\text{O}$
 \Rightarrow δεκαεξ-ικός -δεκαοκτ-**υλο**-εστέρας (hexadecyl-oktano-**ate**)
 ή παλμιτικός -στεα**υλο**-εστέρας (palmityl-stearate).

Στους εστέρες των πολυολών, π.χ. της γλυκερόλης, χρησιμοποιούνται τα οργανικά οξέα ως υποκαταστάτες με την κατάληξη **-ούλο (oyl)** και στην ελληνική και στην αγγλική γραφή και ονοματολογία.

Π.χ. $\overset{1}{\text{C}_{15}\text{H}_{31}}\text{COOH}+\text{HOCH}_2\overset{2}{\text{CH}_2}\overset{3}{\text{CH}_2}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH}) \Rightarrow \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}\cdot\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$
 δεκαεξ-**οϋλο**- γλυκερόλη (hexadec-**oyl**-glycerol)
 ή παλμιτο**οϋλο** - γλυκερόλη (palmito**yl**-glycerol)

Πίνακας 2.4. Παραδείγματα ονοματολογίας οργανικών ενώσεων

α/α	Ένωση	Τύπος	Αφαίρεση	Ρίζα	Σύμβολο	Ονομασία Ρίζας	Ονομασία ως υποκαταστάτης
1	Φαινύλια Phenyls	PhH	-H	Ph -	Ph-	φαινυλιο phenyl	φαινυλο- phenyl-
2	Αρύλια Aryls	ArH	-H	Ar -	Ar-	αρυλιο aryl	αρυλο- aryl-
3	Αλειφατική Alifatic	RH	-H	R -	R-	αλκυλιο alcy	αλκυλο- alcy-
4	Μεθάνιο Methane	CH ₄ MeH	-H	CH ₃ -	Me-	μεθυλιο methyl	μέθυλ- methyl-
5	Αιθάνιο Ethane	CH ₃ CH ₃ EtH	-H	C ₂ H ₅ -	Et-	αιθύλιο ethyl	αίθυλο- ethyl-
6	Δεκαεξάνιο hexadecane	R ₁₆ H	-H	C ₁₆ H ₃₃ -	R ₁₆ -	δεκαεξύλιο hexadecyl	δεκαέκυλο- hexadecyl-
7	Δεκαεξανόλη hexadecanol	R ₁₆ OH	-OH	C ₁₆ H ₃₃ -	R ₁₆ -	δεκαεξυλιο hexadec-yl	δεκαέκυλο- hexadec-yl-
8	Οργ-οξύ* γεν. τύπου	RC-OH O	-H	RCO -	RCO-	ακύλιο acyl	ακυλο- acyl-
9	Μυρμηκικό οξύ* formic acid	HC-OH O	-OH	HCO-	HCO-	φορμύλιο formyl	φόρμυλο- formyl-
10	Οξικό οξύ* acetic acid	CH ₃ C-OH O	-OH	CH ₃ CO-	Ac- MeCO-	ακετ-υλιο acetyl	ακετυλο- acetyl-
11	Δεκαεξανικό οξύ hexadecanoic acid	R ₁₅ C-OH O	-OH	R ₁₅ CO-	R ₁₅ CO-	δεκαεξαν- ούλιο hexadecane- oyl	δεκαεξαν-ούλο hexadecane- oyl-
12	Παλμιτικό οξύ palmitic acid	R ₁₅ C-OH O	-OH	R ₁₅ CO-	R ₁₅ CO-	παλμιτούλιο palmitoyl	παλμιτούλο palmitoyl-

* ακολουθούν τις καταλήξεις των R- των RH και όχι των λιπαρών οξέων

Τα -OH που αφαιρούνται από τα οξέα για να προκύψουν οι αντίστοιχες ρίζες, είναι απ' ευθείας συνδεδεμένα με το κεντρικό άτομο **N,S,P**.

2.6. Ονοματολογία ριζών ανόργανων οξέων

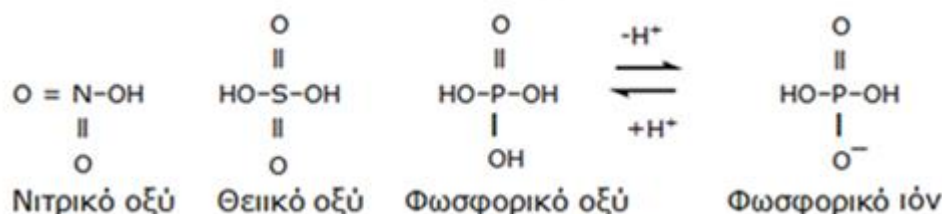
Τα πλέον χρησιμοποιούμενα ανόργανα οξέα είναι το νιτρικό οξύ, το θειικό οξύ και το φωσφορικό οξύ του Σχήματος 2.5 και οι ρίζες τους δίνονται στον Πίνακα 2.5. Μερικά παραδείγματα είναι τα ακόλουθα:

Π.χ. 1) Ph-NO₂ ⇒ νιτρο-φαινύλιο (nitro-phenyl) CH₃-NO₂ ή MeNO₂ ⇒ νιτρο-μεθάνιο (nitro-methane)

Π.χ. 2) H₂NCH₂CH₂-SO₃H ⇒ σουλφόνυλο -αιθυλ-αμίνη (ταυρίνη) (sulfonyl-ethyl-amine)

Π.χ. 3) H₂NCH₂CH₂-OP(OH)₂ ⇒ φωσφορυλο-αιθυλ-αμίνη (phosphoryl-ethyl-amine)

Πίνακας 2.5. Παραδείγματα ονοματολογίας ανόργανων οξέων							
α/α	Ένωση	Τύπος	Αφαί- ρηση	Ρίζα	Σύμ- βολο	Ονομασία Ρίζας	Ονομασία ως Υποκαταστάτης
1.	Νιτρικό οξύ Nitric acid	HNO ₃ O ₂ N(OH)	-OH	O ₂ N ⁻	N	νιτρο-ομάδα nitro-group	νιτρο- nitro-
2.	Θειικό οξύ Sulfuric acid	H ₂ SO ₄ (HO)SO ₂ (OH)	-OH	HSO ₃ (HO)SO ₂	S	σουλφονύλιο sulfonyl	σουλφονυλο- sulfonyl-
3.	Φωσφορικό οξύ Phosphoric acid	H ₃ PO ₄ (HO) ₂ PO(OH)	-OH	HPO ₃ ⁻ (HO) ₂ PO ⁻	P	φωσφορύλιο phosphoryl	φωσφορυλο- phosphoryl-
4.	Φωσφορικό ίόν Phosphoric ion	H ₂ PO ₄ ⁻ (HO) ₂ PO(O) ⁻	-OH	HPO ₃ ⁻ (HO)PO(O) ⁻	Pi	φωσφορ- -ύλιο ιόν phosphoryl-ion	φωσφορυλο phosphoryl-ion
5.	Φωσφατιδικό οξύ	1 [FA 2 [FA 3 [Pi	-H	1,2-DG-3-Pi-	-	φωσφατ- -ιδύλιο	φωσφατ- ιδυλο- Phosphat- idyl-



Σχήμα 2.5: Συντακτικοί τύποι ανόργανων οξέων

Σε διαλύματα το αρνητικό φορτίο του ιόντος Pi εξουδετερώνεται συνήθως από θετικά ιόντα K⁺ ή Na⁺.

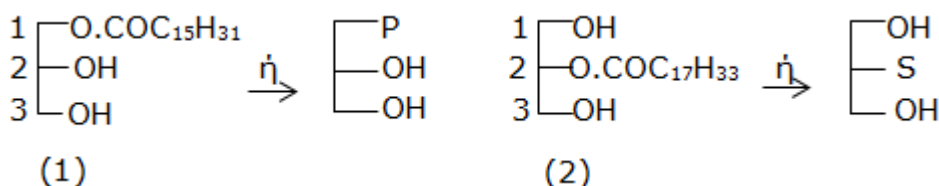
2.7. Ονοματολογία των γλυκεριδίων

Οι ισομέρειες και οι δόκιμοι τύποι των γλυκεριδίων αναφέρθηκαν στην παρ. 1.6.2.

Τα γλυκερίδια είναι κύρια τροφή του ανθρώπου ως κύριο συστατικό των λιπών και ελαίων (>95%) ενώ τα μονο- και δε- γλυκερίδια χρησιμεύουν και ως γαλακτωματοποιητές στην παρασκευή τροφίμων.

Τα **γλυκερίδια** (glycerides) ονομάζονται ως υποκατεστημένες γλυκερόλες (glycerols, GI) με τα λιπαρά οξέα ως υποκαταστάτες με την κατάληξη **-ούλο** - (oyls) και στην ελληνική και στην αγγλική ονοματολογία (βλ. παρ.2.3)

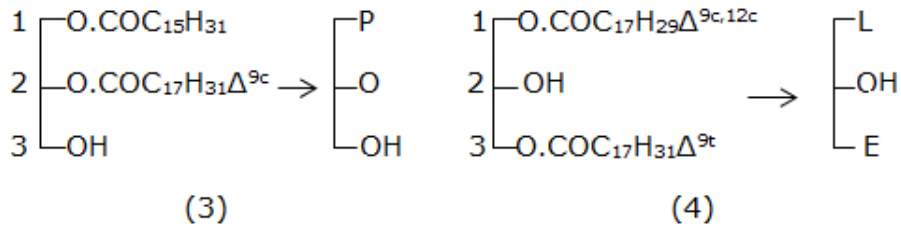
^{1ov} **Μονογλυκερίδια** (monoglycerides) ή μονο-ακυλο-γλυκερόλες (MG) (mono-acyl-glyceroles, MG) με τα παρακάτω παραδείγματα:



(1) 1-δεκαεξαν-ούλο-γλυκερόλη (1-hexadecan-oylglycerol) ή P(OH)(OH)
ή 1-παλμιτουύλο-γλυκερόλη (1-palmitoylglycerol) ή 1-P-GI

(2) 2-δεκαοκτ-αν-αϋλο-γλυκερόλη (2-oktadec-an-oylglycerol) ή (HO)S(OH)
ή 2-στεαροϋλο-γλυκερόλη (2-stear-oylglycerol) ή 2-S-GI

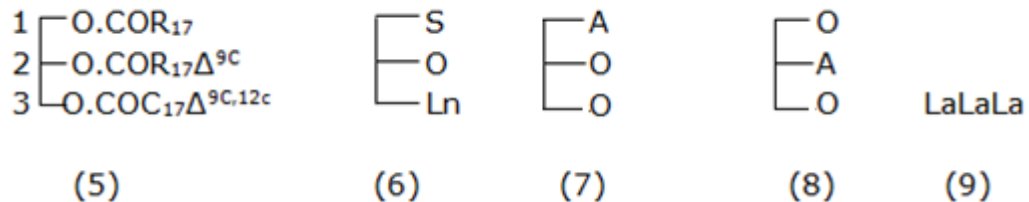
2^{ov}) **Διγλυκερίδια** (diglycerides) ή δι-ακυλο-γλυκερόλες (DG)
(di-acylo-glyceroles, DG), με τα παρακάτω παραδείγματα:



(3) 1-(δεκαεξαν-οϋλο-2-(δεκαοκτ-9c-εν-οϋλο)-γλυκερόλη ή PS(OH)
ή 1-(hexadecane-oyl-2-(octadec-9c-enoyl)-glycerol) ή 1-P,2-O,-GI ή L(OH)E

(4) 1-(δεκαοκτα-9c, 12c-διεν-οϋλο) – 3(δεκαοκτα-9t-εν-οϋλο)-γλυκερόλη
ή 1- λινελα-οϋλο-3-ελαϊδ-οϋλο-γλυκερόλη ή 1-L, 3-E-GI

3^{ov}) **Τριγλυκερίδια** (triglycerides) ή τριακυλο-γλυκερόλες (TG_r) με τα παρακάτω παραδείγματα:



(5) 1-παλμιτοϋλο-2-ελα-οϋλο-3-λινελα-οϋλο-γλυκερόλη ή POL
ή 1-palmitoyl-2-oleoyl-3-linela-oyl-glycerol) ή 1-P,2-O,3-L-GI

(6) 1-στεαροϋλο-2-ελα-οϋλο-3-λινολεκοϋλο-γλυκερόλη ή SOL_n
ή 1stearoyl-2-oleoyl-3-linolenoyl-glycerol) ή 1-S-2-O-3-Ln-GI

(7) 1-αραχιδ-οϋλο-2,3-δι-ελα-οϋλο-γλυκρόλη ή AOO
ή 1-arachid-oyl-2,3-di-ele-oyl-glycerol) ή AOO

(8) 1,3-δι-ελα-ουλο-2-αραχιδ-οϋλο-γλυκερόλη ή OAO
ή 1,3-di-ole-oyl-2-arachidoyl-glycerol

(9) τρι-λαυρ-οϋλο-γλυκερόλη (tri-layr-oyl-GI) triLa-GI

2.8. Εμπορικές ονομασίες γλυκεριδίων

Τα γλυκερίδια στο εμπόριο φέρονται με ιδιαίτερες ονομασίες αλλά με κύριο χαρακτηριστικό την κατάληξη **(-ινη) (-in)**. Μερικές ονομασίες των πλέον εμπορικών γλυκεριδίων όπως αυτά του στεαρικού (στεατικού) οξέος είναι τα ακόλουθα:

Π.χ. 1) Μονο-στεαρίνη (mono-stearin) για το S(OH)(OH)

2) Δι-στεαρίνη (di-stearin) για το SS(OH)

3) Τρι-στεαρίνη (tri-stearin) για το SSS

Τα γλυκερίδια αυτά χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τροφίμων αλλά και για άλλες χρήσεις π.χ. στη βιομηχανία καλλυντικών.

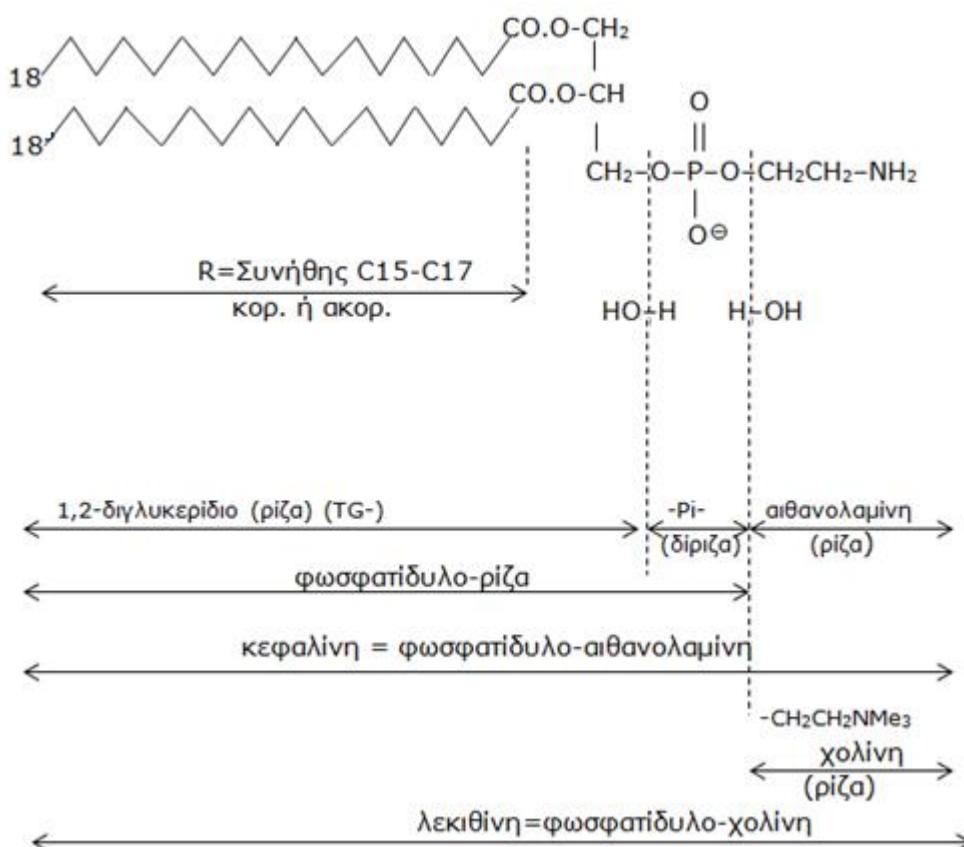
Η ονοματολογία αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί θεωρητικά και για την ονομασία και άλλων γλυκεριδίων.

Π.χ. 1) τρι-ολεΐνη (tri-olein) για το OOO

2) 1-ολεΐνη-2-παλμιτίνη-3-στεαρίνη για το OPS, κλπ.

2.9. Ονοματολογία φωσφατιδίων

Οι δομικοί τύποι και τα διάφορα ενδιαφέροντα μέλη αναφέρθηκαν στην παρ.1.7. Για την ονοματολογία τους χρησιμοποιούνται οι τύποι (1) και (2) της παρ.1.7.1 και η φωσφατίδυλο-ρίζα χρησιμοποιείται ως υποκαταστάτης. Η φωσφατίδυλο-ρίζα είναι μία ρίζα ενός 3-φωσφορυλο-1,2-διγλυκεριδίου.



Σχήμα 2.6: Ανοικοδόμηση μορίων κεφαλίνης και λεκιθίνης

Τα πλέον ενδιαφέροντα μέλη για τα τρόφιμα είναι οι αμινοαλκοόλες, κεφαλίνη και λεκιθίνη, των οποίων οι πλήρεις χημικοί τύποι δίνονται στο Σχήμα 2.6.

Η κεφαλίνη είναι φωσφατιδυλο-παράγωγο της αιθανολαμίνης ($\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$) και η λεκιθίνη φωσφατιδυλο-παράγωγο της Νι-τρι-Με-αιθανολαμίνης (ή χολίνης) ($\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NMe}_3^+$). Η σύνδεση των DG και Ρί καθώς και των Ρί και αμινοαλκοολών γίνεται με στεροποίηση υπό απόσπαση HOH , αντιστοίχως.

2.10. Ετεροάτομα και κυκλικές ενώσεις

Τα ετεροάτομα π.χ. N, O, S κ.ά. (δηλαδή όσα δεν είναι C ή H) παρεμβάλλονται στην ανθρακική αλυσίδα ενώ οι χαρακτηριστικές ομάδες, π.χ. $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, κ.λπ. γράφονται ως υποκαταστάτες. Τα άτομα H στους C και H μερικές φορές αναγράφονται και αυτά.

Γενικότερα στις κυκλικές ενώσεις ο κύκλος μέσα στο δακτύλιο συμβολίζει αρωματικότητα ή διπλούς δεσμούς εναλλάξ με απλούς (αλλά όμως χωρίς εντοπισμένη θέση του καθενός). Τσ↔ συμβολίζει συντονισμό.



Φαινύλιο (αρωματικό)
Δομές συντονισμού



καπών πυρυλίου
(αρωματικό)



4H-πυράνιο
(μη αρωματικό)

2.11. Ερωτήσεις επί του 2ου Κεφαλαίου

1. Ποιές είναι οι κύριες τάξεις λιπαρών υλών που συνιστούν τα λίπη και τα έλαια; Ποιός είναι ο κύριος βιολογικός τους ρόλος στον οργανισμό;
2. Πως ορίζονται τα SFA, τα MUFA και τα PUFA; Ποια είναι τα κυριότερα μέλη της κάθε κατηγορίας;
3. Ποια είναι τα απαραίτητα λιπαρά οξέα, πως ορίζονται και ποιος είναι ο ρόλος τους στον οργανισμό;
4. Να γραφούν οι πλήρεις συντομογραφικοί χημικοί τύποι των ακόλουθων λιπαρών οξέων, να αριθμηθούν και να ονομασθούν: (1) C(12:0), (2) C(16:1) Δ^9 cis, (3) C(18:3) $\Delta^{6,9,12}$ c,c,c (4) C(20:0), (5) C(20:4) $\Delta^{5,8,11,4}$ allcis, (6) EPA, (7) DHA.
5. Να γραφούν οι χημικοί τύποι των ακόλουθων ριζών: (1) Δεκαεξύλιο, (2) Μεθύλιο, (3) Ακύλιο, (4) Ακετύλιο, (5) Δεκαεξανούλιο, (6) Αραχιδοϋλιο, (7) Αραχιδονούλιο. Ποια είναι η ονομασία των ανωτέρω ως υποκαταστατών;
6. Να γραφούν οι πλήρεις συντακτικοί τύποι των ακόλουθων ριζών: (1) Σουλφονύλιο, (2) Φωσφορύλιο, (3) Φωσφορύλιο ιόν, (4) Σουλφονύλιο ιόν, (5) Φωσφατιδύλιο. Ποια είναι η ονομασία των ανωτέρω ως υποκαταστατών;
7. Να γραφούν οι πλήρεις συντομογραφικοί χημικού τύποι των ακόλουθων γλυκεριδίων με sn-1 διαμόρφωση, να αριθμηθούν και να ονομασθούν: (1) SSS, (2) S(OH)P, (3) PLO, (4) A(OH)(OH). Να δωθούν και οι εμπορικές τους ονομασίες.

8. Να γραφούν οι πλήρεις συντομογραφικοί τύποι της κεφαλίνης και της λεκιθίνης με sn-1 διαμόρφωση. Να ονομασθούν οι ρίζες των επιμέρους συστατικών τους μορίων και των επιμέρους συνδεδεμένων μορίων.
9. Ποια είναι η κύρια φυσική προέλευση των: λεκιθίνη ελαϊκό οξύ, τριολειΐνη, λιγνοκηρικό οξύ, κήροι, ερουκικό οξύ, κλουπαδονικό οξύ;
10. Να γραφούν όλοι οι χημικοί τύποι των ανωτέρω ερωτήσεων στα αγγλικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο

ΓΕΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΥΛΩΝ

3.1. Γενικά περί ιδιοτήτων και σταθερών των λιπαρών υλών

Οι ιδιότητες και οι σταθερές ενός λιπαρού σώματος (π.χ. ελαίου) εξαρτώνται κυρίως από το είδος των κύριων συστατικών του σώματος, το οποίο για τα έλαια είναι τα διάφορα είδη των TG, δηλαδή τα διάφορα είδη των FA που περιέχονται στα TG. Ειδικότερα εξαρτώνται από το βαθμό ακορεστότητας των FA, δηλαδή από το πλήθος και τις θέσεις των διπλών δεσμών που περιέχονται σε αυτά, καθώς και από το μήκος των ανθρακικών αλυσίδων των FA π.χ. Πολλαπλοί διπλοί δεσμοί σε μακρές αλυσίδες FA των TG αυξάνουν τη διαλυτότητα και μειώνουν το ιξώδες αλλά και προκαλούν δυσοσμία (π.χ. το κλουπαδονικό οξύ στα ιχθυέλαια).

Οι κυριότερες ιδιότητες και σταθερές των λιπαρών υλών εξετάζονται στη συνέχεια ομαδοποιημένες κατά κατηγορίες (βλ. & [παρ.3.5.1](#))

3.2. Χημικές ιδιότητες των λιπαρών υλών

Οι χημικές ιδιότητες μπορεί να διακριθούν στις ακόλουθες κατηγορίες:

1^ο) Σε αυτές που προκαλούνται από την επίδραση ορισμένων χημικών αντιδραστηρίων, και θα εξετασθούν στην [παρ.3.3](#).

2^ο) Σε αυτές που προκαλούνται από εξωτερικές, συνήθως ήπιες, επιδράσεις περιβάλλοντος, όπως το φως, η θερμότητα, η παραμονή κ.ά. και οδηγούν σε ήπια υποβάθμιση των ελαίων και θα εξετασθούν στην [παρ.3.4](#).

3^ο) Σε αυτές που προκαλούνται από εξωτερικές, συνήθως έντονες επιδράσεις όπως είναι οι μεγάλες θερμοκρασίες κατά το μαγείρεμα, τηγάνισμα (180°-200 °C) κ.ά. Στις συνθήκες αυτές συνήθως αναπτύσσονται και αντιδράσεις των προηγούμενων περιπτώσεων όπως π.χ. υδρολύσεις, οξειδώσεις, ισομερειώσεις κ.ά.

Οι ιδιότητες αυτές θα εξετασθούν στο Κεφάλαιο.(Μαγείρεμα) και οδηγούν συνήθως σε έντονη υποβάθμιση, ή και αλλοίωση, των ελαίων όταν εκδηλώνονται με μεγάλη ένταση και για μεγάλο χρονικό διάστημα.

3.3. Χημικές αντιδράσεις επίδρασης αντιδραστηρίων επί των λιπαρών υλών

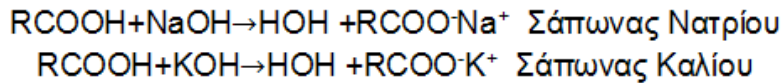
Τα προστιθέμενα αντιδραστήρια επιδρούν ή στην καρβοξυλομάδα των FA (π.χ. δμα NaOH) ή στους διπλούς δεσμούς των FA (π.χ. H₂) ή στους εστερικούς δεσμούς, ως ακολούθως:

3.3.1. Αντιδράσεις καρβοξυλομάδας των FA

Οι πλέον χαρακτηριστικές αντιδράσεις της κατηγορίας αυτής είναι οι ακόλουθες:

3.3.1.1. Σαπωνοποίηση

Σαπωνοποίηση δηλαδή ο σχηματισμός σάπωνος. Σάπωνες είναι τα μεταNa και K άλατα των λιπαρών οξέων. Οι σάπωνες Na είναι οι σκληροί άπωνες και οι σάπωνες K είναι οι μαλακοί. Παρασκευάζονται κατά την επίδραση διαλύματος NaOH (ή KOH στα αντίστοιχα) στα FA.

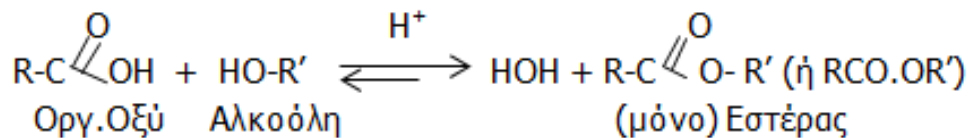


Σχήμα 3.1: Αντιδράσεις σχηματισμού σαπώνων

Με την αντίδραση αυτή επιτυγχάνεται η εξουδετέρωση της ελεύθερης οξύτητας των ελαίων κατά τον εξευγενισμό τους στα ελαιουργεία. Τα τριγλυκερίδια δίνουν και αυτά σάπωνες υπό σύγχρονη υδρόλυση αλλά με εντονότερες συνθήκες (βλ. 1.11.2.1).

3.3.1.2. Εστεροποίηση

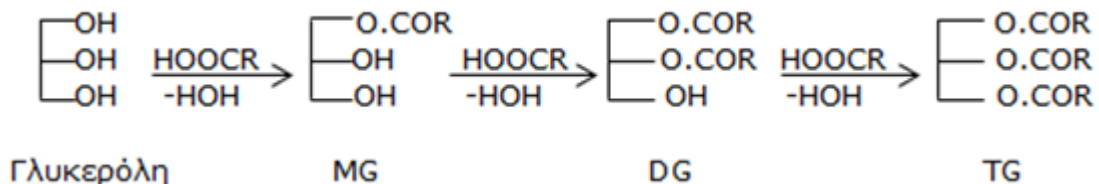
Εστεροποίηση δηλαδή ο σχηματισμός εστέρα. Εστέρες είναι τα μόρια που προκύπτουν από την αντίδραση FA με αλκοόλες υπό απόσπαση νερού. Η αντίδραση καταλύεται από ανόργανα οξέα (HCl ή H₂SO₄).



Σχήμα 3.2.α Αντίδραση εστεροποίησης

Η τελεία στο μόριο του εστέρα (RCO·OR') συμβολίζει τον εσωτερικό δεσμό. Η αντίδραση είναι αμφίδρομη και χρησιμοποιείται περίσσεια αλκοόλης για τη μετατόπιση της ισορροπίας προς τα δεξιά.

Τα **συνθετικά λίπη και έλαια** παρασκευάζονται με την αντίδραση αυτή εάν ως αλκοόλη χρησιμοποιηθεί η γλυκερόλη (G1).

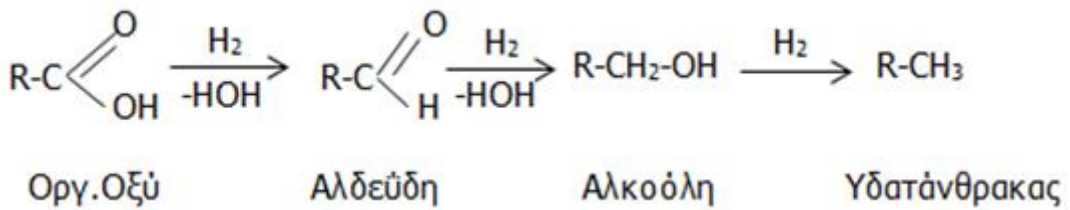


Σχήμα 3.2.β. Αντιδράσεις σχηματισμού μονο- και πολύ-εστέρων

Τα RCOOH μπορεί να είναι και διαφορετικού είδους το καθένα. Η διάθεση των συνθετικών λιπών ως βρώσιμων δεν επιτρέπεται.

3.3.1.3. Αναγωγή

Αναγωγή των FA προς αλδεΐδες, αλκοόλες και υδρογονάνθρακες.



Σχήμα 3.3. Αντιδράσεις αναγωγής της καρβοξυλομάδας

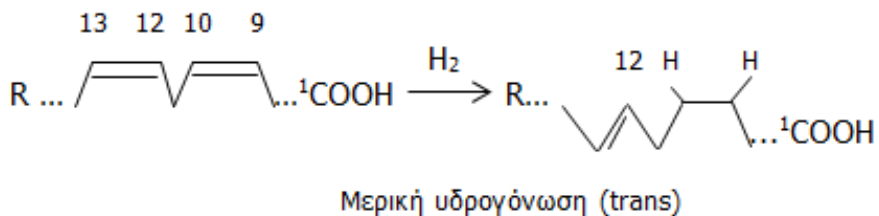
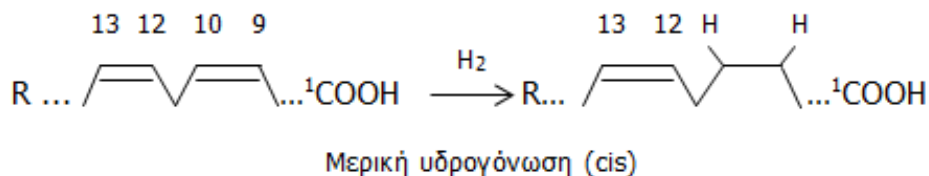
Αναγωγή της καρβοξυλομάδας απαιτεί εντονότερες συνθήκες από αυτές της υδρογόνωσης του διπλού δεσμού.

3.3.2. Αντιδράσεις διπλού δεσμού των FA

Οι πλέον χαρακτηριστικές αντιδράσεις της κατηγορίας αυτής είναι οι ακόλουθες:

3.3.2.1. Υδρογόνωση

Υδρογόνωση: είναι η προσθήκη υδρογόνου σε διπλό δεσμό και η μετατροπή ενός FA ακόρεστο σε κορεσμένο.



Σχήμα 3.4: Υδρογονώσεις διπλού δεσμού με cis- και trans- διαμορφώσεις

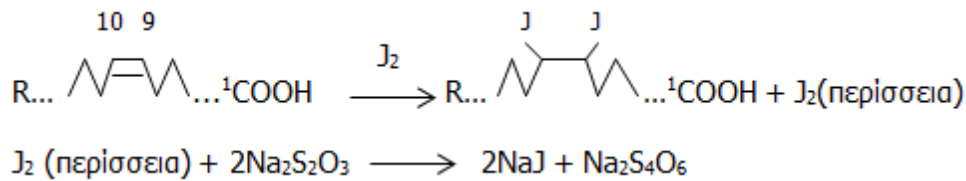
Στα TG των ελαίων η υδρογόνωση γίνεται βιομηχανικά με κατάλυση Ni (8 Atm, 180 °C)

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται στην παρασκευή της μαργαρίνης (βλ. παρ. 16.8) από πολύ-ακόρεστα σπορέλαια καθώς και στα ιχθυέλαια για την απόσβεση της δυσάρεστης οσμής των πολύ-πολύ- ακόρεστων TG που περιέχουν.

Παραπροϊόντα της υδρογόνωσης είναι η δημιουργία σε πολύ μικρά ποσοστά trans – FA τα οποία όμως είναι ανεπιθύμητα για την υγεία. Ο σχηματισμός τους αποφεύγεται με χρήση άλλων καταλυτών εκτός του Ni.

3.3.2.2. Αλογόνωση

Αλογόνωση: είναι η προσθήκη μορίων ιωδίου στους διπλούς δεσμούς με το αντιδραστήριο KI/J_2 . Η περίσσεια του ιωδίου μετά τον κορεσμό των διπλών δεσμών προσδιορίζεται με θειοθειικό νάτριο και έτσι υπολογίζεται τελικά αριθμός των διπλών δεσμών των FA των TG σε ένα μόριο ελαίου.



Σχήμα 3.5: Ιωδίωση διπλού δεσμού και ιωδομετρία της περίσσειας του Ιωδίου

Το απαιτούμενο ιώδιο για τον κορεσμό των διπλών δεσμών δίνει τον “αριθμό ιωδίου” του ελαίου από αποτελεί μια χημική σταθερά για το βαθμό ακορεστότητας του δείγματος αυτού (βλ. παρ. 1.12.1). Παρόμοιες αντιδράσεις δίνουν το χλώριο και το βρώμιο.

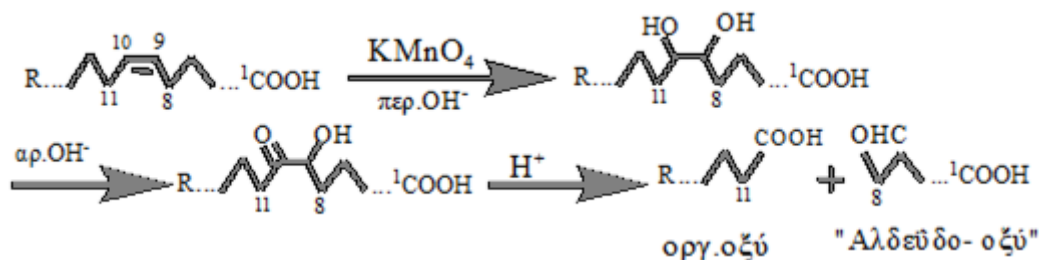
3.3.2.3. Οξείδωση με οξειδωτικά μέσα

Οξείδωση είναι η επίδραση οξειδωτικών, υπερμαγγανικού καλίου ($KMnO_4$) ή όζοντος (O_3), τα οποία διασπούν το διπλό δεσμό.

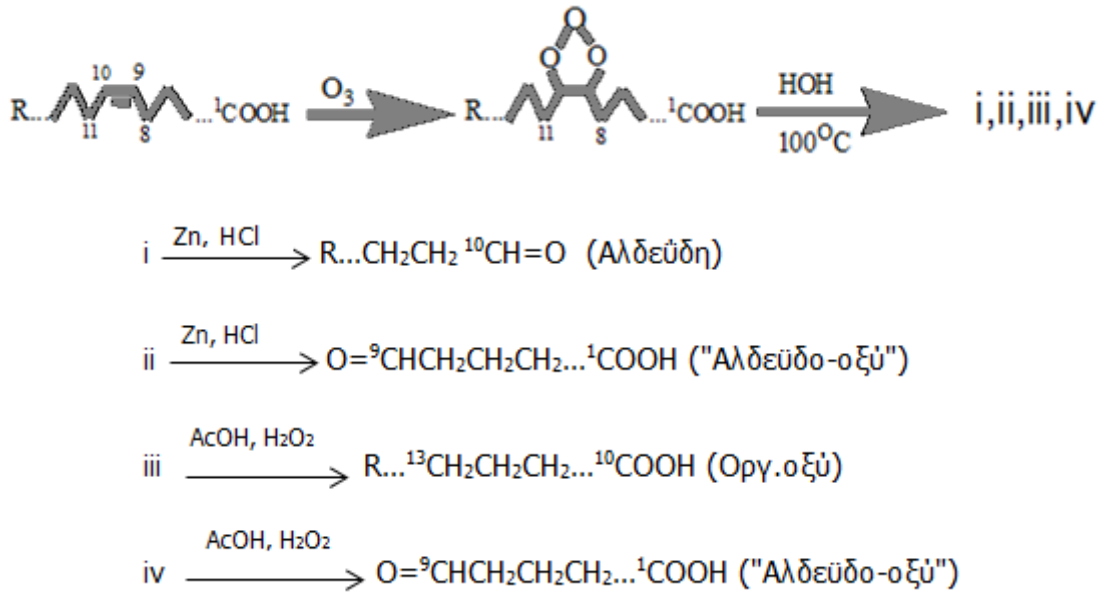
α) Με $KMnO_4$

β) Με O_3

Από το ενδιαμέσως σχηματιζόμενο οζονίδιο και ανάλογα με την επίδραση διαφορετικών αντιδραστηρίων προκύπτουν διαφορετικά προϊόντα από τα οποία και πάλι υπολογίζεται η θέση του διπλού δεσμού.



Σχήμα 3.6.α: Επίδραση υπερμαγγανικού καλίου σε διπλό δεσμό

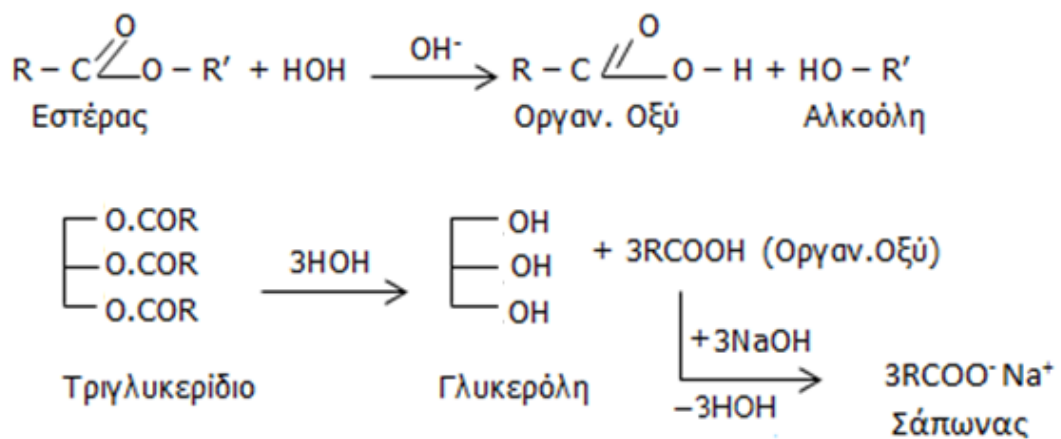


Σχήμα 3.6. β: Επίδραση όζοντος σε διπλό δεσμό

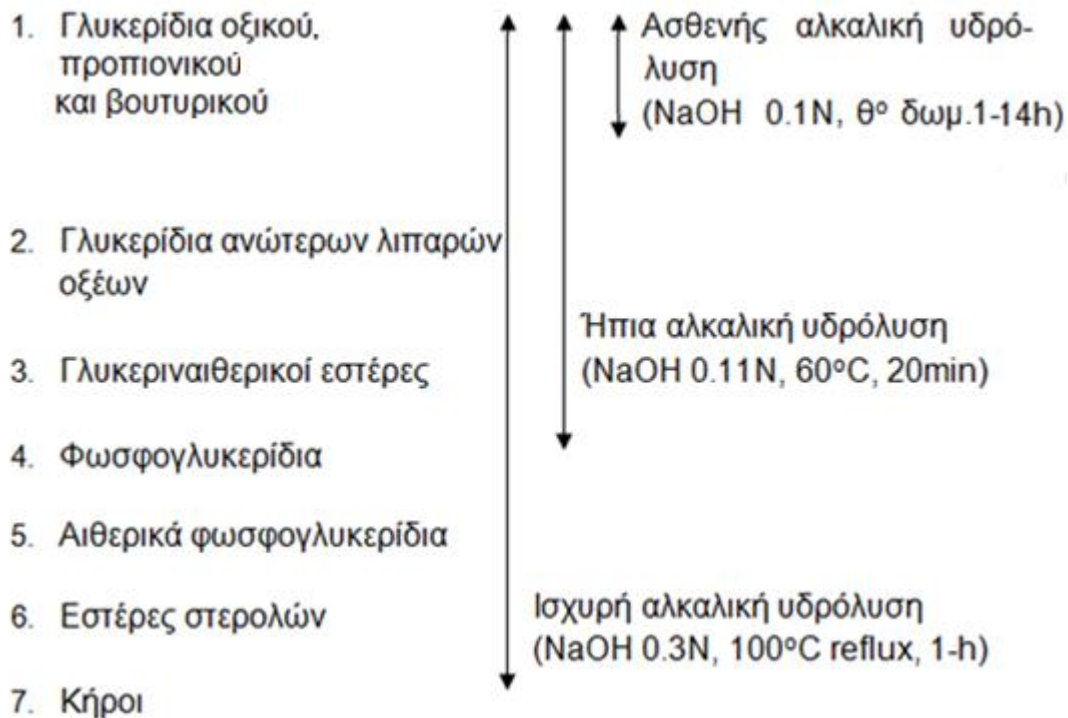
3.3.3. Αντιδράσεις εστερικής ομάδας

3.3.3.1. Υδρόλυση

Δηλαδή η διάσπαση του εστερικού δεσμού προς FA και αλκοόλη. Η αντίδραση καταλύεται και από οξέα (όξινη υδρόλυση) και από βάσεις (αλκαλική υδρόλυση) και από βάσεις (αλκαλική υδρόλυση), αλλά η πλέον συνήθης είναι με NaOH ή με KOH.



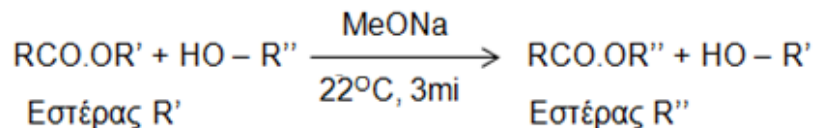
Σχήμα 3.7.: Αντιδράσεις υδρόλυσης μονο- και πολύ-εστέρων



Σχήμα 3.8: Μέθοδοι αλκαλικής υδρόλυσης των εστερικών ομάδων διαφόρων τάξεων λιποειδών.

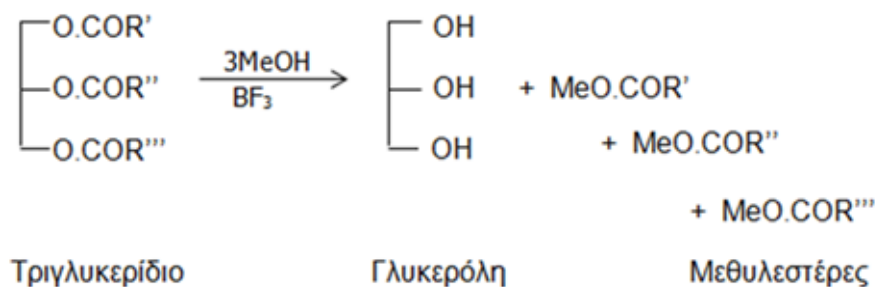
3.3.3.2. Μετεστεροποίηση (after –esterification ή inter – esterification):

Είναι η αντίδραση ενός εστέρα με μια αλκοόλη κατά την οποία γίνεται αμοιβαία ανταλλαγή των αλκυλίων τους.



Σχήμα 3.9.α: Αντίδραση μεταστεροποίησης εστέρα

Τα TG των ελαίων αντιδρούν με μεθανόλη (MeOH, ...) με καταλύτη τριφθοριοϋχο βόριο (BF₃) σε διάλυμα 14% και δίνουν μεθυλεστέρες των FA (FaHy Acid Methyl Esters, FAME) μετά από σύγχρονη υδρόλυση των TG.



Σχήμα 3.9 β.: Αντίδραση μετεστεροποίησης τριεστέρα

Με την αντίδραση αυτή οι μεθυλεστέρες (FAME) που προκύπτουν είναι μη πολικοί και πλέον πτητικοί (στους 120⁰C – 250⁰C) από ότι τα ελεύθερα FA και έτσι αυτοί μπορούν να αναλυθούν ευκολότερα με αέρια χρωματογραφία (GC). Με τη μέθοδο αυτή προσδιορίζεται το είδος των FA και TG ενός ελαίου (καθώς και η ποσότητα του καθενός και η % αναλογία τους στη λιπαρή ύλη). Η παραπάνω αντίδραση της υδρόλυσης και μετεστεροποίησης των TG με μια αλκοόλη καλείται **αλκοόλυση** και ειδικότερα με τη μεθανόλη καλείται **μεθανόλυση**.

3.4. Χημικές αντιδράσεις επίδρασης του περιβάλλοντος επί των λιπαρών υλών

Από τους κύριους λόγους ανάπτυξης ήπιας υποβάθμισης των λιπαρών υλών είναι η οξειδωση, η αυτοοξειδωση και η δημιουργία συζυγιακών διπλών δεσμών. Η υποβάθμιση αυτή μπορεί να προκαλείται από το περιβάλλον (φως, θερμότητα, παραμονή κ.ά.) ή μπορεί να προκληθεί με αντίστοιχη τεχνητή καταπόνηση ως ακολούθως:

3.4.1. Αντιδράσεις ανάπτυξης οξύτητας

Η οξύτητα των λιπαρών υλών οφείλεται στην ύπαρξη ή στην απελευθέρωση διαφόρων FA από τα TG και γίνεται με τις αντιδράσεις υδρόλυσης της παρ. 3.3.3.1, συνήθως υπό την επίδραση συνθηκών του περιβάλλοντος, χωρίς την επίδραση αντιδραστηρίων.

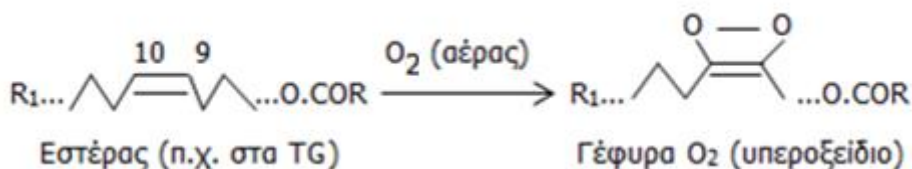
Ο χημικός προσδιορισμός της οξύτητας δίνει μία χημική σταθερά ποιότητας

3.4.2. Αντιδράσεις αυτοοξειδωσης (υπεροξειδίων και τάγγισης)

Η **αυτοοξειδωση** των λιπαρών υλών προκαλείται από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και σε πρώτη φάση δημιουργούνται υπεροξειδία και υδρο-υπεροξειδία και σε δεύτερη φάση δημιουργείται τάγγιση.

3.4.2.1. Ανάπτυξη υπεροξειδίων

Το οξυγόνο της ατμόσφαιρας απορροφάται από το διπλό δεσμό και δημιουργεί γέφυρα οξυγόνου επ' αυτού, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.10. Μετά υπό μετάθεση του διπλού δεσμού κατά μία θέση σχηματίζεται υδρο-υπεροξειδίο. (Σχήμα 3.11)

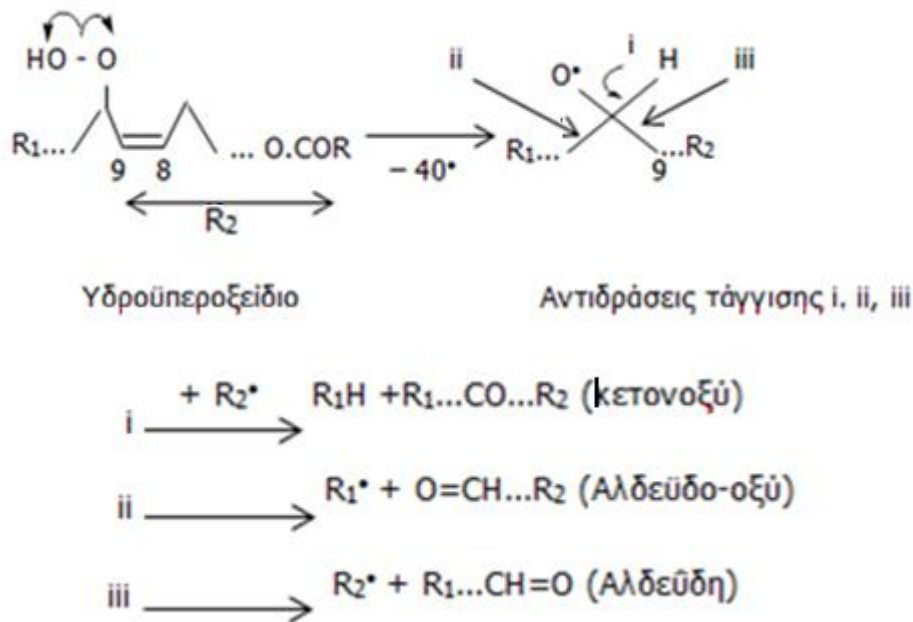


Σχήμα 3.10 Αντίδραση σχηματισμού υπεροξειδίου

Ο χημικός προσδιορισμός των υπεροξειδίων δίνει μία χημική σταθερά υποβάθμισης.

3.4.2.2. Ανάπτυξη τάγγισης

Η **τάγγιση** προκύπτει από τη διάσπαση των FA προς αλδεΐδες, κετόνες, κετονοξέα, αλδεϋδο-οξέων κ.ά. ανεπιθύμητων οργανοληπτικά προϊόντων. Το υδρο-υπεροξειδίο είναι σχετικά σταθερό αλλά περαιτέρω μπορεί να διασπασθεί με τρεις διαφορετικούς τρόπους (i, ii, iii) υπό διάσπαση της ανθρακικής αλυσίδας του FA (είτε ως ελεύθερου είτε ως δεσμευμένου στα TG). Οι διασπάσεις γίνονται υπό ενδιάμεσο σχηματισμό ελεύθερων ριζών οι οποίες είναι σταθερές και μεταπίπτουν αμέσως στο επόμενο στάδιο της αντίδρασης. (Σχήμα 3.11)



Σχήμα 3.11. Αντιδράσεις τάγγισης ελαίου.

Οι ελεύθερες ρίζες συμβολίζονται με έντονη τελεία (·) στο πάνω δεξιά του χημικού συμβόλου. Το “ολόκληρο” βέλος (\rightarrow) συμβολίζει μετατόπιση ενός ηλεκτρονίου σθένους (μονήρες e⁻). Το διακεκομμένο βέλος (\rightarrow) δείχνει προς τους δεσμούς που διασπώνται.

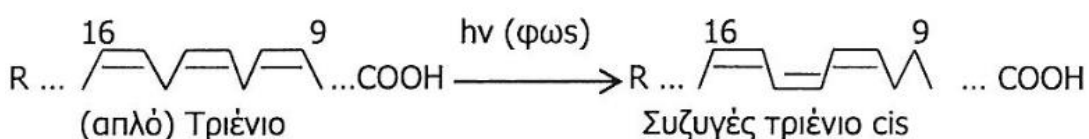
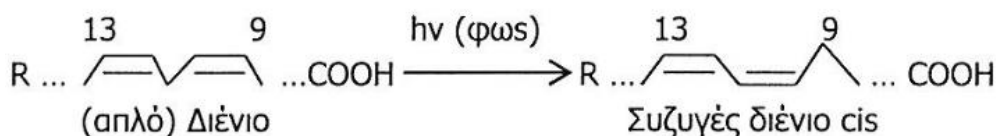
Τα υδρο-υπεροξειδία είναι τα πρωτογενή προϊόντα της τάγγισης ενώ οι αλδεΐδες, οι κετόνες και οι αλκοόλες τα δευτερογενή. Η αντίδραση τελειώνει πιθανώς με την αμοιβαία εξουδετέρωση των ελεύθερων ριζών που απομένουν (HO, R1, R2) υπό σχηματισμός αλκοολών (R₁OH, R₂OH) κ.ά. διαμέσου δευτερευουσών αντιδράσεων.

Οι σχηματιζόμενες αλδεΐδες και κετόνες έχουν έντονη δυσάρεστη οσμή και γεύση και υποβαθμίζουν το έλαιο με πλέον έντονη την 2,4 – δεκαδιενάλη ενώ άλλες δύοσσομες είναι οι 2 – δεκανάλη, η εννεανάλη, η οκτανάλη. Το φαινόμενο της τάγγισης εντείνεται και κατά τη θέρμανση των ελαίων.

Ο χημικός προσδιορισμός της τάγγισης δίνει μία εμπειρική σταθερά υποβάθμισης.

3.4.3. Αντιδράσεις ανάπτυξης συζυγίας διπλών δεσμών

Συζυγείς διπλοί δεσμοί είναι οι διπλοί δεσμοί στους οποίους παρεμβάλλεται ένας απλός δεσμός. Ανάλογα με τον αριθμό των διπλού δεσμών διακρίνονται σε συζυγή διένια, τριένια, τετράνια κλπ πολυένια. Η ανάπτυξή τους γίνεται σε έλαια που έχουν πολλαπλούς διπλούς δεσμούς, μη συζυγικούς, οι οποίοι μετατρέπονται σε συζυγικούς. Ίδιες αντιδράσεις γίνονται και στα ελεύθερα FA και στα FA των TG.



Η συζυγία δεν απαντάται φυσιολογικά στα έλαια αλλά αναπτύσσεται μόνο κατά την επίδραση έντονων εξωτερικών παραγόντων όπως είναι το φως, η θέρμανση, ο εξευγενισμός. Όσο μεγαλύτερη είναι η συζυγία τόσο περισσότερο θεωρείται το έλαιο υποβαθμισμένο. Για το λόγο αυτό η ένταση της συζυγίας μετράται φασματοφωτομετρικά και αποτελεί δείκτη ποιότητας των ελαίων. Τα συζυγή πολυένια δεν είναι επιβλαβή αλλά αποτελούν βάση για τη δημιουργία των τοξικών κύκλο – παραγώγων.

3.5. Ενζυμικές αντιδράσεις των λιπαρών υλών

Ο ορισμός και η δράση των ενζύμων αναφέρονται στην [παρ.7.10](#).

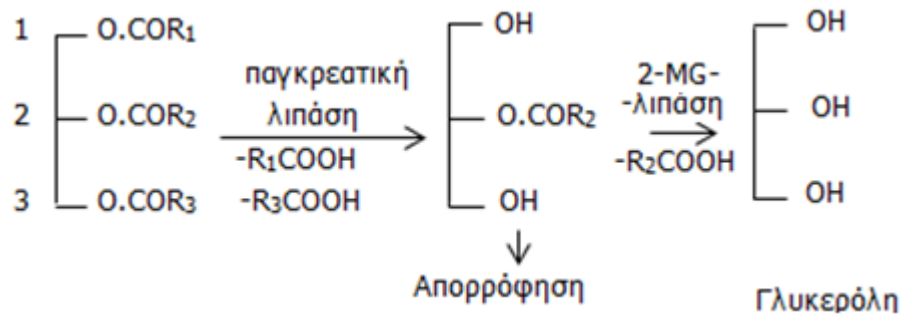
Από τις ιδιότητες αυτές θα εξεταστούν στη συνέχεια οι ενζυμικές διασπάσεις των γλυκεριδίων και των φωσφο-γλυκεριδίων.

3.5.1. Ενζυμικές διασπάσεις γλυκεριδίων

Τα τριγλυκερίδια υπό την επίδραση εξειδικευμένων ενζύμων διασπώνται προς διγλυκερίδια ή προς μονο-γλυκερίδια. Όμως η υδρόλυση των λιπών των τροφών γίνεται κυρίως στο λεπτό έντερο υπό την επίδραση του ενζύμου **παγκρεατική λιπάση**.

Το ένζυμο αυτό διασπά τους εστερικούς δεσμούς στις θέσεις C₁ και C₃ και δρα επί των λιπών που έχουν προηγουμένως γαλακτοματοποιηθεί από τα χολικά οξέα. Το 50%-60% του λίπους των τροφών απορροφάται ως 2-MG το δε υπόλοιπο διασπάται από το ένζυμο 2-MG-λιπάση προς λιπαρά οξέα και γλυκερόλη, κατά το [Σχήμα 3.12](#).

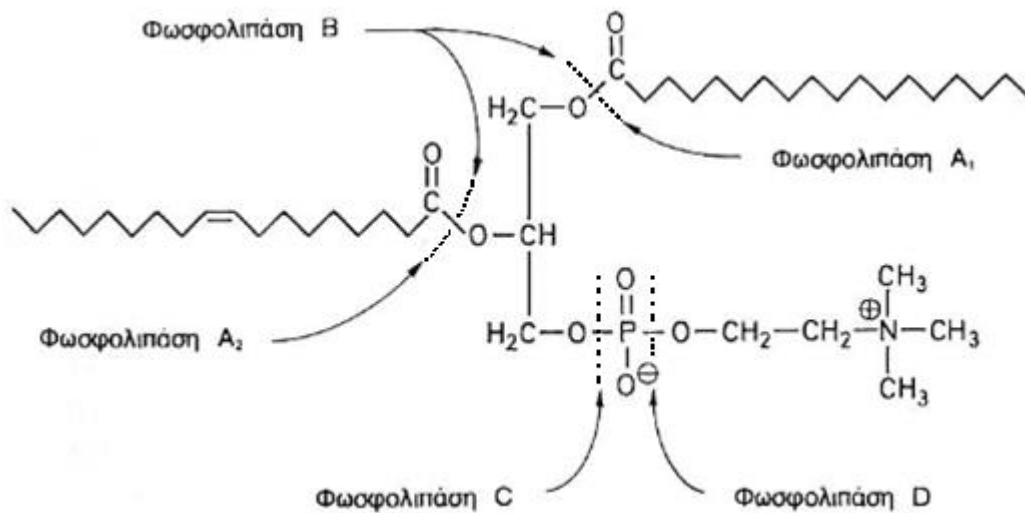
Από τα είδη των λιπαρών οξέων που προκύπτουν καθώς και από την ποσοτική τους αναλογία, μετά από προσδιορισμό τους με GC, μπορεί να προσδιοριστεί και η θέση τους στο μόριο του γλυκεριδίου



Σχήμα 3.12: Αντιδράσεις ενζυμικής διάσπασης τριγλυκεριδίου

3.5.2. Ενζυμικές διασπάσεις φωσφογλυκεριδίων

Οι δεσμοί στα φωσφολιπίδια υδρολύονται επίσης εκλεκτικά με εξειδικευμένα ένζυμα τις **φωσφολιπάσες**, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.13 η δράση τους επί της φωσφατιδυλο-χολίνης.



Σχήμα 3.13. Επίδραση φωσφολιπασών στη λεκιθίνη

Από την επίδραση της φωσφολιπάσης – A_2 προκύπτει λυσο-λεκιθίνη, από τη φωσφολιπάση – C προκύπτει διγλυκερίδιο και από τη φωσφολιπάση – D προκύπτει φωσφατιδικό οξύ.

3.6. Χρωστικές αντιδράσεις ελαίων

Οι χρωστικές αντιδράσεις των ελαίων γίνονται με αντίδραση του ελαίου με ειδικό αντιδραστήριο κάθε φορά και από την εμφάνιση χαρακτηριστικού χρώματος ή ιζήματος κάθε φορά εξάγονται συμπεράσματα για την κατάσταση ή την αυθεντικότητα του ελαίου. Τα συμπεράσματα αυτά είναι μόνο ποιοτικά και όχι ποσοτικά ή στις καλύτερες περιπτώσεις ημιποσοτικά κατ'έκτιμηση.

Οι αντιδράσεις αυτές θεωρούνται εμπειρικές γιατί για τις περισσότερες ο χημισμός τους δεν είναι πλήρως διευκρινισμένος και το αποτέλεσμα τους δεν είναι πάντοτε απόλυτα αξιόπιστο. Όμως αποτελούν ένα εύκολο και φθηνό βοήθημα για μία πρώτη εκτίμηση της βασικής κατάστασης ενός ελαίου.

Μερικές από τις κυριότερες χρωστικές αντιδράσεις είναι οι ακόλουθες:

1) Αντίδραση Bellier:

Γίνεται με ανάμιξη του ελαίου με το αντιδραστήριο Bellier (κορ.δμα ρεσορκίνης σε βενζόλιο) και με νιτρικό οξύ και με ανατάραξη για μία φορά. Τα σπορέλαια δίνουν βαθύ ερυθροϊώδες χρώμα ενώ τα ελαιόλαδα όχι. Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται για την ανίχνευση της παρουσίας σπορέλαιων στο ελαιόλαδο και δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα από 30% νόθευση και άνω. Η αντίδραση αδρανοποιείται μερικώς με προηγούμενη θέρμανση των σπορέλαιων.

2) Αντίδραση Fabris:

Γίνεται με εκχύλιση του ελαίου με δμα φουρφουράλης (0.35% σε οξικό ανυδρίτη) και με αντίδραση μέρους του εκχυλίσματος με πυκνόθειικό οξύ. Τα σησαμέλαια δίνουν κυανοπράσινη χροιά η οποία οφείλεται στην περιεχόμενη σασαμίνη. Θετική δίνουν την αντίδραση και τα ραφινέ σησαμέλαια. Η αντίδραση είναι πολύ ευαίσθητη και για πολύ μικρές ποσότητες σησαμελαίου γι'αυτό σε πολλές χώρες επιβάλλεται η προσθήκη 5% σησαμελαίου σε όλα τα σπορέλαια για να γίνεται δυνατή η ανίχνευση του ελαιολάδου με σπορέλαια διαμέσου της αντίδρασης Fabris.

3) Αντίδραση Villavechia (Beddwin):

Γίνεται με ανατάραξη του ελαίου με πυκνό HCl και μετά προσθήκης δτος φουρφουράλης (2% σε αλκοόλη) οπότε προκύπτει ερυθρά χροιά. Η αντίδραση αυτή είναι θετική για τα σησαμέλαια και οφείλεται στην περιεχόμενη σησαμόλη και σησαμολίνη. Μειονεκτεί της αντίδρασης Fabris γιατί τα ραφινέ σησαμέλαια δεν τη δίνουν πάντα θετική.

4) Αντίδραση Carrocci – Buzzi:

Η αντίδραση αυτή είναι χαρακτηριστική του πυρηνελαίου και με αυτήν ανιχνεύεται η παρουσία πυρηνελαίου στο ελαιόλαδο. Η αντίδραση γίνεται με σαπωνοποίηση του ελαίου με KOH (8.5% σε αλκοόλη) με θέρμανση με κάθετο αεροψυκτήρα. Στη συνέχεια προστίθεται 1.5mL οξικού οξέος 33% και 50mL αλκοόλης 70% στους 50°C. Εάν μετά από 12h παραμονής εμφανιστούν νιφάδες μέσα στο υγρό αυτό θεωρείται απόδειξη παρουσίας πυρηνελαίου.

5) Αντίδραση Kreis:

Την αντίδραση αυτή δίνουν θετική τα ταγγισμένα έλαια και οφείλεται στην αντίδραση της 2,3-εποξυπροπανάλης, που είναι προϊόν της τάγγισης, με την ρεσορκινόλη του αντιδραστήριου Bellier οπότε προκύπτει ερυθροϊώδης χροιά ή με το αντιδραστήριο φλωρογλυκινόλης (0.1% σε αιθέρα) οπότε προκύπτει ερυθρά χροιά. Η αντίδραση γίνεται με ανατάραξη του ελαίου με πυκνό HCl και μετά προσθήκης του αντιδραστήριου Bellier ή του αντιδραστήριου φλωρογλυκινόλης.

3.7. Χημικές σταθερές των λιπαρών υλών

Οι χημικές σταθερές, αν και έχουν υποκατασταθεί (εκτός από την % οξύτητα και τον Α.Υ.) σε μεγάλο μέρος από τις χρωματογραφικές και φασματοσκοπικές

μεθόδους, εξακολουθούν να είναι σε χρήση ως μία πρώτη εκτίμηση της ποιότητας των λιπαρών υλών.

3.7.1. Κύριες χημικές σταθερές

Οι “κύριες” χημικές σταθερές είναι οι ακόλουθες:

Ο **βαθμός οξύτητας** εκφράζει τα mL καυστικού αλκαλίου για την εξουδετέρωση 10g λιπαρής ύλης.

Ο **αριθμός (Reichert-Meissl) (RM)** μιας λιπαρής ύλης ορίζεται ως ο αριθμός των mL καυστικού αλκαλίου 0.1N που απαιτούνται για την εξουδετέρωση των διαλυτών στο νερό λιπαρών οξέων (C4 και C6) που αποστάζουν από 5g λιπαρής ύλης κάτω από τις ορισμένες συνθήκες του πειράματος.

Ο **αριθμός Polenske (P)** μιας λιπαρής ύλης ορίζεται ως ο αριθμός των mL καυστικού αλκαλίου 0.1N που απαιτούνται για την εξουδετέρωση των αδιάλυτων στο νερό λιπαρών οξέων (C₈ και μεγαλύτερα) που αποστάζουν από 5g λιπαρής ύλης κάτω από τις ορισμένες συνθήκες του πειράματος.

Ο **αριθμός σαπωνοποίησης (Α.Σ.)** μιας λιπαρής ύλης ορίζεται ως ο αριθμός των mg καυστικού αλκαλίου που απαιτούνται για την πλήρη σαπωνοποίηση 1g αυτής.

Οι παραπάνω αριθμοί χρησιμοποιούνται κυρίως για την ανίχνευση της νοθείας του νωπού βουτύρου με υδρογονωμένα φυτικά έλαια ή με φοινικοπυρηνέλαιο ή κοκόλιπος. Αυτό γιατί η σύνθεση των τριγλυκεριδίων του βουτύρου περιλαμβάνει πολλά λιπαρά οξέα μικρού Μ.Β. και έτσι διαφοροποιείται από άλλα φυτικά λίπη και έλαια.

Π.χ. Το βούτυρο έχει RM=24-26 ενώ τα φυτικά έλαια έχουν RM<1. Εάν η νόθευση γίνει με φοινικοπυρηνόλιπος ή κοκόλιπος που έχουν υψηλούς αριθμούς RM τότε η νόθευση διαπιστώνεται από την υψηλό αριθμό σαπωνοποίησής τους, Α.Σ.=250, ενώ το βούτυρο έχει Α.Σ.=225-230, ενώ τα φυτικά έλαια έχουν Α.Σ.=190. Οι αριθμοί RM, P και Α.Σ. καθώς και ο Δ.Δ. (Δείκτης Διάθλασης) μερικών λιπών και ελαίων φαίνεται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Σταθερές μερικών λιπαρών υλών

Λιπαρή ύλη	Αριθμός RM	Αριθμός P	Αριθμός Σαπ/σης	Δείκτης Διάθλασης
Βούτυρο	24-26	3-10	225-230	1,4530-1,4550
Κοκόλιπος	6-8.5	13-18	248-265	1,4480-1,4500
Φοινικοπυρηνέλαιο	4-7	8-12	230-254	1,4480-1,4520
Φυτικά σπορέλαια*	~0.0	~0.0	187-195	1,4580-1,4700
Ελαιόλαδο	~0.0	~0.0	184-196	1,4677-1,4705

(*) Συνολικό εύρος για τα Βαμβακέλαιο, Αραβοσιτέλαιο, Σογιέλαιο, Ηλιέλαιο

Ο **αριθμός ιωδίου (Α.Ι.)** εκφράζει το % ποσοστό ιωδίου που μπορεί να απορροφηθεί από μία λιπαρή ύλη στις καθορισμένες συνθήκες του πειράματος.

Με τον αριθμό αυτό προσδιορίζεται ο **βαθμός ακορεστότητας** μια λιπαρής ύλης γιατί το ιώδιο προστίθεται αποκλειστικά στους διπλούς δεσμούς. Όταν ένα έλαιο έχει αρ.ιωδίου μικρότερο του 100 χαρακτηρίζεται ως **μη-ξηραινόμενο**, όταν έχει αρ.ιωδίου 100-150 χαρακτηρίζεται ως **ημιξηραινόμενο** και όταν έχει αρ.ιωδίου μεγαλύτερο του 150 ως **ξηραινόμενο**.

Ο **αριθμός υπεροξειδίων** (Α.Υ.) εκφράζει τον αριθμό των χιλιοστοισοδυνάμων (milliequivalent, meq) υπεροξειδίου (υπεροξειδικού οξυγόνου) ανά 1kg λιπαρής ύλης.

Τα υπεροξειδία αναπτύσσονται κατά τη θερμική, φωτοχημική κ.ά. υποβάθμιση μια λιπαρής ύλης με αποτέλεσμα και την οργανοληπτική αλλοίωση η οποία γίνεται εμφανής σε τιμές Α.Υ. από 10 έως 20 περίπου.

3.7.2. Λοιπές χημικές σταθερές

Άλλες χημικές σταθερές που χρησιμοποιούνται είναι οι ακόλουθες:

Ο **αριθμός Kirshchner** μιας λιπαρής ύλης ορίζεται ως ο αριθμός των mL καυστικού αλκαλίου 0.1N τα οποία απαιτούνται για την εξουδετέρωση υδατοδιαλυτών πτητικών λιπαρών οξέων που σχηματίζουν διαλυτά άλατα με άργυρο και αποστάζουν από 5g λιπαρής ύλης στις ορισμένες συνθήκες του πειράματος.

Ο αριθμός αυτός αντιστοιχεί στην περιεκτικότητα του δείγματος σε βουτυρικό οξύ και είναι ανάλογος των αριθμών RM και P.

Ο **αριθμός οξύτητας** εκφράζει τον αριθμό των mgKOH που απαιτούνται για την εξουδετέρωση 1g λιπαρής ύλης.

Η **% οξύτητα** εκφράζει την %w/w περιεκτικότητα των ελεύθερων λιπαρών οξέων (εκφρασμένων ως ελαϊκό οξύ) σε 10g λιπαρής ύλης.

Με την % οξύτητα διακρίνονται και οι ποιότητες των ελαίων σε 1^η, 2^η, 3^η και 4^η, ανάλογα εάν η % οξύτητα είναι μέχρι 1%, 2%, 3% και 4%.

Ο **αριθμός ακετυλίων** είναι ο αριθμός των mg KOH που απαιτούνται για την εξουδετέρωση του οξικού οξέος που αποδεσμεύονται από 1g ακετυλιωμένης λιπαρής ύλης.

Ο αριθμός αυτός δίνει την περιεκτικότητα μιας λιπαρής ύλης σε μονογλυκερίδια, διγλυκερίδια και ελεύθερες αλκοόλες.

Ο **αριθμός ροδανίου** δίνει το % ποσοστό ροδανίου δηλαδή της θειοκυανιούχου ρίζας, το οποίο μπορεί να απορροφηθεί από μία λιπαρή ύλη στις καθορισμένες συνθήκες του πειράματος.

Το ροδάνιο αντιδρά μόνο με τα ακραία άτομα αλληλοδιαδοχικών διπλών δεσμών και έτσι διακρίνεται από τον αριθμό ιωδίου.

Ο **αριθμός διενίου** ή **αριθμός μηλεϊνικού ανυδρίτη** εκφράζει το ποσοστό αντίδρασης του διενίου αυτού με τους συζυγιακούς διπλούς δεσμούς μιας λιπαρής ύλης.

Συνδυασμός των αριθμών ιωδίου, ροδανίου και διενίου δίνει πληροφορίες για τον αριθμό και τη θέση μεταξύ τους των διπλών δεσμών μιας λιπαρής ύλης.

Π.χ. Στο λινελαϊκό οξύ το ιώδιο προστίθεται και στους δύο διπλούς δεσμούς, το ροδάνιο μόνο στον ένα, ενώ ο μηλεϊνικός ανυδρίτης δεν αντιδρά.

3.8. Ογκομετρία των λιπαρών υλών

Η μέθοδος ακολουθεί τις γενικές αρχές της ογκομετρίας (παρ. Ε5). Με τη μέθοδο της ογκομετρίας προσδιορίζονται οι διάφορες σταθερές των λιπών και ελαίων, όπως:

1^ο) Με αλκαλιμετρία ή οξύμετρία προσδιορίζονται οι σταθερές (παρ..): (1) Βαθμός οξύτητας, (2) Αριθμός RM, (3) Αριθμός P, (4) Αριθμός σαπωνοποίησης, (5) Αριθμός Kirschner, (6) Αριθμός οξύτητας, (7) Αριθμός οξύτητας (7% οξύτητα) (8) Αριθμός ακετυλίων.

Π.χ. Η ελεύθερη οξύτητα προσδιορίζεται με αλκαλιμετρία, δηλαδή με μέτρηση του απαιτούμενου όγκου διαλύματος 0.1M NaOH (στην προχοΐδα) για την πλήρη σαπωνοποίηση των ελεύθερων RCOOH που περιέχονται σε 10g λιπαρής ύλης (με δείκτη ΦΦ). Η % οξύτητα εκφράζεται σε ελαϊκό οξύ και προκύπτει από τη σχέση:

$$\% \text{ W/W} = (1/1000) \times 282 \times \text{Vx} \times \Sigma \Delta$$

2^ο) Με ιωδιομετρία ή ιωδομετρία προσδιορίζονται οι σταθερές:

(1)Αριθμός Ιωδίου, (2) Αριθμός Ροδανίου, (3) Αριθμός διενίου, (4)Αριθμός υπεροξειδίων.

Π.χ. Ο Αριθμός Ιωδίου (A.I.) προσδιορίζεται ιωδομετρικά με τη μέθοδο Wijs κατά την οποία οι διπλοί δεσμοί μιας λιπαρής ύλης κορεύονται με Ιώδιο με προσθήκη περίσσειας αντιδραστηρίου Wijs (JCl ή JCl₃). Στη συνέχεια η απομένουσα περίσσεια Ιωδίου (μετά από αραίωση με μετρημένους όγκους νερού και 10% N/vKJ) εξουδετερώνονται με 0.1N υποθειώδες Νάτριο (Na₂S₂O₃) (στην προχοΐδα) με δείκτη αμύλου. Παράλληλα εκτελείται και “λευκός” προσδιορισμός δηλαδή χωρίς την παρουσία λιπαρής ύλης.

Ο Αριθμός Ιωδίου (A.I.) παρέχεται από τη σχέση:

$$\text{A.I.} = 1.269 \times [(\alpha - \beta) / \gamma]$$

Όπου: Το 1.269 είναι συντελεστής μετατροπής για τις αραιώσεις του πειράματος. Το α είναι τα mL του 0.1N Na₂S₂O₃ για τον “λευκό” προσδιορισμό. Το β είναι τα αντίστοιχα mL για τον “κανονικό” προσδιορισμό. Το γ είναι το βάρος του δείγματος (λίπους σε g).

3.9. Φυσικές ιδιότητες των λιπαρών υλών

Οι πλέον χαρακτηριστικές φυσικές ιδιότητες των λιπών και ελαίων αναφέρονται στη συνέχεια.

Λοιπές φυσικές ιδιότητες που προκαλούνται υπό την επίδραση εξωτερικών παραγόντων (π.χ. θέρμανση) κατατάσσονται συνήθως στις φυσικές σταθερές.

3.9.1. Πυκνότητα

Η **πυκνότητα** (density, *l*) εκφράζει τη μάζα ενός σώματος που περιέχεται σε ορισμένο όγκο αυτού και έχει μονάδα το Kg/m³ ή συνήθως το g/cm³ = g/CC = g/mL. Η πυκνότητα των λιπών και ελαίων έχει τιμές περί τα 0.9 g/mL δηλ. τα λίπη και τα έλαια είναι ελαφρότερα από το νερό (που έχει ρ=1.0 g/mL) και όταν

αναμιχθούν με αυτό επιπλέον γιατί δεν είναι και αναμίξιμα με το νερό. Η ιδιότητα αυτή χρησιμοποιείται κατά την παραλαβή του ελαιολάδου από τις ελιές όπου το μίγμα ελαιολάδου – θερμού νερού, διαχωρίζεται με φυγοκέντρηση (...). Επίσης, κατά τον εξευγενισμό των ελαίων στο στάδιο της εξουδετέρωσης της οξύτητας απομακρύνονται οι σάπωνες με πλύση του ελαίου με νερό (...). Γενικά τα ημιστερεά και τα στερεά λίπη εμφανίζουν μεγαλύτερη πυκνότητα από τα υγρά. Η ιδιότητα αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των δεικτών SFI και SCI.

Οι δείκτες αυτοί χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό του περιεχομένου των εμπορικών λιπών.

3.9.2. Διαλυτότητα

Η **διαλυτότητα** (Solibility,s) εκφράζει τη μάζα ενός σώματος η οποία διαλύεται μέχρι κορεσμού σε ορισμένο όγκο διαλύτη, συνήθως 100 mL, και δίνεται από τη σχέση g/100 mL.

Η διαλυτότητα των λιπών και ελαίων στο νερό είναι πολύ μικρή δηλ. πρακτικά δε διαλύονται και δεν είναι αναμίξιμα με το νερό το οποίο είναι πολικός διαλύτης. Διαλύονται όμως σε οργανικούς διαλύτες, κυρίως σε μη πολικούς οργανικούς διαλύτες (π.χ. αιθέρας, εξάνιο, τετραχλωράνθρακας), αλλά και σε μετρίως πολικούς (π.χ. χλωροφόρμιο, αιθανόλη). Αυτό γιατί τα λίπη και ελαία είναι τα ίδια μη-πολικά σώματα και έτσι διαλύονται κατά προτίμηση σε μη-πολικούς διαλύτες.

Η διαλυτότητα εξαρτάται από τη φύση των TG ενός ελαίου και επηρεάζεται γενικά από τους ακόλουθους παράγοντες ή και από το συνδυασμό τους:

- 1) η διαλυτότητα σε πολικούς διαλύτες (π.χ. νερό) αυξάνεται όσο μειώνεται το μήκος της αλυσίδας των λιπαρών οξέων των TG (όχι πάντοτε). Γενικά τα λιπαρά οξέα μέχρι C10 διαλύονται λίγο στο νερό ενώ τα ανώτερα όχι.
- 2) Η διαλυτότητα αυξάνει όσο αυξάνει ο βαθμός ακορεστότητας των λιπαρών οξέων των TG (δηλ. όσο περισσότερους διπλούς δεσμούς περιέχουν, χωρίς αυτό να αποτελεί και κανόνα.
- 3) Η διαλυτότητα αυξάνει όσο περισσότερο μη-συμμετρικά είναι τα TG που περιέχονται στο έλαιο. Γενικά η διαλυτότητα σε μη-πολικούς οργανικούς διαλύτες εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του οργανικού διαλύτη και έτσι δεν υπάρχει ενιαίος κανόνας για τη διάλυσή του.

3.9.2. Πολυμορφισμός

Η ιδιότητα αυτή έχει σημασία για τα εμπορικά λίπη, τις μαργαρίνες και τα προϊόντα ζαχαροπλαστικής γιατί έτσι καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό η τεχνολογία της επεξεργασίας τους.

Ο πολυμορφισμός είναι το φαινόμενο κατά το οποίο μια και η αυτή στερεή ουσία μπορεί να κρυσταλλωθεί σε περισσότερα του ενός κρυσταλλικά συστήματα. Π.χ. Η τριστεαρίνη (τρι- στεαρυλο – γλυκερόλη) μπορεί να εμφανίζεται σε τρεις κρυσταλλικές μορφές (1) στο εξαγωνικό σύστημα (α-μορφή) (2) στο ορθορομμικό σύστημα (β' μορφή) και (3) στο τρικλινές σύστημα (β – μορφή). Οι κρύσταλλοι μπορεί να είναι άμορφοι ή βελονοειδείς ή τραχείς με

διαφορετικά σημεία τήξης (M.P.) 53 °C, 64.2 °C και 71.7 °C. Επίσης μπορεί να είναι σταθεροί ή ασταθείς ανάλογα με την ταχύτητα ψύξης.

Ο καθορισμός της πολυμορφίας μπορεί να γίνει με το ειδικό όργανο της **Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης** (Differential Thermal Analysis, DTA) με καταγραφή της διαφοράς της θερμοκρασίας που προκύπτει μεταξύ τήξης και κρυστάλλωσης μιας πολυμορφικής μορφής.

3.9.3. Ιξώδες και ρευστότητα

Το ιξώδες και η ρευστότητα ανήκουν στις ρεολογικές ιδιότητες.

Στα έλαια η ρευστότητα αυξάνει με αύξηση της ακορεστότητας των FA και των TG.

Η έννοια του ιξώδους αναφέρεται στο πόσο “πηκτή” είναι μια ουσία, δηλαδή αναφέρεται και σε καταστάσεις της ύλης που βρίσκονται μεταξύ της στερεής και της υγρής κατάστασης και δε σχετίζεται με το πόσο “πυκνή” είναι η ουσία, δηλαδή πόσο μεγαλύτερη ειδική βαρύτητα (ή πυκνότητα) έχει η ουσία. Π.χ. το ελαιόλαδο είναι “πηκτό” αλλά όχι και “πυκνό” και έτσι ρέει μεν με μικρότερη ταχύτητα από το νερό (υπό την επίδραση ίδιας δύναμης) αλλά επιπλέει του νερού ως ελαφρότερο.

3.10. Φυσικές σταθερές των λιπαρών υλών

Οι πλέον χαρακτηριστικές φυσικές σταθερές που προκύπτουν μετά από θερμική επίδραση επί των λιπαρών υλών είναι οι ακόλουθες:

3.10.1. Σημείο Τήξης και Αριθμός Bomer

Το **Σημείο Τήξης** (Melting Point, M.P.) είναι η θερμοκρασία κατά την οποία ένα στερεό σώμα μετατρέπεται σε υγρό.

Επειδή τα λίπη δεν είναι αμιγείς ουσίες αλλά αποτελούνται από μίγματα ουσιών, αλλά και επειδή εμφανίζουν το φαινόμενο του πολυμορφισμού δεν έχουν ένα συγκεκριμένο M.P. αλλά έχουν μια στενή περιοχή θερμοκρασιών μέσα στην οποία αρχίζουν να τήκονται μέχρις και την πλήρη μετατροπή τους σε υγρά δηλ. σε έλαια. Ως M.P. λαμβάνεται το σημείο στο οποίο έχει ολοκληρωθεί η τήξη.

Το M.P. εξαρτάται από τη φύση των TG του λίπους και επηρεάζεται από τους ακόλουθους παράγοντες:

- 1) το M.P. αυξάνει με το μήκος της αλυσίδας των ατόμων C των λιπαρών οξέων των TG π.χ. M.P. MMM < M.P. SSS
- 2) το M.P. αυξάνει με μείωση της ακορεστότητας (δηλ. με μείωση του διπλού δεσμού) του λίπους π.χ. M.P. ελαιολάδου < M.P. ζωικού λίπους
- 3) το M.P. αυξάνει με αύξηση της συζυγίας των διπλών δεσμών π.χ. M.P. (-C-C-C-C-) < M.P. (-C-C-C-C-)
- 4) Το M.P. αυξάνει στα trans – ισομερή σε σχέση με τα αντίστοιχα cis-. Π.χ. M.P. (16.3 °C) ελαϊκού οξέος (cis-) < M.P. (43.5°C) ελαϊκού οξέος (trans-)

Ο **Αριθμός Bomer** είναι ο αριθμός που προκύπτει από τη διαφορά των M.P. των TG και των λιπαρών οξέων του ίδιου λίπους. Χρησιμοποιείται για τη διάκριση του στέατος από το χοίρειο λίπος.

3.10.2. Σημείο Ζέσης

Το **Σημείο Ζέσης** (Boiling Point, B.P.) είναι η θερμοκρασία κατά την οποία ένα υγρό σώμα μετατρέπεται σε αέριο. Επειδή τα έλαια είναι κυρίως μίγματα TG, και τα TG είναι σχετικά μεγάλα μόρια, το B.P. των διαφόρων ελαίων είναι σχετικά υψηλό και μπορεί να υπερβαίνει τους 300°C.

Τα έλαια έχουν σταθερότητα ακόμα και στο υψηλό B.P. και η ιδιότητα αυτή χρησιμοποιείται στην ανάλυση των TG με GLC όπου θερμαίνονται στους 300°C καθώς και στη μέθοδο της φυσικής αποξίνισης όπου θερμαίνονται στους 240°C.

Το B.P. εξαρτάται ανάλογα από τους ίδιους παράγοντες με το M.P. Σχετικά υψηλό B.P. έχουν και τα λιπαρά οξέα των TG για αυτό προκειμένου να αναλυθούν μετατρέπονται σε μεθυλεστέρες οι οποίοι είναι πιο πτητικοί δηλ. με χαμηλότερο B.P. Οι μεθυλεστέρες αναλύονται με GLC συνήθως στους 250°C.

3.10.3. Σημείο Πήξης και σημείο Κρυστάλλωσης (Titer)

Το **Σημείο Πήξης ή Σημείο Κρυστάλλωσης** (Crystallization Point, C.P.) είναι η θερμοκρασία κατά την οποία ένα υγρό σώμα από τη φυσική του κατάσταση (στη θερμοκρασία δωματίου 18 °C) μετατρέπεται με ψύξη σε στερεό. Τα TG ενός ελαίου έχουν διαφορετικό C.P. και μπορεί με σταδιακή κάθοδο της θερμοκρασίας (κλασματική κρυστάλλωση) να κρυσταλλώνονται ένα – ένα και έτσι να διαχωρίζονται από τα υπόλοιπα TG.

Το **Σημείο Titer ή θερμοκρασία Titer** είναι η θερμοκρασία κατά την οποία ένα θερμό τετηγμένο μίγμα λίπους που έχει αφεθεί να ψυχθεί αρχίζει να κρυσταλλώνεται. Το μίγμα αυτό έχει προκύψει μετά από σαπωνοποίηση του λίπους προς παραλαβή των λιπαρών οξέων των TG. Με τιμές Titer μικρότερες του 40 χαρακτηρίζονται τα μαγειρικά λίπη (grease) και με τιμές μεγαλύτερες του 40 τα ζωικά λίπη (tallow).

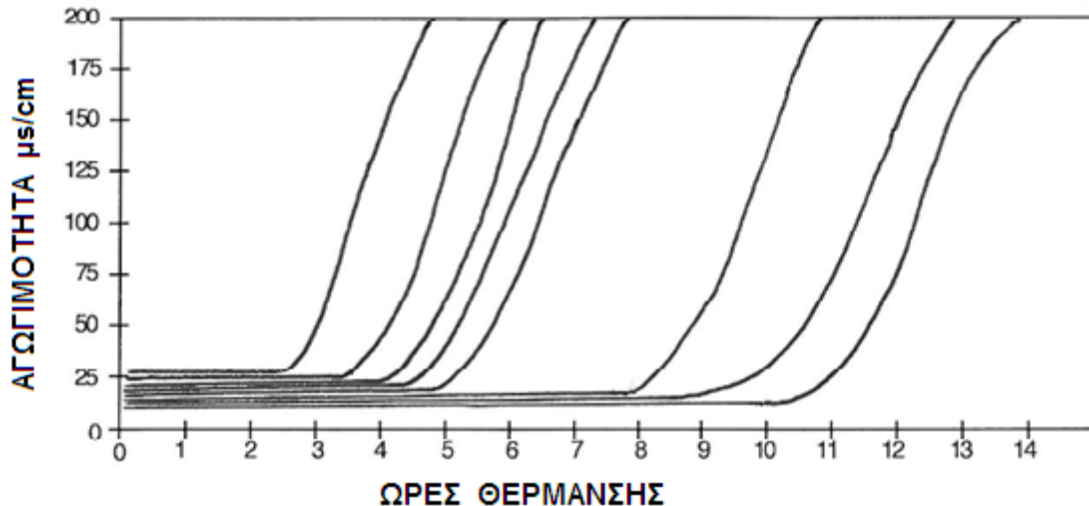
3.10.4. Δείκτες στερεού λίπους

Οι δείκτες αυτοί έχουν σημασία για τα εμπορικά λίπη γιατί με αυτούς λαμβάνονται μια ένδειξη του περιεχόμενου στερεού λίπους, το οποίο καθορίζει και την εμπορικότητά του. Οι χρησιμοποιούμενοι δείκτες είναι οι ακόλουθοι:

- 1) **Ο δείκτης στερεού λίπους** (Solid Fat Index, SFI) ο οποίος δίδεται από το πηλίκον του στερεού προς το υγρό λίπος
- 2) **Ο δείκτης στερεού περιεχομένου** (Solid Content Index, SCI) ο οποίος καθορίζεται με μέτρηση του ειδικού όγκου του λίπους. Ο ειδικός όγκος του λίπους είναι αντίστροφος της πυκνότητας και προσδιορίζεται με ειδικό όργανο, το διαστημόμετρο (dilatometer), με το οποίο θερμαίνεται το στερεό λίπος και κατά τη μετατροπή του σε υγρό ελατώνεται η πυκνότητά του.

3.10.5. Χρόνος επαγωγής (Rancimat)

Ο χρόνος I.T., όπως ορίζεται στην παρ. 37.2.3, είναι ενδεικτικός της σταθερότητας ενός ελαίου, δηλαδή της αντίστασής του στη θέρμανση. Όσο μεγαλύτερη η σταθερότητά του, αυξάνει και ο χρόνος I.T.



Σχήμα 3.14: Διάγραμμα αγωγιμότητας διάφορων εδωδιμων ελαίων με τους αντίστοιχους χρόνους επαγωγής (I.T.) σε ώρες, με τη μέθοδο Rancimat (120°C, ροή αέρος 15L/h). Από αριστερά προς τα δεξιά: Παρθένο ελαιόλαδο, πυρηνέλαιο, “γνήσιο” ελαιόλαδο, αραβοσιπέλαιο, σογιέλαιο, βαμβακέλαιο, μαγειρικό μίγμα ελαίων (shortening) και τέλος το ηλιέλαιο. Οι καμπύλες των ελαίων του σχήματος είναι επιθετημένες

3.10.6. Σημεία καπνισμού, ανάφλεξης και καύσης

Τα σημεία αυτά είναι μέτρο των συστατικών που μπορούν να αναφλέγουν και χρησιμοποιούνται ως μέτρο σταθερότητας.

1) Το **Σημείο Καπνισμού** (Smoke Point, S.P.) είναι η θερμοκρασία κατά την οποία ένα θερμαινόμενο έλαιο αρχίζει να “καπνίζει” δηλ. εμφανίζεται για πρώτη φορά καπνός στην επιφάνειά του.

Το S.P. χρησιμοποιείται ως δείκτης για τη σταθερότητα ενός ελαίου και συνήθως εμφανίζεται έντονο στην περιοχή 240 – 280°C. Για το λόγο αυτό τα έλαια δεν πρέπει να θερμαίνονται κατά το μαγείρεμα και τηγάνισμα σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 180 - 220 °C.

2) Το **Σημείο Ανάφλεξης** (Flash Point, Fl. P) είναι η θερμοκρασία κατά την οποία τα προϊόντα αποσύνθεσης εκλύονται σε αρκετή ποσότητα που μπορούν να αναφλεγούν αλλά χωρίς να διατηρείται η καύση.

3) Το **Σημείο Καύσης** (Fire Point, Fr.P) είναι η θερμοκρασία κατά την οποία τα προϊόντα αποσύνθεσης εκλύονται σε τέτοια ποσότητα ώστε να διατηρείται η καύση τους.

Γενικά όσο καλύτερο ποιοτικά είναι ένα έλαιο τόσο χαμηλότερα είναι αυτά τα σημεία, ενώ όσο υποβαθμισμένο είναι τόσο υψηλότερα. Η υποβάθμιση μπορεί να προέρχεται π.χ. από αυτοξειδωση ή από θέρμανση οπότε αναπτύσσονται μικρού M.B. παρά – προϊόντα των FA και των TG.

3.11. Οπτικές και φωτομετρικές ιδιότητες και σταθερές των λιπαρώνυλων

Στην κατηγορία αυτή θα αναφερθούν ο δείκτης διάθλασης (Κεφ.30.) και η φωτομετρία των λιπών και ελαίων (Κε.φ. 30.) και ο φθορισμός (Κεφ. 32)

3.11.1. Δείκτης διάθλασης

Ο **δείκτης διάθλασης (n)** (Refractive Index, R.I) μιας υγρής ουσίας είναι ένας σταθερός αριθμός για την ουσία αυτή ο οποίος δίδεται από το πηλίκον του ημίτονου της γωνίας πρόσπτωσης (μιας ακτίνας φωτός επί της ουσίας αυτής) (ημπ) προς το ημίτονο της γωνίας διάθλασης της ακτίνας (ημδ)

$$n = \frac{\eta_{μπ}}{\eta_{μδ}}$$

Ο n έχει χαρακτηριστική τιμή, ή χαρακτηριστικό εύρος τιμών, για κάθε υγρή ουσία και έτσι μπορεί να βρεθεί, κατά προσέγγιση η ταυτότητά της. Για τα διάφορα έλαια οι τιμές του δείκτη διάθλασης δίνονται στον Πίνακα 3.3.

Ο δείκτης διάθλασης εξαρτάται από τους ακόλουθους παράγοντες.

- 1) Ο δείκτης διάθλασης αυξάνει όσο αυξάνεται το μήκος της λιπαρής αλυσίδας ατόμων C των FA και των TG ενός λίπους ή ελαίου
- 2) Ο δείκτης διάθλασης αυξάνει όσο αυξάνει η ακορεστότητα) έτσι μπορεί να ελέγχεται π.χ. η πορεία της υδρογόνωσης. Ο n εξαρτάται από τη θερμοκρασία για αυτό οι μετρήσεις γίνονται πάντοτε σε ορισμένη θερμοκρασία, συνήθως 40 °C. Το **διαθλασίμετρο** (Refractometer) είναι ειδικό οργάνο με το οποίο μετράται ο R.I. Στο όργανο αυτό μια σταγόνα ελαίου τοποθετείται σε θερμαινόμενους κρυστάλλους χαλαζία και η τιμή του RI παρέχεται από την κλίμακα του οργάνου η περιοχή RI λιπών και ελαίων που εκτείνεται συνήθως από 1.4900 μέχρι 1.4200.

Το **βουτυροδιαθλασίμετρο** είναι ένα όργανο παρόμοιο με το διαθλασίμετρο αλλά το διάστημα RI 1.4900-1.4200 (διαφορά RI 0.0700) διαιρείται σε 100 ίσα μέρη και η ανάγνωση γίνεται σε ακέραιες μονάδες τους λεγόμενους **αριθμούς βουτυροδιαθλασίμετρου** οπότε γίνεται ευκολότερα η ανάγνωση στην κλίμακα του οργάνου. Π.χ. το βούτυρο έχει RI=1.4466 μέχρι 1.4420 ενώ ο αριθμός βουτύρου διαθλασιμέτρου είναι 41.0 – 44.0 και έτσι γίνεται ευκολότερα η ταυτοποίηση της νοθείας του με άλλα λίπη (βλ. Πίνακα 3.1) όταν ο RI δε βρίσκεται μέσα σε αυτή την περιοχή τιμών.

3.11.2. Δείκτες φωτομετρίας

Με τη μέθοδο της φωτομετρίας (και φασματο-φωτομετρίας) όπως ορίζεται στην παρ.37.2 καθορίζονται οι δείκτες K και ΔK των ελαίων.

Τα έλαια εμφανίζουν απορροφήσεις στην υπεριώδη (ultraviolet, UV) περιοχή του φάσματος η οποία οφείλεται στον αριθμό των συζυγιακών διπλών δεσμών που περιέχουν οι αλυσίδες των FA και των TG. Συζυγιακοί είναι οι διπλοί δεσμοί στους οποίους παρεμβάλλεται ένας απλός δεσμός. Όσο αυξάνεται η συζυγία τόσο η απορρόφηση μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα λ όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2: Συζυγία διπλών δεσμών και μήκη κύματος που απορροφούν

Συζυγία	Μορφή Αλυσίδας	λ_{\max} (nm)	Χρώμα απορρόφησης	Χρώμα εμφάνισης
Αιθυλένιο	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	160	άχρουν UV	άχρουν UV
Διένιο συζυγές	...CH-(CH=CH) ₂ -CH...	~232	άχρουν UV	άχρουν UV
Τριένιο συζυγές	...CH-(CH=CH) ₃ -CH...	~270	άχρουν UV	άχρουν UV
Τετραένιο συζυγές	...CH-(CH=CH) ₄ -CH...	~316	άχρουν UV	άχρουν UV
Οκταδιένιο	...CH-(CH=CH) ₈ -CH...	~410	ιώδες Vis	κίτρινο Vis

Οι απορροφήσεις που προκύπτουν για τα διάφορα έλαια σε λ_{\max} 232nm και λ_{\max} 270 nm, τα οποία καλούνται σταθερές K232 και K270, αντίστοιχα, είναι χαρακτηριστικές για το κάθε είδος ελαίου και καθορίζουν το είδος και την ποιότητά του. Π.χ. για να χαρακτηριστεί ένα ελαιόλαδο ως παρθένο (ανεξαρτήτων από την οξύτητά του_ πρέπει να έχει $\text{Abs} \leq 2.50$ για το K232 και $\text{Abs} \leq 0.25$ για το K270. Άλλη σταθερά είναι το ΔΚ το οποίο προκύπτει από την διαφορά των K232 και K270 ως προς τον K270.

Μερικές φυσικές σταθερές για διάφορα είδη ελαίων δίνονται στον Πίνακα 3.3.

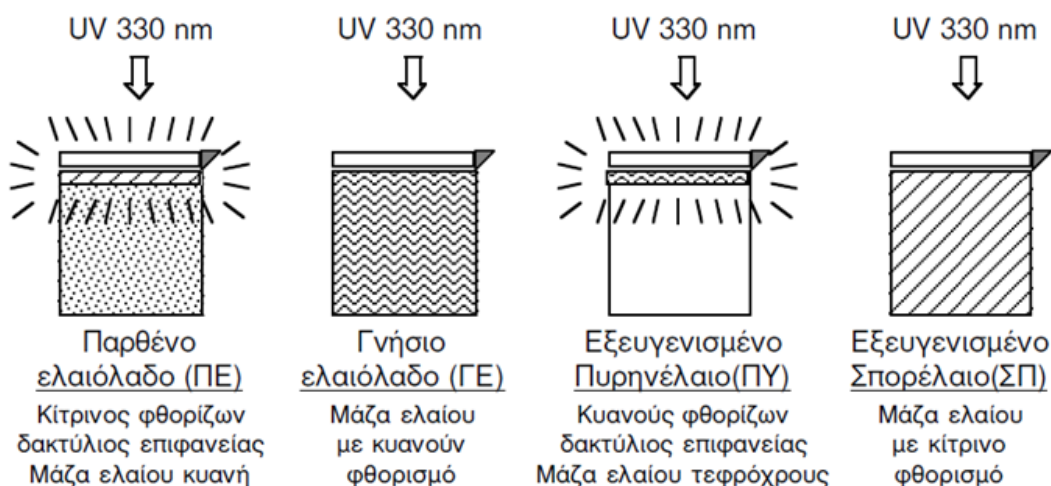
Πίνακας 3.3: όρια φυσικών σταθερών για τα διάφορα είδη ελαίων

	Παρθένο	Γνήσιο	Πυρηνέ- λαιο	Βαμβακέ- λαιο	Ηλιέλαιο	Αραβο- σιτέλαιο
K232	≤ 2.50	≤ 3.30				
K270	≤ 0.25	≤ 1.0				
ΔΚ						
Δ.Δ	1.4610– 1.4622		≤ 1.4626	≤ 1.4644 – 1.4656	1.4672– 1.4685	1.4644– 1.4662
B.B.	52.0–54.3		≤ 55.0	≤ 57.8 –59.5	62.0–64.0	57.8–60.4

3.11.3. Φθορισμός των ελαίων

Τόσο τα διάφορα είδη ελαιόλαδου (παρθένο, γνήσιο πυρηνέλαιο) όσο και τα διάφορα είδη σπορέλαιων (π.χ. αραβοσιτέλαιο, βαμβακέλαιο κ.ά.) εμφανίζουν διαφορετικά χρώματα και εντάσεις φθορισμού κατά το φωτισμό τους με λυχνία υπεριώδους φωτός (π.χ. στα 330 nm). Ο φθορισμός αυτός οφείλεται πιθανώς σε διάφορα δευτερεύοντα συστατικά που περιέχουν τα έλαια είτε σε διάφορα παραπροϊόντα των δευτερευόντων συστατικών που αναπτύσσονται κατά τη διαδικασία εξευγενισμού του παρθένου ελαιολάδου και των σπορέλαιων. Διάφορα δευτερεύοντα συστατικά στα οποία πιθανώς να οφείλεται ο φθορισμός είναι μεν για τα σπορέλαια οι τοκοφερόλες κ.ά., για δε το ελαιόλαδο οι τοκοφερόλες, οι αντιοξειδωτικές φαινόλες και πολυφαινόλες (τανίνες κ.ά.), οι χλωροφύλλες κ.ά.

Τα διάφορα είδη φθορισμού των ελαιολάδων και των σπορέλαιων φαίνονται στο Σχήμα 3.15.



Σχήμα 3.15. Φθορισμός από διάφορα είδη ελαίων

Ο φθορισμός χρησιμοποιείται για την εμπειρική ταυτοποίηση διαφόρων τύπων ελαίων αλλά και για την κατά προσέγγιση – ανίχνευση της νόθευσης π.χ. του ελαιολάδου με σπορέλαια (>20%) γιατί μεταβάλλεται το χρώμα φθορισμού του ελαιολάδου.

3.12. Χρωματογραφικές σταθερές

Οι πλέον συνήθεις σταθερές που χρησιμοποιούνται είναι:

- 1) Ο δείκτης **R1**(Κεφ 30) μίας ουσίας σε καθορισμένες συνθήκες ανάλυσης.
- 2) Ο δείκτης **m**(Κεφ 30) από ένα φασματογράφημα μάζας που δίνει ένας ειδικός ανιχνευτής που μπορεί να διαθέτει ένα όργανο GC. Ο ανιχνευτής αυτός (MSD) διασπά την ουσία σε θραύσματα τα οποία είναι μοναδικά για την ουσία αυτή και συνιστούν το λεγόμενο δακτυλικό της αποτύπωμα και έτσι ταυτοποιείται αναμφίβολα η ουσία αυτή. Τα θραύσματα είναι μοριακά ιόντα με μάζα m/z .
- 3) Ο δείκτης **ECN** ο οποίος αναφέρεται μόνο στα TG μετά από ανάλυσή τους με RP-HPLC. Με την μέθοδο RP-HPLC τα διάφορα είδη των TG εκλούνται σε ομάδες ανάλογα με τον ECN που έχουν. Ο δείκτης ECN (Equivalent Carbon Number) είναι ο “ισοδύναμος αριθμός ανθράκων” σε ένα TG και παρέχεται από την σχέση :

$$ECN = CN - 2n$$

Όπου : CN= είναι ο συνολικός αριθμός ατόμων C στο TG

n = ο συνολικός αριθμός διπλών δεσμών στο TG

$$\text{π.χ. } ECN (PLL_n) = CN - 2n = 52 - 10 = 42$$

$$ECN (LLL) = CN - 2n = 54 - 12 = 42$$

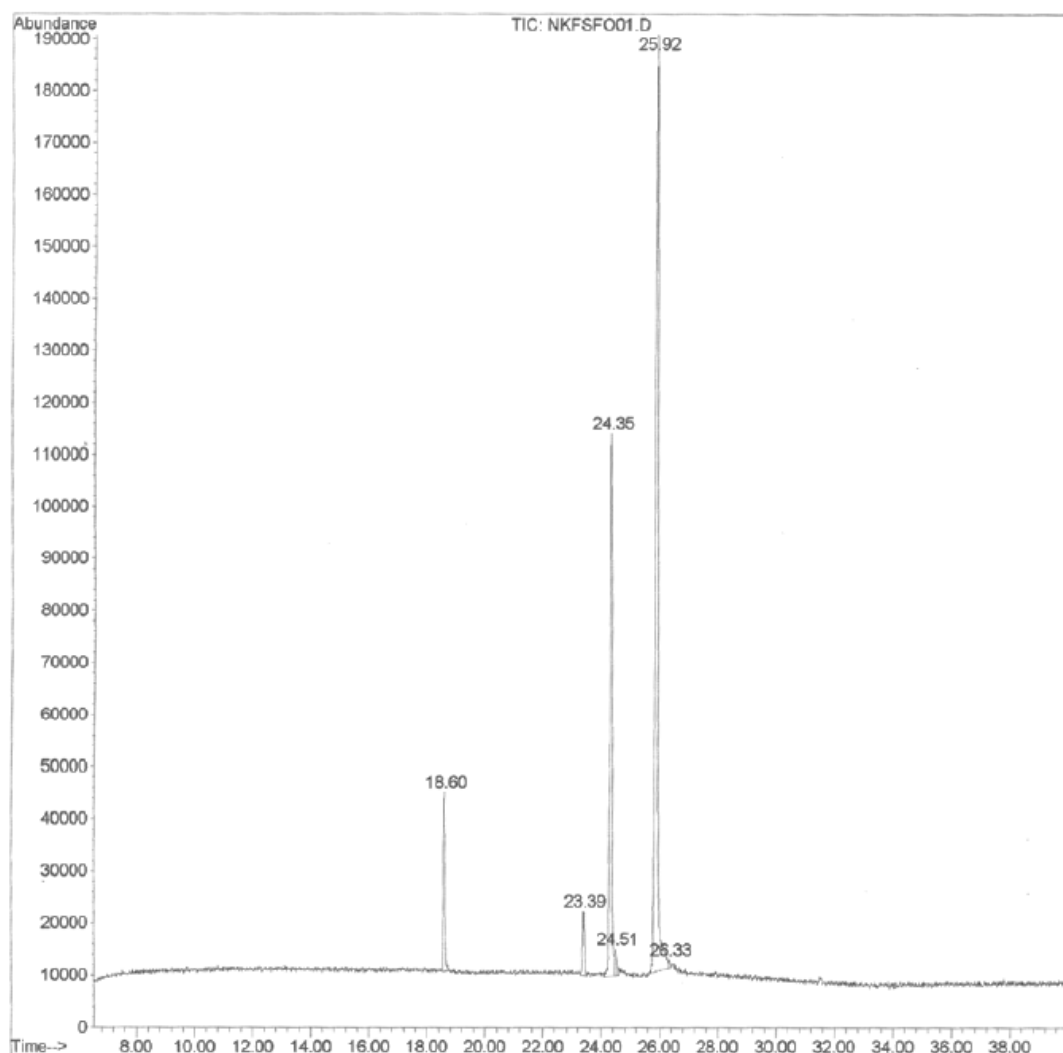
$$ECN (SL_nL_n) = CN - 2n = 54 - 12 = 42$$

3.13. Χρωματογραφικές αναλύσεις ελαίων

Στη συνέχεια δίνονται μερικά παραδείγματα ανάλυσης ελαίων με GC και HPLC από τα πλέον χρησιμοποιούμενα στη Χημεία Τροφίμων.

3.13.1. Ανάλυση GC των FA (ως FAME) ενός ελαίου

Τα FA μπορεί να είναι είτε ελεύθερα είτε εστεροποιημένα. Εάν είναι ελεύθερα τότε μετατρέπονται απ'ευθείας σε FAME (παρ...) και μετά αναλύονται με GC. Εάν είναι εστεροποιημένα τότε πρώτα υδρολύονται με μία από τις μεθόδους του Σχήματος 3.8. και μετατρέπονται σε FAME για την ανάλυσή τους με GC.



Σχήμα 3.16: Χρωματογράφημα GC/MSD των FAME από τα TG ενός ηλιελαίου. Από αριστερά προς τα δεξιά : παλμιτικό (18.60), στεατικό (23.39), ελαϊκό (24.39), c(18:1)ω7(24.51), λινελαϊκό (25.92), γ-λινολενικό (26.33).

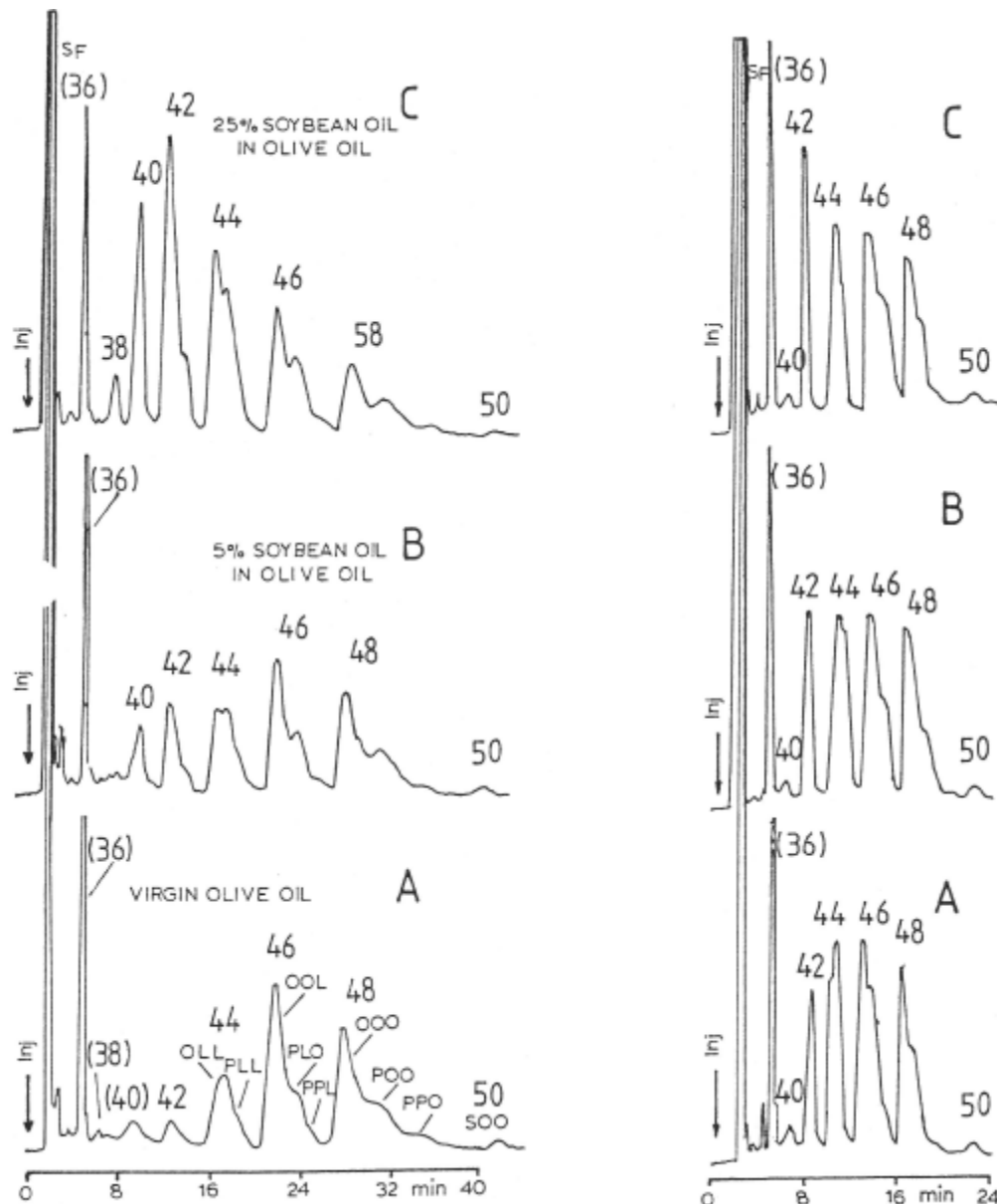
Με την μέθοδο αυτή διαχωρίζονται επίσης και τα επιμέρους είδη των FA που βρίσκονται εστεροποιημένα στα λιπαρά συστατικά ενός ελαίου (κυρίως στα TG). Προηγουμένως γίνεται αλκαλική υδρόλυση σε μεθανόλη (βλ. παρ. 3.3.3.1) ή συνήθως απ' ευθείας μετεστεροποίηση με BF_3/MeOH (βλ. παρ. 3.3.3.2) των TG του ελαίου οπότε λαμβάνονται τα FAME των απελευθερωμένων FA. Τα FAME

αναλύονται απ' ευθείας με GC και προκύπτουν τα διάφορα είδη των FAME και οι περιεκτικότητές τους σε μάζα και σε %.

Ένα χρωματογράφημα των FAME από τα TG ενός ηλιελαίου φαίνεται στο Σχήμα 3.16.

3.13.2. Ανάλυση RP-HPLC των TG ενός ελαίου

Η μέθοδος αυτή είναι θεσμοθετημένη στην EEC και είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη για την ανάλυση των TG με απλή διάλυση του ελαίου (1%).



Σχήμα 3.17: Χρωματογραφήματα HPLC-RP των TG διαφόρων ελαίων.

Αριστερά: Έκλυση με ACN/EtOH(abs)/IPA = 78/20/2 (A) TG ενός παρθένου ελαιολάδου (B) με 5% και (C) με 25% σογιέλαιο. (το LLL έχει ECN = 42)

Δεξιά: Έκλυση με ACN/EtOH(abs)/IPA = 72/18/10 TG ενός παρθένου ελαιολάδου με 5% προσθήκη (A) βαμβακελαίου (B) αραβοσιτελαίου και (C) ηλιελαίου.

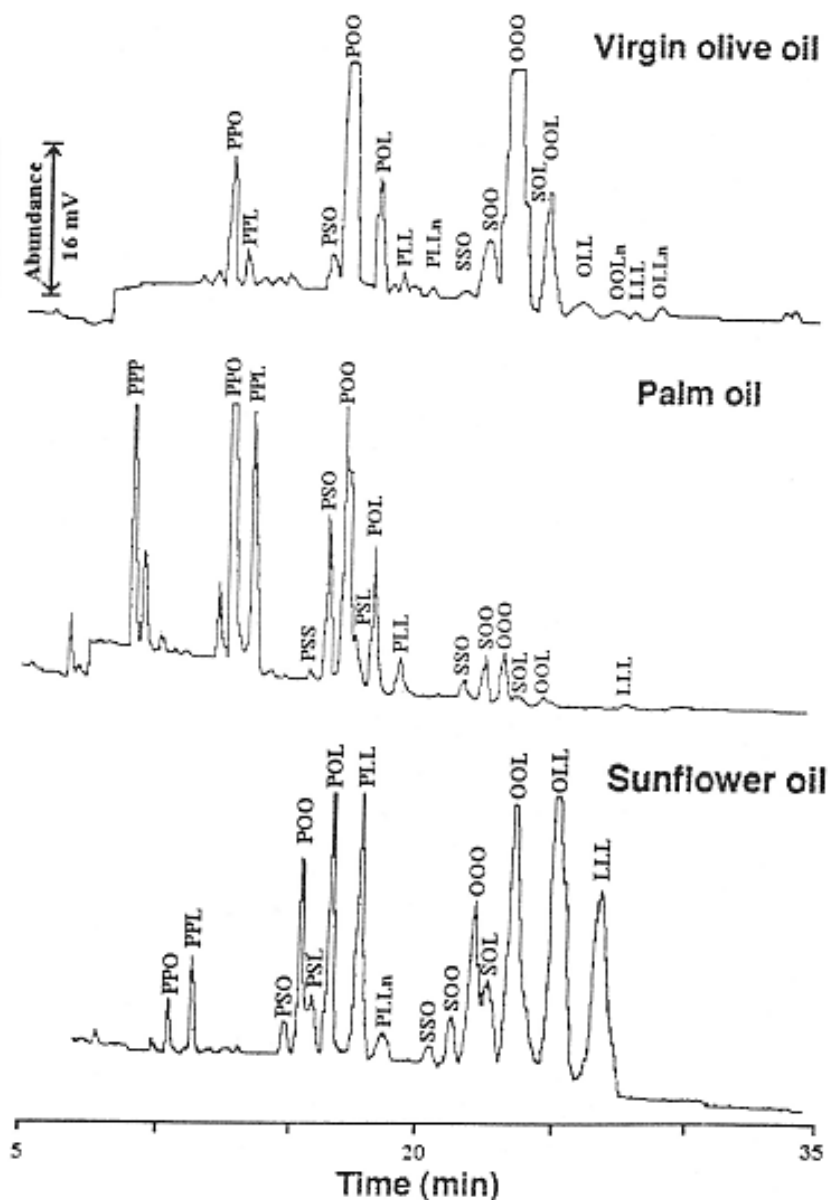
Ειδικότερα χρησιμοποιείται για την ανίχνευση νοθείας του ελαιολάδου με σπορέλαια. Έχει το μειονέκτημα ότι τα διάφορα είδη των TG δεν εκλύονται μεμονωμένα αλλά σε ομάδες ECN(παρ. 3.12.3^ο).

Το ελαιόλαδο στην ομάδα ECN42 περιέχει τα LLL, PLLn, SLnLn όπου το LLL είναι το κυριότερο ενώ τα άλλα είναι σε ίχνη.

Η περιεκτικότητα σε LLL του ελαιολάδου χρησιμοποιείται ως δείκτης για την αυθεντικότητα του (όριο $ECN_{42} \leq 0.5\%$). Ενδεικτικά χρωματογραφήματα με νόθευση ου ελαιολάδου με διάφορα σπορέλαια φαίνεται στο Σχήμα 3.17

3.13.3. Ανάλυση GC των TG ενός ελαίου

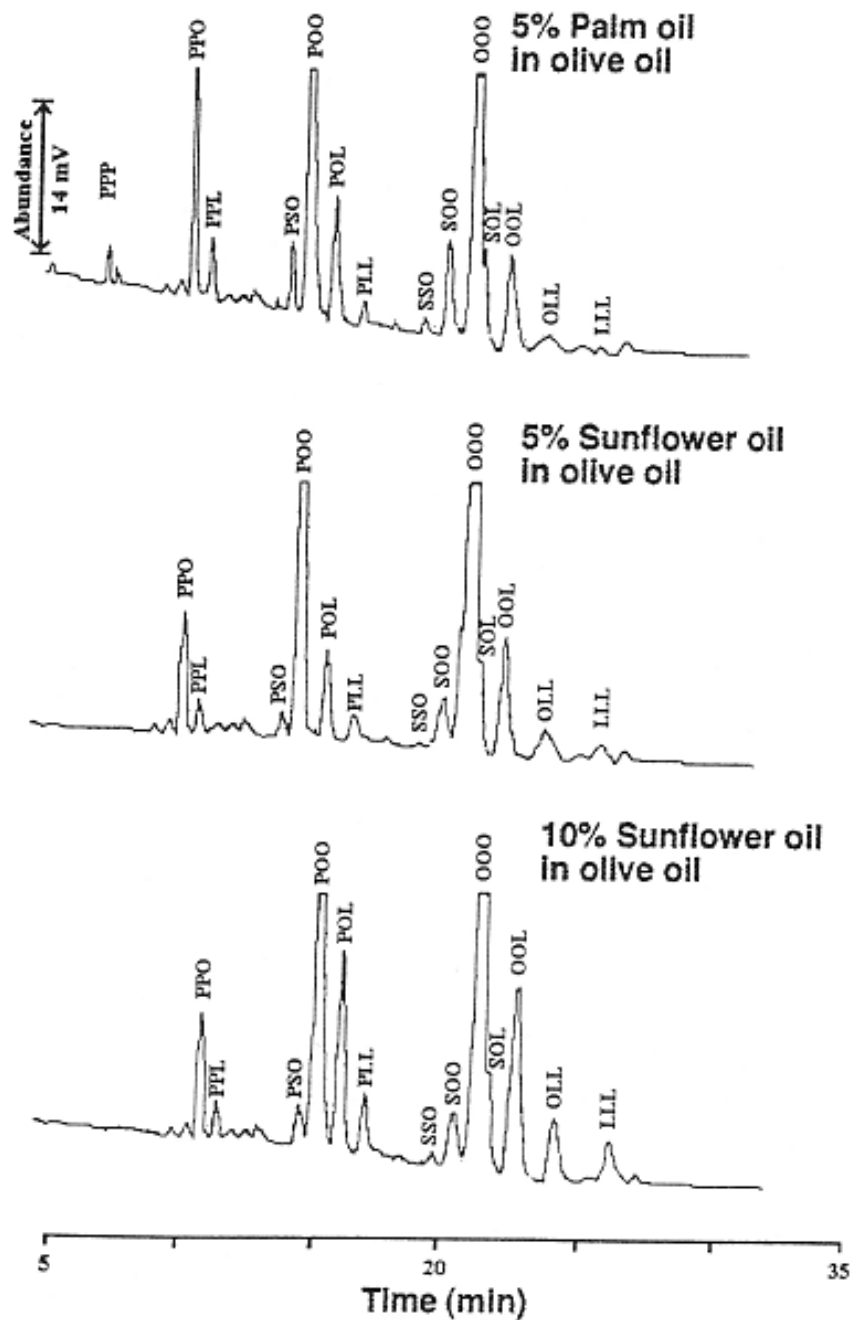
Η μέθοδος αυτή έχει το πλεονέκτημα ότι τα διάφορα είδη των TG εκλύονται μεμονωμένα αλλά έχει το μειονέκτημα ότι απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες ανάλυσης (350°C). Χρησιμοποιείται εναλλακτικά με τη μέθοδο RP-HPLC σε ειδικές περιπτώσεις νόθευσης.



Σχήμα 3.18: Χρωματογράφημα GC/FID ελαιολάδου και σπορελαίων

Με τη μέθοδο αυτή αναλύονται απευθείας τα TG ενός ελαίου μετά από απλή διάλυση του σε κατάλληλο διαλύτη. Ενδεικτικά χρωματογραφήματα δίνονται στο Σχήμα 3.18 για έλαια με χαμηλή περιεκτικότητα σε LLL. Στον Πίνακα 3.5 δίδονται οι περιεκτικότητες των οποίων μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για την πιθανή νόθευση του ελαιολάδου με κάποιο από αυτά τα έλαια.

Π.χ. Η νόθευση του ελαιολάδου με σπορέλαιο γίνεται από την περιεκτικότητα σε LLL ενώ η νόθευση με φοινικέλαιο από την περιεκτικότητα σε PPP. Η νόθευση με φυσικέλαιο, σε σχετικά μεγάλες όμως περιεκτικότητες, γίνεται από τα PLL και PPL.



Σχήμα 3.19: Χρωματογράφημα GC/FID μιγμάτων ελαιολάδου με σπορέλαια

Πίνακας 3.5: Ποσοστά LLL, PLL και PPP σε έλαια, από GC/FID

Ελαιόλαδα (Olive Oils)		LLL	PLL	PPP
1.	Παρθένο (Virgin Olive Oil)	0.10	0.67	Tr
2.	“Γνήσιο” (Olive Oil or Coupé)	0.19	1.19	ND
3.	Πυρηνέλαιο (Kernel Olive Oil)	0.10	0.74	ND
Σπορέλαια (Seed Oils)				
4.	Αραβοσιτέλαιο (Corn Oil)	16.16	16.55	Tr
5.	Βαμβακέλαιο (Cotton Seed Oil)	10.95	25.70	Tr
6.	Σογιέλαιο (Soya Bean Oil)	20.66	19.04	Tr
7.	Ηλιέλαιο (Sun flower Oil)	12.4 1	9.99	Tr
8.	Φοινικέλαιο (Palm Oil)	0.08	1.08	9.73
9.	Φυστικέλαιο (Peanut Oil)	0.72	2.89	ND

“Γνήσιο”=μίγμα παρθένου/εξευγενισμένου:1/2, Tr =ίχνη, ND= μη ανιχνευθέν

3.14. Παραλαβή και προσδιορισμός των λιποειδών από τα φυσικά προϊόντα (τρόφιμα)

Τα διάφορα φυσικά προϊόντα αποτελούνται από μίγματα διαφόρων τάξεων ενώσεων τα οποία έχουν στερεή ή υγρή ή κολλοειδή μορφή. Πχ τα διάφορα τρόφιμα είναι συνήθως μίγματα όλων των θρεπτικών τάξεων με κυριότερες τους υδατάνθρακες και τις πρωτεΐνες. Ακόμη και στις περιπτώσεις των εδώδιμων λιπών και ελαίων ή των λιπαρών ζωικών και φυτικών ιστών όπου η κύρια τάξη των γλυ-κερινούχων λιποειδών είναι το κύριο συστατικό, σε ποσοστά που μερικές φορές είναι ανώτερα του 99%, ανευρίσκονται και ως συνοδευτικά συστατικά και μη λιπαρές ύλες όπως είναι π.χ. οι χλωροφύλλες, διάφορες φυσικές χρωστικές, κ.ά.

Η **απομόνωση** και η **παραλαβή** των συνολικών λιπαρών υλών από τις άλλες τάξεις ενώσεων, κυρίως από τις πρωτεΐνες και τα σάκχαρα γίνεται σχετικά εύκολα με εκχύλιση του φυσικού προϊόντος με μη υδατοδιαλυτούς οργανικούς διαλύτες, π.χ. χλωροφόρμιο, αιθέρα, πετρελαϊκό αιθέρα κ.ά., οι οποίοι διαλύουν μόνον τα λιποειδή. Οι υδατοδιαλυτοί οργ. διαλύτες, π.χ. αιθανόλη, αποφεύγονται γιατί μπορεί να διαλύσουν και ορισμένες τάξεις υδατανθράκων ή πρωτεϊνών. Το οργανικό διάλυμα με τα λιποειδή παραλαμβάνεται με διήθηση ή διαχωρισμό του σε διαχωριστική χοάνη και στην συνέχεια μετά από απομάκρυνση του οργ. διαλύτη με απόσταξη τα συνολικά λιποειδή παραμένουν καθαρά.

Ο **ποσοτικός προσδιορισμός των συνολικών λιποειδών** γίνεται εύκολα με ζύγιση της φιάλης που περιείχε το οργ. εκχύλισμα πριν και μετά την εξάτμιση του διαλύτη. Γενική μέθοδος προσδιορισμού είναι η μέθοδος Soxhlet της επαναλαμβανομένης εκχύλισης με διαδοχικές αποστάξεις.

Ο **διαχωρισμός** των επί μέρους τάξεων των καθαρών λιποειδών που παρελήφθησαν με την εκχύλιση γίνεται κυρίως με μεθόδους χρωματογραφίας TLC, στήλης ή χάρτου, π.χ. ο διαχωρισμός λιπαρών οξέων από τα τριγλυκερίδια. Ο ποσοτικός προσδιορισμός κάθε συνολικής τάξης μπορεί να γίνει φασματοφωτομετρικά μετά από παρασκευή καταλλήλων παραγώγων με ειδικά

αντιδραστήρια. Ο διαχωρισμός και ο ποσοτικός προσδιορισμός κάθε μέλους (χημ. ένωσης) που περιλαμβάνεται σε κάθε διαχωρισμένη τάξη γίνεται με ειδικές μεθόδους TLC ή με μεθόδους υγρής ή αέριας χρωματογραφίας (HPLC ή GC), π.χ. ο διαχωρισμός των συνολικών λιπαρών οξέων στα επί μέρους λιπαρά οξέα, στεατικό, παλμιτικό, ελαϊκό κλπ. γίνεται συνήθως με αέρια χρωματογραφία (GC) ενώ ο διαχωρισμός των συνολικών τριγλυκεριδίων στα επί μέρους τριγλυκερίδια Π.χ. τριστεαρίνη, τριπαλμιτίνη, τριελαΐνη κλπ. γίνεται συνήθως με υγρή χρωματογραφία (HPLC). Ο διαχωρισμός των συνολικών ουδέτερων λιποειδών από τα συνολικά πολικά λιποειδή γίνεται κατ' αντιρροή ή με HPLC.

3.15. Παραπομπές

Η μεθοδολογία και η οργανολογία των μεθόδων προσδιορισμού των διαφόρων ιδιοτήτων των τροφίμων δίδεται στο βιβλίο “ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΡΟΦΙΜΩΝ, Β’ Έκδοση” (ISBN 978-960-87371-9-8) του Ν. ΑΝΔΡΙΚΟΠΟΥΛΟΥ.

3.16. Ερωτήσεις επί του 3ου Κεφαλαίου

1. Πως ορίζεται ο βαθμός και ο αριθμός οξύτητας ενός ελαίου; Πως προσδιορίζεται;
2. Πως ορίζεται ο αριθμός υπεροξειδίων ενός ελαίου; Πως προσδιορίζεται;
3. Ποια είναι η επίδραση της ανάπτυξης συζυγίας δ.δ. στην ποιότητα ενός ελαίου; Πως προσδιορίζεται;
4. Πως παραλαμβάνονται τα λιποειδή από τα φυσικά προϊόντα;
5. Πως διαχωρίζονται οι τάξεις των λιποειδών μεταξύ τους;
6. Πως προσδιορίζονται ποσοτικά τα μέλη κάθε τάξης λιποειδών; Πως τα λιπαρά οξέα; Πως τα τριγλυκερίδια;
7. Πως διαχωρίζονται τα συνολικά ουδέτερα λιποειδή από τα συνολικά πολικά λιποειδή;
8. Πως ορίζονται τα λίπη και τα έλαια; ποια η σύσταση τους; που οφείλεται η φυσική τους εμφάνιση;
9. Πως ορίζονται οι σάπωνες; ποιοί οι μαλακοί και ποιοί οι σκληροί σάπωνες;
10. Πως ανιχνεύεται η νόθευση του ελαιολάδου με σπορέλαια με τη μέθοδο HPLC; Πως με τη μέθοδο GC;
11. Πως παραλαμβάνονται και προσδιορίζονται τα ολικά λιποειδή από τα τρόφιμα;
12. Πως διαχωρίζονται και προσδιορίζονται οι επιμέρους τάξεις των λιποειδών από τα τρόφιμα;

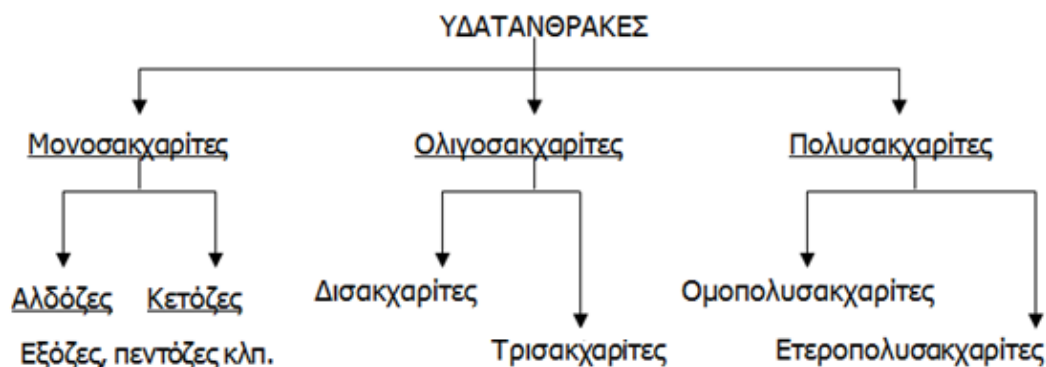
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ (ΣΑΚΧΑΡΑ)

4.1. Διακρίσεις των υδατανθράκων

Οι Υδατάνθρακες είναι πολυϋδρόξυ-αλδεΐδες (**αλδόζες**) ή πολυ-ϋδρόξυ-κετόνες (**κετόζες**) και πολλές ενώσεις έχουν τον εμπειρικό τύπο $C_x(H_2O)_y$ απ' όπου πήραν και το όνομα τους, δηλαδή ενώσεις του C με το νερό (ύδωρ).

Επίσης ονομάζονται και **σάκχαρα** από το όνομα “ζάχαρη” (σάκχαρις) που έχει το πλέον γνωστό μέλος, το καλαμοσάκχαρο ή σουκρόζη.

Οι υδατάνθρακες διακρίνονται σύμφωνα με το παρακάτω Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα διάκρισης των υδατανθράκων.

Μονοσακχαρίτες είναι οι υδατάνθρακες που αποτελούνται από ένα μόριο σακχάρου. Διακρίνονται σε τριόζες, τετρόζες, πεντόζες, εξόζες κλπ. ανάλογα εάν έχουν 3C, 4C, 5C, 6C κλπ.

Οι **ολισακχαρίτες** είναι ολιγομοριακές ενώσεις μονοσακχαριτών (μέχρι 10 μόρια) που συνδέονται με γλυκοζιτικούς δεσμούς. Διακρίνονται σε δι-, τρι- τετρα - κ.λπ. - σακχαρίτες με σπουδαιότερους τους δισακχαρίτες εξοζών.

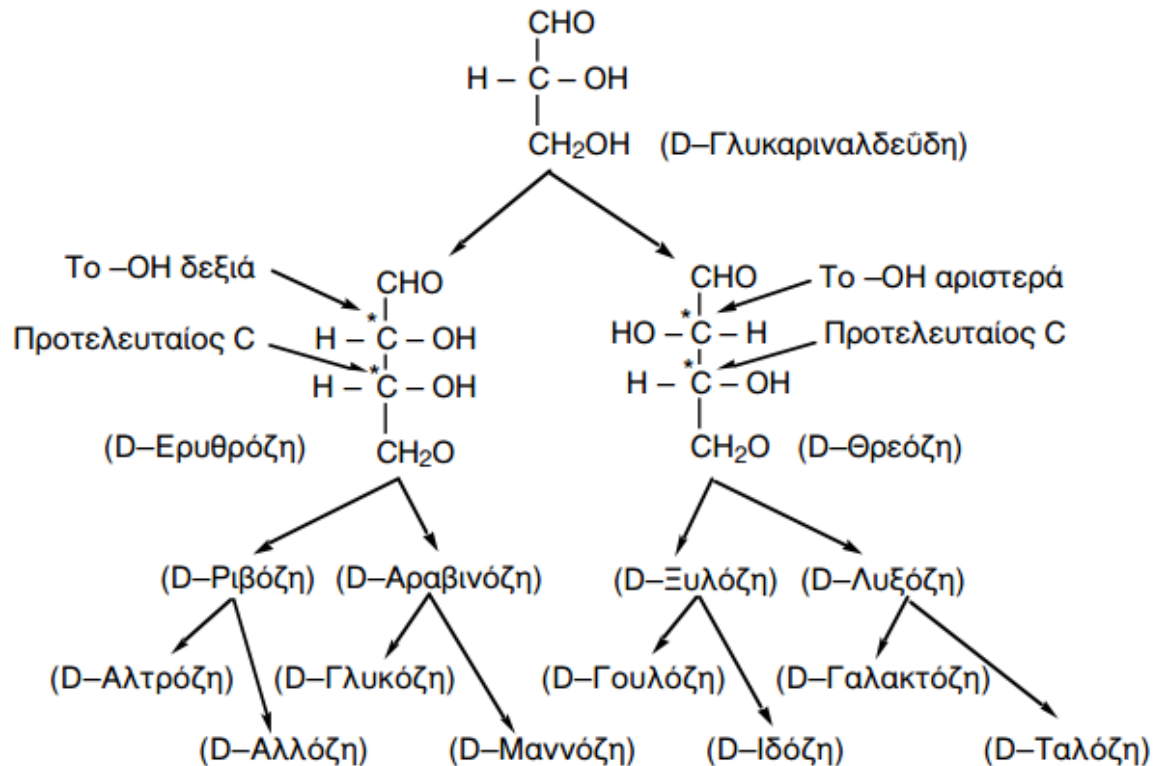
Οι πολυσακχαρίτες είναι πολυμερή μονοσακχαριτών και διακρίνονται σε ομοπολυσακχαρίτες όταν αποτελούνται μόνον από ίδιους μονοσακχαρίτες και σε ετεροπολυσακχαρίτες όταν περιέχουν διαφορετικούς μονοσακχαρίτες ή και παράγωγα μονοσακχαριτών.

4.2. Μονοσακχαρίτες: Ανοικοδόμιση

Οι μονοσακχαρίτες θεωρούνται ότι προέρχονται από τις μητρικές ενώσεις-γλυκεριναλδεΐδη και διϋδροξυακετόνη. Από τις δυο αυτές ενώσεις **ανοικοδομούνται** θεωρητικά τα διάφορα ανώτερα μέλη των αλδοζών και κετοζών (Σχήμα 4.2)

Η ανοικοδόμιση των D-αλδοζών από τριόζες προς εξόζες (τριόζες → τετρόζες → πεντόζες → εξόζες) φαίνεται στο Σχήμα 4.2.

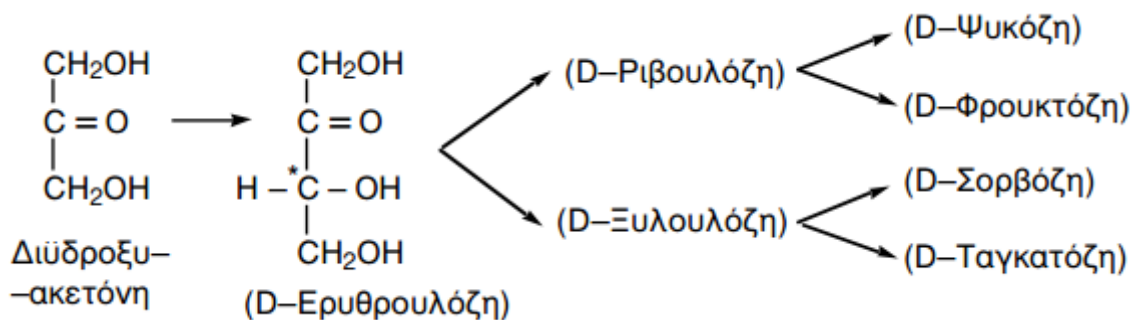
Από την D-γλυκεριναλδεΐδη (το -OH του πρωτελευταίου ατόμου C δεξιά προκύπτουν τα υπόλοιπα μέλη με προσθήκη κάθε φορά της ομάδας H-C-OH, κάτω από την καρβονυλική ομάδα, με το -OH πρώτα δεξιά και μετά αριστερά.



Σχήμα 4.2: Ανοικοδόμηση των αλδοζών από 3C σε 6C

Η ανοικοδόμηση των D-κετοζών από σκελετό με 3 άτομα C προς 6 άτομα C, γίνεται όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2

Από την διϋδροξυ-ακετόνη προκύπτουν τα υπόλοιπα μέλη με προσθήκη κάθε φορά της ομάδας H-C-OH κάτω από την καρβονυλική ομάδα, με το -OH πρώτα δεξιά και μετά αριστερά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3



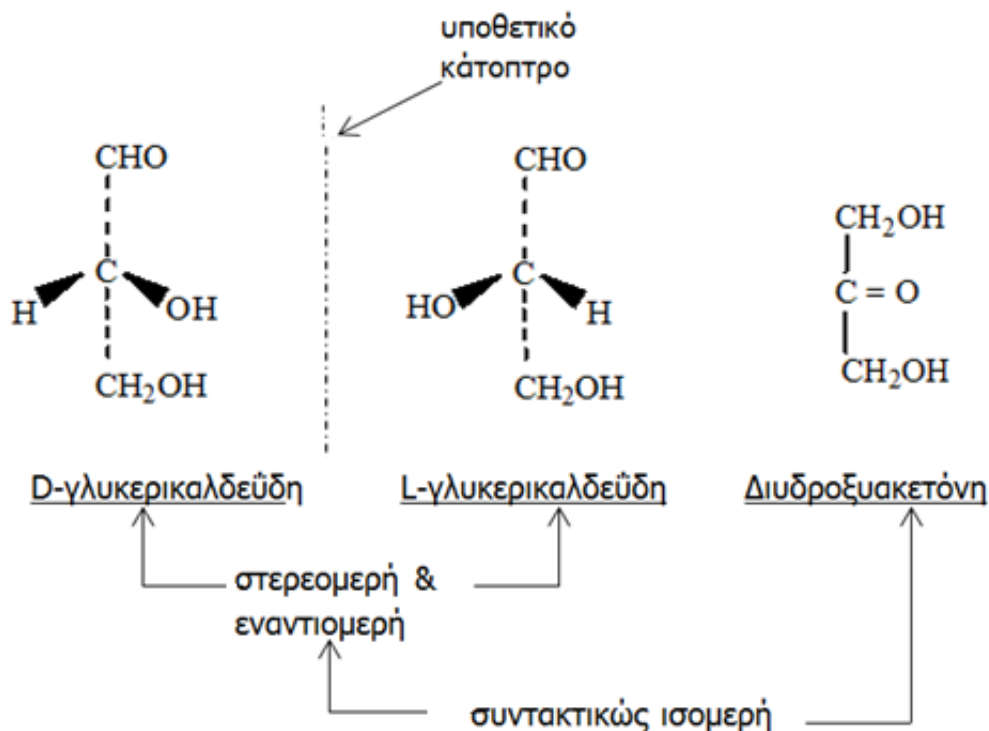
Σχήμα 4.3: Ανοικοδόμηση των κετοζών από 3C σε 6C

4.3. Εξόζες: Στερεο-Ισομέρειες

Στους μονοσακχαρίτες παρουσιάζονται οι ακόλουθες χαρακτηριστικές στερεοχημικές ισομέρειες (ή στερεοϊσομέρειες ή στερεομέρειες)

Στερεομέρεια: είναι η ισομέρεια κατά την οποία δυο (ή περισσότερες) ενώσεις έχουν ίδιο συντακτικό τύπο (ΣΤ.Τ.) δηλ. διαφέρουν στην διάταξη στον

χώρο μιας ή περισσότερων ομάδων τους. Πχ. η γλυκεριναλδεΐδη και η διϋδροξυακετόνη δεν έχουν ίδιο Σ.Τ. άρα δεν είναι στερεομερή (αλλά επειδή έχουν ίδιο μοριακό τύπο, Μ.Τ., είναι συντακτικώς ισομερή) ενώ η D- και η L- γλυκεριναλδεΐδη έχουν ίδιο Σ.Τ. αλλά επειδή η διάταξη στον χώρο μιας ομάδος του μορίου τους (του -OH) διαφέρει, έχουν διαφορετικούς στερεοχημικούς τύπους (ΣΤ.Τ.) και είναι μεταξύ τους στερεομερή.



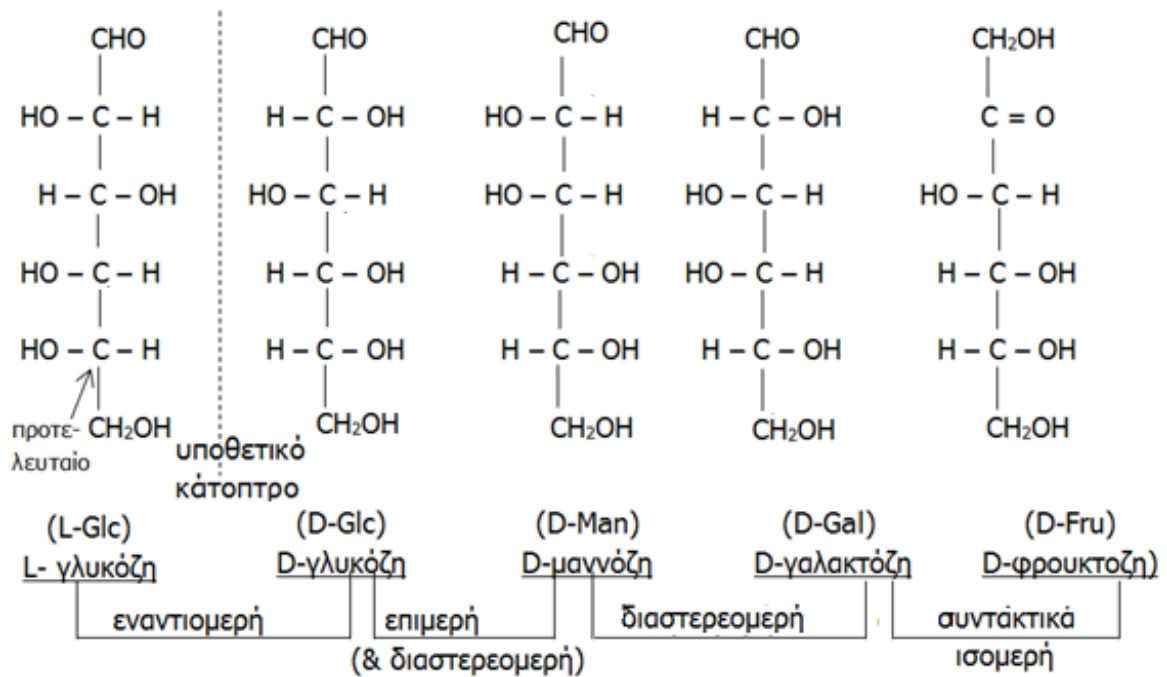
Σχήμα 4.4: Ισομέρειες στις τριόζες

Εναντιομέρεια: Είναι η στερεομέρεια κατά την οποία δύο μόρια έχουν σχέση αντικειμένου προς είδωλο, δηλ. είναι οπτικοί αντίποδες, και διακρίνονται σε O- μορφή (με το -OH δεξιά) και L- μορφή (με το -OH αριστερά). Πλέον ασφαλής καθαρισμός των αντιπόδων γίνεται ως R (Rectus, δεξιά), που αντιστοιχεί στην D- μορφή, και ως S (Sinister, αριστερά) που αντιστοιχεί στην L- μορφή. Οι αντίποδες R και S προκύπτουν με αυστηρά καθορισμένη σειρά προτεραιότητας των υποκατάστατων και καλύπτουν και περιπτώσεις αντιπόδων που δεν προβλέπονταν από τον D- και L- χαρακτηρισμό.

Η D- και η L- μορφή έχουν ασύμμετρο άτομο άνθρακα (*C) που συμβολίζεται με αστερίσκο, και έτσι καλούνται όσα άτομα C είναι ενωμένα με 4 διαφορετικούς υποκατάστατες. Μια ένωση για να εμφανίζεται σε αντίποδες πρέπει να έχει ένα τουλάχιστον *C. **Στη φύση επικρατούν τα σάκχαρα της D- σειράς.**

Οι διακεκομμένες γραμμές συμβολίζουν το πίσω από το επίπεδο του χαρτιού (---) και οι πλήρεις γραμμές το επίπεδο πάνω στο χαρτί (—) ενώ οι σφηνοειδείς και οι παχείς δεσμοί συμβολίζουν το εμπρός από το χαρτί (◄)(—). Η αλδεϋδική ή η κετονική ομάδα γράφονται (κατά Fischer) επάνω. Σε μόρια με αλυσίδα

μεγαλύτερη από 3 άτομα C, η D και η L μορφή καθορίζονται από την διάταξη του -OH του προτελευταίου C. Η δομή των κυριότερων εξοζών είναι οι ακόλουθες:



Σχήμα 4.5: Ισομέρειες στις εξόζες με άκυκλες δομές (Fischer)

Διαστερομέρεια: Είναι η στερεομέρεια στην οποία ανήκουν τα ισομερή που δεν είναι εναντιομερή αλλά διαφέρουν στην διαμόρφωση ενός ή περισσοτέρων ατόμων C π.χ. D-μαννόζη και D-γαλακτόζη, D-γλυκόζη και D-μαννόζη.

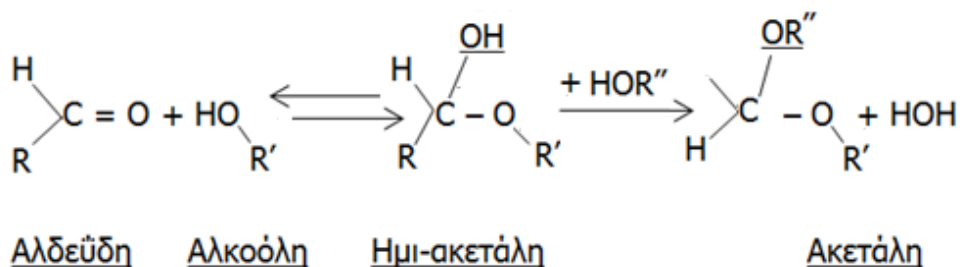
Ο αριθμός των διαστερομερών μορφών (v) με τις οποίες μπορεί να εμφανίζεται μια ένωση δίνεται από τη σχέση $v=2^n$, όπου n ο αριθμός των *C.

Επιμέρεια: Είναι η διαστερομέρεια στην οποία ανήκουν τα διαστερομερή που διαφέρουν στην διαμόρφωση ενός μόνο ατόμου C π.χ. D-μαννόζη και D-γλυκόζη.

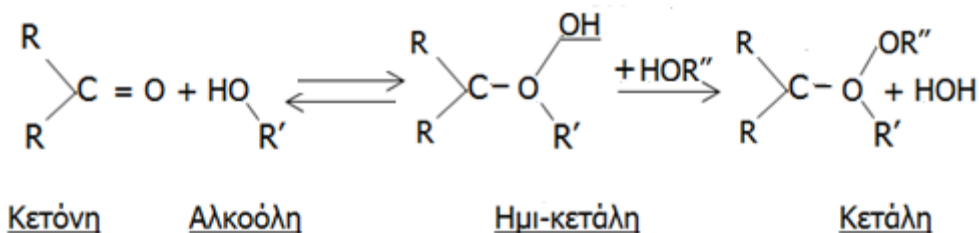
Ανωμέρεια: Είναι η επιμέρεια στην οποία ανήκουν τα επιμερή που διαφέρουν μόνον στην διαμόρφωση ενός ημι-ακεταλικού υδροξυλίου και διακρίνονται σε α- και β-ανωμερή. Πχ. α-D-γλυκόζη και β-D-γλυκόζη.

4.4. Ακετάλες και κετάλες

Το ημιακεταλικό -OH προκύπτει κατά τον σχηματισμό μιας ημιακετάλης από την αντίδραση μιας αλδεΐδης με αλκοόλη.

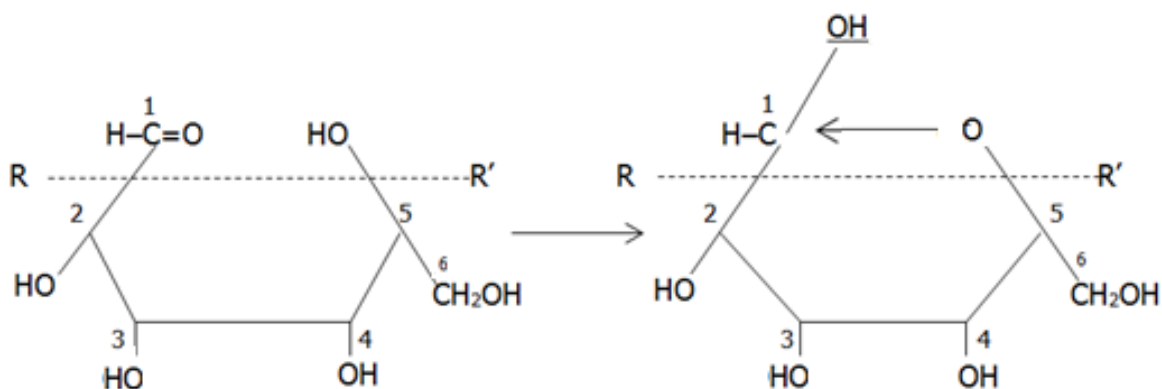


Κατ' ανάλογο τρόπο σχηματίζεται και το ημι-κεταλικό -OH από την αντίδραση μιας κετόνης με μία αλκοόλη.



Τα -OH αυτά είναι δραστικά λόγω των ισχυρών αρνητικών φαινομένων, επαγωγικού (-I) και συντονισμού (-R) της ομάδας -OR'. Το -I και -R φαινόμενο μιας ομάδας έλκει το ηλεκτρονικό νέφος των δεσμών προς την ομάδα αυτή με αποτέλεσμα να απογυμνώνονται οι γειτονικοί δεσμοί και έτσι να εμφανίζονται εξασθενημένοι και άρα ευπρόσβλητοι από διάφορα αντιδραστήρια.

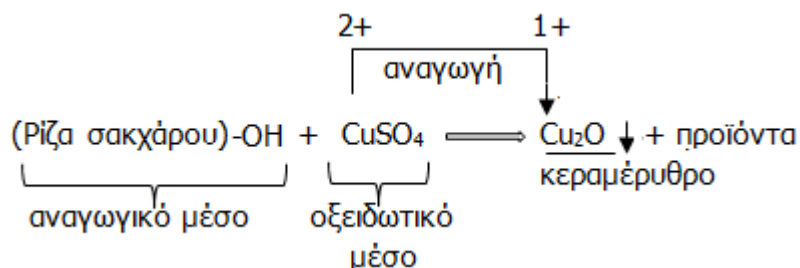
Οι αλδόζες δίνουν τις κυκλικές μορφές τους με σχηματισμό εσωτερικής ημιακετάλης στην οποία το 1-OH είναι το ημιακεταλικό και έτσι εμφανίζεται δραστικότερο από τα άλλα -OH του ίδιου μορίου (Σχήμα 4.6).



Σχήμα 4.6: Σχηματισμός ημι-ακεταλικού -OH με κυκλική σύνταξη αλδόζης

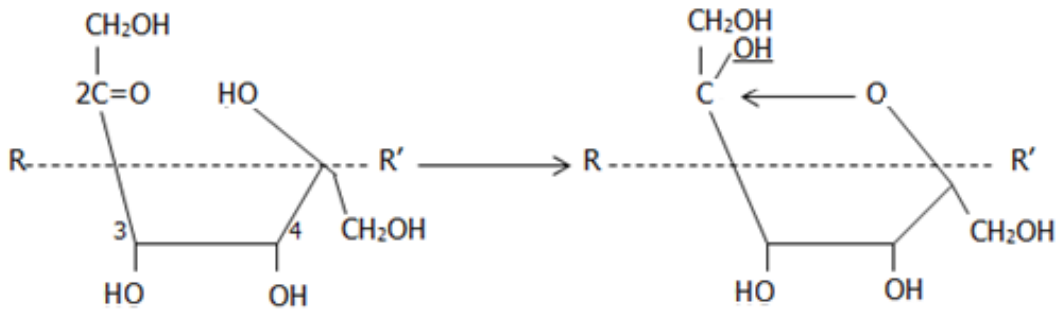
Έτσι αντιδρά με οξέα και δίνει εστέρες, γλυκοζίτες ή με -OH άλλων μονοσακχαριτών και δίνει δισακχαρίτες. Επίσης δρα αναγωγικά δηλ. προκαλεί αναγωγή σε άλλες ενώσεις όπως π.χ. μετατρέπει τα ιόντα Cu^{2+} (ηλεκτρονιόφιλο)

σε ιόντα Cu^+ αντίδραση στην οποία βασίζεται και ο ποσοτικός προσδιορισμός των σακχάρων κατά Fehling, χωρίς ακριβή στοιχειομετρική αναλογία, κατά το σχήμα:



Για τον λόγο αυτό τα σάκχαρα που διαθέτουν ελεύθερο ημιακεταλικό -OH καλούνται **ανάγοντα σάκχαρα**, ενώ όσα δεν διαθέτουν, π.χ. η σακχαρόζη, καλούνται **μη ανάγοντα σάκχαρα** (βλ. παρ.5.2.2).

Παρόμοια κυκλική σύνταξη δίνουν και οι κετόζες υπό σχηματισμό ημικεταλικού- 2-OH το οποίο έχει παρόμοιες ιδιότητες με το ημι-ακεταλικό -OH(Σχήμα 4.7.).



Σχήμα 4.7: Σχηματισμός ημι-κεταλικού -OH με κυκλική σύνταξη κετόζης

4.5. Εξόζες. Ανωμέρια

Τα ανωμερή προκύπτουν με σχηματισμό εσωτερικής ημι-ακετάλης ή εσωτερικής ημι-κετάλης μεταξύ του καρβονυλικού ατόμου C και ενός από τα άτομα C που φέρουν υδροξύλιο. Με τον σχηματισμό αυτό η άκυκλη δομή μετατρέπεται σε ετεροκυκλική με δομή ανάλογη είτε του τετραϋδρο-πυρανίου είτε του τετραϋδρο-φουρανίου.

Πχ. β-0-γλυκοπυρανόζη και β-D- γλυκοφουρανόζη του Σχήματος 4.8.



Στις κυκλικές δομές το 1-OH (ή το 2-OH) που προκύπτει μπορεί να έχει θέση είτε αριστερά είτε δεξιά του 1-C (ή του 2-C) οπότε προκύπτουν οι ανωμερείς μορφές α- και β-.

Η διάκριση των α- και β- ανωμερών γίνεται ως εξής:

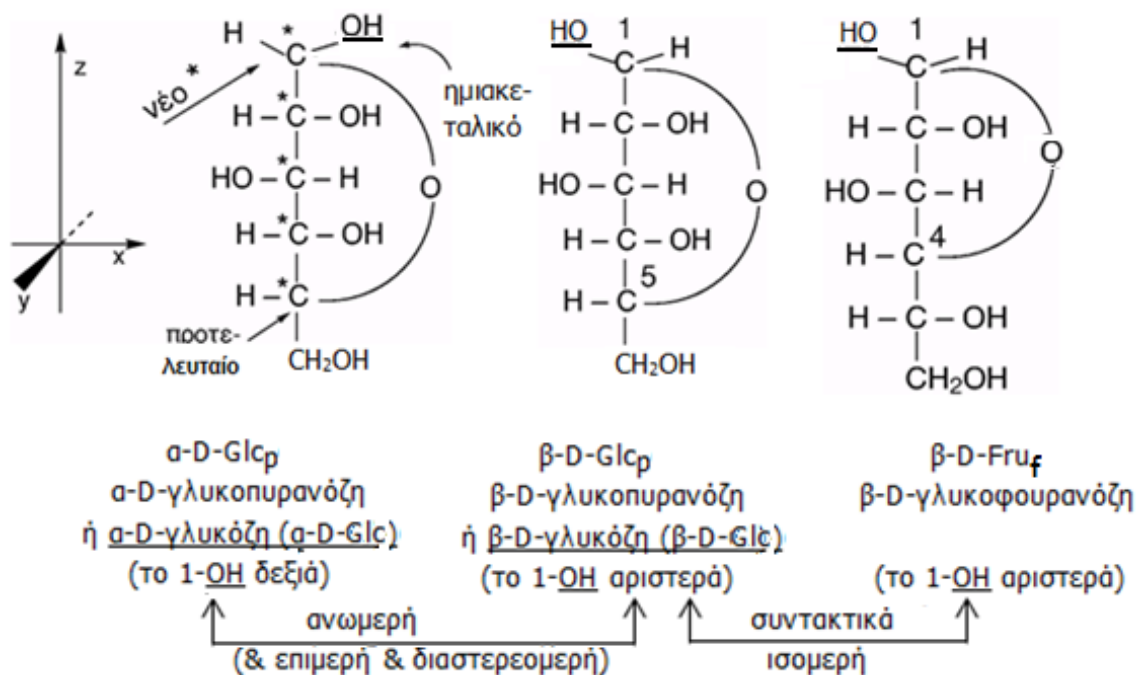
Το α- έχει ίδια διάταξη του -OH του προτελευταίου ατόμου C (που καθορίζει την D - ή την L- μορφή) με το ημιακεταλικό -OH (δηλ. το -OH που προέκυψε από τον σχηματισμό της ημιακετάλης), ενώ το β- ανωμερές έχει αντίθετη διάταξη από το -OH του προτελευταίου ατόμου C.

Τα ημιακεταλικά υδροξύλια συνήθως συμβολίζονται με υπογράμμιση-OH.

Ο σχηματισμός των ανωμερών μορφών έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός ακόμη ασύμμετρου ατόμου C. Πχ. η γλυκόζη εμφανίζεται με 5 άτομα *C ενώ στην άκυκλη μορφή έχει 4 άτομα *C. Πράγματι οι διαστερομερείς μορφές της γλυκόζης βρέθηκαν 32

$$v = 2^n \Rightarrow v = 2^5 \Rightarrow v = 32$$

και απομονώθηκαν, 16 μορφές στην D-σειρά και 16 στην L-σειρά, η κάθε μία με το όνομα της (π.χ. D-Glc, D-Man, D-Gal κ.λ.π).



Σχήμα 4.8: Ανωμερείς μορφές α- και β- της γλυκόζης (Fischer). Το αστεράκι (*) συμβολίζει ασύμμετρο άτομο C.

4.6. Μονοσακχαρίτες. Διάφορα είδη δομών

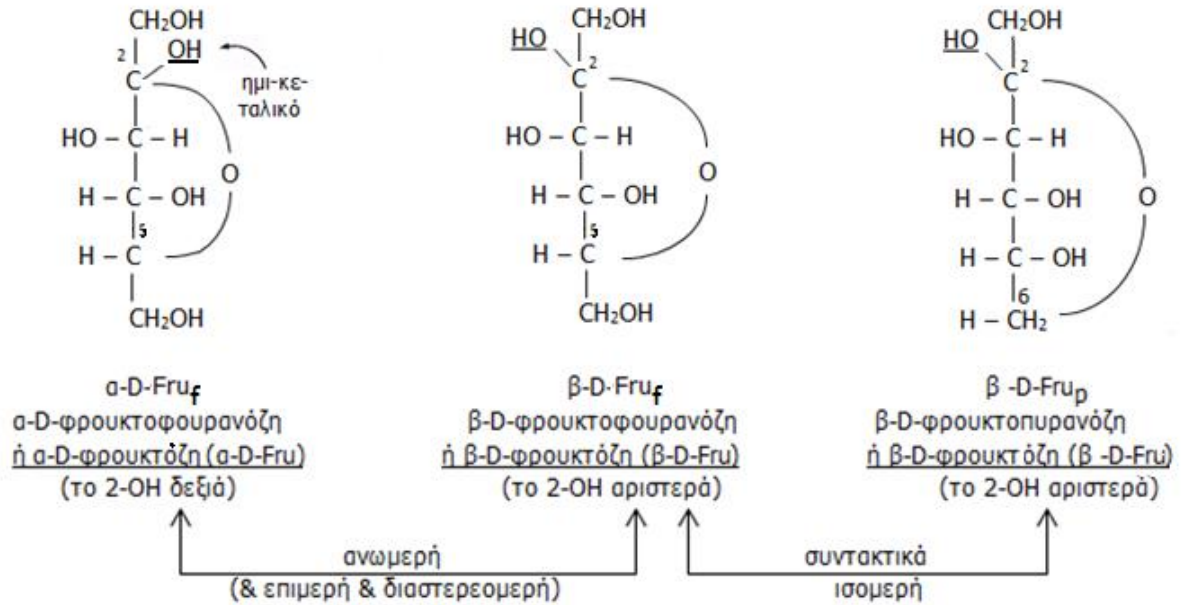
Οι χημικοί τύποι των μονοσακχαριτών και γενικότερα των υδατανθράκων αποδίδονται με τρία διαφορετικά είδη δομών, τις δομές κατά Fischer, κατά Haworth και κατά Angyal. Έχει επικρατήσει η γραφή κατά Haworth ως η πλέον παραστατική και εύχρηστη.

4.6.1. Δομές κατά Fischer

Κατά Fischer η ετεροκυκλική σύνταξη των σακχάρων παριστάνεται με την ραχοκοκαλιά των ατόμων C σε ευθεία επί του άξονα των z, καθέτου στον άξονα x (οι οποίοι x και z βρίσκονται επί του επιπέδου του χαρτιού και ο άξονας, y είναι κάθετος στο χαρτί), το δε ετεροάτομο (το οξυγόνο) συνδέει τα 2 άτομα C με ημικυκλικές (ή, αδόκιμα, με ορθογώνιες) γραμμές (Σχήματα 4.8 & 4.9).

Η ανωμέρεια στις αλδόζες προκύπτει με τον σχηματισμό της εσωτερικής ημι-ακετάλης μεταξύ του 1-C (καρβονυλικού) και του 5-C (υδροξυλικού), οπότε σχηματίζεται δακτύλιος ανάλογος του πυρανίου, (συνήθως) είτε μεταξύ του 1-C και του 4-C οπότε σχηματίζεται δακτύλιος ανάλογος του φουρανίου.

Η ανωμέρεια στις κετόζες προκύπτει με τον σχηματισμό της εσωτερικής ημι-ακετάλης μεταξύ του 2-C (καρβονυλικού) και του 5-C (υδροξυλικού) οπότε σχηματίζεται δακτύλιος ανάλογος του φουρανίου (συνήθως), είτε μεταξύ του 2-C και του 6-C οπότε σχηματίζεται δακτύλιος ανάλογος του πυρανίου.

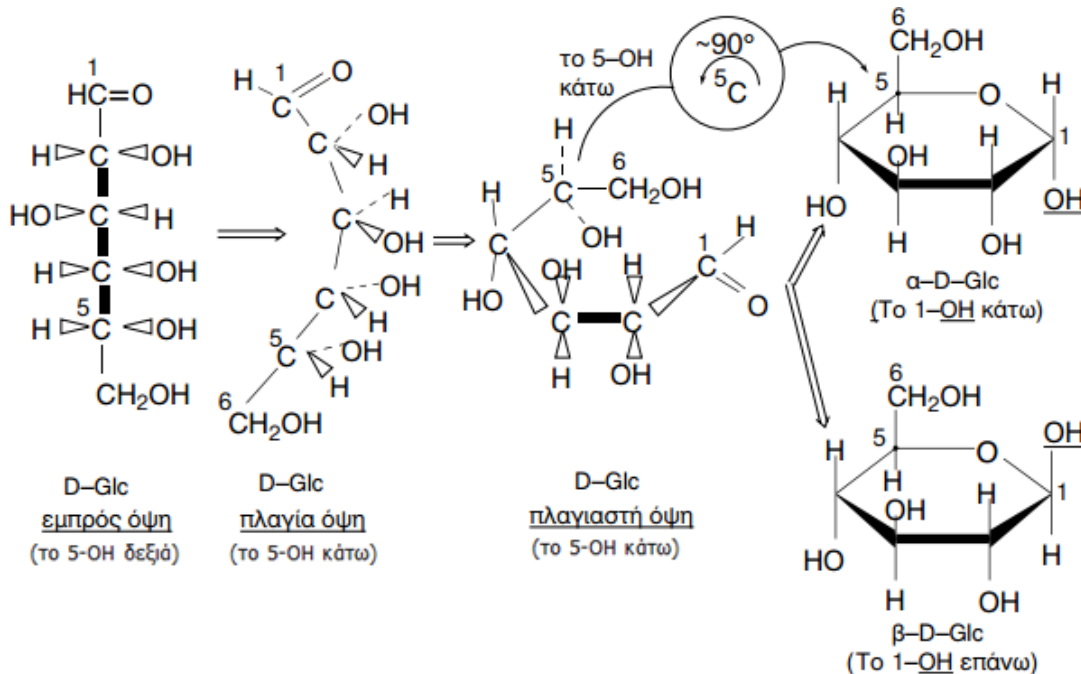


Σχήμα 4.9: Ανωμερείς μορφές α - και β - της φρουκτόζης (Fischer)

4.6.2. Δομές κατά Haworth

Οι υδατάνθρακες παριστάνονται κατά Haworth σαν εξαμελείς ή πενταμελείς δακτύλιοι πυρανίου ή φουρανίου με το ετεροάτομο του οξυγόνου στο άνω μέρος και με τα -H και τα -OH πάνω ή κάτω από το δακτύλιο.

Τα -H του ανθρακικού δακτυλίου μπορεί και να παραλείπονται.



Σχήμα 4.10: Διαμόρφωση της D-γλυκόζης σε δομή Haworth

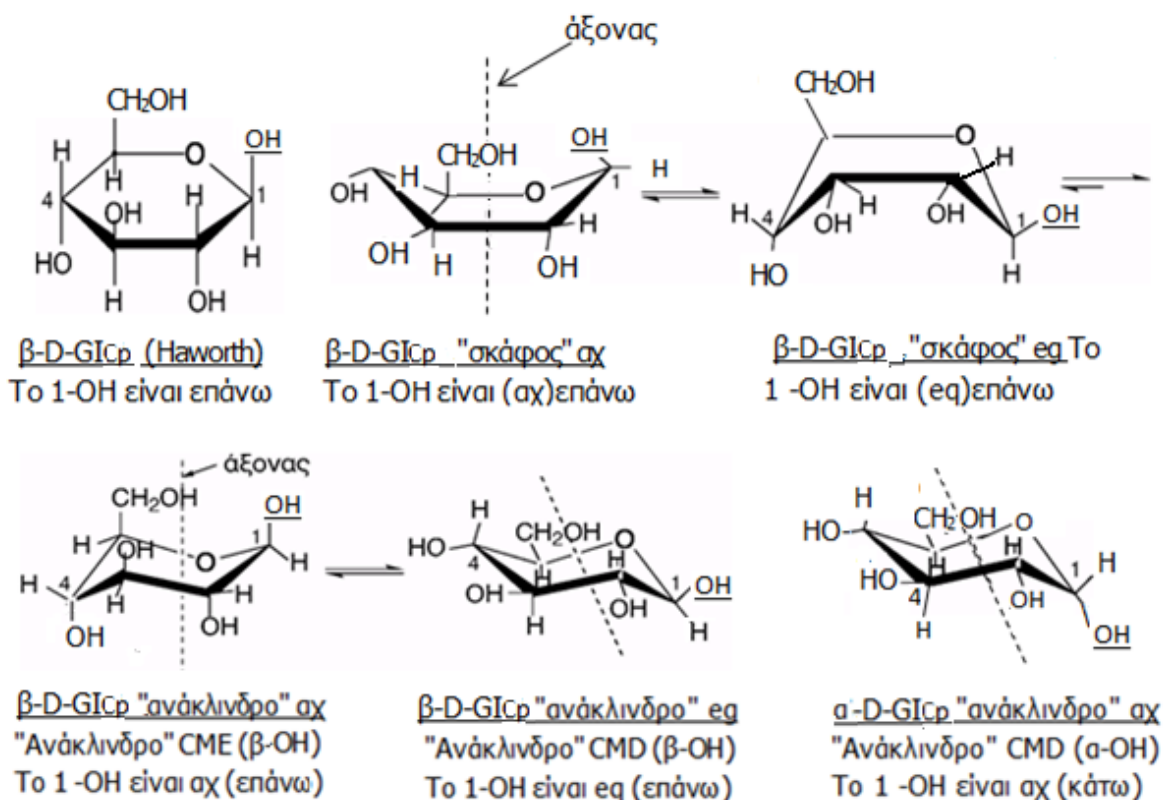
Η δομή Haworth προκύπτει από την Fischer εάν θεωρήσουμε την ραχοκοκαλιά Fischer κεκαμένη με την ράχη προς τον αναγνώστη και με τις

ομάδες $-CHO$ και $-CH_2OH$ πάνω στο χαρτί. Σε πλάγια όψη η ραχοκοκαλιά των ατόμων C θα είναι πάνω στο χαρτί και τα $-OH$ και τα $-H$ εμπρός ή πίσω από το χαρτί. Σε πλαγιασθή όψη η $-CHO$ πάει δεξιά και το $5-OH$ (που καθορίζει την D- ή την L-μορφή) της D-μορφής πάει κάτω (και πίσω από το χαρτί). Για να σχηματισθεί ημιακετάλη μεταξύ του 1-C και του 5-C πρέπει ο 5-C να περιστραφεί αριστερόστροφα (-90°) για να έλθει το $5-OH$ στο επίπεδο του χαρτιού που βρίσκεται ο 1-C και με αυτόν τον τρόπο η $6-CH_2OH$ πάει επάνω. Όταν σχηματισθεί ο ημιακεταλικός δεσμός 1-C και 5-C τότε το 1-OH που σχηματίζεται μπορεί να έχει διαμόρφωση είτε κάτω είτε πάνω. Εάν πάει κάτω τότε προκύπτει α -D-Glc γιατί το κάτω 1-OH έχει ίδια διαμόρφωση με το 5-OH που ήταν κάτω στην D-μορφή. Εάν πάει πάνω τότε προκύπτει β -D-Glc (Σχήμα 4.10).

Με ανάλογο τρόπο καθορίζεται και η διαμόρφωση Haworth και των άλλων πυρανοζών και φουρανοζών (βλ. παρ.4.8).

4.6.3. Δομές κατά Angyal (1972). Πραγματικές δομές.

Στη φύση οι δομές των σακχάρων είναι δομές ή “ανακλίνδρου” ή “σκάφους” σε αναλογία 1000: 1 υπέρ του ανακλίνδρου. Το ανάκλινδρο διακρίνεται σε CMD και CME. Η δομή CME έχει τον 1-C προς τα επάνω και η δομή CMD τον 1-C προς τα κάτω.



Σχήμα 4.11: Διαμορφώσεις της D-γλυκόζης σε δομές Angyal

Επικρατεί η μορφή CMD γιατί έχει μικρότερη στερεοχημική παρεμπόδιση. Το β -D-OH (CMD) είναι πάνω, θέση εχ (equatorial, ισημερινή) και το α -D-OH κάτω, θέση αχ (axial, αξονική).

4.7. Ονοματολογία σακχαριτών

Οι αλδότες έχουν χαρακτηριστική κατάληξη **-οζη** (π.χ. γλυκόζη) και οι κετόζες την κατάληξη **-ουλόζη** (π.χ. ριβουλόζη) εκτός από τις εξο-κετόζες που διατηρούν την κατάληξη **-οζη** (π.χ. φρουκτόζη). Η αρίθμηση ξεκινάει από τον C με την ανωμέρεια.

Οι μονοσακχαρίτες συμβολίζονται συντομογραφικά με τα τρία πρώτα γράμματα της αγγλικής ονομασίας τους. Πχ. η ριβόζη σαν Rib, η φρουκτόζη σαν Fru, κ.λπ. εκτός από την γλυκόζη που συμβολίζεται σαν Glc (ή Gl ή G). Κάτω δεξιά του συμβολικού τύπου προστίθενται σαν δείκτες τα γράμματα ρ ή f για να καθορίσουν το είδος του δακτυλίου, πυρανίου ή φουρανίου αντίστοιχα.

Οι ονομασίες των διαφόρων μελών είναι εμπειρικές οι οποίες όμως έχουν θεσμοθετηθεί από την IUPAC.

Πριν από το σύμβολο τοποθετούνται τα α- ή β- για τις ανωμέρειες και τα D- ή L- για τις εναντιομέρειες.

Εάν δεν είναι απαραίτητος ο καθορισμός της α- ή β- μορφής στον χημικό τύπο τότε στον 1- C το H και το -OH γράφονται μαζί (HOH) (ή μόνο του το υδροξύλιο ως ~OH).

Παραδείγματα γραφής και ονοματολογίας μονοσακχαριτών δίνονται στα Σχήματα 4.8. και 4.9.

Παραδείγματα γραφής και ονοματολογίας δι-σακχαριτών δίνονται στην παρ. 4.9.

Ο γλυκοζιτικός δεσμός στην περίπτωση της σακχαρόζης συμβολίζεται σαν α(1→2)β γιατί προκύπτει από την δέσμευση ενός α-ημιακεταλικού-OH σε θέση 1-C (της γλυκόζης) με ένα β-ημιακεταλικό-OH σε θέση 2-C (της φρουκτόζης). Από την δέσμευση αυτή των δύο υδροξυλίων, υπό απόσπαση ενός μορίου νερού, προκύπτει ο γλυκοζιτικός δεσμός ο οποίος στην περίπτωση αυτή είναι μια αιθερική γέφυρα (βλ. Σχήματα 4.13α και 4.13β).

Στην ονομασία (1) της σακχαρόζης (παρ.4.10 και 4.11) η φρουκτόζη θεωρείται σαν υποκατάστατης και έχει την χαρακτηριστική κατάληξη **-υλο** των ριζών που προκύπτουν από τους RH με απόσπαση H, η δε γλυκόζη σαν η κυρίως ένωση και έχει την χαρακτηριστική κατάληξη **-ζίτης** των γλυκοζιτών, γιατί σ' αυτήν ο υποκατάστατης δεσμεύει το ημιακεταλικό -OH και δημιουργεί γλυκοζίτη.

Στη συνοπτική γραφή (2) που αντιστοιχεί στην ονομασία (1), πρώτα γράφεται ο υποκατάστατης (η φρουκτόζη), μετά μια παρένθεση με τους αριθμούς του ατόμου C που φέρει το ημιακεταλικό -OH, πρώτα του υποκατάστατη και μετά της κυρίως ένωσης, που υποδηλώνεται με την αιχμή του βέλους, και τέλος γράφεται ο συμβολισμός της κυρίως ένωσης (της γλυκόζης).

Στην ονοματολογία και στην συντομογραφική γραφή, ο μονοσακχαρίτης με δεσμευμένο το ημιακεταλικό -OH γράφεται σαν υποκατάστατης.

Στην περίπτωση της σακχαρόζης ισχύουν και οι γραφές (3) και (4) γιατί και η γλυκόζη μπορεί να θεωρηθεί σαν υποκατάστατης, γενικά όμως προτιμούνται οι γραφές που αρχίζουν με την μικρότερη αρίθμηση.

Με ανάλογο τρόπο γράφονται και ονομάζονται και οι λοιποί σακχαρίτες και τα παράγωγά τους. Παραδείγματα φαίνονται στους χημικούς τύπους και τα σχήματα των παρ. 4.10 έως 4.13. Για τα παράγωγα με ανόργανα οξέα γίνεται χρήση του Πίνακα 2.5.

4.8. Εξόζες. Διάφορα κύρια μέλη (και παράγωγα)

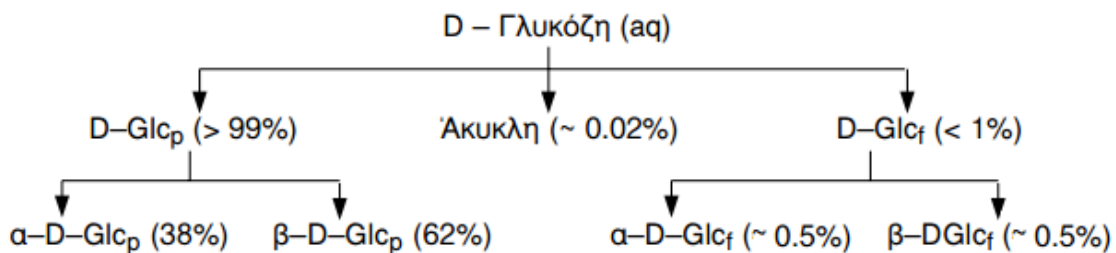
Είναι γνωστές όλες οι 24 εξόζες, 16 αλδόζες και 8 κετόζες, αριθμός που διπλασιάζεται εάν υπολογιστούν και οι ανωμερείς μορφές.

Τα σπουδαιότερα μέλη και παράγωγα τους είναι τα παρακάτω :

1ον) Γλυκόζη

Ο χημικός τύπος και η ονοματολογία της δίνονται στην παρ.4.6.2 και 4.6.

Σε υδατικό δμα η γλυκόζη εμφανίζεται κυρίως σαν D (+) πυρανόζη (> 99%) και συνυπάρχει και ένα μικρό ποσοστό D (+) φουρανόζης (< 1 %) και ελάχιστο σε άκυκλη μορφή (0.02 %). Η D (+) φουρανόζη κατανέμεται σε 38% α-ανωμερές και σε 62% β-ανωμερές ενώ η D (+) φουρανόζη κατανέμεται σε 0.5% α-, και σε 0.5% β-ανωμερές (Σχήμα 4.12). Οι καθαρές ανωμερείς μορφές είναι απομονώσιμες μόνο σε κρυσταλλική μορφή.



Σχήμα 4.12: Κατανομή των μορφών της γλυκόζης σε υδατικό δμα (aq)

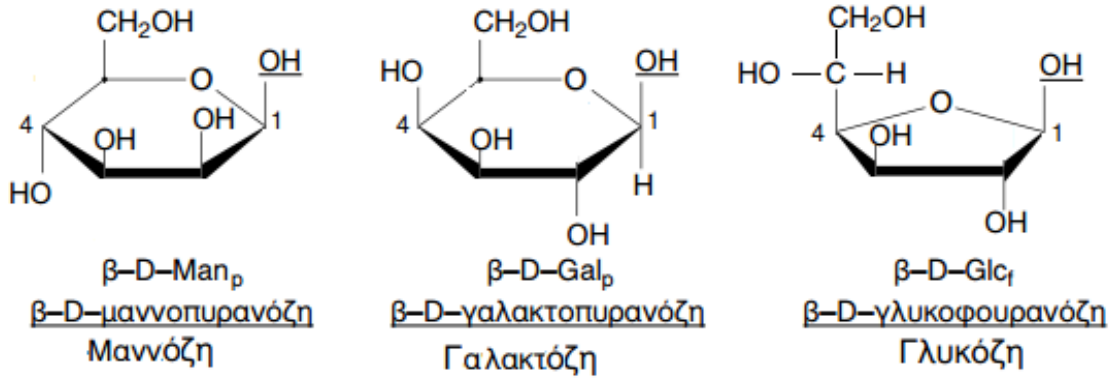
Η γλυκόζη είναι η σπουδαιότερη εξόζη και είναι ευρέως διαδεδομένη στο φυτικό και ζωικό βασίλειο π.χ. είναι συστατικό του αίματος, του γλυκογόνου του αμύλου, της κυτταρίνης κ.λπ.

Τα πλέον ενδιαφέροντα παράγωγα της γλυκόζης (και των άλλων εξοζών) είναι τα προϊόντα οξειδωσης, αναγωγής και αντικατάστασης (παρ.4.13).

2ον) Μαννόζη

Η μαννόζη είναι επιμερές της γλυκόζης στον 2-C και στην φύση συναντάται σαν δομικός λίθος των ομοπολυσακχαριτών μαννανών. Η α-D-μαννόζη έχει γλυκεία γεύση, ενώ η β-D-, πικρή.

Στην φύση συναντάται επίσης π.χ. σαν συστατικό των πηκτινών, και η D-ραμνόζη η οποία είναι μια πυρανοζομεθυλο-πεντόζη του τύπου 6-δεσοξυ-D-μαννόζη.



3ον) Γαλακτόζη

Η γαλακτόζη είναι επιμερές της γλυκόζης στον 4-C και στην φύση συναντάται σαν συστατικό του δισακχαρίτη λακτόζη και του ετεροπολυσακχαρίτη θειική κερατάνη.

Τα N-ακετυλο-αμινο παράγωγα (6) και τα 4-σουλφονυλο-N-ακετυλο-αμινο-πάργωγα (7), συναντώνται σαν δομικά συστατικά διαφόρων ετεροπολυσαχαριτών (παρ. 4.13).

Στην φύση επίσης συναντάται και η 6-δεσοξυ-L-γαλακτόζη (8) ή L-φουκόζη, η οποία είναι μια πυρανοζο-μεθυλο-πεντόζη. Η 1-φωσφορυλο γαλακτόζη συναντάται σαν ενδιάμεσο του μεταβολισμού της λακτόζης και της γαλακτόζης.

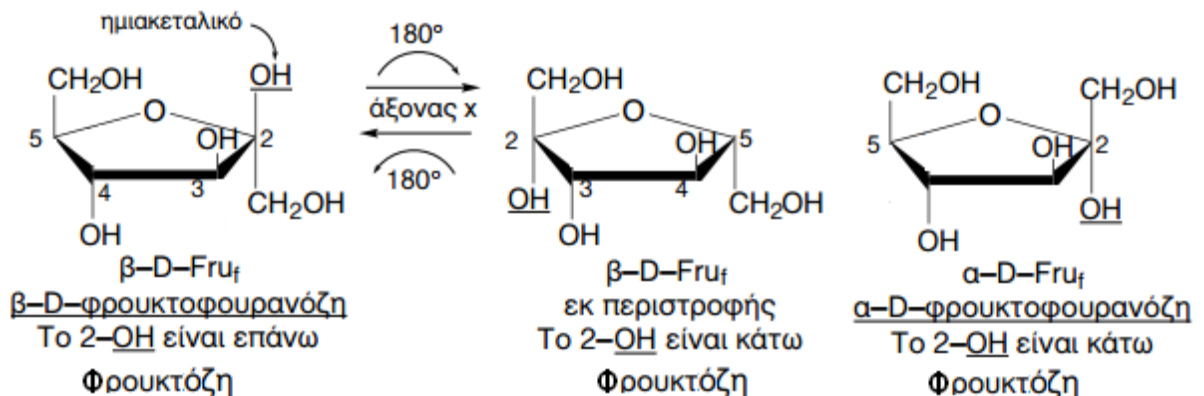
Το **γαλακτουρονικό οξύ** είναι συστατικό των πηκτινών που συναντάται στον ξυλώδη ιστό και η δομή του είναι ανάλογη του γλυκουρονικού οξέος, αλλά προέρχεται από την γαλακτόζη.

Η β -D-Fru_f με περιστροφή 180° ολοκλήρου του μορίου επί του άξονα των x δίνει το 2-OH κάτω (βλέπε καλαμοσάκχαρο)

4ον) Φρουκτόζη

Η φρουκτόζη είναι κετόζη, συντακτικά ισομερής της γλυκόζης. Είναι συστατικό της σουκρόζης της κοινής ζάχαρης και είναι δομικός λίθος του ομοπολυσακχαρίτη ινουλίνη.

Η D-φρουκτόζη είναι πιο γλυκεία από την D-γλυκόζη και την σουκρόζη γι' αυτό χρησιμοποιείται σε διαιτητικά προϊόντα. Η D-φρουκτόζη ελεύθερη συναντάται συνήθως σαν πυρανόζη, ενώ σε παράγωγα σαν φουρανόζη.

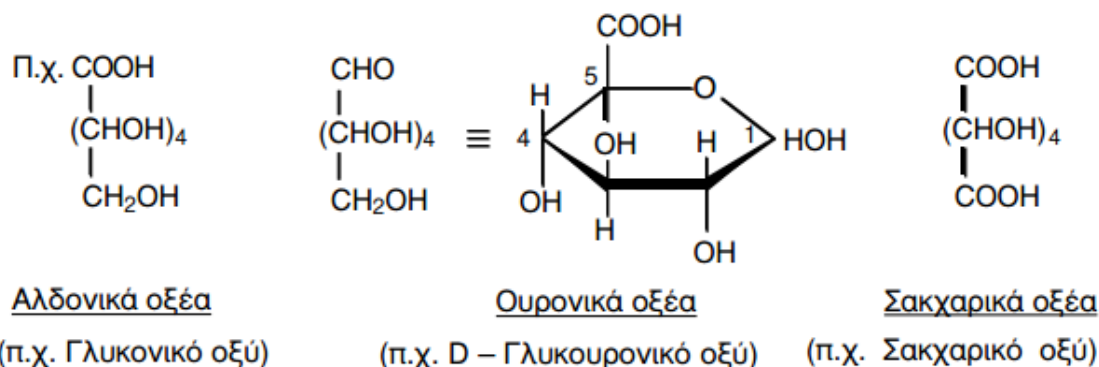


Η 6-φωσφορική και η 1,6-διφωσφορική φρουκτόζη (9) συναντάται στον καταβολισμό της γλυκόζης και στον μεταβολικό κύκλο των πεντοζών. 1,6-φωσφορική φρουκτόζη συναντάται στον μεταβολισμό της γαλακτόζης.

Η **σορβόζη** είναι επιμερής της φρουκτόζης στον 4C.

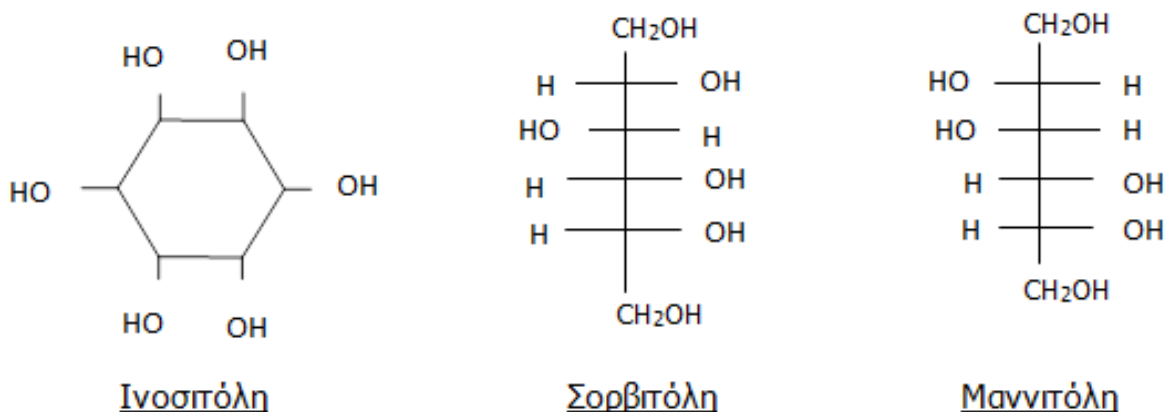
4.8.1. Παράγωγα εξοζών

Παράγωγα οξειδωσης μόνον του ημιακεταλικού -OH των αλδοζών είναι τα **αλδονικά οξέα**. Το αλδονικό οξύ της γλυκόζης ονομάζεται γλυκονικό οξύ κ.λπ. Με οξείδωση μόνον του τελευταίου C προκύπτουν τα **ουρονικά οξέα**, το δε γλυκουρονικό οξύ είναι το προϊόν αυτής της οξείδωσης της γλυκόζης. Με οξείδωση και της αλδεϋδικής ομάδας και της υδροξυλικής του τελευταίου -C προκύπτουν τα **σακχαρικά οξέα** π.χ. σακχαρικό οξύ από γλυκόζη.



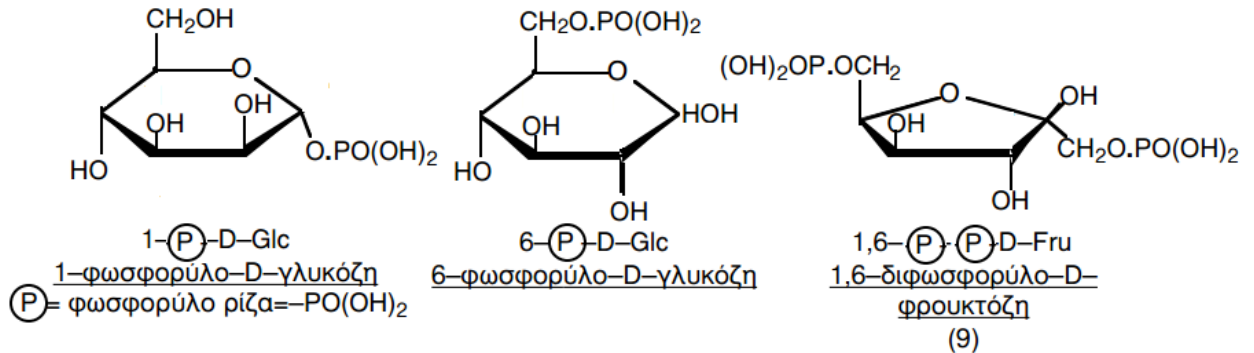
Το επιμερές του D - γλυκουρονικού οξέος στον 5 - C είναι το L - ινδουρονικό οξύ το οποίο είναι συστατικό της θειικής δερματάνης (παρ.4.13.2, 3^{ov}). Το 6-φωσφορικο-γλυκονικό οξύ συναντάται σε μεταβολικούς κύκλους (πεντοζών).

Παράγωγα αναγωγής των μονοσακχάρων είναι οι πολυυδρικές αλκοόλες όπως οι κατωτέρω οι οποίες χρησιμοποιούνται ως γλυκαντικές ύλες λόγω γλυκιάς γεύσης παραπλήσιας με την γλυκόζη.



Παράγωγα αντικατάστασης των αλδοζών, κυρίως της γλυκόζης, των μη ημιακεταλικών - OH, βρίσκονται σε διάφορους ετεροπολυσαχαρίτες κυρίως σαν 2-αμινο-2-δεσοξυ-παράγωγα (1) είτε σαν N-ακετυλο-αμινοπαράγωγα (2), είτε σαν σουλφονικά-N-ακετυλο-αμινοπαράγωγα (3) είτε σαν N-σουλφονικά-παράγωγα (4). Παράγωγα της γαλακτόζης είναι -N-ακετυλο-παράγωγα (5) (6) (7) και της μαννόζης σαν δεσοξυ-αλκυλο-παράγωγα (8) (βλ. Σχήματα 4.18 και 4.19).

Άλλα σπουδαία παράγωγα είναι οι μονό- και δι-φωσφορικοί εστέρες της γλυκόζης που συναντώνται σαν ενδιάμεσα διαφόρων βιοχημικών μεταβολικών κύκλων, όπως η 1-φωσφορύλο γλυκόζη (στην σύνθεση του γλυκογόνου) και 6-φωσφορύλο γλυκόζη (στην αποδομή του γλυκογόνου).



4.9. Λοιποί μονοσακχαρίτες και παράγωγα

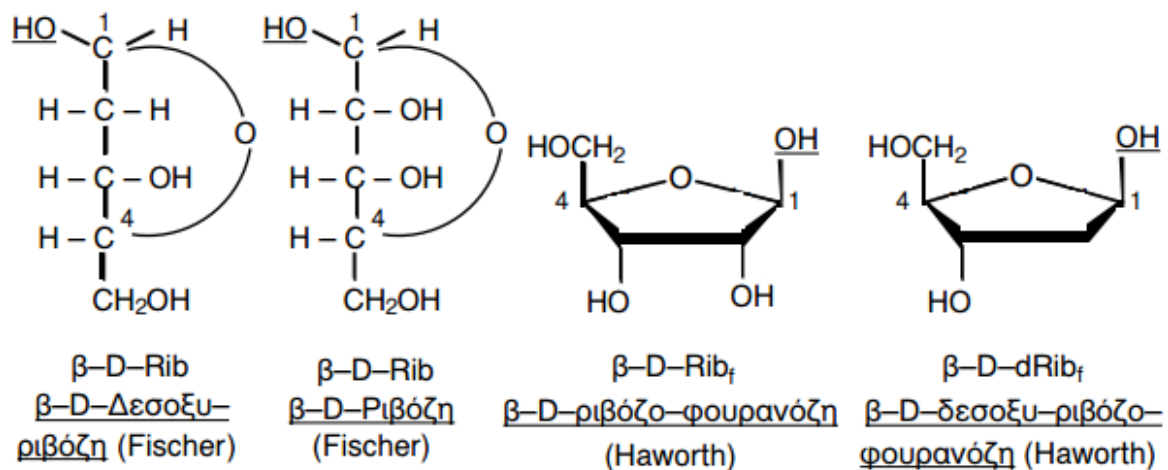
4.9.1. Πεντόζες και παράγωγα

Είναι γνωστές όλες οι 12 πεντόζες, 8 αλδοπεντόζες και 4 κετοπεντόζες (πεντουλόζες), αριθμός που διπλασιάζεται με τα ανωμερή τους. Οι πεντόζες δεν είναι ζυμώσιμες όπως οι εξόζες.

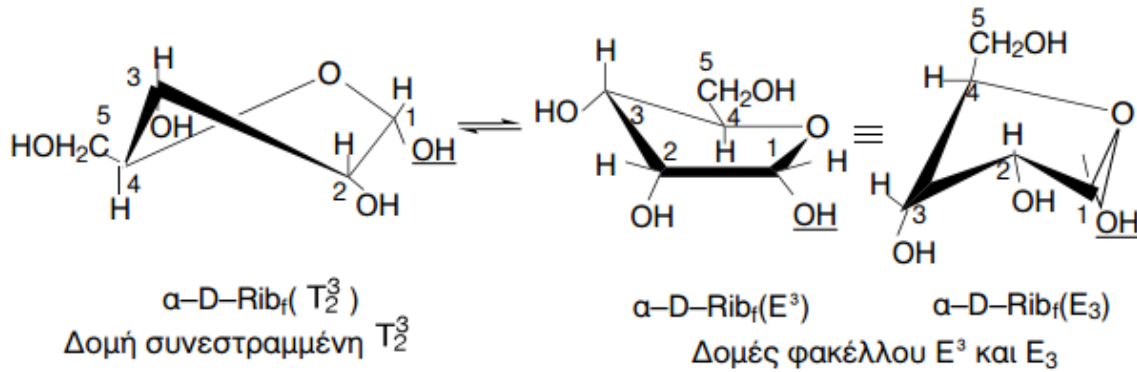
Τα σπουδαιότερα μέλη είναι τα παρακάτω:

Η **β-D-ριβόζη** είναι η σπουδαιότερη αλδο-πεντόζη, συστατικό των νουκλεϊνικών οξέων RNA και διαφόρων συννευζύμων π.χ. ATP, FAD και διαφόρων αντιβιοτικών. Η **β-D-δεσοξυ-ριβόζη** είναι επίσης αλδοπεντόζη συστατικό των νουκλεϊνικών οξέων DNA (δεσόξυ= αφαίρεση οξυγόνου).

Οι δομές τους προκύπτουν ανάλογα με αυτές των εξοζών.



Οι πραγματικές δομές στον χώρο είναι δομές φακέλλου, (E, envelope) και συνεστραμμένη (T, twist).



Ο συμβολισμός T_2^3 σημαίνει ότι ο 3-C είναι πάνω και ο 2-C κάτω. Παρομοίως το E^3 σημαίνει ο 3-C πάνω και το ESO 3-C κάτω. Οι δομές αυτές είναι οι ευνοούμενες λόγω στερεοχημείας, αλλά είναι δυνατόν να υπάρχουν και οι δομές T_2^3 κ.λπ. καθώς και τα E^1 , E_1 , E^2 , E_2 κ.λπ.

Ο φωσφορικός εστέρας της ριβόζης η **5-φωσφορυλο-ριβόζη** εμφανίζεται σε βιοχημικούς μεταβολικούς κύκλους (κύκλος φωσφοπεντοζών και κύκλος Calvin) ενώ η πεντασθενής αλκοόλη **ριβιτόλη** (δεν είναι σάκχαρο) είναι συστατικό του μορίου της βιταμίνης B2 (παρ. 12.3.4) και η **5'-φωσφορυλο-ριβόζη** είναι συστατικό του μορίου των συνενζύμων AMP, FMN και FAD (Πίνακας 12.1).

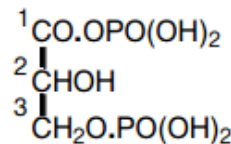
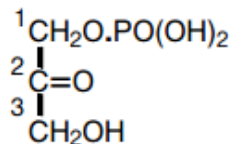
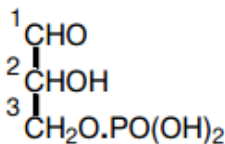
Η **L-αραβινόζη** και η **D-ξυλόζη** είναι ευρέως διαδεδομένες στην φύση σαν συστατικά των πεντοζανών οι οποίες είναι συνθετικά του μακρομορίου των ημικυτταρινών που συνιστούν τον ξυλώδη ιστό μαζί με την κυτταρίνη.

Άλλα ενδιαφέροντα μέλη που εμφανίζονται σε βιοχημικούς μεταβολικούς κύκλους είναι οι επιμερείς κετο-πεντόζες, **ριβουλόζη** και **ξυλουλόζη** σαν φωσφορικοί εστέρες (κύκλος πεντοζών και κύκλος Calvin).

4.9.2. Τριόζες, τετρόζες επτόζες και παράγωγα

Οι σπουδαιότερες τετρόζες είναι η **θρεόζη** και η **ερυθρόζη** (παρ. 4.2) της οποίας το 4-φωσφορικό-παράγωγο μαζί με το 7-φωσφορικό-, και το 1,7-διφωσφορικό- παράγωγο της επτόζης **σεδοεππουλόζης** αποτελούν μέρος του μεταβολικού κύκλου των πεντοζών.

Από τις τριόζες οι φωσφορικοί εστέρες της γλυκεριναλδεΐδης και της διϋδροξυ-ακετόνης (παρ. 4.3) και παραγώγων τους συναντώνται σε σημαντικές βιοχημικές μεταβολικές διεργασίες.



3-(P)-γλυκεριναλδεΐδη 1-(P)-διϋδροξυ-ακετόνη 1,3-(P)-(P)-γλυκερινικό οξύ

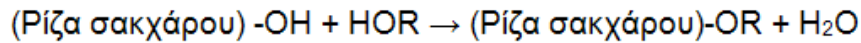
(P) = φωσφορύλο ρίζα = $-\text{PO(OH)}_2$

Ανάλογη δομή έχουν το 2,3-διφωσφογλυκερικό οξύ, ή DPG που είναι αλλοστερικός τροποποιητής της αιμοσφαιρίνης και το 3-P-γλυκερικό-οξύ που συναντάται στον μεταβολικό κύκλο των πεντοζών.

4.10. Γλυκοζίτες

Οι **γλυκοζίτες** είναι οι ενώσεις που προκύπτουν από την αντικατάσταση του Η του ημιακεταλικού -OH ενός σακχάρου από μια οργανική ρίζα, -R η οποία όταν δεν είναι σάκχαρο ονομάζεται άγλυκο συστατικό.

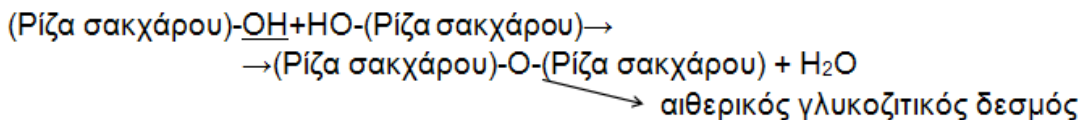
Γλυκοζιτικός δεσμός είναι ο δεσμός που προκύπτει από την δέσμευση του ημιακεταλικού -OH ενός σακχάρου με ένα προστιθέμενο μόριο, υπό δημιουργία αιθερικής γέφυρας μεταξύ τους (Σχήμα 4.13α).



↓
αλκυλο - γλυκοζίτης

Σχήμα 4.13α: Σχηματισμός γλυκοζιτικού δεσμού από σάκχαρο και αλκοόλη.

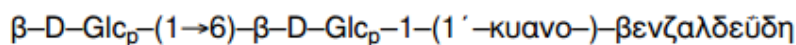
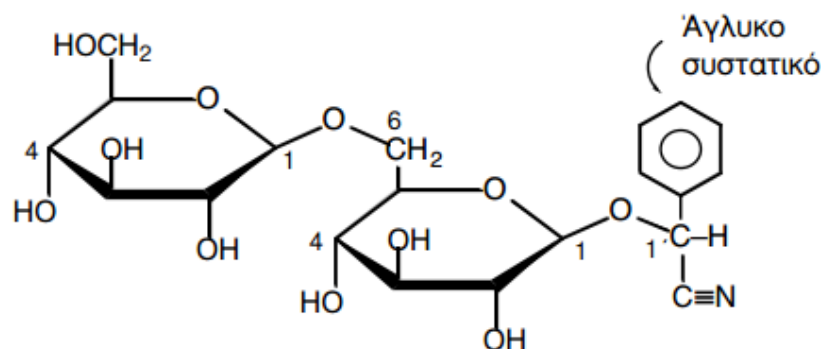
Όταν το δεύτερο μόριο που δεσμεύει το ημιακεταλικό -OH του σακχάρου, υπό απόσπαση ενός μορίου νερού, είναι και αυτό σάκχαρο (μέσω ημιακεταλικού ή άλλου υδροξυλίου του) τότε ο γλυκοζιτικός δεσμός που προκύπτει είναι μια αιθερική γέφυρα, η ένωση δε που προκύπτει είναι και αυτή γλυκοζίτης.



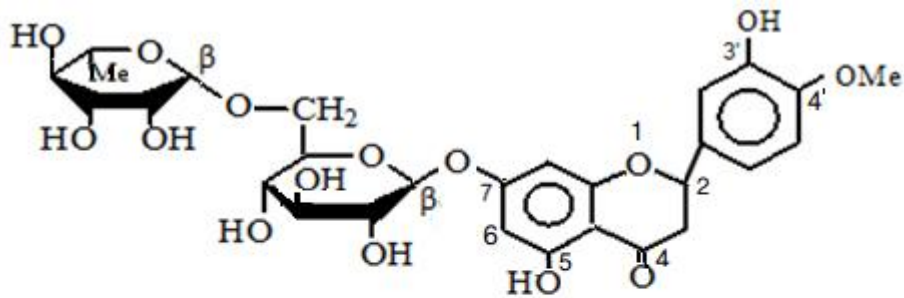
Σχήμα 4.13β: Σχηματισμός γλυκοζιτικού δεσμού από δύο σάκχαρα

Διάφορα μέλη γλυκοζιτών είναι φυσικές ενώσεις όπως πολλοί δισακχαρίτες και πολυσακχαρίτες, αλλά και άλλα ενδιαφέροντα μέλη όπως:

Πχ. Η **αμυγδαλίνη** βρίσκεται στα πικραμύγδαλα και με υδρόλυση δίνει 2 μοιγλυκόζη, 1 mol βενζαλδεΐδης και 1 mol υδροκυανίου ενώ η **εσπεριδίνη** βρίσκεται στους χυμούς των εσπεριδοειδών.



Αμυγδαλίνη (Έχουν παραλειφθεί τα Η των ανθρακικών δακτυλίων)



β-L-ραμνόζη β-D-γλυκόζη 4'-OMe-φλαβανόνη

β-L-Ram-(1→6)-β-D-Glc-(1→7)-φλαβανόνη

Εσπεριδίνη

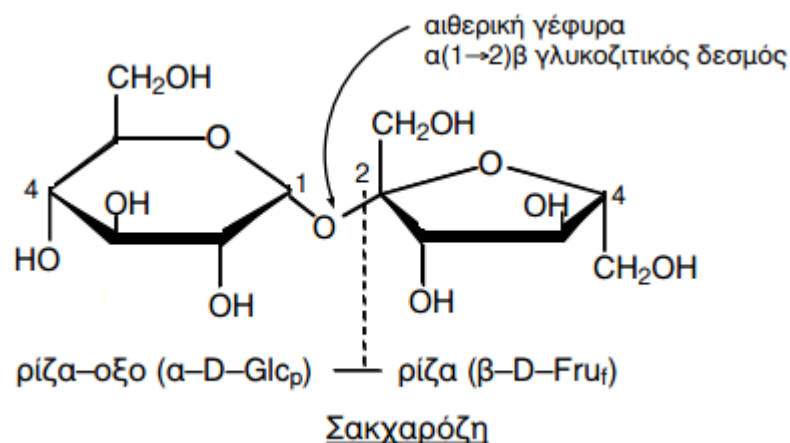
Άλλοι ενδιαφέροντες φυσικοί γλυκοζίτες είναι η σολανίνη (παρ.10.14.2), οι σαπωνίνες (παρ.11.4.3), η στεβιοσίδη (παρ. 22.13), καθώς και διάφορα σφινγκο-γλυκο- λιποειδή.

4.11. Δισακχαρίτες

Στους δισακχαρίτες ανήκουν διάφορα μέλη με σημαντικό ρόλο στη διατροφή του ανθρώπου και των ζώων, όπως:

1ον) Σακχαρόζη ή καλαμοσάκχαρο

Η σακχαρόζη ή σουκρόζη είναι ένας δισακχαρίτης του οποίου το μόριο αποτελείται από ένα μόριο γλυκόζης α-D-Glc_p, και ένα μόριο φρουκτόζης β-D-Fru_f, ενωμένα με γλυκοζιτικό δεσμό α(1→2)β, και από το μέρος της γλυκόζης, από τον 1-C, και από το μέρος της φρουκτόζης, από τον 2-C. Επομένως η σακχαρόζη δεν είναι ανάγον σάκχαρο.



ή 1-(2-O-α-D-φρουκτοφουρανόζυλο)-α-D-γλυκοπυρανοζίτης

ή β-D-Fru_f (2→1)-α-D-Glc_p (Ακετάλη)

ή 2-(1-O-α-D-γλυκοπυρανόζυλο)-β-D-φρουκτοφουρανοζίτης

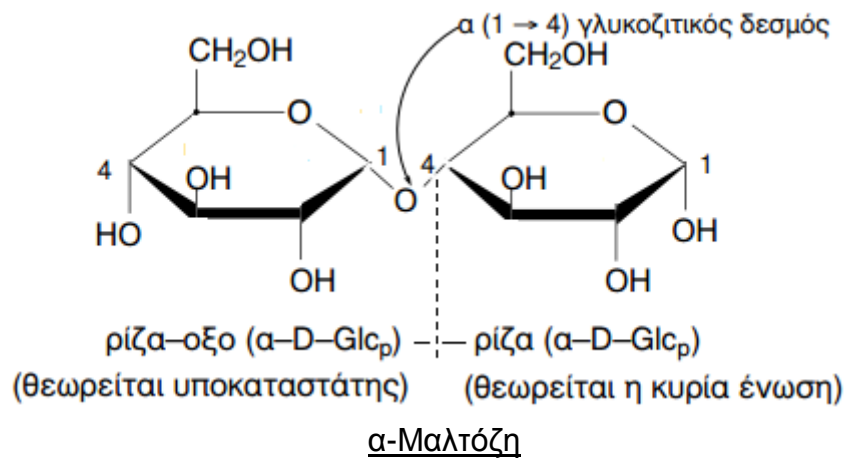
ή α-D-Glc_p-(1→2)-β-D-Fru_f (Κετάλη)

Η σακχαρόζη υπό την μορφή της κοινής ζάχαρης παραλαμβάνεται από το σακχαροκάλαμο και τα ζαχαρότευτλα, των οποίων αποτελεί βασικό συστατικό και αποτελεί βασική θρεπτική ύλη για τον άνθρωπο. Επίσης είναι συστατικό διαφόρων φυσικών τροφίμων π.χ. φρούτα κ.ά.

2ον) Μαλτόζη

Η μαλτόζη είναι δισακχαρίτης, το μόριο του οποίου αποτελείται από δύο μόρια γλυκόζης ενωμένα με γλυκοζιτικό δεσμό α (1 →4) μεταξύ του 1-C, του ενός μορίου και του 4-C του δεύτερου μορίου.

Όταν τα δύο μόρια της γλυκόζης είναι α-, τότε προκύπτει η **α-μαλτόζη**, ενώ όταν το πρώτο μόριο είναι α-, και το δεύτερο είναι β-, τότε προκύπτει η β-μαλτόζη.

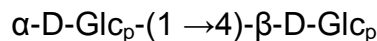


ή 4-(1'-O-α-D-γλυκοπυρανόζυλο)-α-D-γλυκοπυρανόζη
ή α-D-Glc_p-(1 →4)-α-D-Glc_p

Στην ονομασία (1) η γλυκόζη που δίνει τον γλυκοζιτικό δεσμό, με τον 1-C, θεωρείται σαν υποκατάστατης και έχει την χαρακτηριστική κατάληξη -υλο των ριζών, που προκύπτουν από ένα μόριο RH με απόσπαση ενός H, η δε γλυκόζη που δίνει δεσμό με τον 4-C (μη γλυκοζιτικό) θεωρείται σαν η κυρία ένωση και έχει την χαρακτηριστική κατάληξη -όζη των αλδοζών.

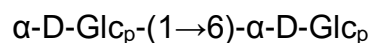
Στην συνοπτική γραφή (6) ακολουθούνται οι ίδιοι κανόνες που αναφέρθηκαν στην σακχαρόζη.

Η **β-μαλτόζη** έχει την συνομογραφική γραφή :



Η μαλτόζη είναι ανάγον σάκχαρο γιατί διαθέτει ελεύθερο ημιακεταλικό -OH και δίνει τις αντιδράσεις του. Η μαλτόζη είναι συστατικό του μεγαλομορίου της αμυλόζης της οποίας μπορεί να θεωρηθεί και σαν δομικός λίθος, Παραλαμβάνεται από την αμυλόζη και την αμυλοπικτίνη με ενζυματική υδρόλυση.

Στο μεγαλομόριο της αμυλοπικτίνης συναντάται και η **ισομαλτόζη**:

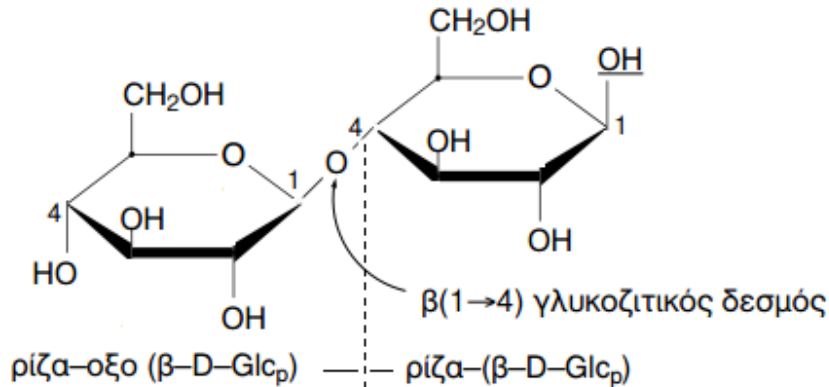


η οποία έχει γλυκοζιτικό δεσμό α(1→6) μεταξύ της πρώτης και της δεύτερης γλυκόζης.

Η ισομαλτόζη παραλαμβάνεται με ενζυματική υδρόλυση της αμυλοπηκτίνης.

3ον) Κελλοβιόζη

Η κελλοβιόζη είναι δισακχαρίτης του οποίου το μόριο αποτελείται από δύο μόρια γλυκόζης, β -D-Glc_p, ενωμένα με γλυκοζιτικό δεσμό, $\beta(1 \rightarrow 4)$, μεταξύ του 1-C, της μιας γλυκόζης και του 4-C της δεύτερης γλυκόζης.



ή 4-(1'-O-β-D-γλυκοπυρανόζυλο)-β-D-γλυκοπυρανόζη

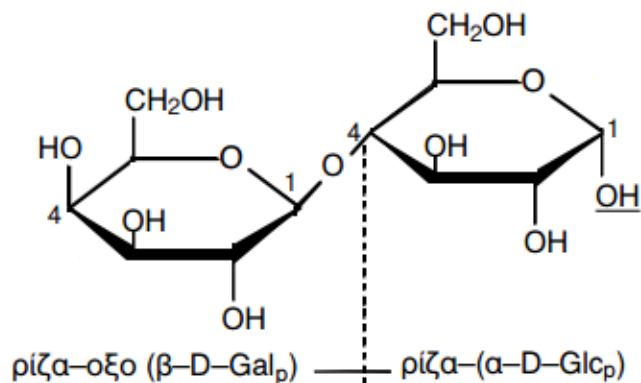
ή β -D-Glc_p-(1 \rightarrow 4) β -D-Glc_p

Είναι ανάγον σάκχαρο γιατί διαθέτει ελεύθερο ημιακετελικό -OH, και δίνει τις αντιδράσεις του.

Η κελλοβιόζη είναι συστατικό του μεγαλομορίου της κυτταρίνης της οποίας μπορεί να θεωρηθεί και σαν δομικός λίθος, από όπου και παραλαμβάνεται με ενζυματική υδρόλυση.

4ον) Λακτόζη ή γαλακτοσάκχαρο

Η λακτόζη είναι δισακχαρίτης και το μόριο της αποτελείται από ένα μόριο γαλακτόζης, β -D-Glc_p, και ένα μόριο γλυκόζης, α -D-Glc_p, ενωμένα με γλυκοζιτικό δεσμό, $\beta(1 \rightarrow 4)$, μεταξύ του 1-C της γαλακτόζης και του 4-C της γλυκόζης.



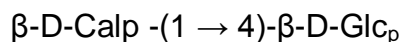
ή 4-(1'-O-β-D-γαλακτοπυρανόζυλο)-α-D-γλυκοπυρανόζη

ή β -D-Gal_p - (1 \rightarrow 4)- α -D-Glc_p

Η λακτόζη είναι ανάγον σάκχαρο γιατί έχει ελεύθερο ημιακεταλικό -OH, και δίνει τις αντιδράσεις του.

Η λακτόζη είναι το κύριο σάκχαρο του γάλατος, από όπου και πήρε το όνομά της.

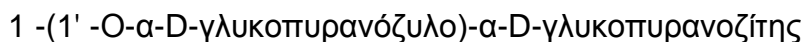
Είναι γνωστή επίσης και η μορφή της **β-λακτόζης**, στην οποία η γλυκόζη είναι β-D-γλυκόζη :



και η **μελιβιόζη** η οποία είναι μια (6-α-D-γαλακτοπυρανοζυλο)-D-γλυκόζη

5ον) Τρεαλόζη

Η τρεαλόζη είναι μη ανάγον δισακχαρίτης αποτελούμενος από δύο μόρια γλυκόζης, α-D-Glc_p, ενωμένα με α(1→ 1)α γλυκοζιτικό δεσμό, με ονομασία :



και συντομογραφία : α-D-Glc_p-(1 →1)-α-D-Glc_p

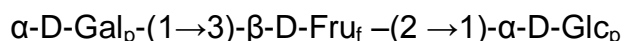
Η τρεαλόζη συναντάται σε μύκητες και σε έντομα. Είναι το κύριο σάκχαρο του αίματος των εντόμων.

4.11.1. Τρισακχαρίτες

Από τους τρισακχαρίτες με συστατικά Glc, Gal και Fru αναφέρονται η **ραφινόζη** που είναι διαδεδομένη στο φυτικό βασίλειο, με συντομογραφία:



και η **μελεξιτόζη** που είναι ένας α-D-γαλακτοπυρανοζυλο(1→ 3)-β-D-φρουκτοφουρανοζυλο-(2→1)-α-D-γλυκοπυρανοζίτης με συντομογραφία :



Στην φύση δεν έχουν παρατηρηθεί ολιγοσακχαρίτες με περισσότερους από 3 συστατικούς μονοσακχαρίτες.

4.12. Ομοπολισακχαρίτες

Οι ομοπολισακχαρίτες ανάλογα με το όνομα του μονοσακχαρίτη διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες με τη χαρακτηριστική κατάληξη **-ανες**:

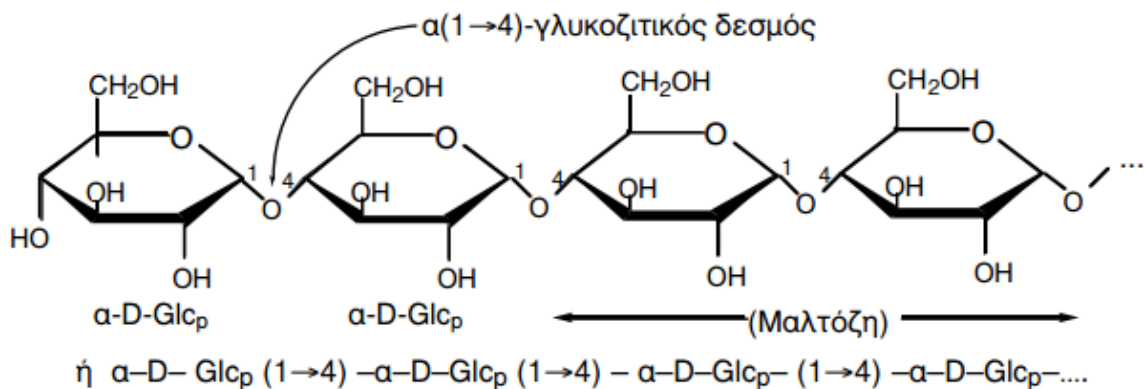
- α) **Γλυκάνες**: με δομικό λίθο την γλυκόζη π.χ. γλυκογόνο, αμυλόζη, κутταρίνη.
- β) **Φρουκτοζάνες**: με δομικό λίθο την φρουκτόζη π.χ. ινουλίνη
- γ) **Μαννάνες**: με δομικό λίθο την μαννόζη
- δ) **Πεντοζάνες**: με δομικό λίθο μονάδες πεντόζης, όπου κάθε πεντοζάνη έχει το ιδιαίτερο όνομα την συστατική της πεντόζης π.χ. **Αραβινάνες**: με δομικό λίθο την αραβινόζη κλπ.

Τα κυριότερα μέλη είναι τα παρακάτω :

1ον) Άμυλο

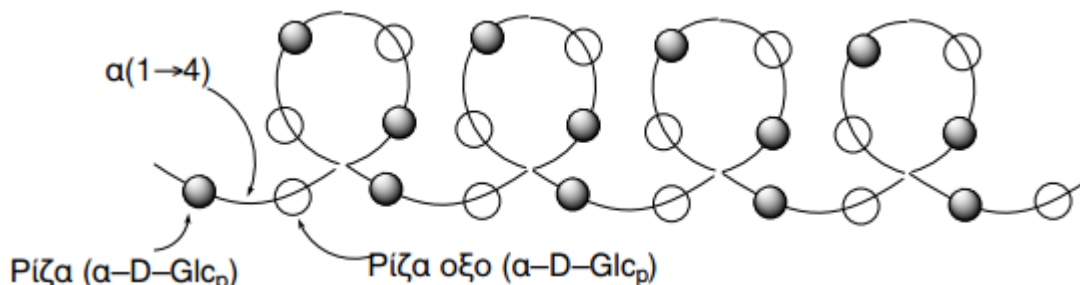
Το μόριο του αποτελείται από αλυσίδα μορίων γλυκόζης, α-D-Glc_p, ενωμένα με α(1→4) ή με α(1→6) γλυκοζιτικούς δεσμούς. Διακρίνεται στην αμυλόζη και την αμυλοπηκτίνη.

Η **αμυλόζη** με Μ.Β. 10⁴-10⁶, είναι συστατικό του εσωτερικού των αμυλοκόκκων (περίπου 20%) και το μεγαλομόριό της είναι μια ελικοειδής αλυσίδα μορίων α-D-Glc_p ενωμένων α (1→4) γλυκοζιτικούς δεσμούς (Σχήμα 4.14).



Σχήμα 4.14: Δομή αμυλόζης

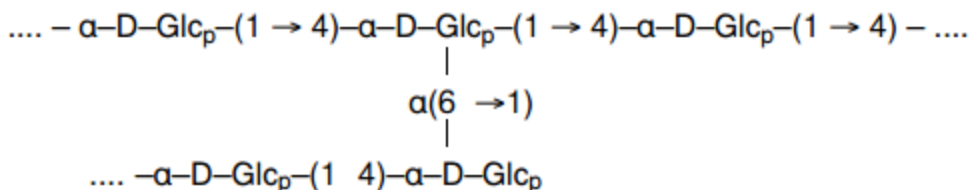
Η αμυλόζη σχηματίζει στον χώρο μια αριστερόστροφη έλικα με έξι μόρια γλυκόζης ανά στροφή και με εναλλάξ τις ρίζες και τις οξο-ρίζες της γλυκόζης (Σχήμα 14.15)



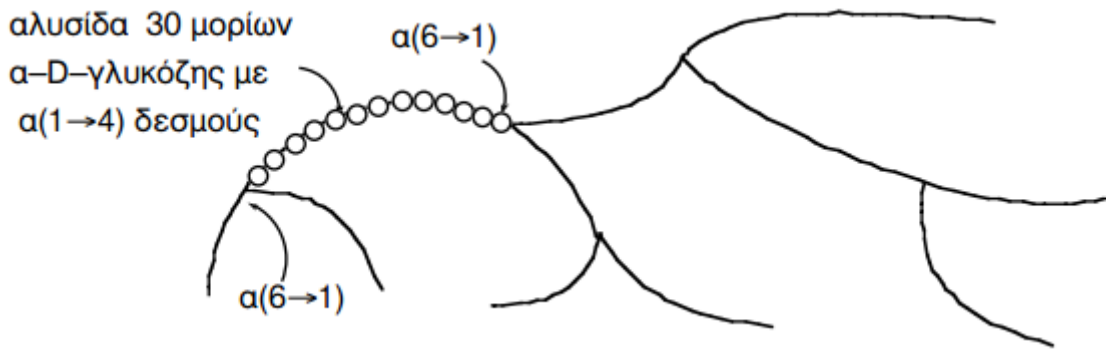
Σχήμα 4.15: Δομή της αμυλόζης στον χώρο

Η αμυλόζη με χημική υδρόλυση δίνει α-D-Glc_p και με ενζυματική δίνει μαλτόζη, οι οποίες θεωρούνται και οι δομικοί της λίθοι.

Η **αμυλοπηκτίνη**, με Μ.Β. 10⁵-10⁷, είναι συστατικό του περιβλήματος των αμυλοκόκκων και το μεγαλομόριό της έχει πιθανώς ελικοειδές σχήμα ανάλογο της αμυλόζης με την διαφορά ότι ανά 30 περίπου μόρια γλυκόζης υπάρχει διακλάδωση με α (1→6) γλυκοζιτικό δεσμό (Σχήματα 4.16α και 4.16β).



Σχήμα 4.16α: Συμβολική δομή αμυλοπηκτίνης



Σχήμα 4.16β: Δομή της αμυλοπηκτίνης στον χώρο

Η αμυλοπηκτίνη με χημική υδρόλυση δίνει α-D-Glc_p και με ενζυματική δίνει μαλτόζη και **ισομαλτόζη**, οι οποίες θεωρούνται και οι δομικές της μονάδες. Περιέχει και μικρές ποσότητες H₃PO₄ που ενώνεται εστερικά με το -OH του 6-C της γλυκόζης.

Το άμυλο βρίσκεται στα φυτά των οποίων αποτελεί και το αποθετικό σάκχαρο. Χαρακτηριστική ιδιότητα των διαλυμάτων αμύλου είναι ότι χρωματίζονται βαθέως κυανά με διαλύματα J₂/KJ.

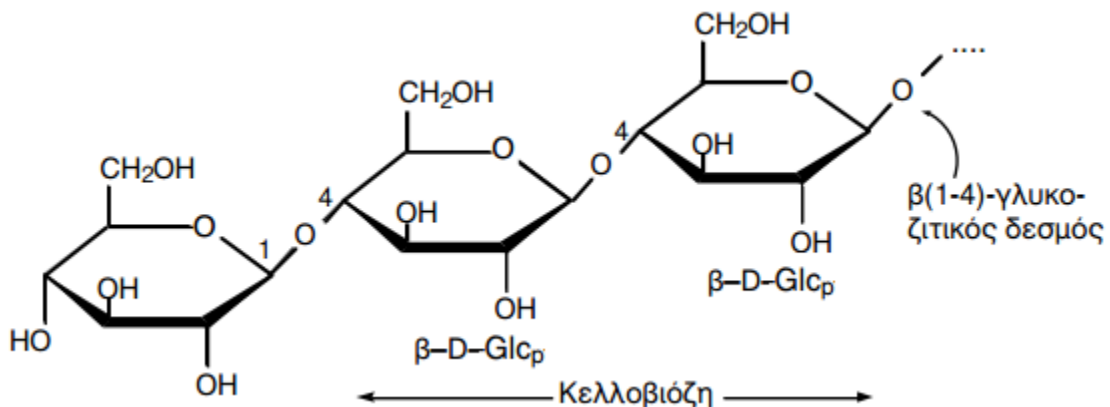
Οι **δεξτρίνες** παράγονται κατά την θέρμανση του αμύλου χωρίς διαλύτες ή με υδροχλωρικό ή φωσφορικό οξύ και είναι παράγωγα ποικίλης σύνταξης μεπερισσότερους

α(1 → 6) και νέους β(1→2) γλυκοζιτικούς δεσμούς.

Το **σεφαντέξ**(sephadex) είναι δεξτρίνες που έχουν τροποποιηθεί χημικά και χρησιμοποιούνται για το χρωματογραφικό διαχωρισμό πολυμερών ενώσεων.

2ον) Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη είναι πολυσακχαρίτης, με M.B. 10⁵- 10⁶, με δομική μονάδα την β-D-Glc_p ή την κελλοβιόζη (Σχήμα 4.17).



Σχήμα 4.17: Δομή κυτταρίνης

Η δομή της κυτταρίνης στον χώρο είναι γραμμική και οι αλυσίδες των μακρομορίων της συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου και σχηματίζουν μικροϊνίδια.

Τα μικροϊνίδια αυτά αποτελούν τον στηρικτικό ιστό των φυτών και έτσι η κυτταρίνη είναι η πλέον διαδεδομένη οργανική ένωση στην φύση. Καθαρή μορφή κυτταρίνης είναι το βαμβάκι.

Η κυτταρίνη είναι αδιάλυτη σε όλους τους κοινούς διαλύτες εκτός από το αμμωνιακό δμα αλάτων Cu^{2+} .

Ο άνθρωπος δεν μπορεί να χρησιμοποιήσει την κυτταρίνη σαν τροφή, γιατί δεν διαθέτει τα κατάλληλα ένζυμα, τις κυτταρινάσες, για να διασπά τους β-γλυκοζιτικούς δεσμούς της κυτταρίνης, σε αντίθεση με τα μηρυκαστικά ζώα τα οποία διαθέτουν τα ανάλογα ένζυμα προερχόμενα από τη μικροβιακή χλωρίδα του στομάχου τους.

Η κυτταρίνη είναι σημαντική βιομηχανική πρώτη ύλη π.χ. για την παρασκευή χαρτιού και νημάτων, ως έχει ή υπό την μορφή παραγώγων της για συνθετικές ύλες (νιτροκυτταρίνες), πλαστικών, εκρηκτικών, τεχνητής μεταξάς, sephadex κ.ά.

3ον) Γλυκογόνο

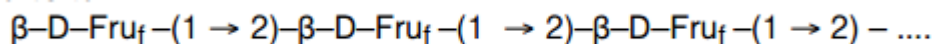
Το γλυκογόνο είναι πολυσακχαρίτης με δομική μονάδα την $\alpha\text{-D-Glc}_p$ και δομή ανάλογη της αμυλοπηκτίνης αλλά με πιο συχνές $\alpha(1\rightarrow6)$ διακλαδώσεις, ανά 8-12 μόρια γλυκόζης, και με μεγαλύτερο Μ.Β.

Το γλυκογόνο αποτελεί το αποταμειωτικό σάκχαρο στους ζωικούς οργανισμούς στους οποίους βρίσκεται ενωμένο με πρωτεΐνες οι οποίες αποτελούν το υπόστρωμα στο οποίο βρίσκεται το εναρκτήριο μόριο της σύνθεσης του γλυκογόνου.

Όταν ο οργανισμός χρειάζεται γλυκόζη τότε ενεργοποιείται το κατάλληλο ένζυμο, η φωσφορυλάση, η οποία αποσπά μόνον από τα ελεύθερα άκρα του γλυκογόνου μόρια γλυκόζης ως φωσφορυλιμένα μόρια. Γι' αυτό είναι απαραίτητος ο μεγάλος αριθμός διακλαδώσεων του μεγαλομορίου του γλυκογόνου, για να γίνεται ταυτόχρονη απόσπαση πολλών μορίων γλυκόζης.

4ον) Ινουλίνη

Είναι ένας ομοπολυσακχαρίτης με δομική μονάδα την $\beta\text{-D-Ο-φρουκτοφουρανόζη}$ συνδεδεμένες με $\beta(1\rightarrow2)$ γλυκοζιτικό δεσμό, με γενικά συνοπτικό τύπο :

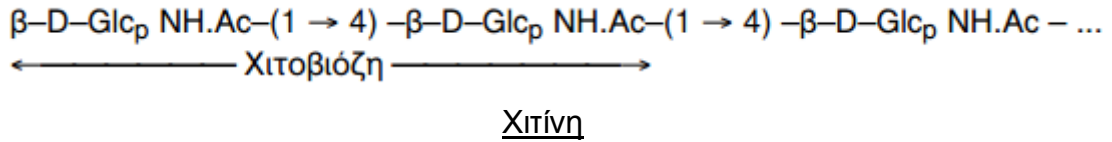


Ινουλίνη

Η ινουλίνη συναντάται στο φυτικό βασίλειο, στα φρούτα κ.ά.

5ον) Χιτίνη

Είναι στηρικτικός πολυσακχαρίτης με δομική μονάδα την Ν-ακετυλο-Ο-γλυκοζαμίνη, συνδεδεμένες με $\beta(1\rightarrow4)$ γλυκοζιτικούς δεσμούς, δηλ. έχει δομή παρόμοια της κυτταρίνης. Συναντάται στους μύκητες και στον σκελετό των αθροπόδων και έχει τον συντομογραφικό τύπο :



Άλλος δομικός λίθος της χιτίνης θεωρείται ο δισακχαρίτης **χιτοβιόζη**

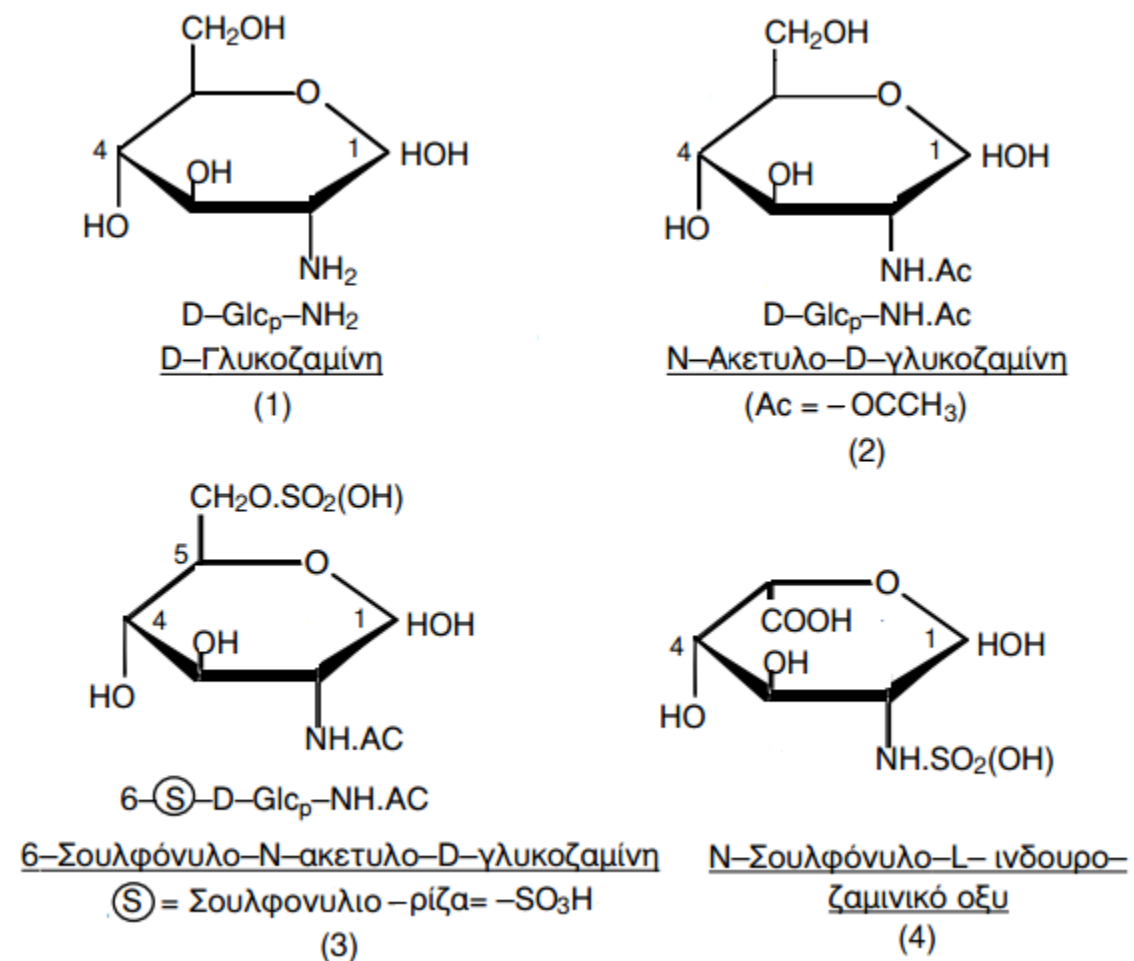
4.13. Ετεροπολυσακχαρίτες

Οι ετεροπολυσακχαρίτες διακρίνονται όπως και οι ομοπολυσακχαρίτες ανάλογα με το όνομα του κυρίου συστατικού σακχάρου, με σπουδαιότερους από παράγωγα της γλυκόζης γι' αυτό και η σπουδαιότερη τάξη τους είναι οι ετερογλυκάνες, με πλέον μελετημένες τις γλυκοζαμινογλυκάνες.

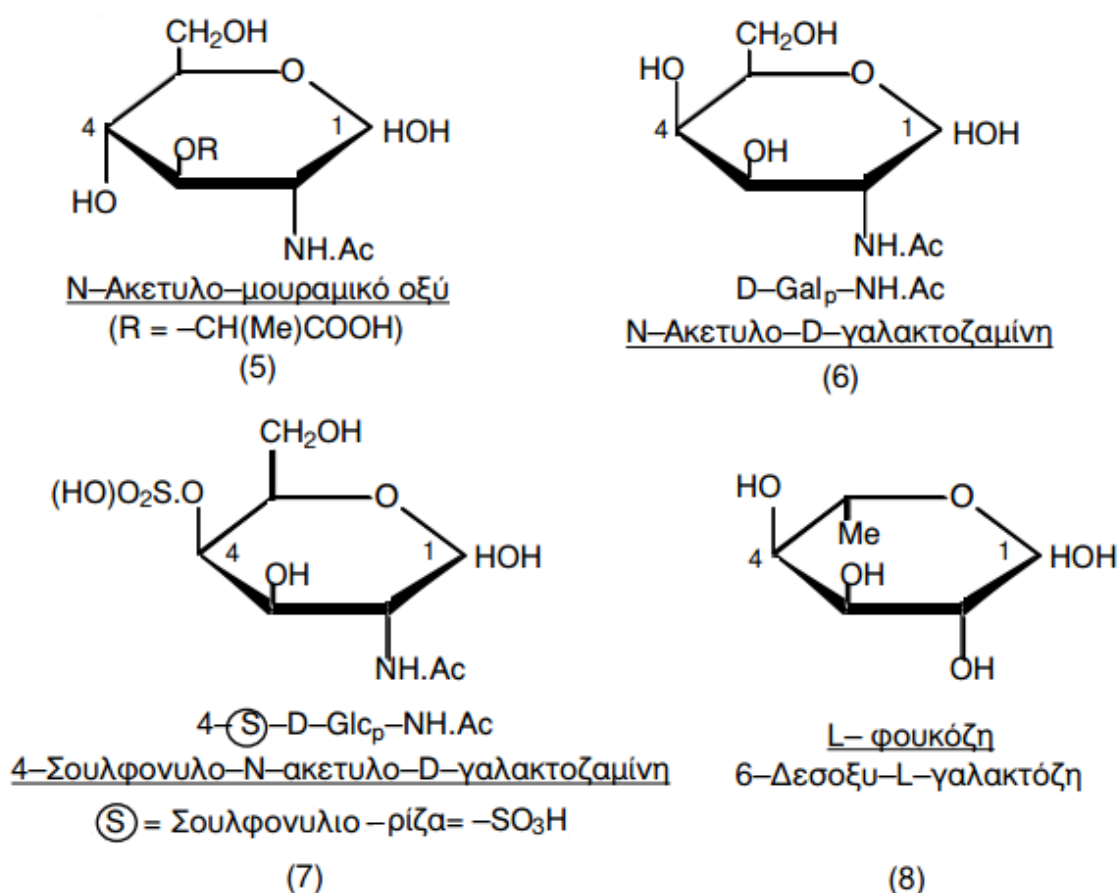
Οι ετεροπολυσακχαρίτες είναι στηρικτικά πολυμερή ή συστατικά της βλέννας, οπότε ονομάζονται βλεννοπολυσακχαρίτες, ή διακλαδισμένα πολυμερή στηρικτικά των φυτικών κυτταρικών τοιχωμάτων.

4.13.1. Δομικά και συστατικά μέρη ετεροπολυσακχαριτών

Τα κυριότερα δομικά και συστατικά τους μέρη δίνονται στα Σχήματα 4.18 & 4.19:

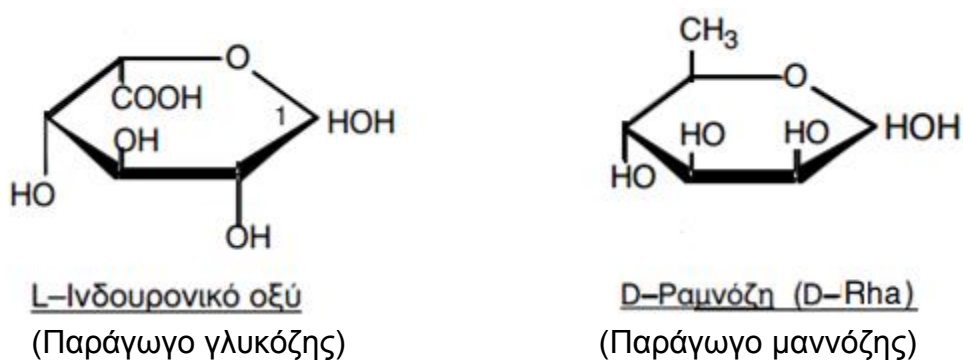


Σχήμα 4.18: Παράγωγα γλυκόζης δομικά μέρη ετεροπολυσακχαριτών



Σχήμα 4.19: Παράγωγα γαλακτόζης δομικά μόρια ετεροπολυσακχαριτών

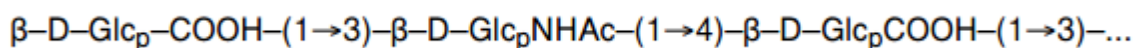
Τα (1) (2) (3) (4) είναι παράγωγα της γλυκόζης, ενώ τα (5) (6) (7) (8) είναι παράγωγα της γαλακτόζης. Άλλα παράγωγα της γλυκόζης και της μαννόζης είναι τα ακόλουθα:



4.13.2. Διάφορα μέλη ετεροπολυσακχαριτών

1ον) Υαλουρονικό οξύ

Είναι ετεροπολυσακχαρίτης με δομική μονάδα το D-γλυκουρονικό οξύ και την N-ακετυλο-0-γλυκοζαμίνη ενωμένες με β(1→3) και β(1→4) δεσμούς αντίστοιχα.

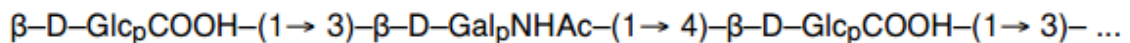


Υαλουρονικό οξύ

Το υαλουρονικό οξύ μαζί με την θειική χονδροϊνοτίνη συμμετέχει στην δομή του ινώδους ιστού και ιδιαίτερα πλούσιοι στην ουσία αυτή είναι οι χόνδροι. Βρίσκεται και στο υαλώδες σώμα του ματιού απ' όπου πήρε το όνομα του.

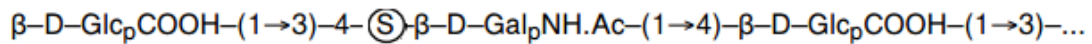
2ον) Χονδροϊνοτίνη (και θειική χονδροϊνοτίνη)

Είναι ετεροπολυσακχαρίτης με δομική μονάδα το D-γλυκουρονικό οξύ και την N-ακετυλο-O-γαλακτοζαμίνη ενωμένες με $\beta(1\rightarrow3)$ και $\beta(1\rightarrow4)$ δεσμούς αντίστοιχα, αναλόγως του υαλουρονικού οξέος. Είναι συστατικό των πρωτεογλυκανών στα οστά στους χόνδρους.



Χονδροϊνοτίνη

Ανάλογα συντομογραφικό τύπο έχει και η θειική χονδροϊνοτίνη με 4-θειϊκή-N-ακέτυλο-D-γαλακτοζαμίνη αντί για N-ακετυλο-D-γαλακτοζαμίνη.



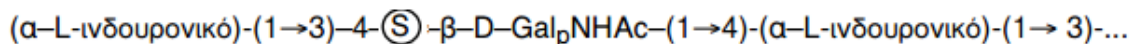
(S) = Σουλφονική ρίζα = $-\text{SO}_3\text{H}$

Θειική χονδροϊνοτίνη

Η θειική χονδροϊνοτίνη βρίσκεται συνδεδεμένη συχνά μαζί με το κολλαγόνο στα οστά, στους χόνδρους και στους τένοντες.

3ον) Θειική δερματάνη

Είναι ετεροπολυσακχαρίτης με δομική μονάδα το L-ινδουρονικό οξύ και την 4-θειϊκή-N-ακετυλο-O-γαλακτοζαμίνη ενωμένες με $\alpha(1\rightarrow3)$ και $\beta(1\rightarrow4)$ δεσμούς αντίστοιχα. Είναι συστατικό των πρωτεογλυκανών του συνδετικού ιστού στο δέρμα.

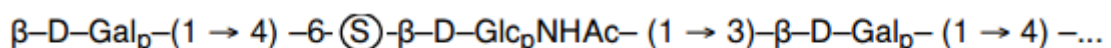


(S) = Σουλφονική ρίζα = $-\text{SO}_3\text{H}$

Θειική δερματάνη

4ον) Θειική κερατάνη

Είναι μια γλυκοζάμινο - γαλακτάνη με δομική μονάδα που αποτελείται από μια D - γαλακτόζη και μια 5- θειική - N - ακέτυλο - D - γλυκοζαμίνη ενωμένες με $\beta(1\rightarrow4)$ και $\beta(1\rightarrow3)$ δεσμούς αντίστοιχα, με συντομογραφικό τύπο :



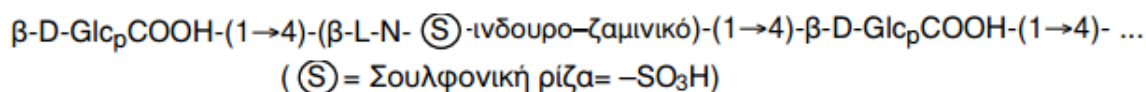
(S) = Σουλφονική ρίζα = $-\text{SO}_3\text{H}$

Θειική κερατάνη

Είναι συστατικό των πρωτεογλυκανών του κολλαγόνου κυρίως στον κερατοειδή αλλά και στους χόνδρους.

5ον) Ηπαρίνη

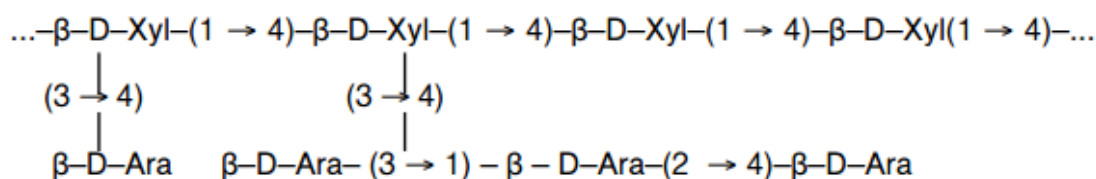
Είναι ένας ετεροπολυσακχαρίτης με δομική μονάδα αποτελούμενη από ένα D-γλυκουρονικό οξύ και ένα L - N- θειικό- ινδούρο ζαμινικό οξύ ενωμένα με β (1→4) και β (1→4) δεσμούς, αντίστοιχα. Έχει MB $17 \times 10^3 - 20 \times 10^3$.

Ηπαρίνη

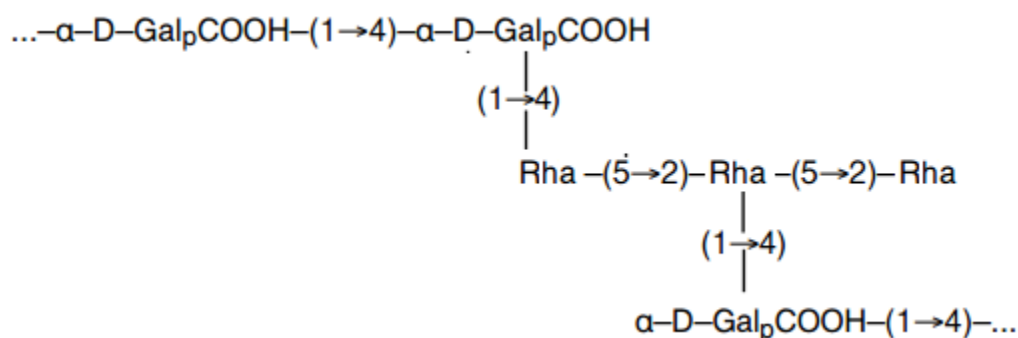
Η ηπαρίνη στον οργανισμό δρα σαν αντιπηκτικό και εμποδίζει την πήξη του αίματος. Βρίσκεται κυρίως στα ιστοκύτταρα.

6ον) Ημικυτταρίνες (ξυλάνες)

Είναι διακλαδισμένοι ετεροπολυσακχαρίτες που έχουν κύρια αλυσίδα με δομική μονάδα την γαλακτόζη (Gal) ή την γλυκόζη (Glc) ή κυρίως την πεντόζη ξυλόζη με δεσμούς β(1→4) και με πλευρικές αλυσίδες 1 έως 3 μορίων αραβινόζης (Ara) ενωμένων με (3→4) δεσμούς με τις ξυλόζες (Xyl) της κυρίας αλυσίδας και με (3 → 1) β και (2 → 4) δεσμούς εναλλάξ μεταξύ των μορίων της αραβινόζης:

Ημικυτταρίνη**4.14. Φυτικοί ιστοί και φυτικά πολυμερή μίγματα**4.14.1. Φυτικά πολυμερή μίγματα**1ον) Πηκτίνες**

Είναι ετεροπολυσακχαρίτης με αλυσίδα μορίων D-γαλακτουρονικού οξέος ενωμένων με β (1→4) δεσμούς η οποία διακόπτεται από μόρια ραμνόζης (Rha) τα οποία διακλαδίζουν την αλυσίδα.

Πηκτίνη

Το D-γαλακτουρονικό μπορεί να βρίσκεται και υπό την μορφή του ανιόντος, $\alpha\text{-D-GalpCOO}^-$, που συγκρατεί ιόντα Ca^{2+} και έτσι σταθεροποιείται το σύμπλεγμα κυτταρίνης-ημικυτταρίνης-πηκτινών ενώ άλλες καρβοξυλομάδες είναι εστεροποιημένες με μεθανόλη, π.χ. $\alpha\text{-D-Galp-COOMe}$.

Οι πηκτίνες, ουδέτερες ή ανιοντικές, περιβάλλουν, μαζί με τις ημικυτταρίνες, τις κυτταρίνες και σταθεροποιούν τα μικροϊόνidia της κυτταρίνης.

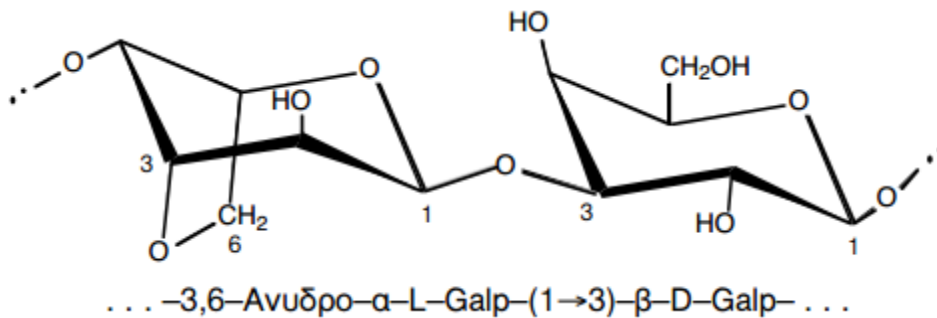
Οι πηκτίνες έχουν την χαρακτηριστική ιδιότητα ότι σχηματίζουν πηκτώματα. Τα πηκτώματα σχηματίζονται επειδή οι πηκτίνες μπορούν να σχηματίζουν διπλή έλικα μέσα στο δίκτυο της οποίας μπορούν και συγκρατούνται μόρια νερού.

Οι πηκτίνες είναι υδροκολλοειδή τα οποία εκκρίνονται από τα φυτά για προστατεύουν πληγές στα κυτταρικά τοιχώματα. Χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα τροφίμων γιατί έχουν μεγάλη διαλυτότητα, σταθερό pH και σχηματίζουν πήκτες (gel) με ευκολία.

2ον) Φυτοβλέννες: Αγάρ, καραγκενάνες, αλγίνη

Οι φυτοβλέννες έχουν την ιδιότητα να προσροφούν νερό και να διογκώνονται και να σχηματίζουν πηκτές. Κυριότερα μέλη της κατηγορίας αυτής είναι το άγαρ, οι καραγκενάνες και η αλγίνη.

Το **άγαρ** είναι προϊόν από θαλάσσια ερυθρά φύκη (redalge) και συνίσταται από διάφορα συστατικά με κυριότερο την **αγαρόζη** και μερικώς την **καραγκενάνη**. Η αγαρόζη αποτελείται από πολυμοριακές συνδέσεις $\beta\text{-D-γαλακτόζης}$ και $3,6\text{-ανυδρο-}\alpha\text{-L-γαλακτόζης}$ (γαλακτάνη) με $(1\rightarrow3)$ και $(1\rightarrow4)$ δεσμούς. Το άγαρ σχηματίζει πηκτώματα όπως και οι πηκτίνες ως σταθερά, διαφανή και ελαστικά gels και χρησιμοποιείται ως πρόσθετο τροφίμων.



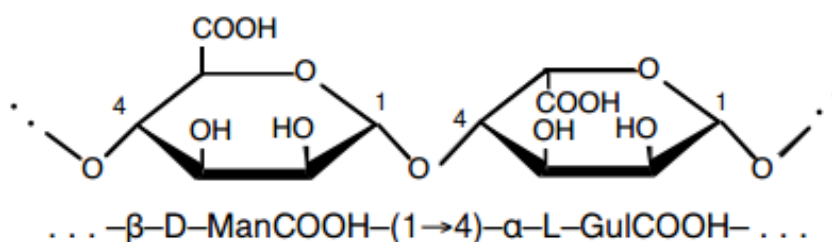
Σχήμα 4.20: Δομή Αγαρόζης (ή αγαράνης)

Οι **καραγκενάνες** βρίσκονται κυρίως στα φύκη Irish mosh και έχουν παρόμοια δομή με την αγαρόζη αλλά με ημιεστεροποιημένες θειικές ομάδες με ιόντα K και Ca, κάθε 10 μόρια γαλακτόζης, περίπου.

Οι καραγκενάνες έχουν την ιδιότητα να συνδέονται με την καζεΐνη του γάλατος και να σχηματίζουν πηκτή γι' αυτό χρησιμοποιούνται στην γαλακτοβιομηχανία ως πηκτηματοποιητές και σταθεροποιητές.

Η **αλγίνη ή αλγινικό οξύ** βρίσκεται στα κυτταρικά τοιχώματα των φαιοφυκών (brownalge) και συνιστά γραμμικό πολυμερές 100-1000 δομικών μονάδων που αποτελούνται από το διμερές $\beta\text{-O-μαννουρονικού οξέος}$ και $\alpha\text{-L-γουλουρονικού}$

οξέος ενωμένων με (1→4)-γλυκοζιτικούς δεσμούς. Το μαννουρονικό και το γουλουρονικό οξύ είναι τα αντίστοιχα ουρονικά οξέα της μαννόζης και της γουλόζης (Gul). Η γουλόζη είναι ισομερής της γλυκόζης όπως και η μαννόζη.



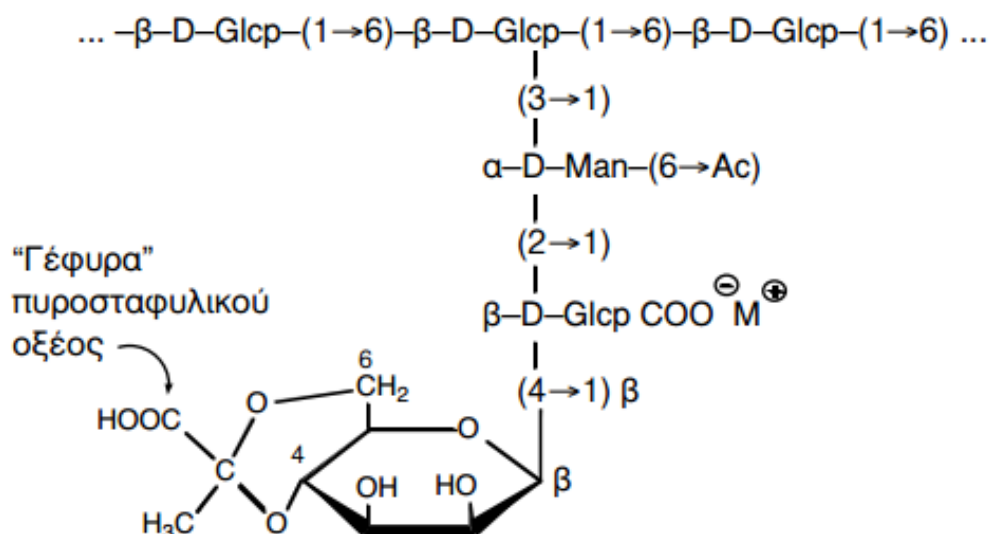
Σχήμα 4.21: Δομή Αλγίνης (ή αλγινικό οξύ)

Αλγινικά άλατα με Fe^{2+} , $\text{Mg}^{2+}\text{NH}_4^+$ κ.ά. σχηματίζουν ιξώδη διαλύματα και βρίσκουν εφαρμογή στην παρασκευή παγωτών ως παχυρευστοποιητές, σταθεροποιητές, πηκτωματοποιητές και γαλακτοματοποιητές.

3ον) Δεξτράνες και ξανθάνες

Παράγονται από διάφορους μικροοργανισμούς, π.χ. *Leuconostoc mesenteroides* και *Xanthomonas campestris*, και χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία τροφίμων ως παχυντές, σταθεροποιητές, ενισχυτές αφρού κ.ά.

Έχουν την βασική δομή της κυτταρίνης με έναν τρισακχαρίτη μαννόζης-γλυκουρανικού οξέος-μαννόζης να συνδέεται κατά διαστήματα με την αλυσίδα της β-D-γλυκόζης στην 3-θέση, με την 1-θέση μιας μαννόζης. Οι 6-θέσεις της μαννόζης μπορεί να είναι ακετυλιωμένες (Ac-) και οι 4- και 6-θέσεις της δεύτερης μαννόζης μπορεί να είναι συνδεδεμένες με γέφυρα πυροσταφυλικού οξέος. Στο καρβοξύλιο του γλυκουρανικού δεσμεύονται διάφορα ιόντα μετάλλων (M^+). Μια ξανθάνη έχει τον συντομογραφικό τύπο του Σχήματος 4.22.



Σχήμα 4.22: Δομή ξανθάνης

4ον) Κόμμεα (Αραβικό κόμμι)

Έχουν δομή παρόμοια των πηκτινών αλλά με σκελετό Glc_pCOOH και Gal_p (αντί για Gal_pCOOH) και με πλευρικούς υποκαταστάτες GlcCOOH , Rha, Ara, Man (αντί Rha).

4.14.2. Ο ξυλώδης ιστός

Έχει ως βάση την κυτταρίνη και η σταθερότητα της δομής ενισχύεται από την ημι-κυτταρίνη, από την πρωτεΐνη εξετσίνη και τον την λιγνίνη.

Οι ημικυτταρίνες περιβάλλουν “εν είδει” δικτυωτού τα μικροϊνίδια της κυτταρίνης και έτσι την σταθεροποιούν, χωρίς χημικούς δεσμούς αλλά με δεσμούς υδρογόνου.

Η **λιγνίνη** είναι ένα μεγαλομοριακό πολυμερές με βάση την κονιφερυλ-αλκοόλη και με συμμετοχή της σιναπυλλικής αλκοόλης και της κουμαριλικής αλκοόλης. Η λιγνίνη είναι αδιάλυτη στο νερό και δε μεταβάλλεται από τα εντερικά μικρόβια.

Η **εξετνσίνη** είναι στηρικτική πρωτεΐνη που σταθεροποιεί την όλη δομή με ελικοειδή διαδρομή μεταξύ των μικροϊνιδίων του φυτικού ιστού διαμέσου δεσμών υδρογόνου.

4.15. Ερωτήσεις επί του 4ου Κεφαλαίου

1. Να γραφούν οι μη κυκλικοί τύποι των μονοσακχαριτών των παραδειγμάτων 1 και 2: (α) της D-σειράς και (β) της L-σειράς;
2. Να γραφούν οι δομές Fischer, Haworth και Angyal των μορίων: α) $\alpha\text{-D-Glc}_p$ β) $\beta\text{-D-Glc}_p$
3. Ποια η δομή της περιστροφής 180° στον άξονα των χ της $\beta\text{-D-Rib}$;
4. Ποια η δομή Haworth της $\beta\text{-D-Fru}_p$; και ποια η δομή της εκ περιστροφής 180° στον άξονα των χ ;
5. Ποια η δομή εκ περιστροφής 180° στον άξονα των χ της $\alpha\text{-dRib}$;
6. Ποια η δομή και η ονομασία της β -μαλτόζης;
7. Ποια είναι η δομή και η ονομασία της β -λακτόζης; Τι είναι το άγαρ;
8. Ποια η δομή της αμυλοπικτίνης; Ποια της αμυλόζης;
9. Ποια η δομή της κυτταρίνης, η προέλευση και οι χρήσεις της;
10. Ποια η δομή του γλυκογόνου και ποιος ο βιολογικός του ρόλος;
11. Πως γίνεται ο γλυκοζιτικός δεσμός; Ποια η δομή της αμυγδαλίνης;
12. Τι είναι οι αραβινάνες; Τι είναι η ημικυτταρίνες;
13. Τι είναι οι δεξτρίνες και τι το sephadex;
14. Τι είναι η ηπαρίνη και ποια η δομή της;
15. Τι είναι οι υδατάνθρακες και πως διακρίνονται; Να γραφούν οι ονομασίες δυο μελών κάθε κατηγορίας.
16. Τι είναι η εναντιομέρεια και πως καθορίζονται οι αντίποδες στις τριόζες και πως στις τετρόζες και στις εξόζες;
17. Τι είναι η στροφή του πολωμένου φωτός στα διαλύματα σακχάρων; Να αναφερθούν παραδείγματα.
18. Τι είναι η διαστερομερία; Παραδείγματα στις εξόζες.

19. Τι είναι η επιμέρεια; Παραδείγματα στις εξόζες.
20. Τι είναι η ανωμέρεια; Παραδείγματα στις εξόζες.
21. Πως γίνεται η διάκριση των εναντιομερών, πως των διαστερομερών; Πως των επιμερών και πως των ανωμερών, εξόζων;
22. Που συναντάται η συντακτική ισομέρεια στις εξόζες; Παράδειγμα.
23. Πως προκύπτουν οι δομές Haworth από τις δομές Fisher;
24. Πως προκύπτουν οι δομές Angyal από τις Haworth ;
25. Ποια είναι η κατανομή των διαφόρων μορφών της γλυκόζης σε υδατικό διάλυμα;
26. Ποια είναι τα παράγωγα οξειδωσης της γλυκόζης;
27. Ποια είναι τα παράγωγα αναγωγής της γαλακτόζης;
28. Ποια είναι τα κυριότερα παράγωγα αντικατάστασης της γλυκόζης στην φύση;
29. Ποια είναι τα κυριότερα παράγωγα της γαλακτόζης στην φύση;
30. Ποιες είναι οι σπουδαιότερες πεντόζες στην φύση και ποια τα σπουδαιότερα παράγωγα τους;
31. Τι είναι το ημιακεταλικό -OH και τι το ημικεταλικό -OH και πως σχηματίζονται στις εξόζες;
32. Τι είναι τα ανάγοντα σάκχαρα και πως διακρίνονται από τα μη ανάγοντα (με χημική αντίδραση);
33. Που απαντώνται η γλυκόζη, η φρουκτόζη, η γαλακτόζη στην φύση;
34. Που απαντώνται στην φύση, η σουκρόζη, η μαλτόζη, η λακτόζη;
35. Ποια η προέλευση του αμύλου, της κυτταρίνης και του γλυκογόνου;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο

ΓΕΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΩΝ

5.1. Γενικά περί ιδιοτήτων και σταθερών των υδατανθράκων

Για τις ιδιότητες και τις σταθερές ισχύουν οι γενικοί κανόνες και η γενική περιγραφή τους όπως αυτά δόθηκαν στην Εισαγωγή.

5.2. Χημικές ιδιότητες των υδατανθράκων

Οι ιδιότητες των υδατανθράκων οφείλονται:

- 1) Στο ημιακεταλικό υδροξύλιο (-OH)
- 2) Στα αλκοολικά υδροξύλια (-OH)
- 3) Στις ελεύθερες αλδεϋδικές (-CH=O) ή κετονικές (>C=O) ομάδες

Οι ιδιότητες προκύπτουν από τις αντιδράσεις:

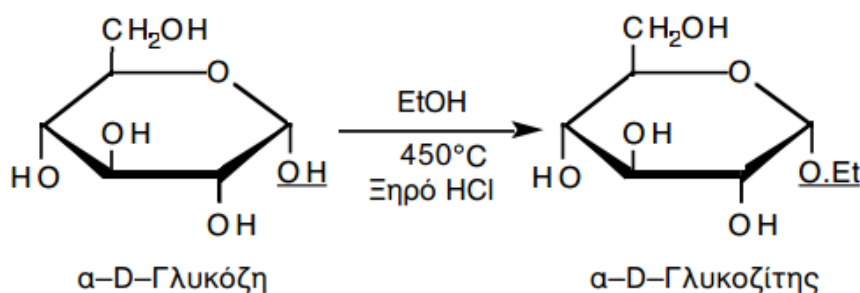
- (1) αιθεροποίησης και εστεροποίησης, οπότε προκύπτουν είτε γλυκοζιτικά
- (2) παράγωγα είτε εσωτερικά πολυεστερικά παράγωγα ή μίγματα των δύο.
- (3) οξειδωσης, οπότε προκύπτουν σακχαρικά αλδονικά ή ουρονικά οξέα
- (4) οξειδωτικής διάσπασης, οπότε διασπάται η ανθρακική αλυσίδα
- (5) αναγωγής, οπότε προκύπτουν πολυϋδρικές αλκοόλες
- (6) υδρόλυσης και αφυδάτωσης με ανόργανα οξέα
- (7) ισομερισμού με αραιά αλκάλια προσθήκης (πχ με HCN) οπότε προκύπτει ανοικοδόμηση της ανθρακικής αλυσίδας κατά ένα άτομο άνθρακα και συμπύκνωσης με αμινοπαράγωγα.
- (8) Ενζυματικής οξειδωσης ή διάσπασης.

5.2.1. Αντιδράσεις αιθεροποίησης και εστεροποίησης

1) Το ημιακεταλικό -OH κατά την αντίδρασή του με αλκοόλες δίνει γλυκοζιτικά παράγωγα κατά το γενικό σχήμα:



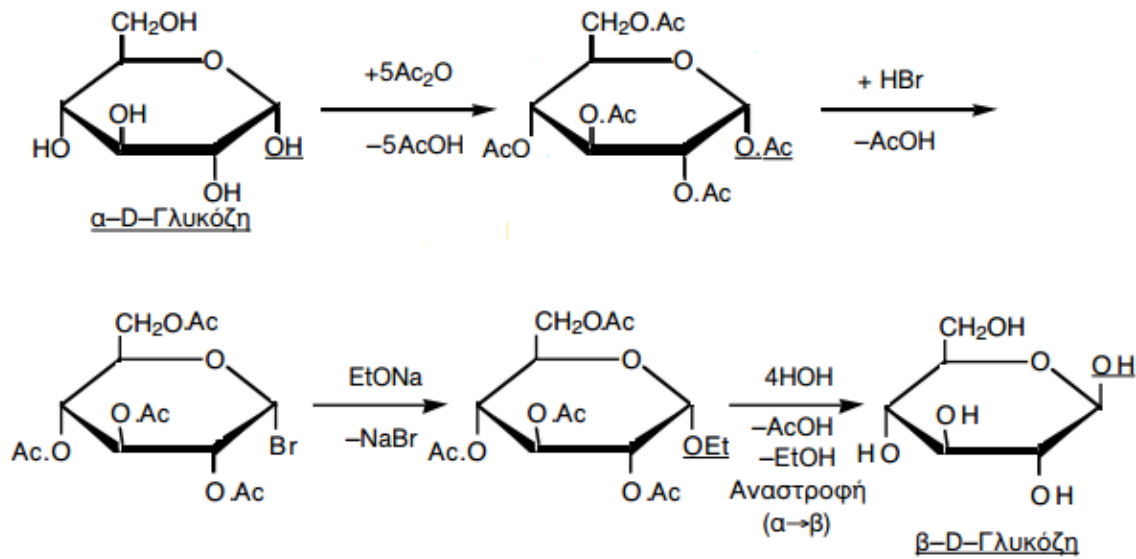
Η παρασκευή α-γλυκοζιτών γίνεται κατά την αντίδραση σε μη υδατικά διαλύματα κατά το σχήμα:



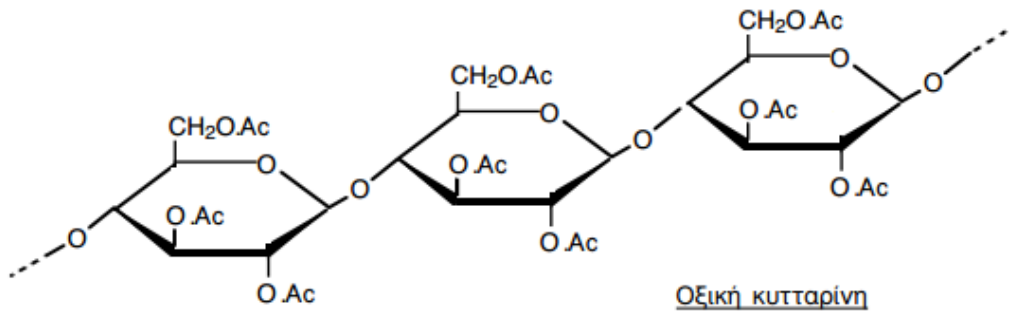
Γενικά σε υδατικά διαλύματα λαμβάνονται μίγματα α- και β-

2) Κατά την επίδραση ακετυλιωτικών μέσων, π.χ. οξικού ανυδρίτη (Ac₂O) εστεροποιούνται και τα ημιακεταλικά -OH και τα αλκοολικά -OH. Στην συνέχεια η

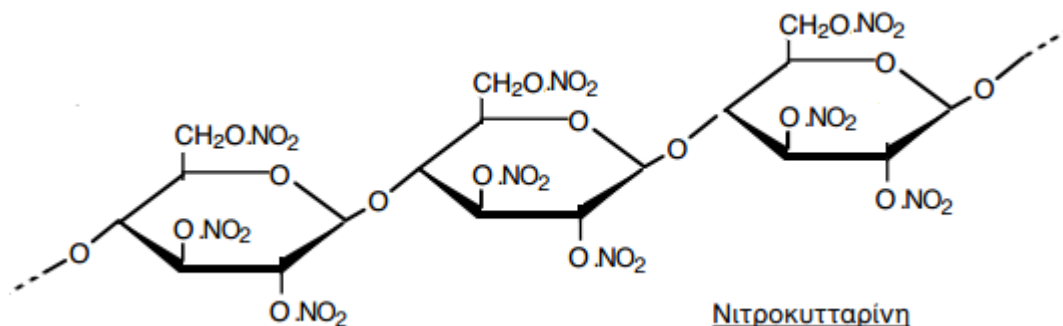
α-θέση βρωμιώνεται και μετατρέπεται σε α-γλυκοζίτη με αιθοξείδιο νατρίου (EtONa) οποίος στην συνέχεια με αλκαλική υδρόλυση (για την δέσμευση των αποδεσμευόμενων AcOH) δίνει με αναστροφή β-γλυκοζίτη.



3) Η κυτταρίνη με Ac_2O δίνει οξικούς εστέρες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή της τεχνητής μετάξης (rayon) και στην παρασκευή μη αναφλέξιμων πλαστικών.

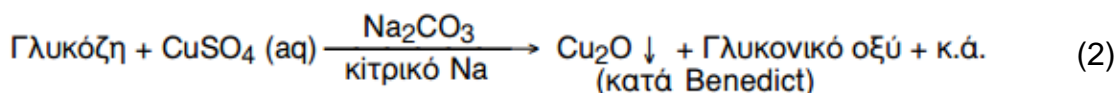
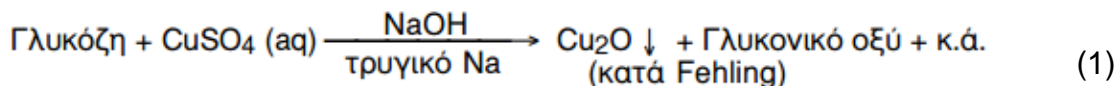


Με οξύ νίτρωση ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2^+ + \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$) δίνει νιτρικούς εστέρες. Με πλήρη νίτρωση λαμβάνεται το εκρηκτικό νιτροκυτταρίνη και με μερική νίτρωση (2/3 της πλήρους) λαμβάνεται ο **κολλωδιοβάμβακας** ο οποίος χρησιμοποιείται ως ζελατινοδυναμίτιδα. Ο κολλωδιοβάμβακας διαλυόμενος σε μίγμα αιθέρα/αιθανόλης δίνει το στεγανωτικό **κολλώδιο** ενώ διαλυόμενος σε καμφορά/αιθανόλη δίνει το πρότυπο θερμοπλαστικό κελλουλοΐτη.

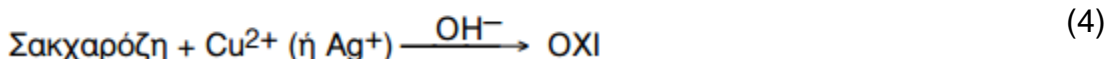
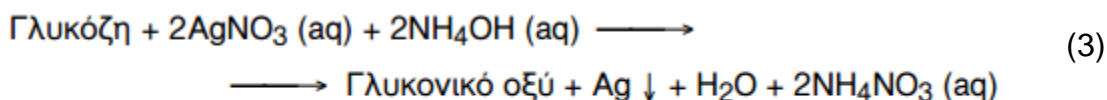


5.2.2. Αντιδράσεις οξειδωσης

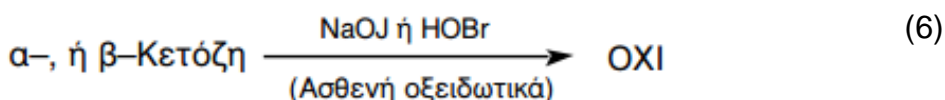
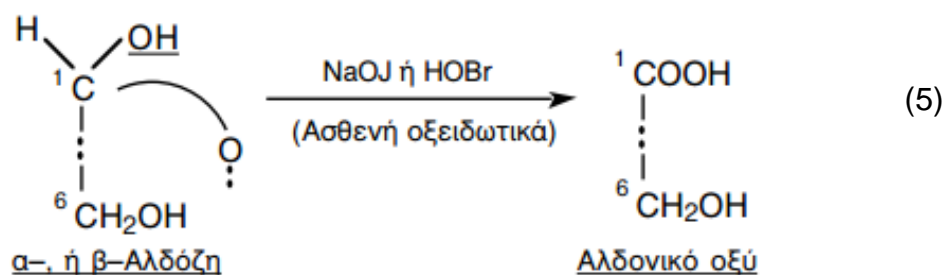
1) Τα ημιακεταλικά -OH μπορούν να οξειδωθούν και έτσι δρουν σαν αναγωγικά μέσα. Με τις αντιδράσεις αυτές (π.χ. **αντιδράσεις Fehling και Benedict**) γίνεται διάκριση των αναγόντων (π.χ. γλυκόζη) από τα μη ανάγοντα σάκχαρα (π.χ. σακχαρόζη). Η οξειδωση γίνεται με αλκαλικό διάλυμα ιόντων μετάλλων (π.χ. Cu^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+}). Με CuSO_4 προκύπτει κεραμέρυθρο Cu_2O ↓.



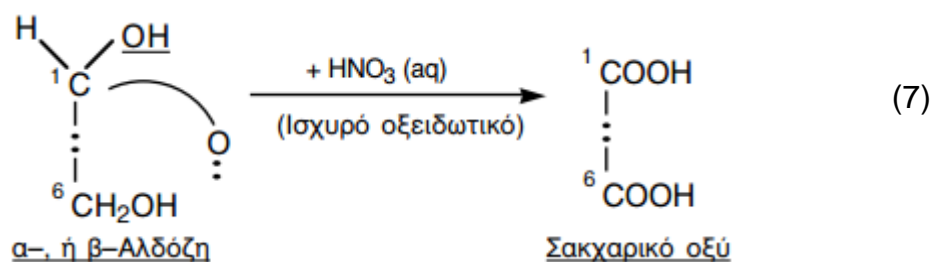
Οι αντιδράσεις αυτές δεν είναι απολύτως στοιχειομετρικές αλλά χρησιμοποιούνται και για ποσοτικό ογκομετρικό προσδιορισμό των αναγόντων σακχάρων (π.χ. **μέθοδος Schoorl-Regenbogen, μέθοδος Luff-Schoorl, μέθοδος Lane-Eynon**).



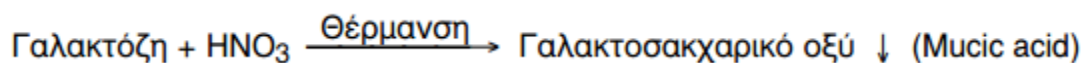
2) Τα ημιακεταλικά-OH ελεύθερες καρβονυλικές ομάδες και τα αλκοολικά OH ανάλογα με τις συνθήκες τις αντιδράσης δίνουν ή αλδονικά ή ουρονικά ή σακχαρικά οξέα. Η οξειδωση γίνεται με ασθενή ή με ισχυρά οξειδωτικά μέσα.



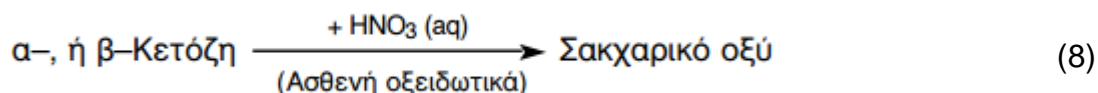
Οι αντιδράσεις (5) και (6) με μίγμα ($\text{J}_2 + \text{NaOH}$) δηλ. NaOJ χρησιμοποιούνται για την διάκριση γλυκόζης-φρουκτόζης καθώς και για τον ογκομετρικό προσδιορισμό της γλυκόζης (**μέθοδος Kolthoff**).



Η οξείδωση με το HNO_3 χρησιμοποιείται για την διάκριση της γαλακτόζης και ολιγοσακχαριτών που περιέχουν γαλακτόζη από τα άλλα σάκχαρα γιατί δίνει πολύ δυσδιάλυτο ίζημα γαλακτοσακχαρικού οξέος (**αντίδραση Mucic acid**).



Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται για την πιστοποίηση γαλακτόζης ή/και λακτόζης στο αίμα και τα ούρα σε παθολογικές καταστάσεις.

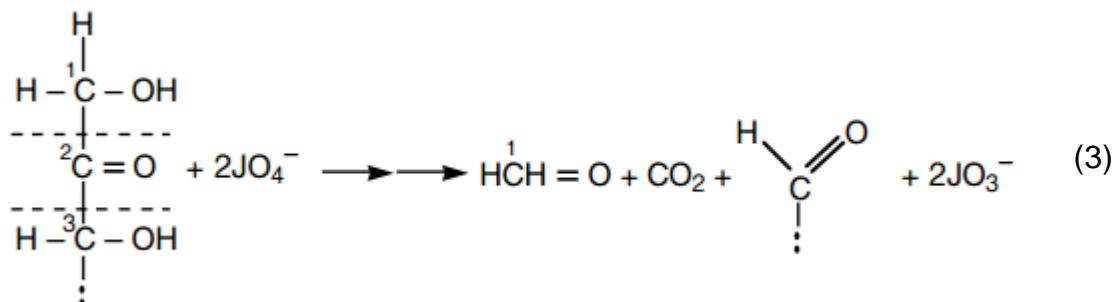
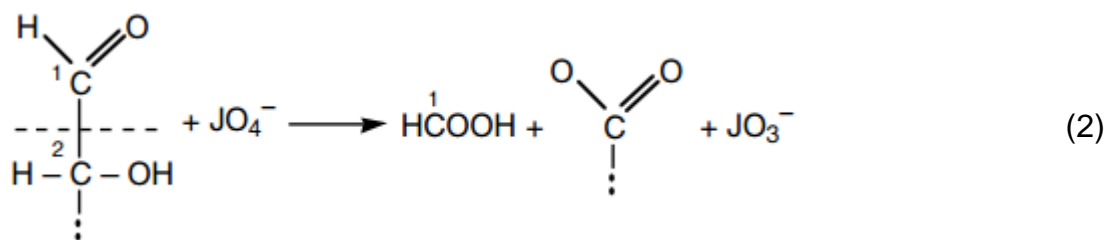
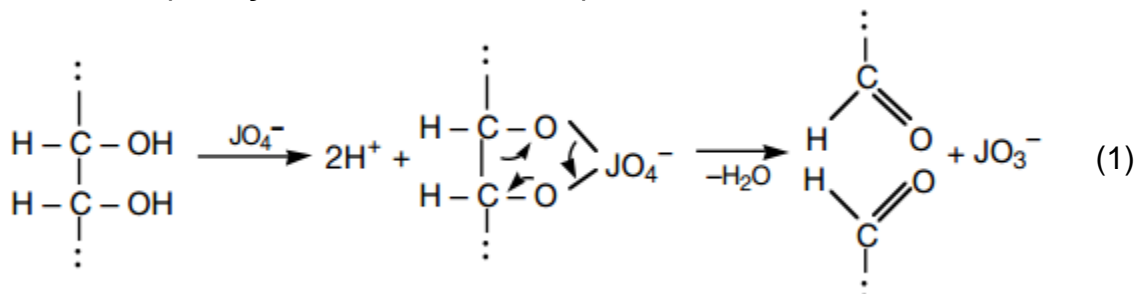


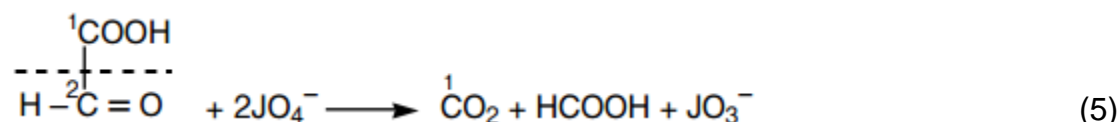
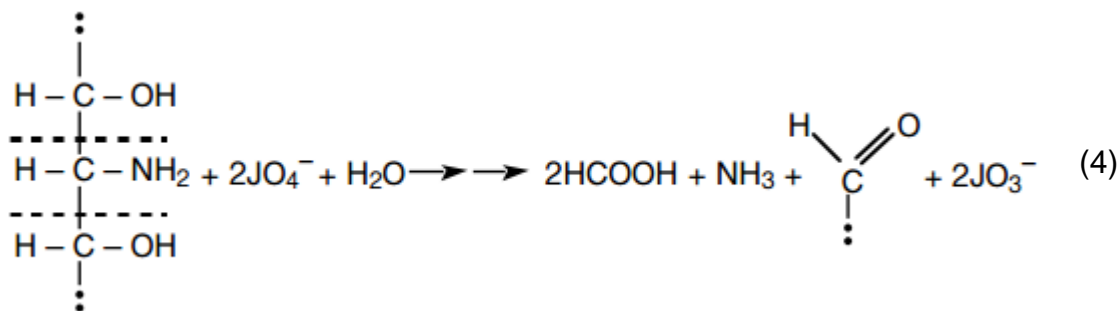
Τα ουρονικά οξέα σχηματίζονται με παρόμοια αντίδραση αλδόζης με HNO_3 αλλά με προηγούμενη δέσμευση του ημιακεταλικού $-\text{OH}$ ως γλυκοζίτη με αντίδρασή του με ROH .

5.2.3. Αντιδράσεις οξειδωτικής διάσπασης

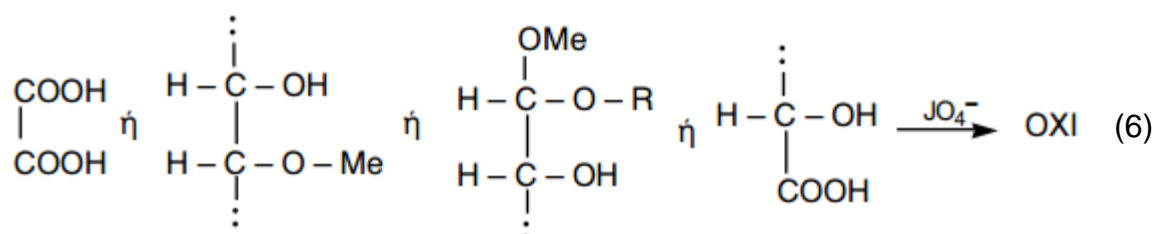
Το υπεριωδικό οξύ σχάζει εκλεκτικά τον δεσμό μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα που φέρουν είτε γειτονικά υδροξύλια, είτε καρβονύλια, είτε αμίνες ή συνδυασμούς αυτών των ομάδων. Τα κοινά σημεία των αντιδράσεων αυτών είναι

- (1) η σχάση του δεσμού C-C μεταξύ γειτονικών ομάδων,
- (2) η οξείδωση κάθε ατόμου άνθρακα στην επόμενη βαθμίδα οξείδωσης δηλ. αλκοόλη αλδεύδη καρβοξυλικό οξύ διοξειδίο του άνθρακα και
- (3) για κάθε δεσμό που σχάζεται ανάγεται 1 mol υπεριωδικού σε ιωδικό. Οι αντιδράσεις που είναι δυνατόν να γίνουν είναι:





Ενώ αντίδραση δεν γίνεται στις περιπτώσεις που οποιοδήποτε από τα γειτονικά άτομα άνθρακα είναι δεσμευμένα με άλλη ομάδα π.χ. ακετάλη ή αιθέρα ή καρβοξύλιο:

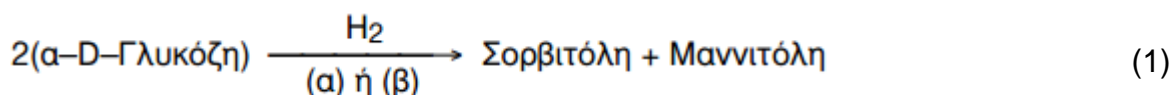


Οι αντιδράσεις με το υπεριοδικό, θετικές ή αρνητικές, χρησιμοποιούνται για τον ογκομετρικό προσδιορισμό των υδατανθράκων καθώς και για την διεκρίνιση της δομής των πολυσακχαριτών.

5.2.4. Αντιδράσεις αναγωγής

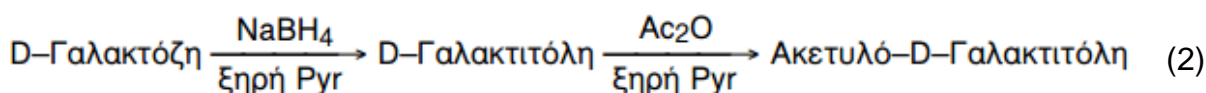
1) Τα ημιακεταλικά -OH καθώς και οι ελεύθερες αλδεϋδικές ομάδες ανάγονται προς ελεύθερα υδροξύλια, οπότε προκύπτουν πολυϋδρικές αλκοόλες. Η αναγωγή μπορεί να γίνει με διάφορα αντιδραστήρια, όπως:

- (α) αέριο H₂ καταλυτικά με αμάλαμα Na
- (β) ηλεκτρολυτικά,
- (γ) με νάτριο-βόριο-υδρίδιο, NaBH₄.

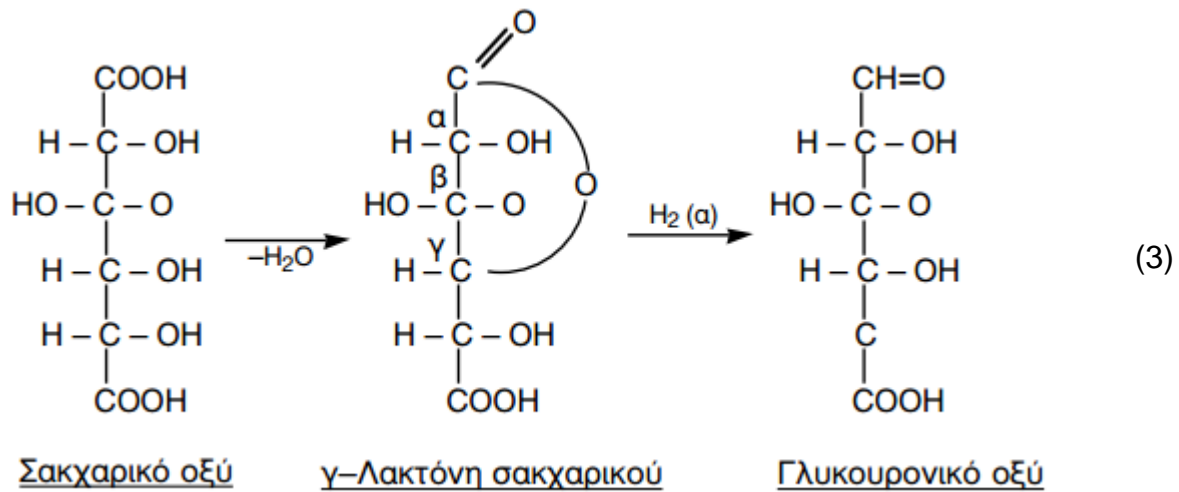


Με τις μεθόδους (α) ή (β) σε υδατικό διάλυμα προκύπτουν οι δύο ισομερείς πολυϋδρικές αλκοόλες, σορβιτόλη και μαννιτόλη, λόγω ρακεμοποίησης του 2C.

2) Η ρακεμοποίηση αυτή αποφεύγεται με το αντιδραστήριο NaBH₄ με διαλυτή ξηρή πυριδίνη (Pyr) οπότε η σχηματιζόμενη D-γαλακτιτόλη με ακετυλίωση με οξικό ανυδρίτη (Ac₂O) δίνει πλήρως ακετυλιωμένη D-γαλακτιτόλη η οποία χρησιμοποιείται για την **ανάλυσή της με αέρια-χρωματογραφία GC**.



3) Με την μέθοδο (α) λαμβάνεται γλυκουρονικό οξύ από σακχαρικό οξύ μετά από αφυδάτωσή του προς γ-λακτόνη.



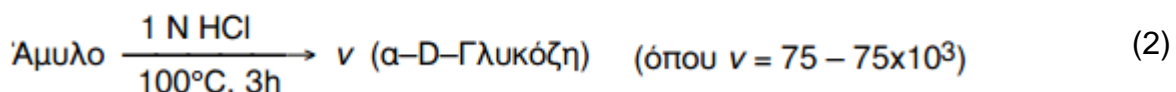
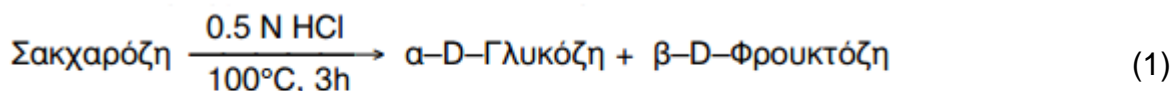
5.2.5. Αντιδράσεις υδρόλυσης και αφυδάτωσης

Κατά την επίδραση αραιών ή πυκνών ανόργανων οξέων λαμβάνονται διάφορα προϊόντα, όπως:

1) Κατά την επίδραση αραιών οξέων (0.1 N-1 N HCl ή H₂SO₄)

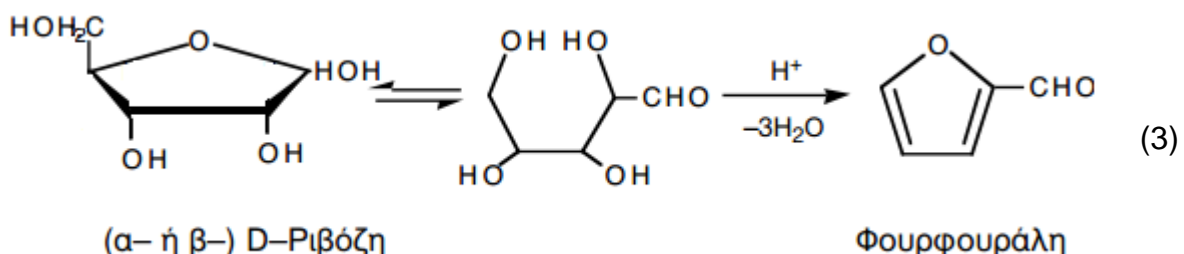
(α) σε μονοσακχαρίτες, αυτοί δεν επηρεάζονται

(β) σε ολιγο- και πολυ-σακχαρίτες, αυτοί υδρολύονται προς μονοσακχαρίτες οι οποίοι διατηρούν την ανωμέρειά τους και έτσι είναι δυνατή η διεκκρίνιση της σύνταξης των μακρομορίων (βλ. παρ. 5.5.2).

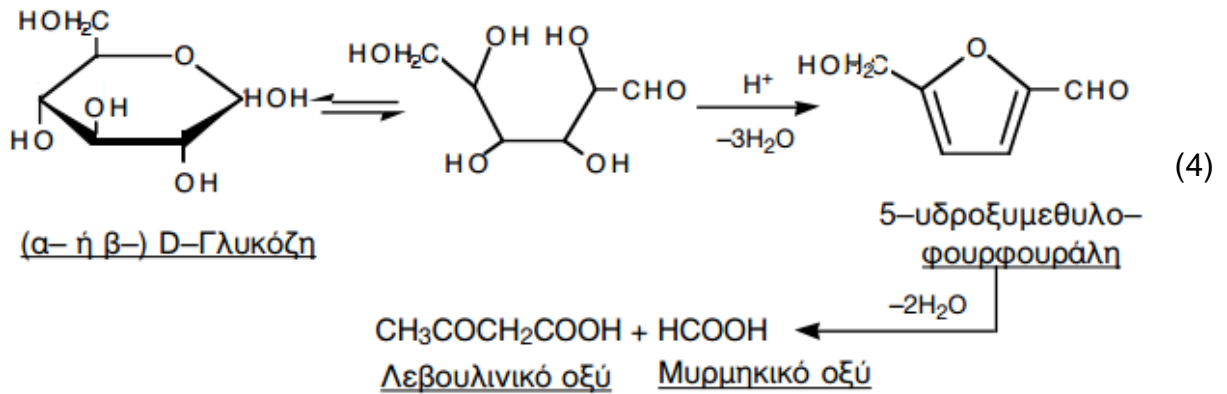


2) Κατά την επίδραση μετρίως πυκνών οξέων (4N-6N HCl ή H₂SO₄)

(α) σε μονοσακχαρίτες, αυτοί αφυδατώνονται προς χαρακτηριστικά προϊόντα ανάλογα εάν είναι πεντόζες ή εξόζες.

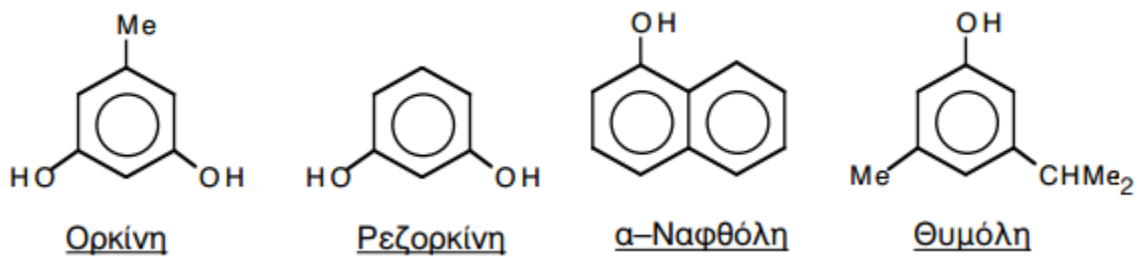


Οι πεντόζες δίνουν φουρφουράλη η οποία κατά την αντίδρασή της με ορκίνη (ορκινόλη) δίνουν χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα το οποίο χρησιμοποιείται για την διάκριση των πεντοζών (**αντίδραση Bial**).



Οι εξόζες (αλδόζες και κετόζες) δίνουν 5-υδροξυ-μεθυλο - φουρφουράλη η οποία κατά την αντίδραση με ρεζορκίνη (ρεσορκινόλη) δίνουν χαρακτηριστικό κόκκινο χρώμα το οποίο χρησιμοποιείται για την διάκριση των εξοζών (**αντίδραση Seliwanoff**).

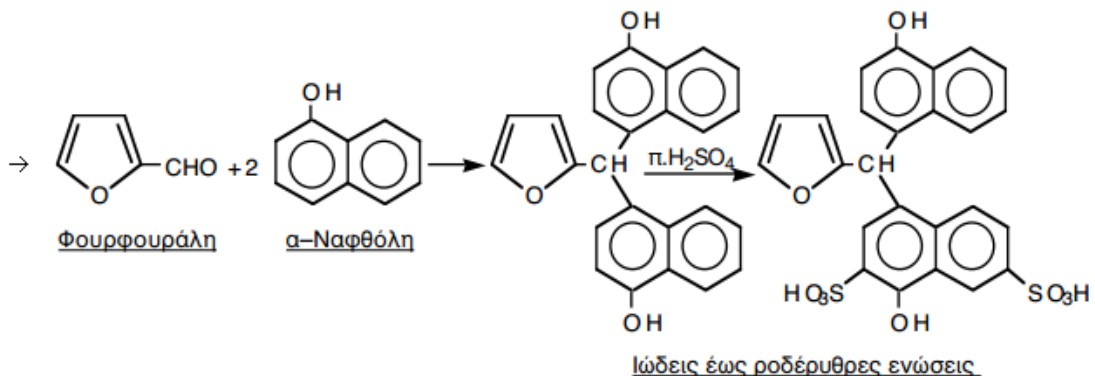
Με περαιτέρω αφυδάτωση δίνουν λεβουλινικό και μυρμηκικό οξύ.



(β) σε ολιγο- και πολυσακχαρίτες, αυτοί πρώτα υδρολύονται προς μονοσακχαρίτες και μετά ακολουθεί αφυδάτωση, όπως παραπάνω.

3) Κατά την επίδραση λίαν πυκνών οξέων, όλα τα σάκχαρα αφυδατώνονται τελείως.

Σάκχαρο + π. H₂SO₄ → φουρφουράλη & παράγωγα κ.ά. →



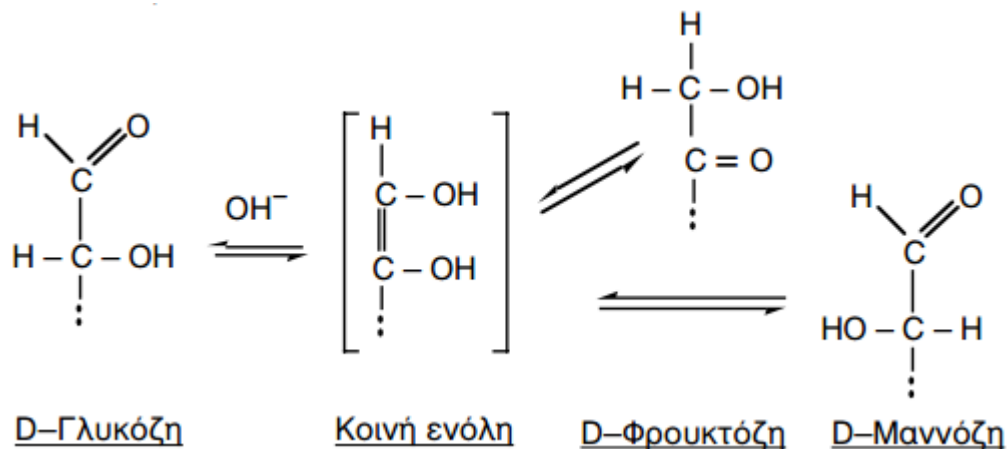
Σχήμα 5.1: Αντίδραση Molisch (α-ναφθόλης)

Εάν χρησιμοποιηθεί πυκνό H₂SO₄ εμπορίου και πριν την προσθήκη του στο δμα των σακχάρων προστεθούν 2-3 σταγόνες α-ναφθόλης τότε σχηματίζονται

χαρακτηριστικοί δακτύλιοι ερυθροί ιώδεις έως πράσινοι για κάθε είδος σακχάρου και έτσι διακρίνονται οι υδατάνθρακες από τους μη υδατάνθρακες οι οποίοι δίνουν αρνητική την αντίδραση αυτή (**αντίδραση Molisch**). Εάν αντί για α-ναφθόλη χρησιμοποιηθεί θυμόλη τότε λαμβάνεται ερυθρός δακτύλιος (Σχήμα 5.1).

5.2.6. Αντιδράσεις ισομερισμού

1) Η ημιακεταλική ομάδα των μονοσακχαριτών είναι πολύ ευαίσθητη σε αραιά αλκάλια (π.χ. 0.035N NaOH ή κεκ. Ca(OH)₂) και ακόμα σε ήπιες συνθήκες σε θερμοκρασία δωματίου. Το σάκχαρο στο διάλυμά του υφίσταται ισομερισμό. Ο ισομερισμός π.χ. της γλυκόζης την μετατρέπει σε φρουκτόζη και σε μαννόζη πιθανά μέσω μιας ασταθούς ενολικής μορφής (μετάθεση Lobry de Bruyn-Aeberda van Eckenstern).



Κατά την διάρκεια του ισομερισμού οι καρβονυλικοί δεσμοί (δηλ. οι ημιακεταλικοί) είναι πολύ ευαίσθητοι σε οξειδωτικά μέσα όπως το O₂, Cu²⁺, Ag⁺ κλπ και σ' αυτήν την ιδιότητα στηρίζονται διάφορες ογκομετρικές μέθοδοι ποσοτικού προσδιορισμού (Fehling, Benedict).

Οι πολυσακχαρίτες κατά την επίδραση αραιών αλκαλίων όπως και οι μονοσακχαρίτες ισομερίζονται εφ' όσον περιέχουν ελεύθερη καρβονυλική ομάδα ή ημιακεταλικό --OH

2) Κατά την επίδραση πυκνών αλκαλίων οι μονοσακχαρίτες ισομερίζονται γρήγορα και λαμβάνονται περισσότερα ισομερή απ' ότι κατά την επίδραση των αραιών αλκαλίων γιατί ο διπλός δεσμός της ενολικής μορφής μετατίθεται και προς τα άλλα άτομα άνθρακα με τελικό αποτέλεσμα την διάσπασή τους.

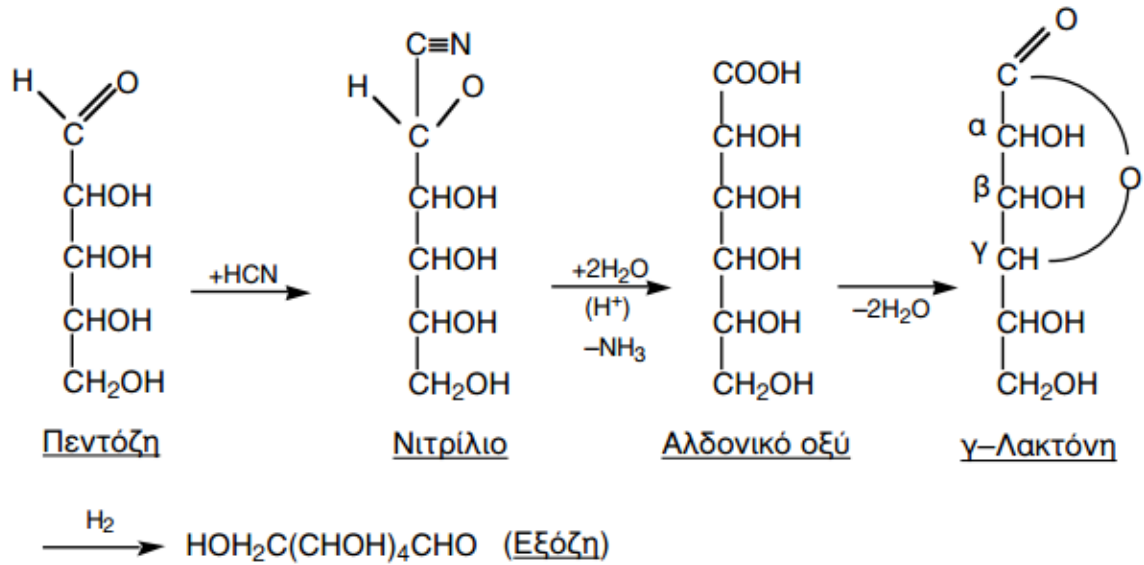
Οι ολιγο- και πολυ-σακχαρίτες ισομερίζονται και αυτοί με τα πυκνά αλκάλια, εφ' όσον διαθέτουν ελεύθερο ημιακεταλικό -OH και μετά διασπώνται αργά σε διάφορα προϊόντα.

Στην επίδραση αυτή, των πυκνών αλκαλίων οφείλεται και η διάλυση των βαμβακερών υφασμάτων, που συνίστανται από κυτταρίνη.

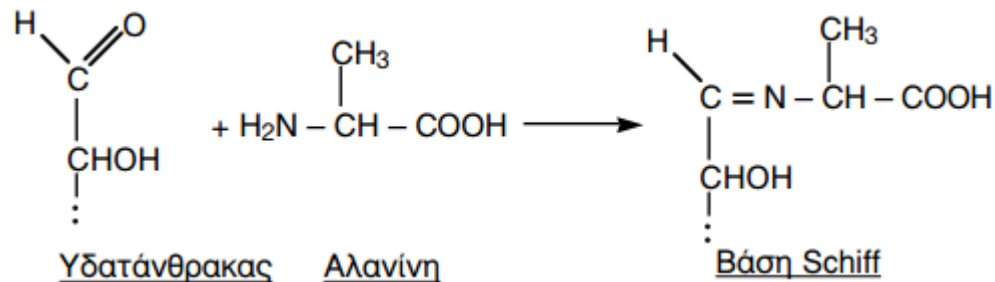
5.2.7. Αντιδράσεις προσθήκης

1) Κατά την επίδραση HCN σε αλδόζη (πχ. πεντόζη) παράγεται κυανοπαράγωγο το οποίο με όξινη υδρόλυση (για την δέσμευση της εκλυόμενης αμμωνίας) δίνει αλδονικό οξύ το οποίο με αφυδάτωση και υδρογόνωση δίνει

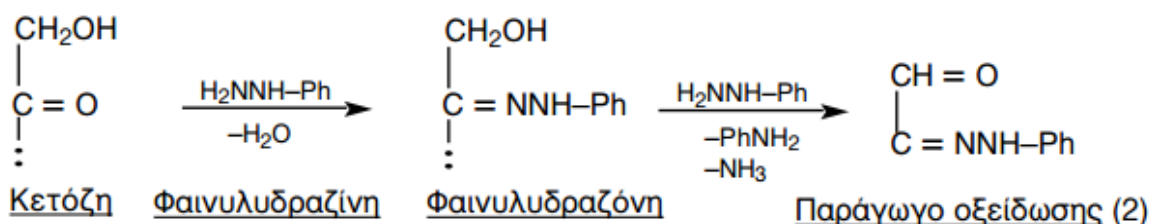
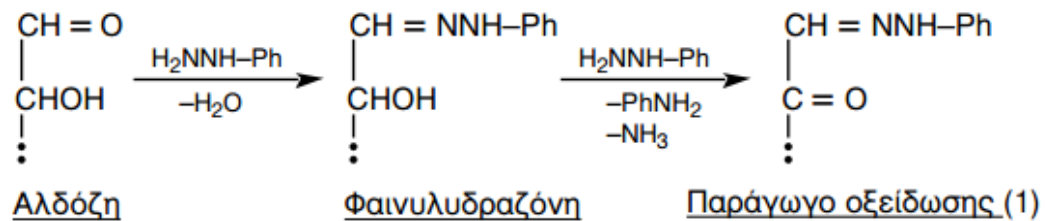
αλδόζη με ένα άτομο άνθρακα περισσότερο (δηλ. εξόζη). Δηλ. κατά την προσθήκη HCN επέρχεται ανοικοδόμηση της ανθρακικής αλυσίδας κατά ένα άτομο άνθρακα.



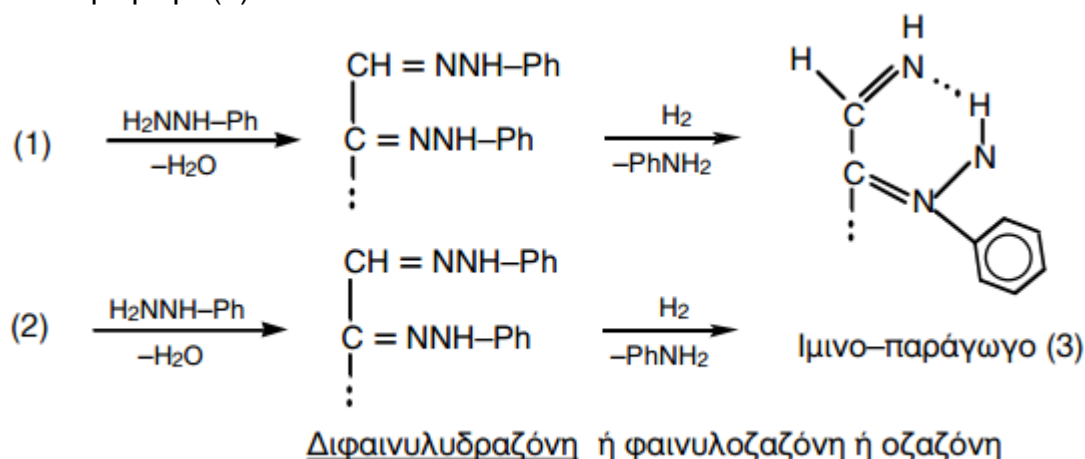
2) Κατά την αντίδραση της αμινομάδας των αμινοξέων με τις καρβονυλικές ομάδες (δηλ. τις ημιακεταλικές) των υδατανθράκων σχηματίζεται βάση Schiff στην οποία οφείλεται η μη ενζυματική αμαύρωση κατά την θέρμανση των θρεπτικών υλών, πχ. ο σχηματισμός του καστανού χρώματος του ψωμιού κατά το ψήσιμό του (αντίδραση Maillard).



3) Κατά την επίδραση φαιλυδραζίνης (Ph-NHNH₂) σε αλδόζες ή σε κετόζες σχηματίζονται κατ' αρχάς φαιλυδραζόνες (1) οι οποίες με περίσσεια αντιδραστήριου μετατρέπονται σε φαιλυλοζαζόνες (2) (Σχήμα 5.2).



Οι φαινυλδραζόνες (1) και οι φαινυλοζαζόνες (2) με υδρογόνωση δίνουν το ιμινο-παράγωγο (3).



Σχήμα 5.2: Αντιδράσεις σχηματισμού φαινυλδραζονών και φαινυλοζαζονών και παραγώγων τους (1), (2), (3)

Οι υδατάνθρακες που διαφέρουν μόνο στα δύο πρώτα άτομα άνθρακα όπως οι αλδόζες και οι κετόζες δίνουν την ίδια φαινυλοζαζόνη. Οι φαινυλοζαζόνες είναι κρυσταλλικά δυσδιάλυτα σώματα και μετά την αντίδραση μπορούν να παραληφθούν με διήθηση και επειδή έχουν χαρακτηριστική οπτική στροφική ικανότητα και φυσικές σταθερές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομόνωση και την πιστοποίηση των σακχάρων

5.3. Χρωστικές αντιδράσεις υδατανθράκων (παραπομπές)

Μερικοί υδατάνθρακες υπό την επίδραση κατάλληλων αντιδραστηρίων δίνουν έγχρωμα προϊόντα ενός υδατάνθρακα και έτσι γίνεται η ποιοτική πιστοποίησή του.

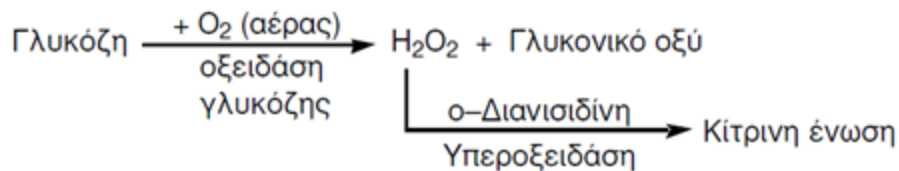
Οι αντιδράσεις αυτές αναφέρθηκαν στην παρ. 5.2 και είναι περιληπτικά οι ακόλουθες:

- Αντιδράσεις Fehling και Benedid (παρ. 5.2.2)
- Αντιδράσεις Bial, Selivanoff και Molisch (παρ. 5.2.5)

5.4. Αντιδράσεις ενζυματικής οξειδωσης

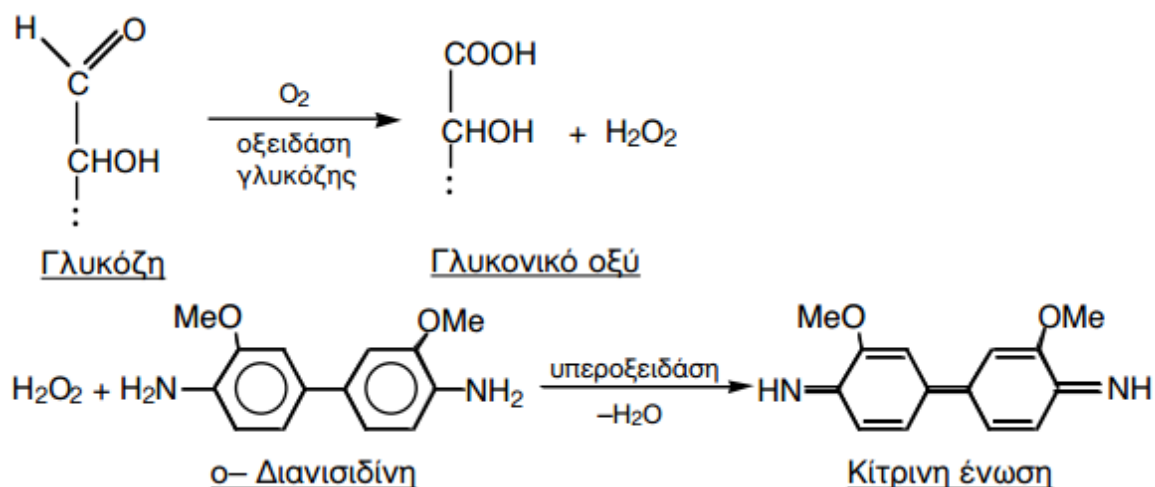
5.4.1. Οξειδάση της γλυκόζης

Η ενζυματική διάσπαση της γλυκόζης (θετική αντίδραση) την διακρίνει από την γαλακτόζη και από το άλλο σάκχαρο. (αρνητική αντίδραση): Η αντίδραση αυτή εφαρμόζεται και σε ολιγο- και πολυ-σακχαρίτες μετά από κατάλληλη υδρόλυσή τους, προς τα συστατικά τους, μονοσάκχαρο, για την επιβεβαίωση της ύπαρξης σ' αυτά μορίων γλυκόζης.



Το ένζυμο οξειδάση της γλυκόζης καταλύει την οξείδωση της γλυκόζης προς γλυκονικό οξύ, με την βοήθεια του ατμοσφαιρικού οξυγόνου. Από την οξείδωση αυτή εκλύεται υπεροξείδιο του υδρογόνου το οποίο με την καταλυτική βοήθεια δεύτερου ενζύμου, της υπεροξειδάσης οξειδώνει την ορθο-διανισιδίνη προς κίτρινο χαρακτηριστικό προϊόν.

Η πλήρης αντίδραση με ορθο-διανισιδίνη φαίνεται στο Σχήμα 5.3.



Σχήμα 5.3: Ενζυματική οξείδωση της γλυκόζης και αντίδραση ορθο-διανισιδίνης

Το αναπτυσσόμενο κίτρινο χρώμα χρησιμοποιείται για το **φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό** της ελεύθερης γλυκόζης καθώς και για τον προσδιορισμό της συστατικής γλυκόζης πολυσακχαριτών μετά από όξινη υδρόλυσή τους.

5.4.2. Ένζυμα της ζύμης

Με τις ζυμώσεις που προκαλούνται από τα ένζυμα της ζύμης διακρίνονται (α) η φρουκτόζη (θετική αντίδραση) από την σορβόζη (αρνητική αντ.) και (β) η μαλτόζη (θετική αντ.) από την κελλοβιόζη (αρνητική αντ.).

Τα υπό εξέταση σάκχαρα διαλύονται σε νερό και αναμιγνύονται με την ζύμη σχηματίζοντας έναν “χυλό” αντίδρασης η οποία εφ’ όσον είναι θετική έχει σαν αποτέλεσμα της ζύμωσης του σακχάρου την μετατροπή του σε αλκοόλη και διοξείδιο του άνθρακα. Η έκλυση του διοξειδίου του άνθρακα επιβεβαιώνει την παρουσία των ενζύμων και της αντίστοιχης ζύμωσης.

Η ζύμη περιέχει ορισμένα μόνον ένζυμα τα οποία καταλύουν αυστηρά καθορισμένες διασπάσεις σακχάρων, όπως:

- (α) το ένζυμο ιμβερτάση (β-Ο-φρουκτοσιδάση) το οποίο διασπά εκτεκτικάτους β-D-γλυκοζιτικούς δεσμούς της φρουκτόζης.

(β) το ένζυμο μαλτάση (α-D-γλυκοσιδάση) το οποίο διασπά εκλεκτικά τους α-D-γλυκοζιτικούς δεσμούς της γλυκόζης.

(γ) τα ένζυμα ζυμάσες τα οποία διασπούν την γλυκόζη και φρουκτόζη προς αλκοόλη και διοξείδιο του άνθρακα και έτσι η σακχαρόζη και η μαλτόζη και τα συστατικά τους μόρια φρουκτόζη και γλυκόζη ζυμούνται κανονικά, ενώ η σορβόζη (επιμερής της φρουκτόζης στον 4-C) δεν ζυμώνεται.

Όμως η ζύμη δεν περιέχει :

(α) το ένζυμο εμουλσίνη (β-D-γλυκοσιδάση) το οποίο διασπά εκλεκτικά τους β-D-γλυκοζιτικούς δεσμούς της γλυκόζης.

(β) το ένζυμο λακτάση (β-γαλακτοσιδάση) το οποίο διασπά εκλεκτικά τους β-D-γλυκοζιτικούς δεσμούς της γαλακτόζης και έτσι η κελλοβιόζη και η λακτόζη δεν ζυμούνται.

5.5. Φυσικές ιδιότητες και σταθερές των υδατανθράκων

Οι φυσικές ιδιότητες των υδατανθράκων οφείλονται :

1) στην ιδιάζουσα μοριακή δομή τους
2) στην στερεοχημική διαμόρφωσή τους σε αντίποδες D- και L-και στην ανωμερή δομή τους α- και β- μορφές.

3) την ιδιάζουσα ανώτερη δομή των πολυσακχαριτών και γίνονται εμφανείς με τα φαινόμενα:

(1) της εκλεκτικής προσρόφησης ιωδίου, από μερικούς πολυσακχαρίτες

(2) από την εμφάνιση της ειδικής στροφής δηλ. της εκλεκτικής στροφής του πολωμένου φωτός καθώς και του πολυστροφισμού.

(3) από το σημείο τήξης (Σ.Τ.) των ιδίων και των παραγώγων τους.

(4) στην εκλεκτική διαλυτότητα τους σε νερό και σε μίγματα αιθανόλης και νερού.

5.5.1. Επιλεκτική προσρόφηση ιωδίου

Οι πολυσακχαρίτες : άμυλο, γλυκογόνο, άγαρ, ξυλάνες και δεξτρίνες έχουν την ιδιότητα να συγκρατούν με προσρόφηση στην πολυμοριακή αλυσίδα τους μόρια ιωδίου με αποτέλεσμα να χρωματίζονται ιώδεις έως ερυθρές και έτσι διακρίνονται από τους άλλους υδατάνθρακες

Π.χ.: Δμα αμύλου + δείκτης ιωδίου ⇒ μελανόμορφο ιώδες

Δμα δεξτρίνης + δείκτης ιωδίου ⇒ ερυθρόμορφο ιώδες

Δμα γλυκογόνου + δείκτης ιωδίου ⇒ καφέ μορφο ερυθρο-ιώδες

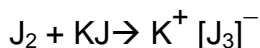
(το οποίο επιτείνεται με την παρουσία στερεού NaCl)

Αιώρημα άγαρ

ή ξυλάνης + δείκτης ιωδίου ⇒ κυανο-πορφυρούν

(δεν διαλύονται αλλά το J₂ προσροφάται από το αιώρημα)

Το στερεό μοριακό ιώδιο είναι δισδύαλυτο στο νερό γι' αυτό τα δματα ιωδίου παρασκευάζονται πάντοτε με προσθήκη και KJ το οποίο με το μοριακό ιώδιο δίνει ευδιάλυτο τριιωδιούχο σύμπλοκο ιωδίου του τύπου [J₃]⁻



Το σύμπλοκο αυτό είναι και το πραγματικά προσροφούμενο από τις περιελίξεις της αμυλόζης του αμύλου με έντονο βαθύ κυανούν χρώμα (ενώ η αμυλοπηκτίνη δίνει σύμπλοκα ασθενώς ερυθρά). Γι' αυτό το άμυλο που χρησιμοποιείται ως δείκτης στους ιωδιομετρικούς ογκομετρικούς προσδιορισμούς πρέπει να περιέχει μεγάλο ποσοστό αμυλόζης και τέτοιου τύπου άμυλο είναι του ρυζιού και της πατάτας, με περιεκτικότητα σε αμυλόζη 80%, και γι' αυτό καλείται **διαλυτό άμυλο**.

5.5.2. Οπτικές ιδιότητες (πολωσιμέτρηση)

Τα διαλύματα των μονο- και δι-σακχαριτών, είτε της Ο-σειράς, είτε της L-σειράς, όταν φωτιστούν με πολωμένο μονοχρωματικό φως έχουν την ιδιότητα να το στρέφουν είτε προς τα δεξιά είτε προς τα αριστερά, οπότε συμβολίζονται αντίστοιχα σαν (+) ή σαν (-). Έτσι ένα σάκχαρο μπορεί να ανταποκρίνεται σε μια από τις περιπτώσεις D(+), D(-), L(+) και L(-). Η αριθμητική τιμή της στροφής του πολωμένου φωτός μετρίεται σε μοίρες με ειδικά όργανα τα πολωσίμετρα και αποτελεί χαρακτηριστική φυσική ιδιότητα κάθε σακχάρου με την ονομασία ειδική στροφή $[\alpha]$ για ορισμένη θερμοκρασία και για ορισμένη πόλωση του φωτός.

Π.χ. Διάλυμα 15% D-γλυκόζης έχει	$[\alpha]_D^{20}$	= (+) 52.9°
Διάλυμα 15% D-φρουκτόζης έχει	$[\alpha]_D^{20}$	= (-) 92.0°
Διάλυμα 15% ιμβερτοσακχάρου έχει	$[\alpha]_D^{20}$	= (-) 20.0°
Διάλυμα 15% σακχαρόζης έχει	$[\alpha]_D^{20}$	= (+) 66.5°

Όπου: το 20 συμβολίζει τους °C και το D την ράβδωση D κιτρίνου (πολωμένου) φωτός της λυχνίας νατρίου του πολωσιμέτρου.

Τα διαλύματα της D-γλυκόζης είναι δεξιόστροφα (γι' αυτό και η D-γλυκόζη καλείται δεξτρόζη) και της D-φρουκτόζης αριστερόστροφα, ενώ ισομοριακά δείγματα των δυο θα είναι αριστερόστροφα γιατί υπερισχύει η αρνητική τιμή της D-φρουκτόζης. Έτσι ένα δεξιόστροφο διάλυμα σακχαρόζης με (+)66.50 μετά από υδρόλυση με την οποία μετατρέπεται σε ισομοριακό μίγμα γλυκόζης-φρουκτόζης μετατρέπεται σε αριστερόστροφο με τιμή (-) 20.00, γι αυτό και το προϊόν της υδρόλυσης της σακχαρόζης καλείται ανάστροφο σάκχαρο ή ιμβερτοσάκχαρο. Η ιδιότητα αυτή χρησιμοποιείται για την διάκριση των φυσικών μιγμάτων σακχάρων, π.χ. όπως είναι το μέλι μίγμα γλυκόζης - φρουκτόζης, από τα διαλύματα σακχαρόζης, που είναι δεξιόστροφα, όταν η σακχαρόζη (η κοινή ζάχαρη) χρησιμοποιείται για νόθευση του μελιού. Επίσης η ειδική στροφή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ενός δτος σακχάρου καθώς και για την ταυτοποίηση του (Πίνακας 5.1).

Πίνακας 5.1: Φυσικές σταθερές υδατανθράκων

Διαλύματα 15% W/V		Ειδική οπτική στροφή $[\alpha]_D^{20}$ σε βαθμούς		
	Σάκχαρα	α-Ανωμερή	Μίγμα Ισορροπίας	β-Ανωμερή
Πεντόζες	L-Αραβινόζη	+54.0	+104.5	+175.0
	D-Ξυλόζη	+92.0	+19.5	
	D-Ριβόζη	-23.1	-23.7	—
Μεθυλο- πεντόζες	L-Ραμνόζη	-7.7	+8.9	+54.0
	L-Φουκόζη			
Αλδόζες	D-Γλυκόζη	+113.4	+52.2	+19.0
	D-Γαλακτόζη	+144.0	+80.5	+52.0
	D-Μαννόζη	+34.0	+14.6	-17.0
Κετόζες	D-Φρουκτόζη	-21.0	-92.0	-133.5
	L-Σορβόζη			
Δισακχα- ρίτες	Κελλοβιόζη		+66.5	
	Σουκρόζη		+53.3	+35.0
	Λακτόζη	+90.0	+136.0	+118.0
	Μαλτόζη	+168.0	+17.3	
	Τρεαλόζη			
Τρισακχα- ρίτες	Μελιβιόζη			
	Ραφινόζη		+105.2	
	Μελεζιτόζη			

5.5.3. Σημείο τήξης

Το σημείο τήξης (Σ.Τ.) δεν αποτελεί χαρακτηριστική σταθερά γιατί εμφανίζεται με περιοχή τήξης εκτός από λίγες εξαιρέσεις γι αυτό και βρίσκει περιορισμένη εφαρμογή.

Τα σάκχαρα γενικά δεν έχουν σαφές Σ.Τ. γεγονός που επιτείνεται από την τάση τους για εφυδάτωση. Όμως οι αλκοόλες των σακχάρων και οι μεθυλο-γλυκοζίτες των μονοσακχαριτών παρουσιάζουν σε πολλές περιπτώσεις σαφή Σ.Τ. και έτσι διακρίνονται από τα άλλα σάκχαρα.

<u>Αλκοόλες</u>	<u>Σ.Τ.</u>	<u>Γλυκοζίτες</u>	<u>Σ.Τ.</u>
Δουλοσιτόλη	119-120°C	α-μεθυλο-γλυκοζίτης	165°C
Ερυθριτόλη	166.1 °C	α-μεθυλο-μαννοζίτης	192°C-193°C
Σορβιτόλη μονοϋδατική	~90°C	Τρεαλόζη διϋδατική	~ 97°C

5.5.4. Διαλυτότητα

Τέλος η διαλυτότητα των υδατανθράκων σε νερό, σε όξινα υδατικά διαλύματα και σε αλκοόλη 75% και 90% χρησιμοποιείται για την διάκριση μονο και πολυ-σακχαριτών.

Με την εξέταση της διαλυτότητας στο νερό μπορούν να διακριθούν κατά προσέγγιση οι μονο- και δι-σακχαρίτες από τους πολυσακχαρίτες. Γενικά οι μονο- και δι-σακχαρίτες διαλύονται εύκολα και γρήγορα και δίνουν διαυγή διαλύματα. Οι πολυσακχαρίτες διαλύονται πολύ λίγο ή και καθόλου με ελάχιστες εξαιρέσεις (κόμμεα, άμυλο).

Με την εξέταση της διαλυτότητας στην αιθανόλη 75% διακρίνεται η λακτόζη από την μελιβιόζη γιατί η λακτόζη δίνει κρυσταλλικό ίζημα ενώ η μελιβιόζη ελαφρό θόλωμα. Γενικά οι υδατάνθρακες είναι αδιάλυτοι στην αλκοόλη και την ακετόνη.

5.6. Ογκομετρία υδατανθράκων

Η μέθοδος αποτελεί τις γενικές αρχές της ογκομετρίας καθώς και τις αντιδράσεις τους στη παρ. 5.2.

Οι προσδιορισμοί των διαφόρων ειδών σακχάρων γίνεται επί διαφορετικών ποσοτήτων του ιδίου δείγματος γλυκαντικής ύλης το οποίο προηγουμένως έχει διαυγασθεί και έχει αραιωθεί κατάλληλα ούτως ώστε τα αποτελέσματα που θα ληφθούν να είναι μέσα στα όρια ανιχνευσιμότητας της μεθόδου.

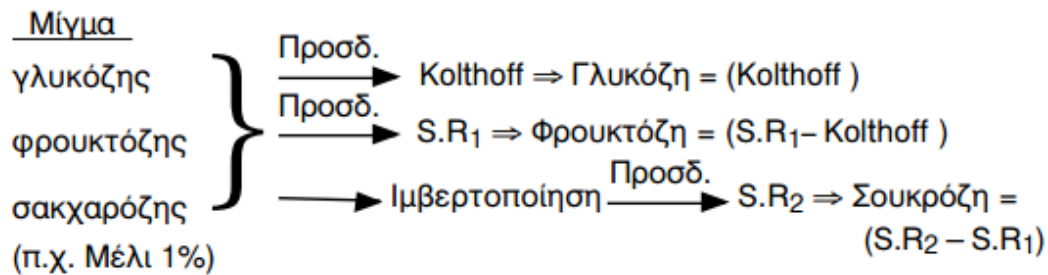
Οι επί μέρους προσδιορισμοί των διαφόρων ειδών σακχάρων γίνονται με τις ακόλουθες μεθόδους (Σχήμα 5.4):

- (1) των αναγόντων σακχάρων με την **μέθοδο Schoorl-Regenboden(S.R)** ή με την **μέθοδο Luff-Schoorl (L.S.)**
- (2) των μη αναγόντων σακχάρων πρώτα με ιμβερτοποίηση (υδρόλυση των ημιακεταλικών δεσμών) και μετά με την μέθοδο S.R. (ή L.S.) Εάν τα μη ανάγοντα σάκχαρα περιέχονται σε μίγμα με ανάγοντα σάκχαρα, τότε σε ένα μέρος του δείγματος γίνεται προσδιορισμός των αναγόντων κατά S.R. (ή L.S.) και σε ένα άλλο μέρος του δείγματος γίνεται προσδιορισμός των συνολικών σακχάρων μετά από ιμβερτοποίηση. Από την διαφορά των δύο μετρήσεων προκύπτουν τα μη ανάγοντα σάκχαρα.
- (3) των αλδοζών με την **μέθοδο Kolthoff**
- (4) των κετοζών, σε μίγμα τους με αλδόζες, από την διαφορά δύο διαφορετικών μετρήσεων, πρώτα με την μέθοδο S.R. (ή L.S.) και μετά με την μέθοδο Kolthoff
- (5) των συνολικών σακχάρων (αναγόντων και μη αναγόντων) πρώτα με ιμβερτοποίησή τους και μετά με την μέθοδο S.R. (ή L.S.)

Π.χ. Το μέλι είναι φυσικό μίγμα γλυκόζης και φρουκτόζης (70-80%), με την φρουκτόζη σε λίγο μεγαλύτερη αναλογία, και σακχαρόζης (~4%) καθώς και υγρασίας (μέχρι 22%) και άλλων συστατικών (μέχρι 5%). Ο προσδιορισμός των σακχάρων γίνεται σε διαφορετικά διαυγασθέντα δείγματα 1%, δτων μελιού, ως εξής:

- (α) Της γλυκόζης: Απ' ευθείας με την μέθοδο Kolthoff
- (β) Της φρουκτόζης: Πρώτα προσδιορίζεται το μίγμα γλυκόζης φρουκτόζης (απ' ευθείας ανάγοντα σάκχαρα) με την μέθοδο S.R. (ή L.S.) και από

αυτό αφαιρείται η γλυκόζη που προσδιορίστηκε με την μέθοδο Kolthoff



Σχήμα 5.4: Αντιδράσεις προσδιορισμού μίγματος υδατανθράκων

3ον) Της σακχαρόζης (καλαμοσάκχαρου).

- (α) Πρώτα γίνεται ιμβερτοποίηση για την διάσπαση της σακχαρόζης σε γλυκόζη και φρουκτόζη και μετά στο ίδιο δείγμα γίνεται προσδιορισμός κατά S.R. (ή L.S.) των συνολικών αναγόντων σακχάρων.
- (β) Σε διαφορετικό δείγμα γίνεται προσδιορισμός του μίγματος γλυκόζης-φρουκτόζης (απ' ευθείας ανάγοντα σάκχαρα) με την μέθοδο S.R. (ή L.S.). Η σακχαρόζη βρίσκεται από την διαφορά (α)-(β) των δύο μετρήσεων και πολ/μού της διαφοράς επί 0.95 (γιατί 342 μ.β σακχαρόζης αποδίδουν 360 μ.β ιμβερτοσακχάρου, άρα $342/360=0.95$).

Η όλη παραπάνω διαδικασία αποδίδεται με το Σχήμα 5.4.

5.7. Φασματοφωτομετρία υδατανθράκων

Η μέθοδος ακολουθεί τις γενικές αρχές της φασματοφωτομετρίας. Εφαρμόζεται κυρίως σε έγχρωμα παράγωγα χρωστικών και ενζυμικών αντιδράσεων των σακχάρων γιατί οι υδατάνθρακες δεν απορροφούν στο ορατό και στο υπεριώδες.

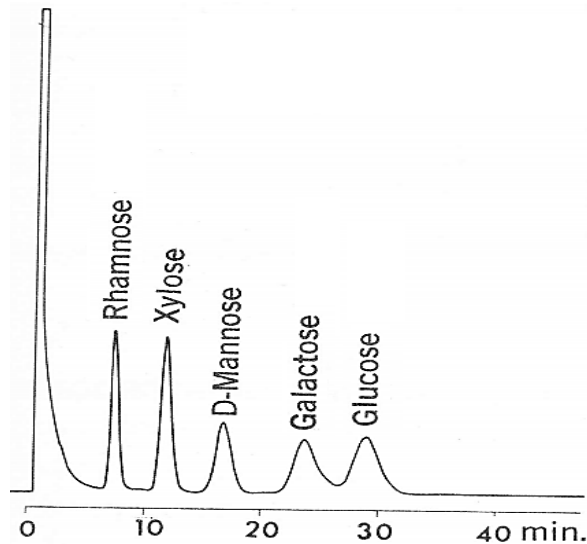
Ο συνδυασμός αυτός ενζυμικών αντιδράσεων και φωτομετρίας βρίσκει ευρεία εφαρμογή στα τρόφιμα.

5.8. Χρωματογραφικές ιδιότητες των υδατανθράκων

Οι ιδιότητες αυτές αποζητούν τις γενικές αρχές της χρωματογραφίας. Ανάλογα με την εφαρμοζόμενη μέθοδο GC ή HPLC ακολουθούνται και διαφορετικές τεχνικές προστασίας του δείγματος σακχάρου άλλα πάντοτε όπως επί ενός δείγματος που έχει προηγουμένως καθοριστεί από άλλες συνοδευτικές θρεπτικές ύλες ή άλλες ουσίες.

5.8.1. Ανάλυση GC των σακχαριτών

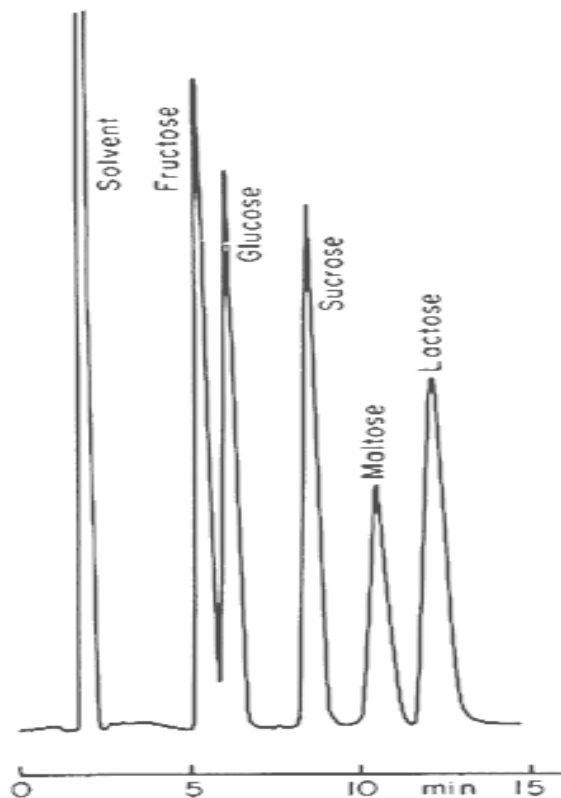
Η ανάλυση αυτή γίνεται επί ενός καθαρού δείγματος (μίγματος σακχαριτών) και πάντοτε μετά από μετατροπή των σακχαριτών σε πτητικά παράγωγα ή ακετυλιωμένα.



Σχήμα 5.5: Ανάλυση GC/FID προτύπων μονοσακχαριτών
Στήλη OV-17/H.P. Chrom.W (Varian Co.)

5.8.2. Ανάλυση HPLC των σακχαριτών

Με την μέθοδο HPLC δεν απαιτείται η παρασκευή παραγώγων (με ανιχνευτή RI) όπως στην μέθοδο GC αλλά μόνο προηγουμένως καθαρισμός του δείγματος. Η ανάλυση με HPLC μερικών προϊόντων ολιγοσακχαριτών μπορεί να εφαρμοστεί και στην ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των σακχάρων μελιού (10%).



Σχήμα 5.6: Ανάλυση HPLC/RI προτύπων μονοσακχαριτών και δισακχαριτών.
Στήλη Micropack Si 5 NH₂ (Varian Co.)

5.9. Μέθοδοι καθαρισμού και προσδιορισμού των υδατανθράκων

Οι υδατάνθρακες σαν μίγμα συστατικών μετά την παραλαβή τους από τα φυσικά προϊόντα και τον καθαρισμό τους μπορούν να προσδιοριστούν ποιοτικά και ποσοτικά είτε σαν συνολικό μίγμα είτε σαν μεμονωμένα συστατικά του μίγματος, με διάφορες μεθόδους.

Ο **ποιοτικός προσδιορισμός** γίνεται με τις παρακάτω μεθόδους:

- Με χρωματογραφία TLC ή χάρτου γίνεται διαχωρισμός μίγματος υδατανθράκων και το Rf του κάθε συστατικού είναι ενδεικτικό της ταυτότητάς του, με σύγκρισή του με τα Rf γνωστών υδατανθράκων.
- Με διάφορες χρωστικές αντιδράσεις, η κάθε μια από τις οποίες είναι χαρακτηριστική για κάθε είδος υδατάνθρακα, είναι δυνατή η διάκριση του κάθε είδους σε ένα μίγμα υδατανθράκων.

Ο **ποσοτικός προσδιορισμός** γίνεται με τις παρακάτω μεθόδους:

Όταν το δείγμα περιέχει έναν μόνο υδατάνθρακα, γνωστής ταυτότητας, σε καθαρή μορφή.

- 1) Με πυκνομέτρηση, όταν το δείγμα είναι πολύ καθαρό.
- 2) Με πολωσιμετρία, δηλ. με μέτρηση της ειδικής στροφής ενός διαλύματος του σακχάρου με ειδικό όργανο, το πολωσίμετρο.
- 3) Με διαθλασιμετρία, δηλ. με μέτρηση του δείκτη διάθλασης ενός διαλύματος του σακχάρου με ειδικό όργανο, το διαθλασίμετρο.
- 4) Με φασματοφωτομετρία (Φ/Φ), μετά από σχηματισμό εγχρώμων προϊόντων με κατάλληλες αντιδράσεις και μέτρηση της απορρόφησης του προκύπτοντος διαλύματος, με ειδικό όργανο, το φασματοφωτόμετρο. Μετά η εύρεση της συγκέντρωσης του “αγνώστου” δείγματος γίνεται με σύγκριση της απορρόφησης του με διάγραμμα απορροφήσεων γνωστών συγκεντρώσεων “γνωστού” δείγματος. Με την Φ/Φ γίνεται και προσδιορισμός ενός μίγματος συνολικά.
- 5) Με ενζυμικό προσδιορισμό, με φωτομέτρηση των ενζυμικώς παραγομένων προϊόντων των υδατανθράκων (μετά από την ενζυμική διάσπασή τους) και κατάλληλης αντίδρασης φωτομέτρησης. Με την μέθοδο αυτή μπορεί να γίνει προσδιορισμός ενός είδους υδατάνθρακα παρουσία και άλλων σακχάρων. Δεύτερον, όταν το δείγμα περιέχει μίγμα υδατανθράκων, άγνωστης ταυτότητας, σε καθαρή μορφή.
- 6) Με ογκομετρικές υγροχημικές μεθόδους με κατάλληλες αντιδράσεις.
- 7) Με αέρια χρωματογραφία (GC) με σχηματισμό κατάλληλων πτητικών παραγώγων μονοσακχαριτών και στην συνέχεια ανάλυσή τους σε ειδικό όργανο, τον αεριοχρωματογράφο. Το GC εφοδιασμένο με ανιχνευτή MSD δίνει την ακριβή ταυτότητα του σακχάρου.
- 8) Με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) με απ' ευθείας ανάλυση ενός μίγματος υδατανθράκων, μονο- και δι-σακχαριτών, δηλ. χωρίς σχηματισμό παραγώγων τους, με ειδικό όργανο τον υγροχρωματογράφο.

5.10. Ερωτήσεις επί του 5ου Κεφαλαίου

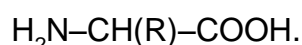
1. Πως παραλαμβάνονται τα σάκχαρα από ένα φυσικό προϊόν που περιέχει και άλλες τάξεις θρεπτικών υλών;
2. Ποιές μεθόδους μπορεί να γίνει ο ποιοτικός προσδιορισμός των υδατανθράκων; Με ποιές ο ποσοτικός;
3. Σε ποιές χαρακτηριστικές ομάδες υδατανθράκων οφείλονται οι χημικές ιδιότητές τους;
4. Με ποιές χαρακτηριστικές αντιδράσεις αποδίδονται οι χημικές ιδιότητες των υδατανθράκων;
5. Ποιές αντιδράσεις αιθεροποίησης ή εστεροποίησης χρησιμοποιούνται για τον ποσοτικό προσδιορισμό των υδατανθράκων; Να γραφούν οι αντιδράσεις αυτές.
6. Ποιές αντιδράσεις υδρόλυσης χρησιμοποιούνται για τον ποιοτικό προσδιορισμό των υδατανθράκων; Να γραφούν οι αντιδράσεις αυτές.
7. Τι είναι οι φαινυλοδραζόνες και τι οι φαινυλοζαζόνες και πως προκύπτουν;
8. Ποιές είναι οι φυσικές ιδιότητες των υδατανθράκων;
9. Τι είναι το ιμβερτοσάκχαρο και πως προκύπτει;
10. Πως γίνεται η εξέταση των σακχαριτών με GC και πως με HPLC;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο ΑΜΙΝΟΞΕΑ

6.1. Τα αμινοξέα

Τα αμινοξέα είναι οι ενώσεις που έχουν αμινομάδα ($-NH_2$) και καρβοξυλομάδα ($-COOH$) στην ίδια ανθρακική αλυσίδα και είναι ενώσεις γενικά διαλυτές στο νερό.

Τα α-αμινοξέα έχουν το γενικό τύπο

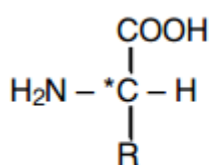


Όπου R είναι H ή πλάγιες αλυσίδες με μικρό αριθμό ατόμων C (1-4) ή βενζολικού ή ετεροκυκλικού δακτυλίου.

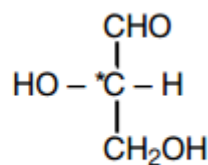
6.2. Πρωτεϊνικά αμινοξέα

Στην φύση υπάρχουν πολυάριθμα αμινοξέα, περίπου 200, αλλά τα πλέον ενδιαφέροντα είναι 20 από αυτά τα οποία δεν είναι ελεύθερα αλλά συνιστούν τους δομικούς λίθους των πεπτιδίων και των πρωτεϊνών και ονομάζονται πρωτεϊνικά αμινοξέα.

Τα πρωτεϊνικά αμινοξέα είναι α-αμινοξέα και ανήκουν στην L-στεreoχημική σειρά, ανάλογη της L-γλυκεριναλδεΐδης, και μπορεί να είναι οπτικά δεξιόστροφα (+) ή αριστερόστροφα (-).



L- Αμινοξύ



L-Γλυκεριναλδεΐδη

Αμινοξέα της D-στεreoχημικής σειράς έχουν βρεθεί ως συστατικά διαφόρων βακτηριδίων και φυτών, όχι όμως και στις πρωτεΐνες τους.

Τα 20 πρωτεϊνικά αμινοξέα διακρίνονται μεταξύ τους ως προς το είδος και την φύση της ομάδας R σε 4 ομάδες οι οποίες παρατίθενται στον Πίνακα 6.1. Κάθε αμινοξύ συμβολίζεται συντομογραφικά με 3 γράμματα ή και με ένα γράμμα για την χρήση ηλεκτρονικών υπολογιστών π.χ. η γλυκίνη συμβολίζεται με Glu ή G κ.λπ.

6.2.1.:1η Ομάδα πρωτεϊνικών αμινοξέων

Στην ομάδα αυτή ανήκουν αμινοξέα που έχουν μη πολική ομάδα R δηλ. που αποτελείται αποκλειστικά από υδρογονάνθρακες. Με εξαίρεση την γλυκίνη οι ομάδες R σχηματίζουν υδρόφοβους δεσμούς στις πρωτεΐνες.

Η **γλυκίνη** ή γλυκόκολλα (2-αμινοξικό οξύ) είναι το πιο απλό μέλος της σειράς και το μοναδικό χωρίς ασύμμετρο άτομο C. Ο μικρός χώρος που κα-

ταλαμβάνει παίζει σημαντικό ρόλο στην χωροδιάταξη μερικών πρωτεϊνών π.χ. του κολλαγόνου.

Η **αλανίνη** (2-αμινο-προπιονικό οξύ) θεωρείται η μητρική ένωση όλων των αμινοξέων τα οποία μπορούν να προκύψουν με αντικατάσταση των ατόμων Η της μεθυλικής ομάδας από διάφορους άλλους υποκαταστάτες. Η **βαλίνη** (2-αμινο-ισο-βαλεριανικό οξύ), η **λευκίνη** (2-αμινο-4-μεθυλο-βαλεριανικό οξύ) και η **ισολευκίνη** (2-αμινο-4-μεθυλο-βαλεριανικό οξύ) θεωρούνται παράγωγα της αλανίνης και έχουν παρόμοιες ιδιότητες. Η διακλαδισμένη αλυσίδα που έχουν δεν μπορεί να συντεθεί στον οργανισμό γι' αυτό συγκαταλέγονται στα απαραίτητα αμινοξέα. Η **φαινυλαλανίνη** (2-αμινο-3-φαινυλο-προπιονικό οξύ) περιέχει αρωματικό δακτύλιο και δεν μπορεί να συντεθεί από τον οργανισμό.

Η **προλίνη** είναι κυκλικό αμινοξύ με 2η ταγή αμίνη, παράγωγο της πυρρολιδίνης (2-καρβοξυ-πυρρολιδίνη).

6.2.2.:2η Ομάδα πρωτεϊνικών αμινοξέων

Στην Ομάδα αυτή ανήκουν αμινοξέα τα οποία έχουν πλάγιες πολικές ομάδες αλλά μη ιονιζόμενες, όπως $-OH$, $-SH$, $-CONH_2$ και ετεροκυκλικές. Οι πολικές ομάδες συμμετέχουν στον σχηματισμό δεσμών Η στις πρωτεΐνες και σταθεροποιούν την δομή τους.

Η **σερίνη** (2-αμινο-2-υδροξυ-προπιονικό οξύ) περιέχει υδροξύλιο το οποίο έχει ιδιαίτερη λειτουργική σημασία σε μερικά ένζυμα. Φωσφορικοί εστέρες από το υδροξύλιο συναντώνται σαν δομικά συστατικά μερικών πρωτεϊνών και φωσφατιδίων.

Η **θρεονίνη** (2-αμινο-3-υδροξύ-βουτυρικό οξύ) περιέχει δύο ασύμμετρα άτομα C και εμφανίζεται σε 4 στερεοϊσομερείς μορφές (D- και L-θρεονίνη και D- και L- αλλοθρεονίνη). Ήταν το πρώτο αμινοξύ που αποδείχθηκε το 1935 σαν απαραίτητο σε ένα συνθετικό μίγμα διατροφής.

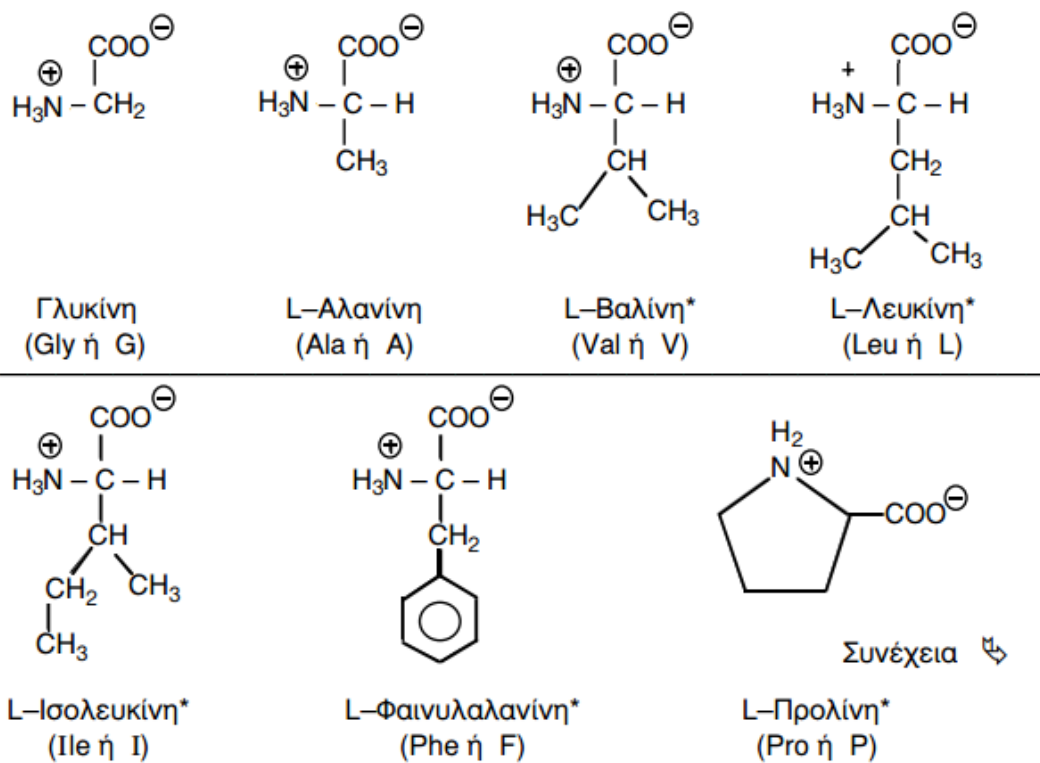
Η **κυστεΐνη** (2-αμινο-3-μερκαπτο-προπιονικό οξύ) με την σουφιδρυλική ομάδα ($-SH$) που διαθέτει μπορεί και σχηματίζει στις πρωτεΐνες, μαζί με ένα άλλο μόριο κυστεΐνης που βρίσκεται σε άλλη θέση, δισουλφιδικούς δεσμούς ($-S-S-$) οι οποίοι σταθεροποιούν την δομή της πρωτεΐνης.

Η κυστεΐνη (και το τριπεπτιδίο γλουταθειόνη, $Glu \text{---} Cys \text{---} Gly$, κυρίως) δρουν αναγωγικά και προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια από διάφορες ελεύθερες ρίζες και μετατρέπονται σε δισουλφίδια. Οι ελεύθερες ρίζες σχηματίζονται στον οργανισμό (π.χ. από ιονίζουσες ακτινοβολίες) και με την αντίδραση αυτή εξουδετερώνονται γιατί ως ελεύθερες θα μπορούσαν να προσβάλουν τις πρωτεΐνες και τα νουκλεϊνικά οξέα και να προκαλέσουν την καταστροφή τους.

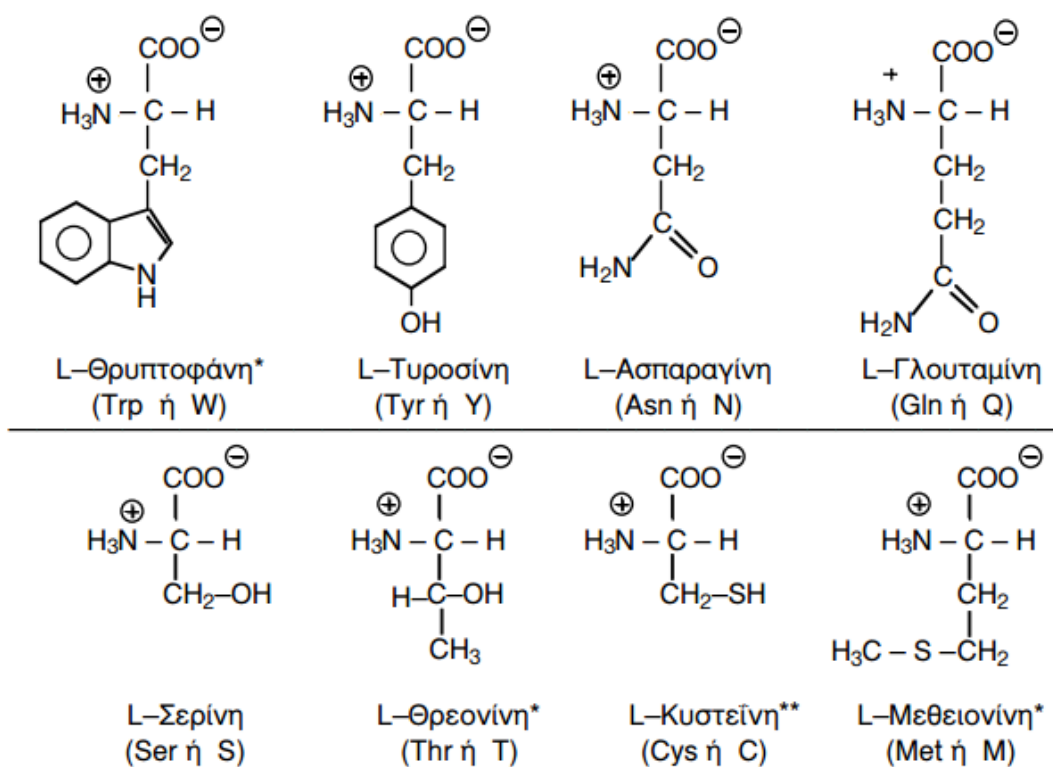
Η **μεθειονίνη** (2-αμινο-4-μεθυλο-θειο-βουτυρικό οξύ) είναι επίσης απαραίτητο αμινοξύ και η μεθυλομάδα του θείου χρησιμοποιείται από τον οργανισμό σε μεθυλώσεις κατά τον μεταβολισμό. Τα δύο μη-δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων του θείου συμμετέχουν στον σχηματισμό δευτερευόντων δεσμών (π.χ. στα κυτόχρωμα C). Αν και πολικό αμινοξύ στον σχηματισμό της 3ο ταγούς δομής των πρωτεϊνών συμμετέχει πολύ σε υδρόφοβους δεσμούς.

Πίνακας 6.1: Τα σπουδαιότερα πρωτεϊνικά αμινοξέα

1η Ομάδα : Αμινοξέα με πλάγιες ομάδες μη πολικές



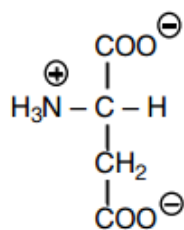
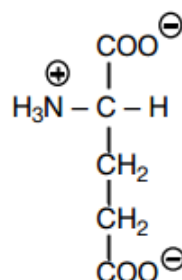
2η Ομάδα : Αμινοξέα με πλάγιες ομάδες πολικές μη ιονιζόμενες



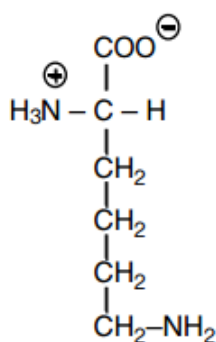
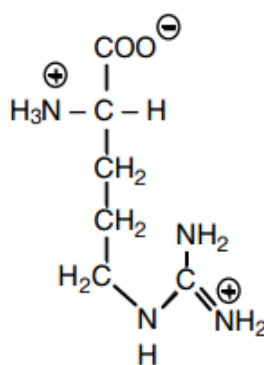
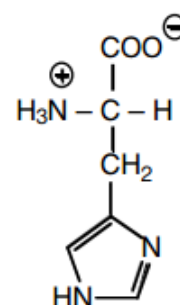
Συνέχεια ↪

Πίνακας 6.1: Τα σπουδαιότερα πρωτεϊνικά αμινοξέα (Συνέχεια)

3η Ομάδα : Αμινοξέα με πλάγιες ομάδες όξινης (καρβοξυλικές)

L- Ασπαραγινικό
οξύ (Asp ή D)L- Γλουταμινικό
οξύ (Glu ή E)

4η Ομάδα : Αμινοξέα με πλάγιες ομάδες βασικές (αμινομάδες)

L- Λυσίνη*
(Lys ή K)L- Αργινίνη
(Arg ή R)L- Ιστιδίνη
(His ή H)

(*)= Απαραίτητα αμινοξέα, (**)= “Ημιαπαραίτητα” αμινοξέα

Η **τρυπτοφάνη** ή **θρυπτοφάνη** είναι ένα απαραίτητο αμινοξύ λόγω του ετεροκυκλικού δακτυλίου του ινδολίου το οποίο έχει.

Η **τυροσίνη** είναι το υδροξυλιωμένο παράγωγο της φαινυλαλανίνης στον βενζολικό πυρήνα. Το φαινολικό υδροξύλιο της προσδίδει ελαφρώς όξινες ιδιότητες.

Η φαινυλαλανίνη, η τρυπτοφάνη και η τυροσίνη αποτελούν ιδιαίτερη υποομάδα, τα **αρωματικά αμινοξέα**.

Η **ασπαραγίνη** και η **γλουταμίνη** είναι τα αμίδια των όξινων αμινοξέων ασπαραγινικού και γλουταμινικού, αντίστοιχα, προς τα οποία υδρολύονται υπό σχηματισμό αμμωνίας. Η δέσμευση της καρβοξυλομάδας προς αμίδια τους στερεί τις όξινες ιδιότητες.

6.2.3.:3η Ομάδα πρωτεϊνικών αμινοξέων

Στην Ομάδα αυτή ανήκουν όξινα αμινοξέα τα οποία έχουν μία πλάγια καρβοξυλική ομάδα επιπλέον η οποία ιονίζεται και έτσι προσδίδει τις όξινες ιδιότητες.

Το **ασπαραγινικό οξύ** και το **γλουταμινικό οξύ** είναι μονοαμινο–δικαρβοξυλικά οξέα και το επί πλέον αρνητικό φορτίο της ιονισμένης καρβοξυλομάδας που διαθέτουν έχουν μεγάλη σημασία για τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των πρωτεϊνών.

6.2.4.:4η Ομάδα των πρωτεϊνικών αμινοξέων

Στην Ομάδα αυτή ανήκουν βασικά αμινοξέα, τα οποία έχουν μια πλάγια αμινομάδα επιπλέον η οποία υπό πρόσληψη πρωτονίου προσδίδει θετικό φορτίο στο μόριο και κατ' επέκταση στην πρωτεΐνη στην οποία βρίσκονται. Τα αμινοξέα της Ομάδας αυτής είναι διαμινο–μονοκαρβονικά.

Η **λυσίνη** (2,6–διαμινο–εξανικό οξύ) διαθέτει πλάγια αμινομάδα η οποία ανήκει στις δραστικές ομάδες των ενεργών κέντρων των ενζύμων. Ανήκει στα απαραίτητα αμινοξέα με υψηλό βιολογικό δείκτη γιατί συμμετέχει σε πολλές βιοχημικές αντιδράσεις.

Η **αργινίνη** (2–αμινο–5–γουανιδινο–βαλεριανικό οξύ) είναι η πλέον ισχυρή βάση. Ανήκει στα “ημιαπαραίτητα” αμινοξέα.

Η **ιστιδίνη** (α–αμινο–1H–ιμιδαζολο–4–προπιονικό οξύ) περιέχει ιμιδαζολικό δακτύλιο με ουδέτερη τιμή pK. Για τον λόγο αυτό βρίσκεται στο ενεργό κέντρο πολλών ενζύμων και δρα άλλοτε σαν δότης και άλλοτε σαν δέκτης πρωτονίων.

6.3. Απαραίτητα αμινοξέα

Στον Πίνακα 6.1 ο αστερίσκος δίπλα στο όνομα ενός αμινοξέος υποδηλώνει ότι αυτό είναι **απαραίτητο αμινοξύ** δηλ. αμινοξύ το οποίο δεν μπορεί να συνθέσει ο ανθρώπινος οργανισμός και πρέπει απαραίτητα να το προσλάβει με την τροφή. Τα απαραίτητα αμινοξέα είναι τα οκτώ πρώτα του Πίνακα 6.2 στα οποία συγκαταλέγονται και ως “ημιαπαραίτητα” η κυστεΐνη, η αργινίνη και η ιστιδίνη.

Πίνακας 6.2: Απαραίτητα και “ημιαπαραίτητα” αμινοξέα

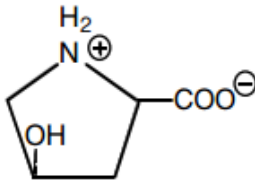
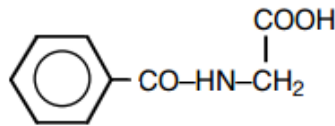
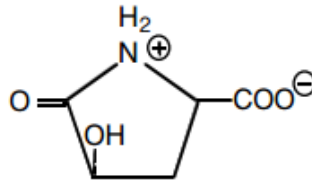
Όνομα	Σύμβολο	Ανάγκες ενήλικα (mmol/kg σώματος)
Βαλίνη	Val (V)	0.28
Λευκίνη	Leu (L)	0.39
Ισολευκίνη	Ile (I)	0.21
Λυσίνη	Lys (K)	0.24
Φαινυλαλανίνη	Phe (F)	0.18
Τρυπτοφάνη	Trp (W)	0.04
Μεθειονίνη	Met (M)	0.07
Θρεονίνη	Thr (T)	0.20
Κυστεΐνη	Cys (C)	0.07
Αργινίνη	Arg (R)	
Ιστιδίνη	His (H)	

Τα αμινοξέα αυτά μπορεί μεν να τα βιοσυνθέσει ο οργανισμός αλλά είναι απαραίτητα με την στενή έννοια του όρου, η μεν κυστεΐνη ως απαραίτητη πηγή θείου η δε αργινίνη και η ιστιδίνη είναι απαραίτητες σε μεγαλύτερες ποσότητες στους αυξανόμενους οργανισμούς τις οποίες ποσότητες ο οργανισμός δύσκολα τις καλύπτει υπό τις ιδιαίτερες συνθήκες της αύξησής του.

6.4. Σπάνια βιογενή αμινοξέα

Από τα πρωτεϊνικά αμινοξέα προκύπτουν μερικά παράγωγα τους (Πίν.6.3).

Πίνακας 6.3: Σπάνια βιογενή αμινοξέα και παράγωγα

Παράγωγα της 1ης Ομάδας πρωτεϊνικών αμινοξέων			
$\begin{array}{c} \oplus \\ \\ \text{MeH}_2\text{N} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO}^- \end{array}$ <p>Σαρκοσίνη</p>	$\begin{array}{c} \oplus \\ \\ \text{Me}_3\text{N} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO}^- \end{array}$ <p>Βεταΐνη</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{MeCO} - \text{HN} - \text{CH}_2 \end{array}$ <p>Ακετουρικό οξύ</p>	
 <p>Υδροξυπρολίνη</p>	 <p>Ιππουρικό οξύ</p>		
Παράγωγα της 2ης Ομάδας πρωτεϊνικών αμινοξέων			
$\begin{array}{c} \oplus \\ \\ \text{H}_3\text{N} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SO}_3^- \end{array}$ <p>Κυστεϊνικό οξύ</p>	$\begin{array}{c} \oplus \\ \\ \text{H}_3\text{N} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>L-Αλλοθρεονίνη</p>	$\begin{array}{c} \oplus \\ \\ \text{H}_3\text{N} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 \end{array}$ <p>Λανθειονίνη</p>	$\begin{array}{c} \oplus \\ \\ \text{H}_3\text{N} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_2 \end{array}$ <p>Κυστίνη</p>
Παράγωγα της 3ης Ομάδας πρωτεϊνικών αμινοξέων			
 <p>Πυρρογλουταμινικό οξύ</p>	$\begin{array}{c} \oplus \\ \\ \text{H}_3\text{N} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \ominus \text{OOC} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{COO}^- \end{array}$ <p>γ-Καρβοξυ-γλουταμινικό</p>		
Παράγωγα της 4ης Ομάδας πρωτεϊνικών αμινοξέων			
$\begin{array}{c} \oplus \\ \\ \text{H}_3\text{N} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{NH}_3^+ \end{array}$ <p>5-Υδροξυ-λυσίνη</p>	$\begin{array}{c} \oplus \\ \\ \text{H}_3\text{N} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{H} - \text{C} = \text{O} \end{array}$ <p>Αλλυσίνη</p>	$\begin{array}{c} \oplus \\ \\ \text{H}_3\text{N} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO}^- \end{array}$ <p>α-Αμινο-αδipικό οξύ</p>	

Η **σαρκοσίνη** προκύπτει με μεθυλίωση της αμινομάδας της γλυκίνης και έχει βρεθεί σε μερικά πεπτίδια.

Η **βεταΐνη** είναι το αντίστοιχο τριμεθυλο παράγωγο της σαρκοσίνης και είναι το βιολογικό προϊόν οξειδωσης της χολίνης. Γενικά οι δομές της τριμεθυλο-αμίνης ονομάζονται “δομές βεταΐνης”.

Το **ακετουρικό οξύ** και το **ιππουρικό οξύ** είναι αντίστοιχα τα ακετυλο-, και φαινακυλο-αμιδο-παράγωγα της γλυκίνης και ανάλογα παράγωγα βρίσκονται στα χολικά οξέα.

Η **4-υδροξυπρολίνη** είναι συστατικό διαφόρων πρωτεϊνών π.χ. του κολλαγόνου και προκύπτει με υδροξυλίωση της προλίνης στην 4-θέση με προσανατολισμό *trans* ως προς το καρβοξύλιο.

Το **πυρρογλουταμινικό οξύ** 5-πυρρολιδινό-2-καρβοξυλικό οξύ είναι παράγωγο οξειδωσης της προλίνης στην 5-θέση και θεωρητικά προκύπτει με κυκλοποίηση του γλουταμινικού οξέος απ' όπου πήρε και το όνομα του. Βρίσκεται μερικές φορές στο αμινοτελικό άκρο μερικών πεπτιδίων.

Η **αλλοθρεονίνη** είναι στερεοϊσομερές της θρεονίνης.

Η **λανθειονίνη** απομονώθηκε από υδρολύματα μαλλιού και είναι ο θειοαιθέρας που προκύπτει από 2 μόρια κυστεΐνης

Η **κυστίνη** προέρχεται από συνένωση 2 μορίων κυστεΐνης με δισουλφιδικό δεσμό και είναι αδιάλυτη. Είναι είδος νεφρικών λίθων σχηματίζονται από κυστίνη.

Το **γ-καρβοξυ-γλουταμινικό οξύ** προκύπτει με καρβοξυλίωση του γλουταμινικού οξέος και με την επί πλέον καρβοξυλομάδα μπορεί και σχηματίζει συμπλέγματα ασβεστίου τα οποία παίζουν ρόλο στην πήξη του αίματος.

Από την λυσίνη προέρχεται η 5-υδροξυ-λυσίνη, η οποία βρίσκεται στις πρωτεΐνες του συνδετικού ιστού, καθώς και η αλδεΐδη **αλλυσίνη** και το **α-αμινο-αδιπικό οξύ** το οποίο βρίσκεται στις πρωτεΐνες του καλαμποκιού.

6.5. Σπάνια μη πρωτεϊνικά αμινοξέα

Εκτός από τα πρωτεϊνικά αμινοξέα στην φύση βρίσκονται 100 και πλέον αμινοξέα τα οποία έχουν απομονωθεί από βακτήρια και από φυτά.

Μερικά βιογενή μη πρωτεϊνικά αμινοξέα είναι τα ακόλουθα (Πίνακας 6.4).

Η **β-αλανίνη** προέρχεται από το ασπαραγινικό οξύ και είναι συστατικό της βιταμίνης παντοθενικό οξύ.

Η **ορνιθίνη** προέρχεται από την αργινίνη και σχηματίζεται στον οργανισμό στον κύκλο της ουρίας.

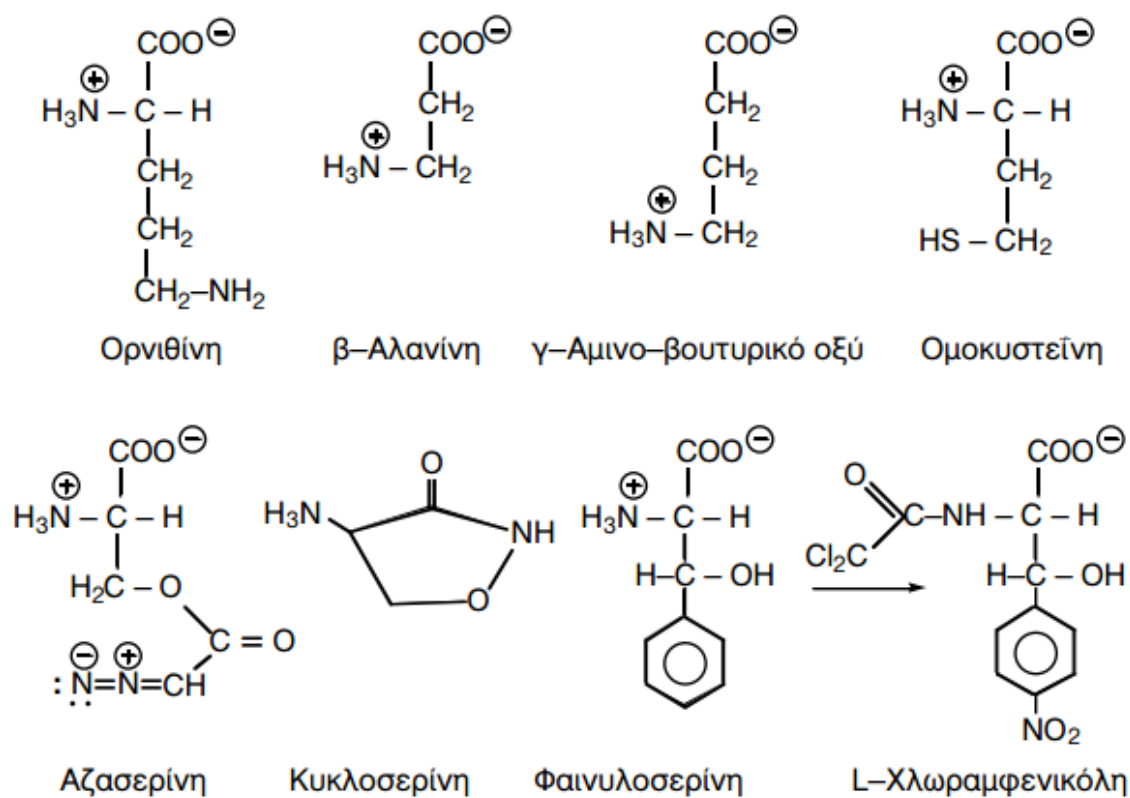
Το **γ-αμινο-βουτυρικό οξύ** βρίσκεται σε ελεύθερη μορφή στον εγκέφαλο.

Το **κυστεϊνικό οξύ** σχετίζεται με την κυστεΐνη και την μεθειονίνη και το προϊόν αποκαρβοξυλίωσής του είναι η ταυρίνη.

Η **ομοκυστεΐνη** είναι το προϊόν απομεθυλίωσης της μεθειονίνης.

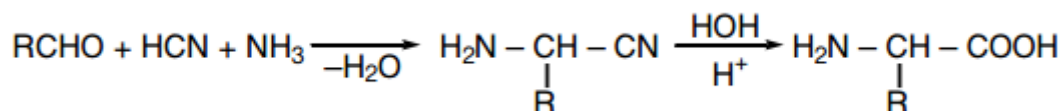
Από την σερίνη προέρχονται η **αζασερίνη**, με χαρακτηριστική διαζω-ομάδα, και η **κυκλοσερίνη** που παράγονται από διάφορα στελέχη στρεπτομυκήτων και έχουν αντιβιοτική δράση. Ισχυρή αντιβιοτική δράση έχει και η **L-χλωραμφενικόλη** που προέρχεται από την L-φαινυλοσερίνη.

Πίνακας 6.4: Σπάνια μη πρωτεϊνικά αμινοξέα

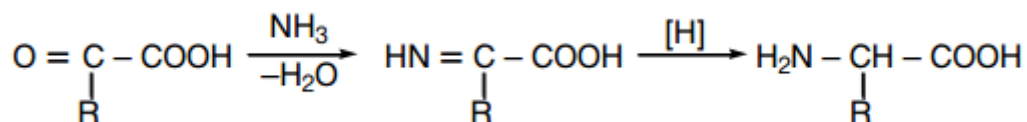


6.6. Παρασκευές και παραλαβές των αμινοξέων

1) Αμινοξέα ως ρακεμικά μίγματα παρασκευάζονται με την **σύνθεση Strecker** κατά την επίδραση υδροκυανίου και αμμωνίας σε αλδεΐδες



2) Από α-κετονοξέα και αμμωνία προκύπτουν **ιμινο-οξέα** τα οποία ανάγονται προς ρακεμικά αμινοξέα. Την πορεία αυτή ακολουθεί η βιοσύνθεση πολλών αμινοξέων κατά την οποία όμως προκύπτουν L-αμινοξέα

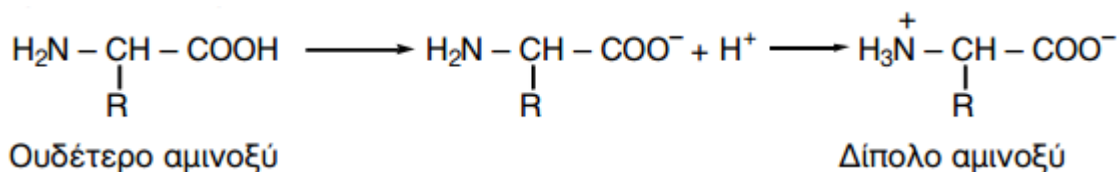


3) Τα L-αμινοξέα λαμβάνονται κυρίως με όξινη υδρόλυση των πρωτεϊνών κατά την οποία προκύπτει μίγμα αμινοξέων από το οποίο τα διάφορα είδη απομονώνονται και παραλαμβάνονται με κλασματικές μεθόδους διαχωρισμού.

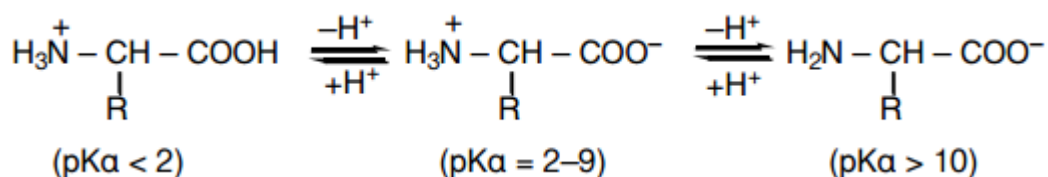
6.7. Χημικές ιδιότητες

1) Χαρακτηριστική ιδιότητα των αμινοξέων είναι ο αμφολυτικός χαρακτήρας τους δηλ. δρουν και ως οξέα, λόγω του καρβοξυλίου, και ως βάσεις λόγω της

αμινομάδας. Σε υδατικά διαλύματα τα αμινοξέα εμφανίζονται πάντοτε ως εσωτερικά δίπολα (Zwitterions) λόγω μεταφορά κατιόντος H^+ από την καρβοξυλομάδα στην αμινομάδα.



Στην συνέχεια το δίπολο ανάλογα με τις συνθήκες pH μπορεί να μετατραπεί σε κατιόν ή σε ανιόν με πρόσληψη ή αποβολή πρωτονίου, αντίστοιχα:



Ο σχηματισμός κατιόντος ή ανιόντος εξαρτάται από τις συνθήκες pH και από την φύση της ομάδας R. Σε χαμηλές τιμές pH επικρατεί η μορφή του κατιόντος ενώ σε υψηλές τιμές pH η μορφή του ανιόντος. Δηλ. το κατιόν είναι πιο ισχυρό οξύ από το αντίστοιχο καρβοξυλικό οξύ, λόγω του αρνητικού επαγωγικού (-I) φαινομένου της ομάδας H_3N^+ , ενώ το ανιόν είναι πιο ασθενής βάση απ' ότι οι αντίστοιχες αμίνες λόγω του θετικού επαγωγικού (+I) φαινομένου της ομάδας COO^- .

Το ακριβές σημείο του pH που το αμινοξύ βρίσκεται υπό την μορφή διπόλου ονομάζεται **ισοηλεκτρικό σημείο** (isoelectric point) και συμβολίζεται με pI το οποίο ισούται με το ημίθροισμα των pKa διπόλου και κατιόντος. Κάθε αμινοξύ έχει δική του ιδιαίτερη τιμή pI, λόγω διαφορετικής φύσης των ομάδων R, και η ιδιότητα αυτή χρησιμοποιείται στον διαχωρισμό και την απομόνωση ενός αμινοξέος σε μίγμα με άλλα διαφορετικά αμινοξέα π.χ. με ηλεκτροφόρηση ή με χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής.

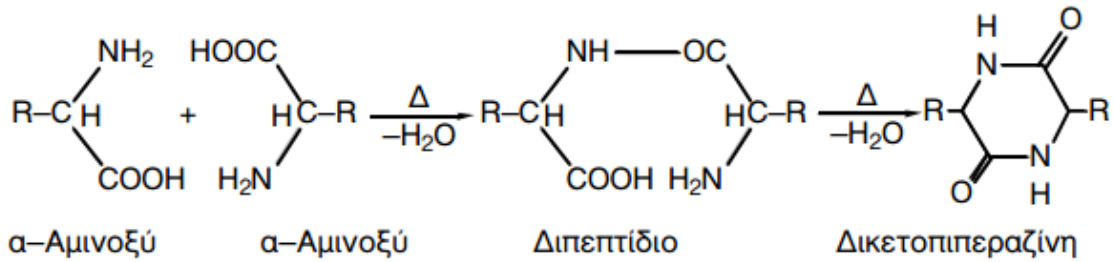
Η διαλυτότητα των αμινοξέων (και των πεπτιδίων και των πρωτεϊνών) είναι ελάχιστη στο ισοηλεκτρικό σημείο και σε διαλύματά τους καταβυθίζονται και έτσι διαχωρίζονται από τα άλλα αμινοξέα.

2) Άλλη χαρακτηριστική ιδιότητα των αμινοξέων είναι η σύνδεσή τους προς **πεπτίδια** (παρ 16.1) μορφή υπό την οποία βρίσκονται στις πρωτεΐνες.

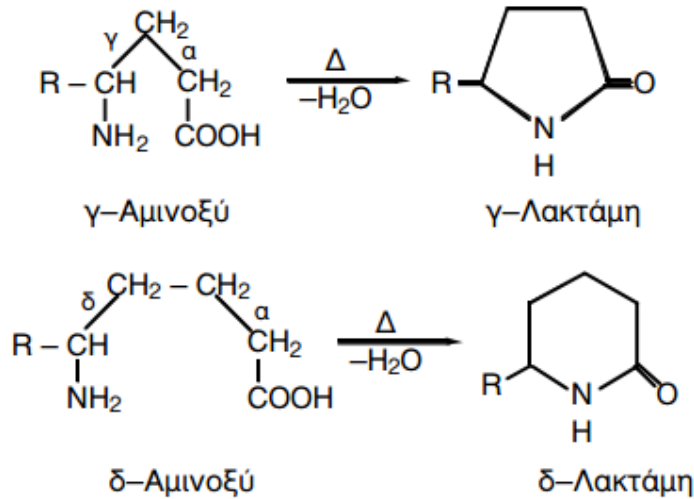
3) Γενικά τα αμινοξέα δίνουν τις χαρακτηριστικές αντιδράσεις της αμινομάδας και του καρβοξυλίου.

4) Τα α-αμινοξέα με θέρμανση υπό αποβολή νερού δίνουν δικετοπιπεραζίνες ενώ τα γ- και δ-, δίνουν λακτάμες.

Κατά την θέρμανση δύο μορίων α-αμινοξέων η αμινομάδα του ενός με την καρβοξυλομάδα του άλλου συνδέονται υπό αποβολένός μορίου νερού προς **διπεπτίδιο** το οποίο στην συνέχεια κυκλοποιείται προς **δικετοπιπεραζίνη**.

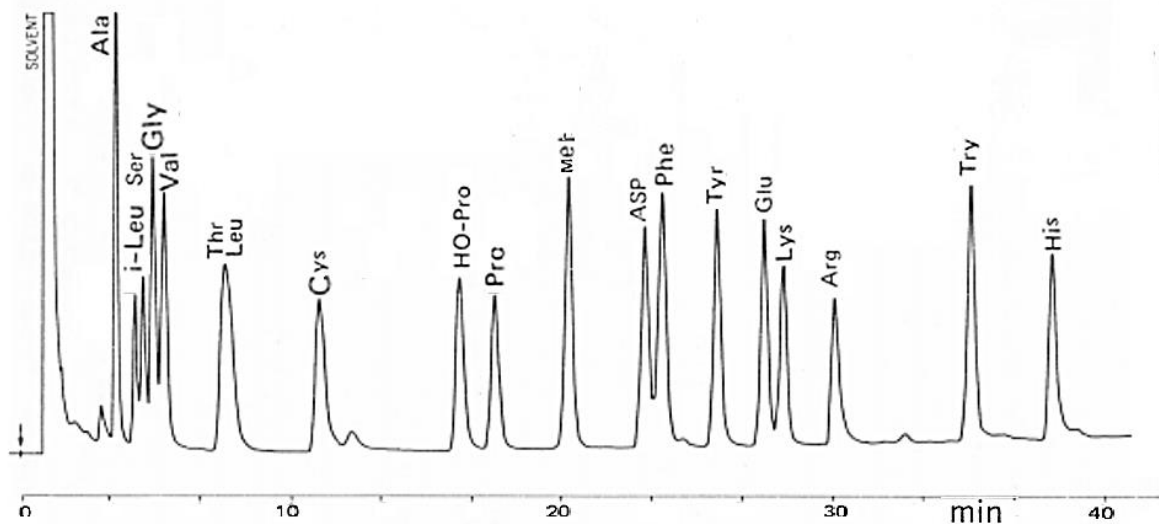


Τα γ- και δ- αμινοξέα με θέρμανση αφυδατώνονται ενδομοριακά προς **λακτάμες**, οι οποίες έχουν 2ο ταγή αμινομάδα γειτονική με καρβonyλίο.



6.8. Μέθοδοι ανάλυσης και προσδιορισμού των ελεύθερων αμινοξέων

Τα ελεύθερα αμινοξέα, ως σύνολο, προσδιορίζονται είτε με μεθόδους ογκομετρικές (π.χ. τα αμινοξέα του πορτοκαλοχυμού) είτε με την μέθοδο Kjeldhal.

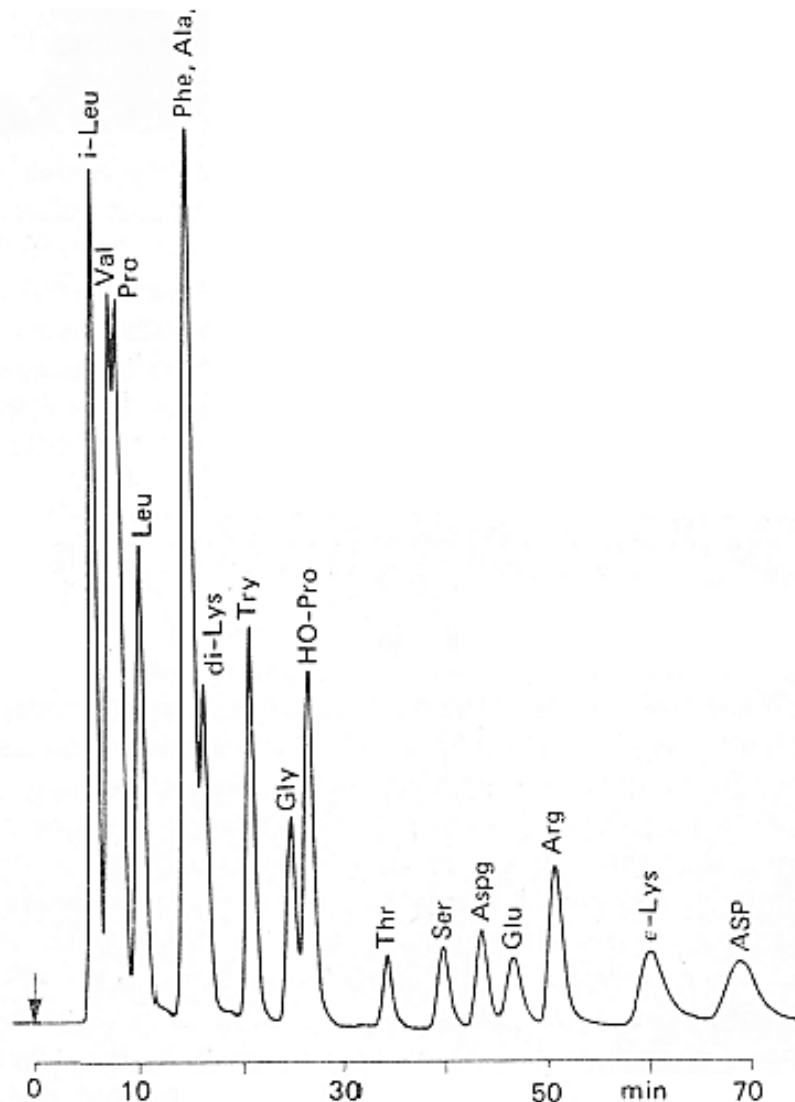


Σχήμα 6.1: Ανάλυση GC/FID προτύπων αμινοξέων ως παραγώγων.

Στήλη OV-17/100-120 H.P. (Varian Co)

Συνομογραφίες: βλ. Πίνακα 6.1

Η ανάλυση τους κατά είδους αμινοξέων γίνεται είτε με μεθόδους απλής χρωματογραφίας (στήλες, χαρτιού, (TLC) είτε με GC (Σχήμα 6.1) είτε με HPLC (Σχήμα 6.2) μετά από σχηματισμό κατάλληλων παραγώγων.



Σχήμα 6.2: Ανάλυση HPLC/FL προτύπων αμινοξέων ως δανζυλοπαραγώγων Στήλη MicroPack Si 5 NH₂. FL (390/490 nm) (Varian Co).
Συνομογραφίες: βλ. Πίνακα 6.1

Επίσης είναι δυνατή η ανάλυσή τους με ειδικά όργανα **ηλεκτροφόρησης**.

Η ανάλυση της αλληλουχίας των αμινοξέων των πρωτεϊνών γίνεται με ειδικό όργανο τον **αναλυτή αμινοξέων**.

6.8. Χρωστικές αντιδράσεις ανίχνευσης και προσδιορισμού των αμινοξέων (παραπομπές)

Οι αντιδράσεις αυτές περιγράφονται στις αντίστοιχες αντιδράσεις των πρωτεϊνών στην παρ. 8.4 και την παρ. 8.5.

6.10 Ερωτήσεις επί του 6ου Κεφαλαίου

1. Πως ορίζονται τα αμινοξέα και πώς τα ιμινοξέα;
2. Πως παρασκευάζονται τα αμινοξέα με την σύνθεση Strecker;
3. Τί είναι τα zwitterions και πώς σχηματίζονται;
4. Πώς ορίζεται το ισοηλεκτρικό σημείο ενός διαλύματος αμινοξέος; Τι εφαρμογές βρίσκει;
5. Πως προκύπτει ο αμιδικός δεσμός και πώς οι πεπτιδικοί δεσμοί;
6. Πως σχηματίζονται οι δικετοπιπεραζίνες; πώς οι γ-και πώς οι δ-λακτάμες;
7. Ποια είναι και ποιοί οι χημικοί τύποι των πρωτεϊνικών αμινοξέων της 1ης Ομάδας; Πως ορίζονται;
8. Ποια είναι και ποιοί οι χημικοί τύποι των πρωτεϊνικών αμινοξέων της 2ης Ομάδας; Πως ορίζονται;
9. Ποια είναι και ποιοί οι χημικοί τύποι των πρωτεϊνικών αμινοξέων της 3ης Ομάδας; Πως ορίζονται;
10. Ποια είναι και ποιοί οι χημικοί τύποι των πρωτεϊνικών αμινοξέων της 4ης Ομάδας; Πως ορίζονται;
11. Ποια είναι και ποιοί οι χημικοί τύποι των απαραίτητων και των “ημι-απαραίτητων” πρωτεϊνικών αμινοξέων; Πως ορίζονται και γιατί;
12. Ποια είναι τα σπάνια βιογενή αμινοξέα;
13. Ποια είναι τα σπάνια πρωτεϊνικά αμινοξέα;
14. Ποιες δομές αμινοξέων ονομάζονται “δομές βεταίνης”;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο

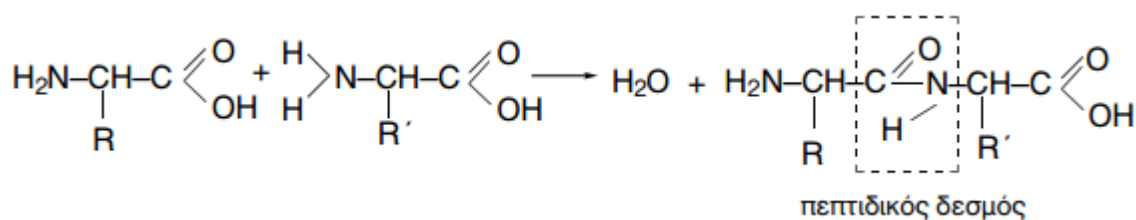
ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ (ΛΕΥΚΩΜΑΤΑ)

7.1. Πεπτίδια και πρωτεΐνες

Αμινοξέα που είναι οι ενώσεις που στο ίδιο μόριο συνυπάρχουν αμινομάδα ($-\text{NH}_2$) και καρβοξυλομάδα ($-\text{COOH}$)

Πεπτίδια είναι οι διμοριακές ή πολυμοριακές ενώσεις που σχηματίζονται από την συνένωση δύο ή περισσοτέρων αμινοξέων με αντίδραση της καρβοξυλομάδας του ενός με την αμινομάδα του επομένου υπό αποβολή ενός ή περισσοτέρων μορίων νερού, αντίστοιχα. Ως πεπτίδια θεωρούνται οι ενώσεις μέχρι και 100 αμινοξέων.

Η καρβοξυλομάδα ενός αμινοξέος μπορεί να αντιδράσει με την αμινομάδα ενός δεύτερου αμινοξέος και με αποβολή ενός μορίου νερού να δώσει ένα προϊόν που ονομάζεται πεπτίδιο. Τα δύο αμινοξέα ενώνονται με αμιδικό δεσμό, τον λεγόμενο **πεπτιδικό δεσμό** όταν αναφέρεται στα πεπτίδια, ο οποίος είναι ο δεσμός μεταξύ του άνθρακα της καρβοξυλομάδας του ενός αμινοξέος και του αζώτου της αμινομάδας του δεύτερου (Σχήμα 7.1).



Σχήμα 7.1 Σχηματισμός πεπτιδικού δεσμού

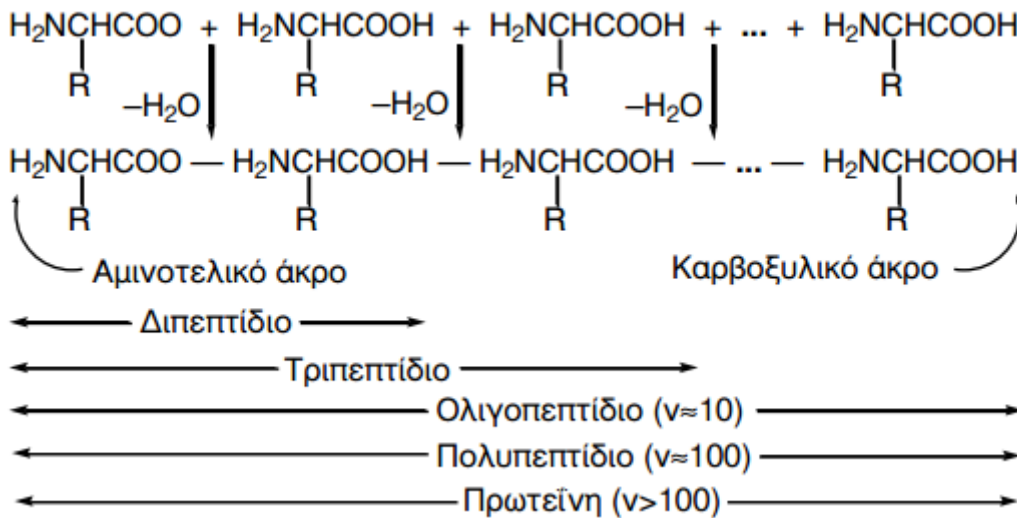
Από την σύνδεση των δυο αμινοξέων με τον αμιδικό δεσμό (πεπτιδικό) δεσμό προκύπτει διπεπτίδιο και εαν στο δεύτερο αμινοξύ συνδεθεί με τον ίδιο τρόπο ένα τρίτο αμινοξύ προκύπτει τριπεπτίδιο ενώ με την σύνδεση και τέταρτου αμινοξέος προκύπτει τετραπεπτίδιο κλπ.

Γενικά συνδέσεις μέχρι 10 αμινοξέων με πεπτιδικούς δεσμούς καλούνται **ολιγοπεπτίδια** ενώ μέχρι 100 περίπου αμινοξέων καλούνται **πολυπεπτίδια**. Πολυπεπτίδια με άνω των 100 περίπου αμινοξέων κατατάσσονται στις πρωτεΐνες οι οποίες μπορεί να έχουν και μερικές χιλιάδες αμινοξέα (Σχήμα 7.2)

Πρωτεΐνες λοιπόν είναι οι μεγαλομοριακές ενώσεις πολυπεπτιδίων που μπορεί να περιέχουν πολλές εκατοντάδες ή και πολλές χιλιάδες αμινοξέων συνδεδεμένα με πεπτιδικούς δεσμούς σαν αλυσίδα, ανάλογα με το είδος της πρωτεΐνης.

Στα πεπτίδια (και στις πρωτεΐνες) το πρώτο αμινοξύ γράφεται κατά σύμβαση με την αμινομάδα αριστερά, η οποία αποτελεί και το αμινοτελικό άκρο της πεπτιδικής αλυσίδας, οπότε η καρβοξυλική ομάδα του τελευταίου αμινοξέος εμφανίζεται δεξιά και αποτελεί το καρβοξυτελικό άκρο της αλυσίδας.

Για εξοικονόμηση χώρου τα πεπτίδια γράφονται και συμβολικά με παράθεση των γραμματικών συμβόλων των αμινοξέων ενωμένα με παύλες οι οποίες συμβολίζουν τους πεπτιδικούς δεσμούς. Το αμινοτελικό άκρο συμβολίζεται με βέλος από το CO → προς το NH.



Σχήμα 7.2: Ανοικοδόμηση πρωτεΐνης από τα αμινοξέα

Τα πεπτίδια είναι από χημική άποψη οξαμίδια και στην συστηματική χημική ονοματολογία χαρακτηρίζονται ως ακυλο-αμινο-οξέα. Το όνομά τους σχηματίζεται από την προσθήκη της κατάληξης **-υλ** ή **-υλο** στο αμινοξύ του οποίου η καρβοξυλική ομάδα υφίσταται την αντίδραση.

Π.χ.	<u>Διπεπτίδιο</u>	<u>Τετραπεπτίδιο</u>
	Gly-Ala	Gln-Ala-His-Ser
	Γλυκυλ(ο)-αλανίνη	Γλουταμινυλ(ο)-αλανυλ(ο)-ίστιδυλ(ο)-σερίνη

Η σειρά αναγραφής των συμβόλων των αμινοξέων έχει ιδιαίτερη σημασία γιατί π.χ. το διπεπτίδιο Gly-Ala (γλυκυλ-αλανίνη) προφανώς είναι διαφορετική ένωση από το διπεπτίδιο Ala-Gly (αλανυλ-γλυκίνη). Επίσης η ακριβής σειρά των αμινοξέων σε ένα πεπτίδιο ή σε μια πρωτεΐνη καθορίζει και τις φυσιολογικές κλπ ιδιότητές της.

7.2. Ο δεσμός υδρογόνου (H) στα αμινοξέα και τις πρωτεΐνες

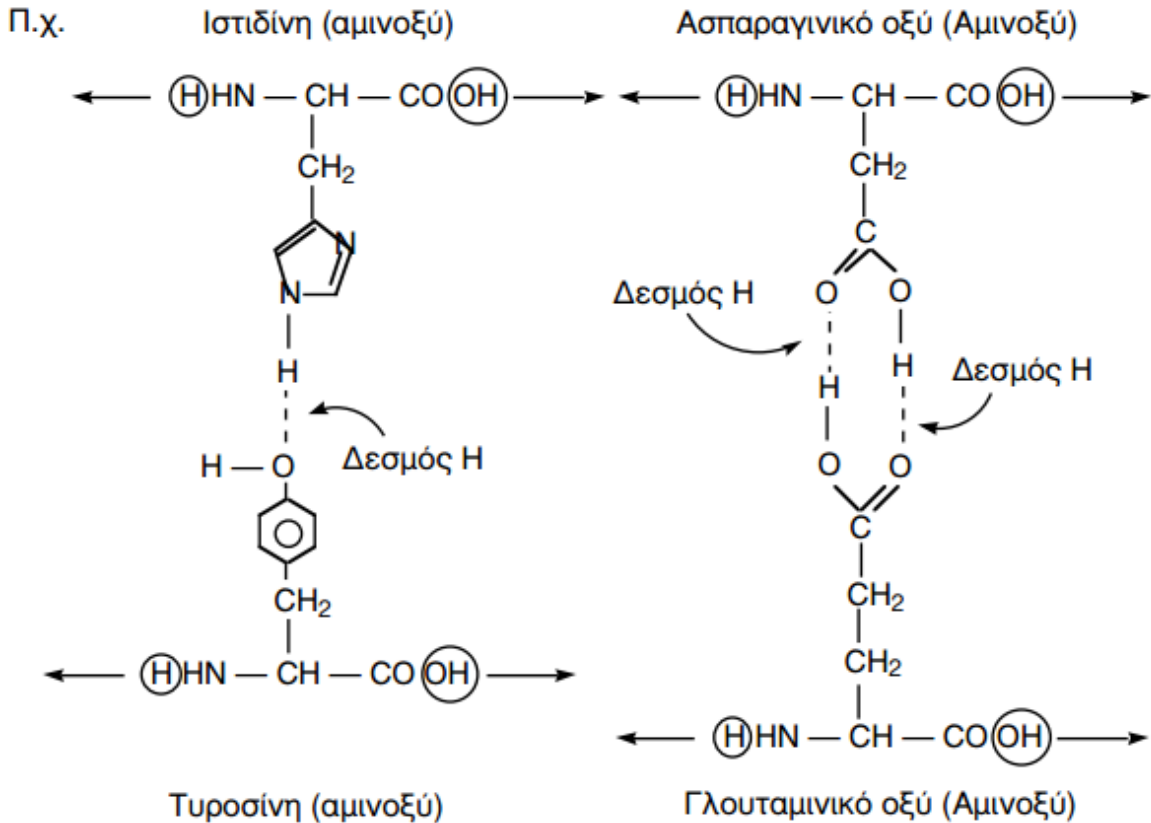
Στην Βιοχημεία οι πλέον συνηθισμένοι δεσμοί H, που συμβολίζονται με διαδοχικές τελείες (·····) ή με διακεκομμένες γραμμές (— · —), φαίνονται στο Σχήμα 7.3:



Σχήμα 7.3: Είδη δεσμών υδρογόνου

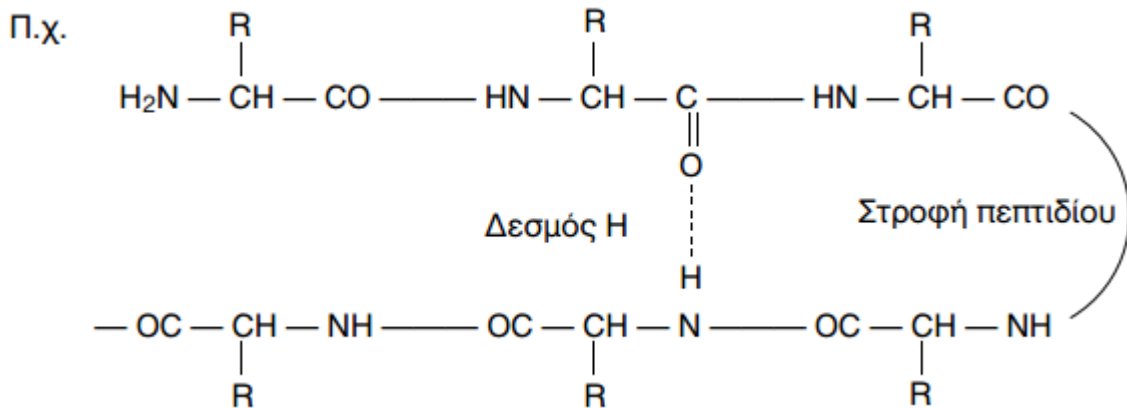
Έτσι είναι δυνατόν να προκύψουν 3 διαφορετικοί τρόποι σχηματισμού δεσμού Η. Ο 1ος τρόπος είναι διαμέσου των πλευρικών ομάδων των αμινοξέων, ο 2ος τρόπος είναι μεταξύ των πεπτιδικών δεσμών και ο 3ος τρόπος μεταξύ των πλευρικών ομάδων των αμινοξέων και των πεπτιδικών δεσμών

1ος τρόπος: Εάν οι υποκαταστάτες R διαθέτουν τις κατάλληλες ομάδες μεδότες (O, N) ή με δέκτες (H) μονήρους ζεύγους e⁻ τότε μπορεί δύο μόρια αμινοξέων να συνδεθούν με δεσμό Η ή με δεσμούς Η (Σχήμα 7.4)



Σχήμα 7.4: Σχηματισμός δεσμού Η με δύο αμινοξέα

Τα βέλη (→ ή ←) παριστάνουν την σύνδεση με άλλα αμινοξέα μέσω των Η και ΟΗ, υπό απόσπαση ενός μορίου H₂O (βλέπε πεπτιδικό δεσμό).

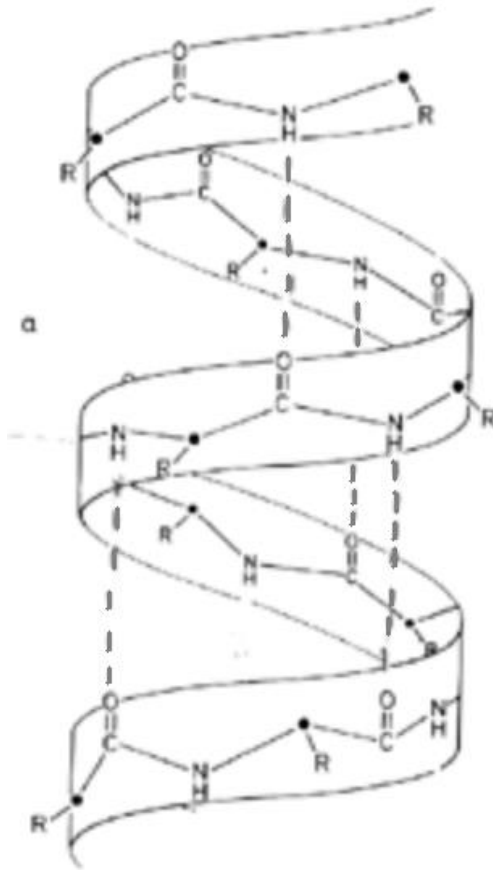


Σχήμα 7.5: Σχηματισμός εσωτερικού δεσμού Η στα πολυπεπτιδία

2ος τρόπος: Ο πεπτιδικός δεσμός C – N μεταξύ των ομάδων – CO – NH – ευνοεί το σχηματισμό δεσμών H μεταξύ της ομάδας – CO – ενός μορίου και της ομάδας – NH – ενός άλλου μορίου στην ίδια πολυπεπτιδική αλυσίδα. Η δημιουργία των δεσμών αυτών υποχρεώνει την πολυπεπτιδική αλυσίδα να συστρέφεται και έτσι προκύπτει μια ελικοειδής περιέλιξη του πολυπεπτιδίου (Σχήμα 7.5).

Η στροφή του πολυπεπτιδίου ονομάζεται και “φουρκέτα” (ιδιαίτερα στην 3ο ταγή δομή) και σταθεροποιείται με τους δεσμούς H αλλά και με δευτερεύοντες δεσμούς (παρ. 7.3).

Οι πολυπεπτιδικές αλυσίδες στις πρωτεΐνες περιστρέφονται σε έλικα (που ονομάζεται α – έλικα) και τα βήματα (οι στροφές) της έλικας συγκρατούνται σε ορισμένη θέση για κάθε διαφορετική πρωτεΐνη με δεσμούς H όπως παραπάνω. Ορισμένα αμινοξέα κάθε βήματος σχηματίζουν ορισμένους δεσμούς H με ορισμένα αμινοξέα του επομένου βήματος (Σχήμα 7.6).



Σχήμα 7.6: Σχηματική δομή της α-έλικας των πρωτεϊνών.

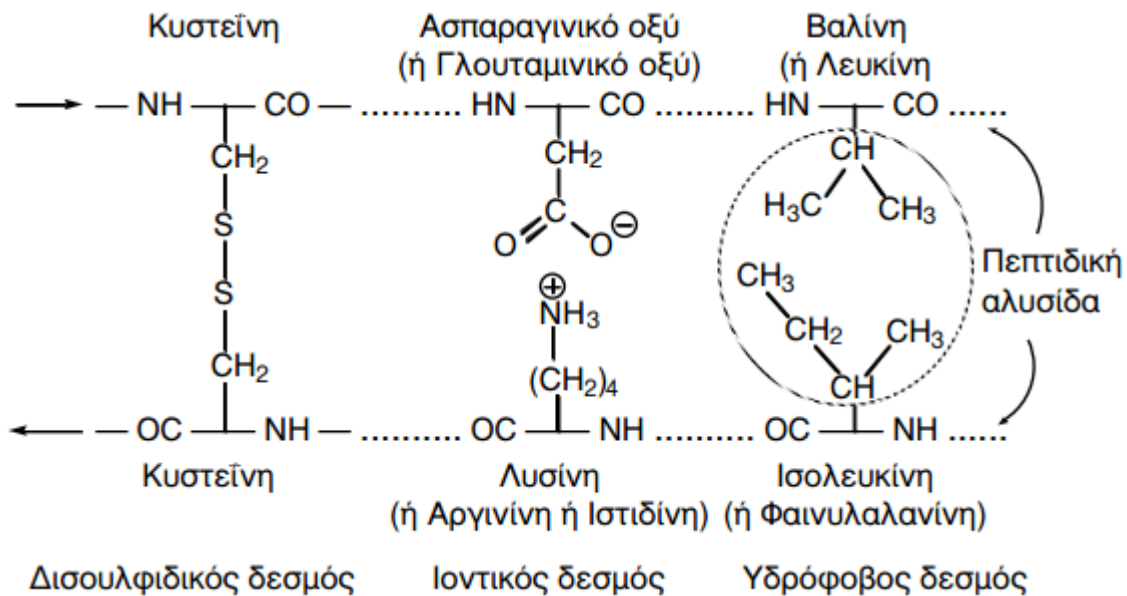
Η πολυεπίπεδη αλυσίδα περιστρέφεται γύρω από έναν υποθετικό κύλινδρο και τα βήματα (οι στροφές) συγκρατούνται με μέχρι τρεις δεσμούς H (Ένα βήμα ≈ 3.66 αμινοξέα).

3ος τρόπος: Με ανάλογο τρόπο σχηματίζονται και οι δεσμοί H μεταξύ CO ή NH των πεπτιδικών δεσμών και των πολικών ομάδων OH, CONH₂ κ.ά. των πλευρικών αλυσίδων αμινοξέων.

Οι πρωτεΐνες εκτός από βασικό θρεπτικό συστατικό είναι και βασικό δομικό συστατικό των οργανισμών. Η σημασία των δεσμών Η έγκειται στο ότι με αυτούς διαμορφώνεται η δομή των πρωτεϊνών (π.χ. α-έλικα, κ.ά.) που είναι απαραίτητη για την επιτέλεση από τις πρωτεΐνες των φυσιολογικών τους λειτουργιών στον οργανισμό π.χ. η αιμοσφαιρίνη μόνο εάν έχει την κατάλληλη διαμόρφωση στον χώρο μπορεί να μεταφέρει το οξυγόνο στους ιστούς, κλπ.5

7.3. Δευτερεύοντες δεσμοί στα πεπτιδία και τις πρωτεΐνες

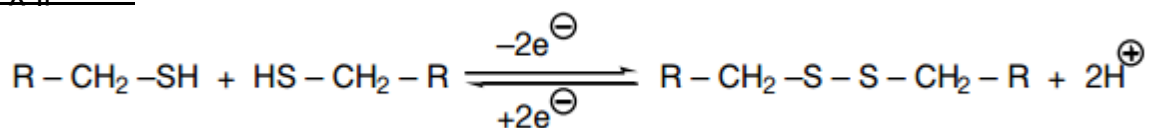
Στα πεπτιδία και τις πρωτεΐνες εκτός από τους δεσμούς Η εμφανίζονται και άλλου είδους δεσμοί όπως οι δισουλφιδικοί δεσμοί, οι ιοντικοί δεσμοί και οι υδρόφοβοι δεσμοί, οι οποίοι αν και δευτερεύοντες είναι εξ' ίσου σημαντικοί με τους δεσμούς Η στην σταθεροποίηση των ανωτέρων δομών (Σχήμα 7.7).



Σχήμα 7.7: Σχηματισμός δεσμών διαφόρων ειδών μεταξύ των πλευρικών ομάδων μιας ή δύο πεπτιδικών αλυσίδων.

Οι δεσμοί αυτοί δημιουργούνται μεταξύ των πλευρικών ομάδων των αμινοξέων μιας πεπτιδικής αλυσίδας με τις πλευρικές ομάδες μιας δεύτερης πεπτιδικής αλυσίδας ή και της ίδιας αλυσίδας που έχει αναδιπλωθεί με στροφή. Με τους δεσμούς αυτούς σταθεροποιούνται κυρίως οι υπερδευτεροταγείς δομές δηλ. οι 3ο, 4ο και 5ο ταγείς δομές και ιδιαίτερα οι 3ο ταγείς δομές.

Ο **δισουλφιδικός δεσμός** συμβολίζεται με $-S-S-$ και είναι κανονικός ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ δύο ατόμων θείου ο οποίος σχηματίζεται μεταξύ δύο σουλφυδρυλικών ομάδων, SH, κυστεϊνών με αφυδρογόνωση σύμφωνα με το Σχήμα 7.8:



Σχήμα 7.8: Σχηματισμός δισουλφιδικού δεσμού

Η αντίδραση είναι αντιστρεπτή και θεωρείται αντίδραση οξειδοαναγωγής. Δεσμοί τέτοιου είδους εμφανίζονται στις κερατίνες, στις τρίχες, στην ινσουλίνη κ.ά.

Οι **ιοντικοί δεσμοί** δημιουργούνται μεταξύ των ανιόντων καρβοξυλίου του ασπαραγινικού ή γλουταμινικού οξέος και των κατιόντων αμινομάδας της λυσίνης ή της αργινίνης και λιγότερο της ιστιδίνης.

Οι **υδρόφοβοι δεσμοί** δημιουργούνται με το πλησίασμα δύο πλευρικών ομάδων που αποτελούνται μόνο από υδρογονάνθρακες όπως αυτές της βαλίνης ή της λευκίνης και της ισολευκίνης ή της φαινυλαλανίνης. Οι δεσμοί αυτοί είναι ασθενείς και είναι ίδιοι με αυτούς που συγκρατούν τα μόρια ενός κρυστάλλου.

Επειδή οι ανθρακικές αλυσίδες είναι υδρόφοβες τα μόρια του νερού που τυχόν πλησιάζουν τους υδρόφοβους δεσμούς απομακρύνονται από την περιοχή τους. Οι υδρόφοβοι δεσμοί δρουν κυρίως στο εσωτερικό των πρωτεϊνών οι οποίες συνήθως διατάσσονται με τις υδρόφοβες ομάδες προς τα μέσα και τις υδρόφιλες προς τα έξω. Οι εξωτερικές υδρόφιλες ομάδες συνήθως ενυδατώνονται και το όλο μόριο εμφανίζεται μεγαλύτερο. Ο κανόνας αυτός δεν ισχύει για τις πρωτεΐνες των βιολογικών μεμβρανών στις οποίες οι υδρόφοβες ομάδες είναι διατεταγμένες προς τα έξω για να μπορούν να συνενώνονται με υδρόφοβους δεσμούς με τα λιπίδια της μεμβράνης και έτσι να συγκρατούνται.

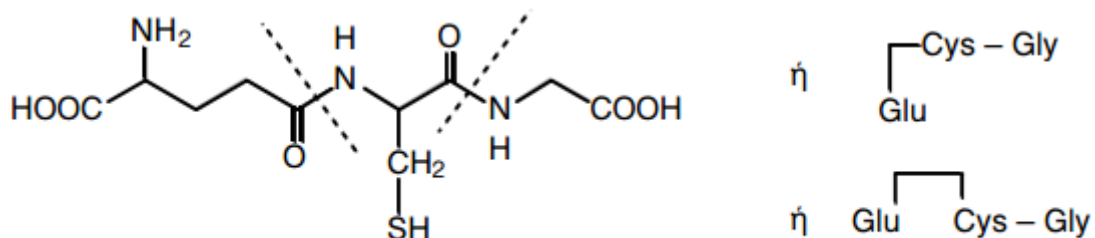
7.4. Διάφορα μέλη πεπτιδίων

Στην φύση υπάρχουν πολυάριθμα ολιγοπεπτίδια και πολυπεπτίδια πολλά από τα οποία έχουν βασικές φυσιολογικές λειτουργίες ως ορμόνες, ιστικές ορμόνες, διάμεσες ουσίες κ.ά.

Μερικά από τα πιο γνωστά φυσικά πεπτίδια είναι η γλουταθειόνη και η ινσουλίνη.

1ον) Η γλουταθειόνη

Η γλουταθειόνη είναι ένα τριπεπτίδιο στο οποίο τα δύο πρώτα αμινοξέα δεν συνδέονται με “κανονικό” πεπτιδικό δεσμό αλλά η σύνδεση γίνεται με την πλευρική γ-καρβοξυλομάδα ενός γλουταμινικού οξέος με την αμινομάδα μιας κυστεΐνης η οποία συνδέεται με κανονικό πεπτιδικό δεσμό με μια γλυκίνη.



γ-Γλουταμυλο-κυστεΐλο-γλυκίνη ή Γλουταθειόνη

Από δύο μόρια γλουταθειόνης προκύπτει διμερής δισουλφιδική μορφή με αφυδρογόνωση και σύνδεση των σουλφυδρικών ομάδων με αντιστρεπτή αντίδραση, γι'αυτό η γλουταθειόνη είναι ένα αντιστρεπτό οξειδοαναγωγικό

βιολογικό σύστημα το οποίο βρίσκει διάφορες φυσιολογικές εφαρμογές όπως π.χ. στον μεταβολισμό των ερυθροκυττάρων και στην ανενεργοποίηση της ινσουλίνης.

2ον) Η ινσουλίνη

Η ινσουλίνη ανήκει στις πεπτιδικές ορμόνες και έχει σαν κύρια φυσιολογική δράση την ρύθμιση (ελάττωση) του επιπέδου της γλυκόζης στο αίμα. Η έλλειψη της είναι μια από τις κύριες αιτίες του σακχαρώδη διαβήτη με κυριαρχούντα συμπτώματα την υπεργλυκαιμία και την γλυκοζουρία.

Η δομή της ινσουλίνης διευκρινίστηκε το 1953 από τον F.Sanger.

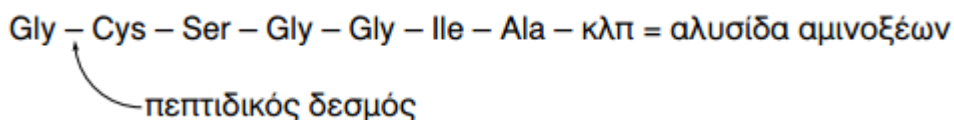
Η ινσουλίνη αποτελείται από δύο πεπτιδικές αλυσίδες, την Α–αλυσίδα με 21 αμινοξέα και την Β–αλυσίδα με 30 αμινοξέα, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με δύο δισουλφιδικούς δεσμούς ενώ άλλη μία δισουλφιδική γέφυρα συνδέει δύο κυστεΐνες της Α–αλυσίδας (Σχήμα 7.3). Ο χρόνος ημιζωής της ινσουλίνης στον οργανισμό είναι 35 min και η ανενεργοποίησή της γίνεται στο ήπαρ σε πρώτη φάση με ενζυμική αναγωγή του δισουλφιδικού δεσμού (διάσπαση) με αναγωγικό μέσο την γλουταθειόνη.

7.5. Δομή των πρωτεϊνών

Οι φυσικές πρωτεΐνες δεν έχουν ευθείες αλυσίδες αμινοξέων αλλά αναδιπλωμένες με διάφορους τρόπους. Ανάλογα με την αλυσίδα αυτή, με τον τρόπο που γίνεται η αναδίπλωση της και ανάλογα με την διαμόρφωση στον χώρο των διαφόρων συγκροτημάτων των πολυπεπτιδίων που συνιστούν την πρωτεΐνη, διακρίνονται πέντε διαφορετικά είδη δομών των πρωτεϊνών.

7.5.1. Η πρωτοταγής δομή των πρωτεϊνών

Η **πρωτοταγής δομή** αναφέρεται στην ακριβή αλληλουχία των αμινοξέων σε μία πρωτεΐνη. Μια τέτοια (υποθετική) αλληλουχία παριστάνεται κατά το Σχήμα 7.9:



Σχήμα 7.9: Πρωτοταγής δομή πεπτιδίου ή πρωτεΐνης

Εάν δύο πρωτεΐνες έχουν έστω και μόνο ένα αμινοξύ διαφορετικό τότε αυτές μπορεί να εμφανίζουν τελείως διαφορετικές ιδιότητες (και να έχουν διαφορετικές ονομασίες)

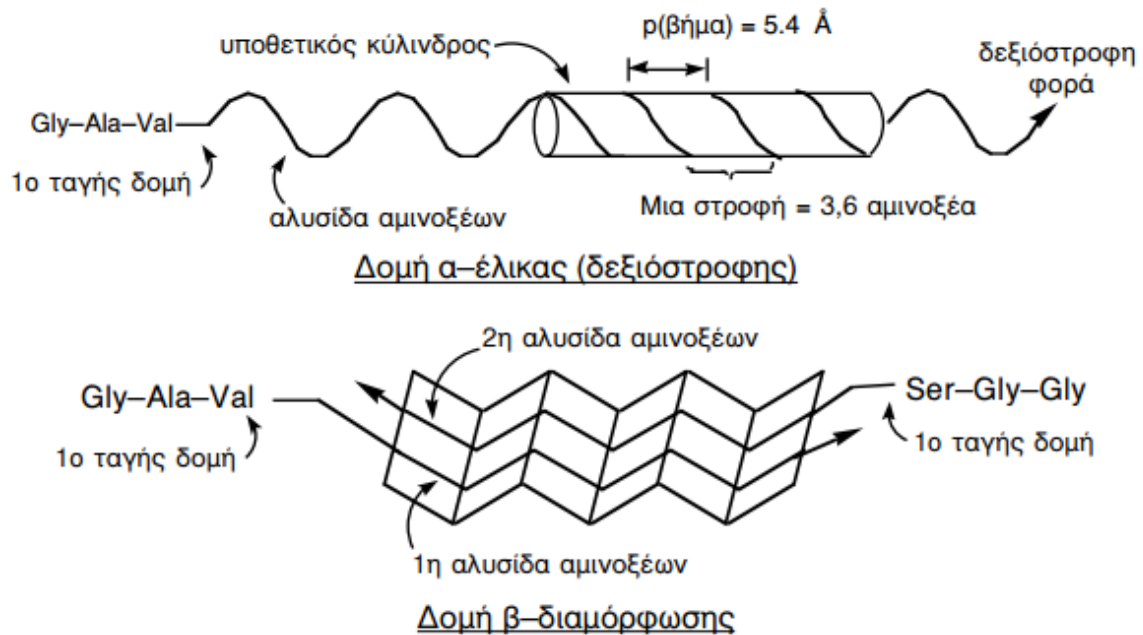
Π.χ. Η αιμοσφαιρίνη Α (HbA) και η αιμοσφαιρίνη S (HbS) είναι πανομοιότυπες αλλά η πρώτη στην 6–θέση της β–αλυσίδας έχει το αμινοξύ Glu ενώ η δεύτερη την Val. Την HbS έχουν τα άτομα με δρεπανοκυτταρική αναιμία.

7.5.2. Η δευτεροταγής δομή των πρωτεϊνών

Η **δευτεροταγής δομή** (Σχήμα 7.10) αναφέρεται στην περιέλιξη ή πτύχωση της αλυσίδας των αμινοξέων. Διακρίνεται σε **α–έλικα** (α–helix) και **β–διαμόρφωση** (β–configuration). Η α–έλικα, δεξιόστροφη ή αριστερόστροφη, είναι

η δομή που προκύπτει εάν η αλυσίδα περιελιχθεί γύρω από έναν υποθετικό κύλινδρο, με βήμα (pitch) συνήθως 5.4 Å που περιλαμβάνει 3,6 αμινοξέα ανά στροφή. Εκτός από την συνήθη α-έλικα με βήμα 5.4 Å υπάρχουν και έλικες με ελαφρώς διαφορετικό βήμα, π.χ. 5 ή 5.1 Å, οι οποίες ονομάζονται **τροποποιημένες α-έλικες**. Η β-διαμόρφωση είναι η δομή που προκύπτει εάν η αλυσίδα τοποθετηθεί στην υποθετική επιφάνεια πτυχωτών φύλλων εν είδη σκαλοπατιών που σχηματίζουν αμβλείες γωνίες.

Ιδιαίτερο τύπο 2ο ταγούς δομής αποτελεί η διαμόρφωση **β-περιέλιξη** (β-spiral) π.χ. στην ελαστίνη (παρ.7.7).



Σχήμα 7.10: Δευτεροταγείς δομές πρωτεϊνών

7.5.3. Η τριτοταγής δομή των πρωτεϊνών

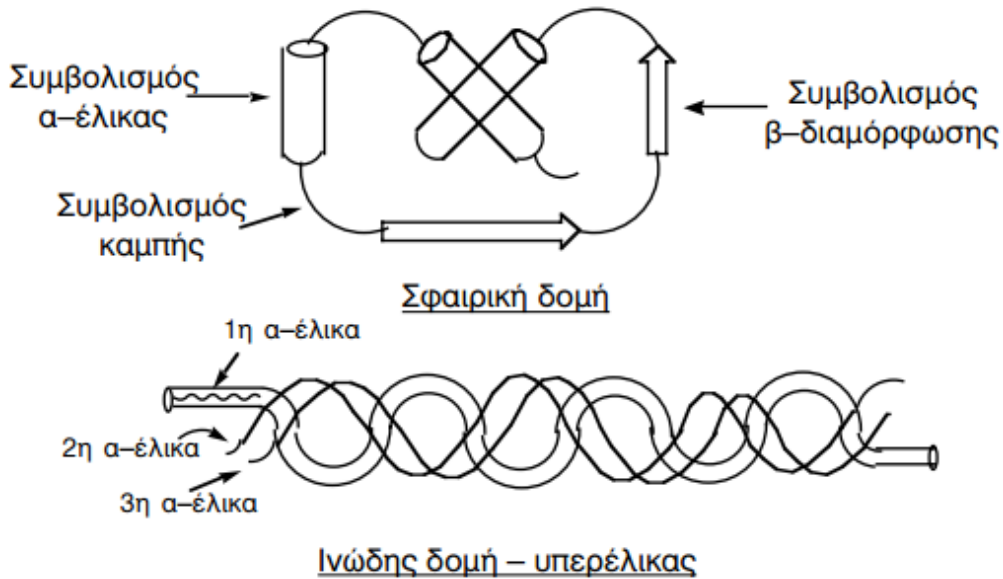
Η **τριτοταγής δομή** (Σχήμα 7.11) περιγράφει την αναδίπλωση της α-έλικας ή / και της β-διαμόρφωσης στον χώρο. Δηλ. η α-έλικα ή/και η β-διαμόρφωση δεν συνιστούν ευθείες αλληλουχίες αλλά αναδιπλώνονται σχηματίζοντας συνήθως διαμορφώσεις περίπου σφαιρικές ή ινώδεις. Στις σφαιρικές διαμορφώσεις οι α-έλικες και οι β-διαμορφώσεις συνδέονται με αλληλουχίες αμινοξέων 1ο ταγούς δομής που ονομάζονται **καμπές** (curves).

Π.χ. 1) Σφαιρική 3ο ταγή δομή έχουν :

- Η μυοσφαιρίνη, με 2ο ταγή δομή μόνο από α-έλικες
- Οι ανοσοσφαιρίνες, με 2ο ταγή δομή μόνο από β-διαμορφώσεις
- Τα ένζυμα κινάσες και αφυδρογονάσες, με 2ο ταγή δομή και με α-έλικες και με β-διαμορφώσεις

2) Ινώδη 3ο ταγή δομή έχουν :

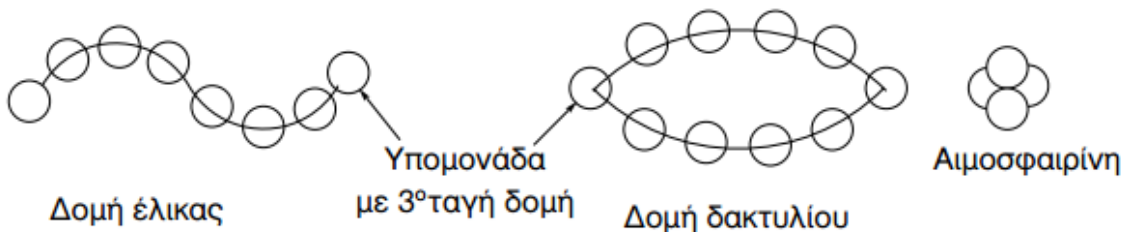
- Το κολλαγόνο και η α-κερατίνη των τριχών, με 2ο ταγή δομή μόνο με α-έλικες
- Η β-κερατίνη της μέταξας, με 2ο ταγή δομή μόνο με β-διαμορφώσεις



Σχήμα 7.11: Τριτοταγείς δομές πρωτεϊνών

7.5.4. Η τεταρτοταγής δομή των πρωτεϊνών

Η **τεταρτοταγής δομή** (Σχήμα 7.12) προκύπτει από την συμπλοκοποίηση δύο ή περισσότερων υπομονάδων (ή πρωτομερών) πρωτεϊνών οι οποίες συνίστανται από όμοιες ή διαφορετικές πολυπεπτιδικές αλυσίδες που διαθέτουν τριτοταγή δομή. Οι υπομονάδες μπορούν να διαταχθούν υπό την μορφή αλυσίδας ή δακτυλίων κλπ. και δεν έχουν αυτόνομη λειτουργία αλλά λειτουργούν σαν σύνολο, σαν εννιαία μονάδα.



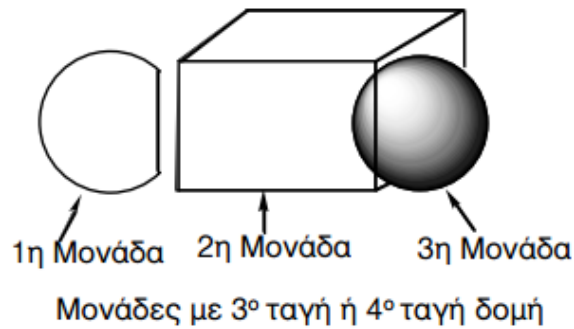
Σχήμα 7.12: Τεταρτοταγής δομή πρωτεϊνών

Π.χ. Η αιμοσφαιρίνη αίματος με 4 υπομονάδες σε σφαιρική διάταξη, με σφαιρική 3ο ταγή δομή και με 2ο ταγή δομή μόνο με α-έλικες

7.5.5. Η πεμπτοταγής δομή των πρωτεϊνών

Η **πεμπτοταγής δομή** (Σχήμα 7.13) αναφέρεται στο υψηλότερο επίπεδο οργάνωσης των πρωτεϊνών και προκύπτει από την σύνδεση μονάδων πρωτεϊνών, που διαθέτουν τεταρτοταγή ή τριτοταγή δομή, μεταξύ τους, αλλά η κάθε μονάδα διατηρεί την εξειδικευμένη δραστηριότητά της (σε αντίθεση με τις υπομονάδες της τεταρτοταγούς δομής). Την δομή αυτή έχουν συνήθως τα πολυενζυμικά συστήματα.

Π.χ. Το πολυενζυμικό σύστημα της πυροσταφυλικής αφυδρογονάσης (βλ. παρ.7.10.1).



Σχήμα 7.13: Πεμπτοταγής δομή πρωτεϊνών

Οι φυσικές πρωτεΐνες που συμμετέχουν σε βιολογικές λειτουργίες εμφανίζονται με 3ο ταγή ή 4ο ταγή ή 5ο ταγή δομή, και κάθε πρωτεΐνη από αυτές έχει και μία συγκεκριμένη 1ο ταγή και 2ο ταγή δομή. Εάν εμφανίζεται με 4ο ταγή δομή τότε θα έχει και συγκεκριμένη 3ο ταγή δομή και εάν εμφανίζεται με 5ο ταγή δομή τότε θα έχει και συγκεκριμένη 4ο ταγή ή και 3ο ταγή δομή.

7.6. Ταξινόμηση των πρωτεϊνών. Ένζυμα

Η ταξινόμηση των πρωτεϊνών σε κατηγορίες, που κάθε κατηγορία να περιλαμβάνει μέλη που να μη μπορούν να καταταχθούν και σε άλλη κατηγορία, δεν μπορεί να γίνει λόγω της επικάλυψης ιδιοτήτων, σύστασης, δομής των χαρακτηριστικών του βιολογικού ρόλου, MB κ.ά. που παρουσιάζουν οι φυσικές πρωτεΐνες. Για τον λόγο αυτό οι πρωτεΐνες κατατάσσονται σε διάφορες κατηγορίες όπου τα μέλη μιας κατηγορίας μπορεί να καταταχθούν και σε κάποια άλλη κατηγορία. Οι βασικές κατηγορίες είναι τέσσερις και διακρίνονται σε υποκατηγορίες και ομάδες οι οποίες αναφέρονται περιληπτικά στον Πίνακα 7.1.

7.6.1. Ομάδες και πρωτεΐνες της Κατηγορίας I

Στην Κατηγορία I γίνεται διάκριση των πρωτεϊνών με κριτήριο την φύση των προϊόντων υδρόλυσης σε απλές και σύνθετες πρωτεΐνες.

Οι απλές πρωτεΐνες μετά από υδρόλυση δίνουν μόνον αμινοξέα.

Π.χ. Η **φιβροΐνη** της μέταξας και η **κερατίνη** η πρωτεΐνη στο έριο, στα νύχια, στις τρίχες και στα κέρατα, στα φτερά κλπ.

Στις σύνθετες ή συζευγμένες πρωτεΐνες (πρωτεΐδια). Το πρωτεϊνικό τους τμήμα, η απο-πρωτεΐνη, είναι ενωμένο με ένα μη πρωτεϊνικό μόριο, την προσθετική ομάδα.

Π.χ. **Σύνθετη** πρωτεΐνη = απο-πρωτεΐνη + προσθετική ομάδα.

Ανάλογα με την φύση της προσθετικής ομάδας διακρίνονται σε έξι ομάδες:

Στην Ομάδα 1, τις νουκλεοπρωτεΐνες: η πρωτεΐνη είναι συνδεδεμένη με νουκλεϊκό οξύ.

Π.χ. Στους πυρήνες των ζωικών και των φυτικών κυττάρων

Στην Ομάδα 2, τις φωσφοπρωτεΐνες: η πρωτεΐνη είναι συνδεδεμένη με μόρια H_3PO_4 τα οποία είναι εστεροποιημένα με μερικά από τα αμινοξέα των πρωτεϊνών.

Π.χ. Οι **καζεΐνες** του γάλατος

Στην Ομάδα 3, τις γλυκοπρωτεΐνες: η πρωτεΐνη είναι συνδεδεμένη με σάκχαρο ή με αμινοπαράγωγο σακχάρου.

Π.χ. Οι **βλεννοπρωτεΐνες** ή μυκοπρωτεΐνες της βλέννας που με την υδρόλυση παρέχουν και ουρονικά οξέα.

Πίνακας 7.1: Ταξινόμηση των πρωτεϊνών

Κατηγορία I: Διάκριση ανάλογα με την φύση των προϊόντων υδρόλυσης σε:

Iα: Απλές πρωτεΐνες

Iβ: Σύνθετες πρωτεΐνες, οποίες διακρίνονται σε :

Ομάδα 1: Νουκλεοπρωτεΐνες = πρωτεΐνη + νουκλεϊκά οξέα

Ομάδα 2: Φωσφοπρωτεΐνες = πρωτεΐνη + H_3PO_4 (εστεροποιημένο)

Ομάδα 3: Γλυκοπρωτεΐνες = πρωτεΐνη + σάκχαρο ή αμινοπαραγωγό

Ομάδα 4: Χρωμοπρωτεΐνες = πρωτεΐνη + χρωστική ουσία

Ομάδα 5: Λιποπρωτεΐνες = πρωτεΐνη + λιποειδές

Κατηγορία II: Διάκριση ανάλογα με την διαλυτότητά τους σε:

Ομάδα 1: Πρωταμίνες

Ομάδα 2: Ιστόνες

Ομάδα 3: Αλβουμίνες ή λευκωματίνες

Ομάδα 4: Γλοβουλίνες ή σφαιρίνες

Ομάδα 5: Γλουτενοπρωτεΐνες (προλαμίνες και γλουτελίνες)

Ομάδα 6: Σκληροπρωτεΐνες ή ινώδεις στηρικτικές πρωτεΐνες

Κατηγορία III : Διάκριση ανάλογα με την δομή και τις χημικές ιδιότητες σε:

IIIα: Σκληροπρωτεΐνες

IIIβ: Γλοβουλίνες

IIIγ: Πρωτεΐδες = πρωτεΐνη + προσθετική ομάδα.

Η κατηγορία διακρίνεται σε:

Ομάδες 1 – 5 όπως στην Κατηγορία Iβ.

Κατηγορία IV: Διάκριση ανάλογα με τον βιολογικό τους ρόλο σε:

IVα: Δομικές πρωτεΐνες

IVβ: Λειτουργικές πρωτεΐνες, οι οποίες διακρίνονται σε:

Ομάδα 1: Καταλυτικές πρωτεΐνες

Ομάδα 2: Πρωτεΐνες των συσταλτικών συστημάτων

Ομάδα 3: Ρυθμιστικές πρωτεΐνες

Ομάδα 4: Μεταφέρουσες πρωτεΐνες

Ομάδα 5: Αμυντικές πρωτεΐνες

Ομάδα 6: Αποθηκευτικές πρωτεΐνες

Στην Ομάδα 4, τις χρωμοπρωτεΐνες: η πρωτεΐνη είναι συνδεδεμένη με χρωστικές ουσίες.

Π.χ. Η **αιμοσφαιρίνη** (ή αιμογλομίνη, Hb) των ερυθρών αιμοσφαιρίων των σπονδυλωτών και η **αιμοκυανίνη** των κεφαλόποδων.

αιμοσφαιρίνη = πρωτεΐνη + αίμη (ερυθρή, με Fe)

αιμοκυανίνη = πρωτεΐνη + χρωστική (κυανή με Cu).

Στην Ομάδα 5, τις λιποπρωτεΐνες: η πρωτεΐνη είναι συνδεδεμένη με λιποειδή. Στην φύση τα λιποειδή απαιτούνται συνήθως σαν λιποπρωτεΐνες.

Π.χ. Οι λιποπρωτεΐνες HDL, LDL, VLDL και χυλομικρά του πλάσματος του αίματος.

Στην Ομάδα 6, τις μεταλλοπρωτεΐνες: η πρωτεΐνη είναι συμπλοκοποιημένη με ιόν μετάλλου. Ο Fe και ο Cu κυκλοφορούν στο αίμα σαν μεταλλοπρωτεΐνες.

Π.χ. Η σιδηροπρωτεΐνη **τρανσφερίνη** είναι, 1-σφαιρίνη που περιέχει Fe^{3+} και η πρωτεΐνη **καλδομουλίνη** σχηματίζει σύμπλοκο με Ca^{2+} .

7.6.2. Ομάδες και πρωτεΐνες της Κατηγορίας II

Στην κατηγορία II γίνεται διάκριση των πρωτεϊνών με κριτήριο την διαλυτότητά τους, σε έξι ομάδες.

Στην Ομάδα 1, τις πρωταμίνες: (MB 4000 – 8000), περιέχουν πολύ % N και δεν περιέχουν S. Δεν θρομβώνονται με την θέρμανση.

Στην Ομάδα 2, τις ιστόνες: (MB 8000 – 26000). Διαλύονται σε αραιά αλκάλια, αλλά καταβυθίζονται με αμμωνία.

Στην Ομάδα 3, τις αλβουμίνες: ή λευκωματίνες, περιέχουν πολύ % S. Θρομβώνονται με θέρμανση ή με αλκοόλη 70 – 95%.

Π.χ. Οι **λευκωματίνες** είναι οι πρωτεΐνες (το ασπράδι) του αυγού, οι **γαλακτοαλβουμίνες** του γάλατος, οι **οροαλβουμίνες** του ορού, οι **λευκωσίνες** των δημητριακών, κλπ.

Στην Ομάδα 4, τις γλοβουλίνες: ή σφαιρίνες, οι περισσότερες είναι διαλυτές στο νερό αλλά θρομβώνονται με αλκοόλη 70 – 95%. Βρίσκονται στο αίμα και αποτελούνται από πολλά κλάσματα διαφορετικού MB. Σχετίζονται με τις περισσότερες βιολογικές λειτουργίες.

Π.χ. Οι **ανοσοσφαιρίνες** είναι τα αντισώματα που κατοπολεμούν τα αντιγόνα που προσβάλουν τον οργανισμό, το **ινωδογόνο** που συμμετέχει στην επούλωση των τραυμάτων και η **ακτίνη G** που συνιστά τα σφαιρικά τμήματα της κύριας πρωτεΐνης των μυών της **μυοσίνης**.

Στην Ομάδα 5, τις γλουτενοπρωτεΐνες: διακρίνονται σε προλαμίνες και γλουτελίνες. Οι περισσότερες είναι αδιάλυτες στο νερό. Οι προλαμίνες διαλύονται σε 50 – 95% αλκοόλη αλλά είναι αδιάλυτες σε απόλυτη αλκοόλη και σε δματά αλάτων. Οι γλουτελίνες είναι αδιάλυτες στην αλκοόλη και σε δματά της καθώς και σε δματά αλάτων αλλά διαλύονται σε αραιά οξέα και βάσεις.

Π.χ. **Προλαμίνες**: η **γλιαδίνη** του σίτου, η **χορδεΐνη** του κριθαριού, η **ζεΐνη** του αραβοσίτου, η **αβενίνη** της βρώμης κ.ά.

Γλουτελίνες: Η **γλουτενίνη** του σίτου ή γλουτενοκαζεΐνη κ.ά. Η **γλουτένη** είναι μίγμα γλιαδίνης και γλουτενίνης και προκύπτει από μάλαξη του αλεύρου με νερό.

Γενικά οι γλουτενοπρωτεΐνες είναι οι κυριότερες πρωτεΐνες των δημητριακών. Οι προλίνες περιέχουν ελάχιστη λυσίνη, αργινίνη και ιστιδίνη και δεν έχουν βιολογική αξία, ενώ οι γλουτελίνες περιέχουν αρκετή λυσίνη γι' αυτό θεωρούνται αξιόλογης βιολογικής αξίας.

Στην Ομάδα 6, τις σκληροπρωτεΐνες : είναι αδιάλυτες στο νερό και σε όλους τους διαλύτες. Σχηματίζουν ινώδη συγκροτήματα και αποτελούν δομικά, στηρικτικά και προστατευτικά μέσα.

Π.χ. Το **κολλαγόνο** που αποτελεί το πλέγμα στήριξης μυών, οστών, οργάνων κλπ των ζωικών οργανισμών, η **σπογγίνη** στους σπόγγους, η **ελαστίνη** στα τοιχώματα των αιμοφόρων αγγείων, η **φιβροΐνη**, η **κερατίνη** κ.ά.

7.6.3. Ομάδες και πρωτεΐνες της Κατηγορίας III

Οι σκληροπρωτεΐνες και οι γλοβουλίνες περιγράφηκαν στην προηγούμενη Κατηγορία II και οι πρωταμίνες αντιστοιχούν στις σύνθετες πρωτεΐνες της Κατηγορίας I.

7.6.4. Ομάδες και πρωτεΐνες της Κατηγορίας IV

Στην κατηγορία αυτή γίνεται διάκριση των πρωτεϊνών με κριτήριο τον βιολογικό τους ρόλο σε δομικές και λειτουργικές πρωτεΐνες.

Οι δομικές πρωτεΐνες έχουν σαν κύριο ρόλο την στήριξη της υφής, της δομής και της σταθερότητας των διαφόρων ιστών και οργάνων των οργανισμών.

Π.χ. **κολλαγόνο, κερατίνες** κ.ά.

Οι λειτουργικές πρωτεΐνες συμμετέχουν στις διάφορες λειτουργίες των οργανισμών με το να αναγνωρίζουν και να δεσμεύουν εκλεκτικά διάφορα μόρια ή ιόντα, τα οποία στην προκειμένη περίπτωση αποτελούν υποκατάστατες ή προσθήματα και καλούνται ligands. Ανάλογα με το λειτουργικό αποτέλεσμα που προκύπτει από την δέσμευση ή / και αποδέσμευση των ligands οι λειτουργικές πρωτεΐνες διακρίνονται σε έξι Ομάδες.

Στην Ομάδα 1, τις καταλυτικές πρωτεΐνες, κατατάσσονται τα **ένζυμα** (Βλ. παρ. 7.10).

Στην Ομάδα 2, τις πρωτεΐνες των συσταλτικών συστημάτων, κατατάσσονται οι “συσταλτικές” πρωτεΐνες που με την δέσμευση και αποδέσμευση των ligands μπορούν και παράγουν μηχανικό έργο.

Π.χ. Συστολή και διαστολή όπως η πρωτεΐνη **μυοσίνη** των μυών.

Στην Ομάδα 3, τις ρυθμιστικές πρωτεΐνες, κατατάσσονται οι πρωτεΐνες οι οποίες με την δέσμευση και αποδέσμευση των ligands μπορούν και διαφοροποιούν την φυσιολογική τους δραστηριότητα.

Π.χ Οι πρωτεϊνικής φύσης **ορμόνες**.

Στην Ομάδα 4, τις μεταφέρουσες πρωτεΐνες, κατατάσσονται οι πρωτεΐνες που μπορούν να δεσμεύουν αμφίδρομα διάφορα ligands, και να τα μεταφέρουν από μια περιοχή σε μια άλλη περιοχή.

Π.χ. Η **αιμοσφαιρίνη** που μεταφέρει το οξυγόνο και οι πρωτεΐνες που μεταφέρουν διάφορες ουσίες διαμέσου των κυταρικών μεμβρανών όπως είναι η **καρνιτίνη** που μεταφέρει το ακυλο–συνένζυμο Α, κ.ά.

Στην Ομάδα 5, τις αμυντικές πρωτεΐνες, κατατάσσονται κυρίως οι **ανοσοπρωτεΐνες** οι οποίες βρίσκονται στο ορό των ανωτέρων ζώων και οι οποίες όταν δεσμεύουν τα ligands τα αδρανοποιούν. Εδώ κατατάσσεται επίσης και το **ινωδογόνο** που συμμετέχει στην πήξη του αίματος.

Στην Ομάδα 6, τις αποθηκευτικές πρωτεΐνες, κατατάσσονται οι πρωτεΐνες οι οποίες δεσμεύουν, συνήθως αμφίδρομα, διάφορα ligands με σκοπό την αποθήκευσή τους για να τα αποδώσουν όταν τα χρειάζεται ο οργανισμός.

Π.χ. Η **καζεΐνη** του γάλατος που αποθηκεύει ασβέστιο και φώσφορο, η **φερριτίνη** που αποθηκεύει σίδηρο, κ.ά. Επίσης, η **γλιαδίνη** των δημητριακών μπορεί να αναφερθεί σ' αυτή την Ομάδα επειδή θεωρείται αποθήκη αμινοξέων, έστω και χωρίς ειδικούς ligands.

7.7. Διάφορα σημαίνοντα μέλη πρωτεϊνών

Μερικά από τα πλέον ενδιαφέροντα πρωτεϊνικά συγκροτήματα είναι τα ακόλουθα:

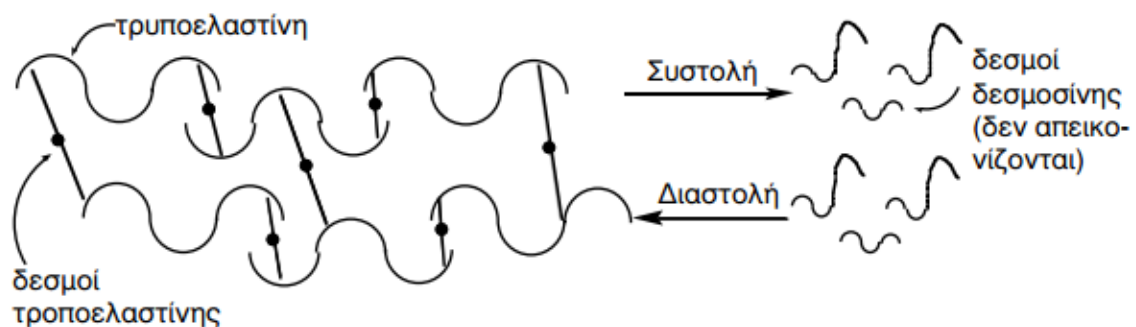
1ον) Κολλαγόνο (παραπομπή)

Εξετάζεται στο Κεφ. 24ο, παρ.24.7.

2ον) Ελαστίνη

Απαντάται στα ελαστικά μορφώματα των σπονδυλωτών στα οποία προσδίδει και την χαρακτηριστική τους ελαστικότητα. Π.χ. στα τοιχώματα των μεγάλων αιμοφόρων αγγείων, στους πνεύμονες, στους διάφορους συνδέσμους κ.ά.

Η 1ο ταγής δομή της συνίσταται από 800 αμινοξέα και μοιάζει με την δομή του κολλαγόνου αλλά με περισσότερη Gly και λιγότερη Pro και χωρίς καθόλου HyPro. Η 2ο ταγής δομή σχηματίζεται σαν β-περιέλιξη (β-spiral) από ελικοειδείς αλυσίδες **τροποελαστίνης** οι οποίες μπορούν να συνδέονται μεταξύ τους υπό σχηματισμό ενός ειδικού δεσμού, του μορίου της **δεσμοσίνης**, που συναντάται μόνο στην ελαστίνη. Οι δεσμοί αυτοί επιτρέπουν την συστολή και την διαστολή του β-περιέλιξης και προσδίδουν τις ελαστικές ιδιότητες της ελαστίνης. (Σχήμα 7.14).



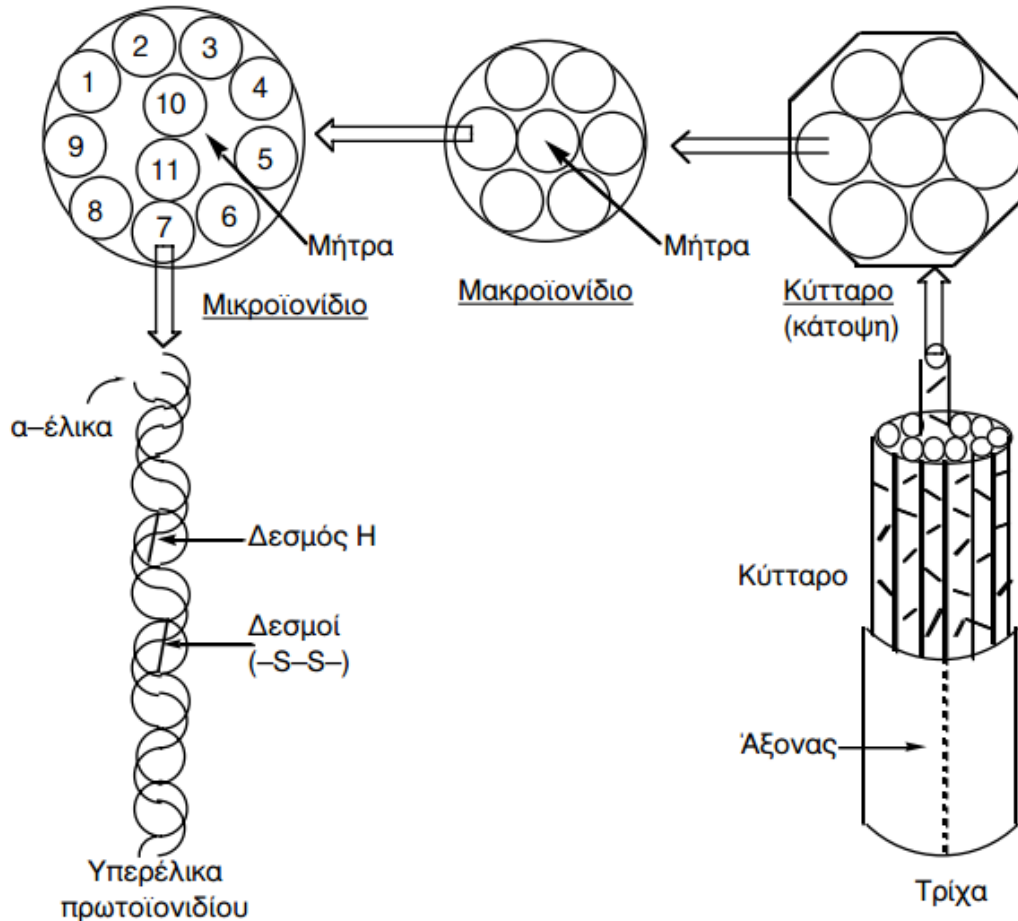
Σχήμα 7.14: Σχηματική παράσταση της ελαστικότητας της ελαστίνης

3ον) Κερατίνες

Απαντώνται κυρίως στο τρίχωμα, στα νύχια, στις οπλές, τις δαγκάνες, στα κέρατα και στα ράμφη των οποίων αποτελούν το κύριο συστατικό καθώς επίσης και στα λέπια, στην επιδερμίδα, στα επιθηλιακά κύτταρα κ.ά.

Η 1ο ταγής δομή τους δεν παρουσιάζει ιδιαιτερότητες. Η 2ο ταγής δομή μπορεί να έχει την δομή είτε τροποποιημένης α-έλικας (με βήμα 5.1 Å) είτε την

δομή της β-διαμόρφωσης οπότε ανάλογα ονομάζονται σαν α-κερατίνη και β-κερατίνη αντίστοιχα. Τρεις α-έλικες σχηματίζουν μια αριστερόστροφη υπερέλικα, που ονομάζεται **πρωτοϊνίδιο**. Οι α-έλικες σταθεροποιούνται μεταξύ τους κυρίως με δισουλφιδικούς δεσμούς (-S-S). Έντεκα μικροϊνίδια σχηματίζουν ένα **μακροϊνίδιο** με εννέα μικροϊνίδια κυκλικά διατεταγμένα και δύο στο εσωτερικό της διάταξης (Σχήμα 7.15). Πολλά μακροϊνίδια μαζί πληρούν τον χώρο του κυττάρου της τρίχας.



Σχήμα 7.15: Σχηματική διαμόρφωση της δομής της τρίχας

Στις τρίχες οι α-έλικες είναι παράλληλες με τον άξονά της ενώ στα νύχια στα κέρατα κλπ είναι κάθετες. Οι διατάξεις αυτές δίνουν στην τρίχα ευκαμπτότητα ενώ στα νύχια κλπ δίνουν σκληρότητα. Με θέρμανση οι τρίχες μπορούν να επιμηκυνθούν γιατί σπάνε μερικώς οι δεσμοί Η και οι δισουλφιδικοί δεσμοί και η δομή της α-έλικας μετατρέπεται σε δομή β-διαμόρφωσης.

Η **φιβροΐνη** είναι η πρωτεΐνη της μέταξας με δομή β-κερατίνης χωρίς δισουλφιδικούς δεσμούς και με 1ο ταγή δομή κυρίως Gly και Ala. Η β-διαμόρφωση κάνει το υλικό δύσκαμπτο χωρίς ελαστικότητα αλλά με αντίσταση στις παραμορφώσεις γι' αυτό και τα μεταξωτά υφάσματα δεν τσαλακώνουν εύκολα. Στο μόριο των κερατινών οι υδρόφιλες ομάδες των αμινοξέων είναι διατεταγμένες στο εσωτερικό ενώ οι υδρόφοβες στο εξωτερικό γι' αυτό και οι κερατίνες δεν διαλύονται στο νερό.

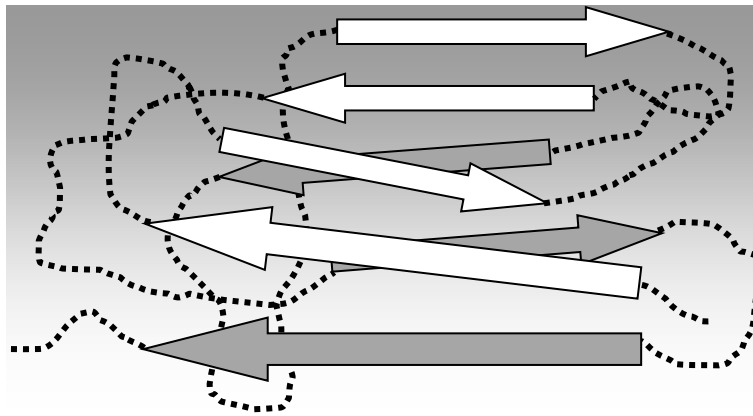
Οι κερατίνες ταξινομούνται στις απλές πρωτεΐνες, στις σκληροπρωτεΐνες και στις δομικές πρωτεΐνες. Εμφανίζουν ινώδη ζοταγή δομή υπερέλικας και έχουν μοναδικές 2ο ταγείς δομές είτε τροποποιημένης α-αλυσίδας, π.χ. η α-κερατίνη, είτε β-διαμόρφωσης, π.χ. η β-κερατίνες (φιβροΐνη).

4ον) Διάφορα ένζυμα (παραπομπές)

Εξετάζονται στην παρ. 7.10

5ον) Ανοσοσφαιρίνες

Οι ανοσοσφαιρίνες ταξινομούνται στις γλοβουλίνες και στις αμυντικές πρωτεΐνες και επειδή περιέχουν και υδατάνθρακες σε 3 – 10% της συνολικής μάζας των αλυσίδων Η μπορούν να χαρακτηρισθούν και σαν γλυκοπρωτεΐνες. Έχουν χαρακτηριστική 3ο ταγή δομή με τα domains να εμφανίζουν ιδιαίτερη 2ο ταγή δομή με β-διαμορφώσεις συνδεόμενες με μακρούς καμπές (Σχήμα 7.16).



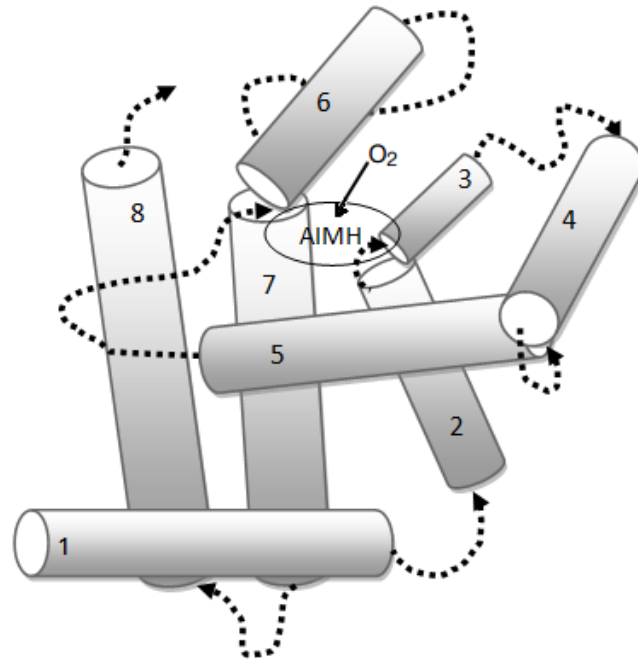
Σχήμα 7.16: Σχηματική παράσταση της δομής των ανοσοσφαιρίων

Όταν ένας οργανισμός προσβάλλεται από διάφορους εισβολείς, π.χ. αλλεργιογόνα, βακτήρια κ.ά., οι οποίοι καλούνται **αντιγόνα**, τότε αυτά εξουδετερώνονται από τα **αντισώματα** που διαθέτει ο οργανισμός. Οι ανοσοσφαιρίνες είναι οι πρωτεΐνες των αντισωμάτων και διαθέτουν εξειδικευμένα σημεία στα οποία δεσμεύονται και εξουδετερώνονται οι εισβολείς.

6ον) Μυοσφαιρίνη

Η πρωτεΐνη μυοσφαιρίνη βρίσκεται στους μυς και μεταφέρει το οξυγόνο από το αίμα στα μιτοχόνδρια των κυττάρων όπου χρησιμοποιείται στην αναπνευστική αλυσίδα. Έχει M.B 16700 και η 1ο ταγής δομή της αποτελείται από 153 αμινοξέα διατεταγμένα σε 8 α-έλικες (A, B, C, D, E, F, G και H), συνδεδεμένες με καμπές και οι οποίες συνιστούν την μοναδική 2ο ταγή δομή της (Σχήμα 7.17). Οι α-έλικες είναι διατεταγμένες σε 3ο ταγή δομή περίπου σφαιρική και στο εσωτερικό της είναι συνδεδεμένο ένα μοριο **αίμης** μεταξύ μιας ιστιδίνης (His) των α-αλυσίδων E ή F. Η σύνδεση γίνεται μέσω του σιδήρου της αίμης στον οποίο μπορεί να δεσμεύεται και το οξυγόνο (Σχήμα 7.19).

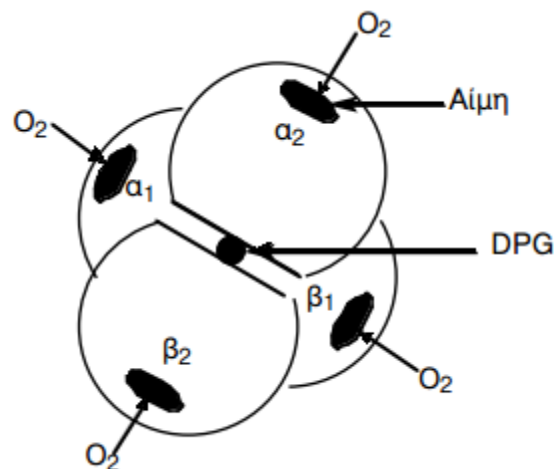
Η μυοσφαιρίνη ανήκει στις σφαιρίνες, στις χρωμοπρωτεΐνες και στις μεταφέρουσες πρωτεΐνες και έχει μοναδική 3ο ταγή περίπου σφαιρική δομή η οποία αποτελείται από 2ο ταγή δομή α-ελίκων.



Σχήμα 7.17: Σχηματική παράσταση μορίου μυοσφαιρίνης.

7ον) Αιμοσφαιρίνη

Η αιμοσφαιρίνη ή αιμογλοβίνη (Hb) είναι πρωτεΐνη των ερυθρών αιμοσφαιρίων του αίματος και μεταφέρει το O_2 από τους πνεύμονες στους ιστούς. Η αιμοσφαιρίνη είναι παράδειγμα πρωτεΐνης με 4ο ταγή δομή περίπου σφαιρική, η οποία συνίσταται από 4 υπομονάδες που η κάθε μία έχει 3ο ταγή δομή περίπου σφαιρική, ανάλογη της μυοσφαιρίνης. Οι υπομονάδες είναι ανά δύο όμοιες μεταξύ τους και συμβολίζονται με τα γράμματα α, α, β και β δηλ. η Hb έχει την δομή $\alpha_2\beta_2$ (Σχήμα 7.18).



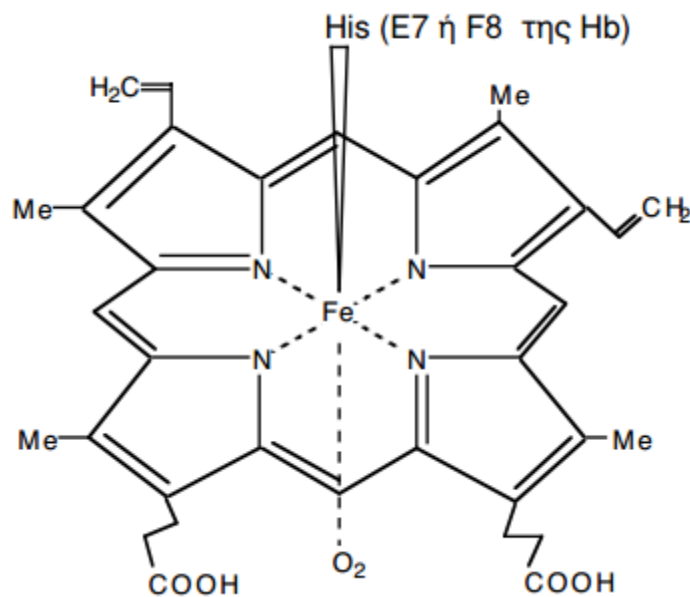
Σχήμα 7.18: Σχηματική παράσταση της 4οταγούς δομής της αιμοσφαιρίνης (Hb)

Οι α-υπομονάδες έχουν 141 αμινοξέα ενώ οι β-υπομονάδες έχουν 146 αμινοξέα στην 1ο ταγή δομή τους. Εκτός από τις β-υπομονάδες συναντώνται και

οι γ-, δ- και ε-υπομονάδες με διαφορές σε μερικά αμινοξέα και έτσι προκύπτουν οι αιμοσφαιρίνες HbA (α₂β₂), HbA₂ (α₂δ₂), HbF (α₂γ₂), η προεμβρυακή α₂ε₂, κ.ά.

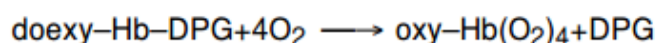
Ο σίδηρος (Fe²⁺) της αίμης στην κάθε υπομονάδα συνδέεται στις θέσεις α His – 87 (E7) ή β His – 92 (F8) και έτσι η αιμοσφαιρίνη μπορεί να δεσμεύσει διαδοχικά και να μεταφέρει 4 μόρια οξυγόνου. (Σχήμα 7.19).

Οι 4 υπομονάδες σχηματίζουν μια εσωτερική κεντρική κοιλότητα στην οποία βρίσκεται ομοιοπολικά συνδεδεμένο ένα μόριο 2, 3-διφωσφο-γλυκερινικού οξέος (DPG). Στις υπομονάδες τα πολικά αμινοξέα είναι διατεταγμένα προς τα έξω εκτός από της His που είναι προς τα μέσα.



Σχήμα 7.19: Μόριο της αίμης. Ο Fe²⁺ συνδέεται με 4 μονάδες συγγενείας με τους 4 πυρρολικούς δακτυλίους και με μια μονάδα συγγενείας με την His (E7 ή F8) μιας υπομονάδος της Hb ενώ η 6η μονάδα συγγενείας διατίθεται για την δέσμευση του O₂ στην oxy-Hb.

Όταν η αιμοσφαιρίνη δεσμεύσει O₂ τότε ονομάζεται οξυ-αιμοσφαιρίνη (oxy-Hb) ενώ πριν την δέσμευση διακρίνεται σαν δεσοξυ-αιμοσφαιρίνη (deoxy-Hb). Το DPG συνδέεται μόνο με την deoxy-Hb και αποδεσμεύεται κατά την αντίδραση της δέσμευσης του οξυγόνου, κατά την αντίδραση :



8ον) Μυοσίνη και άλλες μυϊκές πρωτεΐνες (παραπομπές)

Τα είδη αυτά αναφέρονται στο Κεφ. 23^ο, παρ.23.2.

7.8. Πρωτεογλυκάνες

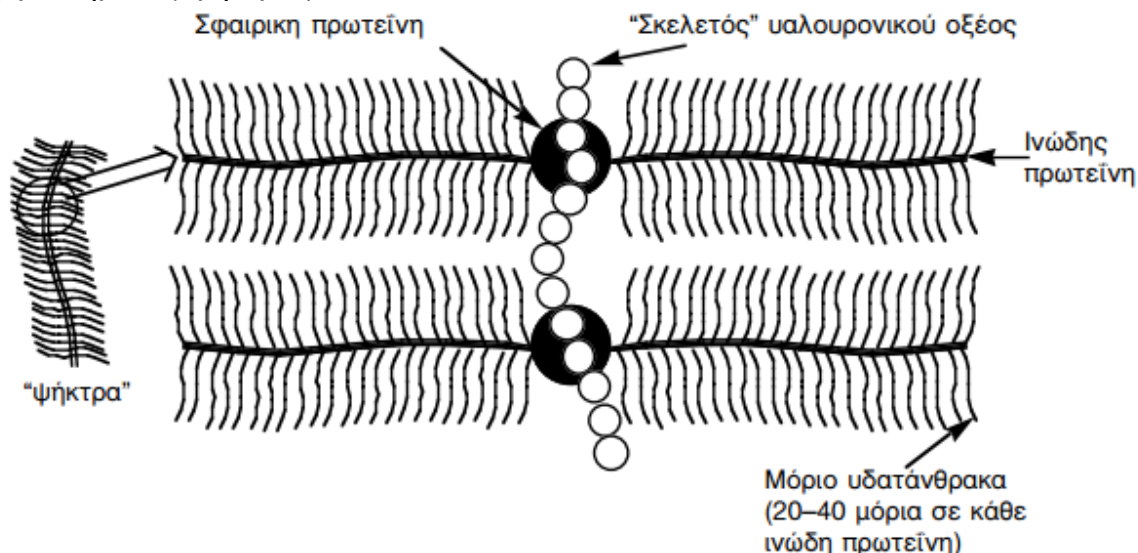
Οι πρωτεογλυκάνες αποτελούν συνδεδεμένα συγκροτήματα πρωτεϊνών και υδατανθράκων που έχουν καθορισμένη διάταξη. Συναντώνται κυρίως στα διάφορα είδη του συνδετικού ιστού με κύρια σάκχαρα τους ετεροπολυσακχαρίτες

θειική χονδροϊνοτίνη, υαλουρονικό οξύ, θειική κερατάνη, θειική δερματάνη, θειική ηπαρίνη και χονδροϊνοτίνη (παρ. 4.13.2) και κύρια πρωτεΐνη το κολλαγόνο των τύπων I, II, III, IV (παρ. 24.7). Η κατανομή των κολλαγόνων και των ετεροπολυσακχαριτών στα διάφορα είδη του συνδετικού ιστού δίνονται στον Πίνακα 7.2.

Πίνακας 7.2: Σύνθεση πρωτεογλυκανών διαφόρων τύπων συνδετικού ιστού

Τύπος ιστού	Πρωτεΐνη	Υδατάνθρακες
1. Οστά	Κολλαγόνο, Τύπος I	Θειική χονδροϊνοτίνη , Υαλουρονικό οξύ, Θειική κερατάνη
2. Πλευρικοί χόνδροι	Κολλαγόνο, Τύπος II	Θειική χονδροϊνοτίνη , Θειική κερατάνη
3. Τένοντες	Κολλαγόνο, Τύπος I	Θειική χονδροϊνοτίνη, Θειική δερματάνη
4. Μεγάλα αιμοφόρα αγγεία	Κολλαγόνο, Τύπος I και III. Ελαστίνη	Θειική χονδροϊνοτίνη , Υαλουρονικό οξύ, Θειική δερματάνη, Θειική ηπαρίνη, ηπαρίνη
5. Αρθρικό υγρό	—	Υαλουρονικό οξύ
6. Δέρμα	Κολλαγόνο, Τύπος I και III. Κερατίνη	Θειική δερματάνη , Υαλουρονικό οξύ
7. Βασική μεμβράνη	Κολλαγόνο, Τύπος IV	Θειική ηπαρίνη
8. Κερατοειδής	Κολλαγόνο, Τύπος I και II	Θειική κερατάνη , Χονδροϊνοτίνη, Θειική χονδροϊνοτίνη

Μία τυπική δομή πρωτεογλυκάνης που συναντάται κυρίως στους χόνδρους φαίνεται στο Σχήμα 7.20 η οποία μοιάζει με βούρτσα καθαρισμού των φιαλών εργαστηρίου (“ψήκτρα”).



Σχήμα 7.20: Τμήμα (Δεξιά) και “Ψήκτρα” (Αριστερά) πρωτεογλυκάνης

7.9. Λιποπρωτεΐνες του αίματος

Οι λιποπρωτεΐνες του αίματος δεν έχουν καθορισμένη σύσταση και συνίστανται από συσσωματώματα πρωτεϊνών οι οποίες περιβάλλουν εγκλείσματα

λιποειδών, κυρίως τριγλυκερίδια, φωσφολιπίδια, χοληστερόλη και εστέρες χοληστερόλης με λιπαρά οξέα. Οι λιποπρωτεΐνες διαχωρίζονται με φυγοκέντρηση σε 5 κύρια κλάσματα τα οποία ανάλογα με την πυκνότητά τους δηλ. την περιεκτικότητά τους σε λιπίδια χαρακτηρίζονται ως χυλομικρά (Chylomicrons), ως πολύ μικρής πυκνότητας λιποπρωτεΐνες (Very Low Density Lipoproteins), **VLDL**, ως ενδιάμεσης πυκνότητας λιποπρωτεΐνες (Intermediate Density Lipoproteins), **IDL**, ως χαμηλής πυκνότητας λιποπρωτεΐνες (Low Density Lipoproteins), **LDL** και ως υψηλής πυκνότητας λιποπρωτεΐνες (High Density Lipoproteins), **HDL**.

Τα χαρακτηριστικά των κύριων κλασμάτων δίνονται στον Πίνακα 7.3.

Πίνακας 7.3: Σύσταση των λιποπρωτεϊνών του αίματος

Σύσταση	Χυλομικρά	VLDL	LDL	HDL
Πυκνότητα (g/mL)	0.94	0.94-1.006	1.006-1.063	1.063-1.21
Πρωτεΐνες	1-2%	8-10%	20-25%	40-55%
Γλυκερίδια	86-95%	45-65%	4-8%	2-7%
Φωσφολιπίδια	2-7%	15-20%	18-24%	26-32%
Εστέρες χοληστερόλης	2-4%	16-22%	45-50%	15-20%
Χοληστερόλη	1-3%	4-8%	6-8%	3-5%

Τα χυλομικρά και οι VLDL με ενζυμική διάσπαση των γλυκεριδίων και των φωσφολιπιδίων (φωσφογλυκεριδίων) που περιέχουν μετατρέπονται σε LDL οι οποίες υπό ορισμένες συνθήκες αποθέτουν εστέρες χοληστερόλης στα τοιχώματα των αιμοφόρων αγγείων και προκαλούν αθηρωμάτωση. Ο περαιτέρω σχηματισμός HDL δεν συμβάλει στην απόθεση της χοληστερόλης στα αγγεία.

7.10. Τα ένζυμα

Τα **ένζυμα** είναι ουσίες πρωτεϊνικής φύσης και είναι οι βιοκαταλύτες των βιοχημικών αντιδράσεων με δυνατότητα αύξησης της ταχύτητας μετατροπής μιας ένωσης (υπόστρωμα) σε μια άλλη (προϊόν) κατά πολλές χιλιάδες φορές το λεπτό. Όλα τα ένζυμα έχουν την χαρακτηριστική κατάληξη **-αση** και μπορεί να συνδέονται με μέταλλα ή με συνένζυμα (οργ. ενώσεις) οπότε ονομάζονται αντίστοιχα ως **μεταλλοένζυμα** ή ως **ολο-ένζυμα**:

Ολο-ένζυμο = απο-ένζυμο (πρωτεϊνικό ένζυμο) + συνένζυμο



Σχήμα 7.21: Αντιδράσεις δέσμευσης και αποδέσμευσης ενζύμου (E) στο υπόστρωμα (S) προς παραγωγή προϊόντος (P).

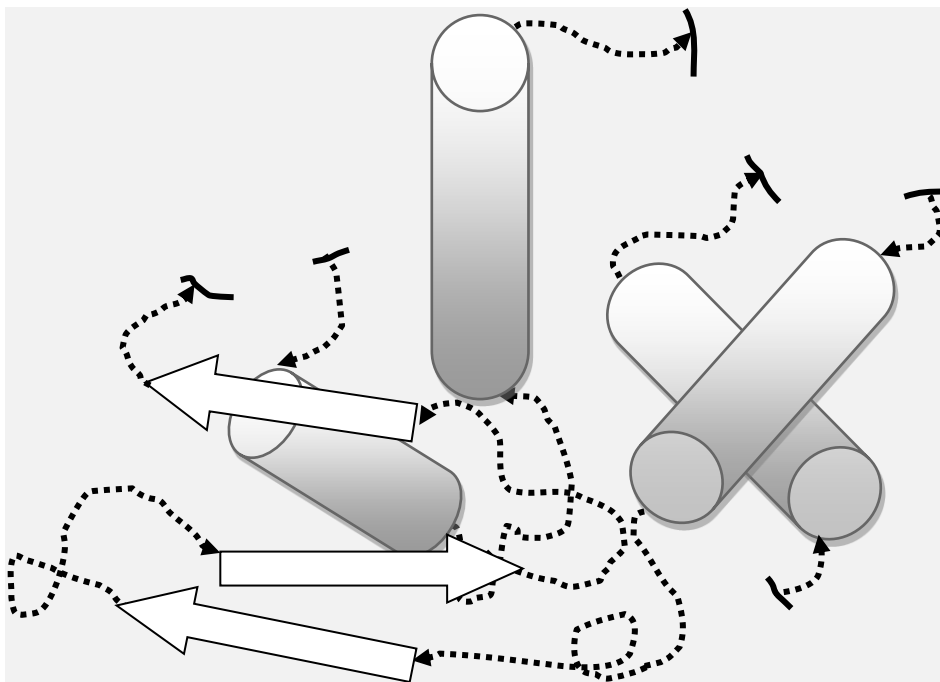
Στην Ομάδα αυτή τα ligands καλούνται υποστρώματα (substrats, S) και μετά την δέσμευσή τους στα ένζυμα (E) υφίστανται χημική τροποποίηση και στην συνέχεια αποδίδονται στον οργανισμό σαν προϊόντα (P) της ενζυμικής αυτής τροποποίησης (αντίδρασης), ενώ τα ένζυμα επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση (Σχήμα 7.21):

7.10.1. Διάφορα είδη ενζύμων

Η **λυσοζύμη** ή **μουραμιδάση** είναι το ένζυμο που υδρολύει την μουρεΐνη, έναν πολυσακχαρίτη που είναι συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων διαφόρων βακτηρίων και έτσι τα καταστρέφει. Έχει 3ο ταγή δομή με συμπαγή διαμόρφωση περίπου ωοειδή με τα μη πολικά αμινοξέα στο εσωτερικό και με τα πολικά αμινοξέα στο εξωτερικό. Αποτελείται από 129 αμινοξέα διατεταγμένα στην 2ο ταγή δομή και σαν α-έλικες και σαν β-διαμορφώσεις οι οποίες συνδέονται με ποικιλία καμπών. (Σχήμα 7.22).

Η **γαλακτική αφυδρογονάση** και η **πυροσταφυλική κινάση** είναι ένζυμα που ανήκουν στις αφυδρογονάσες και στις κινάσεις της κατάταξης των ενζύμων, αντίστοιχα. Έχουν χαρακτηριστικές 3ο ταγείς δομές, περίπου σφαιρικές, οι οποίες περιλαμβάνουν σαν 2ο ταγείς δομές και α-έλικες και β-διαμορφώσεις που συνδέονται με καμπές (Σχήμα 7.22).

Η **πυροσταφυλική αφυδρογονάση** είναι ένα πολυενζυμικό σύστημα με χαρακτηριστική 5ο ταγή δομή, ανάλογη του Σχήματος 7.22, με το οποίο γίνεται η μεταβολική διεργασία της οξειδωτικής αποκαρβοξυλίωσης.



Σχήμα 7.22: Σχηματική διαμόρφωση της δομής της λυσοζύμης (μουραμιδάσης) του αυγού

7.11. Ερωτήσεις επί του 7ου Κεφαλαίου

1. Τι είναι οι πρωτεΐνες και τι τα πεπτίδια και πως σχηματίζονται από τα δομικά τους μόρια; Πως ορίζονται τα ολιγοπεπτίδια και πως τα πολυπεπτίδια;
2. Τι είναι ο πεπτιδικός δεσμός και πως σχηματίζεται;
3. Ποια είναι τα κυριότερα είδη δεσμών Η στις πρωτεΐνες;
4. Ποια η φυσική σημασία του δεσμού Η στις πρωτεΐνες;
5. Ποια είναι η 1ο ταγής δομή των πρωτεϊνών;
6. Πως περιγράφεται η α-έλικα της 2ο ταγούς δομής;
7. Πως περιγράφεται η β-διαμόρφωση της 2ο ταγούς δομής;
8. Πως περιγράφεται η 3ο ταγής δομή και πως η δομή της υπερέλικας;
9. Πως περιγράφεται η 4ο ταγής δομή και πως η 5ο ταγής δομή;
10. Να αναφερθούν παραδείγματα πρωτεϊνών που εμφανίζουν μόνον τις παρακάτω δομές: α) α-έλικας β) β-διαμόρφωσης γ) α-έλικας και β-διαμόρφωσης δ) υπερέλικας.
11. Πως ταξινομούνται οι πρωτεΐνες της Κατηγορίας I; Παραδείγματα.
12. Πως ταξινομούνται οι πρωτεΐνες της Κατηγορίας II; Παραδείγματα.
13. Ποια είναι η φυσική σημασία της ελαστίνης; Τι είναι η δομή της β-περιέλιξης;
14. Τι είναι οι κεράτινες; πως ταξινομούνται και ποια η ανοικοδόμηση της δομής τους;
15. Ποια είναι η σχηματική παράσταση της 3ο ταγούς δομής της λυσοζύμης;
16. Ποιος είναι ο ρόλος της αίμης στο μόριο της αιμοσφαιρίνης;
17. Τι είναι η μυοσίνη; πως ταξινομείται και πως ανοικοδομείται το μόριο της;
18. Τι είναι η γλουτένη; από τι συνίσταται και πως παραλαμβάνεται;
19. Τι είναι τα αντιδραστήρια αποδιάταξης; Που χρησιμοποιούνται;
20. Πως προσδιορίζεται η 1ο ταγής δομή ενός πεπτιδίου;
21. Πως γίνεται η σύνθεση ενός πεπτιδίου με την μέθοδο Merrifield στερεής φάσης; Να γραφούν οι αντιδράσεις.
22. Ποιοι είναι και πως σχηματίζονται οι “δευτερεύοντες” δεσμοί στις πρωτεΐνες (εκτός του δεσμού Η);
23. Να γραφεί η 1ο ταγής δομή, μέχρι το 6ο αμινοξύ, των HbA και HbS.
24. Να δωθεί ο ορισμός, οι ιδιότητες και η ταξινόμηση των ενζύμων.
25. Πως σχεδιάζονται οι δομές: 1) β-διαμόρφωσης, 2) 4ο ταγής, 3) 5ο ταγής;
26. Πως κατατάσσονται οι πρωτεΐνες 1) Αλβουμίνη, 2) Καζεΐνες, 3) Αιμοσφαιρίνες;
27. Ποια είναι η σύνθεση των οστών σε πρωτεογλυκάνες;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8ο

ΓΕΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ

8.1. Γενικά

Οι ιδιότητες των πρωτεϊνών οφείλονται σε μεγάλο μέρος στο αμινοτελικό ή/και στο καρβοξυλικό άκρο τους και για αυτό πολλές ιδιότητές του συμπίπτουν με αυτές των αμινοξέων.

Ένα τυπικό κύτταρο περιέχει περίπου 2500 διαφορετικά είδη πρωτεϊνών και από αυτό φαίνεται η δυσκολία διαχωρισμού και παραλαβής του κάθε είδους πρωτεΐνης.

Η παραλαβή του συνόλου των πρωτεϊνών από τα διάφορα φυσικά προϊόντα δεν μπορεί να γίνει με μία ενιαία μέθοδο (όπως Π.χ. στην περίπτωση των λιποειδών με την εκχύλιση Soxhlet) η οποία να τα αποδίδει αναλλοίωτα στην καθαρή τους μορφή. Αυτό οφείλεται στο ότι η κατανομή και οι ιδιότητες των διαφόρων πρωτεϊνών στα διάφορα φυσικά προϊόντα διαφέρουν πολλές φορές πάρα πολύ μεταξύ τους. Έτσι μια μέθοδος που αποδίδει καλά αποτελέσματα για ένα φυσικό προϊόν (π.χ. εκχύλιση και κρυστάλλωση για την αλβουμίνη του αυγού) δεν μπορεί να εφαρμοστεί με επιτυχία για ένα άλλο φυσικό προϊόν (π.χ. τις αιμοσφαιρίνες του αίματος). Το πρόβλημα γίνεται εντονότερο όταν εκτός από την παραλαβή είναι επιθυμητή και η διατήρηση των ανωτέρων δομών αναλλοίωτων. Γι' αυτό, σχεδόν, για κάθε διαφορετικής προέλευσης φυσικό προϊόν εφαρμόζονται και διαφορετικές τεχνικές απομόνωσης και παραλαβής.

8.2. Παραλαβή και διαχωρισμός

Οι κυριότερες μέθοδοι που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση ή την παραλαβή ή τον καθαρισμό ή και τον διαχωρισμό των πρωτεϊνών από τα διάφορα φυσικά προϊόντα είναι οι ακόλουθες :

1) Με θέρμανση των κολλοειδών διαλυμάτων τους ή με προσθήκη αλάτων βαρέων μετάλλων (π.χ. CuSO_4 , HgCl_2) οπότε οι πρωτεΐνες θρομβώνονται και καθιζάνουν και μετουσιώνονται, δηλ. η ανώτερη δομή τους αποδιατάσσεται και καταστρέφεται και έτσι διαχωρίζονται από τις άλλες τάξεις των θρεπτικών υλών.

2) Μέθοδοι καταβύθισης των πρωτεϊνών από διαλύματά τους με προσθήκη αντιδραστηρίων που μεταβάλουν την διαλυτότητά τους με επίδραση στην διηλεκτρική σταθερά ή την ιονική ισχύ τους, όπως π.χ. ρύθμιση του pH στο ισοηλεκτρικό σημείο με ρυθμιστικά διαλύματα ή αραιά οξέα. Τα οξέα που χρησιμοποιούνται συνήθως για τον σκοπό αυτό είναι το τριχλωροξικό, το φωσφοροβολφραμικό ή το υπερχλωρικό τα οποία σε μέτριες συγκεντρώσεις δίνουν πλήρη αποδιάταξη και καταβύθιση μιας πρωτεΐνης. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούνται στην Βιοχημεία για να σταματούν διάφορες ενζυμικές δράσεις και στην κλινική χημεία για να απομακρύνουν τις πρωτεΐνες από διάφορα βιολογικά υγρά (π.χ. αίμα) προκειμένου να εξετασθούν αυτά για τα άλλα συστατικά τους.

3) Μέθοδοι καταβύθισης με προσθήκη ανόργανων ουδετέρων αλάτων, πχ NaCl (μέθοδος εξαλάτωσης) ή με προσθήκη διαλυτών (αλκοόλης, ακετόνης κ. ά) οι οποίες οδηγούν συνήθως στην αποδιάταξη των πρωτεϊνών αλλά μετά από απομάκρυνση του μέσου που προκάλεσε την καταβύθιση, οι πρωτεΐνες συνήθως επαναδιαλύονται και επαναδιατάσσονται.

4) Μέθοδοι φυγοκέντρωσης και υπερφυγοκέντρωσης οι οποίες διαχωρίζουν τις πρωτεΐνες ανάλογα με το σχετικό MB τους.

5) Μέθοδοι χρωματογραφίας στήλης μοριακής διήθησης ή ιοντοανταλλαγής ή χημικής συγγένειας.

Για τις ιοντοανταλλαγές χρησιμοποιούνται ως υλικά πλήρωσης των στηλών παράγωγα της κυταρίνης, δεξτράνης, αγαρόζης και πολυκρυλαμιδίου (π.χ. Sephadex, Sepharose, Biogel κ.ά) καθώς και διαιθυλαμινο-αιθυλο - (DEAE) υποκατεστημένες ομάδες για ανιοανταλλαγή καθώς και σουλφοαιθυλο-υποκαταστάτες για κατιοανταλλαγή.

Η μοριακή διήθηση αποκλεισμού (exclusion) γίνεται με πηκτές (gel) αγαρόζης, δεξτράνης ή πολυακρυλαμιδίου. Η χρωματογραφία χημικής συγγένειας γίνεται συνήθως σε υπόστρωμα αγαρόζης επί αδρανούς μέσου επάνω στα οποία δεσμεύονται διάφορα ένζυμα από ένα πρωτεϊνικό μίγμα τα οποία εκλύονται μετά εκλεκτικά με διάφορα ρυθμιστικά διαλύματα.

6) Μέθοδοι ηλεκτροφόρησης με τις οποίες διαχωρίζονται ανάλογα με το MB και με το είδος τους. π.χ. ο διαχωρισμός των αιμοσφαιρινών για την εργαστηριακή διάγνωση της μεσογειακής αναιμίας.

7) Μέθοδοι με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) παρασκευαστικού τύπου με τις οποίες διαχωρίζονται διάφορες τάξεις πρωτεϊνών στις επί μέρους υποτάξεις τους. π.χ. ο διαχωρισμός διαφόρων ανοσοσφαιρινών.

Γενικά η επιλογή μιας μεθόδου απομόνωσης μιας πρωτεΐνης εξαρτάται από την φύση της και από την φύση του φυσικού προϊόντος στο οποίο περιέχεται και μπορεί να είναι σχετικά απλή, όπως π.χ. η παραλαβή της αλβουμίνης του ασπράδιου του αυγού μέχρι πολύ πολύπλοκη, όπως π.χ. η παραλαβή ενός συγκεκριμένου είδους ανοσοσφαιρίνης.

8.3. Χημικές αντιδράσεις υδρόλυσης πρωτεϊνών

Με τις αντιδράσεις υδρόλυσης οι πρωτεΐνες διασπώνται στα συστατικά τους αμινοξέα. Η υδρόλυση μπορεί να είναι όξινη, αλκαλική ή ενζυματική αλλά χημικά προτιμάται η όξινη υδρόλυση γιατί δεν προκαλεί ρακεμοποίηση των αμινοξέων και έτσι λαμβάνονται τα αμινοξέα Ι-μορφής που αποτελούν τα φυσικά αμινοξέα.

Η όξινη υδρόλυση γίνεται με δμα HCl σταδιακά για 12, 24, 48 και 72h υπό θέρμανση σε ατμόσφαιρα αζώτου για να αποφευχθεί κατά το δυνατόν η διάσπασή τους. Η παρατεταμένη θέρμανση είναι απαραίτητη για την πλήρη υδρόλυση αλλά η θρυπτοφάνη και τα θειούχα αμινοξέα, που έχουν ήδη αποδεσμευθεί σε μικρότερους χρόνους, διασπώνται κατά την παρατεταμένη θέρμανση γι' αυτό προσδιορίζονται στα υδρολύματα που έχουν ληφθεί στους προηγούμενους χρόνους.

8.4. Χρωστικές αντιδράσεις ανίχνευσης πρωτεϊνών (και αμινοξέων)

Οι πρωτεΐνες δίνουν χαρακτηριστικές αντιδράσεις οι οποίες οφείλονται είτε στην ιδιότητά τους να θρομβώνονται είτε στην ύπαρξη του πεπτιδικού δεσμού, ο οποίος στην φύση εμφανίζεται σχεδόν αποκλειστικά και μόνον στις πρωτεΐνες.

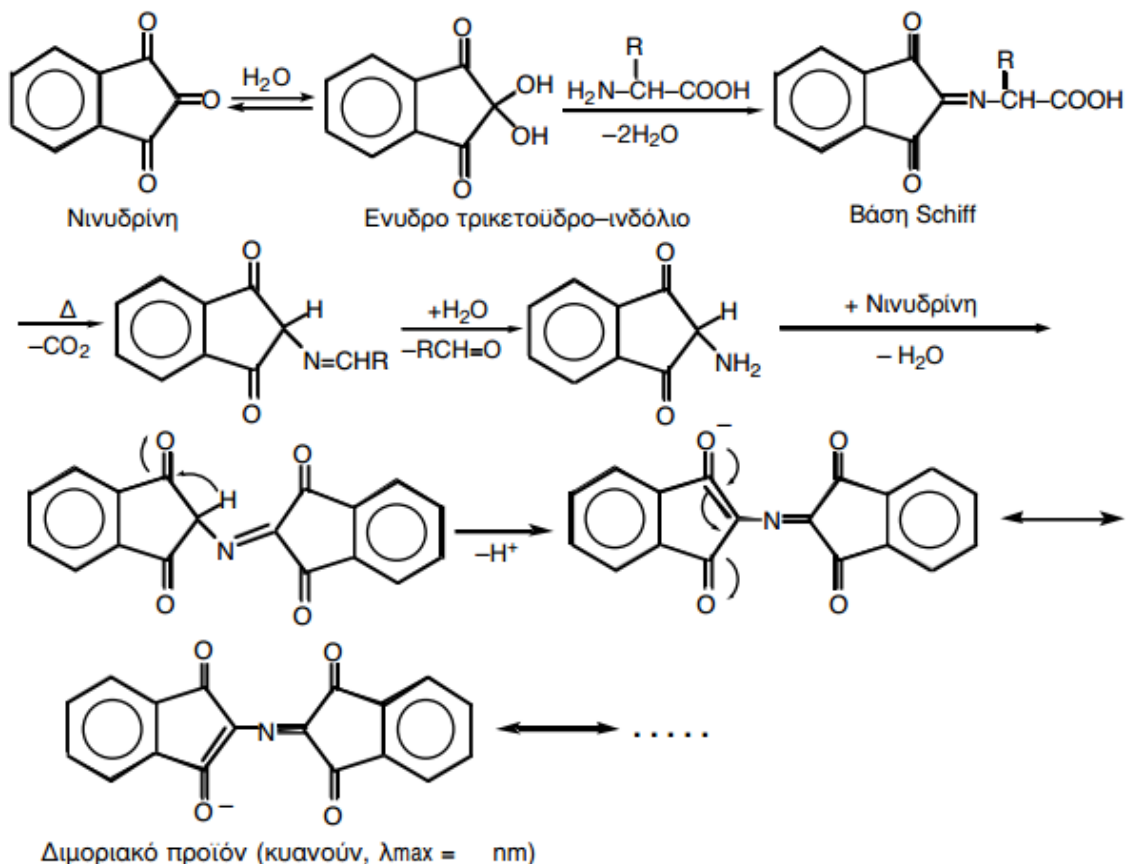
Ο πεπτιδικός δεσμός στα πεπτίδια και στις πρωτεΐνες δίνει χαρακτηριστικές αντιδράσεις με ειδικά αντιδραστήρια από τις οποίες προκύπτουν νεφελώδη ή έγχρωμα προϊόντα από την εμφάνιση των οποίων πιστοποιείται η ύπαρξη του πεπτιδικού δεσμού δηλ. μιας πρωτεΐνης χωρίς όμως και να είναι και διαπιστώσιμο και το είδος της πρωτεΐνης. Οι πλέον χαρακτηριστικές αντιδράσεις είναι οι παρακάτω:

1) Αντίδραση νινυδρίνης

Η νινυδρίνη αντιδρά με όλα τα α-αμινοξέα και δίνει διμοριακή κυανή ένωση, εκτός της προλίνης με την οποία δίνει κίτρινο χρώμα. Το εμφανιζόμενο χρώμα μπορεί να είναι και κόκκινο ή και καφέ ανάλογα με τη φύση της πρωτεΐνης. Με την αντίδραση νινυδρίνης δίνουν επίσης κυανο-ιώδες χρώμα η αμμωνία και οι 1ο ταγείς αμίνες (Σχήμα 8.1)



Ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι ο ακόλουθος:

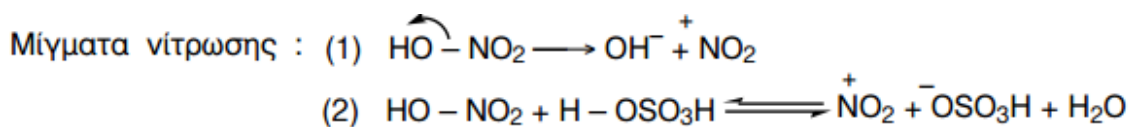


Σχήμα 8.1: Μηχανισμός αντίδρασης νινυδρίνης

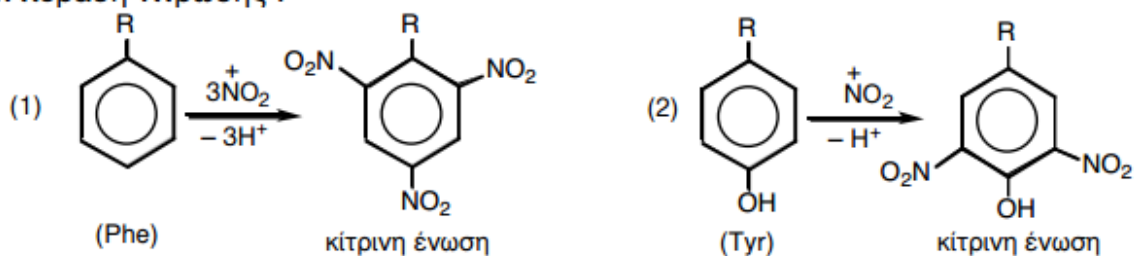
Η νινυδρίνη σχηματίζει με την αμινομάδα μια βάση Schiff η οποία αποκαρβοξυλιώνεται κατά την θέρμανση. Στην συνέχεια ο διπλός δεσμός υφίσταται μετάθεση και διασπάται υδρολυτικά και παράγεται αλδεΐδη με ένα άτομο C λιγότερο από το αρχικό αμινοξύ. Η αμίνη αντιδρά με ένα δεύτερο μόριο νινυδρίνης και προκύπτει μια διμοριακή ένωση νινυδρίνης κυανού χρώματος της οποίας το ανιόν σταθεροποιείται λόγω δομών συντονισμού. Η πορεία της αντίδρασης αντιστοιχεί στην τρανσαμίνωση των αμινοξέων με την φωσφορική πυριδοξάλη.

2) Αντίδραση ξανθοπρωτεΐνης

Την αντίδραση αυτή δίνουν μόνον τα αρωματικά αμινοξέα, τυροσίνη (TYR) και θρυπτοφάνη (Trp) καθώς και οι πρωτεΐνες που περιέχουν αυτά τα αμινοξέα. Η αντίδραση γίνεται με την προσθήκη π. HNO_3 σε διάλυμα αμινοξέος ή πρωτεΐνης οπότε μετά από θέρμανση παράγεται μια κίτρινη χρώση λόγω του σχηματισμού νιτροσωμάτων. Το χρώμα της αντίδρασης ενισχύεται με την προσθήκη NaOH . Η φαινυλαανίνη (Phe) επίσης δίνει την αντίδραση ξανθοπρωτεΐνης αλλά με προσθήκη H_2SO_4 μετά την προσθήκη του π. HNO_3 (Σχήμα 8.2).



Αντίδραση νίτρωσης :



Σχήμα 8.2: Αντιδράσεις νίτρωσης πρωτεϊνών

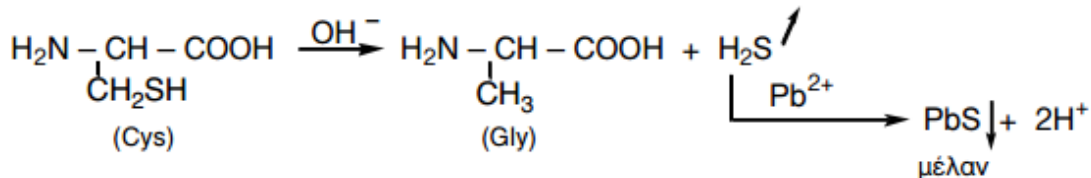
Στην αντίδραση αυτή οφείλεται το κίτρινο χρώμα του δέρματος όταν αυτό έλθει σε επαφή με νιτρικό οξύ.

3) Αντίδραση Millon

Η αντίδραση αυτή είναι ειδική για την τυροσίνη γιατί με το αντιδραστήριο Millon είναι ειδικό για τις φαινόλες. Το αντιδραστήριο Millon περιέχει ιόντα Hg^{2+} σε όξινο περιβάλλον και όταν αντιδράσει με φαινολική ομάδα σχηματίζεται φαινολικό άλας Hg^{2+} ασθενούς ροδέρυθρου χρώματος το οποίο με την θέρμανση μετατρέπεται σε κόκκινο. Η αντίδραση είναι θετική για όλες τις πρωτεΐνες γιατί όλες σχεδόν περιέχουν τυροσίνη. Αραιά διαλύματα αμινοξέων και πρωτεϊνών δεν δίνουν ευκρινώς θετική την αντίδραση και απαιτείται πρόσθετη προσθήκη αντιδραστήριου

4) Αντίδραση θειούχου μολύβδου

Με την αντίδραση αυτή ανιχνεύονται τα θειούχα αμινοξέα κυστίνη, κυστεΐνη (Cys) και μεθειονίνη (Met) καθώς και οι πρωτεΐνες που περιέχουν αυτά τα αμινοξέα. Σε ισχυρώς αλκαλικό διάλυμα των αμινοξέων προστίθεται διάλυμα ιόντων Pb^{2+} και μετά από θέρμανση σχηματίζεται μέλαν ίζημα PbS ενώ συγχρόνως ανιχνεύεται και οσμή εκλυομένου H_2S (δύσοσμο, δηλητήριο). Από την αντίδραση της κυστεΐνης προκύπτει γλυκίνη (Gly) κατά την αντίδραση (Σχήμα 8.3).



Σχήμα 8.3: Αντίδραση θειούχου μολύβδου πρωτεϊνών

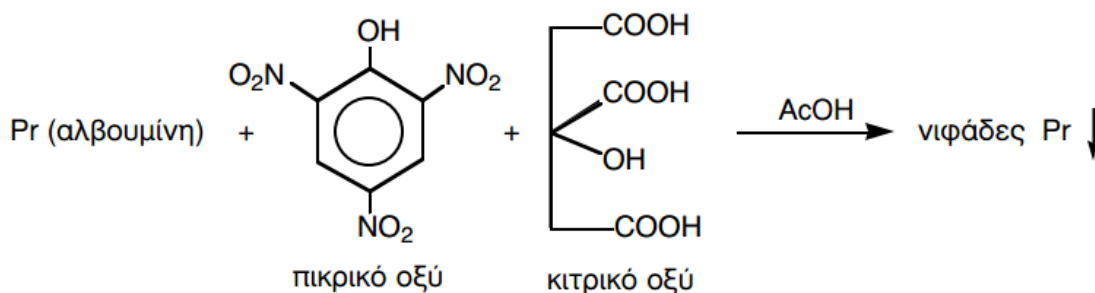
8.5. Χρωστικές αντιδράσεις προσδιορισμού πρωτεϊνών (και αμινοξέων)

Με τις αντιδράσεις αμινοξέων (και πρωτεϊνών) με ειδικά αντιδραστήρια προκύπτουν διάφορα έγχρωμα χαρακτηριστικά προϊόντα από τα οποία γίνεται δυνατή η ανίχνευση είτε των μεμονωμένων αμινοξέων, είτε μίγματος αυτών καθώς και η ανίχνευση ορισμένων πρωτεϊνών σαν μεμονωμένα είδη. Μερικές από τις αντιδράσεις αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για τον φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό των αμινοξέων (και των πρωτεϊνών) με σύγκριση της απορρόφησης του “αγνώστου” δείγματος με πρότυπη καμπύλη “γνωστών” δειγμάτων.

Οι κυριότερες από τις χρωστικές αντιδράσεις των αμινοξέων (και των πρωτεϊνών) είναι οι ακόλουθες.

1) Αντίδραση Esbach.

Οι πρωτεΐνες σε αραιά διαλύματα κατά την επίδραση οργανικών οξέων (ασθενών οξέων) έχουν την ιδιότητα να θρομβώνονται και είτε να καθιζάνουν είτε να σχηματίζουν αιωρήματα. Έτσι κατά την επίδραση του αντιδραστήριου Esbach, που συνίσταται από διάλυμα μίγματος 1 % W/V σε πικρικό οξύ (2,4,6-τρινιτροφαινόλη) και 2% σε κιτρικό οξύ, σε διάλυμα πρωτεϊνών οξιτισμένο με οξικό οξύ 10% VN, προκαλείται θρόμβωση των πρωτεϊνών (της αλβουμίνης) και ο αποχωρισμός τους υπό μορφή αιωρουμένων νιφάδων (Σχήμα 8.4)

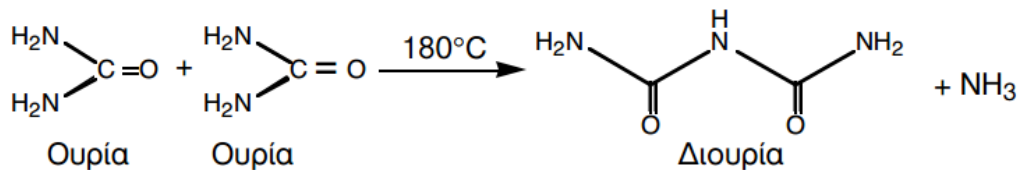


Σχήμα 8.4: Αντίδραση πικρικού οξέος πρωτεϊνών

Η αντίδραση Esbach χρησιμοποιείται για τον νεφελομετρικό προσδιορισμό των πρωτεϊνών στα ούρα με το λευκωματόμετρο Esbach. Η προσθήκη του οξέος αποβλέπει στην παρεμπόδιση της κατακρήμνισης των ανθρακικών και φωσφορικών αλάτων των βαρέων μετάλλων που βρίσκονται διαλελυμένα στα ούρα.

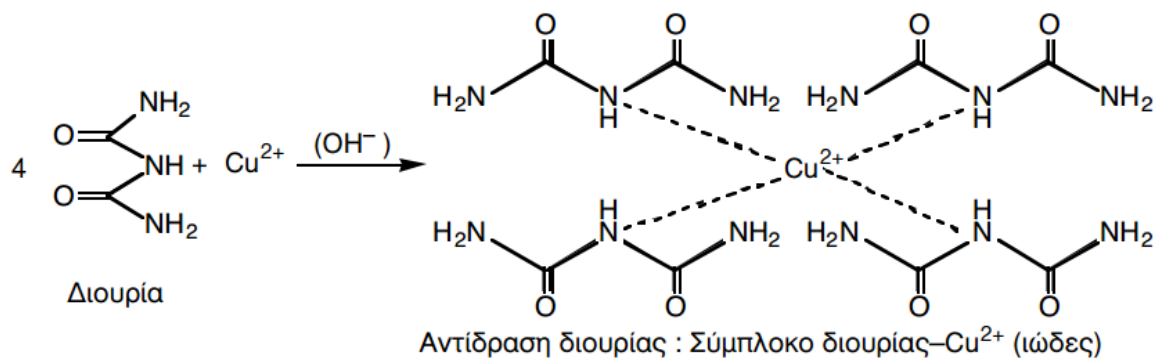
2) Αντίδραση διουρίας (Αντίδραση Piotrowski)

Η διουρία σχηματίζεται με θέρμανση (2x) mol ουρίας στο σημείο τήξης της, στους 180°C, κατά το Σχήμα 8.5.



Σχήμα 8.5: Αντίδραση σχηματισμού διουρίας

Η διουρία σε διάλυμα κατά την αντίδραση με το αντιδραστήριο διουρίας (αλκαλικό διάλυμα ιονικού Cu^{2+}) σχηματίζει ιώδες σύμπλοκο (Σχήμα 8.6).



Σχήμα 8.6: Αντίδραση σχηματισμού συμπλόκου διουρίας

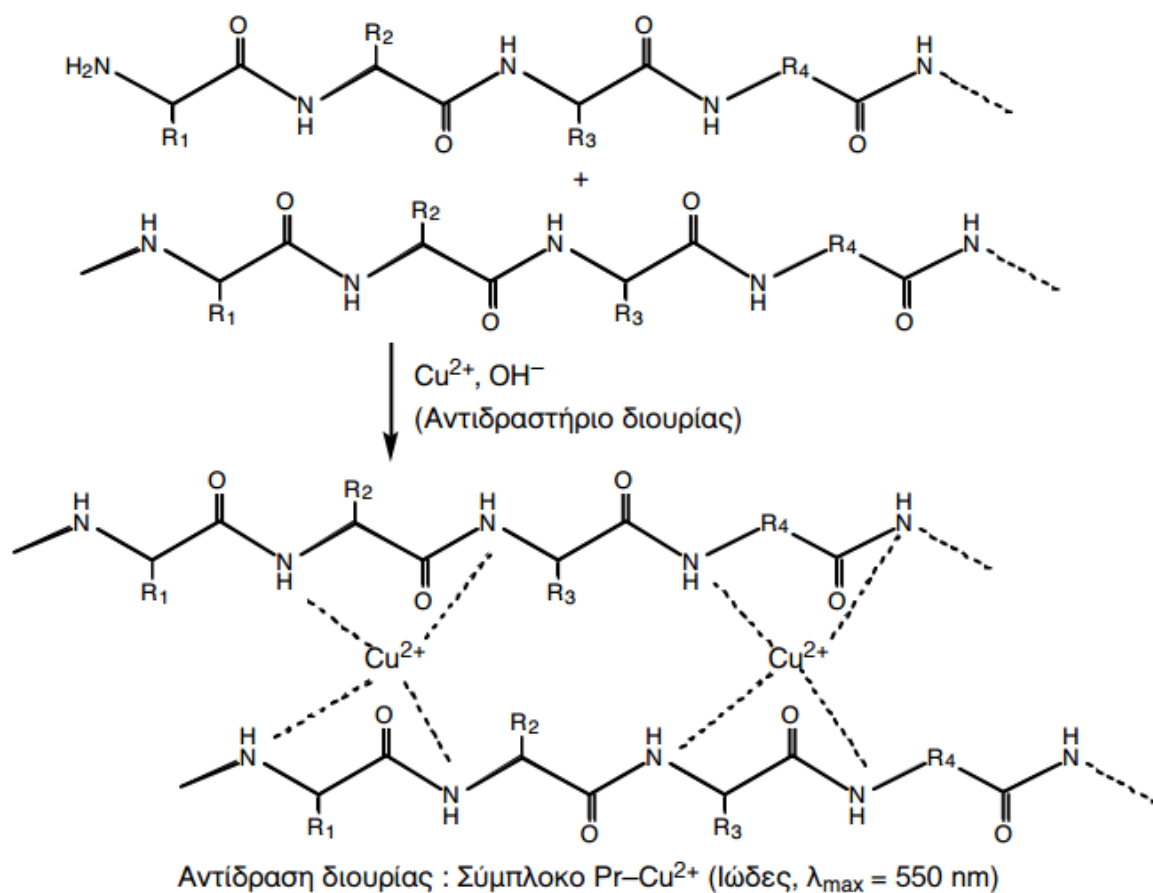
Ανάλογο σύμπλοκο σχηματίζεται και κατά την επίδραση του αντιδραστήριου διουρίας στον πεπτιδικό δεσμό και για τον λόγο αυτό ονομάζεται και σ' αυτή την περίπτωση αντίδραση τύπου "διουρίας" ("biouret") (Σχήμα 8.7).

Η αντίδραση "διουρίας" χρησιμοποιείται για τον φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό των πρωτεϊνών με σύγκριση της απορρόφησης του αγνώστου δείγματος στα 550 nm με καμπύλη αναφοράς γνωστών συγκεντρώσεων πρωτεΐνης. Η αντίδραση αυτή είναι ειδική για όλες τις πρωτεΐνες και γίνεται στον ίδιο βαθμό ανά μονάδα βάρους για όλες τις καθαρές σε διάλυμα πρωτεΐνες με μοναδικό μειονέκτημα ότι δεν έχει μεγάλη ευαισθησία ανίχνευσης αφού απαιτεί 1-10 mg πρωτεΐνης κατ' ελάχιστον για να δώσει χρωματισμένο σύμπλοκο.

3) Αντίδραση Folin-Ciocalteu

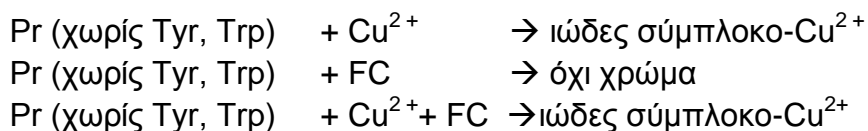
Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται για ανίχνευση και μικρών ποσοτήτων πρωτεϊνών (Pr) μέχρι και 5 μg καθαρής πρωτεΐνης σε διάλυμα εφ' όσον σ' αυτήν περιέχονται τα αμινοξέα τυροσίνη (Tyr) και θρυπτοφάνη (Trp). Το πρώτο στάδιο

της αντίδρασης αυτής είναι μια αντίδραση διουρίας της οποίας το ασθενές χρώμα μετατρέπεται σε έντονο κυανοπράσινο στο δεύτερο στάδιο. Το δεύτερο στάδιο συνίσταται στην προσθήκη στο διάλυμα αντίδρασης του αντιδραστήριου Folin-Ciocalteu (FC) (Σχήμα 8.7).



Σχήμα 8.7: Αντίδραση τύπου “διουρίας” σχηματισμού συμπλόκου πρωτεϊνών

Το αντιδραστήριο FC περιέχει ένα μίγμα μολυβδαινικού νατρίου (Na₂MoO₄) και βολφραμικού νατρίου (Na₂WO₄) σε φωσφορικό οξύ (H₃PO₄) τα οποία άλατα ανάγονται από την παρουσία θρυπτοφάνης και τυροσίνης με παρουσία του συμπλόκου πεπτιδικών δεσμών και Cu²⁺ προς το χαρακτηριστικό κυανοπράσινο χρώμα (κυανούν, βολφραμίου και κυανούν μολυβδαινίου).



Ο μηχανισμός της αντίδρασης δεν είναι ακριβώς γνωστός αλλά η παρουσία του συμπλόκου πεπτιδίων και Cu²⁺ θεωρείται απαραίτητη μια και καθαρά

διαλύματα θρυπτοφάνης και τυροσίνης δίνουν μεν χρώμα με το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu χωρίς την παρουσία των ιόντων Cu^{2+} αλλά τα υπόλοιπα αμινοξέα δεν δίνουν χρώμα χωρίς τα ιόντα Cu^{2+} . Το 75% περίπου του χρώματος εξαρτάται από την παρουσία των ιόντων Cu^{2+} .

Η αντίδραση Folin-Ciocalteu χρησιμοποιείται για τον φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό των πρωτεϊνών με την Μέθοδο **Lowry** με σύγκριση της απορρόφησης του αναπτυσσομένου χρώματος στα 750 nm με πρότυπη καμπύλη αναφοράς διαλυμάτων γνωστής πρωτεΐνης (π.χ. λυσοζύμης) σε γνωστές συγκεντρώσεις. Επειδή η θρυπτοφάνη και η τυροσίνη περιέχονται σε όλες σχεδόν τις πρωτεΐνες η μέθοδος μπορεί να θεωρηθεί σαν γενική αλλά υπολείπεται στο ότι η αναλογία Tyr/Trp δεν είναι σταθερή σε όλες τις πρωτεΐνες, π.χ. στην αλβουμίνη βοείου όρου (BSA) τα δύο αυτά αμινοξέα περιέχονται σε μειωμένα ποσοστά.

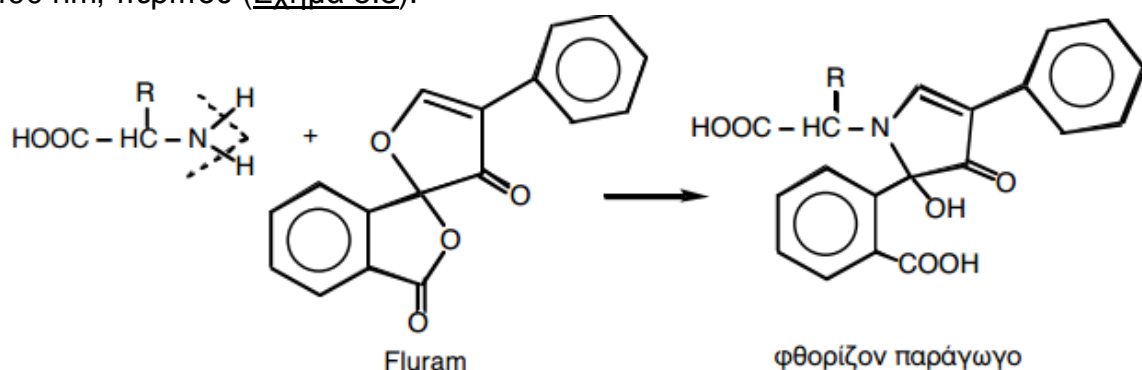
4) Αντίδραση Ehrlich (Σουλφοσαλικυλικού οξέος)

Η αντίδραση αυτή είναι ειδική για την τυροσίνη και την ιστιδίνη (1st) καθώς και για τις πρωτεΐνες που περιέχουν αυτά τα αμινοξέα. Η προσθήκη σουλφοσαλικυλικού οξέος σε διαλύματα των αμινοξέων αυτών οδηγεί σε διαζωτωμένα έγχρωμα προϊόντα. Η ιστιδίνη δίνει έντονο κερασέρυθρο χρώμα και η τυροσίνη δίνει πορτοκαλέρυθρο χρώμα.

Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται και για τον φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό των συνολικών πρωτεϊνών στα ούρα.

5) Αντίδραση φλουορεσκαμίνης (Fluorim)

Η φλουορεσκαμίνη ή Fluorim είναι μία 4-φαινυλο-σπιρο- [φουρανο- 2-(3), 1'-φθαλανιο-3]-3-διόνη η οποία είναι μη φθορίζουσα ένωση αλλά κατά την αντίδρασή της με 10-ταγείς αμινομάδες αμινοξέων αλλά και με πολυαμίνες δίνει παράγωγα πυρολιδόνης με φθορισμό υψηλής έντασης με λ_{ex} 390 nm και λ_{em} 490 nm, περίπου (Σχήμα 8.8).



Σχήμα 8.8: Αντίδραση φλουορεσκαμίνης πρωτεϊνών (και αμινοξέων)

Η αντίδραση γίνεται σε ρυθμιστικό διάλυμα βορικών (0.01 M) σε pH 8.5-9.0 και τα φθορίζοντα παράγωγα ανιχνεύονται με κατάλληλο φωτισμό τους.

Η μέθοδος χρησιμοποιείται και για τον φθορισμομετρικό προσδιορισμό των αμινοξέων με HPLC.

8.6. Μέθοδοι προσδιορισμού των συνολικών πρωτεϊνών

1) Η μάζα των συνολικών περιεχομένων πρωτεϊνών σε στερεά δείγματα φυσικών προϊόντων π.χ. σε διάφορα τρόφιμα, όπως αλεύρι, σκόνη γάλατος κ.ά. γίνεται συνήθως με την **μέθοδο Kjeldhal** κατά την οποία οι πρωτεΐνες υπολογίζονται έμμεσα, μετά από πλήρη “καύση” τους και με υπολογισμό του περιεχομένου αζώτου σ' αυτές με ογκομέτρηση ενός προκύπτοντος αμμωνιακού διαλύματος. Η μέθοδος είναι γενική, ακριβής και σχετικά ταχεία αλλά έχει το μειονέκτημα ότι απαιτούνται σχετικά μεγάλες ποσότητες δείγματος, περίπου 1 g, το οποίο καταστρέφεται τελείως.

2) Άλλος τρόπος προσδιορισμού γίνεται με φασματοφωτομετρικές μεθόδους με τις οποίες ανιχνεύονται από 1-10 mg έως και 5-10 μg πρωτεϊνών. Οι μέθοδοι αυτές εφαρμόζονται σε διαλύματα καθαρών δειγμάτων πρωτεϊνών ή για ξηρά καθαρά δείγματα τα οποία μπορούν να διαλυτοποιηθούν. Οι πρωτεΐνες στο διάλυμα μετατρέπονται με κατάλληλες αντιδράσεις σε έγχρωμα παράγωγα τα οποία στην συνέχεια φωτομετρούνται σε καθορισμένα μήκη κύματος π.χ. 255, 280 nm, και η συγκέντρωση προκύπτει από την σύγκριση των τιμών απορρόφησης με αυτές προτύπων διαλυμάτων πρωτεϊνών, βάσει των οποίων έχουν κατασκευασθεί πρότυπες καμπύλες αναφοράς. Οι πλέον εν χρήσει μέθοδοι φωτομέτρησης με τις αντίστοιχες χρωστικές αντιδράσεις τους είναι η μέθοδος “διουρίας” (“biuret”), η μέθοδος Lowry (αντίδραση Folin-Ciocalteu) και η μέθοδος σουλφοσαλικυλικού οξέος (διαζωχρώματος).

3) Οι πρωτεΐνες στα ούρα προσδιορίζονται με το **λευκοματόμετρο Esbach** με το οποίο προσδιορίζεται το νεφέλωμα που προκαλούν στα ούρα οι νιφάδες των πρωτεϊνών (της αλβουμίνης) που δημιουργούνται κατά την προσθήκη στα ούρα, μέσα από οξίνισή τους με οξικό οξύ, του αντιδραστηρίου Esbach (δμα μίγματος πικρικού και κιτρικού οξέος)

Για ακριβείς προσδιορισμούς πρέπει τα πρότυπα διαλύματα να έχουν παρασκευασθεί με απολύτως καθαρές, απαλλαγμένες από άλατα, πρωτεΐνες και ζυγισμένες επακριβώς στην στερεή τους μορφή. Το βάρος του ξηρού δείγματος μιας πρότυπης πρωτεΐνης λαμβάνεται μετά από ξήρανσή της υπό κενό, σε 50-100°C, μέσα σε ξηραντήρα με το κατάλληλο ξηραντικό.

8.7. Προσδιορισμός των επιμέρους δομών μίας πρωτεΐνης

Ο άμεσος προσδιορισμός των υπομονάδων μιας πρωτεΐνης μπορεί να γίνει με δύο μεθόδους. Πρώτον με κρυσταλλογραφική ανάλυση με ακτίνες X (Eisenberg, 1970) και δεύτερον με ηλεκτρονική μικροσκόπηση των μορίων της πρωτεΐνης με χρήση αρνητικής χρώσης (Haschemeyer, 1970).

Οι πρωτεϊνικές υπομονάδες επίσης προσδιορίζονται και έμμεσα με προσεκτικό προσδιορισμό του συνολικού MB και στην συνέχεια γίνεται διάσπαση της πρωτεΐνης στις επί μέρους υπομονάδες της με ειδικά **αντιδραστήρια αποδιάταξης** (denaturation). Τέτοια αντιδραστήρια αποδιάταξης είναι η ουρία και η υδροχλωρική γουανιδίνη τα οποία καλούνται χαοτροπικά (chaotropic) επειδή θεωρείται ότι καταστρέφουν τους εσωτερικούς δεσμούς υδρογόνου της πρωτεΐνης

σχηματίζοντας τα ίδια παρόμοιους ανταγωνιστικούς δεσμούς δημιουργώντας ένα είδος εσωτερικού “χάους” στην πρωτεϊνική δομή το οποίο τελικά οδηγεί στην αποδιάταξη των ανώτερων δομών, 3ο ταγούς και 4ο ταγούς. Στην συνέχεια προσδιορίζεται επακριβώς και το MB των υπομονάδων και έτσι εξάγονται συμπεράσματα για την συνολική δομή, π.χ. την τεταρτοταγή, της πρωτεΐνης. Ο αριθμός των υπομονάδων είναι συνήθως ένας μικρός και ζυγός αριθμός και ο συνδυασμός τους δίνει την συνολική 4ο ταγή δομή.

Άλλα αντιδραστήρια αποδιάταξης είναι διάφορα αντιδραστήρια απορρυπαντικής δράσης με κυριότερο το δωδεκανοϊκό θειικό νάτριο (sodiumdodecyl sulfate, SDS) το οποίο δεσμεύεται ισχυρά με το υδρόφοβο άκρο του στα τελικά άκρα της πεπτιδικής αλυσίδας και τις μετατρέπει σε ισχυρά αρνητικά φορτισμένες ραβδοειδείς δομές με προφανή καταστροφή της 2ο ταγούς δομής. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την πλήρη αποδιάταξη της πρωτεΐνης και τον διαχωρισμό της σε πολυπεπτιδικές αλυσίδες δεσμευμένες στο SDS. Στην συνέχεια τα SDS-παράγωγα μπορούν να προσδιοριστούν κατά είδη ανάλογα με το MB τους με την τεχνική της ηλεκτροφόρησης και έτσι αποκαλύπτονται οι εσωτερικοί δεσμοί και το είδος των υπομονάδων μιας πρωτεΐνης.

8.8. Προσδιορισμός της πρωτοταγούς δομής μιας πρωτεΐνης

Για την πλήρη διευκρίνιση της δομής μιας πρωτεΐνης πρέπει να καθορισθεί και η πρωτοταγής δομή της δηλ. η ακριβής αλληλουχία των αμινοξέων στα πεπτιδία της μονάδας της ή των υπομονάδων της που έχουν προκύψει από την αποδιάταξη μιας ανώτερης δομής.

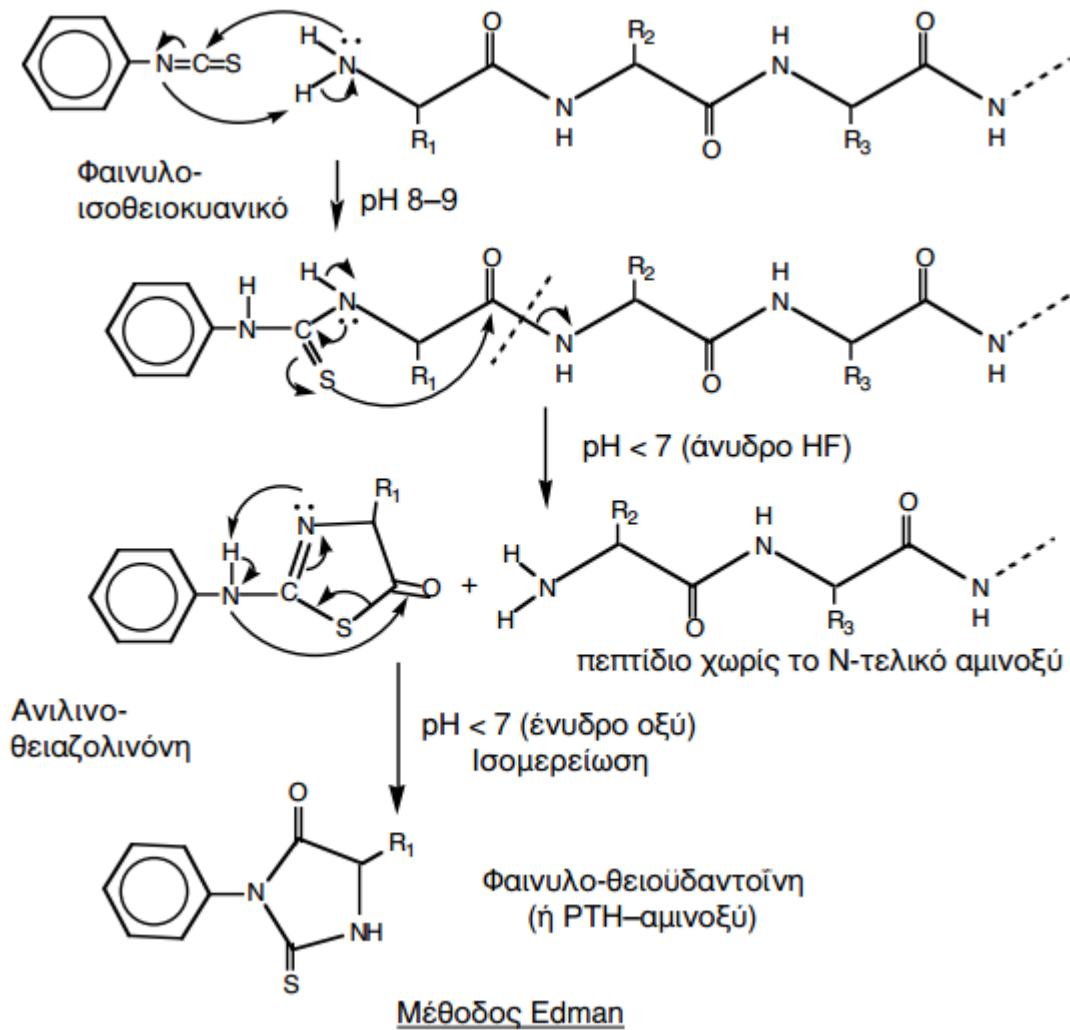
Η εργαστηριακή αποικοδόμηση μιας πρωτεΐνης ή ενός πεπτιδίου γίνεται με διάφορες χημικές μεθόδους από τις οποίες αναφέρεται μία χαρακτηριστική, η μέθοδος Edman.

Η πλήρης αλληλουχία των αμινοξέων μιας πρωτεΐνης γίνεται με την **μέθοδο Edman**, η οποία περιγράφεται στο Σχήμα 8.9

Το φαινυλο-ισοθειοκυανικό σε pH 8-9 δεσμεύεται στην τελική αμινομάδα και σε όξινο pH αποσπάται το τελικό αμινοξύ σαν υποκατεστημένη θειοϋδαντοΐνη η οποία ισομερίζεται προς φαινυλοθειοϋδαντοΐνη η οποία μπορεί να απομονωθεί με χρωματογραφία και έτσι να ταυτοποιηθεί το δεσμευμένο αμινοξύ. Στην συνέχεια επαναλαμβάνεται η αντίδραση και αποσπάται σαν παράγωγο το προτελευταίο αμινοξύ κ.ο.κ. μέχρις ότου ταυτοποιηθούν όλα τα αμινοξέα του πεπτιδίου.

Με την μέθοδο Edman δεν απαιτείται υδρόλυση, όπως στην μέθοδο Sanger, για την απόσπαση του παραγώγου από την πεπτιδική αλυσίδα και έτσι το υπόλοιπο πεπτιδίο παραμένει ακέραιο για την συνέχιση της αντίδρασης.

Η μέθοδος Edman αυτοματοποιημένη εφαρμόζεται με όργανα υψηλής τεχνολογίας, **τους αυτόματους αναλυτές αμινοξέων** με τους οποίους προσδιορίζεται με πιστότητα και ταχύτητα η αλληλουχία των αμινοξέων.



Σχήμα 8.9: Αντιδράσεις αποικοδόμησης πρωτεϊνών

8.9. Φυσικές ιδιότητες των πρωτεϊνών

Οι ιδιότητες αυτές αναφέρονται σε πρωτεΐνες που έχουν την φυσική κατάσταση κολλοειδούς διαλύματος ή μείγματος (π.χ. στο ασπράδι του αυγού, οι αιμοσφαιρίνες στο αίμα κ.α.)

1) Διαλυτότητα: οι πρωτεΐνες του τύπου αυτού είναι γενικά ευδιάκριτες στο νερό

2) Ιξώδες

Το ιξώδες ενός κολλοειδούς συστήματος διαφέρει πολύ από το ιξώδες του μέσου διασποράς. Τα λυόφοβα κολλοειδή εμφανίζουν μικρότερο ιξώδες από τα λυόφιλα (βλέπε και [παρ. 5.4](#)) και με αύξηση της συγκέντρωσης της εν διασπορά ουσίας ο συντελεστής ιξώδους στα λυόφοβα αυξάνει γραμμικά ενώ στα λυόφιλα αυξάνει εκθετικό.

3) Θρόμβωση

Θρόμβωση ή **κροκίδωση** των κολλοειδών καλείται το φαινόμενο της καταστροφής των κολλοειδών συστημάτων μετά από απώλεια του φορτίου τους γεγονός το οποίο έχει σαν συνέπεια την συσσωμάτωση των κολλοειδών

σωματιδίων με αποτέλεσμα αυτά, λόγω απόκτησης μεγάλου μεγέθους, να εγκαταλείπουν την κολλοειδή κατάσταση και να κατακρημνίζονται σαν ίζημα. Η θρόμβωση των κολλοειδών επιτυγχάνεται με εξουδετέρωση του φορτίου τους κυρίως με τις παρακάτω μεθόδους:

1) Θέρμανση του κολλοειδούς.

Με άνοδο της θερμοκρασίας αυξάνεται ο αριθμός και η αποτελεσματικότητα των συγκρούσεων μεταξύ των κολλοειδών σωματιδίων και επί πλέον ελαττώνεται το φορτίο τους λόγω ελάττωσης των προσροφημένων ιόντων στην επιφάνειά τους. Αποτέλεσμα είναι η συγκόληση των σωματιδίων και η κατακρήμνισή τους. Π.χ. με σταδιακή θέρμανση μπορεί να γίνει κλασματική θρόμβωση πολλών πρωτεϊνών, όπως αλβουμινών, σφαιρινών, γλουτελινών.

2) Προσθήκη ηλεκτρολύτη.

Κατά την προσθήκη του κατάλληλου ηλεκτρολύτη τα φορτισμένα κολλοειδή σωματίδια προσροφούν ιόντα αντίθετου φορτίου, από τα ήδη προσροφημένα, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται ουδέτερα και έτσι να μην απωθούνται μεταξύ τους και να συνενώνονται εύκολα προς σχηματισμό θρομβωμάτων. Η ικανότητα διαφόρων ιόντων να προκαλούν θρόμβωση είναι γενικό ανάλογο με το φορτίο τους.



Για την θρόμβωση των κολλοειδών στο εργαστήριο συνήθως εφαρμόζεται συνδυασμός θέρμανσης με προσθήκη ηλεκτρολύτη.

3) Ανάμιξη κολλοειδών αντίθετου φορτίου.

Κατά την ανάμιξη τα δύο αντίθετα φορτίο αλληλοεξουδετερώνονται με αποτέλεσμα την καταβύθιση και των δύο κολλοειδών. Π.χ. Ανάμιξη του αρνητικού κολλοειδούς As_2S_3 με το θετικό κολλοειδές $\text{Fe}(\text{OH})_3$ έχει σαν αποτέλεσμα την καταβύθιση και των δύο.

4) Υπερφυγοκέντριση.

Τα κολλοειδή δεν διαχωρίζονται με απλή φυγοκέντριση αλλά με υπερφυγοκέντριση, συνήθως σε 40 000 g και πάνω, η σχετικά μεγάλη μάζα των κολλοειδών σωματιδίων υφίσταται την δύναμη της υπερφυγοκέντρισης με αποτέλεσμα την κατακρήμνισή τους στον πυθμένα του σωλήνα που είχε τοποθετηθεί το κολλοειδές σύστημα.

5) Αλλαγή του pH.

Με αλλαγή του pH μέχρι του ισοηλεκτρικού σημείου τα κολλοειδή σωματίδια μετατρέπονται σε ουδέτερα και έτσι κατακρημνίζονται εύκολα.

6) Ηλεκτροφόρηση.

Όταν τα κολλοειδή σωματίδια φθάσουν στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο εκεί αποβάλλουν το φορτίο τους και έτσι μπορούν να συσσωματωθούν.

8.10. Ηλεκτρικές ιδιότητες. Ηλεκτροφόρηση

Ηλεκτροφόρηση είναι η διεργασία κατά την οποία ηλεκτρικώς φορτισμένο μόριο ή σωματίδιο κινούνται υπό την επίδραση ηλεκτρικού ρεύματος προς την

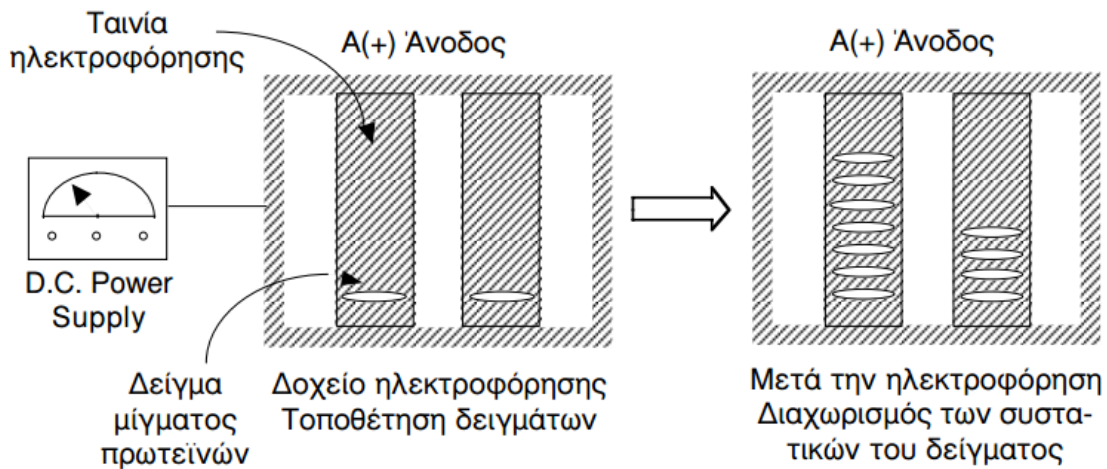
άνοδο ή προς την κάθοδο ανάλογα εάν έχουν αρνητικό η θετικό φορτίο αντίστοιχα. Η ηλεκτροφόρηση γίνεται με ειδικές ηλεκτροφορητικές συσκευές μέσα στις οποίες φέρονται το κolloειδή επάνω σε ειδικό υπόστρωμα (π.χ. ζελατίνος, αγαρ - αγαρ κ.ά.) και επί των οποίων εφαρμόζεται ηλεκτρική τάση συνεχούς ρεύματος μέσω ηλεκτροδίων. Το σωματίδιο των κolloειδών με το ομώνυμο φορτίο οδεύουν είτε προς την άνοδο εάν έχουν αρνητικό φορτίο οπότε η ηλεκτροφόρηση καλείται **αναφόρηση** είτε προς την κάθοδο εάν έχουν θετικό φορτίο οπότε καλείται **κατοφόρηση**. Η κίνηση των κolloειδών επάνω στο υπόστρωμα εξαρτάται από το μέγεθος και το φορτίο των σωματιδίων οπότε κolloειδή με διαφορετικές ιδιότητες διαχωρίζονται μεταξύ τους και εμφανίζονται μετά από χρώση τους επάνω στο υπόστρωμα σαν χρωματιστές ταινίες. Εάν φθάσουν στο ηλεκτρόδιο αποφορτίζονται επάνω σ' αυτό και χάνοντας το φορτίο τους συσσωματώνονται και θρομβώνονται.

Η μέθοδος της ηλεκτροφόρησης εφαρμόζεται ευρύτατα για τον διαχωρισμό πρωτεϊνών στην διαγνωστική στην Κλινική Χημεία (Σχήμα 8.10).

Π.χ. Με την μέθοδο αυτή διαχωρίζονται οι αιμοσφαιρίνες A 1, A2, S, F κλπ και γίνεται διάγνωση της μεσογειακής αναιμίας.

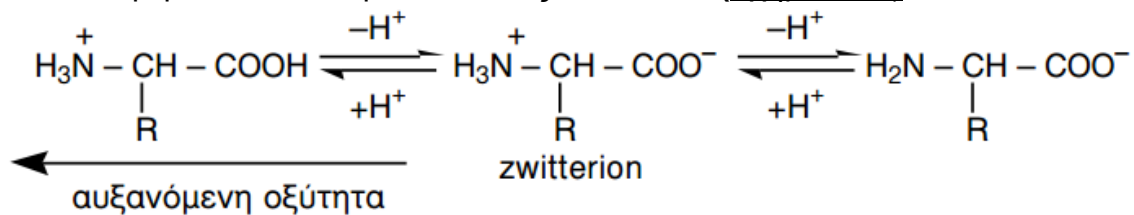
2) Ισοηλεκτρικό σημείο των κolloειδών

Στις πρωτεΐνες και γενικά στο υδρόφιλο κolloειδή παρατηρείται αλλαγή του φορτίου τους με αλλαγή του pH του μέσου διασποράς.



Σχήμα 8.10: Ηλεκτροφόρηση (αναφόρηση) πρωτεϊνών

Ισοηλεκτρικό σημείο του κolloειδούς ονομάζεται η τιμή εκείνη του pH στην οποία η πρωτεΐνη, ή το κolloειδές γενικότερα, εμφανίζεται ως δίπολο, χωρίς συνολικό φορτίο, το καλούμενο διεθνώς **zwitterion** (Σχήμα 8.11)



Σχήμα 8.11: Σχηματισμός δίπολου αμινοξέος στο ισοηλεκτρικό σημείο

Το φορτίο του μορίου των πρωτεϊνών εξαρτάται από την οξύτητα, το pH, του μέσου διασποράς. Επομένως μεταβάλλοντας το pH είναι δυνατόν να επιτευχθεί το ισοηλεκτρικό σημείο στο οποίο το ολικό φορτίο του σωματιδίου είναι μηδέν και το κολλοειδές δεν ηλεκτροφορείται δηλ. παραμένει ακίνητο κατά την ηλεκτροφόρηση.

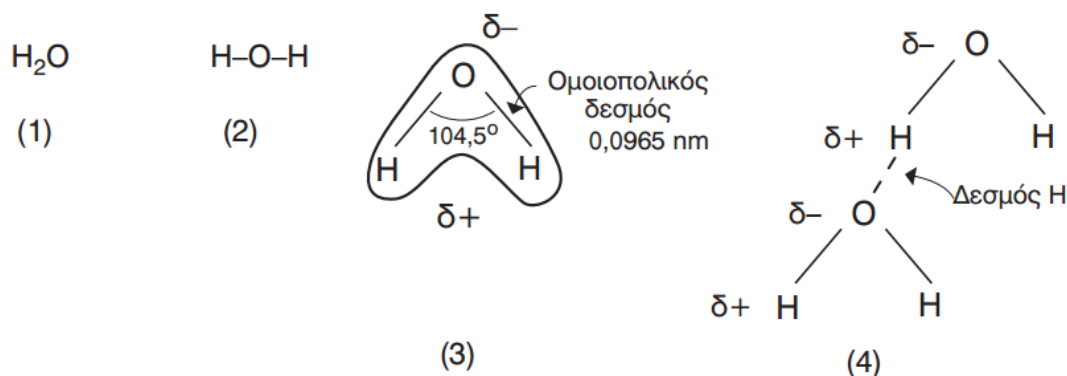
8.11. Ερωτήσεις επί του 8ου Κεφαλαίου

1. Πως διακρίνονται οι πρωτεΐνες ανάλογα με την διαλυτότητά τους;
2. Ποιές είναι οι κυριότερες μέθοδοι παραλαβής και διαχωρισμού των πρωτεϊνών από φυσικά προϊόντα;
3. Ποιά μέθοδος απομάκρυνσης των πρωτεϊνών από διάφορα βιολογικά υγρά (π.χ. αίμα) εφαρμόζεται στην Κλινική Χημεία και στην Βιοχημεία;
4. Ποιές μεθόδους ποσοτικού προσδιορισμού των συνολικών πρωτεϊνών γνωρίζετε; Πως περιγράφεται η φασματοφωτομετρική μέθοδος;
5. Ποιά είναι και πως περιγράφεται η αντίδραση νινυδρίνης;
6. Ποιά είναι και πως περιγράφεται η αντίδραση ξανθοπρωτεΐνης; Που οφείλεται το κίτρινο χρώμα του δέρματος όταν έλθει σε επαφή με νιτρικό οξύ;
7. Που χρησιμοποιείται η αντίδραση Fluram;
8. Πως περιγράφεται η ηλεκτροφόρηση των πρωτεϊνών;
9. Πως προσδιορίζεται η αλληλουχία των αμινοξέων της πρωτοταγούς δομής μια πρωτεΐνης;
10. Πως προσδιορίζεται η ύπαρξη τριτοταγούς και τεταρτοταγούς δομής σε μια πρωτεΐνη;
11. Πως περιγράφεται η θρόμβωση μίας πρωτεΐνης;
12. Πως προκαλείται θρόμβωση σε μια πρωτεΐνη;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9ο ΤΟ ΝΕΡΟ

9.1. Χημική δομή του μορίου του νερού

Το μόριο του νερού αποτελείται από ένα άτομα οξυγόνου και δύο άτομα υδρογόνου. Το ζεύγος ηλεκτρονίων που σχηματίζει τους δεσμούς O και H είναι μετατοπισμένο προς το μέρος του ηλεκτραρνητικότερου οξυγόνου και έτσι το συνολικό μόριο εμφανίζεται ως δίπολο με δ^- φορτίο στο μέρος του οξυγόνου και δ^+ φορτίο στο μέρος των υδρογόνων (Σχήμα 9.1). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το δ^+ ενός μορίου νερού να μπορεί να ενωθεί με το δ^- ενός άλλου μορίου νερού με τον λεγόμενο **δεσμό υδρογόνου** (δεσμός-H). Ο δεσμός-H έχει περίπου το ένα δέκατο της ισχύος ενός ομοιοπολικού δεσμούς αλλά όμως είναι αρκετά ισχυρός ούτως ώστε να κρατάει τα δύο μόρια σε επαφή.

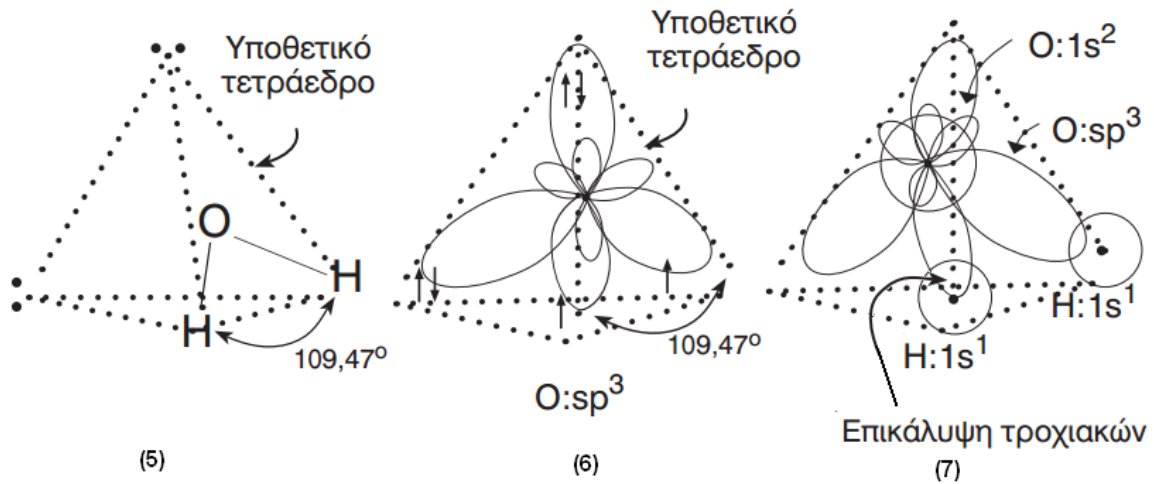


Σχήμα 9.1: Χημική δομή του νερού με διαφορετικές απεικονίσεις. (1) Μοριακός τύπος (2) Συντακτικός τύπος (3) Στερεοχημικός τύπος (4) Διμερές με δεσμό H. Το δ^+ συμβολίζει κλάσμα του “ολόκληρου” θετικού φορτίου +1. Δηλαδή $\delta^+ < +1$ και $\delta\delta^- < < +1$. Αντίστοιχα το $\delta^- < -1$ και $\delta\delta^- < < -1$

Η δομή του νερού επιβεβαιώνεται και από την ηλεκτρονική θεωρία και από τη θεωρία των ατομικών και μοριακών τροχιακών όπως παριστάνεται στο Σχήμα 9.2. Η γωνία των δεσμών-O και -H μεταβάλλεται από $109,47^\circ$ στο κανονικό τετράεδρο σε $104,5^\circ$ στο μόριο του νερού λόγω τάσεως των δεσμών. Το μόριο θεωρείται εγγεγραμμένο σε υποθετικό τετράεδρο στο κέντρο του οποίου είναι το οξυγόνο και στις τέσσερις γωνίες είναι ανά ένα τα H και ανά ένα κάθε ζεύγος ηλεκτρονίων. Στην θεωρία των τροχιακών το μεμονωμένο υδρογόνο έχει την ηλεκτρονική διαμόρφωση $^1\text{H}: 1s^1$

και το μεμονωμένο οξυγόνο $^8\text{O}: 1s^2, 2s^2, 2p_x^2, 2p_y^1, 2p_z^1$.

Στο μόριο του νερού το οξυγόνο μεταπίπτει στην διαμόρφωση $^8\text{O}: 1s^2, (sp^3)^6$ και τα δύο μονήρη ηλεκτρόνια από τα sp^3 σχηματίζουν το καθένα σίγμα-ομοιοπολικούς δεσμούς με δύο άτομα υδρογόνου, αντίστοιχα, (επικάλυψη τροχιακών).



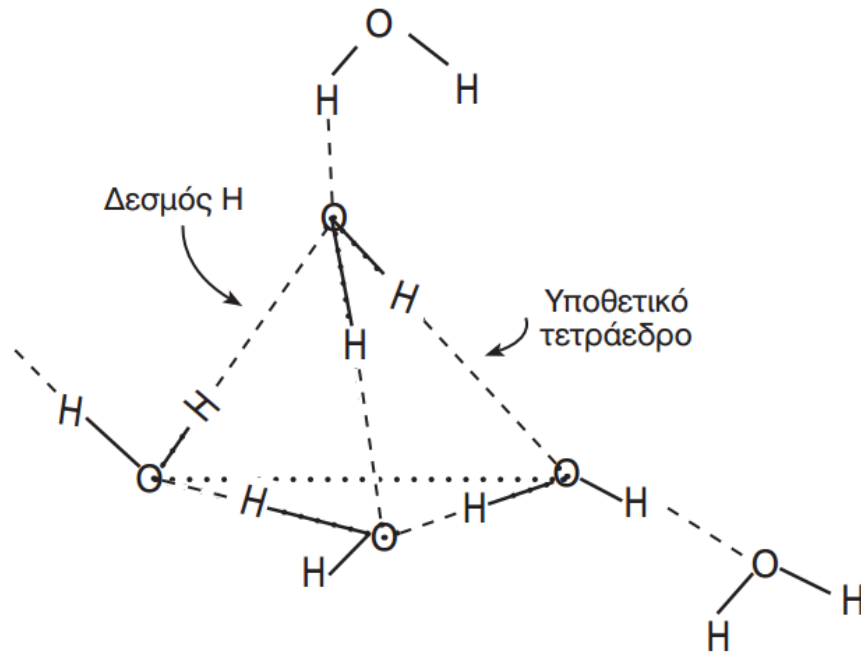
Σχήμα 9.2: Ηλεκτρονικές διαμορφώσεις του μορίου του νερού:

- (5) Στερεοχημική ηλεκτρονική δομή
- (6) Υβρίδια sp^3 οξυγόνου
- (7) Δομή ηλεκτρονιακών τροχιακών νερού.

Οι τελείες (••) και τα βέλη ($\uparrow\downarrow$) παριστάνουν ηλεκτρόνια.

9.2. Δομή του ατμού, του νερού και του πάγου

Το νερό στην αέρια μορφή του ατμού συνίσταται από μονομερή μόρια λόγω καταστροφής των δεσμών H κατά τη θέρμανση της ατμοποίησης.

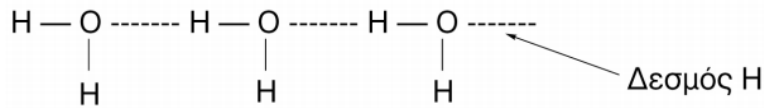


Σχήμα 9.3: Τετραεδρικές διατάξεις μορίων νερού. Επικάλυψη τροχιακών

Το νερό στην υγρή του μορφή μπορεί να συνίσταται από τριμερή μόρια αλλά και μέχρι εξαμελή όπου εξαντλείται η δυναμικότητα των δεσμών H.

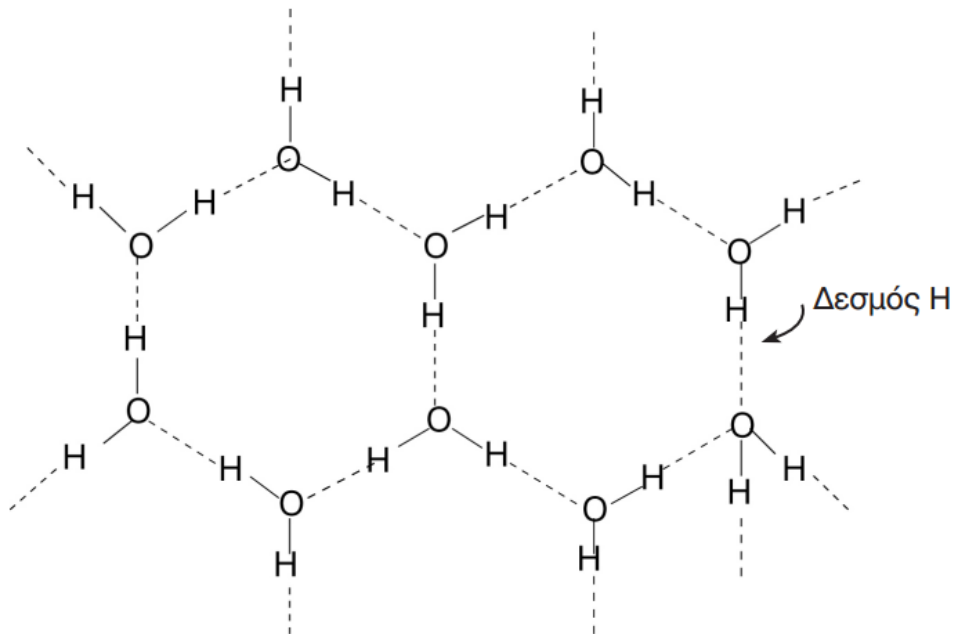
Τα ολιγομερή συγκροτήματα μπορούν να διατάσσονται σε τετραεδρικές δομές όπου το κάθε μόριο νερού είναι ενωμένο με άλλα τρία ή τέσσερα μόρια νερού, όπως παριστάνεται στο Σχήμα 9.3.

Η διάταξη των δεσμών H στο νερό με $\theta > 4^\circ\text{C}$ μπορεί να είναι γραμμική, υπό σχηματισμό αλυσίδας μορίων H_2O .



Σχήμα 9.4. Γραμμική διάταξη μορίων νερού

Στην στερεή μορφή του πάγου παρουσιάζεται με μια “ιδιομορφία” δομής κατά την οποία έξι μόρια νερού ενώνονται με δεσμούς H και δίνουν εξαγωνικά πλέγματα όχι μόνο στο επίπεδο, όπως παριστάνεται στο Σχήμα 9.4, αλλά και τρισδιάστατα π.χ. με εξάγωνα κάθετα στο επίπεδο του Σχήματος 9.4 και εμπρός και πίσω από το χαρτί. Η διάταξη αυτή κρατάει τις δομικές μονάδες σχετικά απομακρυσμένες μεταξύ τους υπό δημιουργία αρκετού κενού χώρου μεταξύ τους.



Σχήμα 9.5: Σχηματικό κρυσταλλικό πλέγμα πάγου (ενός επιπέδου)

Ο πάγος κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα αλλά εμφανίζει και το φαινόμενο της πολυμορφίας και μπορεί να υπάρχει και σε άμορφη κατάσταση.

9.3. Φυσικές ιδιότητες του νερού και του πάγου

Το νερό στην υγρή μορφή του εμφανίζεται με ιδιαιτερότητες στις φυσικές του ιδιότητες λόγω των δεσμών H οι οποίοι διαμορφώνουν τα μεμονωμένα μόρια του νερού σε δομικές μονάδες πολλαπλάσιες από το απλό μόριο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι φυσικές του ιδιότητες να εμφανίζουν αυξημένες τιμές σε σχέση με

τις αναμενόμενες για τα μεμονωμένα μόρια ή σε σχέση με άλλες ανάλογες ενώσεις όπως π.χ. το H_2S , οι οποίες δεν σχηματίζουν δεσμούς-H.

Οι ιδιότητες αυτές είναι η θερμοχωρητικότητα, το σημείο ζέσης, η διηλεκτρική σταθερά, η επιφανειακή τάση και η θερμότητα τήξης, οι οποίες επηρεάζονται από την επιπλέον απαιτούμενη ενέργεια για την καταστροφή των δεσμών-H. Επίσης, ιδιομορφία εμφανίζει και η πυκνότητα.

Ιδιαίτερα ο πάγος λόγω της κρυσταλλικής δομής του εμφανίζει τετραπλάσια θερμική αγωγιμότητα και εννεαπλάσια θερμική διάχυση από το υγρό νερό της ίδιας θερμοκρασίας π.χ. με αποτέλεσμα τα τρόφιμα να παγώνουν ευκολότερα από ότι ξεπαγώνουν.

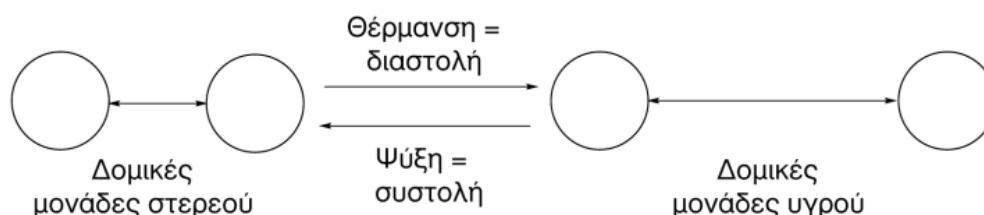
9.3.1. Ιδιαιτερότητες της πυκνότητας

Το νερό παρουσιάζει την “ανωμαλία” να εμφανίζει την μεγαλύτερη πυκνότητά του στους $4^{\circ}C$, ενώ κανονικά αυτή έπρεπε να εμφανίζεται στους $0^{\circ}C$ όταν το νερό γίνεται πάγος.

Χάρη στην “ανωμαλία” αυτή ο πάγος είναι ελαφρότερος από το νερό και επιπλέει ενώ διαφορετικά σαν βαρύτερος θα βυθιζόταν στον πυθμένα των λιμνών και θαλασσών και με τους νέους πάγους που θα συσσωρεύονταν από πάνω όλο το νερό θα πάγωνε με αποτέλεσμα να μην υπάρχει ζωή, τουλάχιστον στην σημερινή της μορφή.

Η ανωμαλία αυτή οφείλεται στην διαφορετική διάταξη των δεσμών H στα μόρια του νερού και στα μόρια του πάγου (Σχήματα 9.3, 9.4 και 9.5).

Το “λίωσιμο” του πάγου, όπως και η τήξη όλων των στερεών, οφείλεται στο ότι οι δομικές μονάδες του στερεού δηλ. των μορίων του H_2O στον πάγο, αυξάνουν την παλινδρομική κίνηση περί μιας μέσης θέσης ισορροπίας που έχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα, λόγω απορρόφησης θερμότητας κατά την αύξηση της θερμοκρασίας κατά την διάρκεια της τήξης με αποτέλεσμα οι δομικές μονάδες να απομακρύνονται μεταξύ τους μέχρις ότου προκύψει η υγρή κατάσταση και η απομάκρυνση αυτή σταματήσει, όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.6.



Σχήμα 9.6: Δομικές μονάδες στερεού κατά τη μετατροπή του σε υγρό

Κατά την θέρμανση του πάγου από τους $0^{\circ}C$ αυξάνει η κινητική ενέργεια των “συζευγμένων” μορίων και ένα ποσοστό των δεσμών-H διασπάται με αποτέλεσμα ένας αριθμός μορίων H_2O να αποδεσμεύονται και να “πέφτουν” στα κενά του πλέγματος (Σχήμα 9.5). Αποτέλεσμα αυτού είναι ο όγκος του πάγου να μικραίνει δηλ. να εμφανίζει συστολή. Παράλληλα όμως εμφανίζει και διαστολή λόγω της αύξησης της κίνησης των δομικών μονάδων, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως (Σχήμα 9.6). Στον πάγο $0^{\circ}C$ η συστολή είναι μεγαλύτερη της διαστολής και

παραμένει μεγαλύτερη και για το υγρό νερό 0°C (έστω και αν ο πάγος “έλειωσε”) γιατί τα μόρια του H₂O στους 0°C και μέχρι τους 4°C διατηρούν μια ψευδοκρυσταλλική κατάσταση. Αποτέλεσμα είναι να συνεχίζεται το “γέμισμα” των κενών του πλέγματος με την συστολή να υπερτερεί της διαστολής και η πυκνότητα να αυξάνει μέχρι τους 4°C όπου το νερό εμφανίζει την μεγαλύτερη πυκνότητα. Μετά τους 4°C η διαστολή υπερτερεί της συστολής γιατί τα κενά του πλέγματος του πάγου αρχίζουν να εξαφανίζονται και η πυκνότητα αποκτά την κανονική της τιμή.

9.3.2. Ιδιαιτερότητες του Σημείου Ζέσης

Το καθαρό νερό έχει σημείο ζέσης 100.0°C και σημείο πήξης 0.0°C. Το σημείο ζέσης παρουσιάζεται αυξημένο σε σχέση με το θεωρητικώς αναμενόμενο από τη σύγκριση με άλλα υδρίδια στοιχείων της ίδιας ομάδας του περιοδικού πίνακα τα οποία είναι αέρια σε θερμοκρασίες δωματίου π.χ. το H₂S. Η ανωμαλία αυτή οφείλεται στους δεσμούς –H που συγκροτούν τα τριμερή μόρια τα οποία κατά τη θέρμανση του υγρού απορροφούν θερμότητα πρώτα για να διασπασθούν οι δεσμοί –H (λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης) και μετά για να εξαερωθούν τα μεμονωμένα μόρια του υγρού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανύψωση του σημείου ζέσεως στους 100°C. Η ιδιότητα αυτή είναι σημαντική γιατί το νερό παραμένει ως υγρό σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών (0°C-100°C) και ιδιαίτερα στις συνήθεις θερμοκρασίες 15-35°C όπου εκδηλώνονται οι συνήθεις χημικές και φυσικές δράσεις στο περιβάλλον στις οποίες συμμετέχει και το νερό. Ιδιαίτερα στις βιοχημικές αντιδράσεις οξειδωσης που γίνονται στον οργανισμό η εκλυόμενη θερμότητα απορροφάται από το νερό και δεν επιδρά καταστροφικά στα διάφορα γειτονικά οργανίδια.

9.3.3. Το νερό ως διαλύτης

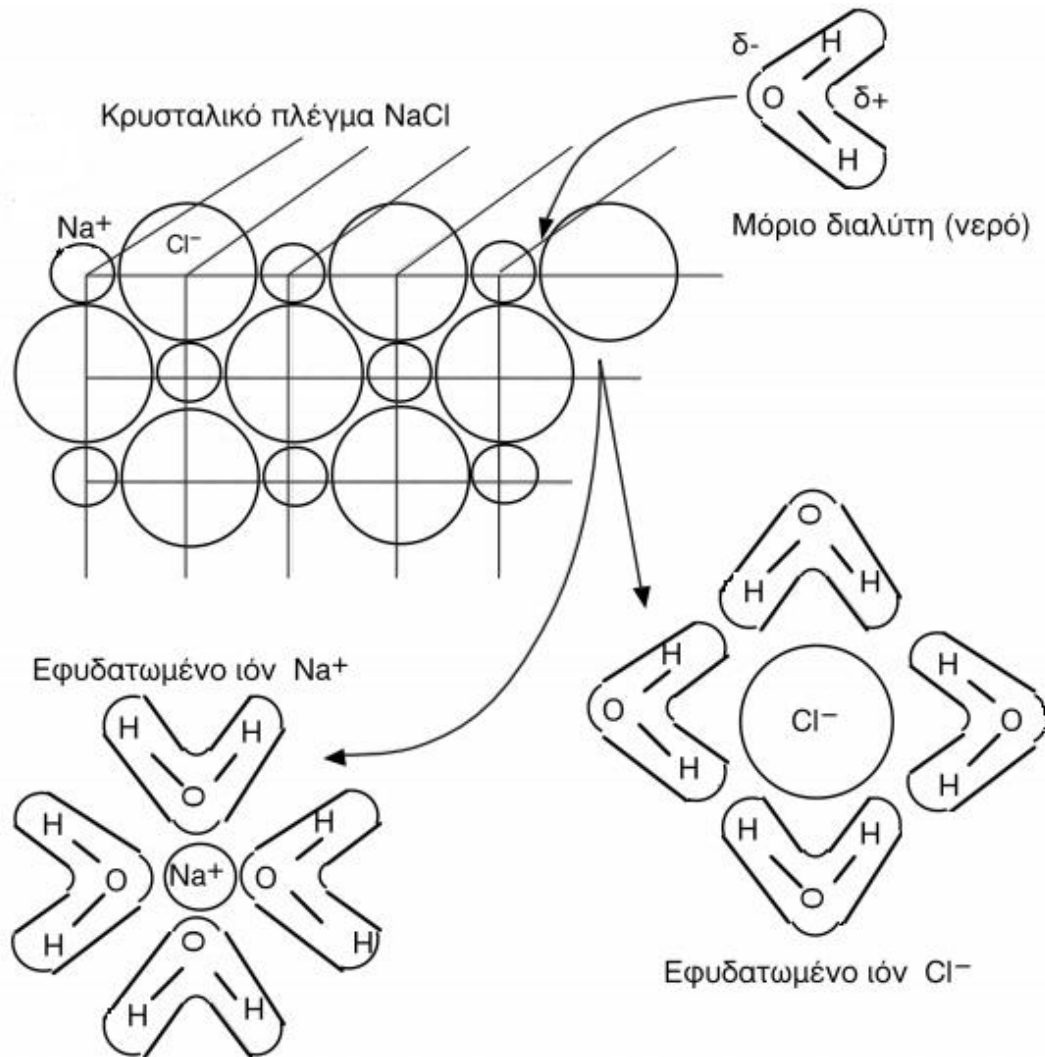
Το νερό είναι άριστος διαλύτης και για ανόργανες και για οργανικές ουσίες λόγω της διπολικότητας δ⁺ και δ⁻ που εμφανίζει το μόριό του.

Στις ιοντικές ανόργανες ενώσεις, π.χ. στο αλάτι που είναι κρυσταλλικό, το πλέγμα αποτελείται από ιόντα Na⁺ και Cl⁻ δηλ. [Na⁺Cl⁻] η, το νερό με την πρόσκρουσή του στο κρυσταλλικό πλέγμα τους αποσπά εύκολα τα θετικά ιόντα, π.χ. Na⁺, με έλξη τους από τον δ⁻ πόλο του και μετά τα **επιδιαλυτώνει**, δηλ. τα περιβάλλει με τα μόριά του, με τους δ⁻ πόλους σε επαφή με τα κατιόντα. Το ίδιο γίνεται και με τα ανιόντα, π.χ. το Cl⁻ με τους δ⁺ πόλους του μορίου του νερού (Σχήμα 9.7).

Στις ομοιοπολικές ανόργανες ενώσεις, είτε πολικές π.χ.. δ⁺(H–Cl) δ⁻, είτε μη πολικές, π.χ. Cl–Cl, η διάλυση γίνεται λιγότερο εύκολα και πάλι με τη δράση του δ⁺ και δ⁻ φορτίου του μορίου αλλά και όταν οι δυνάμεις συνάφειας μεταξύ νερού και ουσίας υπερνικούν τις δυνάμεις συνάφειας μεταξύ των σωματιδίων (μορίων) της ουσίας.

Στις οργανικές ενώσεις με πολικές ομάδες π.χ. αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες, οξέα μικρής αλυσίδας ατόμων άνθρακα, λειτουργεί και πάλι ο μηχανισμός της

διάλυσης διαμέσου του δ^+ και δ^- φορτίου αλλά και ο μηχανισμός των δυνάμεων συνάφειας.



Σχήμα 9.7: Διάλυση κρυστάλλου NaCl και εφυδάτωση των ιόντων Na⁺ και Cl⁻

Οι οργανικές ενώσεις μακρικής αλυσίδας ατόμων άνθρακα, οι λεγόμενες **λιπαρές αλυσίδες**, δεν διαλύονται στο νερό, π.χ. τα λιποειδή, αλλά όμως το νερό συμβάλλει στην διασπορά τους μετά από τη χρήση σαπώνων ή απορρυπαντικών ή γαλακτοματοποιητών.

9.4. Είδη και κατηγορίες νερού

Το νερό ανάλογα με την προέλευσή του, την επεξεργασία ή την χρήση του μπορεί να διακριθεί, διδακτικά, σε είδη ή κατηγορίες.

9.4.1. Κατηγορίες νερού

Νερό της βροχής (βρόχινο νερό) είναι το νερό που επανέρχεται στην επιφάνεια από τα σύννεφα ως βροχή, μετά από υγροποίηση των υδρατμών του σε κατάλληλες κλιματολογικές συνθήκες. Είναι η καθαρότερη μορφή φυσικού νερού όταν δεν έχει επιμολυνθεί κατά τη διαδρομή του από συστατικά της

ατμόσφαιρας. Ως μη επιβλαβή συστατικά μπορεί να περιέχει διαλελυμένο οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα αλλά και επιβλαβή όπως οξείδια του θείου και του αζώτου, σκόνη κ.ά. από την ατμόσφαιρα βιομηχανικών περιοχών ή μεγαλουπόλεων.

Φυσικό νερό είναι το νερό που υπάρχει στην στερεή επιφάνεια όπως στους ποταμούς, στις λίμνες, στις πηγές επιφανειακές ή υπόγειες. Το φυσικό νερό μπορεί να είναι πόσιμο ή να μετατραπεί σε πόσιμο μετά από κατάλληλη επεξεργασία. Είναι κατάλληλο για αρδευτικές και μερικές βιομηχανικές χρήσεις.

Πόσιμο νερό είναι το νερό που είναι κατάλληλο για πόση και μπορεί να είναι είτε απ' ευθείας ένα φυσικό νερό ή μετά από επεξεργασία του στα "διυλιστήρια" νερού ή να προέρχεται από θαλασσινό νερό μετά από αφαλάτωση. Το πόσιμο νερό πρέπει να είναι άχρουν και άοσμο αλλά με ευχάριστη αίσθηση γεύσης λόγω των περιεχομένων αλάτων.

Νερό της θάλασσας (θαλασσινό νερό) είναι το νερό που περιέχει διαλελυμένο αλάτι (χλωριούχο νάτριο) σε σχετικά μεγάλη αναλογία (περίπου 3%) και δεν είναι πόσιμο. Περιέχει επίσης διαλελυμένες και πολλές άλλες ανόργανες κυρίως ενώσεις καλίου, μαγνησίου, ασβεστίου κ.ά. αλλά σε πολύ μικρότερες αναλογίες από ό,τι το χλωριούχο νάτριο.

Πηγαίο νερό είναι το φυσικό νερό που προέρχεται από υπόγεια νερά και είτε αντλείται στην επιφάνεια είτε αναβλύζει μόνο του οπότε ονομάζεται αρτεσιανό. Είναι συνήθως απαλλαγμένο μικροοργανισμών γιατί σε βάθος μεγαλύτερο των 4 μέτρων δεν υπάρχουν μικροοργανισμοί.

Μεταλλικό νερό είναι το φυσικό πόσιμο νερό που περιέχει (1) διοξείδιο του άνθρακα, ή (2) διαλελυμένες ουσίες περισσότερες από 1g/L, ή (3) σπάνιες ενώσεις σε ποσοστά μεγαλύτερα από τα συνήθη ή (4) έχει θερμοκρασία εξόδου μεγαλύτερη από 20°C και χωρίς καμία άλλη επεξεργασία. Τεχνητό μεταλλικό νερό είναι το πόσιμο νερό στο οποίο έχουν προστεθεί (1) φυσικό μεταλλικό νερό ή (2) φυσικά πηγαία άλατα. Επίσης, τα φυσικά μεταλλικά νερά στα οποία έχουν προστεθεί άλλα συστατικά π.χ. άλατα.

Φυσιολογικός ορός είναι το νερό που περιέχει NaCl 0,9%.

9.4.2. Είδη νερού

Διύλισμένο νερό ή νερό δικτύου ύδρευσης, είναι το φυσικό νερό που έχει υποστεί την επεξεργασία της "διύλισης" και έχει καταστεί πόσιμο. Η επεξεργασία περιλαμβάνει κυρίως την χλωρίωση (με χλωριούχο νερό, Cl₂·6H₂O) για τη θανάτωση των μικροοργανισμών, την καθίζηση στερεών εναιωρημάτων (με θειϊκό αργίλιο) και την διήθηση (με κρυσταλλική άμμο).

Σε μερικές περιπτώσεις γίνεται και φθορίωση για την προστασία των δοντιών από την τερηδόνα.

Χλωριωμένο νερό είναι το φυσικό νερό που έχει υποστεί χλωρίωση για την θανάτωση των μικροοργανισμών (βλ. παρ. 9.8).

Η απολύμανση μπορεί να γίνει εμπειρικά με προσθήκη μιας κουταλιάς (5–10 g) χλωρίνης (υποχλωριώδες νάτριο) εμπορίου σε 1–2 κυβικά μέτρα νερού. Η

χλωρίνη διασπάται σε διάλυμα σε “ατομικό” οξυγόνο, το οποίο είναι μικροβιοκτόνο, λευκαντικό και οξειδωτικό $\text{NaOCl} \rightarrow \text{NaCl} + 1/2 \text{O}_2$.

Απεσταγμένο νερό είναι το νερό που έχει ληφθεί μετά από απόσταξη οποιουδήποτε νερού. Είναι η καθαρότερη μορφή νερού, αλλά δεν είναι ευχάριστο στην πόση γιατί δεν περιέχει διαλυμένα άλατα. Χρησιμοποιείται για ειδικές περιπτώσεις στα εργαστήρια γιατί είναι σχετικά ακριβή η παραγωγή του.

Απιονισμένο νερό είναι το νερό που έχει απαλλαγεί από τα διαλυμένα θετικά και αρνητικά ιόντα, διαφόρων αλάτων, π.χ. Na^+ , NO_3^- κ.ά., με αντικατάστασή τους με OH^- και H^+ , αντίστοιχα. Ο απιονισμός γίνεται με τους απιονιστήρες οι οποίοι είναι κυλινδρικά δοχεία γεμάτα με ρητίνες ιοντο-ανταλλακτικές και διαμέσου των οποίων διαβιβάζεται το προς καθαρισμό νερό. Οι χρησιμοποιημένες ρητίνες περιέχουν τα ιόντα των αλάτων του νερού και αναγεννώνται με κατεργασία τους με αραιά διαλύματα οξέων και βάσεων, διαδοχικά. Το απιονισμένο νερό είναι υψηλής καθαρότητας και χρησιμοποιείται ευρέως στα εργαστήρια, δεν είναι όμως απαλλαγμένο από διαλυμένα αέρια, οργανικές ουσίες και βακτήρια.

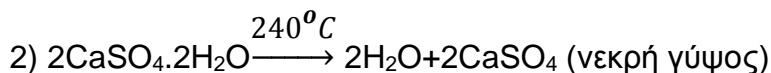
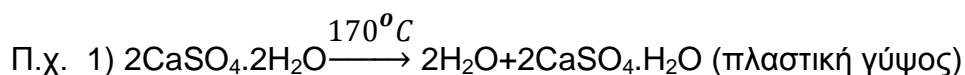
Υπερ-καθαρό νερό, π.χ. Suprapure, Nanopure, κ.ά., είναι το απιονισμένο νερό το απαλλαγμένο από αέρια, οργανικές ουσίες και βακτήρια με τη χρήση ρητινών υψηλής απόδοσης και φίλτρων μικροοργανισμών. Είναι εφάμιλλο του απεσταγμένου και χρησιμοποιείται στα εργαστήρια, αντί για το απεσταγμένο.

Αφαλατωμένο νερό είναι το νερό που λαμβάνεται από το θαλασσινό νερό με απομάκρυνση του χλωριούχου νατρίου. Η αφαλάτωση γίνεται με τις συσκευές αφαλάτωσης ή με συσκευές αντίστροφης ώσμωσης. Το νερό που προκύπτει είναι πόσιμο και μέθοδοι αφαλάτωσης βρίσκουν εφαρμογή σε ειδικές περιπτώσεις ύδρευσης, π.χ. σε απομακρυσμένα νησιά, γιατί η μέθοδος είναι υψηλού κόστους.

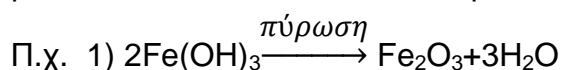
Κρυσταλλικό νερό χαρακτηρίζεται το νερό τα μόρια του οποίου είναι ενωμένα με μόρια ενός κρυσταλλικού άλατος. Τα μόρια του κρυσταλλικού νερού συμμετέχουν πάντοτε με καθορισμένη αναλογία.

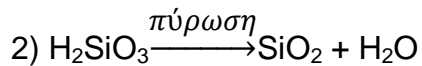
Π.χ. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ κ.ά.

Η απομάκρυνση του κρυσταλλικού νερού γίνεται με θέρμανση συνήθως στους 110°C – 250°C σε πυριαντήριο.



Χημικώς ενωμένο νερό ή **χημικό νερό** χαρακτηρίζονται τα άτομα οξυγόνου και υδρογόνου σε αναλογία 1:2, αντίστοιχα, τα οποία συμμετέχουν στη δομή των μορίων ορισμένων οξέων και βάσεων βαρέων μετάλλων και τα οποία κατά την πύρωση αποβάλλονται ως μόρια νερού υπό σύγχρονο σχηματισμό οξειδίων των μετάλλων και ενίοτε και άλλων προϊόντων.





Η πύρωση γίνεται σε κάμινο σε θερμοκρασίες συνήθως μεγαλύτερες των 1000°C και το στερεό (π.χ. οξειδίο) που απομένει ως μη περαιτέρω διασπάζσιμο χαρακτηρίζεται ως **τέφρα**.

Ως **σκληρότητα** του νερού νοείται η περιεκτικότητά του σε συνολικά ανόργανα άλατα και εκφράζεται είτε σε περιεκτικότητα σε CaCO₃ είτε σε CaO.

Η σκληρότητα μετράται σε γαλλικούς (f°) ή σε γερμανικούς (d°) βαθμούς όπου: 1f° = 10 ppm CaCO₃(mg/L)

1d° = 10 ppm CaO (mg/L) και ισχύει η σχέση: 1.001 f° = 0.561 d°.

Η **κλίμακα της σκληρότητας** είναι: Απιονισμένο: d°=0–1.

Πολύ μαλακό: d°<8–16,

Μέτριο: d°=16–32,

Σκληρό: d°=32–64,

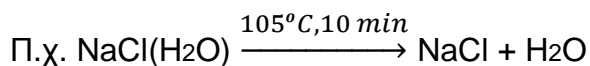
Πολύ σκληρό: d°>64.

9.5. Το νερό στα τρόφιμα

Η περιεκτικότητα του νερού που είναι εγκλωβισμένη στα τρόφιμα ποικίλει σε πολύ ευρέα όρια ανάλογα με το είδος του τροφίμου π.χ. από σχεδόν μηδενική (π.χ. στα έλαια) μέχρι και 95% (π.χ. στα λαχανικά).

Στον Πίνακα 9.1. δίνονται οι περιεκτικότητες σε νερό διαφόρων τροφίμων στον οποίο φαίνεται η ευρεία διακύμανσή τους ανάλογα με το είδος του τροφίμου.

Υγρασία χαρακτηρίζεται η ποσότητα νερού η οποία έχει επικαθήσει ή προσροφηθεί από ένα σώμα χωρίς να έχει μοριακή ή χημική σύνθεση με αυτό και χωρίς να έχει συγκεκριμένη αναλογία περιεκτικότητας. Η υγρασία απομακρύνεται με θέρμανση του σώματος σε θερμοκρασία μέχρι 105°C και για μικρό χρονικό διάστημα και εφ' όσον το σώμα δεν διασπάται μέχρι τους 105°C. Η διαδικασία αυτή καλείται **ξήρανση** και γίνεται σε πυριαντήριο το δε στερεό που απομένει αποτελεί το λεγόμενο **στερεό υπόλειμμα** ή **ξηρό υπόλειμμα**.



9.6. Ενεργότητα του νερού (aw)

Δεσμευμένο νερό (bound water) σε ένα τρόφιμο θεωρείται το νερό το οποίο αποτελεί μέρος του συνολικού τροφίμου χωρίς όμως να είναι μόνιμα συνδεδεμένο με κάποιο από τα συστατικά του σώματος π.χ. το νερό που διαρρέει τους φυτικούς και ζωϊκούς ιστούς, το νερό στο αίμα, το νερό από τον μεταβολισμό, το νερό το αποθηκευμένο στα φρούτα κ.ά. Το δεσμευμένο νερό μπορεί να μετράται και χωρίς την υγρασία οπότε συνιστά την έννοια του **δεσμευμένου νερού ξηρού υπολείμματος**.

Το δεσμευμένο νερό ή ορθότερα ο **βαθμός δέσμευσης του νερού**, δεν είναι μια αυτούσια και πιστοποιήσιμη ποσότητα αλλά η έννοιά της εκφράζεται έμμεσα από την έννοια της ενεργότητας του νερού σε σύγκριση με την έννοια του

ελεύθερου νερού ή νερού απόλυτης ενεργότητας το οποίο είναι το νερό στη φυσική του κατάσταση.

Πίνακας 9.1: Περιεκτικότητα διαφόρων τροφίμων σε νερό

A/A	Κατηγορία	Τρόφιμο	Νερό % (περίπου)
1	Κρεατικά ωμά	Χοιρινό άπαχο	55–60
		Μοσχάρι	50–70
2	Πουλερικά ωμά	Κοτόπουλο	70–75
		Αυγό	75
3	Ψαρικά ωμά	Ψάρια μέτρια	65–80
4	Τυριά (ως έχουν)	Φέτα	52–56
		Κασέρι	38–40
		Κεφαλοτύρι	30–32
5	Αμυλούχα	Ψωμί	40
		Παξιμάδια, κουλούρια	12
		Μπισκότα	5
6	Φρούτα	Αχλάδι, κεράσι, μούρο	80–85
		Μήλο, ροδάκινο, πορτοκάλι	85–90
		Φράουλα, ντομάτα	90–95
7	Λαχανικά	Αρακάς	75–80
		Καρότο, πατάτα, κουνουπίδι	80–90
		Λάχανο, μαρούλι, φασολάκια	90–95
8	Λιπαρά	Έλαια	0–1
		Βούτυρο, μαργαρίνη	18–20
9	Ξηροί καρποί	Καρύδια, φυστίκια	5
10	Αποξηραμένα φρούτα		5–10

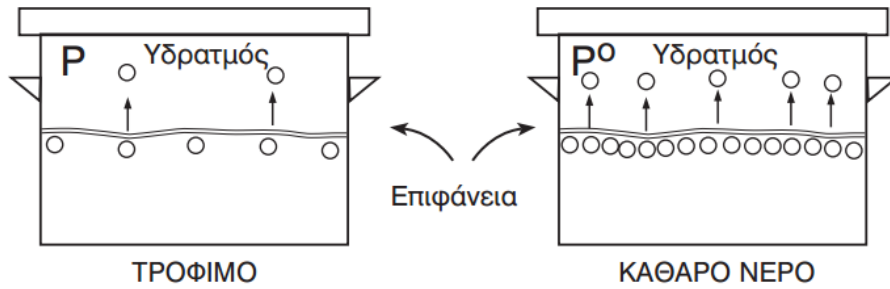
Ενεργότητα νερού (water activity, a_w) ορίζεται ο λόγος της μερικής τάσης του ατμού (P) του νερού στο δείγμα (τρόφιμο) προς την τάση (P_0) του καθαρού ελεύθερου νερού, στην ίδια θερμοκρασία

$$a_w = P/P^0$$

Εάν το δείγμα είναι 100% νερό τότε ο λόγος $a_w = P/P_0$ θα ισούται με τη μονάδα, ενώ εάν το δείγμα είναι τρόφιμο με έστω 80% υγρασία τότε ο λόγος θα ισούται με 0,8 όπου $a_w = 80/100 = 0,8$. Δηλ. οι τιμές της a_w είναι πάντοτε μικρότερες από τη μονάδα.

Οι έννοιες της τάσης των ατμών αποδίδονται στο Σχήμα 9.8.

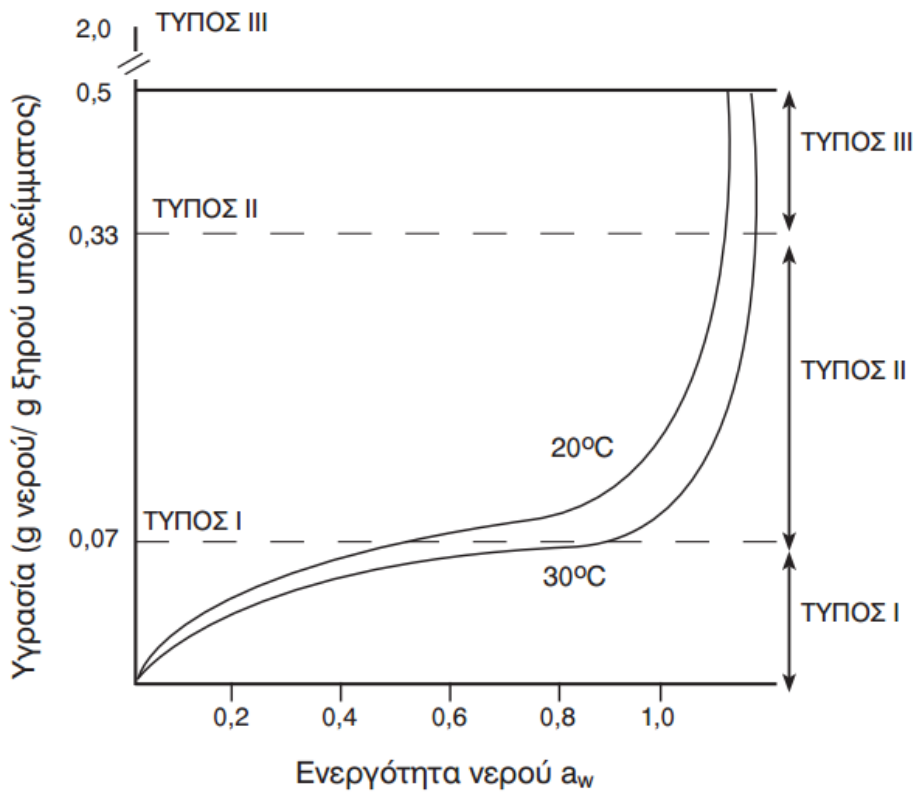
Σε ένα κλειστό δοχείο με μία ποσότητα καθαρού νερού ένα μέρος των επιφανειακών μορίων μεταβαίνει στην αέρια κατάσταση και δημιουργεί την τάση ατμών του νερού P^0 .



Σχήμα 9.8: Τάση ατμών τροφίμου και καθαρού νερού. Τα “σφαιρίδια”(ο) παριστάνουν τα μόρια H₂O

Σε άλλο ίδιο δοχείο με ένα τρόφιμο (δηλ. μίγματος νερού και υλικού) μια ποσότητα νερού του τροφίμου εξατμίζεται και δημιουργεί τη μερική τάση ατμών P. Η τάση P λογίζεται ως μερική γιατί αναφέρεται στο σύνολο του τροφίμου μαζί με το νερό που περιέχεται σε αυτό. Εάν η επιφάνεια του τροφίμου είναι ίδια με την επιφάνεια του νερού τότε στην πρώτη περιέχονται λιγότερα μόρια νερού απ’ ότι στη δεύτερη. Επομένως στο δοχείο του τροφίμου θα περιέχονται λιγότερα μόρια υδρατμού για τον ίδιο βαθμό εξάτμισης, και έτσι προκύπτει η P να είναι μικρότερη από την P°. (Η P και P° εξαρτώνται από τον αριθμό των μορίων στην αέρια φάση).

Στο **Σχήμα 9.9** δίνεται η μεταβολή της ενεργότητας του νερού σε σχέση με την περιεχόμενη υγρασία σε ένα τρόφιμο και για μετρήσεις στην ίδια θερμοκρασία (ισόθερμη μεταβολή) κάθε φορά.



Σχήμα 9.9: Ενδεικτική παράσταση ισοθέρμων Y/ a_w για ένα τρόφιμο

Από το σχήμα φαίνεται ότι για μεταβολή της υγρασίας μέχρι 15% επέρχεται μεγάλη μεταβολή στην a_w ενώ για μεταβολή της υγρασίας από 20–50% η μεταβολή της a_w είναι μικρή. Επίσης, φαίνεται ότι σε διαφορετικές θερμοκρασίες επηρεάζεται και η a_w . Τα παραπάνω έχουν σημασία για την λήψη της επιθυμητής ενεργότητας με ρύθμιση της υγρασίας στα τρόφιμα επειδή η ενεργότητα είναι σημαντική για τις αντιδράσεις που γίνονται μέσα στα τρόφιμα (βλ. παρ. 9.7).

Η μέτρηση της a_w γίνεται ουσιαστικά με μεθόδους μέτρησης της τάσης των ατμών με συσκευές παρόμοιες του Σχήματος 9.8 στις οποίες μετράται η μερική τάση των ατμών με μανόμετρο ή εναλλακτικά με υγρόμετρο μετράται η σχετική υγρασία του υπερκείμενου αέρα μέσα στο δοχείο.

Οι τρεις τύποι (I, II, III) υγρασίας του Σχήματος 9.9 αντιστοιχούν κατά προσέγγιση στις τρεις αντίστοιχες ζώνες (I, II, III) του Σχήματος 9.10.

9.7. Σημασία της ενεργότητας νερού (a_w) στα τρόφιμα

Η ενεργότητα του νερού είναι σημαντική στη μελέτη των φυσικοχημικών και μηχανικών ιδιοτήτων των τροφίμων που σχετίζονται με την επεξεργασία, τη συντήρηση και την αποθήκευση των τροφίμων.

Το νερό στα τρόφιμα ανάλογα με τις τιμές της a_w διακρίνεται σε τρεις ζώνες (I, II και III) οι οποίες σχετίζονται αντίστοιχα και με τους τύπους (I, II και III) της παρ. 9.6. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.10 στην κάθε ζώνη περιλαμβάνεται και ένα κύριο μέρος δράσεων που συμβαίνουν στο τρόφιμο χωρίς βέβαια να υφίστανται και καθορισμένα ακριβή όρια.

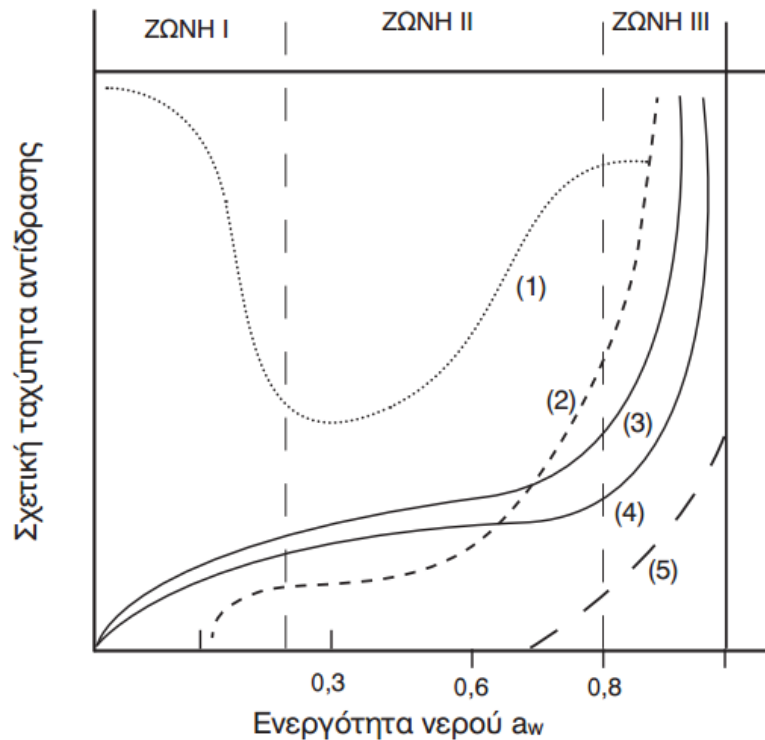
Στην **Ζώνη I** με $a_w = 0,0-0,25$ και υγρασία μέχρι 3% το νερό είναι προσροφημένο ισχυρά στο τρόφιμο ως μονομοριακή σχεδόν στοιβάδα, δεν βρίσκεται στην υγρή κατάσταση και αποτελεί μέρος του στερεού. Απομακρύνεται δύσκολα με θέρμανση ή αφυδάτωση όχι όμως με κατάψυξη, αλλά έτσι αυξάνεται η τάγγιση και η οξειδωση των λιπιδίων. Λόγω ουσιαστικής απουσίας νερού δεν γίνονται άλλες αντιδράσεις ή ανάπτυξη μικροβίων.

Στη **Ζώνη II** με $a_w = 0,25-0,9$ και υγρασία 3–7%, αλλά και μέχρι 12%, το νερό βρίσκεται σε μορφή πολυστοιβάδων οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους και με το τρόφιμο, με δεσμούς –H με προσρόφηση και με τριχοειδή συμπύκνωση. Στην περιοχή αυτή αναπτύσσονται οι αντιδράσεις Maillard, η οξειδωση των λιπιδίων, οι υδρολύσεις και η δράση των ενζύμων. Για τον περιορισμό των δράσεων αυτών, όπου απαιτούνται εφαρμόζονται μέθοδοι αποξήρανσης των τροφίμων.

Στη **Ζώνη III** με $a_w > 0,8$ με υγρασία άνω του 25% το νερό είναι χαλαρά ενωμένο και περιλαμβάνει το νερό των κυτταρικών ιστών. Εδώ αναπτύσσεται η δράση των μυκήτων και των ζυμών και των βακτηρίων καθώς αυξάνει απότομα και η ενζυμική δραστηριότητα. Το νερό στη Ζώνη αυτή απομακρύνεται εύκολα και είναι το πρώτο μέλημα για την προστασία από τις μικροβιακές αλλοιώσεις. Η απομάκρυνση του νερού με διάφορες μεθόδους (π.χ. στέγνωμα, ξήρανση, κ.ά.) μειώνει την υγρασία στο 12% περίπου. Όριο μικροβιακής ανάπτυξης θεωρείται το $a_w > 0,65$.

Σε ένα τρόφιμο υψηλής περιεκτικότητας υγρασίας π.χ. στα λαχανικά, το νερό στη Ζώνη I θεωρείται ότι αντιπροσωπεύει το 3% της μάζας του στερεού, στη Ζώνη II το 10% και στη Ζώνη III μέχρι και το 95%.

Οι τιμές της a_w επηρεάζουν και την επιλογή των μεθόδων επεξεργασίας των τροφίμων π.χ. το πάγωμα των τροφίμων είναι πιο δύσκολο το χειμώνα απ' ό,τι το καλοκαίρι γιατί η a_w είναι μικρότερη το χειμώνα για ίδια υγρασία, δηλ. η αναλογία του δεσμευμένου νερού είναι μεγαλύτερη το χειμώνα και επομένως απαιτείται μεγαλύτερη προσφορά ενέργειας για την επίτευξη των μεγαλύτερων απαιτήσεων για την κατάψυξη.



Σχήμα 9.10: Ανάπτυξη (κατά προσέγγιση) διαφόρων αντιδράσεων στα τρόφιμα σε σχέση με την περιεχόμενη a_w .

- | | |
|---|------------------------|
| (1) Τάγγιση και οξειδωση λιπιδίων. | (3) Δράση ενζύμων. |
| (2) Αντιδράσεις Maillard. | (4) Ισόθερμη υγρασίας. |
| (5) Ανάπτυξη μυκήτων, ζυμών, βακτηρίων. | |

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

9.8. Τα διυλιστήρια του φυσικού νερού

Τα **διυλιστήρια** είναι βιομηχανικά συγκροτήματα τα οποία περιλαμβάνουν διάφορες μονάδες επεξεργασίας του φυσικού νερού το οποίο καθιστούν πόσιμο και το διοχετεύουν διαμέσου δικτύου για την ύδρευση των πόλεων αλλά και άλλων χρήσεων. Οι όροι “διύλιση” και “διυλιστήριο” δεν είναι οι πλέον δόκιμοι γιατί παραπέμπουν στο φαινόμενο της ωσμωτικής διύλισης (dialysis), αλλά έχουν όμως επικρατήσει (π.χ. όπως και για τα “διυλιστήρια” πετρελαίου).

Οι εγκαταστάσεις τους μαζί με τις μονάδες τροφοδοσίας και διανομής εκτείνονται σε μεγάλες επιφάνειες εδάφους και περιλαμβάνουν τους ταμιευτήρες

νερού, το κυρίως διυλιστήριο, το δίκτυο μεταφοράς και τις επιμέρους μικρότερες μονάδες αποθήκευσης πριν από την διοχέτευση του πόσιμου νερού στα δίκτυα διανομής. Το κυρίως διυλιστήριο αποτελείται κυρίως από τις επιμέρους μονάδες της καθίζησης κολλοειδών και κροκίδωσης στερεών, της χλωρίωσης και της διήθησης.

Ένα σχεδιάγραμμα των μονάδων ενός συγκροτήματος διυλιστηρίου φαίνεται στο Σχήμα 9.11. Η διαδοχική ροή των εργασιών είναι η ακόλουθη.

Οι **ταμιευτήρες νερού** είναι οι λίμνες ή τα φράγματα λιμνών και ποταμών όπου συγκεντρώνεται το προς διύλιση νερό. Από εκεί μεταφέρεται με αντλίες στο διυλιστήριο αφού προηγουμένως απομακρυνθούν μεγάλα φερτά υλικά (π.χ. κλαδιά κ.λπ.) με δίοδο του νερού από μεγάλες σχάρες.

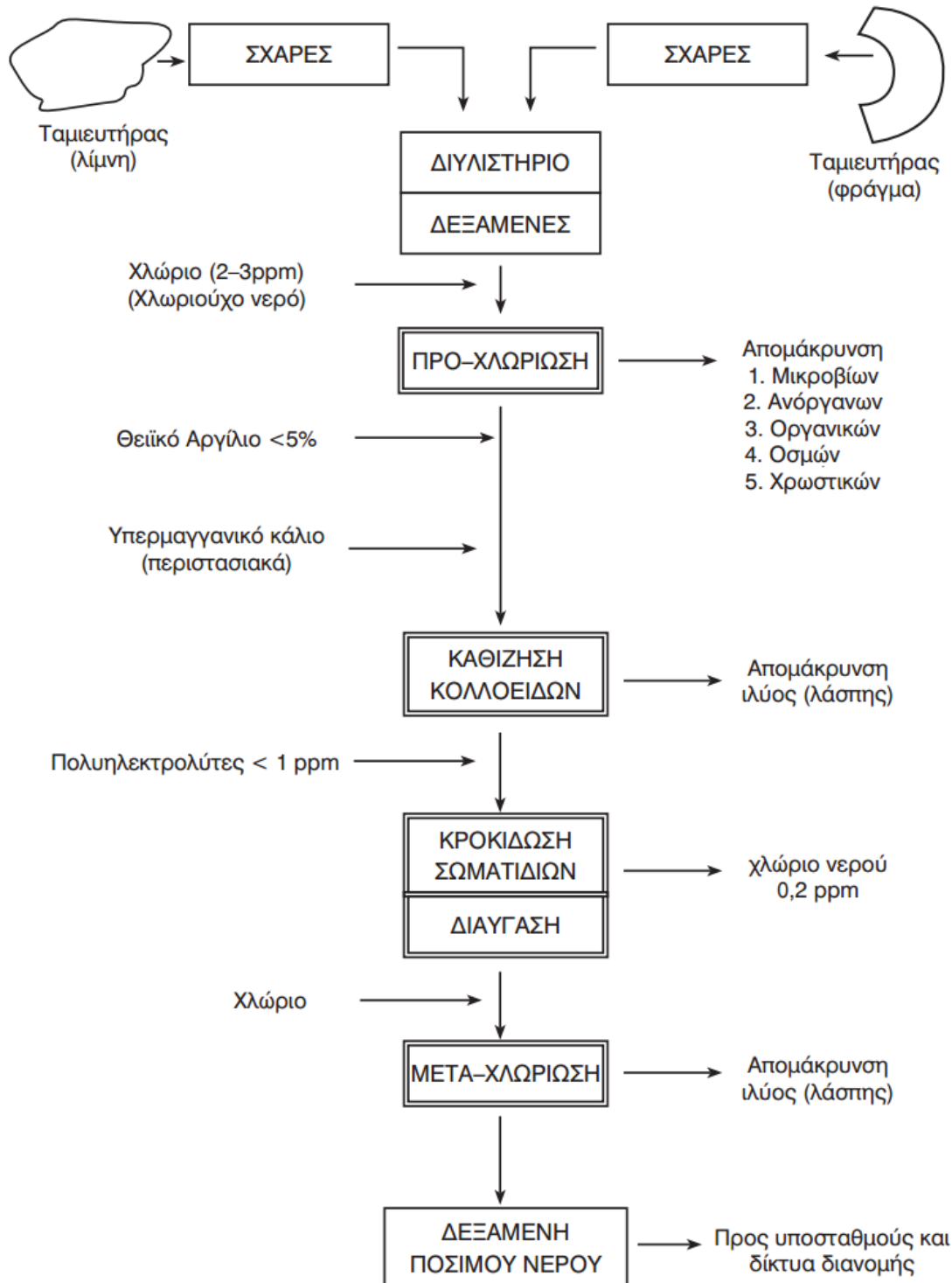
Οι **μονάδες χλωρίωσης** διαθέτουν αποθηκευμένο αέριο χλώριο (δηλητηριώδες) σε μεγάλες φιάλες από όπου διοχετεύεται υπό τη μορφή του χλωριούχου νερού (μη-δηλητηριώδες) και αναμιγνύεται με το προς διύλιση νερό. Το διαλελυμένο χλώριο είναι οξειδωτικό και απολυμαντικό και θανατώνει τους μικροοργανισμούς αλλά και οξειδώνει τις ανόργανες και οργανικές ουσίες (σίδηρο, νιτρώδη, υδρόθειο, αμμωνία, φυτική οργανική ύλη, κ.ά.). Η δράση του εκτείνεται και διαμέσου του υποχλωριώδους οξέος που σχηματίζεται από τη διάλυση του χλωρίου στο νερό. Το HClO διασπάται προς HCl και οξυγόνο το οποίο δρα απολυμαντικά.

Με δοσολογία 2–3 g χλωρίου/ m^3 (2–3 ppm) στην προ-χλωρίωση επιτυγχάνεται εκτός των προηγουμένων και η απόσμιση και ο αποχρωματισμός του νερού. Με την μετα-χλωρίωση η τελική περιεκτικότητα σε χλώριο του πόσιμου νερού είναι περίπου 0,2 mg/L (ppm).

Οι **μονάδες θειικού αργιλίου** διαθέτουν αποθηκευμένο υλικό το οποίο διοχετεύεται υπό μορφή πυκνού διαλύματος, περίπου 30 g/ m^3 , στο νερό. Το διαλελυμένο θειικό αργίλιο συμπαρασύρει τα αιωρούμενα κολλοειδή σωματίδια και έτσι το νερό διαυγάζεται. Το υλικό με τα κολλοειδή σχηματίζει ιλύ (λάσπη), η οποία καθιζάνει και αφαιρείται περιστασιακά. Σε περιπτώσεις μεγάλης θολότητας του νερού, διαβιβάζεται και διάλυμα υπερμαγνητικού καλίου, το οποίο έχει οξειδωτική και διαυγαστική δράση.

Οι **μονάδες πολυηλεκτρολύτη** περιέχουν αποθηκευμένους τους πολυηλεκτρολύτες οι οποίοι είναι βελτιωτικά κροκίδωσης και οι οποίοι μαζί με το θειικό αργίλιο διοχετεύονται στο νερό και δημιουργούν κροκίδες. Οι κροκίδες καθιζάνουν και συμπαρασύρουν διάφορα αιωρούμενα σωματίδια τα οποία δεν απομακρύνθηκαν με την προηγούμενη διαδικασία. Η προσθήκη του πολυηλεκτρολύτη γίνεται μέχρι το 1ppm και μόνο όταν υπάρχει θολότητα νερού.

Οι **μονάδες διήθησης (διύλισης)** είναι μεγάλες επίπεδες δεξαμενές με διπλό πυθμένα. Ο άνω πυθμένας είναι διάτρητος με οπές μικρότερες από την χαλαζιακή άμμο με την οποία είναι καλυμμένος. Το νερό διαβιβάζεται στο άνω μέρος με την χαλαζιακή άμμο όπου και διηθείται και μετά εκρέει στον κάτω πυθμένα. Από εκεί, αφού προηγουμένως υποστεί και μετα-χλωρίωση, διαβιβάζεται στις δεξαμενές πόσιμου νερού.



Σχήμα 9.11: Διάγραμμα εγκαταστάσεων και διεργασιών διυλιστηρίου πόσιμου νερού

Οι **δεξαμενές πόσιμου νερού** περιέχουν το διυλισμένο καθαρό πόσιμο νερό και από εκεί διαμέσου αντλιοστασίων διανέμουν το νερό στα δίκτυα ύδρευσης και στην κατανάλωση.

Σε όλα τα στάδια γίνονται αναλύσεις νερού για θολότητα, pH, αγωγιμότητα, θερμοκρασία, μικροβιακό φορτίο και χημικές ενώσεις.

9.9. Ερωτήσεις επί του 9ου Κεφαλαίου

1. Ποια είναι τα σωματίδια του υγρού νερού υπό την επίδραση των δεσμών–H;
2. Ποια είναι η δομή του πάγου υπό την επίδραση των δεσμών–H;
3. Που οφείλεται η ιδιαιτερότητα της πυκνότητας του υγρού νερού στους 4°C;
4. Γιατί ο πάγος επιπλέει στο νερό ίδιας θερμοκρασίας;
5. Ποιος είναι ο μηχανισμός διάλυσης των ιοντικών ενώσεων στο νερό;
6. Ποιος είναι ο μηχανισμός διάλυσης των ομοιοπολικών ενώσεων στο νερό;
7. Πώς ορίζονται το φυσικό νερό και πώς το πόσιμο νερό;
8. Πώς ορίζονται το μεταλλικό και το απιονισμένο νερό;
9. Σε τι διαφέρουν το κρυσταλλικό από το χημικώς ενωμένο νερό;
10. Ποια είναι η κλίμακα σκληρότητας του νερού;
11. Ποια τρόφιμα έχουν υψηλή και ποια μικρή περιεκτικότητα σε νερό (υγρασία);
12. Πώς ορίζεται η υγρασία και πώς το στερεό υπόλειμμα;
13. Πώς ορίζεται η ενεργότητα του νερού a_w ; Πώς μεταβάλλεται με την υγρασία;
14. Ποιες αντιδράσεις αναπτύσσονται στη Ζώνη II της a_w ;
15. Πώς είναι δεσμευμένο το νερό σε ένα τρόφιμο στην Ζώνη II;
16. Ποιες είναι οι βασικές μονάδες ενός διυλιστηρίου νερού;
17. Πώς γίνεται η χλωρίωση σε ένα διυλιστήριο νερού; Ποια είναι τα όρια χλωρίωσης; Ποια είναι τα οφέλη;
18. Ποια είναι η χρήση και ποια η χρησιμότητα του θειϊκού αργιλίου σε ένα διυλιστήριο νερού; Ποια των πολυ–ηλεκτρολυτών;
19. Να σχεδιασθεί ένα διάγραμμα Y/a_w .
20. Να σχεδιασθεί ένα διάγραμμα ανάπτυξης μικροβιακού φορτίου στη Ζώνη III.
21. Να σχεδιασθεί ένα διάγραμμα ροής διαδικασιών σε ένα διυλιστήριο νερού.

ΜΕΡΟΣ Β΄

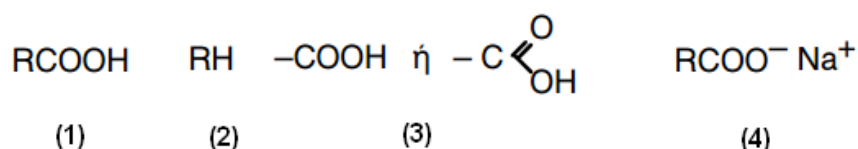
ΤΑ ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10ο

ΛΟΙΠΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

10.1. Καρβοξυλικά οξέα

Τα καρβοξυλικά οξέα ή καρβονικά οξέα ή οργανικά οξέα έχουν τον γενικό τύπο (1) και μπορούν να θεωρηθούν ότι προέρχονται από τους υδρογονάνθρακες (2) με αντικατάσταση ενός ατόμου H από την ομάδα του καρβοξυλίου (3) στην οποία συνυπάρχει η καρβονυλική ομάδα ($>C=O$) και η ομάδα του υδροξυλίου ($-OH$).



Ανάλογα με τις αλκοόλες διακρίνονται σε 1° -, 2° - και 3° -ταγή καθώς και σε μονοσθενή ή μονοκαρβοξυλικά, σε δισθενή ή δικαρβοξυλικά κλπ.

Άλλα οξέα βρίσκονται ελεύθερα στην φύση ή με την μορφή των εστέρων τους κυρίως στα λίπη και τα έλαια.

Η καρβοξυλική ομάδα είναι υδρόφιλη ομάδα γι' αυτό τα κατώτερα μέλη είναι ευδιάλυτα στο νερό. Τα ανώτερα μέλη είναι αδιάλυτα γιατί επικρατούν οι υδρόφοβες ιδιότητες της αλυσίδας του ατόμου C.

Τα άλατα με νάτριο όλων των οξέων (4) είναι πολύ ευδιάλυτα στο νερό.

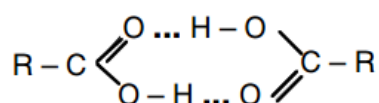
Από τα οργ. οξέα προκύπτουν οι τάξεις των υποκατεστημένων οξέων και των παραγώγων των οξέων.

10.2. Μονοκαρβοξυλικά οξέα

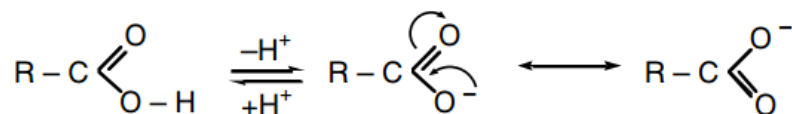
Τα μονοκαρβοξυλικά ή μονοκαρβονικά οξέα έχουν μόνο ένα καρβοξύλιο.

Τα κατώτερα οργ. οξέα με αλυσίδα μέχρι 5 ατόμων C είναι διαλυτά στο νερό ενώ τα ανώτερα είναι υγρά ή στερεά αδιάλυτα στο νερό και ονομάζονται λιπαρά οξέα.

Έχουν μεγαλύτερο $\Sigma.Z.$ από το θεωρητικώς αναμενόμενο λόγω διαμερισμού τους με δεσμούς υδρογόνου



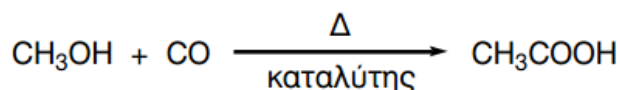
Τα οργ. οξέα συμπεριφέρονται ως ασθενή οξέα με $pK_a \sim 5$ και ο όξινος χαρακτήρας τους εξηγείται με την σταθεροποίηση του ανιόντος τους λόγω δομών συντονισμού.



10.2.1. Διάφορα μέλη μονοκαρβοξυλικών οξέων μικρή αλυσίδα

Το **φορμικό οξύ** ή **μυρμηκικό οξύ**, $HCOOH$, βρίσκεται σε διάφορα φυσικά προϊόντα ως αμυντική ουσία όπως στην τσουκνίδα και στα μυρμηγκία (από όπου και το όνομα του). Είναι ερεθιστικό υγρό έντονης οσμής και το ισχυρότερο από τα οργ. οξέα.

Το **οξικό οξύ**, CH_3COOH , είναι συστατικό του ξυδιού (του όξους, απ' όπου και το όνομα του) σε αναλογία 3-6%. Το ξύδι παρασκευάζεται με ενζυματική οξειδωση (οξική ζύμωση) της αιθανόλης κρασιών κακής ποιότητας που διατίθενται για οξοποίηση. Βιομηχανικά παρασκευάζεται από μεθανόλη και CO με θέρμανση παρουσία καταλυτών (το σύμβολο Δ παριστάνει θέρμανση).



Χρησιμοποιείται στην βιομηχανία των βερνικιών, σελλοφάν, ραιγιόν, φωτογραφικών πλακών, φαρμάκων κ.ά. Το οξικό αλουμίνιο χρησιμοποιείται σαν πρόστυμμα στην βαφική.

Το **ακρυλικό οξύ**, $CH_2=CHCOOH$, χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παρασκευή των διάφανων ακρυλικών πλαστικών.

Το **βουτυρικό οξύ**, $CH_3CH_2CH_2COOH$, μαζί με άλλα οργ. οξέα, είναι συστατικό των τριγλυκεριδίων του βουτύρου το οποίο είναι η μόνη λιπαρή ύλη που περιέχει βουτυρικό οξύ.

10.3. Δικαρβοξυλικά οξέα

Τα δικαρβοξυλικά ή δικαρβονικά οξέα είναι τα οξέα τα οποία έχουν δυο καρβοξύλια στο ίδιο (σπανίως) ή σε διαφορετικά άτομα C της ανθρακικής αλυσίδας.

Παρασκευάζονται με ανάλογες μεθόδους όπως τα μονοκαρβοξυλικά οξέα με τα οποία έχουν και παρόμοιες ιδιότητες.

10.3.1. Διάφορα μέλη δικαρβοξυλικών οξέων

Τα σπουδαιότερα μέλη της σειράς είναι τα ακόλουθα:

		Σ.Τ. (°C)
Οξαλικό οξύ	$HOOC-COOH$	189
Μηλονικό οξύ	$HOOC-CH_2-COOH$	136
Ηλεκτρικό οξύ	$HOOC-(CH_2)-COOH$	185
Γλουταρικό οξύ	$HOOC-(CH_2)_3-COOH$	98

Αδιπικό οξύ	HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	151
Μηλεϊνικό οξύ	(cis)-HOOCCH=CHCOOH	130
Φουμαρικό οξύ	(trans)-HOOCCH=CHCOOH	302

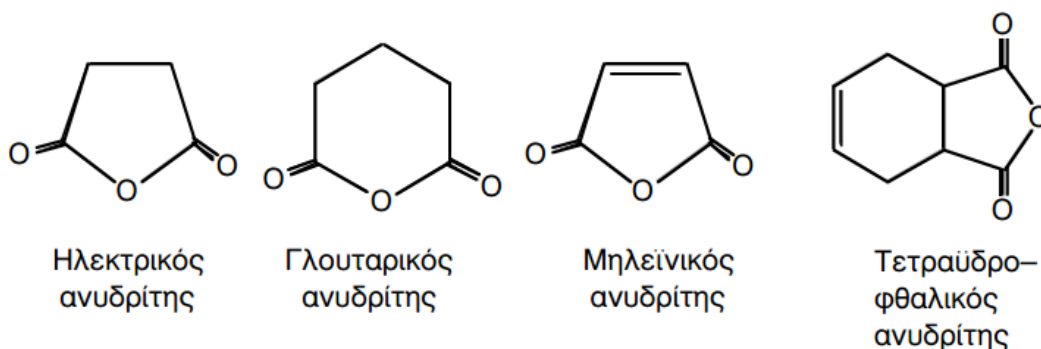
Το **οξαλικό οξύ ή σουκινικό οξύ** είναι διαδεδομένο στο φυτικό βασίλειο ως συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων. Βρίσκεται κυρίως στην οξαλίδα, στα φύκη και τους λειχήνες. Συνθετικά παρασκευάζεται από την επίδραση ξηρού διοξειδίου του άνθρακα (ξηρός πάγος) επί μεταλλικού νατρίου.



Στη συνέχεια το οξαλικό νάτριο διαλύεται και καταβυθίζεται ως οξαλικό ασβέστιο το οποίο διασπάται προς οξαλικό οξύ με την επίδραση θειικού οξέος.

Το οξαλικό οξύ είναι το μόνο μέλος της σειράς που οξειδώνεται με διάφορα οξειδωτικά μέσα, π.χ. με H₂SO₄ + KMnO₄

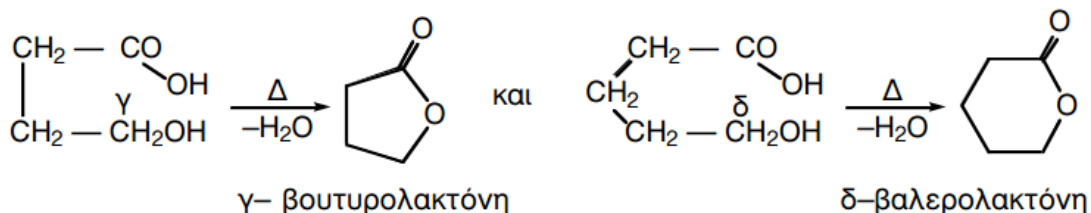
Το **ηλεκτρικό οξύ** και το **φουμαρικό οξύ** είναι μέλη του βιοχημικού κύκλου του Krebs στον οργανισμό ενώ και υπόλοιπα οξέα συμμετέχουν σε άλλες βιοχημικές αντιδράσεις.



Εσωτερικούς ανυδρίτες σχηματίζουν τα δикаρβονικά οξέα, ηλεκτρικό, γλουταρικό και μηλεϊνικό τα οποία κατά την θέρμανση μετατρέπονται στους αντίστοιχους ανυδρίτες.

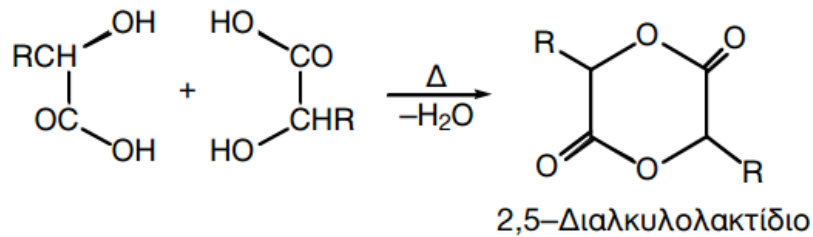
10.4. Υδροξυοξέα, λακτόνες και λακτίδια

Τα υδροξυοξέα είναι τα οργ. οξέα που έχουν ένα ή περισσότερα υδροξύλια OH σε αντικατάσταση ατόμων H της ομάδας του αλκυλίου. Άλλα μέλη βρίσκονται στην φύση κυρίως των μονό- και δι-καρβοξυλικών οξέων.



Η πλέον χαρακτηριστική ιδιότητα των υδροξυοξέων είναι η αφυδάτωση τους με απλή θέρμανση. Στα γ- και δ- υδροξυοξέα η αφυδάτωση είναι εσωτερική και οδηγεί σε σχηματισμό **λακτονών** δηλ. οξο-ετεροκυκλικών 5-μελών και 6-μελών δακτυλίων με γειτονική καρβονυλική ομάδα προς το ετεροάτομο του οξυγόνου.

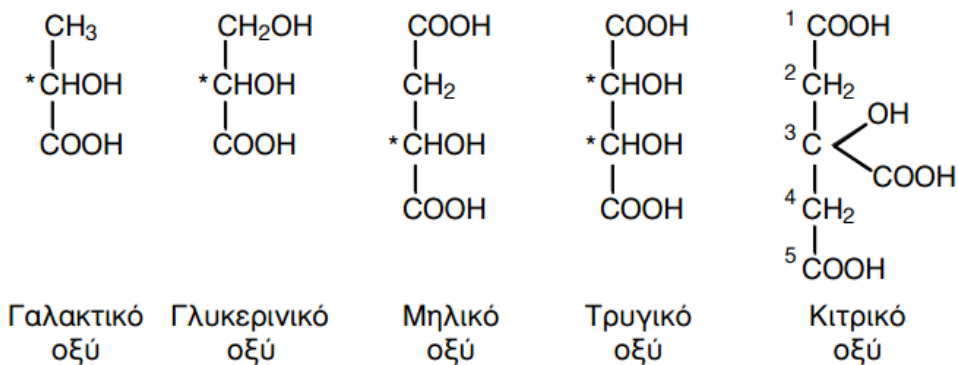
Από δύο μόρια α-υδροξυοξέων σχηματίζονται εσωτερικοί διεστέρες τα **λακτίδια** τα οποία είναι 1,4 - διοξιμες με δύο καρβονυλικές ομάδες γειτονικές ανά μία στα δύο ετερόατομα.



Τα β- υδροξυοξέα με θέρμανση αφυδατώνονται προς ακόρεστα οξέα.

10.4.1. Διάφορα μέλη υδροξυοξέων και δικαρβοξυλικών οξέων

Τα πλέον γνωστά μέλη μόνο-και δικαρβονικών υδροξυοξέων είναι τα παρακάτω:



Το **γαλακτικό οξύ** είναι διαδεδομένο στην φύση. Είναι προϊόν μεταβολισμού της γλυκόζης και παράγεται κατά την γαλακτική ζύμωση διαφόρων σακχάρων π.χ. και το ξίνισμα του γάλατος. Επίσης σχηματίζεται στους μύς κατά την αναερόβια γλυκόλυση. Παρασκευάζεται βιομηχανικά από την ζύμωση ιμβερτοσακχάρου με τον μύκητα *Bacillus delbrueckii*.

Το **γλυκερινικό οξύ** είναι προϊόν οξειδωσης της γλυκερίνης και συναντάται ως ενδιάμεσο διαφόρων βιοχημικών αντιδράσεων.

Το **μηλικό οξύ** είναι ενδιάμεσο στον βιοχημικό κύκλο του Krebs. Είναι συστατικό του χυμού διαφόρων φρούτων και δίνει την ξινή γεύση στο άγουρο αχλάδι και μήλο.

Το **τρυγικό οξύ** ή **ταρταρικό οξύ** βρίσκεται στα σταφύλια και ως όξινο τρυγικό κάλιο (γνωστό ως **τρυγία**) βρίσκεται στην οινολάσπη της οينوποίησης από όπου και παραλαμβάνεται. Το μικτό άλας D-τρυγικό Κ, Na είναι γνωστό με το όνομα **άλας του Seignette** και χρησιμοποιείται για την παρασκευή του **αντιδραστηρίου Fehling** (φελιγγείου υγρού) το οποίο χρησιμοποιείται για την ογκομέτρηση των αναγόντων σακχάρων. Το όξινο τρυγικό κάλιο χρησιμοποιείται, μαζί με το όξινο ανθρακικό νάτριο ως διογκωτικό υλικό των σκευασμάτων της αρτοποιίας (baking powder). Το τρυγικό οξύ χρησιμοποιείται στα αναψυκτικά, στην βαφική και στην διόρθωση της οξύτητας των κρασιών.

Το ρακεμικό μίγμα D- και L- τρυγικού οξέος ονομάζεται **σταφυλικό οξύ** ενώ η μεσομορφή ονομάζεται **μεσοτρυγικό οξύ**.

Το **κιτρικό οξύ** βρίσκεται στους χυμούς των εσπεριδοειδών ως κύριο όξινο συστατικό. Παρασκευάζεται βιομηχανικά με ζύμωση διαφόρων σακχάρων με ειδικούς κίτρομύκητες. Μαζί με το ισοκιτρικό οξύ είναι μέλη του βιοχημικού κύκλου του Krebs.

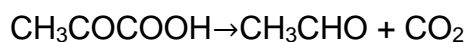
10.5. Κετονοξέα

Κετονοξέα είναι οι ενώσεις που έχουν κετονικές (>CO) και καρβοξυλικές ομάδες (-COOH) στην ίδια ανθρακική αλυσίδα με κυριότερα τα α- και τα β-κετονοξέα.

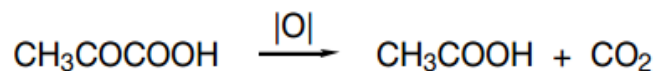
10.5.1. Διάφορα μέλη κετονοξέων

Το **πυροσταφυλικό οξύ** ή **πυρουβικό οξύ** είναι ο σπουδαιότερος αντιπρόσωπος και λαμβάνεται βιομηχανικά από την πυρόλυση του τρυγικού οξέος.

Με (απλή) αποκαρβοξυλίωση μετατρέπεται σε ακεταλδεΐδη

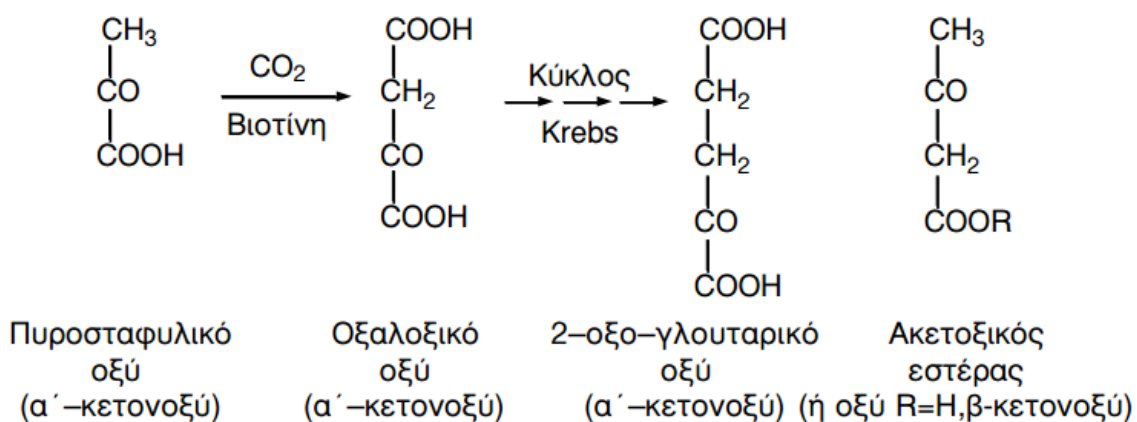


ενώ με **οξειδωτική αποκαρβοξυλίωση** δηλ. με αποκαρβοξυλίωση με σύγχρονη οξείδωση, μετατρέπεται σε οξικό οξύ.

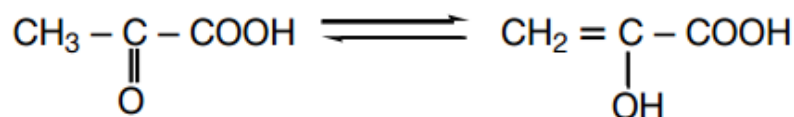


Είναι σπουδαία βιοχημική ένωση και αποτελεί την ένωση κλειδί του μεταβολισμού στον οργανισμό όπου υφίσταται οξειδωτική αποκαρβοξυλίωση μετατρέπόμενο σε παράγωγο οξέος και έτσι μεταφέρει την ακετυλομάδα.

Στον οργανισμό καρβοξυλιώνεται με την βιοτίνη προς οξαλοξικό οξύ το οποίο κύκλο Krebs δίνει κιτρικό και ισοκιτρικό (2-υδροξυ-1, 3, 5-τρικαρβοξυλικό οξύ) και μετά 2-οξογλουταρικό.



Συναντάται υπό δύο **ταυτομερείς μορφές**, κετονική και ενολική και οι φωσφορικοί εστέρες της ενολικής μορφής έχουν ρόλο στις βιοχημικές αντιδράσεις.

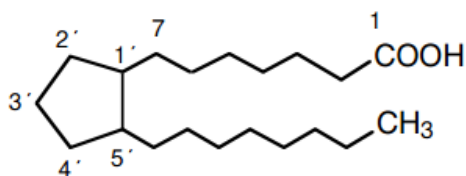


Το ακετοξικό οξύ ή β-κετοβουτανοϊκό οξύ είναι ασταθές και είναι γνωστό μόνο υπό την μορφή των εστέρων του κυρίως ως **ακετοξικός αιθυλεστέρας** $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{COO} \cdot \text{Et}$.

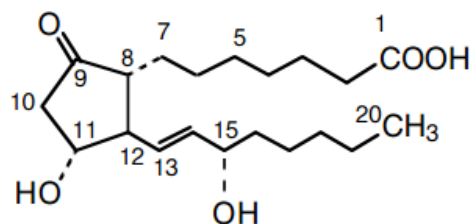
10.5.2. Υδροξυ-κετο- οξέα, προσταγλανδίνες

Οι προσταγλανδίνες (prostaglandines, PG) είναι παράγωγα λιπαρών οξέων με πενταμελή δακτύλιο που έχουν ως πρόδρομη ένωση το αραχιδονικό οξύ, C(20:4). Είναι γνωστοί διάφοροι τύποι PG, όπως οι E1, E2, E3, F1α, F2α κ.ά.

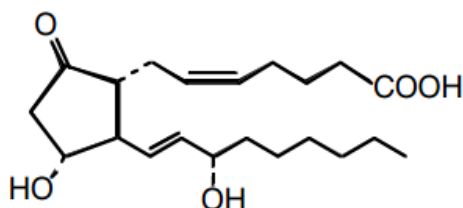
Οι προσταγλανδίνες δρουν σε πολλές αντιδράσεις ως ενδιάμεσες ουσίες, όπως π.χ. στην ρύθμιση της πίεσης του αίματος, ανιχνεύονται σε φλεγμονώδεις αντιδράσεις, αναστέλλουν την έκκριση του γαστρικού υγρού, αναστέλλουν την λιπόλυση, ρυθμίζουν την έκκριση της ρενίνης, προκαλούν σύσπαση στομιομήτριο, προκαλούν νεφρική αιμάτωση και αυξάνουν την μεταφορά των ιόντων νατρίου.



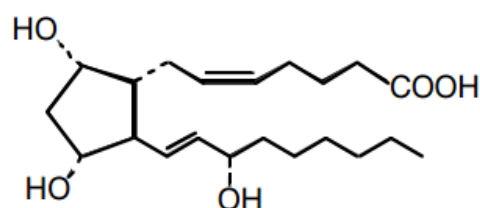
Προστανοϊκό οξύ :
7-(5'-Οκτυλο)-κυκλο-
-πεντυλο-επτανοϊκό οξύ



Προσταγλανδίνη E1(PGE1) :
11α,15-Διϋδροξυ-9-οξο-
-13(trans)-προστενοϊκό οξύ



Προσταγλανδίνη E2(PGE2) :
11α,15-Διϋδροξυ-9-οξο(cis)-
-5,13(trans)-προσταδιενοϊκό οξύ



Προσταγλανδίνη F2α(PGF2α) :
9α,11α,15-Τριϋδροξυ-5,13(trans)-
-προσταδιενοϊκό οξύ

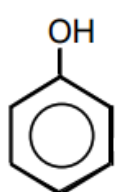
10.6. Πολικές φαινόλες και πολυφαινόλες

10.6.1. Πολικές φαινόλες

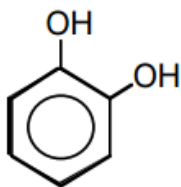
Οι **φαινόλες** είναι αρωματικές ενώσεις που περιέχουν ένα ή περισσότερα υδροξύλια σε αντικατάσταση ενός ή περισσότερων πυρηνικών ατόμων H, αντίστοιχα. Ανάλογα με τον αριθμό των υδροξυλίων διακρίνονται σε μονοσθενείς, δισθενείς, τρισθενείς κλπ μέχρι και εξασθενείς.

Λόγω δομών συντονισμού εμφανίζονται πλέον όξινες από τις άκυκλες αλκοόλες.

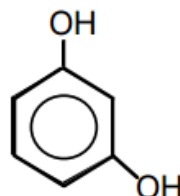
Οι δισθενείς φαινόλες, τα διϋδροξυβενζόλια, απαντούν σε τρία ισομερή τα ο-, m- και p- που ονομάζονται αντίστοιχα **πυροκατεχόλη**, **ρεσορκινόλη** και **υδροκινόνη**.



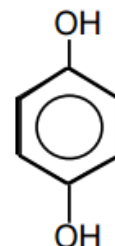
Φαινόλη



Πυροκατεχόλη

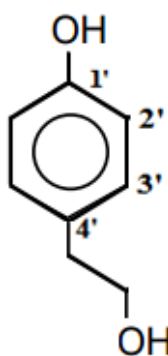


Ρεσορκινόλη

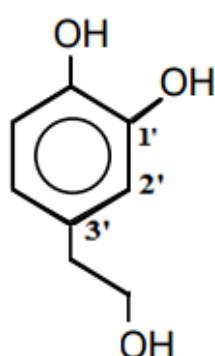


Υδροκινόνη

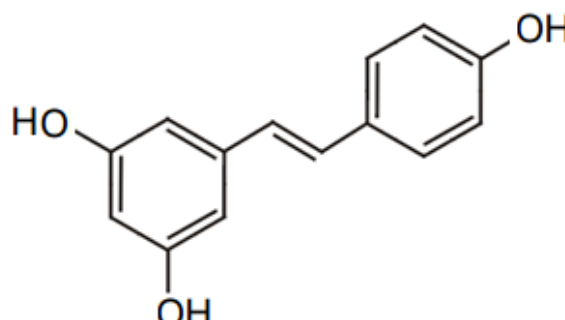
Η **τυροσόλη** είναι αιθανολικό παράγωγο της φαινόλης και η **υδροξυ-τυροσόλη** είναι αιθανολικό παράγωγο της πυροκατεχόλης. Είναι διαδεδομένες στο φυτικό βασίλειο, ιδιαίτερα στις ελιές και στο ελαιόλαδο υπό τη μορφή παραγώγων τους και έχουν ισχυρές αντιοξειδωτικές ιδιότητες, ιδιαίτερα η υδροξυ-τυροσόλη (βλ. παρ.10.6.1.). Η **ρεσβερατρόλη** είναι αντιοξειδωτικό που βρίσκεται στο κρασί.



Τυροσόλη
2-(4'-φαινολο-)
-αιθανόλη

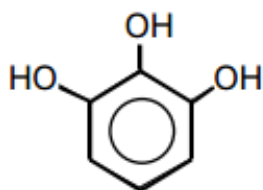


Υδροξυ-τυροσόλη
2-(3'-πυροκατεχόλο-)
-αιθανόλη

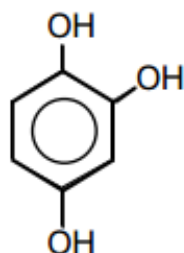


Ρεσβερατρόλη
5-[(E)-2-(4-υδροξυφαινυλο)-
αιθενυλο]βενζολο-1,3-διόλη

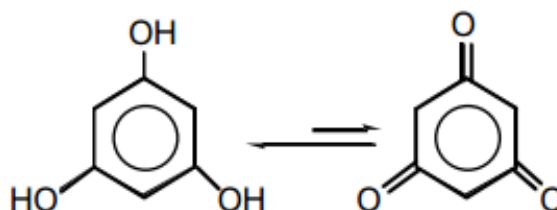
Οι τρισθενείς φαινόλες, τα τριϋδροξυβενζόλια, απαντούν επίσης σε τρία ισομερή, τα γειτονικά, τα ασύμμετρα και τα συμμετρικά.



Πυρογαλλόλη
(Γειτονικά -OH)



(Ασύμμετρα -OH)



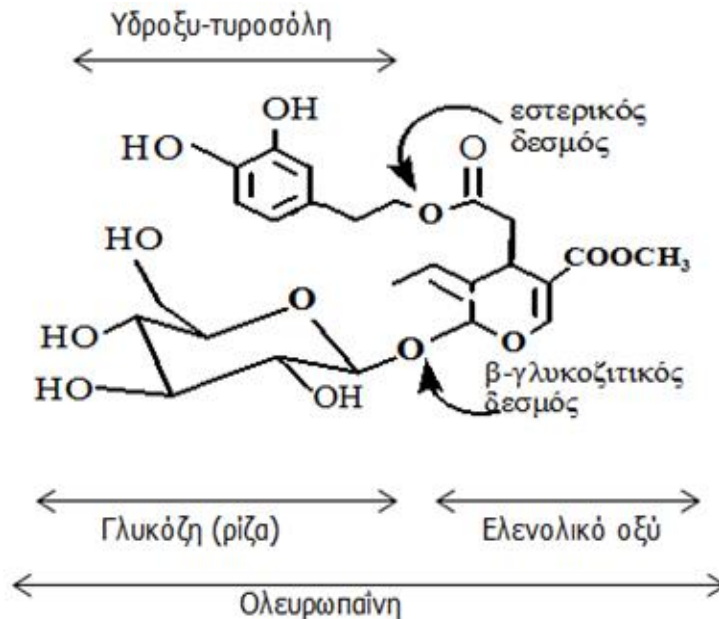
Φλωρογλυκινόλη
(Συμμετρικά -OH)

Η **πυρογαλλόλη** είναι ισχυρό αναγωγικό και χρησιμοποιείται ως εμφανιστής. Αλκαλικά της διαλύματα απορροφούν οξυγόνο γι' αυτό χρησιμοποιείται στον προσδιορισμό του.

Η φλωρογλυκινόλη δίνει την ασταθή τρικετομορφή από την οποία είναι γνωστά προϊόντα όπως π.χ. οι τριοξίμες.

10.6.2. Σεκοροειδή. Ολευρωπαΐνη

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν σύνθετα μόρια πολυφαινολών με ισχυρές αντιοξειδωτικές ιδιότητες και απαντώνται κυρίως στο ελαιόλαδο.



Η αντιοξειδωτική τους δράση προστατεύει το ελαιόλαδο αλλά και τον οργανισμό του ανθρώπου κατά τη λήψη τους με την τροφή.

Τα συνθετικά μόρια είναι η **γλυκόζη**, η **τυροσόλη**, η **υδροξυτυροσόλη** και το **ελενολικό οξύ**, τα οποία μαζί με γλυκόζη συνθέτουν την **ολευρωπαΐνη** (oleuropein) ή ελευρωπαΐνη και την **λιγκτροσίδη** (ligtroside) ως β-γλυκοζίτες.

Στην ολευρωπαΐνη το ελενολικό οξύ το οποίο είναι παράγωγο ενός πυρανίου, (παρ.10.10) ενώνεται εστερικά με την υδροξυ-τυροσόλη και β-γλυκοζιτικό με μία γλυκόζη. Η λιγκτροσίδη είναι το ανάλογο της ολευρωπαΐνης αλλά με τυροσόλη αντί για υδροξυ-τυροσόλη.

10.7. Φαινολαιθέρες. Χούμος

Οι φαινολαιθέρες μπορούν να θεωρηθούν ότι προέρχονται από τις φαινόλες με αντικατάσταση του ατόμου Η του φαινολικού υδροξυλίου από αρύλιο ή από αλκύλιο οπότε προκύπτουν αντίστοιχα διαρυλαιθέρες ή αρυλο-αλκυλο-αιθέρες που είναι και οι σπουδαιότεροι.



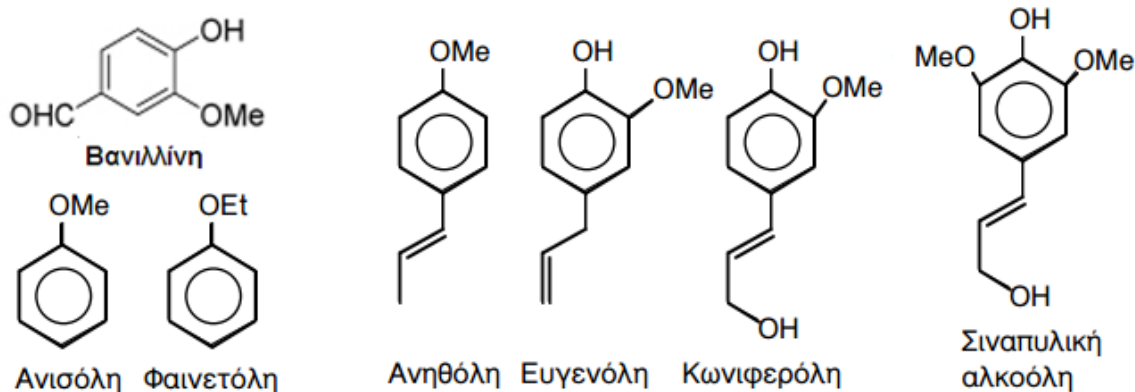
Διαρυλαιθέρας



Αρυλο-αλκυλο-αιθέρας

10.6.1. Διάφορα μέλη φαινολαιθέρων

Διάφοροι συνθετικοί φαινολαιθέρες όπως η **φαινετόλη** και η **ανισόλη** και διάφοροι φυσικοί αρωματικοί αιθέρες, συστατικά αιθέριων ελαίων φυτών, όπως η **ανηθόλη** και η **ευγενόλη**, χρησιμοποιούνται στην ποτοποιία και στην αρωματοποίηση. Η **βανιλίνη** είναι το αρωματικό συστατικό της βανίλλιας.

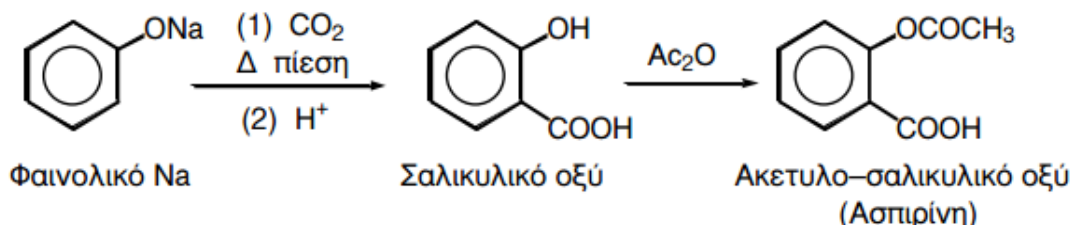


Η **κωνιφερόλη** και η **σιναπυλική αλκοόλη** είναι τα κύρια συστατικά της λιγνίνης η οποία είναι το κύριο συστατικό του ξυλώδους μέρους των φυτών. Η λιγνίνη είναι μεγαλομοριακή ένωση και αποτελεί το 20-30% του ξύλου του οποίου το υπόλοιπο ποσοστό συνίσταται από κυτταρίνες και ημικυτταρίνες. Η λιγνίνη δεν έχει καθορισμένη δομή και το κάθε φυτό έχει ιδιαίτερη σύσταση λιγνίνης ενώ οι κυτταρίνες και οι ημικυτταρίνες έχουν καθορισμένη δομή πολυσακχαριτών. Στις βιομηχανίες χαρτοποιίας η λιγνίνη απομακρύνεται ως άχρηστο παραπροϊόν γι'αυτό γίνονται προσπάθειες μετατροπής της σε αζωτούχο λίπασμα.

Η μικροβιακή χλωρίδα του εδάφους αποικοδομεί την λιγνίνη και διάφορες πρωτεΐνες του εδάφους και το μίγμα των προϊόντων που προκύπτει σχηματίζει τα λεγόμενα **χουμικά και φουλβικά οξέα** τα οποία έχουν την κοινή ονομασία **χούμος**. Ο χούμος είναι το βασικό οργανικό συστατικό του εδάφους και συνίσταται από πολύπλοκες οργανικές ενώσεις μικρού ΜΒ (~1000) με μικρή περιεκτικότητα αζώτου.

10.8. Φαινολοξέα και παράγωγα

Φαινολοξέα είναι οι ενώσεις οι οποίες έχουν υδροξύλιο και καρβοξύλιο στον ίδιο βενζολικό πυρήνα.

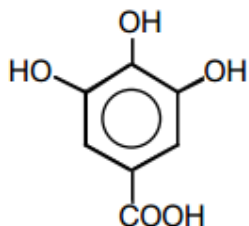


Σπουδαιότερο μέλος της σειράς είναι το ο-υδροξυβενζοϊκό οξύ ή **σαλικυλικό οξύ** το οποίο είναι φυσικό προϊόν, Παρασκευάζεται από το φαινολικό νάτριο με διαβίβαση διοξειδίου του άνθρακα υπό πίεση σε υψηλή θερμοκρασία και μετά με επίδραση οξέων. Με ακετυλίωση δίνει το **ακετυλοσαλικυλικό οξύ** το οποίο το ίδιο

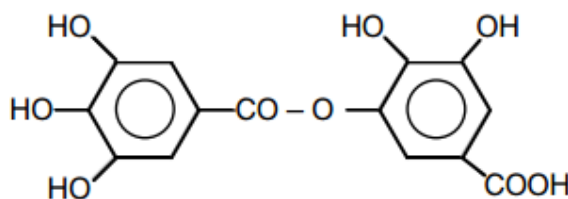
καθώς και το άλας του με νάτριο είναι το γνωστό αντιπυρετικό και παυσίπονο **ασπιρίνη**.

Παράγωγο της πυρογαλλόλης (προς την οποία και αποκαρβοξυλιώνεται είναι το **γαλλικό οξύ** το οποίο βρίσκεται στην φύση είτε ελεύθερο είτε σαν εστέρας ή γλυκοζίτης. Εστέρες του γαλλικού οξέος με αλειφατικές αλκοόλες χρησιμοποιούνται ως αντιοξειδωτικά των λιπαρών υλών.

Το **m-διγαλλικό οξύ** είναι εστέρας δύο γαλλικών οξέων και ανήκει στην γενικότερη τάξη την **δεψιδίων** τα οποία είναι εστέρες φαινολοξέων με άλλα φαινολοξέα και είναι διαδεδομένα στην φύση.



Γαλλικό οξύ

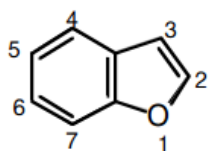
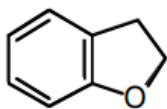
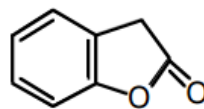
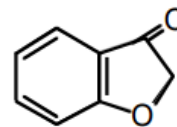


m-Διγαλλικό οξύ (Δεψίδιο)

Οι **ταννίνες** είναι ενώσεις που απαντούν σε διάφορα φυτά και διακρίνονται σε υδρολυόμενες και σε συμπυκνωμένες. Οι υδρολυόμενες είναι γλυκοζίτες κυρίως του γαλλικού οξέος και δεψιδίων του με γλυκόζη. Οι συμπυκνωμένες είναι παράγωγα οξυγονούχων αρωματικών ενώσεων με δομή πολυμερούς με μικρό M. B (~3000). Οι ταννίνες έχουν χαρακτηριστική στυφή γεύση και καταβυθίζουν τις πρωτεΐνες από υδατικά διαλύματα τους. Με τριχλωριούχο σίδηρο δίνουν πράσινα ή μαύρα προϊόντα οξειδωσης. Οι ταννίνες χρησιμοποιούνται στην βυρσοδεψία στην κατεργασία των δερμάτων.

10.9. Συμπυκνωμένοι δακτύλιοι πυρολίου. Κουμαρόνες

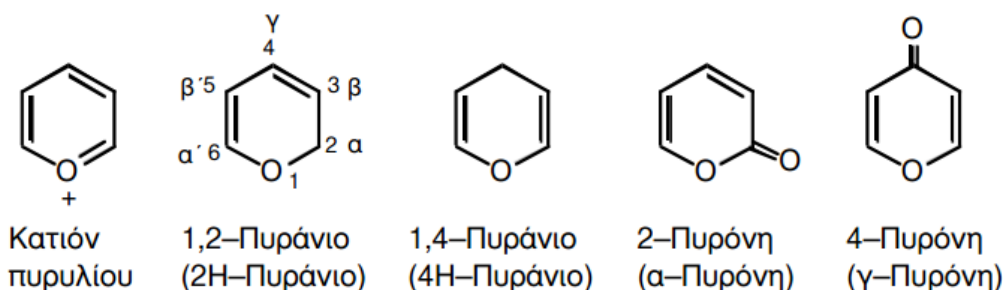
Στην κατηγορία αυτή ενδιαφέρον παρουσιάζει το βενζοφουράνιο ή **κουμαρόνη** και τα παράγωγα του. Τα 2,3-υδρογονωμένα παράγωγα ονομάζονται **κουμαράνες** και είναι 2H, 3H-βενζοφουράνια, ενώ τα οξειδωμένα παράγωγα ονομάζονται **κουμαρανόνες** και υφίστανται σε δύο ισομερείς μορφές το 2-, και το 3-κετο-βενζοφουράνιο.

Βενζοφουράνιο
(Κουμαρόνη)2H,3H-Βενζοφουράνιο
(Κουμαράνη)2-Κετο-βενζο-
-φουράνιο
(2-Κουμαρανόνη)3-Κετο-βενζο-
-φουράνιο
(3-Κουμαρανόνη)

Η κουμαρόνη παρασκευάζεται από την κουμαρίνη με βρώμιο και καυστικό κάλιο (KOH).

10.10. Εξαμελείς οξυγονούχοι δακτύλιοι. Πυρόνες

Από τις εξαμελείς οξυγονούχες ενώσεις είναι γνωστές οι 2-πυρόνη και η 4-πυρόνη καθώς και παράγωγα του 1,2-πυρανίου και 1,4-πυρανίου, τα οποία είναι μη-αρωματικά. Αρωματικότητα εμφανίζουν τα κατιόντα πυρυλίου από τα οποία είναι γνωστά διάφορα άλατα π.χ. με υπερχλωρικό οξύ.

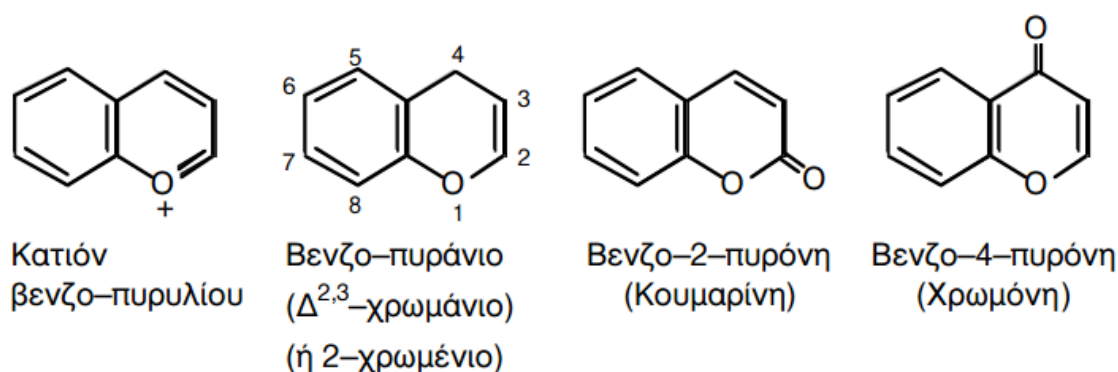


Από τα άλατα πυρυλίου ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα άλατα του βενζοπυρυλίου που βρίσκονται στις ανθοκυανίνες. Από τα πυράνια είναι γνωστά μόνο λίγα παράγωγα τους. Οι α-πυρόνες συμπεριφέρονται ως αλειφατικές ενώσεις ενώ για τις γ-πυρόνες γίνονται δεκτές δομές συντονισμού από τις οποίες λαμβάνονται **άλατα πυρυλίου**.

10.11. Συμπυκνωμένοι δακτύλιοι πυρανίου. Χρωμένιο

Πολλές ενώσεις που ανήκουν στους 6-μελείς συμπυκνωμένους δακτυλίους βρίσκονται στο φυτικό βασίλειο και είναι παράγωγα του **κατιόντος** βενζοπυρυλίου της βενζο-2-πυρόνης ή κουμαρίνης και της βενζο-4-πυρόνης ή χρωμόνης.

Προϊόντα αναγωγής των παραπάνω ενώσεων που θεωρούνται παράγωγα του βενζο-πυρανίου είναι επίσης συστατικά των φυτών.



Οι **κουμαρίνες** δίνουν το “γλυκό” άρωμα σε μερικά λουλούδια και ένας μεγάλος αριθμός υδροξυ- και μεθοξυ-κουμαρινών και των γλυκοζιτών τους έχουν απομονωθεί από διάφορα φυτά.

Οι κουμαρίνες με βρώμιο και καυστικό κάλιο δίνουν βενζοφουράνιο (κουμαρόνη).

Οι χρωμόνες με οργανομαγνησιακές ενώσεις μετατρέπονται σε 4-αλκυλο-άλατα φλαβυλίου.

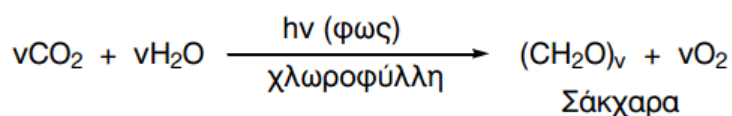
10.11.1. Χρωστικές του αίματος και των φυτών. Αιμοσφαιρίνη. Χλωροφύλλη

Η **αιμοσφαιρίνη** είναι η ερυθρή χρωμοπρωτεΐνη του αίματος που μεταφέρει το οξυγόνο στους ιστούς και έχει ως προσθετική ομάδα την αίμη. Ο χηλικός δισθενής σίδηρος της αίμης έχει αριθμό συναρμογής 6 και διαθέτει 4 δεσμούς για τους πυρρολικούς δακτυλίους, έναν για την δέσμευση του μοριακού οξυγόνου και έναν για την σύνδεση του με την πρωτεΐνη. Η αιμοσφαιρίνη αποτελείται από 4 μονάδες χρωμοπρωτεΐνης (παρ. 7.7.7ον). Ανάλογη σύνταξη έχει και η **μυοσφαιρίνη** αλλά αυτή αποτελείται από μια μονάδα χρωμοπρωτεΐνης (παρ. 7.7.6ον).

Η **χλωροφύλλη** είναι η πράσινη χρωστική των φυτών και έχει και αυτή το δακτύλιο της πορφίνης αλλά με έναν πυρρολινικό δακτύλιο αντί για πυρρολικό και έναν κυκλοπεντενικό δακτύλιο επί πλέον. Χαρακτηριστικό της είναι ότι έχει χηλικό Mg στο κέντρο του δακτυλίου και ότι έχει και εστεροποιημένη την φυτόλη, μια ακόρεστη τερπενική αλκοόλη (παρ. 10.11.1). Οι υπόλοιπες πλευρικές της ομάδες είναι ίδιες με της πρωτοπορφυρίνης IX εκτός από την 4-CH=CH₂ που είναι 4-CH₂CH₃. (βλ. Σχήμα 10.1)

Η χλωροφύλλη διακρίνεται σε α-χλωροφύλλη που έχει S-CH₃ και στην β χλωροφύλλη που έχει 3-CHO.

Η χλωροφύλλη συμμετέχει στην **φωτοσύνθεση** κατά την οποία δεσμεύεται από τα φυτά το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και με την επίδραση του ηλιακού φωτός μετατρέπεται σε οξυγόνο και σε διάφορα σάκχαρα.

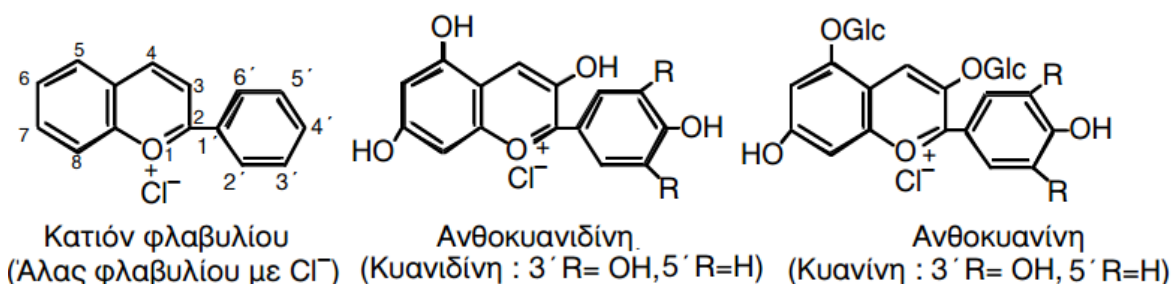


Η αντίδραση της φωτοσύνθεσης είναι βασική για την ζωή γιατί με αυτήν παράγονται σάκχαρα που είναι βασική θρεπτική ύλη για τα ζώα και τον άνθρωπο και επί πλέον εμπλουτίζεται η ατμόσφαιρα σε οξυγόνο που είναι απαραίτητο στην διατήρηση της ζωής.

10.12. Φυσικές χρωστικές των φυτών

10.12.1. Ανθοκυανίνες και ανθοκυανιδίνες

Οι **ανθοκυανίνες** ή **ανθοκυάνες** είναι οι ερυθρές και κυανές χρωστικές των πετάλων των λουλουδιών διαφόρων φυτών και εκχυλίζονται από αυτά με ψυχρό 1% HCl ή με οξινισμένη αιθανόλη. Είναι γλυκοζίτες των **ανθοκυανιδινών**, συνήθως στο 3-OH με β-γλυκόζη ή άλλο μονοσακχαρίτη.



Οι ανθοκυανιδίνες είναι όλες υδροξυ-ή / και μεθοξυ- παράγωγα του 2-φαιnyλο-βενζοπυρύλιο-κατιόντος ή **κατιόντος φλαβυλίου** το οποίο θεωρείται και ως “μητρική τους ένωση”.

Πίνακας 10.1: Μέλη ανθοκυανιδινών και ανθοκυανών

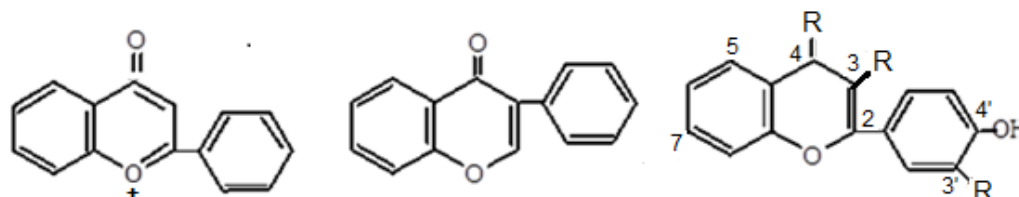
Ανθοκυανιδίνες	Ανθοκυανίνες	Υποκατάστατες “μητρικών”
Πελαργονιδίνη	Πελαργονίνη	3 R': H, 5' R:H
Κυανιδίνη	Κυανίνη	3' R:OH, 5' R:H
Δελφινιδίνη	Δελφινίνη	3' R:OH, 5' R:OH
Πεονιδίνη	Πεονίνη	3' R:OMe, 5' R:H
Μαλβιδίνη	Μαλβινίνη	3' R:OMe, 5' R:OH
Πετουνιδίνη	Πετουνίνη	3' R:OMe, 5' R:OMe

Οι ανθοκυανιδίνες έχουν όλες 4 υδροξύλια, από ένα στις θέσεις 3, 5, 7 και 4' και τα διάφορα μέλη διαφέρουν μεταξύ τους από την ύπαρξη ή όχι των ομάδων -OH ή και -OMe στις θέσεις 3' και 5', οπότε προκύπτουν τα παρακάτω γνωστότερα μέλη με πλέον μελετημένη την **κυανιδίνη**.

Στις ανθοκυανίνες οφείλεται η ποικιλία του χρώματος των λουλουδιών λόγω της ιδιότητας τους να αλλάζουν χρώματα ανάλογα με το pH πχ. η κυανίνη σε όξινο pH3 είναι ερυθρή και έχει την δομή του κατιόντος φλαβυλίου, σε αλκαλικό pH11 είναι κυανή λόγω μετατροπής του κατιόντος βενζοπυρυλίου σε ουδέτερο χρωμάνιο και σε περίπου ουδέτερο pH8 είναι ιώδης έχοντας την δομή του χρωμανίου αλλά με κινσιδική σύνταξη στην 7-θέση (το 7'C-OH γίνεται 7'C=O).

10.12.2. Φλαβανοειδή και φλαβονοειδή

Το **φλαβάνιο** είναι το εμπειρικό όνομα του 2-Ph-2H, 3H-βενζοπυρανίου είναι δηλ. ένα 2-φαιnyλο-χρωμάνιο και είναι συστατικό του μορίου της D-γ-τοκοφερόλης (βιταμίνης E).



2-Ph-βενζο-4-πυρόνη
Μητρική φλαβονών

3-Ph-βενζο-4-πυρόνη
Μητρική ισο-φλαβονών

Παράγωγο 2-Ph-Δ^{2,3} χρωμανίου
Μητρική φλαβανοειδών

Πολλές 2-φαιnyλο-χρωμόνες ή 2-φαιnyλο-βενζο-4-πυρόνες ή **φλαβόνες** έχουν βρεθεί κυρίως ως 5,7-διυδροξυ-παραγωγα (ανθοξανθιδίνες) και ως γλυκοζίτες τους (ανθοξανθίνες).

Επίσης πολλά υδροξυ-3-φαιnyλο-βενζο-4-πυρόνης ή **ισοφλαβόνες** έχουν ανιχνευθεί σε πολλά φυτά. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η κίτρινη **λουτεολίνη** που έχει απομονωθεί από το αγριόξυλλο (*Reseda luteola*) και χρησιμοποιείται στην βαφική και η **κερκετίνη** (3-OH λουτεολίνη) που είναι η πλέον διαδεδομένη κίτρινη χρωστική των φυτών.

Πίνακας 10.2: Τάξεις και μέλη φλαβανοειδών και φλαβονοειδών

a/a	Υποκατάστατες “μητρικής” στον τύπο (6)	a/a	Επί πλέον υποκαταστατάτες στην στήλη 2
1	2	3	4
1.	Φλαβανόλες 2H, 3H-, 3R:OH, 4R:H	1.	Κατεχνίνη 3' R:OH ή 3' R:O- εστέρες – γαλλικού οξέος
2.	Φλαβανοδιόλες 2H, 3H-, 3R:OH, 4R:OH		
3.	Φλαβονόλες 3R:OH, 4R:=O	2. 3. 4.	Κερκετίνη Μυρισετίνη 3' R:OH Καμπφερόλη 3' R: (?)
4.	Διύδρο- -φλαβονόλες 2H, 3H-, 3R:OH, 4R:=O		
5.	Φλαβόνες 3R:H, 4R:=O	5. 6. 7.	Απιγενίνη 3' R: (?) Λουτεολίνη 3' R:O Διοσμπίνη 3' R:OH, 5:OH, 7:OH
6.	Φλαβανόνες 5:(?),4R:(?) 5:-OH,4R:=O 7:-Glc-Rha	8. 9.	Ναριγγενίνη 3' R: (?) Εσπεριδίνη 3' R: OH,4':-OMe

10.13. Συνδεδεμένοι δακτύλιοι πυρολίου. Πορφυρίνες.

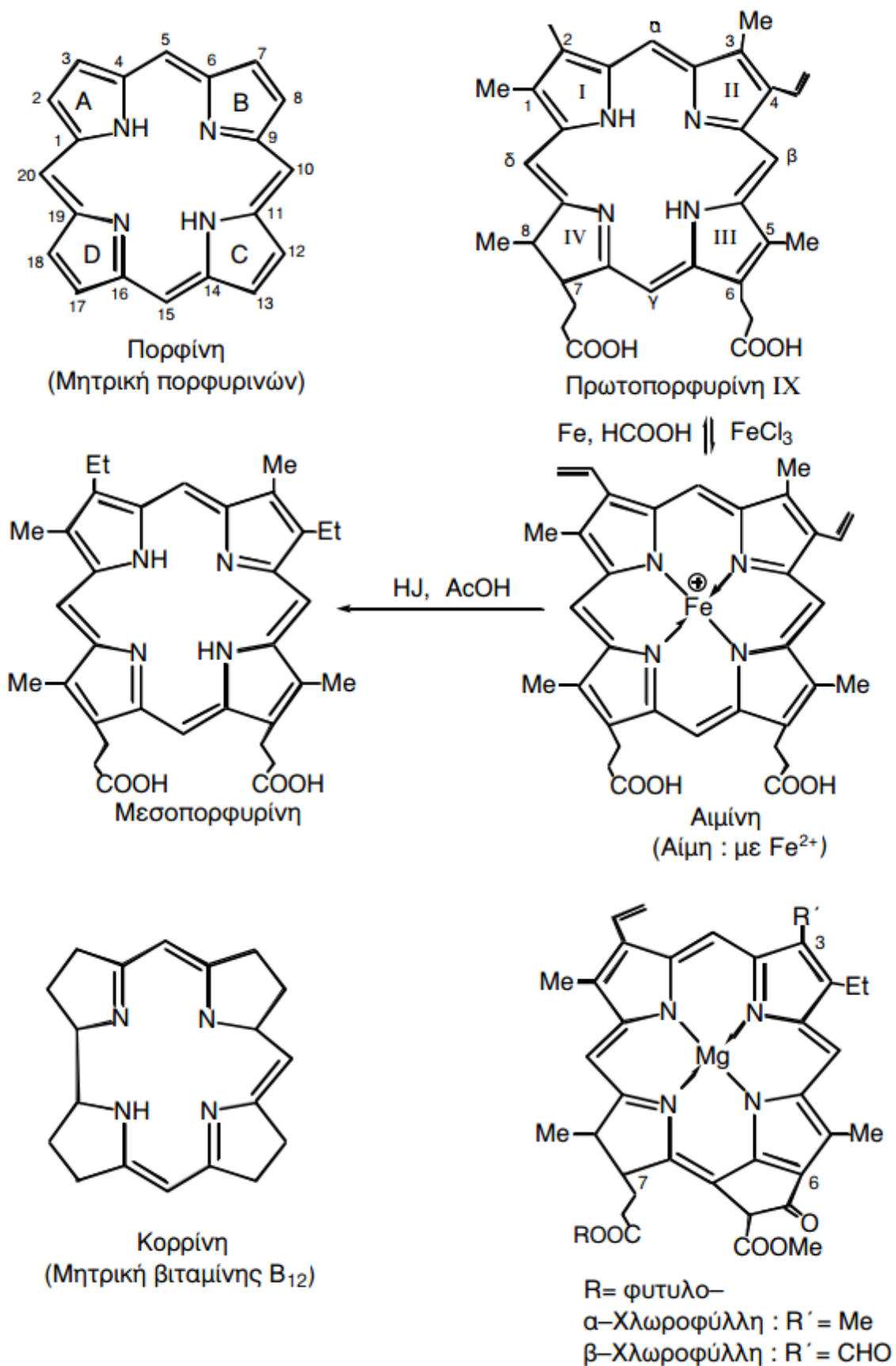
Η **πορφίνη** αποτελείται από 4 δακτυλίους πυρολίου συνδεδεμένους με μεθινικές γέφυρες.

Έχει αρωματικό χαρακτήρα, επίπεδη δομή και ερυθρό χρώμα και είναι συνθετικό προϊόν που δεν βρίσκεται στην φύση. Είναι η μητρική ένωση των πορφυρινών.

Οι **πορφυρίνες** είναι παράγωγα της πορφίνης και έχουν την δομή της πορφίνης με επί πλέον πλευρικές ομάδες μεθυλίου, μεθυλενίου, προπαντικού οξέος, αιθυλίου κ.ά. Ανάλογα με το είδος των πλευρικών ομάδων διακρίνονται και διάφορα είδη πορφυρινών με σημαντικότερη την **πρωτοπορφυρίνη IX** (η οποία προκύπτει με απ' ευθείας αποσιδήρωση της αιμίνης με Fe και φορμικό οξύ).

Η **αίμη** έχει την δομή της πρωτοπορφυρίνης IX με ένα άτομο δισθενούς σιδήρου στο κέντρο του δακτυλίου χηλικά ενωμένο με τα 4 άτομα αζώτου, ένα από κάθε πυρορρολικό δακτύλιο. Είναι η προσθετική ομάδα της αιμοσφαιρίνης.

Η **αιμίνη** είναι η οξειδωμένη μορφή της αίμης και έχει την δομή της αίμης αλλά με τρισθενή χηλικό σίδηρο στο κέντρο του δακτυλίου, Προκύπτει με απ' ευθείας σιδήρωση της πρωτοπορφυρίνης IX με τριχλωριούχο σίδηρο. Η αιμίνη με αποσιδήρωση με HJ και οξικό οξύ δίνει την **μεσοπορφυρίνη**. Αποτελούν την προσθετική ομάδα διαφόρων ενζύμων.



Σχήμα 10.1: Διατάξεις πορφυρινών

Η **βιταμίνη B₁₂** έχει συγγενική δομή με δακτύλιο που ονομάζεται **κορρίνη** και έχει χηλικό CO στο κέντρο του. Η πλήρης δομή της βιταμίνης B₁₂ δίνεται στην παρ. 12.3.9.

Οι δομές της πορφίνης και των πορφυρινών και των παραγώγων του (και της χλωροφύλλης) φαίνονται στο Σχήμα 10.1. Ο συμβολισμός των δακτυλίων και η αρίθμηση μπορεί να εμφανίζεται στην βιβλιογραφία με δύο τρόπους, έναν παλαιότερο, όπως υποδεικνύεται στον δακτύλιο της πορφίνης και έναν νεότερο όπως φαίνεται στον δακτύλιο της πρωτοπορφυρίνης IX.

10.14. Αλκαλοειδή

10.14.1. Γενικά

Ως αλκαλοειδή (alcaloids) ορίζεται μια ομάδα χημικών ενώσεων εκτός των πρωτεϊνών και των νουκλεϊκών οξέων, που απαντούν στα φυτά και έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό ότι τα περισσότερα περιέχουν αζωτούχες ετεροκυκλικές βασικές ενώσεις και έχουν αλκαλική αντίδραση και έντονες φυσιολογικές δράσεις.

Τα αλκαλοειδή ταξινομούνται ανάλογα με την φυτική τους προέλευση ή ανάλογα με την χημική τους σύνθεση. Σήμερα είναι γνωστά πάνω από 3000 αλκαλοειδή, 500 από τα οποία είναι παράγωγα του ινδολίου ενώ άλλα περιέχουν δακτυλίους της κινολίνης (κιγchonίνη) της κινολιζίνης, της ισοκινολίνης (παραβερίνη) και του ημιδαζολίου της πυριδίνης και της ξανθίνης κ.ά.

Τα αλκαλοειδή απαντούν στην φύση συνήθως ως μίγματα ενώσεων παρεμφερούς σύνταξης. Τα δευτερεύοντα αλκαλοειδή, από ποσοτικής και φυσιολογική άποψη, που συνοδεύουν το κύριο αλκαλοειδές ονομάζονται **παρααλκαλοειδή**. Η απομόνωση και η παραλαβή τους γίνεται με ειδικές εκχυλιστικές και χρωματογραφικές μεθόδους. Η διευκρίνιση της σύνταξης τους απαιτεί χρωματογραφικές, φασματομετρικές και κρυσταλλογραφικές μεθόδους και μερικές φορές ολική σύνθεση.

Πολλά αλκαλοειδή έχουν φαρμακευτικές και καταπραϋντικές ιδιότητες ενώ άλλα έχουν παραισθησιογόνες ενέργειες.

Για την βιοσύνθεση των αλκαλοειδών τα φυτά χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη διάφορα αμινοξέα π.χ. τα αλκαλοειδή με ινδολικό δακτύλιο θεωρούνται ότι προέρχονται από την θρυπτοφάνη.

Τα αλκαλοειδή ανιχνεύονται με το αντιδραστήριο Bouchardat, που είναι διάλυμα ιωδίου σε KJ, με το οποίο δίνουν καστανόχρωμα ιζήματα.

10.14.2. Διάφορα μέλη αλκαλοειδών

Τα κύρια αλκαλοειδή του καφέ, του τσαγιού και του κακάο περιέχουν δακτύλιο ξανθίνης.

Στους σπόρους του καφέ, η **καφεΐνη**= 1,3,7-τριμεθυλο-7H-ξανθίνη

Στα φύλλα του τσαγιού, η **θεοφυλλίνη**= 1,3-διμεθυλο-7H-ξανθίνη

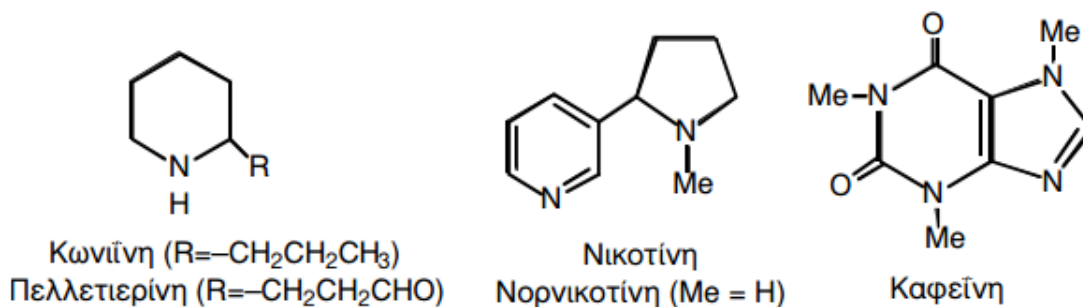
Στους καρπούς του κακάο, η **θεοβρωμίνη**= 3,7-διμεθυλο-7H-ξανθίνη

Άλατα της θεοφυλλίνης είναι φάρμακα εναντίον της ναυτίας.

Αφεψήματα των φυτών αυτών παρουσιάζουν διουρητική και διεγερτική δράση λόγω των περιεχομένων αλκαλοειδών. Η καφεΐνη παραλαμβάνεται είτε από τα παραπροϊόντα της επεξεργασίας του τσαγιού είτε από την επεξεργασία του καφέ χωρίς καφεΐνη.

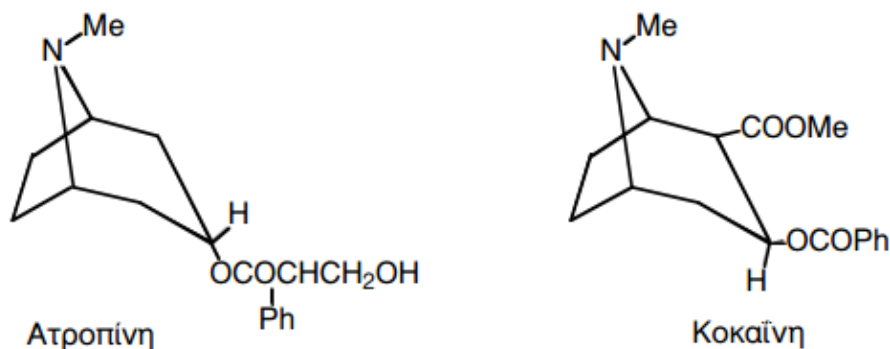
Η **νικοτίνη** ανήκει στα αλκαλοειδή του καπνού όπου και απομονώνεται από τα φύλλα του και περιέχει συνδεδεμένους δακτυλίους πυριδίνης και πυρρολιδίνης.

Η **κωνιΐνη** είναι αλκαλοειδές του δηλητηρίου κώνειου, γνωστού από την αρχαιότητα, και είναι 2-προπυλο-πιπεριδίνη. Προκαλεί παράλυση του αναπνευστικού συστήματος.



Η **ατροπίνη** είναι το αλκαλοειδές του φυτού της ατροπίνης (*Atropa beladonna*) και έχει σπασμολυτική δράση γι' αυτό χορηγείται ως αντίδοτο δηλητηριάσεων. Έχει δικυκλική σύνταξη με συμπυκνωμένους πιπεριδινικό και πυρρολιδινικό δακτυλίους.

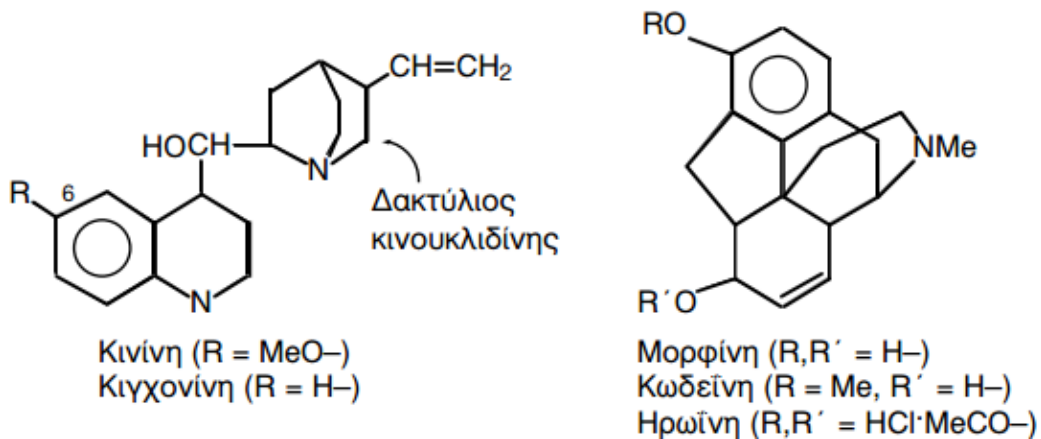
Η **κοκαΐνη** βρίσκεται στο φυτό κόκα ή ερυθρόξυλο (*Erythroxylon coca*), έχει παρόμοια σύνταξη με την ατροπίνη και προκαλεί τοπική αναισθησία ως φάρμακο και διέγερση ως ναρκωτική ουσία. Χρησιμοποιείται ως τοπικό αναισθητικό και ως καταπραϋντικό.



Η **κινίνη** είναι το κύριο αλκαλοειδές, μεταξύ άλλων 30, των φυτών της οικογενείας της κιγχόνης (*Cinchona*) μαζί με την κιγχονίνη (χωρίς το 6-MeO της κινίνης). Περιέχουν συνδεδεμένους με γέφυρα μεθυλενίου δακτυλίους κινολίνης και κινουκλιδίνης. Η κινίνη, ως υδροχλωρικά, θειικά και φορμικά άλατα χρησιμοποιείται ως ανθελονοσιακό και αντιπυρετικό.

Η **μορφίνη** είναι το κύριο αλκαλοειδές του οπίου. Το όπιο είναι ο αποξηραμένος οπός των άγουρων σπερμάτων του φυτού οπιόδενδρο ή αφιόνι (*Papaver somniferum*) και περιέχει πλέον των 20 αλκαλοειδών υπό την μορφή θεικών, οξικών, γαλακτικών κ.ά. αλάτων. Το όπιο χρησιμοποιείται ως ναρκωτικό και είναι εθιστικό (οπιομανείς). Η μορφίνη περιέχει συμπυκνωμένους δακτυλίους φαινανθρενίου και πιπεριδίνης. Επενεργεί στο κεντρικό νευρικό σύστημα και έχει

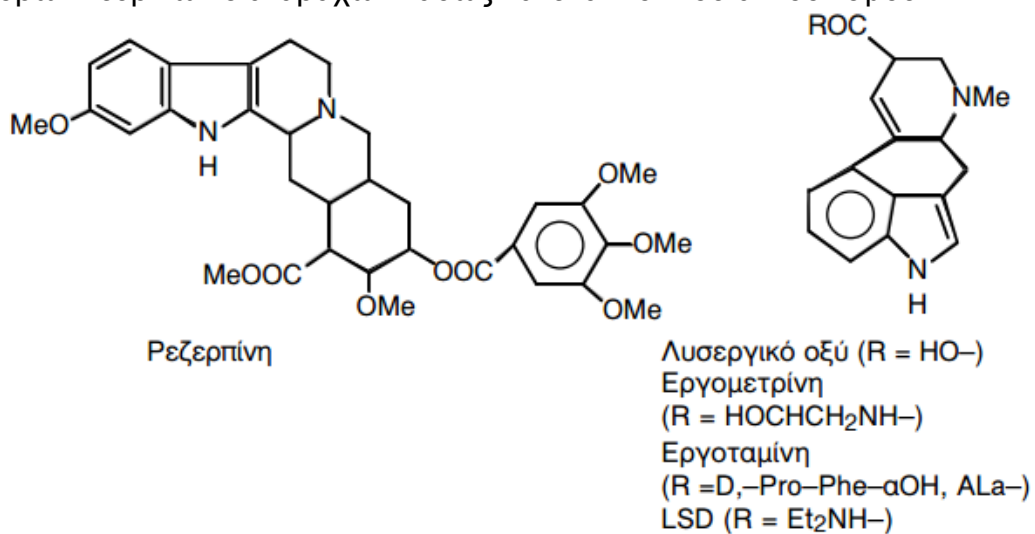
αναλγητικές, κατευναστικές και ναρκωτικές ιδιότητες με εθιστική δράση (κοκαΐνομανείς).



Η **κωδεΐνη**, συστατικό του οπίου, είναι μεθυλαιθέρας της μορφίνης στο φαινολικό υδροξύλιο. Χρησιμοποιείται ως αντιβηχικό.

Η **ηρωΐνη** είναι το HCl-άλας της διακετυλο-μορφίνης (από τα δύο υδροξύλια) και παρασκευάζεται συνθετικά με ακετυλίωση της μορφίνης με οξικό ανυδρίτη.

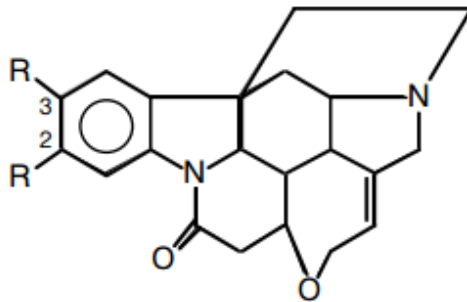
Η **ρεζερπίνη** βρίσκεται στον θάμνο των Ινδιών Rauwolfia και περιέχει συμπυκνωμένους δακτυλίους ινδολίου και περιϋδρο-κινολιζίνης και εστεροποιημένο γαλλικό οξύ. Στον οργανισμό ανταγωνίζεται την σεροτονίνη και έχει ηρεμιστική δράση. Χρησιμοποιείται ως αντιυπερτασικό φάρμακο και κατά διαφόρων νευρικών διαταραχών καθώς και εναντίον του αλκοολισμού.



Η **εργοτίνη** συνιστά το εκχύλισμα του μύκητα *Claviceps purpurea* ο οποίος παρασιτεί στην σίκαλη και σπανιότερα στο σιτάρι. Τα αλκαλοειδή της εργοτίνης είναι αμιδικά ή πεπτιδικά παράγωγα του λυσεργικού οξέος με κυριότερα την εργομετρίνη και την εργοταμίνη. Έχουν αγγειοσυσπαστική δράση και εάν περιέχονται στο ψωμί προκαλούν συμπτώματα γάγγραινας. Το λυσεργικό οξύ περιέχει συμπυκνωμένους δακτυλίους ινδολίου και υδρογονωμένης N-μεθυλοκινολίνης.

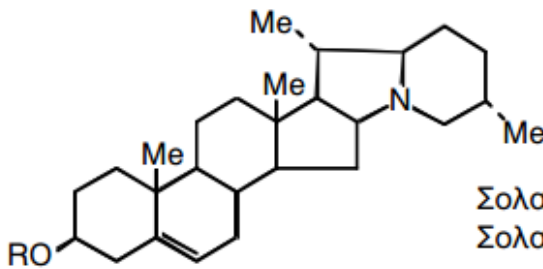
Το **LSD** ή διαιθυλαμίδιο του λυσεργικού οξέος είναι συνθετικό παραισθησιογόνο και προκαλεί αύξηση της σεροτονίνης στον οργανισμό (η οποία

ρυθμίζει την ομαλή λειτουργία του εγκεφάλου) με αποτέλεσμα να δημιουργούνται καταστάσεις ευεξίας αλλά και σχιζοφρένειας με οπτικές και ακουστικές παραισθήσεις.



Στρυχνίνη (R = H-)
Βρυκίνη (R = MeO-)

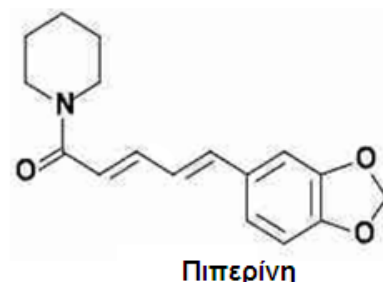
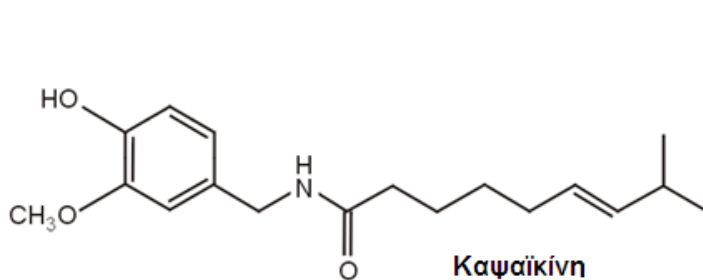
Η **στρυχνίνη** και η **βρυκίνη** είναι τα κύρια αλκαλοειδή φυτά της οικογένειας του στρύχνου (*Strychnos toxomatia*). Περιέχουν ινδολικό σκελετό και πολύπλοκη χημική δομή που επιβεβαιώθηκε με ολική σύνθεση (Woodward). Η στρυχνίνη είναι ισχυρότατο δηλητήριο και προκαλεί τον θάνατο με εξάντληση του αναπνευστικού συστήματος. Χρησιμοποιείται ως διεγερτικό του νευρικού συστήματος, ως δηλητήριο παρασίτων και στον διαχωρισμό αντίποδων. Η βρυκίνη είναι λιγότερο δραστική και χρησιμοποιείται στον διαχωρισμό αντίποδων και για την ανίχνευση των νιτρικών ιόντων (με HNO₃ παρουσία H₂SO₄ δίνει βαθέρυθη χροιά).



Σολανιδίνη (R = H-)
Σολανίνη (R = D-Ram-D-Gal-D-Glc-)

Η **σολανίνη** βρίσκεται στα φύλλα των άγουρων πατατών και είναι γλυκοζίτης με άγλυκο συστατικό την **σολανιδίνη** και με σάκχαρο έναν τρισακχαρίτη. Με αφυδρογόνωση δίνει υδρογονάνθρακα Diels και επομένως έχει στερανικό δακτύλιο. Έχει επίσης δακτύλιο ινδολιζίνης. Είναι το ισχυρότατο δηλητήριο με αιμολυτική δράση ανάλογη των σαπωνινών.

Η **πιπερίνη** είναι το αλκαλοειδές του μαύρου πιπεριού ενώ η **καψαΐνη** είναι ένα εκχύλισμα του κόκκινου πιπεριού τα οποία δίνουν την έντονη καυστική γεύση. Το δραστικό συστατικό της καψαΐνης είναι η **καψαϊκίνη** η οποία είναι παράγωγο της **βανιλίνης** (βλ. [παρ. 10.6.1](#)), ουσίες οι οποίες δεν ανήκουν στα αλκαλοειδή.



10.15. Φυσικά αντιοξειδωτικά

Τα φυσικά αντιοξειδωτικά είναι μια κατηγορία η οποία περιλαμβάνει διαφορετικές μεταξύ τους τάξεις οργανικών ενώσεων οι οποίες έχουν ως κοινή ιδιότητα την αντιοξειδωτική τους δράση. Η δράση αυτή εκδηλώνεται ως προστασία του οργανισμού που τις περιέχουν, από τις οξειδώσεις. Οι οργανισμοί αυτοί είναι κυρίως φυτικοί καθώς και διάφορα φυτικά τρόφιμα. Στον οργανισμό του ανθρώπου η κύρια αντιοξειδωτική ουσία είναι η γλουταθειόνη.

Στα φυτά και στα φυτικά τρόφιμα οι κυριότερες τάξεις αντιοξειδωτικών είναι οι ακόλουθες:

- (1) Η βιταμίνη C (ασκορβικό οξύ) κυρίως στα φρούτα και σε πολλά λαχανικά.
- (2) Η βιταμίνη E (τοκοφερόλες) κυρίως στα φυτικά έλαια και στους ξηρούς καρπούς.
- (3) Οι χρωστικές των φυτών (ανθοκυάνες) και φλαβονοειδή κυρίως σε φρούτα, λαχανικά χορταρικά και βότανα αφεψημάτων.
- (4) Οι πολικές φαινόλες (υδροξυ-τυροσόλη, τυροσόλη, ολεωρωπαΐνη, λιγκτροσιδή και άλλα παράγωγά τους) κυρίως στις ελιές και στο ελαιόλαδο.
- (5) Η χλωροφύλλη στα πράσινα μέρη των φυτών με μικρή μεν αλλά υπολογίσιμη δράση.

Άλλες τάξεις αντιοξειδωτικών υπάρχουν σε ιδιαίτερα μεμονωμένα τρόφιμα όπως:

- Π.χ. 1) Στο φυτό κρόκος
2) Στα βότανα αφεψημάτων π.χ. στο τσάι, σε ελληνικά βότανα, κ.ά.
3) Στον καφέ και στα αφεψήματά του, κ.ά.

Με τη λήψη της τροφής τα αντιοξειδωτικά αυτά προστατεύουν μετά και τον οργανισμό.

10.15.1. Οξειδωτική δράση και ελεύθερες ρίζες

Η οξειδωτική δράση εκδηλώνεται κυρίως διαμέσου του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και διαμέσου των ελεύθερων ριζών.

Οι **ελεύθερες ρίζες** προκύπτουν όταν από ένα ουδέτερο μόριο αποσπασθεί ένα ηλεκτρόνιο υπό την επίδραση εξωτερικού παράγοντα (π.χ. αντίδραση με άλλο δραστικό μόριο κ.ά.) Οι ελεύθερες ρίζες είναι μεν βραχύβιες αλλά είναι πολύ δραστικές ως οξειδωτικά μέσα γιατί το μη-δεσμευμένο ηλεκτρόνιο (ρίζα) που τους έχει απομείνει (μετά την απόσπαση του πρώτου ηλεκτρονίου) μπορεί να προκαλέσει οξείδωση σε κάποιο άλλο μόριο. Η αντίδραση της οξείδωσης είναι συνήθως αλυσιδωτή.

Η οξειδωτική δράση του οξυγόνου εκδηλώνεται είτε με την απόσπαση Η από κάποιο μόριο ή με το σχηματισμό οξειδίων και υπεροξειδίων.

10.16. Ερωτήσεις επί του 10ου Κεφαλαίου

1. Πως ορίζονται τα καρβοξυλικά οξέα και πώς διακρίνονται; Πόσων ειδών και ποιες ρίζες προκύπτουν από το καρβοξύλιο;
2. Ποια “ανωμαλία” παρουσιάζει το Σ.Ζ. των οργ. οξέων και γιατί; Πως εξηγείται ο όξινος χαρακτήρας τους;
3. Ποια είναι τα κυριότερα μονοκαρβονικά οξέα; Πώς ονομάζονται αγγλικά; Πώς συμβολίζονται;
4. Ποια οργανικά οξέα ονομάζονται λιπαρά οξέα; Ποια είναι τα απαραίτητα λιπαρά οξέα και γιατί;
5. Ποια αντίδραση ονομάζεται αντίδραση εστεροποίησης; Ποια αντίδραση υδρόλυσης εστέρα; Ποια σαπωνοποίησης; Ποια μετεστεροποίησης; Να γράφουν παραδείγματα.
6. Τι είναι οι λακτόνες και τα λακτίδια; Πώς σχηματίζονται;
7. Ποια είναι τα κυριότερα υδροξυοξέα; Που συναντώνται;
8. Ποια είναι τα κυριότερα κετονοξέα; Που συναντώνται;
9. Ποια είναι η αντίδραση αποκαρβοξυλίωσης του πυροσταφυλικού οξέος και ποια της οξειδωτικής αποκαρβοξυλίωσης;
10. Να γράφουν τα σπουδαιότερα πυρηνικά δικαρβονικά οξέα, αμινοξέα και υδροξυοξέα.
11. Να ορισθούν οι ταννίνες, η διάκριση τους, η προέλευση τους και οι χρήσεις τους.
12. Πως ορίζονται οι κουμαρόνες και πώς οι κουμαρίνες;
13. Πως ονομάζονται οι χρωστικές των λουλουδιών; Ποια η μητρική τους ένωση και ο τύπος της;
14. Πως ορίζονται οι πορφυρίνες; Ποια η δομή της πορφίνης;
15. Ποια είναι η δομή της χλωροφύλλης και ποιο ρόλο έχει στην φωτοσύνθεση;
16. Πως ορίζονται τα αλκαλοειδή; Πώς ταξινομούνται;
17. Ποιες είναι οι ονομασίες των αλκαλοειδών α) του καφέ β) του τσαγιού γ) του κακάο δ) της *Atropa beladonna* ε) του κώνειου στ) του καπνού ζ) της κόκας;
18. Δεδομένων των χημικών τύπων των αλκαλοειδών της ερώτησης 17 να ονομασθούν οι επί μέρους δακτύλιοι που συγκροτούν το συμπυκνωμένο ή συνδεδεμένο μόριο του αλκαλοειδούς.
19. Ποιες είναι οι φυσιολογικές δράσεις των αλκαλοειδών της ερώτησης 17;
20. Ποιες είναι οι ονομασίες των αλκαλοειδών α) της κίνας β) του οπίου γ) της *Rauwolfia* δ) της εργοτίνης ε) του στρύχνου στ) της πατάτας;
21. Ποιες είναι οι φυσιολογικές δράσεις των αλκαλοειδών της ερώτησης 20;
22. Να εφαρμοσθεί για την ερώτηση 20 η ερώτηση 18.
23. Να συμπληρωθούν οι υποκαταστάτες που λείπουν (με ?) στη στήλη 4 του Πίνακα 10.2 από Χημικά Λεξικά.
24. Ποια είναι τα αλκαλοειδή του κόκκινου και του μαύρου πιπεριού και ποιες είναι οι δραστικές του ουσίες;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11ο ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΗ

11.1. Οι ισοπρενοειδείς ενώσεις

Οι ισοπρενοειδείς ενώσεις ανήκουν στα λιποειδή (Κεφ. 1ο) και περιλαμβάνουν διάφορες τάξεις ενώσεων όπως :

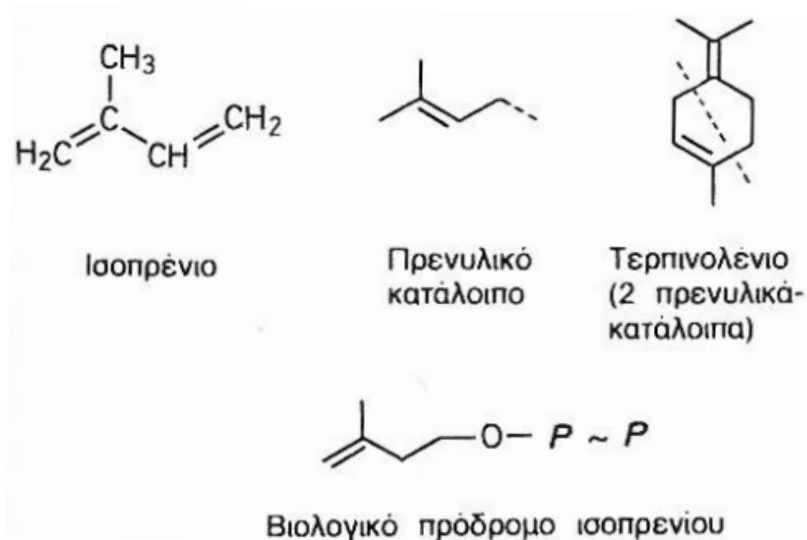
- 1) Υδρογονάνθρακες
- 2) Τερπενοειδή
- 3) Κοροτενοειδή
- 4) Στερόλες
- 5) Χολικά οξέα
- 6) Λιποδιαλυτές βιταμίνες
- 7) Στεροειδείς ορμόνες

Ως κοινό χαρακτηριστικό έχουν ότι περιλαμβάνουν στο μόριό τους δύο ή περισσότερες ρίζες ισοπρενίου (2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο).

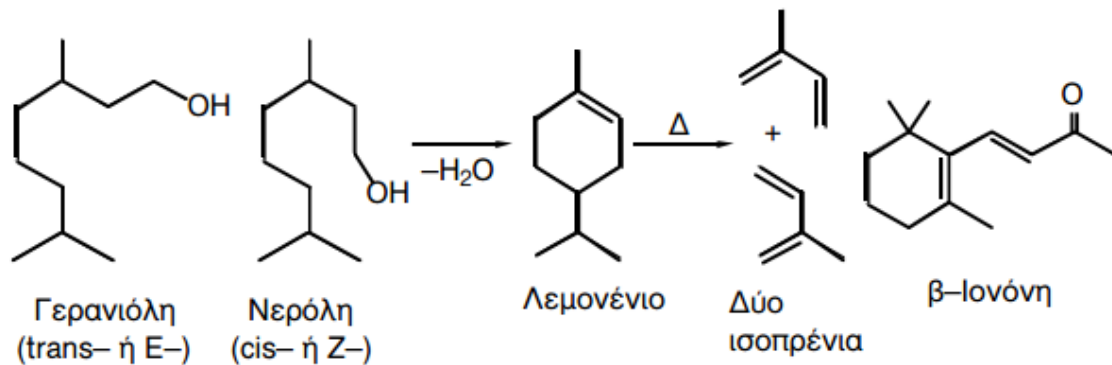
Διάφορα μέλη των τάξεων αυτών και οι χημικοί τύποι τους αναφέρονται και στο Κεφάλαιο των Λιποειδών (Κεφ. 1ο). Στο Κεφ.1ο εξετάζονται επίσης και οι ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες. Οι στεροειδείς ορμόνες δεν εξετάζονται στα τρόφιμα αλλά μπορεί να παρατίθενται σε παράρτημα. Οι λιποδιαλυτές βιταμίνες εξετάζονται στο Κεφάλαιο των Βιταμινών (Κεφ. 12ο).

11.2. Τερπενοειδή

Τα τερπενοειδή ανήκουν στα ισοπρενοειδή και στα λιποειδή και είναι ενώσεις με 10 άτομα C τα οποία έχουν διάταξη δύο ισοπρενικών ομάδων. Είναι ενώσεις που συναντώνται στο φυτικό βασίλειο και διακρίνονται στα **τερπένια** που είναι υδρογονάνθρακες και σε **καμφορές** που είναι οξυγονούχες ενώσεις. Η δομή τους μπορεί να είναι είτε ανοικτής αλυσίδας είτε μονοκυκλική ή δικυκλική.

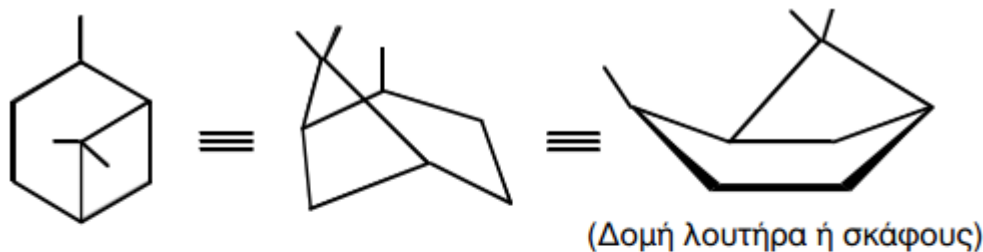


Κυριότεροι αντιπρόσωποι είναι η **γερανιόλη** (trans-, ή E-ισομερές) και η **νερόλη** (cis-, ή Z-ισομερές) η οποία με αφυδάτωση δίνει το **λεμονένιο** το οποίο με πυρόλυση δίνει δύο μόρια ισοπρένιου, αντίδραση η οποία ονομάζεται retro-Diels-Alder γιατί είναι αντίστροφη της αντίδρασης Diels-Alder.

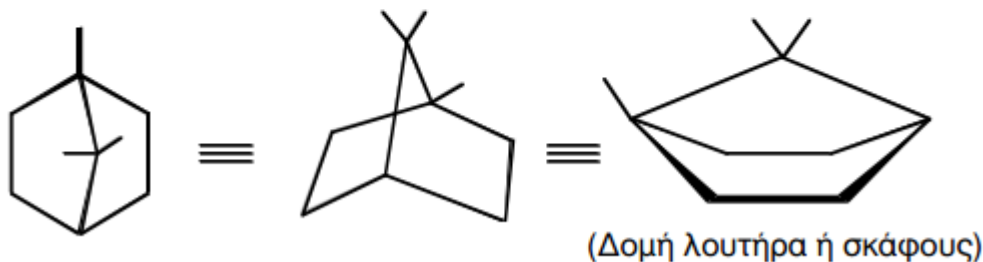


Η γερανιόλη και η νερόλη είναι συστατικά αιθέριων ελαίων διαφόρων φυτών π.χ. του ροδελαίου, καθώς και οι αντίστοιχες αλδεΐδες γερανιάλη και νεράλη που ονομάζονται **α-** και **β-κιτράλες**. Το λεμονένιο είναι συστατικό αιθέριων ελαίων κυρίως εστεριδοειδών. Άλλα συστατικά αιθέριων ελαίων είναι η **β-ιονόνη** και η **μινθόλη** η οποία βρίσκεται στην μέντα και στον δυόσμο.

Τα δικυκλικά τερπένια έχουν ως κυριότερους αντιπροσώπους ενώσεις που έχουν ως μητρικές ενώσεις τον σκελετό του **πινανίου** και του **καμφανίου** όπου η πραγματική στερεοχημική διαμόρφωση είναι αυτή του λουτήρα αλλά σε χρήση βρίσκονται συνήθως οι άλλοι διδακτικοί τύποι.



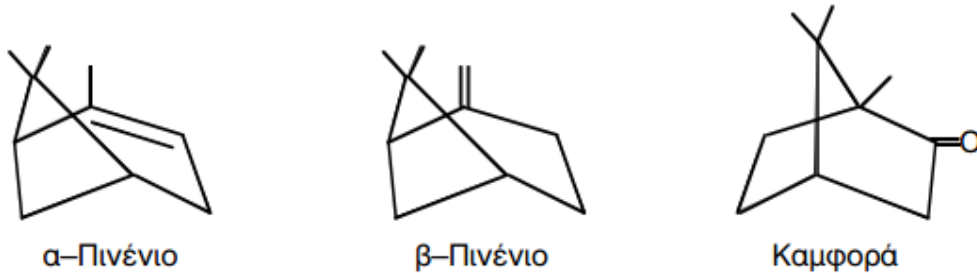
Δομές πινανίου



Δομές καμφανίου

Από το ρετσίνι (τερεβινθίνη) του πεύκου απομονώνονται το κολοφώνιο και το τερεβινθέλαιο (νέφτι). Το κολοφώνιο είναι μίγμα διαφόρων ενώσεων με περιυδροφαινανθρενικό σκελετό το δε τερεβινθέλαιο έχει ως κύρια συστατικά το **α-πινένιο** και το **β-πινένιο**. Το κολοφώνιο και το τερεβινθέλαιο χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες χρωμάτων και πλαστικών.

Από το ξύλο του δένδρου καμφορά παραλαμβάνεται η **καμφορά** η οποία χρησιμοποιείται στην ιατρική και στην χημική βιομηχανία.



Τα τερπενοειδή με 15 άτομα C και 3 ισοπρενικές ομάδες ονομάζονται **σεσκιτερπένια** και αυτά με 20 ή 30 ή 40 άτομα C ονομάζονται **πολυτερπένια**.

Η περιεκτικότητα των διαφόρων φυτών σε τερπένια χρησιμοποιείται στην χημική ταξινόμηση των φυτών αυτών.

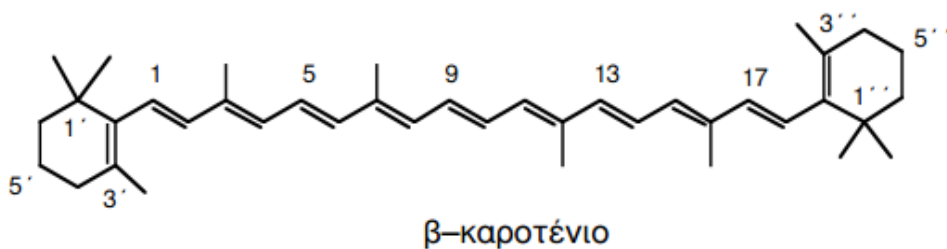
11.3. Καροτενοειδή

Τα καροτενοειδή ανήκουν στα ισοπρενοειδή και στα λιποειδή και είναι πολυτερπένια με 40 άτομα C και 8 ισοπρενοειδείς ομάδες και περιλαμβάνουν υδρογονάνθρακες και οξυγονούχες ενώσεις.

Τα **καροτένια** είναι τα καροτενοειδή που ανήκουν στην τάξη των υδρογονανθράκων και έχουν 11–13 συζυγικούς διπλούς δεσμούς οι οποίοι προκαλούν βαθυχρωμική μετατόπιση με αποτέλεσμα να εμφανίζονται με ερυθρό ή πορτοκαλί χρώμα. Τα καροτένια αποτελούν τις φυσικές χρωστικές πολλών φυτών και συμμετέχουν στην φωτοσύνθεση.

Στα καροτένια, $C_{40}H_{56}$, ανήκουν 3 ισομερή τα α-, β-, και γ-καροτένια.

Το **β-καροτένιο** είναι η κύρια χρωστική του καρότου και είναι πρόδρομη ένωση της βιταμίνης A1 και συνιστά την **προβιταμίνη A1**. Ο χημικός της τύπος συνίσταται από μια πολυενική αλυσίδα με 9 διπλούς δεσμούς (trans) ενωμένη στα δύο άκρα της με δύο δακτυλίους β-ιονόνης. Έχει χρώμα πορτοκαλί.



Το **α-καροτένιο** (κίτρινο):όπως το β-καροτένιο αλλά με διπλό δεσμό στα $C3''-C4''$ αντί για $C2''-C3''$.

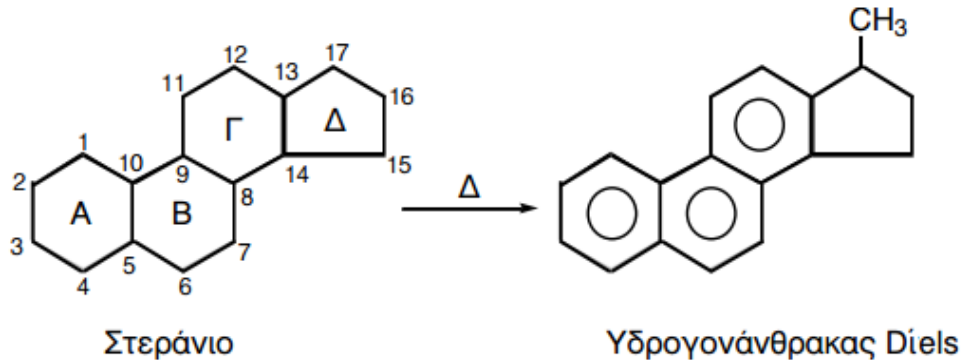
Το **γ-καροτένιο** (πορτοκαλί):όπως το β-καροτένιο αλλά με επιπλέον διπλόδεσμό στα $C1''-C6''$ και διανοιγμένο τον δακτύλιο στους $C1''-C2''$.

Το **λυκοπένιο**: όπως το β-καροτένιο αλλά με 2 επιπλέον διπλούς δεσμούς στα $C1''-C6''$ και $C1''-C6''$ και διανοιγμένους τους δακτύλιους στα $C1'-C2'$ και $C1''-C2''$. Είναι η κόκκινη χρωστική της ντομάτας.

Από τα οξυγονούχα καροτενοειδή αναφέρεται η **λουετόλη** ή **φυλλο-ξανθοφύλλη**:5',5''-διϋδρόξυ-β-καροτένιο

11.4. Στεροειδή

Τα στεροειδή είναι συμπυκνωμένα συστήματα ενός πενταμελούς και τριών εξαμελών δακτυλίων και θεωρούνται ως παράγωγα του περιυδρο-κυκλοπεντανο-φαινανθρενίου που ονομάζεται **στερανίο** ή **γενάνιο**.



Τα στεροειδή έχουν μεγάλη τάση σχηματισμού αρωματικών δακτυλίων και με θέρμανση σχηματίζουν τον υδρογονάνθρακα Diels.

Τα στεροειδή είναι πολύ διαδεδομένα στην φύση στους ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς όπου επιτελούν διάφορες φυσιολογικές λειτουργίες. Σ' αυτά ανήκουν διάφορες τάξεις ενώσεων οι κυριότερες από τις οποίες είναι οι:

- 1) Στερόλες
- 2) Χολικά οξέα
- 3) Στεροειδείς ορμόνες

Οι στεροειδείς ορμόνες εξετάζονται συνήθως σε παράρτημα σε σχέση με την διατροφή των ζώων κτηνοτροφίας.

11.4.1. Στερόλες

Οι στερόλες είναι παράγωγα του στερανίου με υδροξύλιο στον 3C το οποίο τις κατατάσσει στις αλκοόλες. Στην φύση βρίσκονται είτε ελεύθερες είτε με εστεροποιημένο το υδροξύλιο με λιπαρά οξέα ή αιθεροποιημένο ως γλυκοζίτες.

Ειδικότερα είναι παράγωγα δύο μητρικών ενώσεων της **χοληστανόλης** και της **κοπροστανόλης** οι οποίες είναι αντίστοιχο trans- και cis- στερεοχημικά ισομερή στους δακτυλίους A και B. Χωρίς το 3-OH οι δύο μητρικές ενώσεις ονομάζονται αντίστοιχα **χοληστάνιο** και **κοπροστάνιο**.

Τα παράγωγα της χοληστανόλης χαρακτηρίζονται α-σειράς και ως άλλο-στεροειδή ενώ της κοπροστανόλης ως β-σειράς και κανονικά-στεροειδή. Το 3-OH και στην α-σειρά και στην β-σειρά είναι σε cis-θέση ως προς το 19-CH₃ και χαρακτηρίζονται ως **β-παράγωγα**.

Τα κυριότερα μέλη των στερολών είναι τα παρακάτω :

Χοληστερόλη : χοληστα-5-εν-3β-ολη

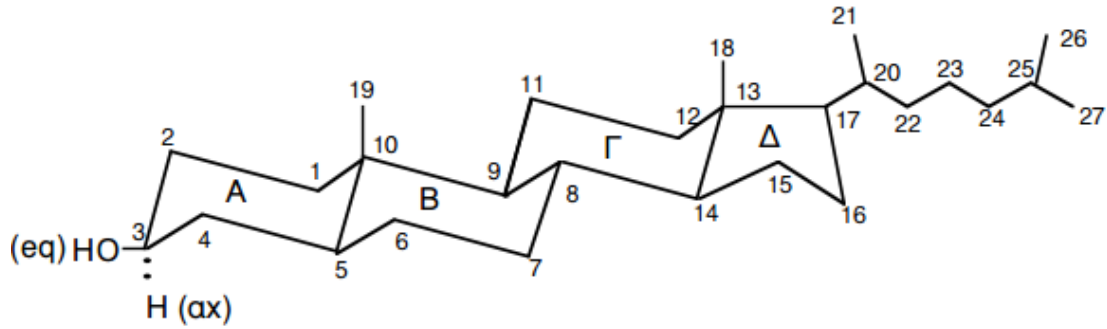
7-Δεϋδρο-χοληστερόλη (παρ. 12.2.2)

Εργοστερόλη: 24-μεθυλο-χοληστα-5,7,22-τριεν-3β-ολη (παρ. 12.2.2)

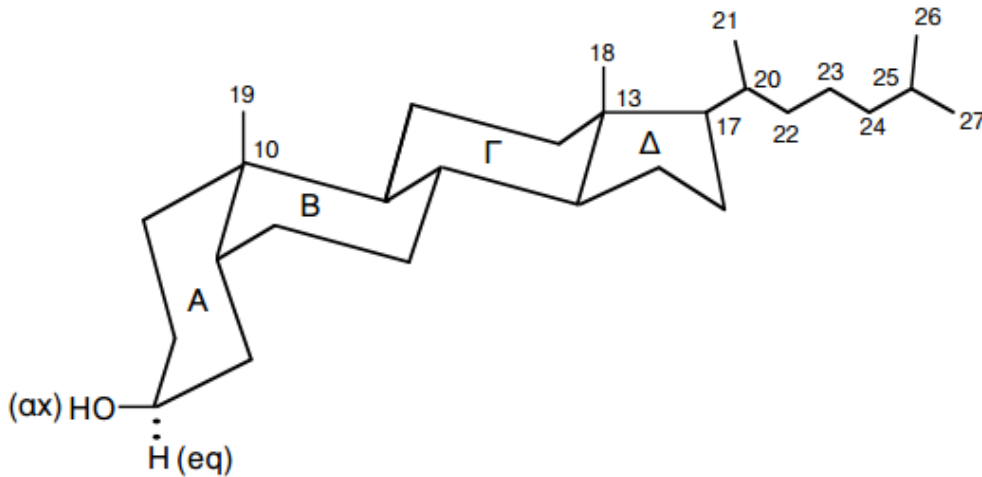
Στιγμαστερόλη: 24-αιθυλο-χοληστα-5,22-διεν-3β-ολη

β-Σιτοστερόλη: 24-αιθυλο-χοληστα-5-εν-3β-ολη

Λανοστερόλη: 4,4,14-τριμέθυλο-χοληστα-8,24-διεν-3β-ολη



Χοληστανόλη (trans-A, B) (α-σειρά, αλλο-στεροειδή)



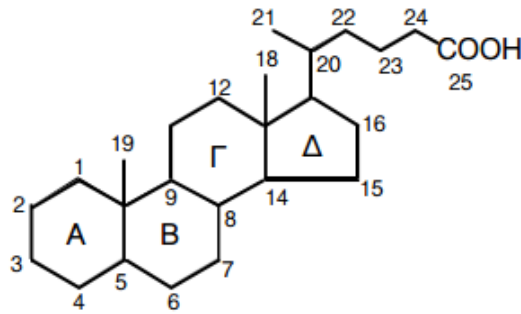
Κοπροστανόλη (cis-A, B) (β-σειρά, κανονικά-στεροειδή)

Οι στερόλες διακρίνονται σε ζωοστερόλες και σε φυτοστερόλες ανάλογα εάν βρίσκονται στα ζώα ή στα φυτά και τα προϊόντα τους.

Η **χοληστερόλη** (ή χοληστερίνη) είναι η κύρια και σχεδόν αποκλειστική ζωοστερόλη. Βιοσυντίθεται στον οργανισμό με πολύπλοκο τρόπο υπό ενδιάμεσο σχηματισμό σκουαλενίου και λανοστερόλης η οποία μετατρέπεται τελικά σε χοληστερόλη. Περίσσεια της χοληστερόλης, ιδίως από λήψη ζωικών τροφών (κρέας, γάλα, βούτυρο κ.ά.) αποτίθεται στα εσωτερικά τοιχώματα των ιστών και σχηματίζει αθηρωματικές πλάκες που οδηγούν σε αρτηριοσκλήρυνση και σε καρδιακές παθήσεις. Η χοληστερόλη είναι ενδιάμεση ένωση στον σχηματισμό των χολικών οξέων και μητρική ένωση των στεροειδών ορμονών, αλλά άλλες λειτουργίες της δεν έχουν διευκρινισθεί ακόμη. Η **λανοστερόλη** βρίσκεται στο λίπος του μαλλιού. Στις φυτοστερόλες ανήκουν οι υπόλοιπες στερόλες με πλέον διαδεδομένη την **β-σιτοστερόλη** που βρίσκεται σχεδόν σε όλα τα φυτικά έλαια.

11.4.2. Χολικά οξέα

Τα χολικά οξέα είναι παράγωγα του χολανικού οξέος στερεοχημικά, αντίστοιχο του κοπροστανίου (στερεοχημικά αντίστοιχο του χοληστανίου είναι το άλλο-χολανικό οξύ) δηλ. οι δακτύλιοι A και B είναι cis-, αλλά το 3-OH είναι σε trans-θέση και δίνει **α-παράγωγα**.



Χολανικό οξύ (cis- A, B)

Τα κυριότερα χολικά οξέα είναι τα παρακάτω :

Χολικό οξύ	: 3α, 7α, 12α -τριϋδροξυ-χολανικό οξύ
Δεσοξυ-χολικό οξύ	: 3α, 12α-διϋδροξυ-χολανικό οξύ
Χηνο-δεσοξυ-χολικό οξύ	: 3α, 7α -διϋδροξυ-χολανικό οξύ

Τα χολικά οξέα στο έντερο του ανθρώπου συνδέονται με το καρβοξύλιο τους με γλυκίνη ή με ταυρίνη ή με χολίνη και σχηματίζονται αντίστοιχα γλυκο-χολικό ή ταυρο-χολικό ή χολινο-χολικό, οξέα.

Τα χολικά οξέα εκκρίνονται από την χολή και υπό την μορφή των αλάτων τους βοηθούν την πέψη των λιπών. Αυτό επιτυγχάνεται με την σύνδεση τους με τα λιπαρά οξέα την χοληστερόλη, τα καροτενοειδή κλπ. υπό σχηματισμό γαλακτώματος το οποίο έτσι απορροφάται από τα εντερικά τοιχώματα. Επιπλέον τα χολικά οξέα ενεργοποιούν τις λιπάσες οι οποίες είναι ένζυμα που διασπούν τους εστερικούς δεσμούς των γλυκεριδίων.

11.4.3. Σαπωνίνες, δηλητήρια και τοξίνες

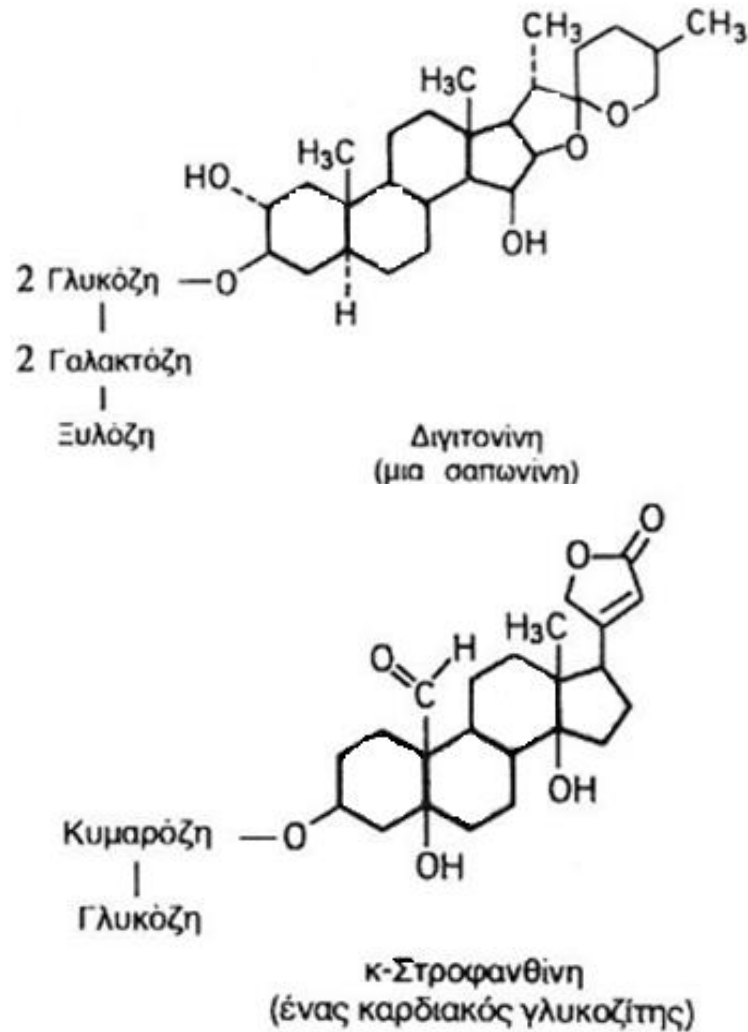
Οι **σαπωνίνες** είναι γλυκοζίτες με άγλυκο συστατικό την **σαπωγενίνη** η οποία είναι στεροειδής (C₂₇) ή τερπενοειδής (C₃₀) και με σάκχαρο μια εξόζη, πεντόζη ή ουρονικό οξύ.

Οι σαπωνίνες έχουν πικρή γεύση και αφρίζουν σε υδατικά διαλύματα, ιδιότητα από την οποία πήραν το όνομα τους. Έχουν φυτική προέλευση και συναντώνται κυρίως στην σόγια, τα σακχαρότευτλα, τα φυστίκια και το σπανάκι.

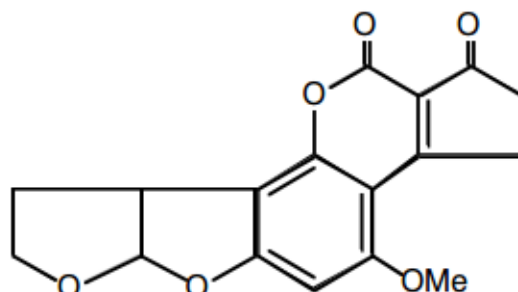
Οι σαπωνίνες είναι ισχυρά δηλητήρια με αιμολυτική δράση

Η **διγιτονίνη** (από σπέρματα της Digitalis) είναι μια τυπική σαπωνίνη με άγλυκο συστατικό την διγιτογενίνη που σχηματίζει γλυκοζίτη με έναν πεντασακχαρίτη (Xyl-Gal-Gal-Glc-Glc-). Αντιδρά με την χοληστερόλη και δίνει δυσδιάλυτα προϊόντα τα οποία καταστρέφουν τα ερυθρά αιμοσφαίρια (αιμολυτική δράση).

Η στροφανθίνη ανήκει στους καρδιακούς γλυκοζίτες, οι οποίοι έχουν στον C17 πενταμελή λακτόνικο δακτύλιο, με θεραπευτικές εφαρμογές. Εξαμελή λακτόνικο δακτύλιο έχουν όλοι οι γλυκοζίτες με καρδιακή δράση.



Στα **δηλητήρια** ανήκουν ενώσεις από διάφορες τάξεις ενώσεων οι οποίες έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό ότι σε ελάχιστες συγκεντρώσεις προκαλούν βλάβες στον οργανισμό ή ακόμη και τον θάνατο. Από τα πολλά μέλη της κατηγορίας αυτής αναφέρθηκαν οι σαπωνίνες και τα αλκαλοειδή κωνίνη, σολανίνη και στρυχνίνη (παρ. 10.14.2).



Αφλατοξίνη Β1

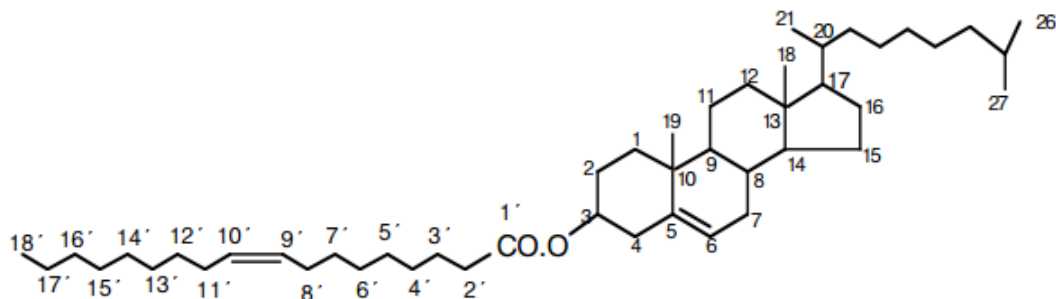
Από τις **τοξίνες** οι πλέον ενδιαφέρουσες είναι οι **αφλατοξίνες** οι οποίες ανήκουν στην γενικότερη τάξη των **μυκοτοξινών** με κυριότερα μέλη την **αφλατοξίνη Β1** (στα αράπικα φιστίκια, δημητριακά κ.ά.) και την **αφλατοξίνη Μ1** (στο γάλα ζώων κτηνοτροφίας). Οι αφλατοξίνες παράγονται από τους μύκητες

Aspergillus flavus και *Asp. parasiticus* ενώ το βακτήριο *Clostridium botulinum* (στα κρεατοσκευάσματα) παράγει τοξίνες που προκαλούν την δηλητηρίαση αλλαντίαση (βοτουλισμός).

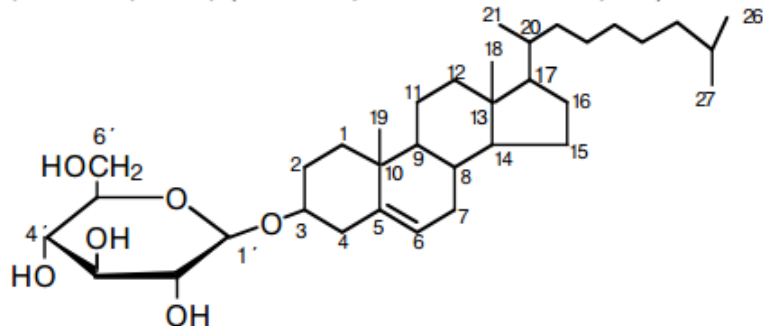
11.5. Ερωτήσεις επί του 11ου Κεφαλαίου

1. Πως ορίζονται οι ισοπρενοειδείς ενώσεις και ποιες τάξεις περιλαμβάνουν;
2. Πως ορίζονται τα τερπενοειδή; πώς διακρίνονται; Ποια είναι τα κυριότερα μέλη και οι χημικοί τύποι τους;
3. Πως ορίζονται τα καροτενοειδή και πώς τα καροτένια; Ποια είναι τα κυριότερα μέλη των καροτενίων και οι χημικοί τύποι τους;
4. Να γραφούν οι χημικοί τύποι ενός εστέρα χοληστερόλης με ελαϊκό οξύ και ενός γλυκοζίτη χοληστερόλης με β-D-γλυκόζη, να αριθμηθούν και να ονομασθούν στα ελληνικά και αγγλικά.

Απάντηση:



3-Ο-ελαΰλο-5-χοληστέν-3 β-ολη (3-O-oleyl-5-cholesten-3 β-ol)



3-Ο-(1'-β-D-γλυκοκυρανοζυλο)-5-χοληστέν-3β-ολη
(3-O-(1'-β-D-glycopyranosyl)-5-cholesten-3 β-ol)

5. Ποια η βιολογική δράση του β-καροτενίου;
6. Πως ορίζονται τα στεροειδή; ποια είναι η μητρική τους ένωση και ο χημικός της τύπος; ποιες τάξεις ενώσεων περιλαμβάνουν;
7. Πως ορίζονται οι στερόλες και πώς διακρίνονται; ποιες είναι οι μητρικές τους ενώσεις και οι χημικοί τύποι των; ποια είναι τα κυριότερα μέλη και οι χημικοί τύποι των;
8. Ποιες είναι οι φυσιολογικές δράσεις της χοληστερόλης; ποιες της στερόλης;
9. Πως ορίζονται τα χολικά οξέα; Ποια είναι η μητρική τους ένωση και ο χημικός της τύπος; ποια είναι τα κυριότερα μέλη και οι χημικοί τύποι των;
10. Ποιες είναι οι φυσιολογικές δράσεις των χολικών οξέων;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12ο ΒΙΤΑΜΙΝΕΣ

12. 1. Οι βιταμίνες

Οι βιταμίνες είναι οργανικές ενώσεις του ζωικού και φυτικού βασιλείου και των τροφών, που ανήκουν σε διάφορες τάξεις ενώσεων και έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό ότι είναι απαραίτητες σε πολύ μικρές ποσότητες για την ομαλή λειτουργία και αύξηση του ανθρώπινου οργανισμού.

Ανάλογα με την διαλυτότητα τους διακρίνονται σε λιποδιαλυτές και σε υδατοδιαλυτές. Έχουν εμπειρικά ονόματα αλλά συμβολίζονται και με γράμματα του λατινικού αλφαβήτου. Οι λιποδιαλυτές βιταμίνες ανήκουν στις ισοπρενοειδείς ενώσεις και περιλαμβάνουν τις βιταμίνες A, D, E και K. Οι υδατοδιαλυτές βιταμίνες περιλαμβάνουν τις βιταμίνες B, C, H, PP, παντοθενικό οξύ και φολλικό οξύ. Στο κάθε γράμμα μπορούν να αντιστοιχούν περισσότερες από μια ανάλογες ενώσεις με βιταμινική δράση.

Κύριες πηγές των βιταμινών είναι οι φυτικοί καρποί, τα λαχανικά, τα λίπη και τα έλαια, το κρέας, το γάλα, το τυρί και τα αυγά.

Οι βιταμίνες αποτελούν το κύριο μέρος του μορίου πολλών συνενζύμων είτε είναι προσθετικές ομάδες ενζύμων τα οποία είναι απαραίτητα για την ομαλή λειτουργία του οργανισμού συμμετέχοντας στις αντιδράσεις του μεταβολισμού των θρεπτικών συστατικών που προσλαμβάνονται με την τροφή.

Αν και τα φυτά και πολλοί πρωτόγονοι οργανισμοί μπορούν και συνθέτουν όλες τις ουσίες που χρειάζονται υπάρχουν πολλοί “ανώτεροι” οργανισμοί όπως ο άνθρωπος που έχουν χάσει μερικές από αυτές τις ικανότητες, πιθανώς λόγω μεταλλάξεων οι οποίες έχουν διακόψει την συνθετική αλυσίδα μερικών ουσιών. Έτσι προέκυψε η ανάγκη πρόσληψης πολλών από τις βιταμίνες με την τροφή.

Αβιταμίνωση ονομάζεται η παθολογική κατάσταση που προκύπτει από την έλλειψη, μερική ή ολική, κάποιας βιταμίνης για ένα ικανό χρονικό διάστημα. Αβιταμινώσεις προκύπτουν μόνον από ορισμένες βιταμίνες οι οποίες εκδηλώνονται με κάποια συγκεκριμένη ασθένεια. Για τον λόγω αυτό υπάρχει ένα όριο (**ελάχιστης**) **ημερήσιας απαιτούμενης πρόσληψης** (ΕΗΑΠ) (Recommended Daily Intake, **RDA**) για τις περισσότερες βιταμίνες ώστε να μην εμφανιστούν συμπτώματα αβιταμινώσεων (Πίνακας 12.1).

Υπερβιταμίνωση ονομάζεται η παθολογική κατάσταση που προκύπτει από υπερβολική πρόσληψη κάποιας βιταμίνης, σχεδόν αποκλειστικά των βιταμινών A και D. Υπερβιταμινώσεις από την κακή διατροφή δεν παρατηρούνται αλλά μόνο από υπερβολικές δόσεις A ή D κατά την θεραπεία των αβιταμινώσεων.

12.2. Λιποδιαλυτές βιταμίνες

Οι λιποδιαλυτές βιταμίνες A, D, E και K είναι αδιάλυτες στο νερό αλλά διαλυτές στα λίπη και τα έλαια και τους διαλύτες τους. Ανήκουν στα ισοπρενοειδή και στα λιποειδή.

Πίνακας 12.1: Γενικά χαρακτηριστικά των βιταμινών

Όνομασία	Σύμβολο	ΕΗΑΠ(mg)	Ανεύρεση	Σε έλλειψη
ΛΙΠΟΔΙΑΛΥΤΕΣ ΒΙΤΑΜΙΝΕΣ (& ΣΥΝΕΝΖΥΜΑ)				
Ρετινόλη	A1	0.75	Γάλα, αυγά, ψάρια	Ξηροφθαλμία
Διϋδρορετινόλη (Ροδοψίνη)	A2	—	ηπατέλαια, καρότα	κερατομαλακία
Εργοκαλσιφερόλη	D2	0.002	Γάλα, ηπατέλαια,	Ραχίτιδα (παιδιά)
Χοληκαλσιφερόλη (Συνένζυμο : άγνωστο)	D3	(0.010 παιδιά)	ιχθυέλαια,	οστεομαλακία
Τοκοφερόλες (α-, β-, γ-, δ-) (Συνένζυμο : άγνωστο)	E	0.5 ανα gPUFA	Φυτικά έλαια ξηροί καρποί	Αδυναμία μυών (σπάνια)
Φυλλοκινόνη	K1	[1]	Διαδεδομένη	Μειωμένη πηκτι-
Μετακινόνη (Μεταϋδροκινόνη)	K2		βακτήρια εντέρου	κόητητα αίματος
ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΕΣ ΒΙΤΑΜΙΝΕΣ (& ΣΥΝΕΝΖΥΜΑ)				
L-Ασκορβικό οξύ L-Δειϋδρο-// - (Οξειδοαναγωγικά συστ.)	C	45	Νωπά φρούτα και λαχανικά	Σκορβούτο
Βιοτίνη (Βιοτίνη ένζυμο)	H	[0.25]	Συκώτι, νεφρά αυγό, μπανάνες	Δερματίτιδα (σπάνια)
Θειαμίνη (Θειαμίνη-Ⓟ -Ⓟ)	B1	1	Δημητριακά (φλοιός καρπού)	Beriberi
Ριβοφλαβίνη (FMN, FAD)	B2	1.7	Γάλα, δημητριακά	Δερματίτιδα
Νιασίνη(NAD ⁺ ,NADP ⁺) Φολλικό οξύ (Τετραϋδρο-φολλικό οξύ)	PP	[20] [0.4]	Κρέας Συκώτι, νεφρά, λαχανικά πράσινα	Πελλάγρα Μεγαλοβλαστική αναιμία
Παντοθενικό οξύ (Συνένζυμο A)	B5	[10]	("παντού")	Άγνωστο
Πυριδοξάλη (Πυριδοξάλη-Ⓟ)	B6	[2]	("παντού")	Άγνωστο
Κοβαλαμίνη (Αδενосуλο-κοβαλαμίνη)	B12	[0.005]	Κρέας	Κακοήθης αναιμία

ΕΗΑΠ = Ελαχίστη Ημερήσια Απαιτούμενη Πρόσληψη. Οι τιμές σε αγκύλη είναι υπολογιστικές λόγω ίδιας σύνθεσης στον οργανισμό. PUFA = Πολυακόρεστα Λιπαρά Οξέα εδωδιμων ελαίων

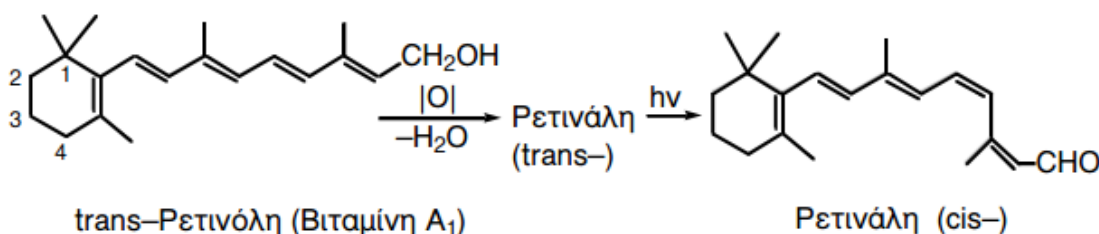
12.2.1. Βιταμίνη Α

Απαντά σε δύο μορφές, την Α1 και την Α2, από τις οποίες η Α1 είναι η σπουδαιότερη.

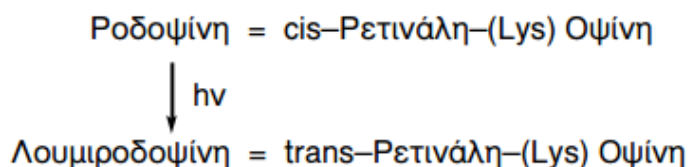
Η βιταμίνη Α1, ή ρετινόλη ή αξηροφθόλη είναι παράγωγο του κυκλοεξενίου με ισοπρενική αλυσίδα 9 ατόμων C και υδροξύλιο στο άκρο της, γι' αυτό κατατάσσεται στις ισοπρενοειδείς αλκοόλες.

Είναι διαδεδομένη στην φύση είτε ως ελεύθερη αλκοόλη είτε ως εστέρας με λιπαρά οξέα. Βρίσκεται κυρίως σε ζωικά προϊόντα όπως το γάλα, τα αυγά, το συκώτι στα ηπατέλαια αλλά και στο βούτυρο, τα νεφρά, οι σαρδέλες, ο σολωμός. Στα φυτικά προϊόντα βρίσκεται στα καρότα (ως καροτένια), το σπανάκι, το κάρδαμο αλλά και στα ροδάκινα, στις πατάτες και σε άλλα φρούτα και λαχανικά.

Στον οργανισμό η A1 οξειδώνεται προς την αντίστοιχη αλδεΐδη, την **trans-ρετινάλη**, η οποία ισομερίζεται φωτοχημικά προς cis-ρετινάλη.



Στα ραβδιά του αμφιβληστροειδή χιτώνα του ματιού βρίσκεται η χρωμοπρωτεΐνη **ροδοψίνη** η οποία αποτελείται από την cis-ρετινάλη και την πρωτεΐνη οψίνη συνδεδεμένες ως βάση Schiff μεταξύ της αλδεΐδης της ρετινάλης και της ε-αμινομάδας μιας λυσίνης (Lys) της οψίνης. Η ροδοψίνη μετατρέπεται με την επίδραση του φωτός σε λουμιροδοψίνη στην οποία η cis-ρετινάλη μετατρέπεται σε trans. Από την μετατροπή αυτή πιστεύεται ότι προέρχεται ο νευρικός ερεθισμός της όρασης.



Έλλειψη της βιταμίνης A1 προκαλεί ξηροφθαλμία (ξήρανση των δακρυφόρων αγωγών) και κερατομαλακία (εξέλκωση του κερατοειδούς) καθώς και καθυστέρηση στην ανάπτυξη. Γενικά η έλλειψη της προκαλεί βλάβες στους βλεννογόνους ιστούς γιατί είναι απαραίτητη για τον σχηματισμό των γλυκοπρωτεϊνών τους.

Η A1 έχει πρόδρομες ενώσεις (προβιταμίνες) τα καροτένια, κυρίως το β-καροτένιο (παρ. 11.3.) το οποίο με οξειδωτική διάσπαση μεταξύ των C9-C10 δίνει δύο μόρια ρετινάλης. Το 1 μg ρετινόλης ισοδυναμεί με 6 μg β-καροτενίου ή με 12 μg άλλων πρόδρομων καροτενοειδών.

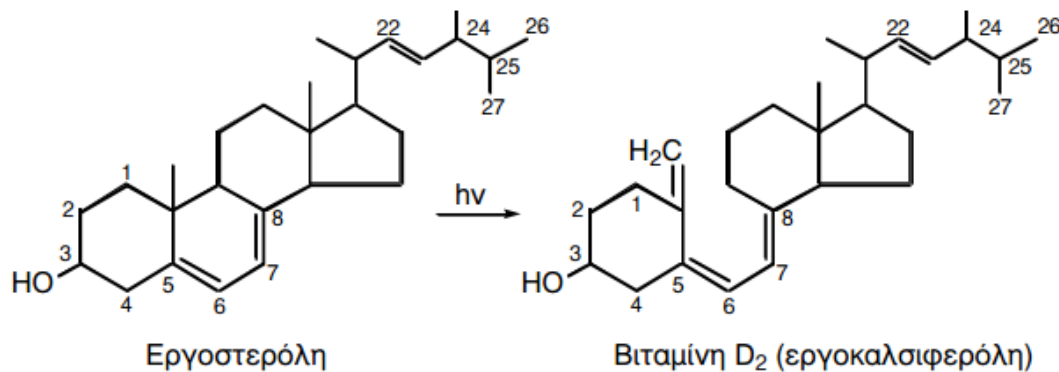
Η **βιταμίνη A2** ή **3,4-δεϋδρο-ρετινόλη** έχει διπλό δεσμό μεταξύ των C3-C4 και είναι μικρότερης σημασίας.

12.2.2. Βιταμίνη D

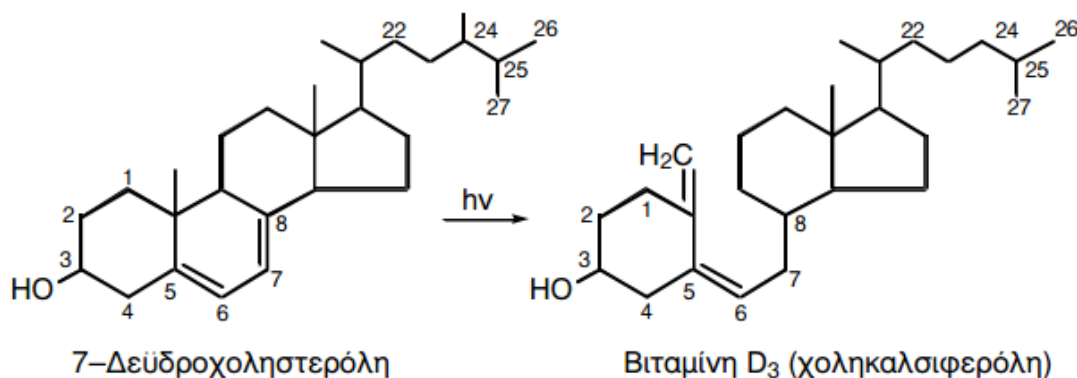
Η βιταμίνη D απαντά σε διάφορες μορφές ανάλογα με την πρόδρομη ένωση (προβιταμίνες). Σπουδαιότερες για την διατροφή του ανθρώπου είναι η D2 και η D3. Και οι δύο έχουν στεφανικό σκελετό της χοληστανόλης (παρ. 11.4.1) με διανοιγμένο το B δακτύλιο στο C9-C10. Λόγω του υδροξυλίου στο C3 ανήκουν

στις αλκοόλες και δεν ανήκουν στα στεροειδή, αν και προέρχονται από αυτά, γιατί έχουν διανοιγμένο τον Β δακτύλιο.

Η **βιταμίνη D₂** ή **εργοκαλσιφερόλη** έχει ως πρόδρομη ένωση την εργοστερόλη από την οποία και σχηματίζεται κατά την επίδραση της φωτεινής ακτινοβολίας.



Η **βιταμίνη D₃** ή **χοληκαλσιφερόλη** έχει ως πρόδρομη ένωση την 7-δεϋδρο-χοληστερόλη από την οποία και συντίθεται στα ζωικά επιδερμικά κύτταρα κατά την επίδραση της φωτεινής ακτινοβολίας.



Οι βιταμίνες D είναι απαραίτητες για τον σχηματισμό των οστών και των δοντιών γιατί συμμετέχουν στην απορρόφηση του ασβεστίου από τον οργανισμό. Έλλειψη τους προκαλεί ραχίτιδα στα παιδιά και οστερομαλακία στους ενήλικες.

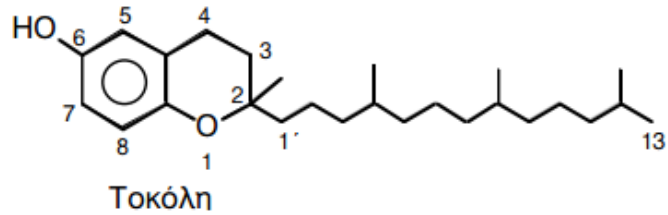
Οι βιταμίνες D βρίσκονται σε σχετικά μεγάλες ποσότητες στα ιχθυέλαια και τα ηπατέλαια και λιγότερο στο γάλα και στο βούτυρο, Προστίθεται στην μαργαρίνη για να αυξήσουν την βιολογική και διατροφική της αξία.

Στον οργανισμό μετατρέπεται σε **1α,25-διϋδροξυ-χοληκαλσιφερόλη** η οποία είναι το πραγματικά δραστικό μόριο με ορμονική δράση την απορρόφηση του ασβεστίου στο λεπτό έντερο και την εναπόθεση αλάτων στα οστά. Γι' αυτό και η βιταμίνη D, κυρίως η D₃, κατατάσσεται και στις ορμόνες.

12.2.3. Βιταμίνη E

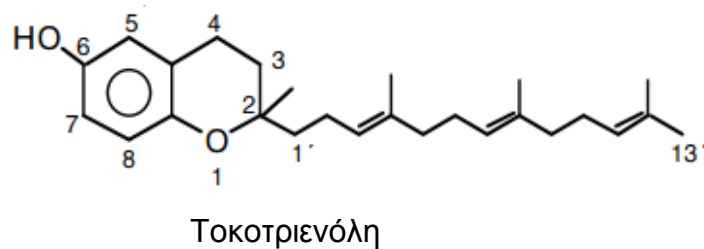
Η βιταμίνη E αποτελείται από ένα σύμπλεγμα 4 ομολόγων ενώσεων, τις **α-, β-, γ- και δ-τοκοφερόλες**, οι οποίες έχουν ως μητρική ένωση την τοκόλη. Η τοκόλη έχει τον σκελετό του 3,4-διϋδρο-χρωμένιου (παρ. 10.10.) με πολυϋδρο-

ισοτερπενική αλυσίδα στην 2-θέση και υδροξύλιο στην 6-θέση. Οι τοκοφερόλες ανήκουν στα λιποειδή και λόγω του υδροξυλίου τους είναι αλκοόλες.



α-Τοκοφερόλη (α-T)	=	5,7,8-τριμεθυλο-τοκόλη
β-Τοκοφερόλη (β-T)	=	5,8-διμεθυλο-τοκόλη
γ-Τοκοφερόλη (γ-T)	=	7,8-διμεθυλο-τοκόλη
δ-Τοκοφερόλη (δ-T)	=	8-μεθυλο-τοκόλη

Στην κατηγορία της Βιταμίνης E ανήκουν κι οι **α-, β-, γ-, και δ-τοκοτριενόλες** αλλά με πολύ μικρότερη βιταμινική δράση. Έχουν ως μητρική ένωση την τοκοτριενόλη.



α-Τοκοτριενόλη (α-T3)	=	5,7,8-τριμεθυλο-τοκοτριενόλη
β-Τοκοτριενόλη (β-T3)	=	5,8-διμεθυλο-τοκοτριενόλη
γ-Τοκοτριενόλη (γ-T3)	=	7,8-διμεθυλο-τοκοτριενόλη
δ-Τοκοτριενόλη (δ-T3)	=	8-μεθυλο-τοκοτριενόλη

Οι τοκοφερόλες έχουν βιταμινική και αντιοξειδωτική δράση. Η βιταμινική δράση είναι φθίνουσα από την α- προς την δ-τοκοφερόλη με γενική σχέση (1)

$$\alpha\text{-T} : \beta\text{-T} : \gamma\text{-T} : \delta\text{-T} = 100 : 10 : 1 : 0.1 \quad (1)$$

ενώ πιο ακριβέστερα αποδίδεται από την σχέση (2)

$$\alpha\text{-T} : \beta\text{-T} : \gamma\text{-T} : \delta\text{-T} : \alpha\text{-T3} : \beta\text{-T3} = 100 : (25-40) : (8-19) : 0.7 : 21 : 4 \quad (2)$$

Αντίθετα η αντιοξειδωτική δράση είναι αύξουσα από την α-T προς την δ-T.

Η βιταμίνη E βρίσκεται στο γάλα, φυτικά έλαια και στους ξηρούς καρπούς, ιδίως στο έλαιο του σπέρματος του σίτου (wheat germ oil).

Έλλειψη της βιταμίνης E προκαλεί στα ζώα στείρωση ή μυϊκή δυστροφία ή αναιμία, αλλά στον άνθρωπο δεν έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει την γονιμότητα αν και θεωρείται απαραίτητη για την ομαλή ανάπτυξη του οργανισμού προκαλώντας αδυναμία των μυών.

Ο κύριος ρόλος των τοκοφερολών στα τρόφιμα είναι αντιοξειδωτικός γιατί δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες και έτσι προστατεύονται άλλα πολύτιμα συστατικά

όπως τα πολυκακόρεστα λιπαρά οξέα (Poly-Unsaturated-Fatty-Acids, PUFA), τα καροτένια και το ασκορβικό οξύ. Ο σχηματισμός των ελευθέρων ριζών στα λιπαρά οξέα των τριγλυκεριδίων δημιουργεί την έναρξη και την διάδοση της οξειδωσης. Για τον λόγο αυτό ως διατροφικός δείκτης για την βιταμίνη E δεν λαμβάνεται υπ' όψη το απόλυτο ποσό από αυτήν που περιέχεται σε ένα τρόφιμο αλλά ο λόγος της βιταμινικής της ισχύος προς τα PUFA που περιέχει το τρόφιμο.

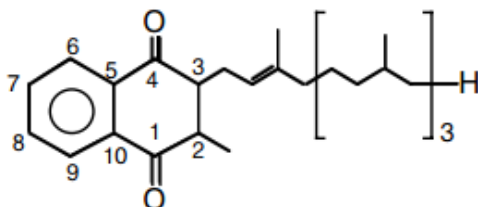
$$\text{Διατροφικός δείκτης βιταμίνης E} = \text{Teq (mg)} / \text{PUFA (g)}$$

όπου: Teq (Tequivalent) = Ισοδύναμο βιταμίνης E, το οποίο προκύπτει από την σχέση (1) δηλ. προστίθενται οι ποσότητες της α-T (ως έχει) και των β-, γ-, και δ-, διαιρεμένες δια 10, 100 και 1000, αντίστοιχα.

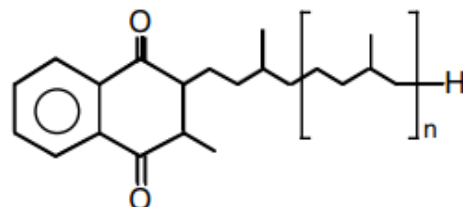
Σύμφωνα με τον δείκτη αυτό το ελαιόλαδο εμφανίζει την καλύτερη αναλογία Teq / PUFA με τιμή 1–1.2 ενώ τα σπορέλαια έχουν μικρότερες τιμές 0.6–0.8. Αυτό γιατί τα σπορέλαια έχουν μεν μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε βιταμίνη E από το ελαιόλαδο αλλά έχουν όμως και πολύ μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε PUFA. Ως ελάχιστο όριο του δείκτη αυτού θεωρείται η τιμή 0.5.

12.2.4. Βιταμίνη K

Βιταμινική δράση K έχουν μια σειρά από λιποδιαλυτά παράγωγα της ναφθοκινόνης με ισοπρενοειδή πλευρική αλυσίδα 30–50 ατόμων C τα οποία διακρίνονται σε βιταμίνη K1 και K2. Ανήκουν στα λιποειδή και στα ισοπρενοειδή και λόγω των κετονικών ομάδων κατατάσσονται στις κετόνες και ειδικότερα στις βενζοκενόνες ή στις ναφθοκινόνες.



Βιταμίνη K₁ (Φυλλοκινόνη)
2-Μεθυλο-3-φυτυλο-1,4-
-ναφθοκινόνη



Βιταμίνη K₂ (n=6-10) (Μετακινόνη-n)
2-Μεθυλο-3-πολυπρένυλο-1,4-
-ναφθοκινόνη

Η βιταμίνη K₁ ή φυλλοκινόνη (K) και η βιταμίνη K₂ ή μετακινόνη (MK-n) που συνιστούν την βιταμίνη K, περιέχονται σε πολλά τρόφιμα και ο οργανισμός προσλαμβάνει κάθε μέρα επαρκείς ποσότητες. Επί πλέον βιταμίνη K συντίθεται από βακτήρια στο μεγάλο έντερο και έτσι ο οργανισμός καλύπτει τις ανάγκες του, γι' αυτό και δεν υπάρχει "απαραίτητη ημερήσια ελάχιστη πρόσληψη" (ΑΗΕΠ) για την βιταμίνη K.

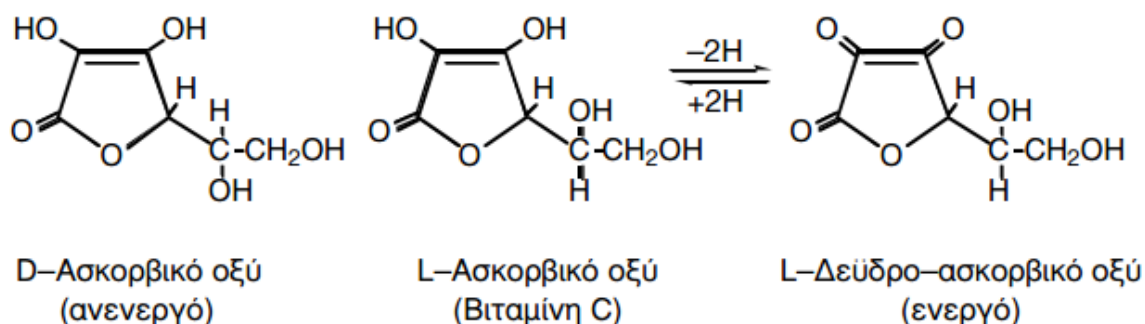
Η βιταμίνη K βρίσκεται στο συκώτι και χωρίς αυτήν ο οργανισμός δεν μπορεί να συνθέσει την προθρομβίνη η οποία είναι πρόδρομη ένωση της θρομβίνης η οποία με την σειρά της είναι υπεύθυνη για την πήκτικότητα του αίματος, με αποτέλεσμα σε περιπτώσεις έλλειψης της K να εμφανίζονται ανωμαλίες στην κανονική πήξη του αίματος.

12.3. Υδατοδιαλυτές βιταμίνες

Οι υδατοδιαλυτές βιταμίνες είναι διαλυτές στο νερό και ανήκουν σε διαφορετικές τάξεις κυρίως ετεροκυκλικών ενώσεων. Είναι πολύ διαδεδομένες στο φυτικό και το ζωικό βασίλειο και σ' αυτές ανήκουν οι βιταμίνες C, H και φολλικό οξύ καθώς και οι βιταμίνες του συμπλέγματος B (complex B), το οποίο συνίσταται από τις βιταμίνες B1, B2, B6, B12, PP και παντοθενικό οξύ.

12.3.1. Βιταμίνη C

Η βιταμίνη C ή **L-ασκορβικό οξύ** είναι παράγωγο του φουρανίου, πολύ διαλυτό στο νερό, με όξινο χαρακτήρα. Το ασκορβικό οξύ διακρίνεται σε D- και L-στερεοϊσομερή από τα οποία μόνο η L-μορφή εμφανίζει βιταμινική δράση. Στα τρόφιμα βρίσκεται και το **L-δεϋδρο-ασκορβικό οξύ**, το οποίο προκύπτει από το L-ασκορβικό οξύ κατά την οξειδωση του με την βοήθεια διαφόρων οξειδασών των φυτικών ιστών και το οποίο συνυπολογίζεται στην βιταμινική δράση της βιταμίνης C γιατί στον οργανισμό μετατρέπεται εύκολα σε L-ασκορβικό οξύ.

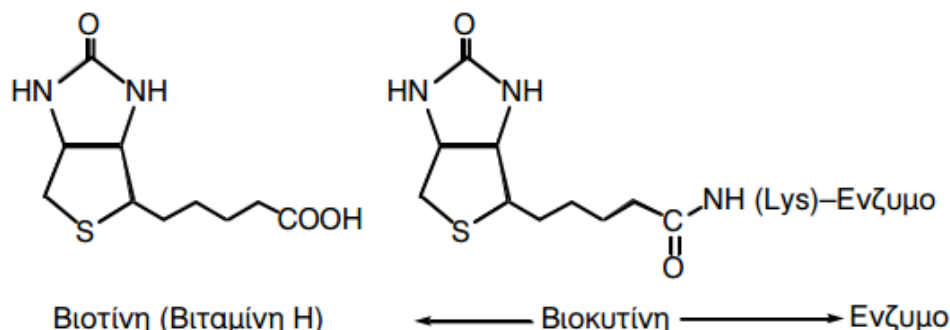


Κύριες πηγές βιταμίνης C είναι τα εσπεριδοειδή (λεμόνια, πορτοκάλια), τα λαχανικά (λάχανο, ντομάτα, πατάτες, μαρούλι, καρότα), τα φρούτα (μήλα, μπανάνες). Το γάλα περιέχει λίγη βιταμίνη C η οποία όμως καταστρέφεται κατά την παστερίωση.

Μερική έλλειψη της βιταμίνης C από τον οργανισμό αυξάνει την επιδεκτικότητα σε μολύνσεις γι' αυτό συνίσταται η χορήγηση βιταμίνης C στα κρυολογήματα και στις μολύνσεις. Μεγάλη έλλειψη προκαλεί συμπτώματα αβιταμίνωσης και τελικά την ασθένεια σκορβούτο. Το σκορβούτο ήταν η ασθένεια των ναυτικών του προηγούμενου αιώνα οι οποίοι διατρεφόντουσαν για πολύ καιρό με παστά κρέατα, χωρίς φρούτα και λαχανικά. Το σκορβούτο θεραπεύτηκε για πρώτη φορά από ναυτικό γιατρό με την χορήγηση στους ασθενείς νωπών φρούτων και λαχανικών (αναστρέψιμη αβιταμίνωση). Συμπτώματα του σκορβούτου είναι βλάβες στα τριχοειδή αγγεία, αιμορραγίες, ουλίτιδες και δόντια που κουνιούνται. Ο φυσιολογικός ρόλος της δεν έχει διευκρινισθεί πλήρως αλλά στον οργανισμό δρα σαν συνένζυμο μερικών οξειδοαναγωγασών π.χ. κατά την οξειδωση του π-υδροξυ-φαινυλο-πυροσταφυλικού οξέος και κατά την υδροξυλίωση των πεπτιδίων που περιέχουν προλίνη.

12.3.2. Βιταμίνη Η

Η βιταμίνη Η ή **βιοτίνη** έχει δικυκλικό μόριο που έχει προκύψει από την συνένωση ενός ιμιδαζολικού και ενός θειολικού δακτυλίου. Λόγω του καρβοξυλίου ανήκει στα οργανικά οξέα.



Βρίσκεται κυρίως στα ζωικά τρόφιμα, όπως το συκώτι και τα νεφρά και σε μικρότερες ποσότητες στην λέκθο του αυγού, στο γάλα και στις μπανάνες. Συντίθεται επίσης και στον εντερικό σωλήνα του ανθρώπου γι' αυτό δεν υπάρχει πρόβλημα ανεπάρκειας. Έλλειψη της στα ζώα προκαλεί δερματίτιδα και τριχόπτωση.

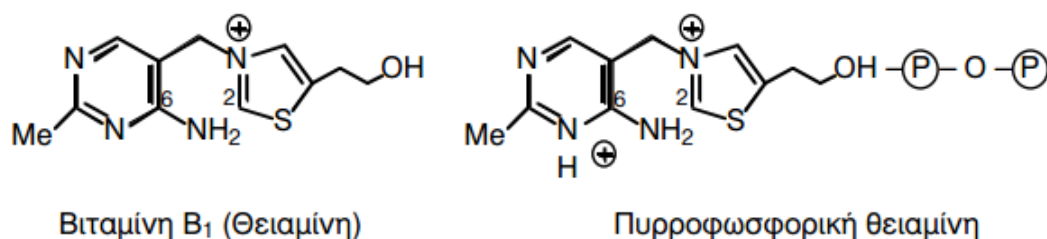
Η βιοτίνη στον οργανισμό δρα ως συνένζυμο μεταφοράς καρβοξυλομάδων (π.χ. στο ακετυλο-συνένζυμο Α). Το ενζυμικό σύστημα της μεταφοράς των καρβοξυλομάδων περιλαμβάνει την βιοτίνη σαν προσθετική ομάδα και είναι ενωμένη με την δ'-αμινομάδα μιας λυσίνης η οποία ονομάζεται βιοκυτίνη.

Η βιοτίνη ανενεργοποιείται από μια γλυκοπρωτεΐνη του ασπραδιού του αυγού, την αβιδίνη, σχηματίζοντας σφικτό συσσωμάτωμα το οποίο δεν πέπτεται από τις πρωτεάσες. Σε περιπτώσεις κατανάλωσης μεγάλου αριθμού ωμών αυγών παρατηρούνται συμπτώματα αβιταμίνωσης της βιταμίνης Η.

12.3.3. Βιταμίνη Β1

Η βιταμίνη Β1 ή **θειαμίνη** ή **ανευρίνη** αποτελείται από έναν πυριμιδινικό και ένα θειαζολικό δακτύλιο ενωμένους με μεθυλενική γέφυρα και έχει ελεύθερα αμινική και αλκοολική ομάδα. Λόγω του τεταρτοταγούς αζώτου έχει βασικές ιδιότητες.

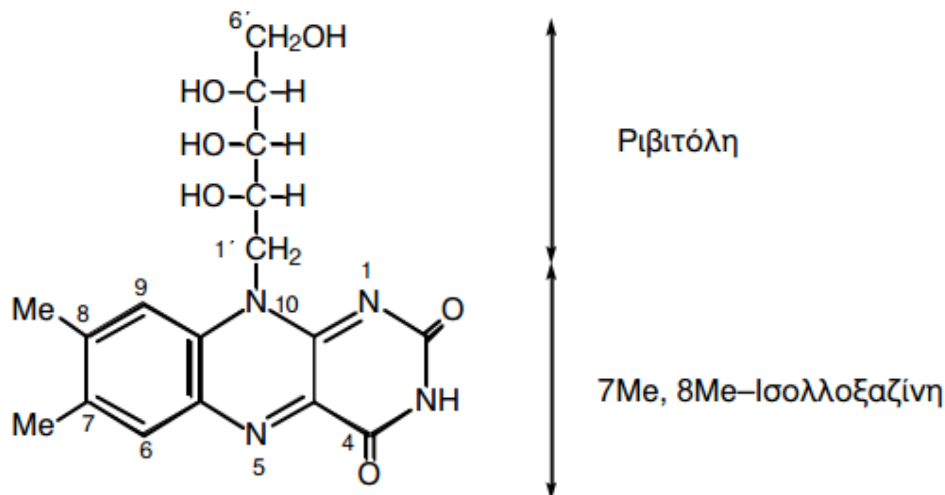
Η θειαμίνη απαντά σε πολλά τρόφιμα, κυρίως στους φλοιούς των καρπών των δημητριακών, ως ελεύθερη αλλά και ως **πυροφωσφορικός εστέρας θειαμίνης**. Ως πυροφωσφορικός εστέρας βρίσκεται και στον οργανισμό όπου και αποτελεί το συνένζυμο οξειδωτικών αποκαρβοξυλιώσεων (π.χ. του πυροσταφυλικού) και συμβάλει στον μεταβολισμό των υδατανθράκων.



Έλλειψη της οδηγεί στην ασθένεια μπέρι – μπέρι (beri–beri) γνωστή κυρίως στην Ανατολική Ασία σε περιπτώσεις διατροφής με αποφλοιωμένο ρύζι. Συμπτώματα της ασθένειας είναι διαταραχές στο νευρικό σύστημα και της καρδιακής λειτουργίας.

12.3.4. Βιταμίνη B2

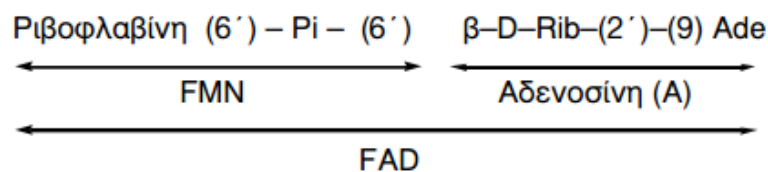
Η βιταμίνη B2 ή **ριβοφλαβίνη** ή λακτοφλαβίνη έχει τον σκελετό μιας βενζοπτεριδίνης, ακριβέστερα μιας 7,8–διμεθυλο–ισαλλοξαζίνης ενωμένης στην 10– θέση με μια 1' –ριβιτόλη υπό απόσπαση ενός μορίου νερού.



Ριβοφλαβίνη (Βιταμίνη B2)

Η ριβοφλαβίνη αποτελεί την κυρίως βιταμίνη B2 αλλά μαζί με την νιασίνη (PP), το φολλικό οξύ και το παντοθενικό οξύ αναφέρονται συνήθως ως “**σύμπλεγμα βιταμίνης B2**”, γιατί οι ουσίες αυτές έχουν παρόμοια βιταμινική δράση.

Η ριβοφλαβίνη είναι συστατικό του μορίου των **συνενζύμων FMN** και **FAD** τα οποία συμμετέχουν σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στον οργανισμό μεταφέροντας άτομα υδρογόνου.



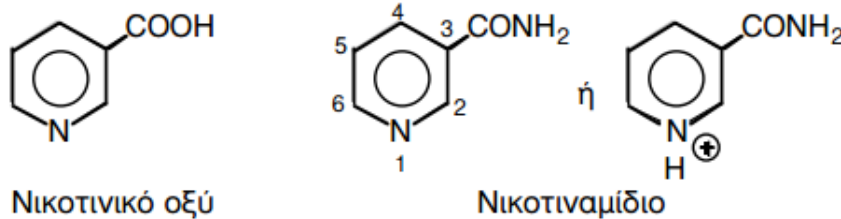
Μόνο το γάλα περιέχει ελεύθερη ριβοφλαβίνη ενώ τα άλλα τρόφιμα την περιέχουν δεσμευμένη με πρωτεΐνες ή με φωσφορικό οξύ. Στα κύτταρα βρίσκεται ως FMN ή FAD που αποτελούν τις προσθετικές ομάδες των φλαβοπρωτεϊνών.

Με έκθεση στο φως η ριβοφλαβίνη μετατρέπεται σε **λουμιφλαβίνη** (10–μεθυλο–βενζοπτεριϋδρο–ισαλλοξαζίνη) η οποία είναι πιο οξειδωτική από την ριβοφλαβίνη και μπορεί να καταστρέψει μέρος του ασκορβικού οξέος ενός τροφίμου και τον λόγο αυτό το γάλα πρέπει να φέρεται σε σκοτεινές συσκευασίες.

Η ριβοφλαβίνη είναι πολύ διαδεδομένη στα φυτά και τα ζώα. Ανεπάρκεια προκαλεί στοματίτιδα, ερεθισμό στα μάτια και γενικά καθυστέρηση στην ανάπτυξη. Αυξημένες ανάγκες υπάρχουν κατά την περίοδο της εγκυμοσύνης. Σε μικρή ποσότητα συντίθεται από βακτήρια στο παχύ έντερο.

12.3.5. Βιταμίνη PP

Η βιταμίνη PP ή **νιασίνη** ή **αντιπελαργική** είναι βιταμίνη του συμπλέγματος B2. Με τον όρο αυτό νοούνται δύο ενώσεις παράγωγα της πυριδίνης, το **νικοτινικό οξύ** και το αμιδιό του, το **νικοτιναμίδιο**.

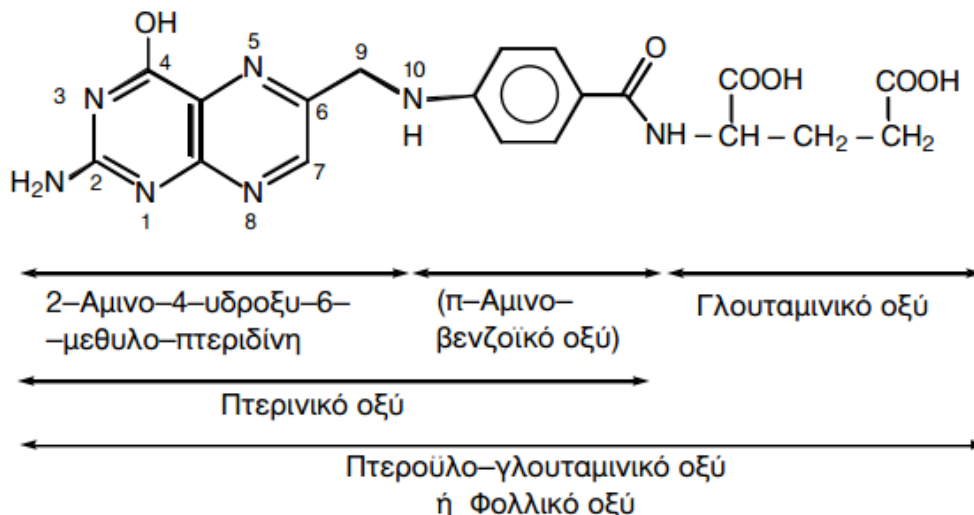


Πλούσια πηγή νιασίνης είναι το κρέας. Στα δημητριακά βρίσκεται ως σύμπλοκο υπό την μορφή της νιακυτίνης η οποία δεν είναι βιολογικά δραστική. Ο οργανισμός όμως μπορεί και συνθέτει το νικοτινικό οξύ από την θρυπτοφάνη (60 mg θρυπτοφάνης δίνουν 1 mg νιασίνης) που περιέχεται και στις πρωτεΐνες των δημητριακών, εκτός από το καλαμπόκι που εμφανίζει μικρή περιεκτικότητα. Ανεπάρκεια προκαλεί την ασθένεια πελλάγρα η οποία εκδηλώνεται με δερματίτιδα, διάρροια και πνευματική διαταραχή, παραλήρημα και φαιά χρώση του δέρματος.

Το νικοτιναμίδιο αποτελεί συστατικό των συνευζύμων **NAD⁺** και **NADP⁺** τα οποία συμμετέχουν σε βιοχημικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στον οργανισμό μεταφέροντας άτομα υδρογόνου.

12.3.6. Φολλικό οξύ

Το φολλικό οξύ ή **φουλακίνη** ανήκει στο σύμπλεγμα των βιταμινών B2 και αποτελείται από τρία συνδεδεμένα μόρια, ένα παράγωγο πτεριδίνης, το π-αμινο-βενζοϊκό οξύ και το γλουταμινικό οξύ. Βρίσκεται στα πράσινα λαχανικά, στα νεφρά και το συκώτι.

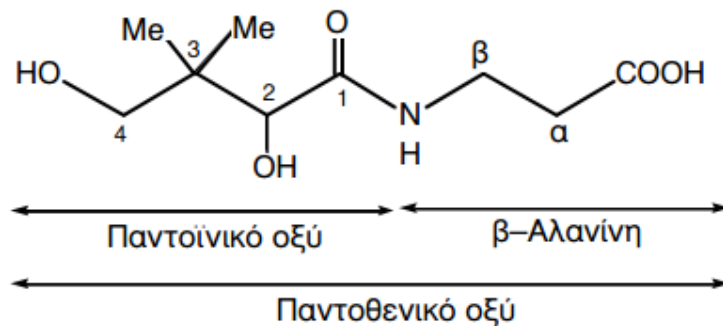


Ανεπάρκεια προκαλεί κυρίως μεγαλοβλαστική αναιμία και θρομβοπενία.

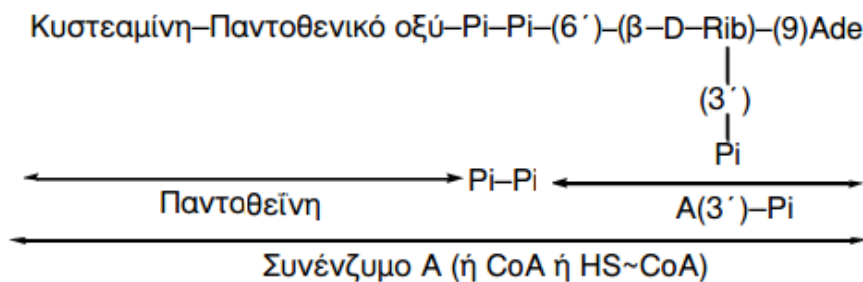
Το φολλικό οξύ υπό την μορφή του τετραϋδρο-φολλικού οξέος είναι το συνένζυμο του μεταβολισμού των μονοανθρακικών ομάδων. Είναι απαραίτητο για την σύνθεση των πουρινών και των πυριμιδινών των νουκλεϊκών οξέων και ορισμένων αμινοξέων.

12.3.7. Παντοθενικό οξύ

Το παντοθενικό οξύ, ή **βιταμίνη B5**, ανήκει στο σύμπλεγμα των βιταμινών B2 και έχει δομή διπεπτιδίου με σύνδεση παντοϊνικού οξέος (2,4-διϋδροξυ-3,3-διμεθυλο-βουτυρικού οξέος) με β'-αλανίνη υπό απόσπαση ενός μορίου νερού.



Το παντοθενικό οξύ αποτελεί μέρος του **συνενζύμου A (CoA)** το οποίο είναι βασικό συνένζυμο του μεταβολισμού στον οργανισμό και η παντοθεινή μέρος του ενζυμικού συστήματος της βιοσύνθεσης των λιπαρών οξέων.



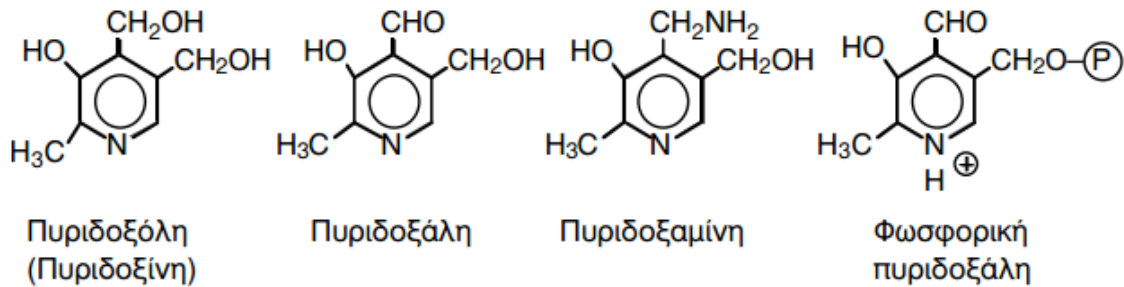
όπου: Ade = Αδενίνη και A= Αδενοσίνη = (β-D-Rib)-(1'-9)-Ade

Το παντοθενικό οξύ είναι ευρέως διαδεδομένο στο ζωικό και το φυτικό βασίλειο από όπου και πήρε το όνομα του. Πλούσιες πηγές είναι το συκώτι, τα νεφρά, η ζύμη, ο βασιλικός πολτός και τα λαχανικά. Στον άνθρωπο δεν είναι γνωστές παρενέργειες της έλλειψης του λόγω της ευρείας του διάδοσης ("παντού") στην φύση. Στα πειραματόζωα η έλλειψη του προκαλεί πελλάγρα.

12.3.8. Βιταμίνη B6

Η βιταμίνη B6 ή **πυριδοξίνη** ή **αδερίνη** αποδίδεται σε τρία παράγωγα της 2-μεθυλο-πυριδίνης, την **πυριδοξόλη** (πυριδοξίνη), την **πυριδοξάλη** και την **πυριδοξαμίνη**.

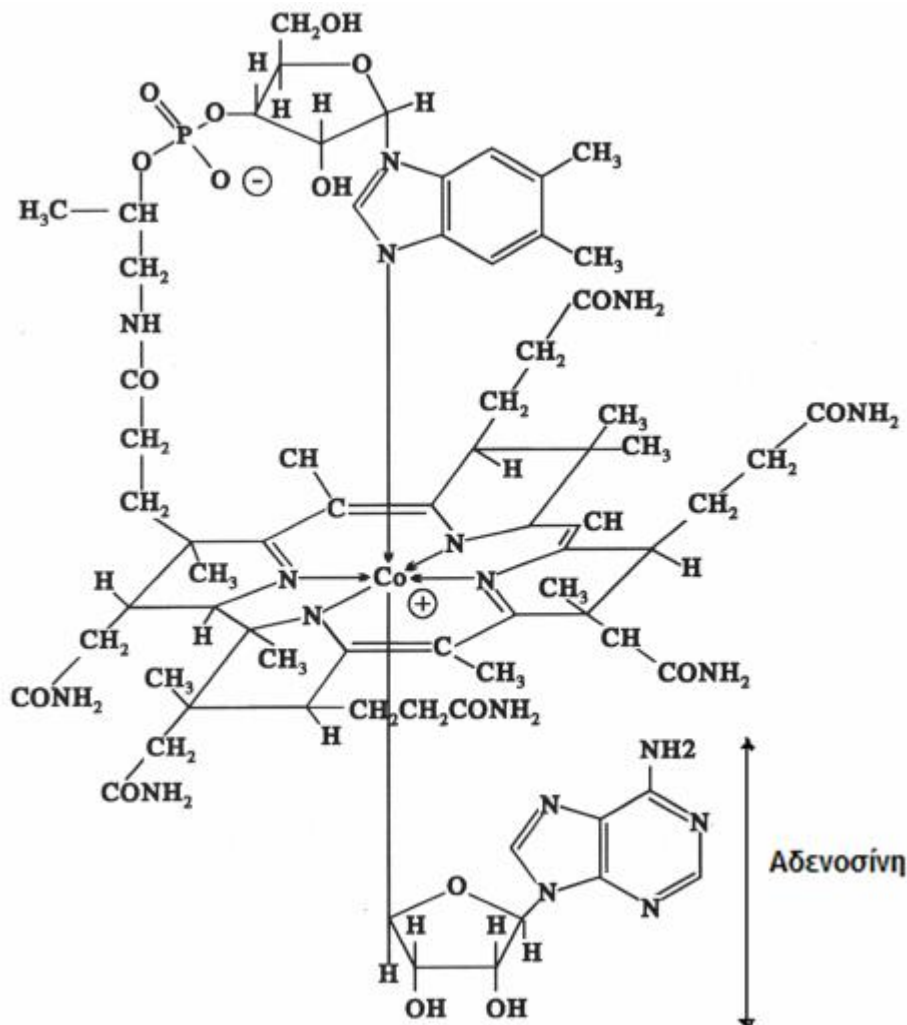
Ο φωσφορικός εστέρας της πυριδοξάλης από το υδροξύλιο της πλευρικής ομάδας στην 6-θέση ονομάζεται **φωσφορική πυριδοξάλη** και είναι σημαντικό συνένζυμο μεταφοράς αμινομάδων στον μεταβολισμό των αμινοξέων. Η βιταμίνη B6 είναι πολύ διαδεδομένη στο φυτικό και στο ζωικό βασίλειο με πλέον σταθερή την πυριδοξόλη.



Ελλείψεις της Β6 δεν δίνουν συμπτώματα αβιταμίνωσης αλλά διαταράσσεται ο μεταβολισμός του γλουταμινικού οξέος με αποτέλεσμα τον σχηματισμό γ-αμινο-βουτυρικού οξέος στον εγκέφαλο στον οποίο αποδίδονται μερικές φορές επιληπτικοί σπασμοί στα παιδιά. Επίσης διαταράσσεται και η αποδομή της θρυπτοφάνης με αποτέλεσμα την μειωμένη σύνθεση του νικοτιναμίδιου.

12.3.9. Βιταμίνη Β12

Η βιταμίνη Β12 ή **κυανοκοβαλαμίνη** είναι ένωση πολύπλοκης δομής με πορφυρινικό δακτύλιο παρόμοιο με της αίμης, με κοβάλτιο αντί για σίδηρο στο κέντρο, το οποίο σχηματίζει σύμπλοκο με ρίζα κυανίου (–CN).



Σχήμα 12.2: Αδενοσυλο-κοβαλαμίνη, (το συνένζυμο της βιταμίνης Β12).

Η Β12 έχει την ρίζα του κυανίου (CN⁻) στη θέση της αδενοσίνης.

Είναι γνωστά και άλλα παράγωγα της κοβαλαμίνης π.χ. με υδροξύλιο ή χλώριο αντί της κυανο-ομάδας που ονομάζονται υδροξυ-κοβαλαμίνη και χλωρο-κοβαλαμίνη αντίστοιχα.

Στον οργανισμό την θέση της κυανο-ομάδας παίρνει η αδενοσίνη και σχηματίζεται **αδενοσυλο-κοβαλαμίνη** (Σχήμα 12.2.) η οποία δρα ως συνένζυμο σε αντιδράσεις μετάθεσης ατόμου Η με οργανικές ομάδες (π.χ. η ισομερείωση του μεθυλο-μηλονυλο-CoA προς ηλεκτρυλο-CoA). Άλλο συνένζυμο είναι η **μεθυλο-κοβαλαμίνη** η οποία αντί για κυανο-ομάδα φέρει μεθύλιο το οποίο και μεταφέρει σε άλλες ενώσεις (π.χ. μεταφορά της μεθυλομάδας από το μεθυλο-τετραϋδρο-φολλικό οξύ στην ομοκυστεΐνη).

Η βιταμίνη B12 είναι διαδεδομένη μόνο σε ζωικούς ιστούς, π.χ. κρέας, συκώτι, νεφρά, και σε ζυμούμενα φυτικά προϊόντα.

Έλλειψη της προκαλεί κακοήθη αναιμία η οποία εμφανίζεται με μείωση του αριθμού των ερυθροκυττάρων λόγω διαταραχής της ωρίμανσης τους. Η κακοήθης αναιμία θεραπεύεται με χορήγηση ελάχιστης βιταμίνης B12.

12.4. Ερωτήσεις επί του 12ου Κεφαλαίου

1. Πως ορίζονται και σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται οι βιταμίνες; Ποιες είναι οι ονομασίες των βιταμινών κάθε κατηγορίας;
2. Πως ορίζεται η αβιταμίνωση και πώς η υπερβιταμίνωση; Ποια είναι τα συμπτώματα για κάθε βιταμίνη;
3. Ποιος (ή ποιοί) είναι ο χημικός τύπος και οι πρόδρομες ενώσεις (όπου υπάρχουν): (1) των λιποδιαλυτών βιταμινών; (2) των υδατοδιαλυτών βιταμινών;
4. Ποια είναι τα αντίστοιχα συνένζυμα των βιταμινών της ερώτησης 3 (όπου υπάρχουν);
5. Ποια είναι τα αντίστοιχα ΕΗΑΠ (ελάχιστη ημερήσια απαιτούμενη πρόσληψη) για τις βιταμίνες της ερώτ. 3 (όπου υπάρχουν);
6. Ποια είναι η ανεύρεση στα τρόφιμα των βιταμινών της ερώτησης 3 (όπου υπάρχουν);
7. Ποια είναι η φυσιολογική δράση και τα συμπτώματα αβιταμίνωσης των βιταμινών της ερώτησης 3 (όπου υπάρχουν);
8. Ποια είναι τα επί μέρους μέλη κάθε βιταμίνης της ερώτησης 3 με βιταμινική δράση; Ποιες οι ονομασίες τους (όπου υπάρχουν);

Απάντηση

- (1) Για την βιταμίνη Α είναι οι Α1 (ρετινόλη ή αξηροφθόλη) και η Α2 (3, 4-δεϋδρο-ρετινόλη)
- (2) κλπ.
9. Ποιος είναι ο μηχανισμός και οι αντιδράσεις της όρασης;
10. Πως ορίζεται ο διατροφικός δείκτης της βιταμίνης Ε;
11. Ποιες βιταμίνες ανήκουν στο σύμπλεγμα της βιταμίνης Β2;
12. Σε τι διαφέρει ο χημικός τύπος της αδενοσυλο-κοβαλαμίνης από την κυανο-κοβαλαμίνη;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13ο

ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

13.1. Τα ανόργανα συστατικά των τροφίμων

Ως ανόργανα συστατικά των τροφίμων νοούνται ορισμένα μέταλλα και αμέταλλα στοιχεία, τα οποία βρίσκονται σε αυτά είτε υπό τη μορφή ιόντων, είτε υπό την μορφή χημικών ενώσεων.

Ανάλογα με την ποσότητα που πρέπει να λαμβάνεται με την τροφή διακρίνονται σε μακροστοιχεία και σε μικροστοιχεία καθώς και σε απαραίτητα και μη απαραίτητα για τον οργανισμό.

Τα **μακροστοιχεία** (macrominerals) απαιτούνται σε ποσότητες συνήθως από 0,1 g μέχρι και μερικά g την ημέρα και ο οργανισμός τα περιέχει σε μεγάλες σχετικά ποσότητες. Τα μακροστοιχεία είναι κυρίως επτά: ασβέστιο (Ca), φώσφορος (P), Νάτριο (Na), Χλώριο (Cl), Μαγνήσιο (Mg), Κάλιο (K) και Θείο (S). Μερικά από αυτά περιέχονται υπό τη μορφή θειικών, φωσφορικών και όξινων ανθρακικών αλάτων.

Τα **μικροστοιχεία** (microminerals) απαιτούνται σε ποσότητες συνήθως από μg (10^{-6} g) μέχρι mg (10^{-3} g) την ημέρα. Τα μικροστοιχεία είναι κυρίως: Χρώμιο (Cr), Κοβάλτιο (Co), Χαλκός (Cu), Φθόριο (F), Ιώδιο (I), Σίδηρος (Fe), Μαγγάνιο (Mn), Μολυβδαίνιο (Mo), Σελήνιο (Se), Πυρίτιο (Si) και Ψευδάργυρος (Zn) και ο οργανισμός τα περιέχει σε πολύ μικρές ποσότητες, ίχνη, γι' αυτό και καλούνται και **ιχνοστοιχεία** (Trace Elements).

Απαραίτητο θεωρείται ένα στοιχείο στον οργανισμό όταν βρίσκεται σε καθορισμένη περιεκτικότητα και η έλλειψή του από την τροφή δημιουργεί προβλήματα, τα οποία μπορεί να είναι αναστρέψιμα (ή μη) με την συμπληρωματική πρόσληψή του. Τα απαραίτητα στοιχεία είναι κυρίως τα: Co, Cu, Fe, I, Mn, Zn χωρίς να υπολογίζονται τα: Άνθρακας (C), Οξυγόνο (O), Άζωτο (N) και Υδρογόνο (H).

Μη απαραίτητα στοιχεία είναι εκείνα τα οποία δεν φαίνεται να τα έχει ανάγκη ο οργανισμός και ούτε ασκούν επιβλαβείς επιδράσεις σε συγκεντρώσεις μέχρι 100 ppm (100 mg/Kg). Τα στοιχεία αυτά είναι κυρίως τα: Αργίλιο (Al), Βόριο (B), Χρώμιο (Cr), Νικέλιο (Ni) και Κασσίτερος (Sn).

Τοξικά στοιχεία είναι εκείνα που μπορεί να προκαλέσουν τοξικότητα ή και δηλητηριάσεις σε συγκεντρώσεις μικρότερες των 100 ppm. Τα στοιχεία αυτά είναι κυρίως τα: Αρσενικό (As), Αντιμόνιο (Sb), Κάδμιο (Cd), Μόλυβδος (Pb), Υδράργυρος (Hg) και εν μέρει τα Se, Cu και Zn όταν ληφθούν σε πολύ μεγαλύτερα ποσά από την **συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη (Σ.Η.Π.)**.

Οι κατά προσέγγιση περιεκτικότητες μερικών βασικών τροφίμων σε Ca, P, Fe, (και σε Mg, Na, K) δίνονται στον Πίνακα 13.1.

Πίνακας 13.1: ~Σύσταση (mg/100 g) διαφόρων τροφίμων σε ανόργανα στοιχεία*

α/α	Κατηγορία	Τρόφιμο	Ca	P	Fe	Mg	Na	K
1.	Γαλακτοκομικά	Γιαούρτι	120	95	0.05	12	46	155
		Βούτυρο (με αλάτι)	15	24	0.16	2	826	26
		Τυρί φέτα	492	337	0.65	19	1116	62
2.	Κρεατικά	Μοσχάρι (ψητό)	16	116	24	–	–	259
		Συκώτι	11	476	8.8	18	184	380
		Κοτόπουλο (ψητό)	12	180	1.26	20	73	211
3.	Αυγά		56	180	2.3	12	129	138
4.	Ψαρικά	Σαρδέλες	354	434	4	–	510	560
		Σολομός (ψητός)	–	114	1.2	–	113	443
		Χταπόδι (ωμό)	29	173	6.2	43	509	261
		Στρείδια (ωμά)	85	153	7.2	24	–	–
5.	Δημητριακά	Ψωμί (λευκό)	80	90	1.8	20	640	180
		Ψωμί (μαύρο)	95	260	2.4	58	900	230
		Ρύζι	4	90	–			
6.	Όσπρια	Φακές						
		Φασόλια	62	175	3.3			
7.	Ξηροί καρποί	Αμύγδαλα	234	504	12.9	260	3	773
		Φυστίκια	74	401	2.1	175	418	674
8.	Λαχανικά	Καρότα	30	36	1.4	18.5	47	341
		Πατάτες (τηγαν.)	15	111	1.3	–	6	853
		Σκόρδο	29	203	1.5	23	19	529
		Σπανάκι	125	55	2,1			
		Ντομάτα	14	26	0.5	17.7	3	244
9.	Φρούτα	Μήλο	3	6	0.3	4.8	1	139
		Πορτοκάλι	42	24	0.4	6.7	1	200
		Σταφύλι	12	20	0.4	6	3	173
10.	Ιδιοσκευάσματα	Μαγιονέζα	14	26	0.2	2	710	9
		Μουστάρδα	84	73	2	48	1252	48

*Να συμπληρωθούν οι περιεκτικότητες που λείπουν ως άσκηση.

13.2. Τα μακροστοιχεία

Στη συνέχεια δίνονται περιληπτικά τα χαρακτηριστικά των κυριότερων μακροστοιχείων κατά σειρά μειούμενης Σ.Η.Π.

1) Κάλιο, K. (Σ.Η.Π. 2 g, στους ενήλικες = 1.8 g/kg)

Προέλευση: Λαχανικά, κρέας, γάλα, ξηροί καρποί, πολλά τρόφιμα.

Εντοπισμός: Κυρίως στο ενδοκυττάριο υγρό.

Έλλειψη: Επηρεασμός των μυών. Διάρροια σε παθολογικές καταστάσεις

Υπερβολική λήψη: Περίσσεια K μόνο από βλάβη νεφρού.

Σημασία: Συμμετοχή στη ρύθμιση οξεοβασικής ισορροπίας, ωσμωτικής πίεσης, καρδιακής λειτουργίας, στον μεταβολισμό των υδατανθράκων, στη συστολή των νεύρων και των μυών, κ.ά.

2) Ασβέστιο, Ca. (Σ.Η.Π. =1.2 g, Ενήλικες =13-18 g/Kg)

Προέλευση: Γάλα και γαλακτοκομικά, αυγά, ψάρια, αλεύρι (φρούτα, ξηροί καρποί, αλεύρι).

Εντοπισμός: Οστά, δόντια, νεύρα, αίμα, μύες.

Έλλειψη: Οστεοπόρωση, μαλάκυνση, τέτανος.

Υπερβολική λήψη: Ανωμαλίες οστών, πέτρες στα νεφρά ως απατίτης

Σημασία: Συμμετοχή στον εντοπισμό, πήξη αίματος, συστολή μυών, ενεργοποίηση ενζύμων, μετάδοση νευρικού μηνύματος.

3) Φώσφορος, P. (Σ.Η.Π. 1-2 g, στους ενήλικες: 8-12 g/Kg)

Προέλευση: Γαλακτοκομικά, δημητριακά, φασόλια, κρέας, κ.ά.

Εντοπισμός: Οστά, δόντια, νεύρα, αίμα, μύες, μεμβράνες

Έλλειψη: Αδυναμία, πόνος οστών, ανωμαλίες οστών

Υπερβολική λήψη: Μείωση Ca στο αίμα.

Σημασία: Συμμετοχή στον εντοπισμό, στον μεταβολισμό, στην εναπόθεση του Ca στα οστά και στα δόντια

4) Χλώριο, Cl. (Σ.Η.Π. 750 mg, στους ενήλικες = 1.69 g/kg)

Προέλευση: Μαγειρικό αλάτι.

Εντοπισμός: Εγκέφαλος, νωτιαίος μυελός, εξωκυττάριο υγρό και ως HCl στο στομάχι.

Έλλειψη: Προβλήματα ανάπτυξης, μεταβολική αλκάλωση.

Υπερβολική λήψη: μη-τοξικό.

Σημασία: Συμμετοχή στη ρύθμιση οξεοβασικής ισορροπίας, ωσμωτικής πίεσης, ισορροπίας ύδατος και ως HCl στην πέψη.

5) Νάτριο, Na. (Σ.Η.Π. 500 mg, στους ενήλικες = 1 g/kg)

Προέλευση: Μαγειρικό αλάτι, όλες οι τροφές.

Εντοπισμός: Κυρίως στο εξωκυττάριο υγρό.

Έλλειψη: Αφυδάτωση, νεφρικές διαταραχές, πτώση της πίεσης, πονοκέφαλος, διάρροια.

Υπερβολική λήψη: Οίδημα, υπέρταση.

Σημασία: Συμμετοχή στη ρύθμιση οξεοβασικής ισορροπίας, ωσμωτικής πίεσης, μυϊκής συστολής και δράσης των νεύρων.

6) Μαγνήσιο, Mg. (Σ.Η.Π. 350 mg, στους ενήλικες = 0.35 g/kg)

Προέλευση: Πράσινα λαχανικά (χλωροφύλλη), κρέας, καφές, ξηροί καρποί, τυρί, ψάρια, θαλασσινά, κ.ά.

Εντοπισμός: Οστά, δόντια, νεύρα, μύες.

Έλλειψη: Σπασμοί, προβλήματα μεταβολισμού ηλεκτρολυτών, Ca/Mg, στη λειτουργία του σκελετού του νευρικού ιστού.

Υπερβολική λήψη: Αναπνευστικά προβλήματα.

Σημασία: Συμμετοχή στα οστά, στην ενεργοποίηση των ενζύμων, στην αναστολή του νευρικού ερεθίσματος.

7) Θείο, S. (Σ.Η.Π. καλύπτεται από την πρόσληψη μεθειονίνης και κυστίνης)

Προέλευση: Κρέας, αυγά, τυρί, γάλα, ψάρι, κοτόπουλο, ξηροί καρποί, όσπρια.

Εντοπισμός: αμινοξέα (μεθειονίνη, κυστίνη), χολικά οξέα, ορμόνες, νεύρα, δέρμα, μαλλιά, νύχια, βιταμίνες (B1, βιοτίνη).

Έλλειψη: Υστέρηση ανάπτυξης.

Υπερβολική λήψη: Μόνο το ανόργανο S είναι τοξικό.

Σημασία: Συστατικό συνενζύμων, συμμετοχή στον μεταβολισμό.

13.3. Τα μικροστοιχεία (ιχνοστοιχεία)

Στη συνέχεια δίνονται περιληπτικά τα χαρακτηριστικά των κυριότερων μικροστοιχείων κατά σειρά μειούμενης Σ.Η.Π.

1) Ψευδάργυρος, Zn (Σ.Η.Π. 15 mg)

Προέλευση: Κρέας, αυγά, λαχανικά, γάλα, ήπαρ, θαλασσινά, τυρί, ψάρια.

Εντοπισμός: δέρμα, οστά, τρίχες.

Έλλειψη: Διαταραχές αύξησης, υπογεννητισμός, αναιμία, οστικές βλάβες.

Υπερβολική λήψη: Εμετοί, ερεθισμοί γαστροεντερικού.

Σημασία: Συμμετοχή σε ένζυμα και στην ινσουλίνη.

2) Σίδηρος, Fe ((Σ.Η.Π. 10 mg)

Προέλευση: Ήπαρ, νεφρά, κοτόπουλο, αυγά, ξηροί καρποί, πράσινα λαχανικά.

Εντοπισμός: Αιμοσφαιρίνη, μυοσφαιρίνη, κυτοχρώματα, ένζυμα, φερριτίνη.

Έλλειψη: Αναιμία (σιδηροπενία).

Υπερβολική λήψη: Αιμοσιδήρωση.

Σημασία: Συμμετοχή στη μεταφορά του οξυγόνου στα κύτταρα και στην μεταφορά ηλεκτρονίων.

3) Μαγγάνιο, Mn. (Σ.Η.Π. 3 mg)

Προέλευση: Μπανάνες, λαχανικά, δημητριακά.

Εντοπισμός: Μυελός οστών, ένζυμα.

Έλλειψη: Ανωμαλίες στην ανάπτυξη βρεφών, ανωμαλίες στην πήξη του αίματος και στο μεταβολισμό.

Υπερβολική λήψη: Νευρολογικές διαταραχές, επί εισπνοής συμπτώματα Parkinson.

Σημασία: Ενεργοποίηση ενζύμων, σχηματισμός αιμοσφαιρίνης.

4) Φθόριο, F. (Σ.Η.Π. 3 mg)

Προέλευση: θαλασσινά, τσάι, φθοριωμένο νερό

Εντοπισμός: Οστά, δόντια.

Έλλειψη: Φθορά δοντιών, οστεοπόρωση.

Υπερβολική δόση: Τοξικότητα, και χρόνιες δηλητηριάσεις. Σε 14 ppm (mg/Kg) και άνω είναι θανατηφόρο.

Σημασία: Προστασία δοντιών και οστών από μικροοργανισμούς. Σκλήρυνση δοντιών και οστών. Ελάττωση τερηδόνας με 2 ppm (mg/Kg) με φθορίωση του πόσιμου νερού.

5) Χαλκός, Cu. (Σ.Η.Π. 2 mg)

Προέλευση: Ήπαρ, κρέας, θαλασσινά, ελιές, αυγά, ψάρι.

Εντοπισμός: Μυελός οστών.

Έλλειψη: Αναιμία, καθυστέρηση ανάπτυξης, ανωμαλίες καρδιακής λειτουργίας.

Υπερβολική λήψη: Αιμόλυση, προβλήματα σε ήπαρ και νεφρά.

Σημασία: Συμμετοχή στον σχηματισμό αιμοσφαιρίνης, ενεργοποίηση ενζύμων (λεκιθινάση, οξαλοξική αποκαρβοξυλάση).

6) Μολυβδαίνιο, Mo. (Σ.Η.Π. 0.25 mg)

Προέλευση: Ήπαρ, καρδιά, νεφρά, φυλλώδη λαχανικά, σπέρματα δημητριακών.

Εντοπισμός: Δόντια, συστατικό ενζύμων.

Έλλειψη: Δεν έχουν παρατηρηθεί συμπτώματα.

Υπερβολική λήψη: τοξικότητα.

Σημασία: Συμμετοχή στην απορρόφηση του χαλκού και στον μεταβολισμό με τη συμμετοχή του στο ένζυμο οξειδάση της ξανθίνης.

7) Ιώδιο, J. (Σ.Η.Π. 0.15 mg)

Προέλευση: Θαλασσινά (μπακαλιάρος, σολωμός, ρέγγα), ηπατέλαιο, αυγά, χορταρικά, γαλακτοκομικά και το ιωδιωμένο αλάτι (1:40.000).

Εντοπισμός: Ορμόνες θυρεοειδούς (θυροξίνη).

Έλλειψη: Βρογχοκήλη, κρετινισμός.

Υπερβολική λήψη: Διαταραχές θυρεοειδούς αδένα.

Σημασία: Συμμετοχή στην έκθεση ορμονών θυρεοειδούς.

8) Χρώμιο, Cr (Σ.Η.Π. 0.1 mg)

Προέλευση: Αυγά, τυρί, ήπαρ, φρούτα.

Εντοπισμός: Συστατικό ενζύμων.

Έλλειψη: Ελάττωση συνοχής γλυκόζης.

Υπερβολική λήψη: Καρκίνος πνευμόνων.

Σημασία: Συμμετοχή στη δράση της ινσουλίνης, στον μεταβολισμό RNA.

9) Σελήνιο, **Se**. (Σ.Η.Π. 0.07 mg)

Προέλευση: Βούτυρο, θαλασσινά (αστακός).

Εντοπισμός: Στο εξωκυττάριο υγρό.

Έλλειψη: Αναιμία, αδυναμία, νέκρωση ήπατος, καρδιοπάθειες.

Υπερβολική λήψη: Τριχόπτωση, δερματίτιδα, ναυτία.

Σημασία: Προστασία από την οξειδωση ενζύμων θειαλκοόλης.

10) Πυρίτιο, **Si**. (Σ.Η.Π. = Δεν έχει καθορισθεί)

Προέλευση: Δημητριακά, ήπαρ, νεφρά, καρδιά.

Εντοπισμός: Οστά.

Έλλειψη: Δεν έχουν παρατηρηθεί συμπτώματα.

Υπερβολική λήψη: Δεν έχουν παρατηρηθεί συμπτώματα.

Σημασία: Συμμετοχή στην ανάπτυξη των οστών.

11) Κοβάλτιο, **Co** (Σ.Η.Π.= Ανάλογη της βιταμίνης B₁₂)

Προέλευση: Ήπαρ, νεφρά, ψάρι, κοτόπουλο, αυγά.

Εντοπισμός: Ήπαρ.

Έλλειψη: Κακοήθης αναιμία.

Υπερβολική λήψη: Δεν έχουν παρατηρηθεί συμπτώματα.

Σημασία: Συμμετοχή στο σχηματισμό της αιμοσφαιρίνης.

13.4. Τοξικά μέταλλα

Τα τοξικά μέταλλα δεν περιέχονται συνήθως στα τρόφιμα αλλά μπορεί να βρίσκονται σε αυτά λόγω επιμολύνσεων όπως π.χ. από ψεκασμούς από τη συσκευασία, από φυτοφάρμακα κ.ά. και πάντοτε όταν δεν τηρούνται οι κανόνες επεξεργασίας και διαχείρισης των τροφίμων. Τα κυριότερα τοξικά μέταλλα επιμόλυνσης είναι τα ακόλουθα.

1) Υδράργυρος, **Hg**

Όρια: Στα τρόφιμα μέγιστο: 0.5 ppm (mg/Kg).

Στο πόσιμο νερό μέγιστο: 4 ppb (μg/L).

Δηλητηριάσεις υδραργύρου μπορεί να παρατηρηθούν από καταναλώσεις θαλασσινών επιβαρυμένων από μολυσμένα νερά, π.χ. από παρακείμενες βιομηχανίες ή από δημητριακά μολυσμένα με μυκητοκτόνα που περιέχουν υδράργυρο.

Τα συμπτώματα είναι: Νευρολογικές διαταραχές και βλάβες στα νεφρά, στην καρδιά, στους μύες, στο δέρμα, στο γαστρεντερικό σύστημα, αλλά και θάνατος ακόμη σε μεγάλη δόση.

2) Μόλυβδος, **Pb**

Όρια: Στα τρόφιμα μέγιστο: 0.5-2 ppm (mg/Kg).

Εισπνοή αέρα με τετρααιθυλιούχο μόλυβδο από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων μπορεί να επιβαρύνει τις καλλιέργειες πλησίον μεγάλων αυτοκινητοδρόμων. Το νερό στο υπέδαφος μπορεί να μολυνθεί πλησίον εργοστασίων μπαταριών χωρίς τα ενδεδειγμένα μέσα εξουδετέρωσης.

Άλλη πηγή μόλυνσης είναι τα υλικά συσκευασίας όπως π.χ. οι ζελατίνες με εκτυπώσεις με χρώματα που περιέχουν ενώσεις μολύβδου. Μια άλλη πιθανή πηγή είναι οι κονσέρβες που είναι εκτός προδιαγραφών. Τα συμπτώματα είναι: πονοκέφαλος, κράμπες, αδυναμία, δυσκοιλιότητα, κώμα.

3) Αρσενικό, As

Όρια: Στο πόσιμο νερό, μέγιστο 10 ppb (μg/L)

Ψεκασμοί με αρσενικό μόλυβδο επιβαρύνουν πολύ τις καλλιέργειες, γι' αυτό σήμερα απαγορεύονται. Πιθανή πηγή μόλυνσης είναι τα ψάρια και ιδιαίτερα τα στρείδια μύδια που αλιεύονται κοντά σε θάλασσες που μολύνονται από νερά βιομηχανιών.

Τα συμπτώματα είναι: δηλητηριάσεις μέχρι και θάνατος σε υπερβολικές δόσεις.

4) Κάδμιο, Cd

Όρια: Στα τρόφιμα, μέγιστο: 10 ppb (μg/Kg).

Στο νερό αρδεύσεως: 5 ppb (μg/L).

Πηγή μόλυνσης μπορεί να είναι τα υλικά συσκευασίας ή τα υλικά των μηχανημάτων επεξεργασίας τα οποία περιέχουν το κάδμιο ως κανονική πρόσμιξη υδραργύρου. Επίσης, τα χρώματα διακόσμησης κεραμικών και υαλίνων σκευών. Το κάδμιο έχει την ιδιότητα να συσσωρεύεται στο ήπαρ και στα νεφρά των ζώων κτηνοτροφίας καθώς και στα οστρακοειδή.

Οι δηλητηριάσεις από κάδμιο είναι σπανιότατες.

5) Αντιμόνιο, Sb

Οι ενώσεις του αντιμονίου συνοδεύουν συνήθως τις ενώσεις του αρσενικού και γι' αυτές υπάρχουν ενδείξεις τοξικότητας.

13.5. Δεσμεύσεις των ανόργανων συστατικών

Σε πολλά τρόφιμα περιέχονται διάφορα συστατικά τα οποία δρουν ως δεσμευτές των ανοργάνων ενώσεων είτε μέσα στον ίδιο τρόφιμο είτε παρεμποδίζουν την απορρόφησή τους από τον οργανισμό.

Τα συστατικά αυτά είναι κυρίως τα ακόλουθα.

1) Τα άλατα φυτικού οξέος

Τα άλατα αυτά, που είναι εξαφωσφωρικοί εστέρες του ινοσίτη βρίσκονται στον εξωτερικό φλοιό των δημητριακών σίτου, κ.ά. Δεσμεύουν κυρίως το ασβέστιο, τον σίδηρο και τον ψευδάργυρο και μειώνουν την απορρόφησή τους από τον οργανισμό. Τέτοια προβλήματα μπορεί να εμφανιστούν με το ψωμί ολική άλεσης, τα οποία όμως αντισταθμίζονται από την αυξημένη περιεκτικότητα των ανοργάνων αλάτων στο φλοιό των δημητριακών (σε σχέση π.χ. με το ψωμί 70%).

2) Οι φυτικές ίνες

Αυτές είναι πολυμοριακά συμπλέγματα κυρίως κυτταρίνης και λιγνίνης και βρίσκονται κυρίως στους φυτικούς επιδερμικούς ιστούς. Στις φυτικές ίνες μπορεί να δεσμεύονται μηχανικά διάφορα ανόργανα άλατα και επειδή οι φυτικές ίνες δεν πέπτονται τα άλατα αυτά αποβάλλονται από τον οργανισμό χωρίς να απορροφηθούν.

3) Οι βρογχοκηλογόνοι ενώσεις (goitrogens)

Οι ενώσεις αυτές βρίσκονται σε κάποια φυτικά τρόφιμα π.χ. τα λαχανικά, τα λαχανάκια Βρυξελλών κ.ά. και εμπλέκονται στο μεταβολισμό του ιωδίου, με αποτέλεσμα την αύξηση (πρήξιμο) του θυρεοειδούς αδένα δηλ. την πρόκληση βρογχοκήλης. Οι ουσίες αυτές περνάνε και στο γάλα των γαλακτοφόρων ζώων όταν αυτά τρέφονται με τέτοια τροφή. Οι επιδράσεις αυτές μειώνονται με τη θέρμανση (μαγείρεμα) λόγω αδρανικοποίησης των ουσιών αυτών.

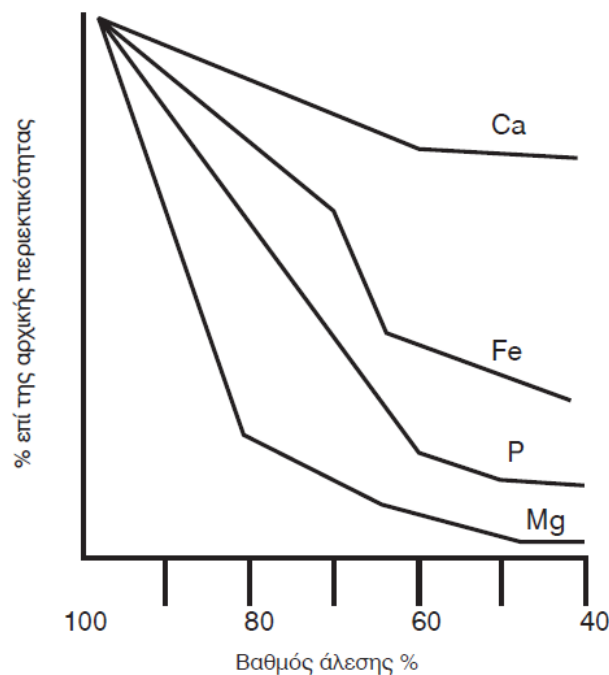
4) Τα χηλικά σύμπλοκα (chelate complex)

Οι ενώσεις αυτές έχουν το μοριακό οργανικό σχήμα σπλής (χηλής) αλόγου στην κοιλότητα της οποίας μπορούν να δεσμεύονται ιόντα μετάλλων υπό τη μορφή συμπλόκων. Τα σύμπλοκα αυτά συνήθως απορροφούνται ευκολότερα από τον οργανισμό αλλά σε μερικές περιπτώσεις παρεμποδίζεται η απορρόφηση.

5) Τα οξαλικά άλατα

Τα άλατα αυτά, κυρίως με ασβέστιο και σίδηρο έχουν ενοχοποιηθεί για προβλήματα απορρόφησης και δυσανεξίας, χωρίς όμως οριστικές αποδείξεις. Τέτοια άλατα περιέχουν τα λαχανικά, κυρίως το σπανάκι.

13.6. Απώλειες κατά την επεξεργασία των τροφίμων



Σχήμα 13.1: Εξάρτηση της περιεκτικότητας αλεύρου σε Ca, Fe, P, Mg από τον βαθμό άλεσης

Κατά την επεξεργασία των τροφίμων επέρχεται και μεταβολή στην περιεκτικότητα των ανόργανων συστατικών, των βιταμινών κ.ά. η οποία σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να είναι σημαντική.

Οι διεργασίες που επιδρούν στα ανόργανα συστατικά και τις βιταμίνες είναι ο τεμαχισμός, η άλεση, το ζεμάτισμα (blanching) κυρίως όσο αφορά τα δημητριακά και τα λαχανικά. Το ζεμάτισμα συνίσταται στην υδροθερμική κατεργασία του τροφίμου για την αδρανοποίηση ορισμένων ανεπιθύμητων ενζύμων.

Ιδιαίτερα για το ψωμί ο βαθμός άλεσης 70% μειώνει σημαντικά τις περιεκτικότητες σε Ca, Fe, P, Mg κ.ά. όπως φαίνεται στο Σχήμα 13.1.

13.7. Ερωτήσεις επί του 13ου Κεφαλαίου

1. Πώς διακρίνονται τα μακρό- από τα μικρο-στοιχεία;
2. Ποια είναι τα απαραίτητα στοιχεία και γιατί;
3. Ποια είναι τα τοξικά στοιχεία και γιατί;
4. Ποια είναι το Σ.Η.Π. για τα Ca, P, Na, Mg; Σε ποια τρόφιμα βρίσκονται;
5. Ποια είναι τα Σ.Η. Π. για τα Zn, Fe, Cu, J; Σε ποια τρόφιμα βρίσκονται;
6. Ποια είναι η τοξικότητα των Hg και Pb; Ποια είναι τα μέγιστα επιτρεπόμενα όρια στα τρόφιμα;
7. Από ποιους παράγοντες μπορούν να δεσμευθούν τα ανόργανα συστατικά στα τρόφιμα;
8. Πώς ορίζονται τα χηλικά σύμπλοκα;
9. Ποιες είναι οι περιεκτικότητες σε Ca και P στα τρόφιμα: γάλα, αυγά, ρύζι, πατάτες και ντομάτες;
10. Ποια είναι η % μείωση της περιεκτικότητας σε Ca και P κατά την άλεση αλεύρου σε βαθμό 70%;
11. Να συμπληρωθεί ο Πίνακας 13.1. με τις περιεκτικότητες των στοιχείων, όπου υπάρχουν, (από Πίνακες Διατροφής).

ΕΝΟΤΗΤΑ ΙΙ

ΤΑ ΒΑΣΙΚΑ ΤΡΟΦΙΜΑ

ΜΕΡΟΣ Γ΄

ΕΔΩΔΙΜΑ ΛΙΠΗ ΚΑΙ ΕΛΑΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14ο

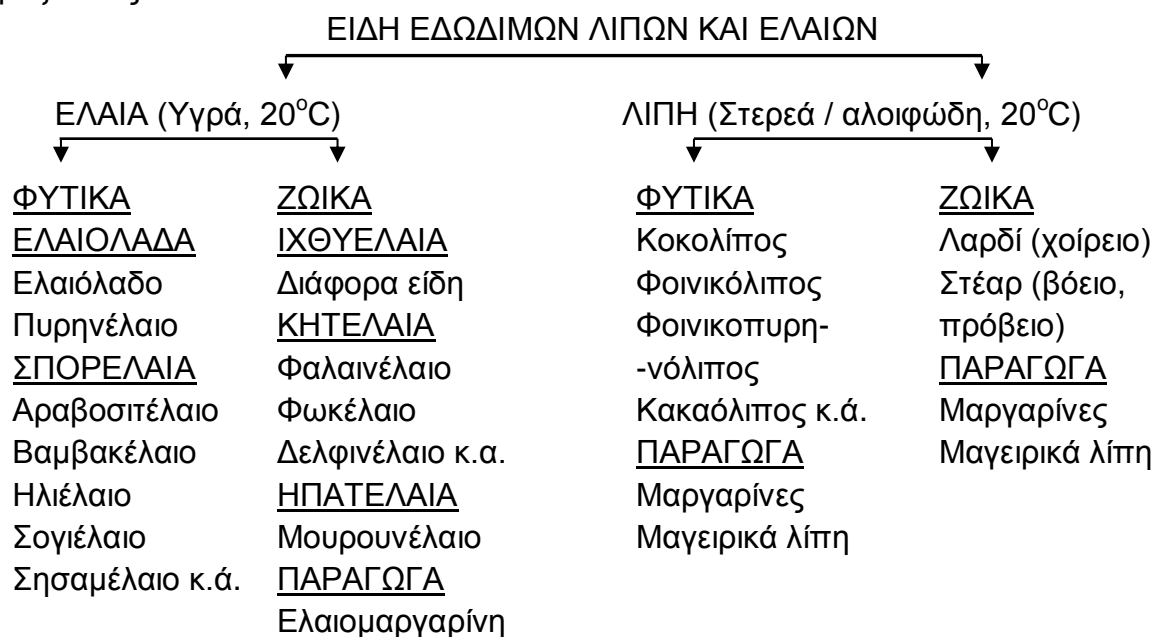
ΔΙΑΚΡΙΣΕΙΣ - ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΛΙΠΩΝ ΚΑΙ ΕΛΑΙΩΝ

ΔΙΑΚΡΙΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΛΙΠΩΝ ΚΑΙ ΕΛΑΙΩΝ

14.1. Είδη των λιπών και ελαίων

Εδώδιμα λίπη και έλαια χαρακτηρίζονται όλα τα κατάλληλα γλυκερίδια των διαφόρων λιπαρών οξέων, φυτικής ή ζωικής προέλευσης, τα οποία περιέχουν και μικρές ποσότητες άλλων λιποειδών όπως φωσφατίδια, στερόλες, ελεύθερα λιπαρά οξέα, κ.ά. και τα οποία φέρονται στο εμπόριο και χρησιμοποιούνται προς διατροφή του ανθρώπου, σύμφωνα με τις αγορανομικές διατάξεις.

Ως **έλαια** νοούνται τα προϊόντα των οποίων η σύσταση είναι ελαιώδης στους 18-20°C (θερμοκρασία δωματίου) και ως **λίπη** νοούνται τα προϊόντα των οποίων η σύσταση στους 18-20°C είναι αλοιφώδης ή στερεή και ομοιογενής σ' όλη την μάζα τους.



Σχήμα 14.1: Κατηγορίες και είδη των κυριοτέρων λιπών και ελαίων

Τα λίπη και τα έλαια ανάλογα με την προέλευσή τους διακρίνονται σε φυτικά και ζωικά και ανάλογα με το είδος του φυτού ή του ζώου διακρίνονται διάφορες κατηγορίες προέλευσης.

Παράγωγα των λιπών και των ελαίων είναι οι μαργαρίνες και τα μαγειρικά λίπη τα οποία χαρακτηρίζονται και ως **τεχνητά λίπη**. Η διάκριση των ειδών αυτών και οι κυριότεροι εκπρόσωποι του κάθε είδους συνοψίζονται στο διάγραμμα του Σχήματος 14.1, με σπουδαιότερα από διατροφική άποψη για τις μεσογειακές και δυτικοευρωπαϊκές χώρες τα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη.

14.2. Κατηγορίες των λιπών και ελαίων

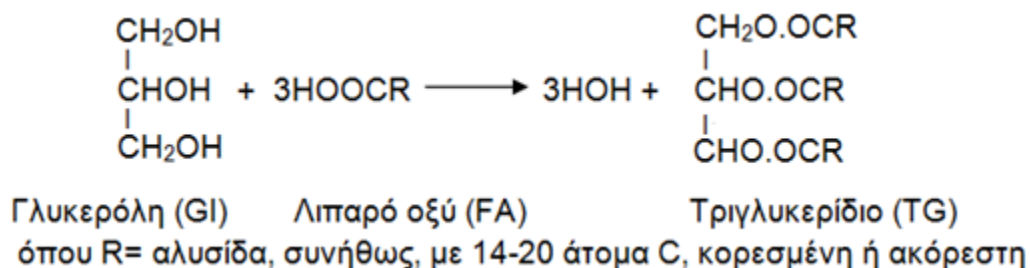
Τα **εξευγενισμένα** ή ραφιναρισμένα ή ραφινέ έλαια είναι τα βρώσιμα έλαια τα οποία έχουν ληφθεί μετά από φυσική και χημική επεξεργασία μη βρώσιμων ελαίων (όπως τα Στάδια (3) έως (8) της παρ. 14.7).

Βρώσιμα ή εδώδιμα έλαια και λίπη χαρακτηρίζονται όλα τα έλαια, ελαιόλαδα, σπορέλαια κλπ τα οποία έχουν εύληπτους οργανοληπτικούς χαρακτήρες π.χ. οσμή, γεύση, χρώμα κλπ και πληρούν τους κανόνες υγιεινής και τις αγορανομικές διατάξεις.

Ακατάλληλα ή επικίνδυνα χαρακτηρίζονται τα λίπη και τα έλαια, και γενικώς τα τρόφιμα, τα οποία δεν είναι βρώσιμα και επιπλέον περιέχουν ουσίες ή πρόσθετα επικίνδυνα για την υγεία.

Νοθευμένα χαρακτηρίζονται τα έλαια, και γενικώς τα τρόφιμα, τα οποία έχουν φυσικές και χημικές σταθερές εκτός των ορίων που καθορίζουν οι αγορανομικές διατάξεις και ο Κώδικας Τροφίμων και Ποτών (ΚΤΠ). Ένα νοθευμένο έλαιο ή τρόφιμο μπορεί να είναι βρώσιμο ή μη βρώσιμο ή ακατάλληλο και επικίνδυνο. Η συνήθης νόθευση είναι η ανάμιξη ειδών και ποιοτήτων η οποία δεν ενέχει κινδύνους για την υγεία.

Τα συνθετικά έλαια, η διάθεση των οποίων ως βρωσίμων ή η προσθήκη τους στα φυσικά έλαια απαγορεύεται αγορανομικά, προκύπτουν από την χημική αντίδραση της εστεροποίησης της γλυκερόλης με ανώτερα λιπαρά οξέα (Σχ. 14.2).



Σχήμα 14.2: Εστεροποίηση σχηματισμού TG

Ως **ξηραίνόμενα** έλαια χαρακτηρίζονται ορισμένα φυτικά έλαια π.χ. λινέλαιο, μηκωνέλαιο, κ.ά., τα οποία έχουν την ιδιότητα να προσλαμβάνουν γρήγορα οξυγόνο από τον αέρα και να μετατρέπονται σε ρητινώδη στερεά σώματα. Τα ξηραίνόμενα έλαια χρησιμοποιούνται κυρίως για την παρασκευή ελαιοχρωμάτων. Τα ημιξηραίνόμενα έλαια οξειδώνονται αργά στον αέρα όπως π.χ. το σογιέλαιο.

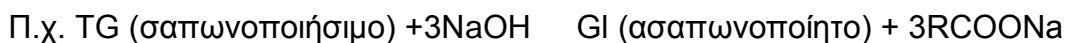
Υγρογονωμένα ή εσκλυρημένα ή στεροποιημένα έλαια καλούνται τα στερεά ή αλοιφώδη σώματα τα οποία προκύπτουν από την βιομηχανική υδρογόνωση των υγρών φυτικών ελαίων.

Τεχνητά εδώδιμα λίπη θεωρούνται όλα τα μίγματα εδωδιμων λιπαρών υλών των οποίων η σύσταση και το χρώμα μοιάζουν προς το αντίστοιχο λίπος, φυτικό ή ζωικό, για την υποκατάσταση του οποίου προορίζονται όπως π.χ. η μαργαρίνη, σαν υποκατάστατο του βουτύρου και τα μαγειρικά λίπη.

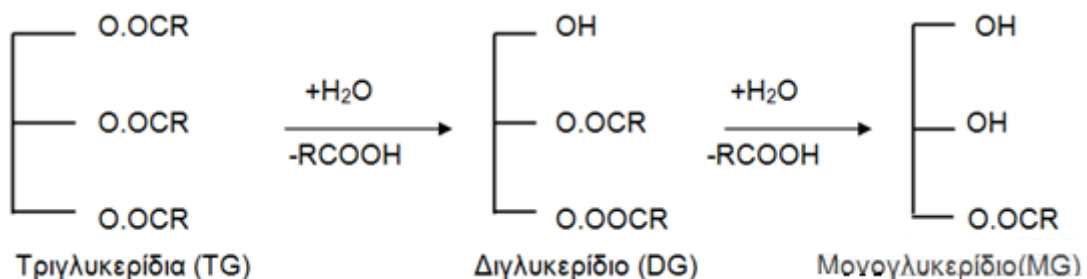
14.3. Σύσταση των λιπών και ελαίων σε λιποειδή

Το κύριο συστατικό των ελαίων και των λιπών, σε ποσοστό συνήθως 95-99%, είναι τα τριγλυκερίδια (Triglycerides, TG). Άλλα συστατικά είναι τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, τα οποία συνιστούν την φυσική οξύτητα του ελαίου, σε ποσοστό συνήθως 0.5-5% (και σε μερικές περιπτώσεις μέχρι και 8% ή και περισσότερο) καθώς και σε μικρότερη αναλογία του 1% διάφορες φαινολικές ενώσεις και η βιταμίνη E που δρουν ως αντιοξειδωτικά, τα φωσφατίδια και οι φυτοστερόλες. Επίσης τα διγλυκερίδια (Diglycerides, DG) και τα μονογλυκερίδια (Monoglycerides, MG) υπάρχουν συνήθως σε ποσοστό ανάλογο της οξύτητας.

Τα TG, DG, MG, οι εστέρες στερολών, οι εστέρες βιταμινών A,D,E και γενικότερα οι εστέρες λιπαρών οργ. οξέων με λιπαρές αλκοόλες (κήροι) ανήκουν στα **σαπωνοποιήσιμα** (saponifiable) συστατικά δηλαδή σε αυτά τα οποία κατά την επίδραση διαλυμάτων αλκαλίων (π.χ. NaOH) διασπώνται σε σάπωνες (RCOONa) και στο **ασαπωνοποίητο** (unsaponifiable) συστατικό (π.χ. στη γλυκερίνη από τα TG). Η αντίδραση αυτή είναι γνωστή ως **αλκαλική υδρόλυση**.



ενώ τα **μη-σαπωνοποιήσιμα** (non-saponifiable) συστατικά είναι όσα δεν διασπώνται με τα αλκάλια όπως π.χ. οι στερόλες, οι μεγαλομοριακοί υδρογονάνθρακες (σκουαλένια), τα καροτενοειδή κ.ά. δηλαδή όσα δεν έχουν εστερικό δεσμό.



Σχήμα 14.3: Υδρόλυση των TG και των DG

Τα **τριγλυκερίδια** των λιπών και ελαίων είναι μικτοί εστέρες της γλυκερόλης με ανώτερα λιπαρά οξέα. Τα λιπαρά οξέα αυτά έχουν αλυσίδα κυρίως με 14 έως 20 άτομα άνθρακα και μπορεί να είναι κορεσμένα ή άκορεστα.

Η **φυσική οξύτητα** των λιπών και ελαίων οφείλεται είτε σε ελεύθερα λιπαρά οξέα είτε προκύπτει σε απόσπαση μερικών από τα λιπαρά οξέα (RCOOH) που

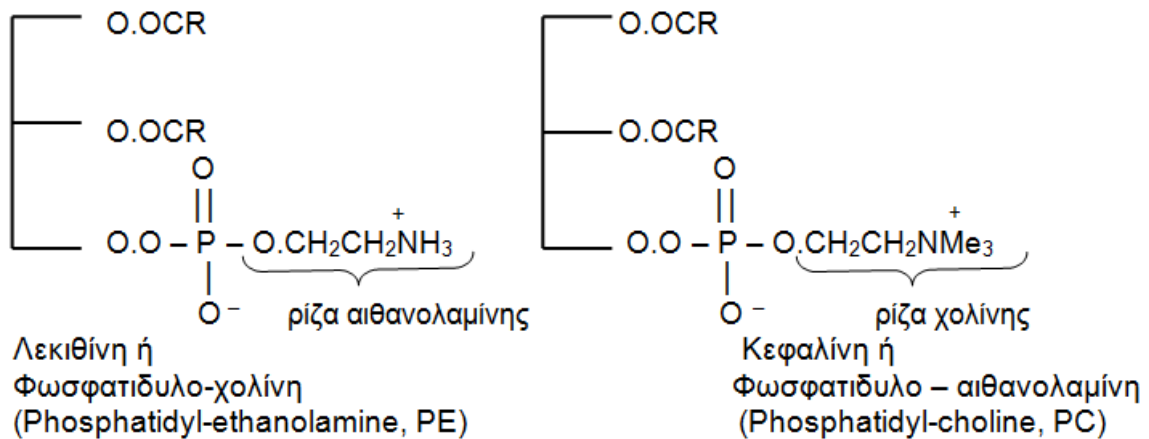
βρίσκονται εστεροποιημένα στα τριγλυκερίδια, με φυσική υδρόλυση των TG, υπό σύγχρονη παραγωγή διγλυκεριδίων ή/και μόνο-γλυκεριδίων.

Πίνακας 14.1: Σύσταση των λιπών και ελαίων σε λιποειδή

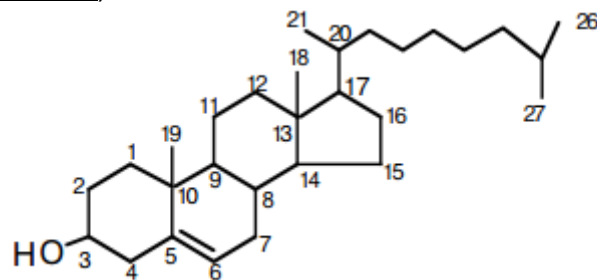
		Σύμβολα	Κατηγορία	%	ppm	Πολικότητα	
		Μακρο-συστατικά (>0.1 – 1%)($>10^3 - 10^4$ ppm)					
Λιποειδή = Θρεπτικάσυστατικά	Σαπωνοποίηση	FFA	Ελεύθερα λιπαρά οξέα	0.1-5		Λίγο πολικά	
		TG	Τριγλυκερίδια	98-99		Μη-πολικά	
		Μίκρο-συστατικά (<0.1 – 1%)($<10^3 - 10^4$ ppm)					
		MG	Μono γλυκερίδια	-		100-200	Λίγο πολικά
		DG	Δι-γλυκερίδια				Πολικότητα ↑
		ST.E	Εστέρες στερολών			100-200	
		Toc.E	Εστέρες τοκοφερόλης				
	W	Κηροί			Ίχνη	Μη-πολικά	
	GI-PL	(Γλυκερο-φωσφαίδια)			35-40	Πολικά	
	Μη-σαπωνοποίηση	F.AI	Λιπαρές αλκοόλες			100-700	Λίγο πολικά
		ST	(φυτό-)Στερόλες			700-2400	Πολικότητα ↑
		Car	Καροτένοειδή			5-10	
		Toc	Τοκοφερόλες			5-300	
					500-1000		
RH		Λιπαροί υδρογ/κες (Σκουαλένιο)			1500-8000		
Terp		Τερπενικές ενώσεις			1000-3500	Μη-πολικά	
Χρωστ.	Chlor	Χλωροφύλλες			1-20		
Αντιοξει-δωτικά	PP	Φαινολικές ενώσεις		0.005-0.1	50-1000	Πολικά	
Οσμή	FI	Ενώσεις αρώματος					
		F.Ald- F.Cet	Λιπαρές Αλδεΐδες-Κετόνες		40-80		

Η **βιταμίνη Ε**, με μητρική ένωση την τοκόλη, συνίσταται από τις τοκοφερόλες α-, β-, γ- και δ-, με πλέον δραστική την α- και έχει δράση αντιοξειδωτική δηλ. προστατεύει τα οξέα των τριγλυκεριδίων από την οξείδωση (παρ. 12.2.3).

Τα **φωσφατίδια** είναι παράγωγα των 1,2-διγλυκεριδίων με εστεροποιημένο φωσφορικό οξύ και οργανική βάση στο 3-ΟΗ, με κύριους εκπροσώπους την κεφαλίνη, εάν η οργανική βάση είναι η χολίνη (τριμεθυλο-αιθανολαμίνη). Η αλυσίδα R' είναι συνήθως C₁₄-C₁₈, κορεσμένη ή ακόρεστη, και το Me συμβολίζει το μεθύλιο (-CH₃).



Οι **στερόλες** είναι παράγωγα συμπυκνωμένων ενώσεων τριών εξαμελών και ενός πενταμελούς δακτυλίου με μητρικές ενώσεις το στεράνιο και την χοληστανόλη και κυριότερους εκπροσώπους την χοληστερόλη που συναντάται στα ζωικά λίπη και έλαια και στο βούτυρο και στην β-σιτοστερόλη η οποία βρίσκεται κυρίως στα φυτικά έλαια. Ως φυτοστερόλες γενικά χαρακτηρίζονται οι στερόλες που συναντώνται στα φυτά και στις οποίες δεν περιλαμβάνεται η χοληστερόλη (παρ.11.4.1).



Τα κυριότερα μέλη των στερολών έχουν τους χημικούς τύπους:

χοληστερόλη : (C₂₇H₄₆O): χοληστα-5-εν-3β-ολη

εργοστερόλη : (C₂₈H₄₄O): 24-μεθυλο-χοληστα-5,7,22-τριεν-3β-ολη

στιγμαστερόλη : (C₂₉H₄₈O): 24-αιθυλο-χοληστα-5,22-διεν-3β-ολη

β-σιτοστερόλη : (C₂₉H₅₀O): 24-αιθυλο-χοληστα-5-εν-3β-ολη

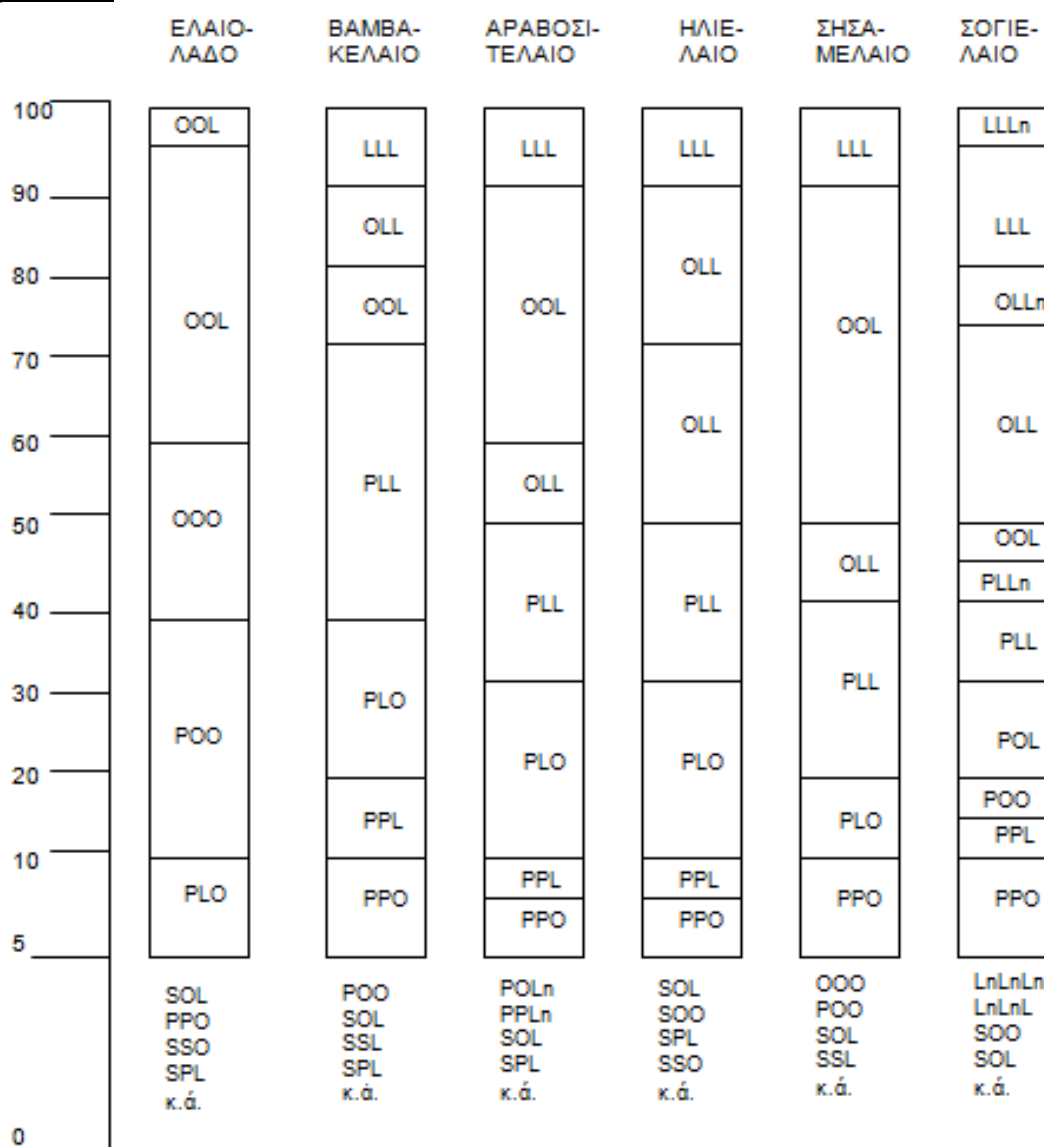
Οι **εστέρες στερολών** προκύπτουν από την εστεροποίηση του 3-ΟΗ των στερολών με λιπαρά οξέα, συνήθως C₁₄-C₁₈ κορεσμένα ή ακόρεστα (παρ. 11.5).

14.4. Σύσταση των λιπών και ελαίων σε TG

Η τριγλυκεριδική σύσταση του κάθε ελαίου καθώς και η αναλογία του κάθε ιδιαίτερου τριγλυκεριδίου στο μίγμα των TG του κάθε ελαίου είναι διαφορετική από τα άλλα είδη ελαίων.

- Π.χ. 1) Τα σπορέλαια περιέχουν τα τριγλυκερίδια LLL και LnLnLn και με διάφορους συνδυασμούς L και Ln, ενώ στο ελαιόλαδο απουσιάζουν σχεδόν τελείως.
- 2) Το ελαιόλαδο περιέχει κυρίως OOO, OOL, PLO, POO τα οποία περιέχονται και στα σπορέλαια αλλά με μικρότερες και διαφορετικές αναλογίες για το κάθε είδος σπορέλαιου
- 3) Τα σπορέλαια περιέχουν κυρίως LLL, PLO, PLL, PLL αλλά σε διαφορετικές αναλογίες το κάθε είδος, κλπ.

Ενδεικτική σύσταση των τριγλυκεριδίων διαφόρων ελαίων φαίνεται στο Σχήμα 14.4.



Σχήμα 14.4: Κατά προσέγγιση τριγλυκεριδική σύσταση διαφόρων βρώσιμων ελαίων.

Τα φυτικά έλαια περιέχουν τριγλυκερίδια κυρίως με λιπαρά οξέα με ευθείες αλυσίδες C₁₂ έως C₁₈ ενώ τα α ιχθυέλαια περιέχουν και μεγαλύτερες αλυσίδες C₂₀ έως C₂₂. Τα φυτικά και ζωικά λίπη έχουν ως κύρια συστατικά των τριγλυκεριδίων τους τα κορεσμένα, παλμιτικό (C₁₆) και στεατικό (C₁₈) οξύ, ενώ το βουτυρικό οξύ (C₄) βρίσκεται σχεδόν αποκλειστικά στο βούτυρο το οποίο περιέχει και όλη τη σειρά C₄ έως C₂₂ των οξέων στα TG.

14.5. Σύσταση των λιπών και ελαίων σε FA των TG

Τα λιπαρά οξέα, που συναντώνται συνηθέστερα στα φυτικά έλαια είτε ως ελεύθερα (ως οξύτητα) είτε ως δεσμευμένα στα τριγλυκερίδια, είναι τα ακόλουθα πέντε:

- (1) Παλμιτικό οξύ (Palmitic acid, P) = C₁₅H₃₁COOH ή C(16:0)
- (2) Στεατικό οξύ (Stearic acid, S) = C₁₇H₃₅COOH ή C(18:0)
- (3) Ελαϊκό οξύ (Oleic acid, O) = C₁₇H₃₃COOH ή C(18:1)Δ⁹
- (4) Λινελαϊκό οξύ (Linoleic acid, L) = C₁₇H₃₁COOH ή C(18:2)Δ^{9,12}
- (5) Λινολενικό οξύ (Linolenic aci, Ln) = C₁₇H₂₉COOH ή C(18:3)Δ^{9,12,15}

Άλλα λιπαρά οξέα που συμμετέχουν στην σύνθεση των TG των λιπών και ελαίων δίνονται στους Πίνακες 2.1, 2.2. και 2.3. στην παρ. 2.2.

14.6. Αλλοιώσεις των λιπών και ελαίων

Οι πλέον συνήθεις χημικές αλλοιώσεις των λιπών και των ελαίων οφείλονται στους παράγοντες:

- επίδραση του φωτός
 - επίδραση της μακροχρόνιας παραμονής π.χ. κατά την αποθήκευση
 - επίδραση της θερμότητας π.χ. κατά το τηγάνισμα ή το μαγείρεμα
 - επίδραση του εξευγενισμού
- καθώς και στην επίδραση άλλων παραγόντων.

Οι πλέον συνήθεις αλλοιώσεις των ελαίων είναι οι ακόλουθες:

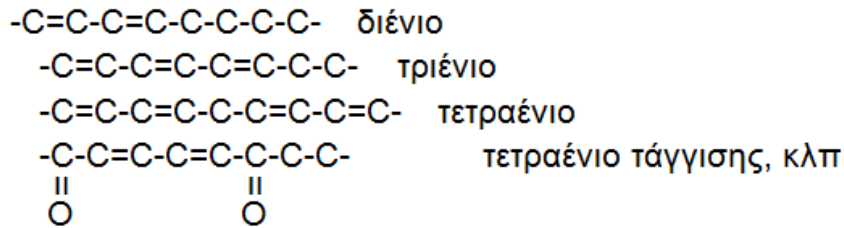
- 1) Η μεγάλη οξύτητα από φυσική προέλευση ή λόγω υδρόλυσης των TG
- 2) Η τάγγιση, που οφείλεται κυρίως σε εμφάνιση πλευρικών κετονικών ομάδων λόγω οξειδωσης των αλυσίδων C των FA των TG.

Η οξύτητα και η τάγγιση αυξάνουν κατά την επίδραση του φωτός, κατά την παραμονή και κατά την θέρμανση και συνήθως συμβαδίζουν αλλά όχι και απαραίτητα δηλ. ένα έλαιο μπορεί να εμφανίσει τάγγιση χωρίς να έχει ιδιαίτερα μεγάλη οξύτητα.

3) Η ανάπτυξη συζυγιακών διπλών δεσμών λόγω οξειδωσης των αλυσίδων C των λιπαρών οξέων των TG. Συζυγιακοί καλούνται οι διπλοί δεσμοί στους οποίους παρεμβάλλεται ένας απλός δεσμός.

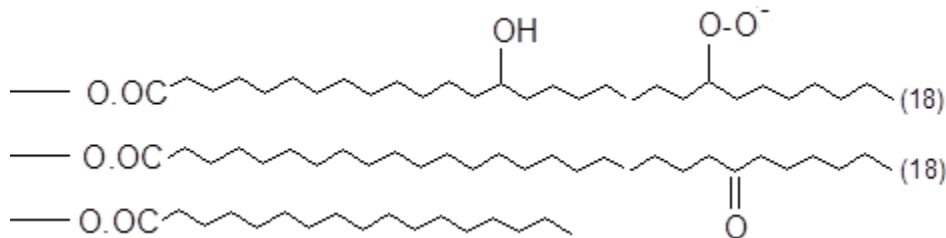
Η αλλοίωση αυτή προκαλείται ή επαυξάνεται κυρίως κατά τα στάδια του αποχρωματισμού και της απόσμησης κατά τον εξευγενισμό αλλά υφίσταται και φυσιολογικά στα έλαια λόγω της επίδρασης του φωτός.

Τα παρθένα ελαιόλαδα περιέχουν σε μικρά ποσοστά συζυγή διένια και τριένια αλλά σχεδόν καθόλου συζυγή τετράνια.



4) Η ανάπτυξη πολυμερών και πολικών παραπροϊόντων κυρίως κατά την θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες π.χ. στους 160-170°C του τηγανίσματος. Τα πολυμερή συνίστανται από πολυμερισμένα TG τα δε πολικά παραπροϊόντα συνίστανται από TG με υδροξύλια ή υπεροξειδία ή πλευρικές αλυσίδες ή κετονομάδες κ.ά. στις αλυσίδες ατόμων C των λιπαρών οξέων των TG.

Π.χ. TG – TG – TG – TG.... (πολυμερέςTG)



Πολικά TG: διάφοροι τύποι αλλοίωσης

Τα παραπροϊόντα αυτά ονομάζονται **ολικά πολικά συστατικά (Total Polar Artefacts, TPA)** λόγω των πολικών ομάδων που φέρουν, σε αντιδιαστολή με τα TG που δεν είναι πολικά. Από πειράματα με πειραματόζωα έχει δειχθεί ότι τα TPA προκαλούν βλάβες στην καρδιά και στο ήπαρ, μετά από δίαιτα με μεγάλη περιεκτικότητα σε TPA. Τα αγορανομικά όρια για τα TPA στη Γαλλία και τη Γερμανία είναι 25% και 27%. Τα TPA βρίσκονται και στα μη θερμασμένα έλαια λόγω διαφόρων επιδράσεων επ' αυτών (φως, εξευγενισμός κ.ά.) σε ποσοστά 2-5% για το ελαιόλαδο και 5-10% για τα διάφορα είδη σπορέλαιων.

Η μεγάλη οξύτητα και η τάγγιση προκαλούν και αλλοίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών, όπως η οσμή και η γεύση, ενώ τα συζυγή πολυένια και τα TPA δεν εμφανίζουν ανάλογη μεγάλη επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.

Από τη σύγκριση της ανάπτυξης των TPA σε διάφορους τύπους ελαιολάδων και σπορέλαιων κατά τη θερμική τους κατεργασία (π.χ. τηγάνισμα) έχει αποδειχθεί ότι το ελαιόλαδο και μάλιστα το παρθένο έχει τη μεγαλύτερη αντοχή κατά τη θέρμανση γιατί αναπτύσσει το μικρότερο ποσοστό TPA από όλα τα σπορέλαια, που χρησιμοποιούνται συνήθως ως εδώδιμα.

Από όσα αναφέρθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους συμπεραίνεται ότι ένα έλαιο βρίσκεται σε τόσο καλύτερη φυσική κατάσταση όσο περισσότερο

αναλλοίωτη είναι η μοριακή δομή των φυσικών συστατικών του δηλ. όσο ακέραιη και άθικτη είναι κυρίως η δομή των τριγλυκεριδίων του. Κάθε παράγοντας που επιδρά στην αλλοίωση της δομής των TG συμβάλλει και στην υποβάθμιση του ελαίου. Δηλ. ένα “ιδανικό” έλαιο θα πρέπει να περιέχει μόνο αναλλοίωτα TG, φυτοστερόλες, φωσφατίδια και βιταμίνες, ελάχιστη οξύτητα και καθόλου TPA.

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΛΙΠΩΝ ΚΑΙ ΕΛΑΙΩΝ

14.7. Επιτρεπόμενες επεξεργασίες των λιπών και ελαίων

Οι επιτρεπόμενες επεξεργασίες των πρώτων υλών, δηλ. των καρπών των σπόρων καθώς και λιπών και ελαίων όπως παραλαμβάνονται από τα φυτά και τα ζώα, προς παραγωγή των εδωδιμων λιπών και ελαίων, είναι οι παρακάτω:

1) Η πίεση ή άλεση και η μάλαξη των καρπών και των σπόρων με ή χωρίς ελαφριά θέρμανση.

2) Η εκχύλιση, δηλ. η κατεργασία των καρπών και των σπόρων με οργανικούς διαλύτες προς παραλαβή των λιπαρών τους υλών, με μόνους επιτρεπόμενους το εξάνιο, την ελαφριά βενζίνη και το τριχλωροαιθυλένιο.

3) Η απομαργαρίωση με ψύξη, δηλ. η απομάκρυνση από τα φυτικά έλαια των τριγλυκεριδίων με κορεσμένα λιπαρά οξέα μεγάλου MB κυρίως της στεαρίνης, καθώς και η αποκομμίωση με ψύξη δηλ. η απομάκρυνση των κόμμεων (gums).

4) Η εξουδετέρωση της οξύτητας με αλκάλια.

5) Ο αποχρωματισμός ή λεύκανση που γίνεται με ειδικές αποχρωστικές γαίες ή με φυτικό ενεργό άνθρακα. Έτσι απομακρύνεται κυρίως η χλωροφύλλη.

6) Η απόσμιση με υπέρθερμο ατμό, δηλ. η απομάκρυνση των δυσάρεστων οσμών.

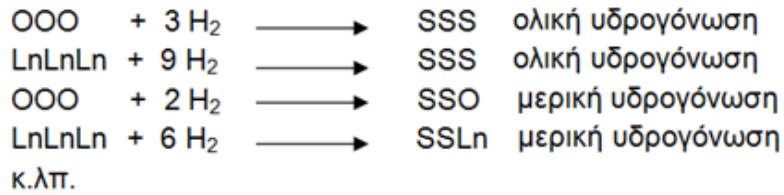
7) Η διήθηση με ειδικά φίλτρα και η πλύση με φυσικό νερό.

8) Η υδρογόνωση, δηλ. η προσθήκη υδρογόνου, ως αερίου με παρουσία καταλύτη, στα ακόρεστα (υγρά) τριγλυκερίδια, τα οποία μετατρέπονται σε ημιακόρεστα ή κορεσμένα (στερεά).

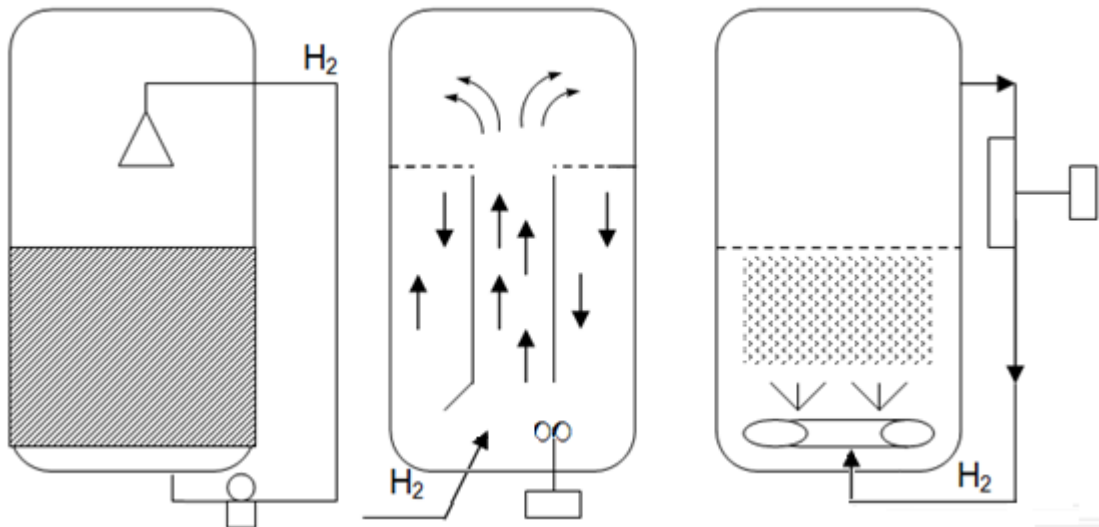
Η **ποιότητα** των λιπών και των ελαίων καθορίζεται από διάφορες φυσικές και χημικές σταθερές του προϊόντος, κυριότερες από τις οποίες είναι το σημείο τήξης (Σ.Τ.), η οξύτητα (ΟΞ), και η υγρασία (ΥΓ). Το Σ.Τ. ως γνωστόν είναι η θερμοκρασία στην οποία ένα στερεό, υπό την ατμοσφαιρική πίεση, μετατρέπεται σε υγρό. Η **οξύτητα** οφείλεται στα περιεχόμενα ελεύθερα λιπαρά οξέα και η **υγρασία** στο φυσικώς περιεχόμενο νερό δηλ. το μη χημικά ή κρυσταλλικά ενωμένο με τα μόρια της λιπαρής ύλης.

14.8. Βιομηχανική υδρογόνωση των λιπών και ελαίων

Η **υδρογόνωση** των ελαίων είναι η προσθήκη υδρογόνου στους διπλούς δεσμούς των ακόρεστων λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων με αποτέλεσμα την μετατροπή τους σε κορεσμένα. Η υδρογόνωση αυτή μπορεί να είναι μερική ή ολική:

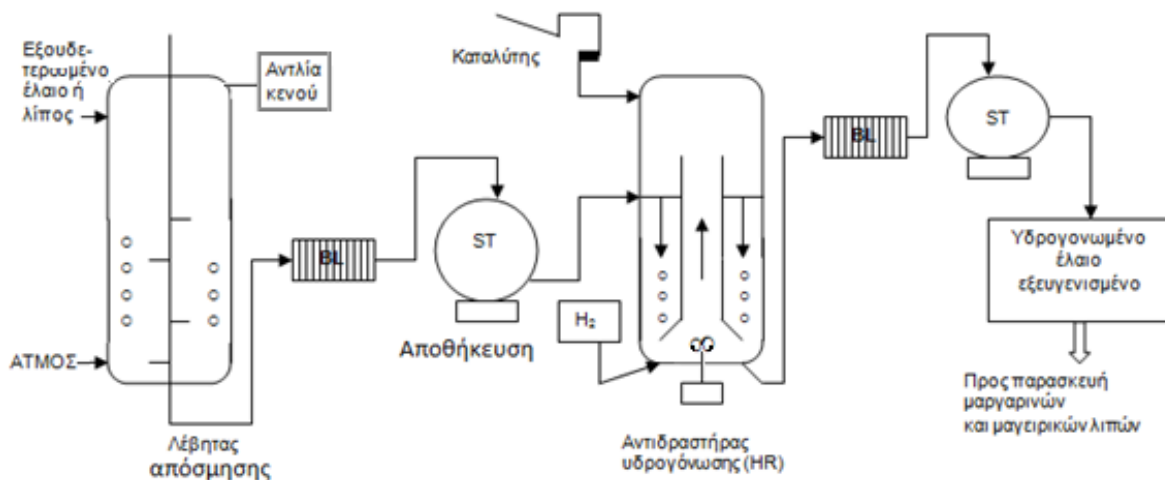


Η υδρογόνωση είναι από τις σημαντικότερες κατεργασίες των λιπών και των ελαίων γιατί με αυτήν εξαλείφονται διάφορες ακατάλληλες οργανοληπτικές ιδιότητες της χαμηλής ποιότητας λιπών και ελαίων τα οποία με τον τρόπο αυτό γίνονται βρώσιμα. Τα υδρογονωμένα λίπη και έλαια χρησιμοποιούνται κυρίως για την παρασκευή των μαργαρινών και των μαγειρικών λιπών.



Σχήμα 14.5: Διάφοροι τύποι αναμικτήρων αντιδραστήρων υδρογόνωσης (HR)

Η υδρογόνωση γίνεται σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις όπου μέσα σε μεγάλα δοχεία (καζάνια), τους αντιδραστήρες υδρογόνωσης (Hydrogenation Reactors, HR) το έλαιο διασκορπίζεται και έρχεται σε επαφή με αέριο υδρογόνο υπό πίεση με παρουσία καταλυτών (Σχήμα 14.5.).



Σχήμα 14.6: Βιομηχανική εγκατάσταση υδρογόνωσης ελαίων

Μια βιομηχανική εγκατάσταση περιλαμβάνει κυρίως τα στάδια του Σχήματος 14.6. Το έλαιο ή το λίπος, μετά από εξουδετέρωση της οξύτητάς του με διάλυμα NaOH και πλύση με νερό υποβάλλεται σε απόσμηση και αποχρωματισμό (λεύκανση) οπότε μετατρέπεται σε εξευγενισμό (ραφινέ) προϊόν (βλέπε παρ. 15.4) το οποίο στη συνέχεια υδρογονώνεται σε λέβητες HR.

14.9. Ερωτήσεις επί του 14ου Κεφαλαίου

1. Πως ορίζονται τα λίπη και τα έλαια;
2. Πως ορίζονται τα τεχνητά και πως τα συνθετικά έλαια;
3. Ποια είναι τα κύρια και ποια τα δευτερεύοντα συστατικά των λιπών και ελαίων;
4. Που οφείλεται η φυσική οξύτητα των ελαίων;
5. Ποιες είναι οι επιτρεπόμενες επεξεργασίες των λιπών και ελαίων;
6. Με ποιες μεθόδους γίνεται η βιομηχανική υδρογόνωση των λιπών και ελαίων;
Σε τι αποσκοπεί όσον αφορά τις φυσικές ιδιότητές τους;
7. Σε ποιους παράγοντες οφείλονται οι αλλοιώσεις των λιπών και ελαίων;
8. Ποιες είναι οι βασικές αλλοιώσεις των λιπών και ελαίων;
9. Ποια είναι η αντίδραση υδρόλυσης ενός TG;
10. Ποια είναι η αντίδραση εστεροποίησης ενός TG;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 15^ο ΦΥΤΙΚΑ ΛΙΠΗ ΚΑΙ ΕΛΑΙΑ

ΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ

15.1. Τα είδη του ελαιολάδου

Το ελαιόδενδρο ευδοκιμεί κυρίως στις περιοχές της Μεσογείου Θάλασσας, της Νότιας Ρωσίας και της Κεντρικής Αμερικής και είναι από αρχαιοτάτων χρόνων πολύτιμο προϊόν της Ελληνικής γης. Ο ελαιόκαρπος αποδίδει με έκθλιψη ή φυγοκέντριση 10-30% έλαιο, ανάλογα με την προέλευσή του, το οποίο έχει την μεγαλύτερη εμπορική αξία από τα διάφορα άλλα είδη ελαίων (σπορέλαια κ.λπ.).

Ελαιόλαδο είναι το έλαιο της ελιάς δηλαδή του καρπού του ελαιόδενδρου, της ελαιάς της ευρωπαϊκής (*Olea Europaea*).

Παρθένο ελαιόλαδο (virgin olive oil) είναι το λαμβανόμενο αποκλειστικά με μηχανική και οπωσδήποτε φυσική επεξεργασία του ελαιοκάρπου. Στο εμπόριο διατίθεται ως “παρθένο ελαιόλαδο” στις παρακάτω ποιότητες με τις αντίστοιχες επιτρεπόμενες οξύτητες (εκφρασμένες ως % ελαϊκό οξύ W/W):

- 1^η Ποιότητα = οξύτητα μέχρι 1%
- 2^η Ποιότητα = οξύτητα μέχρι 2%
- 3^η Ποιότητα = οξύτητα μέχρι 3%
- 4^η Ποιότητα = οξύτητα μέχρι 4%
- 5^η Ποιότητα = οξύτητα μέχρι 5%

Κατά τις διατάξεις η Ε.Ε. διακρίνονται και οι ακόλουθες ποιότητες:

- (1) EXTRA (Εξαιρετική) = οξύτητα μέχρι 1%
- (2) FINE (Εκλεκτή) = οξύτητα 1.5% και
- (3) COURANTE (Συνήθης) = οξύτητα μέχρι 3.3%

Εξευγενισμένο ελαιόλαδο ή ραφινέ (refined) είναι το κατεργασμένο με χημικές και φυσικές μεθόδους, μη κατάλληλο για βρώση παρθένο ελαιόλαδο, το οποίο μετά από τις κατεργασίες αυτές, του εξευγενισμού έχει γίνει βρώσιμο. Η οξύτητά του δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0.3%. Δεν επιτρέπεται η διάθεσή του στο εμπόριο παρά μόνο μετά από ανάμιξη του με παρθένο.

Γνήσιο ελαιόλαδο (coupé) είναι μίγμα παρθένου και εξευγενισμένου ελαιολάδου στο οποίο η αναλογία του παρθένου πρέπει να είναι τουλάχιστον 33.33%. Στο εμπόριο διατίθεται ως “γνήσιο ελαιόλαδο” ή απλώς ως “ελαιόλαδο” στις ποιότητες 1^η, 2^η και 3^η με επιτρεπόμενες οξύτητες μέχρι 1%, 2% και 3% αντίστοιχα.

Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο είναι το έλαιο που λαμβάνεται με εκχύλιση των ελαιοπυρήνων που έχουν απομείνει μετά την έκθλιψη του ελαιοκάρπου και το οποίο έχει καταστεί βρώσιμο με εξευγενισμό ανάλογο του ελαιόλαδο. Στο εμπόριο διατίθεται ως “εξευγενισμένο πυρηνέλαιο” με επιτρεπόμενη οξύτητα μέχρι 3.3%.

Μειονεκτικό ελαιόλαδο (LAMPANTE) ονομάζεται το παρθένο ελαιόλαδο το οποίο έχει ελαττωματικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και έχει οξύτητα μέχρι 3.3%.

Βιομηχανοποιήσιμο ελαιόλαδο χαρακτηρίζεται το ελαιόλαδο το οποίο είτε έχει δυσάρεστα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά είτε έχει αυξημένη οξύτητα, μεγαλύτερη των παρακάτω ορίων:

- για το παρθένο ελαιόλαδο από 5% έως 10%
- για το γνήσιο ελαιόλαδο πάνω από 4%
- για το εξευγενισμένο ελαιόλαδο πάνω από 1%

Το ελαιόλαδο αυτό μπορεί να γίνει βρώσιμο με τις κατάλληλες επεξεργασίες του εξευγενισμού (ραφινάρισμα).

Βιομηχανικό ελαιόλαδο, χαρακτηρίζεται το ελαιόλαδο που έχει υποστεί βαθιά αλλοίωση της φύσης του και δεν μπορεί να γίνει βρώσιμο, ή πρώτη για άλλες βρώσιμες ύλες, με οποιαδήποτε επεξεργασία. Τέτοια ελαιόλαδα είναι συνήθως τα μουργέλαια, τα χωματέλαια, όσα έχουν υπερβολική οξύτητα κλπ και χρησιμοποιούνται στην σαπωνοποιία κ.ά.

15.2. Νοθεύσεις του ελαιολάδου και ανιχνεύσεις

Η ανίχνευση της νοθείας ενός ελαιολάδου (παρθένου ή γνήσιου) με σπορέλαια γίνεται με ανάλυση των TG του δείγματος ελαιολάδου με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography, HPLC). Ένα ελαιόλαδο θεωρείται νοθευμένο εάν η περιεκτικότητά του σε LLL βρεθεί μεγαλύτερη του 0.5% (βλ. Σχήμα 3.17) γιατί το τριγλυκερίδιο LLL λείπει σχεδόν τελείως από το ελαιόλαδο.

Το ελαιόλαδο λόγω της υψηλής ποιότητας και της υψηλότερης αγοραστικής τιμής του από τα άλλα εδώδημα, έλαια, π.χ. σπορέλαια, κ.ά., είναι πιθανό να νοθεύεται με άλλα φθηνότερα έλαια. Η νόθευση αυτή δεν είναι διατροφικά επικίνδυνη αλλά υποβαθμίζει το προϊόν και είναι μη επιτρεπτής αγορανομικά.

Οι πλέον συνήθως νοθεύσεις του ελαιολάδου και οι μέθοδοι ανίχνευσής τους είναι οι ακόλουθη:

15.2.1. Νοθεύσεις του παρθένου ελαιολάδου

1) Με εξευγενισμένο ελαιόλαδο: Η ανίχνευση γίνεται με:

- (1) χρωστικές αντιδράσεις, π.χ. Bellier (βλ. παρ. 3.6.(1)) για μεγάλες προσθήκες 20-30%
- (2) με τους φωτομετρικούς δείκτες UV K272 και K270 (βλ. παρ. 3.11.2). Η περίπτωση αυτή θεωρείται νόθευση μόνον εφόσον δεν δηλώνεται, π.χ. στην ετικέτα, γιατί η ανάμιξη παρθένου: εξευγενισμένου (1:2) δίνει το εμπορικό “γνήσιο” ή απλώς “ελαιόλαδο”.

2) Με εξευγενισμένο πυρηνέλαιο: Η ανίχνευση γίνεται όπως και στην περίπτωση του εξευγενισμένου ελαιολάδου και επί πλέον με την χρωστική αντίδραση Carrocci-Buzzi (βλ. παρ. 3.6.(4))

3) Με σπορέλαια: Η ανίχνευση γίνεται με

- (1) για μεγάλες αναμίξεις (>30% σπορέλαια) με τις χρωστικές αντιδράσεις Bellier (βλ. παρ. 3.6.(1)),
 - (2) για σχετικά μεγάλες αναμίξεις (>10% σπορέλαια) με προσδιορισμό των ορίων του δείκτη διάθλασης ή του αριθμού βουτυροδιαθλασιμέτρου του νοθευμένου μίγματος (βλ. παρ. 3.11.1)
 - (3) για μικρές αναμίξεις ακόμη και μόνο 1-5%, η ανίχνευση γίνεται με ποσοτικό προσδιορισμό του τριγλυκεριδίου LLL (ECN 42) με χρωματογραφία HPLC (βλ. παρ. 3.13.2) ή με GC (βλ. παρ. 3.13.3) Τα όρια για το ECN 42 είναι 0.5% πέραν του οποίου το ελαιόλαδο θεωρείται νοθευμένο, γιατί τα σπορέλαια δεν περιέχουν LLL.
 - (4) με προσδιορισμό των φωτομετρικών δεικτών UV K232 (μέγιστο όριο 2.50 Abs) και K 270 (μέγιστο όριο 0.25 Abs).
- 4) Με φοινικέλαιο το οποίο έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε LLL αλλά υψηλή σε PPP και PPL: Η ανίχνευση γίνεται
- (1) με προσδιορισμό των PPP και PPL με χρωματογραφία GC (βλ. παρ. 3.13.3)
 - (2) με προσδιορισμό των αριθμών RM (βλ. παρ. 3.7.1) και ιωδίου (βλ. παρ. 3.7.1)

15.2.2 Νοθεύσεις του “γνήσιου” ελαιολάδου (COUPE)

Ο τύπος αυτός του ελαιολάδου έχει την εμπορική ονομασία (ετικέτα) με την λέξη απλώς “Ελαιόλαδο”. Οι ανιχνεύσεις της πιθανής νόθευσης με πυρηνέλαιο ή με σπορέλαια ή με φοινικέλαιο γίνεται αντίστοιχα όπως στις περιπτώσεις νόθευσης του παρθένου ελαιολάδου:

- (1) με χρωστικές αντιδράσεις
- (2) με προσδιορισμό των αριθμών Δ.Δ. ή Α.Βδ
- (3) με προσδιορισμό των σταθερών RM και αριθμού ιωδίου
- (4) με προσδιορισμό της σταθεράς ECN 42 με χρωματογραφία HPLC ή GC.

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

15.3. Παραλαβή του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο

Η παραλαβή του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο γίνεται στα ελαιοτριβεία με μεθόδους έκθλιψης, η κυριότερη από τις οποίες σήμερα σε χρήση είναι με τα φυγοκεντρικά πιεστήρια.

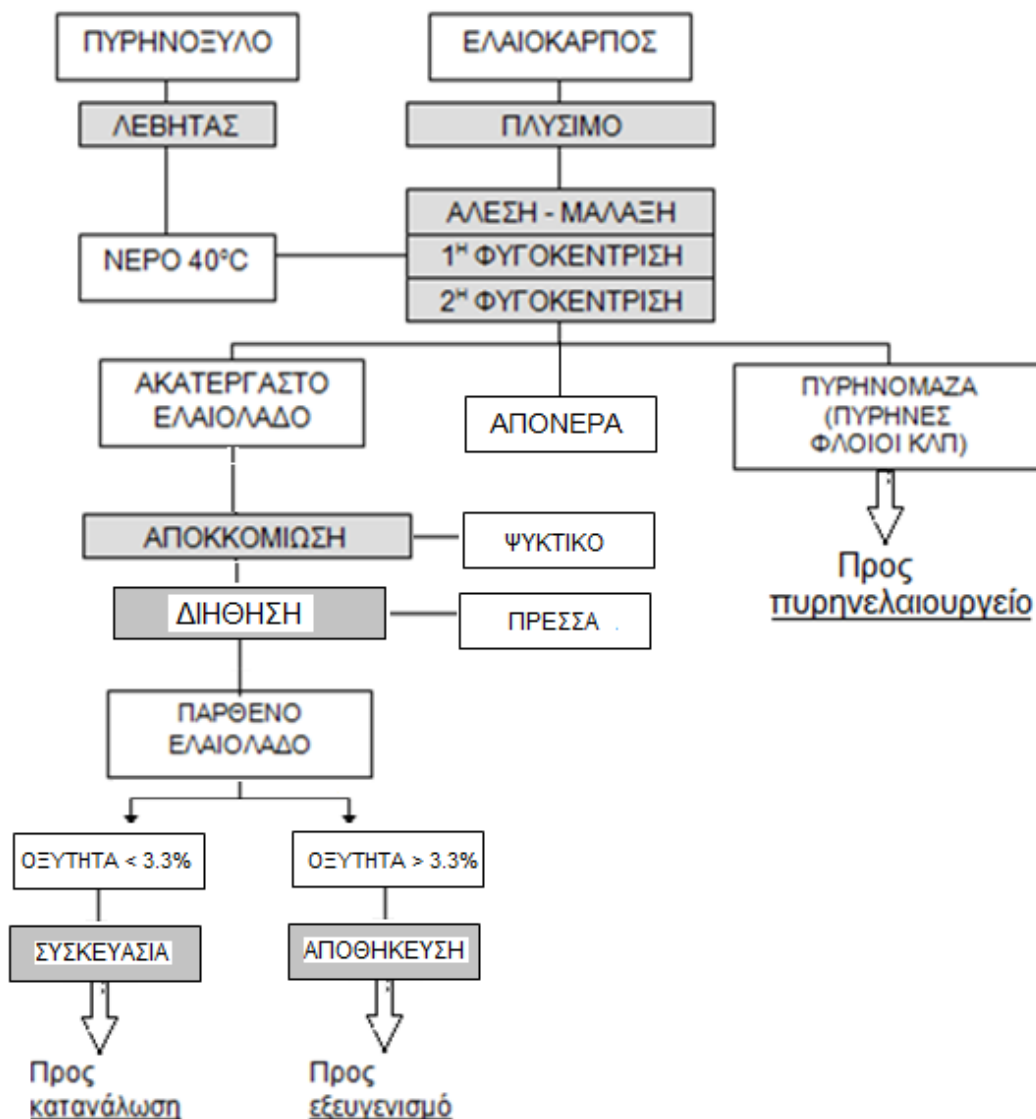
Τα διάφορα στάδια της παραλαβής του ελαιολάδου, φαίνονται στο Σχήμα 15.1. και είναι συνοπτικά τα εξής:

- (1) καθαρισμός και πλύσιμο του ελαιοκάρπου
- (2) άλεση του ελαιοκάρπου
- (3) μάλαξη με θέρμανση ή χωρίς θέρμανση του ελαιοκάρπου
- (4) εξαγωγή του ελαιολάδου με πίεση ή/και φυγοκέντρωση του ελαιοκάρπου, (πρώτα χωρίς και μετά με ελαφρά θέρμανση).
- (5) καθαρισμός του ελαιολάδου με διήθηση

- (6) έλεγχος της ποιότητας και αποθήκευση του ελαιολάδου
- (7) παραλαβή και αποθήκευση των υπολειμμάτων (πυρήνες, φλοιοί κλπ)

Η θέρμανση κατά τη μάλαξη και την παραλαβή γίνεται για αύξηση της απόδοσης και επιτρέπεται μέχρι ορίου δεν επιφέρει αλλοίωση του ελαιολάδου και είναι συνήθως 40°C-60°C, η δε απόδοση κυμαίνεται από 10-20%. Τα υπολείμματα της παραλαβής του ελαιολάδου, η **πυρηνόμαζα** (πυρήνες, φλοιοί κλπ), διατίθενται για την παραγωγή του πυρηνέλαιου.

Το έλαιο το οποίο είναι το πρώτο που αποχωρίζεται κατά τη μάλαξη αποτελεί το λεγόμενο **“αγουρέλαιο”** και επιπλέει σε πολύ μικρές σχετικά ποσότητες στο νερό μάλαξης. Το αγουρέλαιο θεωρείται το ποιοτικά καλύτερο κλάσμα της κατεργασίας του ελαιολάδου.



Σχήμα 15.1.: Διάγραμμα παραλαβής του παρθένου ελαιολάδου.

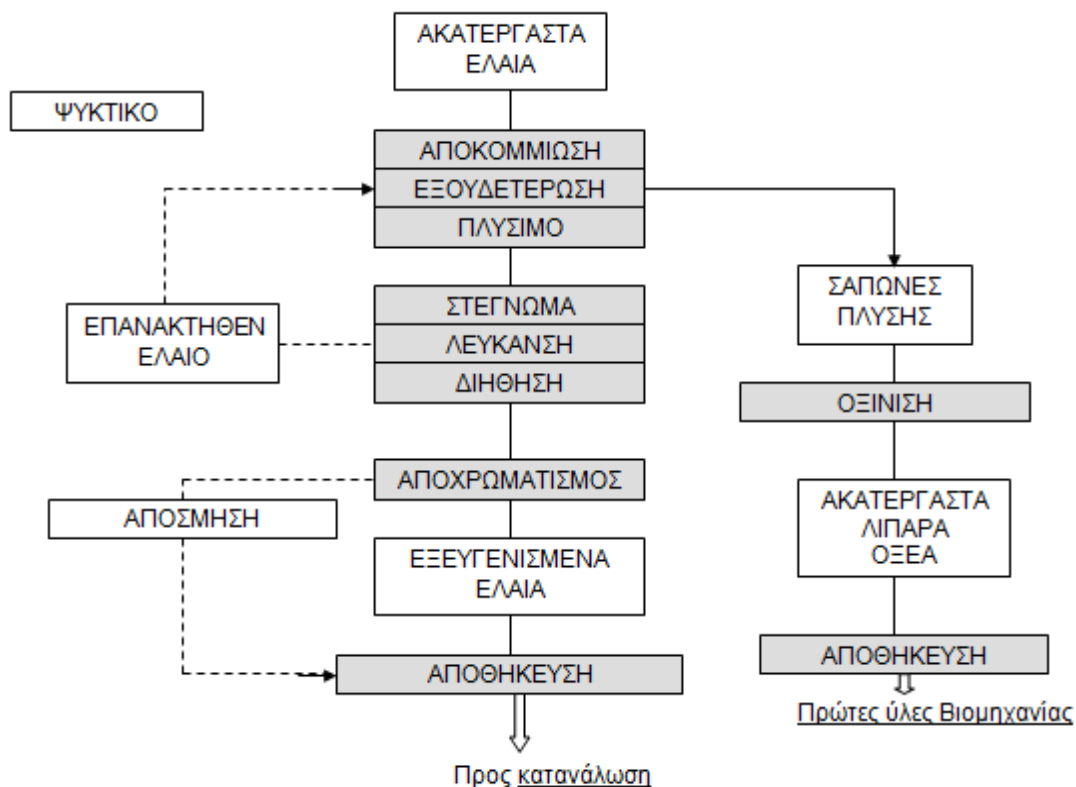
15.4. Εξευγενισμός του ελαιολάδου

Εξευγενισμένο ελαιολάδο ή ραφινέ (REFINED) είναι το κατεργασμένο με χημικές και φυσικές μεθόδους, μη κατάλληλο για βρώση παρθένο ελαιολάδο, το

οποίο μετά από τις κατεργασίες αυτές, του εξευγενισμού έχει γίνει βρώσιμο. Η οξύτητά του δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0.3%. Δεν επιτρέπεται η διάθεσή του στο εμπόριο παρά μόνο μετά από ανάμιξή του με παρθένο.

Ο εξευγενισμός έχει σκοπό να καταστήσει τα μη βρώσιμα έλαια, όπως τα βιομηχανοποιήσιμα ελαιόλαδα και τα ακατέργαστα σπορέλαια και πυρηνέλαια, κατάλληλα για κατανάλωση με διόρθωση της οξύτητάς τους και των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών τους.

Η διαδικασία του εξευγενισμού είναι παρόμοια για τα ελαιόλαδα, πυρηνέλαια και σπορέλαια και ακολουθεί συνοπτικά τα παρακάτω στάδια, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 15.2. Η διαδοχική σειρά των σταδίων μπορεί να διαφέρει στις διάφορες βιομηχανίες ελαιουργείων, πυρηνελαιουργείων και σπορελαιουργείων.



Σχήμα 15.2.: Διάγραμμα εξευγενισμού βιομηχανοποιήσιμου ελαιολάδου,

- (1) Αποκομμίωση, δηλ. η απομάκρυνση των κόμμεων, ρητινών και απομαργαρίνωση (κυρίως στο βαμβακέλαιο), δηλ. η απομάκρυνση των κορεσμένων τριγλυκεριδίων υψηλού ΜΒ, όπως π.χ. η τριστεατίνη (στεαρίνη βαμβακελαίου) διαδικασία η οποία επιτυγχάνεται με ψύξη στους 2-5°C.
- (2) Εξουδετέρωση δηλ. η εξουδετέρωση της υψηλής οξύτητας με επίδραση καυστικών αλκαλίων όπως π.χ. αραιών διαλυμάτων NaOH.
- (3) Πλύση και παραλαβή των σαπώνων της εξουδετέρωσης.
- (4) Αποχρωματισμός ή λεύκανση δηλ. η απομάκρυνση των χρωστικών, π.χ. χλωροφυλλών κλπ, με ειδικές αποχρωστικές γαίες ή με ενεργό άνθρακα, με δίοδο του ελαίου δια μέσου αυτών.

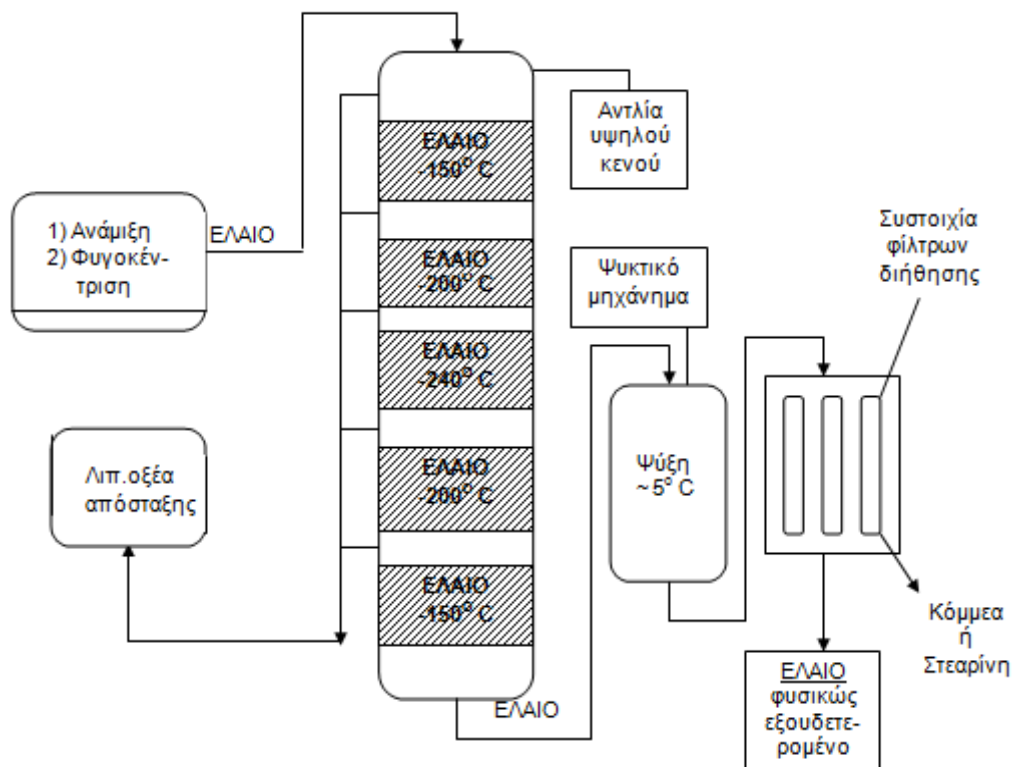
(5) Απόσμιση δηλ. η απομάκρυνση των δυσάρεστων οσμών με διαβίβαση στη μάζα του ελαίου υπέρθερμων υδρατμών.

Με την πλύση διαχωρίζονται και παραλαμβάνονται τα εξουδετερωμένα ελεύθερα λιπαρά οξέα της οξύτητας ως σάπωνες τα οποία στη συνέχεια οξινίζονται και αποθηκεύονται ως λιπαρά οξέα ή χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη στη σαπωνοβιομηχανία. Μετά την αποκομμίωση και τη λεύκανση ακολουθεί διήθηση.

15.5. Η μέθοδος του “φυσικού εξευγενισμού”

Τα τελευταία χρόνια εφαρμόζεται η μέθοδος του λεγόμενου **φυσικού εξευγενισμού** (natural refining) κατά την οποία τα στάδια της εξουδετέρωσης της οξύτητας των ελαίων με διάλυμα NaOH και της απόσμισης έχουν αντικατασταθεί με τη μέθοδο της **φυσικής αποξίνισης**. Η μέθοδος αυτή συνίσταται στη διαδοχική θέρμανση του ελαίου στους 150-250°C υπό υψηλό κενό 8-10 mbar, οπότε τα ελεύθερα οξέα της οξύτητας καθώς και τα δύσσομα συστατικά αποστάζουν και έτσι απομακρύνονται από το έλαιο. Η διαδικασία γίνεται σε βιομηχανική εγκατάσταση λέβητα μεγάλου ύψους (π.χ. 25 m) ο οποίος έχει διαμερίσματα υποδοχής μεγάλων ποσοτήτων ελαίου κατά ορόφους.

Η συνολική διαδικασία ενός εξευγενισμού παριστάνεται στο Σχήμα 15.3.



Σχήμα 15.3.: Σχεδιάγραμμα βιομηχανικής εγκατάστασης φυσικού εξευγενισμού.

Το έλαιο πριν από την είσοδό του στον πύργο απόσταξης αποχρωματίζεται με ανάμιξή του με αποχρωστική γη η οποία προσροφά τις χρωστικές του ελαίου (π.χ. χλωροφύλλες κλπ) και έτσι το έλαιο διαυγάζεται. Μετά τον πύργο απόσταξης

το έλαιο αποκομμώνεται και απομαργαρινώνεται με ψύξη στους -5°C , οπότε τα κόμμεα και οι στριστεαρίνες κρυσταλλώνονται σαν νιφάδες και απομακρύνονται με διήθηση του ελαίου από συστοιχίες φίλτρων διήθησης. Το λαμβανόμενο τελικά έλαιο είναι πλήρως εξευγενισμένο, με μηδενική σχεδόν οξύτητα, με φυσικές μεθόδους και χωρίς τη χρήση χημικών μέσων δηλ. NaOH .

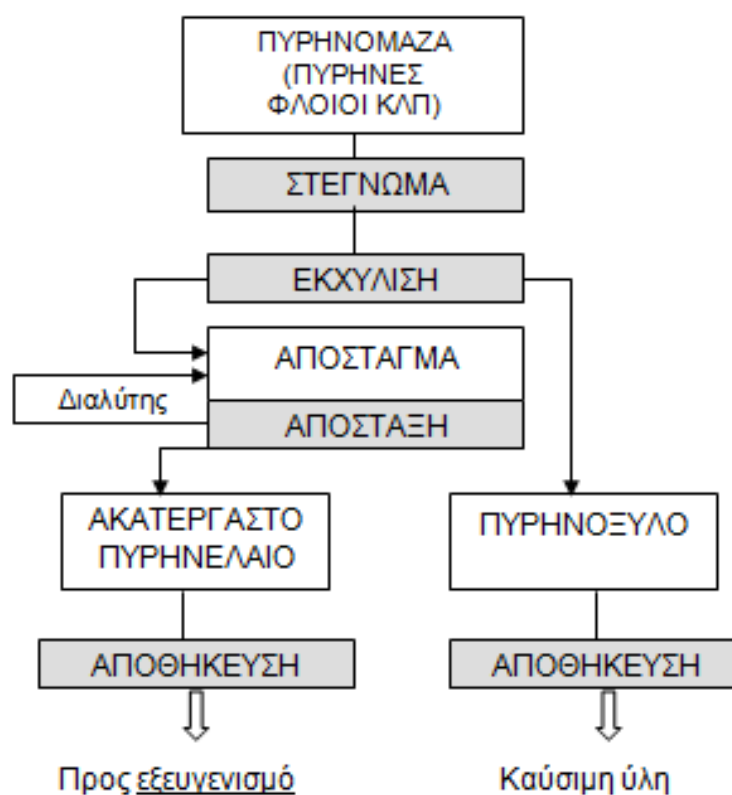
ΤΟ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ ΚΑΙ Η ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ

15.6. Ορισμοί και κατηγορίες πυρηνελαίων

Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο είναι το έλαιο που λαμβάνεται με εκχύλιση των ελαιοπυρήνων που έχουν απομείνει μετά την έκθλιψη του ελαιοκάρπου και το οποίο έχει καταστεί βρώσιμο με εξευγενισμό ανάλογο του ελαιόλαδο. Στο εμπόριο διατίθεται ως “εξευγενισμένο πυρηνέλαιο” με επιτρεπόμενη οξύτητα μέχρι 3.3. %.

15.7. Παραλαβή του πυρηνελαίου από τους ελαιοπυρήνες

Η παραλαβή του πυρηνελαίου από τους ελαιοπυρήνες γίνεται στα σπορελαιοουργεία με εκχύλιση της πυρηνόμαζας με ελαφρούς οργανικούς διαλύτες π.χ. βενζίνη, κ.ά.. Το εκχύλισμα με το εκχυλισμένο πυρηνέλαιο αποστάζεται, συνήθως υπό κενό και παραλαμβάνεται το ακατέργαστο πυρηνέλαιο. Οι αποσταγμένοι διαλύτες συμπυκνώνονται και επαναχρησιμοποιούνται.



Σχήμα 15.4.: Παραλαβή του πυρηνελαίου με εκχύλιση των ελαιοπυρήνων

Το ακατέργαστο πυρηνέλαιο υποβάλλεται στη συνέχεια σε εξευγενισμό ενώ το πυρηνόξυλο που απομένει από την εκχύλιση της πυρηνόμαζας χρησιμοποιείται ως καύσιμη ύλη.

15.8. Εξευγενισμός του πυρηνελαίου (παραπομπές)

Ο εξευγενισμός του πυρηνελαίου γίνεται με παρόμοια διαδικασία με αυτή του εξευγενισμού των σπορελαίων, όπως περιγράφεται στην παρ. 15.4 και στο Σχήμα 15.2.

Η όλη διαδικασία του εξευγενισμού γίνεται σε αυτόνομες εγκαταστάσεις πυρηνελαιουργείου οι οποίες πρέπει να χρησιμοποιούνται αποκλειστικά για τον σκοπό αυτό. Η χρήση των εγκαταστάσεων για εξευγενισμό ελαιολάδου δεν επιτρέπεται σύμφωνα με την νομοθεσία.

ΤΑ ΣΠΟΡΕΛΑΙΑ ΚΑΙ Η ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥΣ

15.9. Είδη και κατηγορίες σπορελαίων

Σπορέλαια, ονομάζονται, υπό την ευρεία έννοια, τα έλαια τα οποία λαμβάνονται με έκθλιψη ή με εκχύλιση των ελαιούχων καρπών και σπερμάτων διαφόρων φυτών, και τα οποία διατίθενται στην κατανάλωση μετά από ακατάλληλη επεξεργασία, εξευγενισμό κλπ.

Τα σπορέλαια διατίθενται στο εμπόριο με υποχρεωτική την ονομασία προέλευσής τους και τον εξευγενισμό τους π.χ. “εξευγενισμένο αραβοσιτέλαιο”, “εξευγενισμένο βαμβακέλαιο”, κλπ.

Τα σπορέλαια που διατίθενται ως εδωδιμα είναι συνήθως τα παρακάτω:

- (1) Βαμβακέλαιο: είναι το έλαιο που λαμβάνεται (15-20%), με πίεση εν θερμώ (105°C), από τα σπέρματα των διαφόρων ειδών της βαμβακέας, *Cossyrium Sp*.
- (2) Αραβοσιτέλαιο: είναι το έλαιο που λαμβάνεται (40-50%), με πίεση ή εκχύλιση, από τα φύτρα του αραβόσιπου, *Zea mais*. Ανάλογα έλαια λαμβάνονται και από τα φύτρα άλλων δημητριακών.
- (3) Σογιέλαιο: είναι το έλαιο (17-18%), με έκθλιψη ή εκχύλιση από τα σπέρματα της σόγιας, *Soya Hysp*. Οι πλακούντες της έκθλιψης περιέχουν 40% πρωτεΐνες και 40% σάκχαρα και ως άλευρο διατίθενται στην κατανάλωση.
- (4) Σησαμέλαιο: είναι το έλαιο που λαμβάνεται (47-56%), με ψυχρή και θερμή πίεση από τους καρπούς των διαφόρων ποικιλιών του σησάμου, *Sesatum orientale*. Χρησιμοποιείται για την παρασκευή ταχινιού και χαλβά.
- (5) Ηλιανθέλαιο ή ηλιέλαιο: είναι το έλαιο που λαμβάνεται (30-40%), με ψυχρή πίεση, από τα σπέρματα του ηλιάνθου, *Helianthum annum*.
- (6) Καπνέλαιο: είναι το έλαιο που λαμβάνεται από τα σπέρματα της νικοτινιανής (του καπνόδενδρου), *Nicotiana tabacum*.
- (7) Λινέλαιο: είναι το έλαιο που λαμβάνεται (30-40%), με ψυχρή και θερμή πίεση, από τα σπέρματα του λινού, *Linumus itatissimum*.

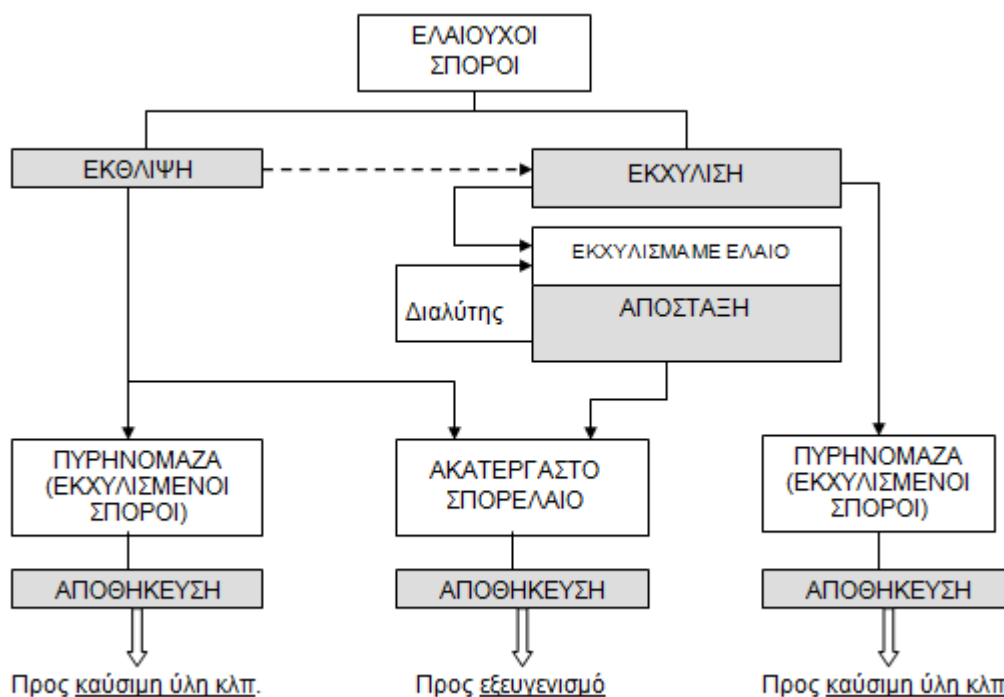
- (8) Αραχιδέλαιο: είναι το έλαιο (φυσικέλαιο) που λαμβάνεται (37-40%), με διπλή πίεση και εκχύλιση των πλακούντων από τα σπρματα της αραχίδας (τα αράπικα φυσίκια), *Arachis hypogea*.
- (9) Μηκωνέλαιο: είναι το έλαιο που λαμβάνεται (50-60%), με ψυχρή και θερμή πίεση ή εκχύλιση από τα σπέρματα της μήκωνος, *Paraver somniferum*.

15.10. Παραλαβή των σπορελαίων από τους ελαιούχους σπόρους

Η παραλαβή των σπορέλαιων γίνεται στα σπορελαιουργεία με εκχύλιση των αντίστοιχων σπόρων ή καρπών.

Τα διάφορα στάδια της παραλαβής φαίνονται στο Σχήμα 15.5, και είναι συνοπτικά τα εξής:

- (1) ελαφρά πίεση ή ελαφρά άλεση (περιπτωσιακά), ή/και
- (2) εκχύλιση με οργανικό διαλύτη
- (3) παραλαβή και αποθήκευση των ακατέργαστων σπορέλαιων
- (4) παραλαβή και αποθήκευση των υπολειμμάτων της εκχύλισης (απελαιωμένοι σπόροι και καρποί, φλοιοί κλπ).



Σχήμα 15.5: Διάγραμμα παραλαβής των σπορέλαιων από τους ελαιούχους καρπούς και σπόρους.

15.11. Εξευγενισμός των σποραλαίων (παραπομπές)

Ο εξευγενισμός των σπορελαίων γίνεται με παρόμοια διαδικασία με αυτή του εξευγενισμού των ελαιολάδων, όπως περιγράφεται στην παρ. 15.4 και στο Σχήμα 15.4.

Η όλη διαδικασία του εξευγενισμού γίνεται σε αυτόνομες εγκαταστάσεις σπορελαιουργείου οι οποίες πρέπει να χρησιμοποιούνται αποκλειστικά για τον

σκοπό αυτό. Η χρήση των εγκαταστάσεων για εξευγενισμό ελαιολάδου δεν επιτρέπεται σύμφωνα με την νομοθεσία.

ΤΑ ΦΥΤΙΚΑ ΛΙΠΗ ΚΑΙ Η ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥΣ

15.12. Ορισμοί και διακρίσεις των φυτικών λιπών

Ως **ενιαία φυτικά λίπη** χαρακτηρίζονται τα εδώδιμα φυτικά λίπη τα οποία διατίθενται στην κατανάλωση μετά από τις αγορανομικά προβλεπόμενες επεξεργασίες, όπως αυτές της παρ. 14.7. εκτός της υδρογόνωσης.

Ως **ενιαία υδρογονωμένα φυτικά λίπη** χαρακτηρίζονται τα ενιαία τα οποία έχουν υποβληθεί και σε υδρογόνωση.

Και οι δύο κατηγορίες πρέπει να διατίθενται στην κατανάλωση με σαφείς ενδείξεις της προέλευσής τους π.χ. “κοκόλιπος” κλπ, και να έχουν οξύτητα μέχρι 2% και Σ.Τ. μέχρι 40°C ενώ για όσα προορίζονται ως πρώτη ύλη για παρασκευή μαργαρίνης πρέπει να έχουν Σ.Τ. μέχρι 44°C.

15.13. Είδη φυτικών λιπών και παραλαβές τους από τους φυτικούς καρπούς

Τα κυριότερα φυτικά λίπη είναι τα ακόλουθα:

- (1) **Κοκκόλιπος** ή κοκκέλαιο ή βούτυρο του κόκκου ή λίπος του κόκκου το οποίο λαμβάνεται (55-60%) με έκθλιψη σε 70-80°C, από το αποξηραμένο πυρηνικό σάρκωμα (το Korrah) του καρπού του κοκκοφοίνικα (*Cocus nucifera* και *Cocus butyraea*). Χρησιμοποιείται κυρίως ως πρώτη ύλη για την παρασκευή μαργαρίνης.
- (2) **Φοινικόλιπος** ή φοινικέλαιο ή φοινικοβούτυρο, το οποίο λαμβάνεται (60-65%) από το καρπικό σάρκωμα του ελαιοφοίνικα (*Elaeis guinensis*). Χρησιμοποιείται από τους ιθαγενείς ως εδώδιμο και στην Ευρώπη στη σαπυνοποιία.
- (3) **Φοινικοπυρηνόλιπος** ή φοινικοπυρηνέλαιο, το οποίο λαμβάνεται (~50%), με έκθλιψη στους 90°C ή εκχύλιση, από τους καρπικούς πυρήνες του ελαιοφοίνικα (*Elaeis guinensis* και *Elaeis melanococa*). Χρησιμοποιείται κυρίως στη σαπυνοβιομηχανία.
- (4) **Κακαόλιπος** ή βούτυρο κακάο, το οποίο λαμβάνεται (~55%) από τα σπέρματα του κακάο (*Theobroma cacao*) ως παραπροϊόν της βιομηχανίας του κακάο και της σοκολάτας. Τα σπέρματα υποβάλλονται σε καθαρισμό, φρύξη, άλεση προς παραλαβή της σκόνης του κακάο και από το υπόλειμμα παραλαμβάνεται το λίπος με έκθλιψη υπό πίεση.

Το κακαόλιπος έχει τη μεγαλύτερη εμπορική αξία από τα άλλα φυτικά λίπη γι' αυτό νοθεύεται συνήθως με κοκόλιπος. Διακρίνεται από το κοκόλιπος και το φοινικοπυρηνόλιπος γιατί είναι αδιάλυτο σε αλκοόλη 90° και διαλυτό σε πενταπλάσια ποσότητα απόλυτης αλκοόλης, υπό βρασμό.

Η παραλαβή του λίπους γίνεται συνήθως με πίεση των καρπών και σπερμάτων με ειδικές πρέσες πίεσης.

15.14. Ερωτήσεις επί του 15ου Κεφαλαίου

1. Πως ορίζονται (1) το παρθένο ελαιόλαδο; (2) το “γνήσιο” ελαιόλαδο; (3) το βιομηχανικό ελαιόλαδο; (4) το βιομηχανοποιήσιμο ελαιόλαδο;
2. Ποιες είναι οι ποιότητες του παρθένου ελαιολάδου σύμφωνα με τις διατάξεις της Ε.Ε.;
3. Πως διαπιστώνεται η νόθευση του παρθένου ελαιόλαδου με πυρηνέλαιο; Πως με ηλιέλαιο; Πως με φοινικέλαιο;
4. Πως διαπιστώνεται η νόθευση του “γνήσιου” ελαιόλαδου με πυρηνέλαιο; Πως με σογέλαιο; Πως με φοινικέλαιο;
5. Πως παραλαμβάνεται το ελαιόλαδο στα ελαιουργεία;
6. Πως γίνεται η αποκομμίωση του παρθένου ελαιόλαδου; Σε τι συνίσταται;
7. Να σχεδιασθεί ένα διάγραμμα ροής εξευγενισμού του παρθένου ελαιολάδου.
8. Να σχεδιασθεί μια βιομηχανική εγκατάσταση φυσικού εξευγενισμού του παρθένου ελαιολάδου.
9. Να δωθούν οι ορισμοί και οι κατηγορίες των πυρηνελαίων.
10. Να σχεδιασθεί το διάγραμμα ροής παραλαβής του πυρηνελαίου από τους ελαιπυρήνες.
11. Να δωθούν οι ορισμοί και οι μέθοδοι παραλαβής των σπορελαίων: (1) ηλιελαίου, (2) σογιελαίου, (3) βαμβακελαίου, (4) αραβοσιτελαίου.
12. Να δωθούν οι ορισμοί και οι μέθοδοι παραλαβής των φυτικών λιπών: (1) κοκκόλιπος, (2) φοινικόλιπος, (3) φοινικοπυρηνόλιπος, (4) κακάολιπος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 16°

ΖΩΙΚΑ ΛΙΠΗ ΚΑΙ ΕΛΑΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΗΤΑ ΛΙΠΗ

ΤΑ ΖΩΙΚΑ ΕΛΑΙΑ ΚΑΙ Η ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥΣ

16.1. Διακρίσεις και σύσταση των ζωικών ελαίων

Ως **ζωικά έλαια** χαρακτηρίζονται τα έλαια που λαμβάνονται με τήξη του λιπώδους ιστού διαφόρων χερσαίων ή θαλάσσιων ζώων και τα οποία μπορούν να υποβληθούν σε επιτρεπόμενες αγορανομικά επεξεργασίες εξευγενισμού, όπως αυτές της παρ. 14.7. (στάδια 3-8).

Τα κυριότερα ζωικά έλαια είναι τα **ιχθυέλαια** τα οποία διακρίνονται σε κητέλαια και ηπατέλαια και σε ιχθυέλαια ψαριών αλιείας.

Τα **κητέλαια** παραλαμβάνονται από τον λιπώδη ιστό μεγάλων θαλασσινών ζώων, όπως είναι οι φάλαινες, φώκιες, δελφίνια, κ.ά. ενώ τα **ηπατέλαια** παραλαμβάνονται από λίπος που είναι αποταμιευμένο στο ήπαρ ορισμένων ειδών της οικογένειας του γάδου ή το γνωστό ως μουρουνέλαιο.

Η **ελαιομαργαρίνη** είναι το έλαιο που λαμβάνεται από την τήξη του λιπώδους ιστού βοοειδών και προβάτων και θα εξετασθεί μαζί με τα ζωικά λίπη.

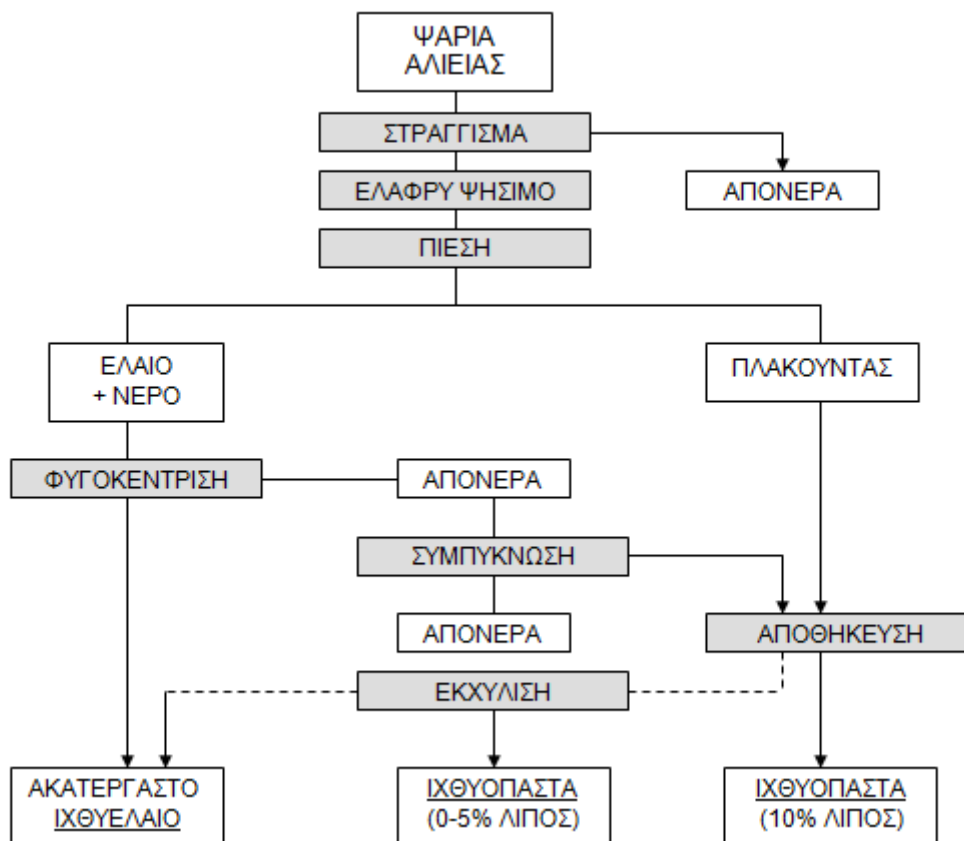
Τα ηπατέλαια περιέχουν μεγάλα ποσά βιταμινών (Α και D) και διατίθενται ως έχουν στην κατανάλωση και για φαρμακευτικούς σκοπούς υπό τη μορφή γαλακτωμάτων. Τα κητέλαια εκτός από τα 5 βασικά οξέα των τριγλυκεριδίων των φυτικών ελαίων (παρ.14.5.) περιέχουν μεταξύ άλλων και βεχενικό οξύ (ερουκικό οξύ), C(22:0) και το δύσοσμο κλουπαδονικό οξύ, C(18:8), του οποίου η δυσσομία εξαφανίζεται με μετατροπή του σε στεατικό, C(18:0), με πλήρη υδρογόνωση. Σε πολλά ιχθυέλαια τα μη-σαπωνοποιήσιμα συστατικά βρίσκονται σε πολύ υψηλό ποσοστό, ίδιο περίπου με των σαπωνοποιήσιμων, με κυριότερο εκπρόσωπο το σκουαλένιο. Τα ιχθυέλαια περιέχουν επίσης και μικρά ποσά, βρώμιου, ιωδίου, χλωρίου, θείου και φωσφόρου προερχόμενα από το θαλασσινό νερό.

Τα κητέλαια επιτρέπεται να διατίθενται στο εμπόριο μόνο ως εξευγενισμένα και υδρογονωμένα, για την παρασκευή μαργαρίνης και μαγειρικών λιπών.

16.2. Παραλαβή των ιχθυελαίων από τα ψάρια αλιείας

Σε μερικές χώρες (π.χ. Περου) αλιεύοντα κάθε χρόνο πολύ μεγάλες ποσότητες ψαριών (π.χ. το είδος Anchovy, με σημαντική περιεκτικότητα σε λίπος) οι οποίες υπερκαλύπτουν την κατανάλωση. Η περίσσεια των ψαριών αυτών υποβάλλεται σε κατεργασία προς παραλαβή του λίπους των. Η παραλαβή του λίπους γίνεται με πίεση μετά από ελαφρύ ψήσιμο (cooking) των ψαριών για αποστείρωση και για κροκίδωση των πρωτεϊνών. Το ψήσιμο γίνεται σε αυτόκαυστα στους 40-45°C επί 20-30min, και η πίεση γίνεται με ειδικές πρέσες παρόμοιες με αυτές που χρησιμοποιούνται για την παραλαβή των φυτικών λιπών.

Το σχεδιάγραμμα παραλαβής των ιχθυελαίων αποδίδεται στο Σχήμα 16.1.



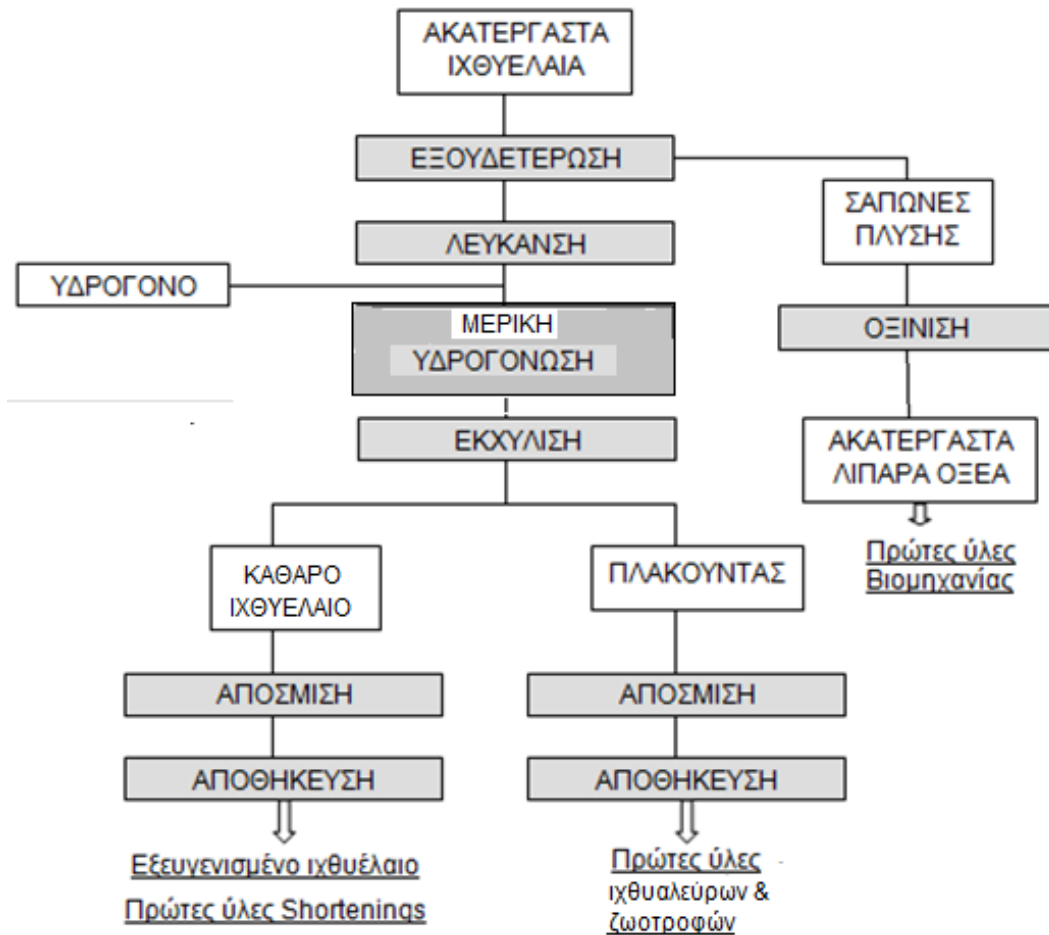
Σχήμα 16.1: Διάγραμμα παραλαβής των ιχθυελαίων από ψάρια αλιείας. Τα κητέλαια παραλαμβάνονται με κατεργασία του λίπους ανάλογη των ζωικών λιπών (βλ. Σχήμα 16.5).

16.3. Εξευγενισμός των ιχθυελαίων

Στα στάδια επεξεργασίας ενός ιχθυελαίου δίνονται στο Σχήμα 16.2.

Ο εξευγενισμός των ιχθυελαίων γίνεται με παρόμοια διαδικασία με αυτή του εξευγενισμού των φυτικών ελαίων. Οι διαφορές στις δύο μεθόδους είναι ότι μετά την εξουδετέρωση και κατά περίπτωση τη λεύκανση ακολουθεί μερική υδρογόνωση για να μετατραπούν τα πόλυ-πολυακόρεστα λιπαρά οξέα σε μερικώς πολυακόρεστα. Με τον τρόπο αυτό μειώνονται οι δυσάρεστες οσμές και στη συνέχεια με εκχύλιση παραλαμβάνονται τα ιχθυέλαια καθαρισμένα από τυχόν προσμίξεις με ζωικούς ιστούς κ.λπ.. Τα καθαρά ιχθυέλαια υποβάλλονται σε απόσμιση, συνήθως με υπέρθερμο ατμό. Η ίδια απόσμιση εφαρμόζεται και για τον πλακούντα, ο οποίος είναι τα συμπυκνωμένα υπολείμματα ζωικών ινών και οστών. Το εξευγενισμένο ιχθυέλαιο χρησιμοποιείται συνήθως για τη παρασκευή μαγειρικών λιπών, “σόρτενιν” κ.ά., ενώ ο πλακούντας χρησιμοποιείται στη παρασκευή ιχθυοτροφών και ζωοτροφών.

Τα ακατέργαστα λιπαρά οξέα που προκύπτουν από την εξουδετέρωση και τη οξίνιση των σαπώνων πλύσεως χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες στην σαπυνοβιομηχανία και σε άλλες βιομηχανίες



Σχήμα 16.2: Διάγραμμα εξευγενισμού ακατέργαστων ιχθυελαίων

ΤΑ ΖΩΙΚΑ ΛΙΠΗ ΚΑΙ Η ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥΣ

16.4. Διακρίσεις και σύσταση των ζωικών λιπών

Ως **ενιαία ζωικά λίπη** χαρακτηρίζονται τα εδώδιμα ζωικά λίπη τα οποία διατίθενται στην κατανάλωση μετά από τις αγορανομικά προβλεπόμενες επεξεργασίες, όπως αυτές της παρ. 14.7 εκτός της υδρογόνωσης.

Ως **ενιαία υδρογονωμένα ζωικά λίπη** χαρακτηρίζονται τα ενιαία τα οποία έχουν υποστεί και υδρογόνωση.

Οι δύο ανωτέρω κατηγορίες πρέπει να διατίθενται στην κατανάλωση με σαφείς ενδείξεις της προέλευσής τους π.χ. “λίπος βοός”, κ.λπ. και να έχουν οξύτητα, τα μεν ενιαία μέχρι 5%, τα δε ενιαία υδρογονωμένα μέχρι 2%. Επίσης και οι δύο κατηγορίες πρέπει να έχουν Σ.Τ. μέχρι 40°C ενώ για όσα προορίζονται ως πρώτη ύλη για παρασκευή μαργαρίνης πρέπει να έχουν Σ.Τ. μέχρι 44°C.

Τα κυριότερα ζωικά λίπη είναι το χοίρειο, το βόειο και το πρόβειο.

Το **χοίρειο λίπος** είναι το λίπος που λαμβάνεται με τήξη και κατεργασία των λιπωδών ιστών του χοίρου οι οποίοι είτε βρίσκονται υπό το δέρμα του ζώου είτε περιβάλλουν τα εσωτερικά όργανα.

Ως **λαρδί** συνήθως χαρακτηρίζεται η λιπώδης στοιβάδα που βρίσκεται κάτω από το δέρμα του χοίρου και το λίπος που παραλαμβάνεται από αυτήν είναι περισσότερο ελαιώδες από αυτών των εσωτερικών οργάνων. Το χοίρειο λίπος είναι το ποιοτικά ανώτερο από όλα τα ζωικά λίπη.

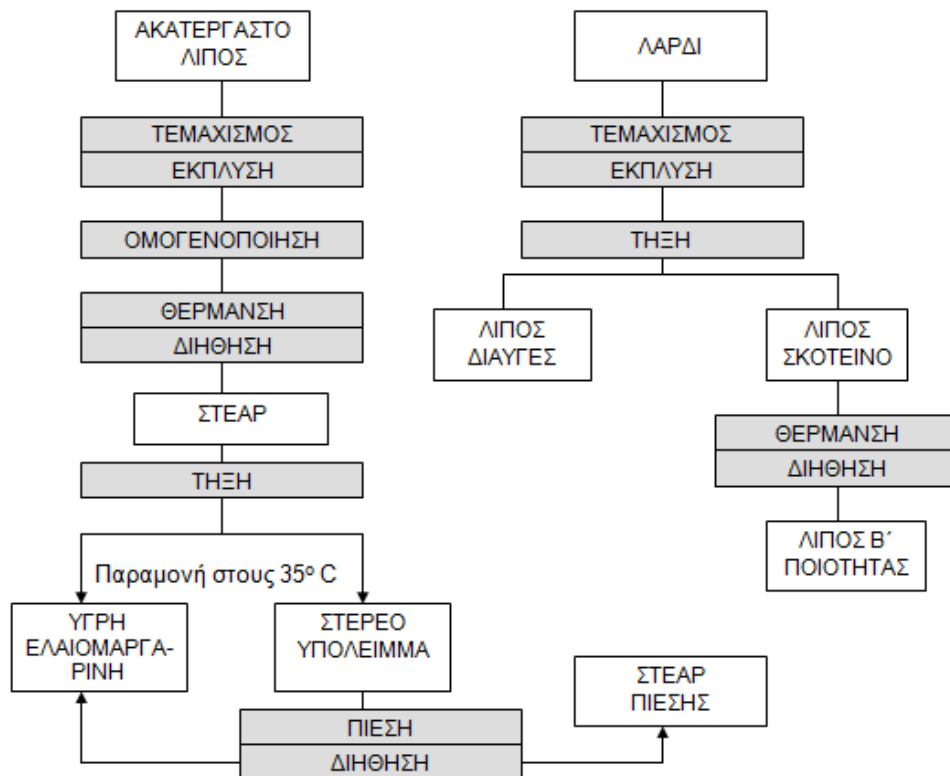
Ως **στέαρ** χαρακτηρίζεται το λίπος που παραλαμβάνεται από τους εσωτερικούς λιπαρούς ιστούς του βοός και του προβάτου και ανάλογα χαρακτηρίζεται ως βόειο στέαρ ή λίπος και ως πρόβειο στέαρ ή λίπος. Χρησιμοποιείται ως εδώδιμο ή για την παρασκευή μαγειρικών λιπών κ.ά..

Η **ελαιομαργαρίνη** είναι το υγρό προϊόν της τήξης του βόειου ή πρόβειου στέατος ενώ το στερεό προϊόν που απομένει δίνει μετά από πίεση και διήθηση το **στέαρ πίεσης**. Η ελαιομαργαρίνη χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παρασκευή ενώ το στέαρ πίεσης για την παρασκευή μαγειρικών λιπών ή στην σαπωνοποιία και στην κηροποιία.

Ως **ακατέργαστη πρώτη ύλη ζωικών λιπών** χαρακτηρίζονται τα ζωικά λίπη τα οποία δεν έχουν υποστεί απομαργαρίνωση και δεν ισχύουν γι' αυτό οι περιορισμοί των ορίων του Σ.Τ.. Η επεξεργασία τους επιτρέπεται να γίνεται μόνο σε ιδιαίτερους χώρους και δεν επιτρέπεται η φύλαξη και η επεξεργασία τους μέσα στους χώρους που παρασκευάζονται τα μαγειρικά λίπη.

16.5. Παραλαβή και κατεργασία των ζωικών λιπών

Τα ζωικά λίπη παραλαμβάνονται, μετά την εκδορά και την αφαίρεση του λίπους του ζώου, με πλύση, τεμαχισμό, τήξη, διήθηση και καθαρισμό και τέλος ψύξη του προϊόντος σε θ° δωματίου, όπως παριστάνονται διαγραμματικά στο Σχήμα 16.3.



Σχήμα 16.3: Διαγράμματα κατεργασίας ζωικών λιπών

16.6. Κατεργασία των ζωικών οστών

Τα “νωπά” οστά από τα σφαγεία των ζώων περιέχουν εκτός από νερό (10-15%) και λίπος (7-10%) και φωσφορικά άλατα (80-85%), τα οποία είναι βιομηχανικά εκμεταλλεύσιμα. Τα προϊόντα που λαμβάνονται μετά από διάφορες κατεργασίες των οστών είναι:

- (1) οστεόλιπος ή “γράσο” οστών
- (2) ζελατίνα (και από αυτήν παλιότερα οι ζωικές κόλλες)
- (3) φωσφορικά άλατα
- (4) ενεργός (ή ενεργοποιημένος) ζωικός άνθρακας

Η παραλαβή του οστεολίπους γίνεται με επαναλαμβανόμενη εκχύλιση των οστών, που έχουν θρυμματιστεί προηγουμένως σε μικρά τεμαχίδια 0-5-2cm, σε βιομηχανικούς εκχυλιστήρες – αποστακτήρες παρόμοιους σε λειτουργία με την εργαστηριακή συσκευή Soxhlet, επί 4 ώρες περίπου. Στη συνέχεια το μίγμα λίπους – διαλύτη αποστάζεται και διαχωρίζεται το οστεόλιπος. Η οστεόπαστα που παραμένει υποβάλλεται σε αυτόκαυστο σε θέρμανση υπό πίεση και έτσι διαχωρίζεται η ζελατίνα των οστών. Από τη δεύτερη αποζελατινωμένη οστεόπαστα που παραμένει παραλαμβάνονται με διαλυτοποίησή της τα φωσφορικά άλατα.

Το οστεόλιπος χρησιμοποιείται στη σαπωνοβιομηχανία κ.ά. και η ζελατίνα στη βιομηχανία καλλυντικών, τροφίμων κ.ά.

ΤΑ ΤΕΧΝΗΤΑ ΛΙΠΗ ΚΑΙ Η ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥΣ

16.7. Διακρίσεις και σύσταση των τεχνητών λιπών

Ως τεχνητά λίπη χαρακτηρίζονται τα λίπη τα οποία δεν παραλαμβάνονται απ’ ευθείας από φυσικές πηγές, τα φυτά και τα ζώα, αλλά η σύνθεσή τους είναι τεχνητό μίγμα το οποίο έχει προέλθει από κατεργασμένες ή και τροποποιημένες (π.χ. υδρογονωμένες) λιπαρές πρώτες ύλες οι οποίες όμως έχουν συνήθως φυτική προέλευση αλλά και μικτή φυτική και ζωική προέλευση. Τα κυριότερα τεχνητά λίπη είναι οι μαργαρίνες και τα μαγειρικά λίπη.

16.7.1. Ορισμοί, σύσταση και είδη μαργαρινών

Μαργαρίνη ή τεχνητό βούτυρο είναι το προϊόν το οποίο παρασκευάζεται με ανάμιξη και κατεργασία εδωδιμων λιπών γενικά, φυτικών ή υδρογονωμένων, επεξεργασμένα (ραφινέ) έλαια και γάλατος ή νερού και επιτρεπομένων αγορανομικώς προσθετών, κατά τρόπο που το τελικό προϊόν να έχει την χαρακτηριστική όψη και υφή του νωπού βουτύρου.

Η αγορανομικώς επιτρεπόμενη σύσταση και πρόσθετα της μαργαρίνης είναι τα ακόλουθα:

- (1) Λιπαρές ύλες τουλάχιστον 80%
- (2) Υγρασία μέχρι 20% (συνήθως 16-18%)
- (3) Σ.Τ. μέχρι 40°C και για τη **μαργαρίνη ζαχαροπλαστικής** μέχρι 44°C

- (4) Οξύτητα ως έχει μέχρι 5 βαθμούς οξύτητας και επί λιπαρής ύλης μέχρι 2 βαθμούς
- (5) Χλωριούχα, ως NaCl μέχρι 0.2% και για την **αλατισμένη μαργαρίνη** μέχρι 2%. Το NaCl δρα και μικροβιοστατικά
- (6) Φυτικά αρωματικά ή βούτυρο μέχρι 5% και φυσικές χρωστικές (π.χ. καροτίνη)
- (7) Αντιοξειδωτικό BHT μέχρι 0.1%
- (8) Συντηρητικό σορβικό κάλιο μέχρι 0.1%
- (9) Γαλακτωματοποιητές MG και DG λιπαρών οξέων, λεκιθίνες κ.ά.
- (10) Προϊόντων γαλακτικής ζύμωσης, εγκεκριμένων
- (11) Βιταμίνες, Α, Δ, κ.ά.

Οι μαργαρίνες ανάλογα με την προέλευση της λιπαρής πρώτης ύλης, φυτικής ή ζωικής, διακρίνονται σε “φυτικές” και “ζωικές” ή σε μίγματα φυτικών και ζωικών, οι οποίες επισημαίνονται στη συσκευασία, η οποία επίσης δεν πρέπει να περιέχει παραπλανητικούς όρους που να υπενθυμίζουν το βούτυρο.

16.7.2. Ορισμοί, σύσταση και είδη μαγειρικών λιπών

Ως **μαγειρικό λίπος** χαρακτηρίζονται γενικά τα μίγματα φυσικών ή υδρογονωμένων λιπών με έλαια επεξεργασμένα (ραφινέ), ή όχι. Η οξύτητα επί της λιπαρής ύλης πρέπει να είναι μέχρι 5 βαθμοί οξύτητας.

Ως **τυποποιημένο μαγειρικό λίπος** φέρεται στο εμπόριο το μαγειρικό λίπος το οποίο περιέχει και 5% βούτυρο.

Ανάλογα με την πρώτη ύλη που θα χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή ενός μαγειρικού λίπους αυτό χαρακτηρίζεται ως φυτικό ή ως ζωικό ή ως μίγμα φυτικού και ζωικού εάν προέρχεται από φυτικά ή ζωικά λίπη ή από μίγματά τους αντίστοιχα.

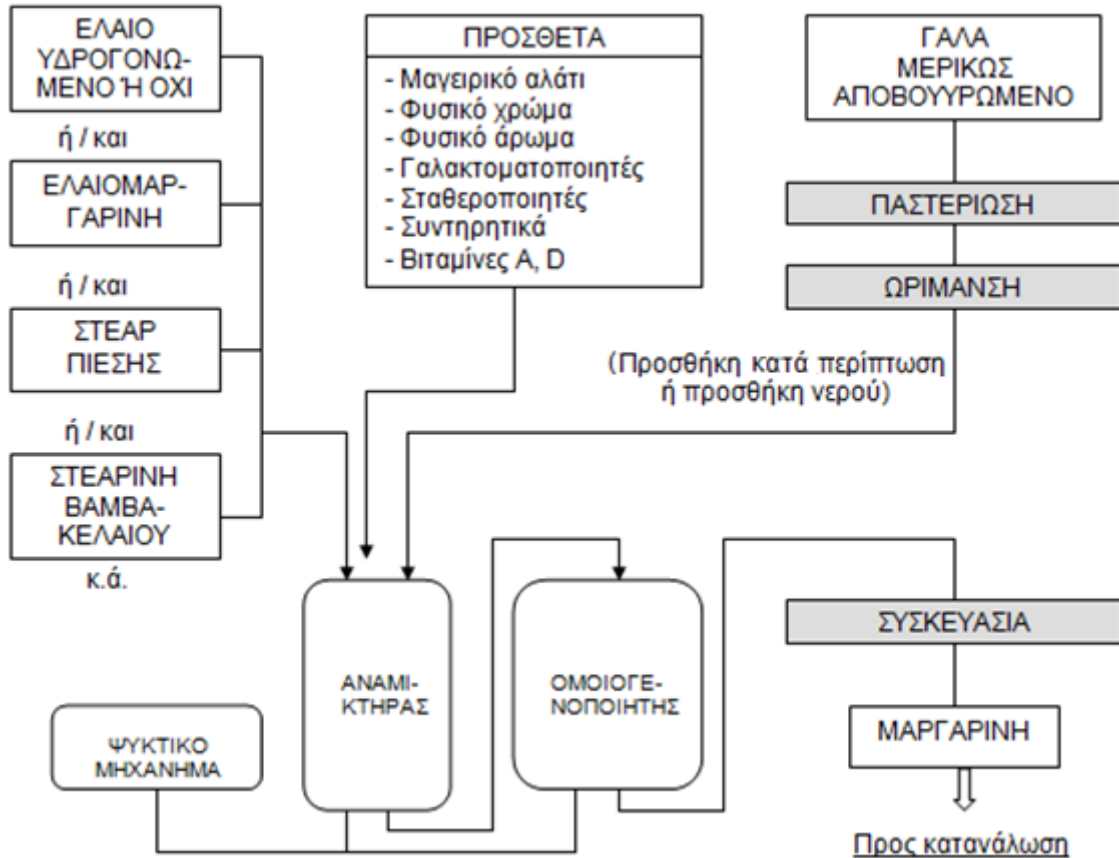
Τα μαγειρικά λίπη κατά την παρασκευή τους ομογενοποιούνται και με ανατάραξη αποκτούν αφρώδη και αλοιφώδη ευχάριστη εμφάνιση.

Στη συσκευασία πρέπει να αναγράφονται ευκρινώς η προέλευση του μαγειρικού λίπους και να μην περιέχονται παραπλανητικές επισημάνσεις που να το συνδέουν με το βούτυρο.

Ως **“σόρτενιν” Shortenings**, χαρακτηρίζονται μερικά υδρογονωμένα λιπαρά προϊόντα, κυρίως κορεσμένα TG, τα οποία χρησιμοποιούνται ως φθινό υλικό, υποκατάστατο των λιπών και ελαίων, κυρίως στη ζαχαροπλαστική αλλά και για μαγείρεμα, τηγάνισμα κλπ για οικιακή και βιομηχανική χρήση.

16.8. Η παρασκευή της μαργαρίνης

Η μαργαρίνη παρασκευάζεται σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, συνήθως των ελαιουργείων, με πορεία η οποία είναι παρόμοια για κάθε εταιρεία αλλά με παραλλαγές βιομηχανικού απορρήτου οι οποίες και χαρακτηρίζουν τα ιδιαίτερα ποιοτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος.



Σχήμα 16.4: Διάγραμμα βιομηχανικής παρασκευής μαργαρίνης

Η διαδικασία της βιομηχανικής παραγωγής της μαργαρίνης αποδίδεται διαγραμματικά στο Σχήμα 16.4.

Η λιπαρή πρώτη ύλη αναμιγνύεται με τα πρόσθετα σε αναμικτήρα όπου οι γαλακτοματοποιητές αναμιγνύουν τα λιπαρά με το νερό ή/και το γάλα υπό παρασκευή γαλακτώματος λιπαρών/νερού **Λ/Υ** το οποίο στη συνέχεια ομογενοποιείται με φυγοκέντρωση σε ομογενοποιητή. Με την ομογενοποίηση τα λιποσφαίρια κατανέμονται σε μικρότερα συσσωματώματα και έτσι δεν αποχωρίζονται από το γάλα και το νερό και συγκροτούνται μαζί σε ενιαίο σώμα.

Ο ομογενοποιητής και αναμικτήρας λειτουργούν υπό ψύξη στους 5°C περίπου με τη βοήθεια ψυκτικών εγκαταστάσεων για να αποφευχθεί ο διαχωρισμός της φάσης των λιπαρών από τη φάση του νερού/γάλατος.

Εκτός από την κανονική μαργαρίνη που περιέχει λιπαρά σε νερό στην αναλογία 80/20 παρασκευάζονται οι “ελαφριές” (**light**) μαργαρίνες σε αντίστοιχες αναλογίες 60/40 ή 40/60 με τη βοήθεια κατάλληλου είδους και ποσότητας γαλακτοματοποιητών. Επίσης ανάλογα με τη θερμοκρασία ψύξης του ομογενοποιητή λαμβάνονται και οι “μαλακές” (soft) μαργαρίνες για επιτραπέζια χρήση και οι “σκληρές” μαργαρίνες που χρησιμοποιούνται στη μαγειρική.

Η προσθήκη αρώματος βουτύρου ή βουτύρου, βιταμινών και φυσικών χρωστικών π.χ. καροτενίων, καθιστά τη μαργαρίνη ένα επιτυχές και φθινό υποκατάστατο του βουτύρου.

16.9. Ερωτήσεις επί του 16ου Κεφαλαίου

1. Να δωθούν οι ορισμοί: (1) ζωικό έλαιο, (2) ιχθυέλαιο, (3) ηπατέλαιο, (4) κητέλαιο.
2. Να σχεδιασθεί το διάγραμμα ροής της παραλαβής του ακατέργαστου ιχθυελαίου από τα ψάρια αλιείας.
3. Να περιγραφεί η διαδικασία εξευγενισμού των ακατέργαστων ιχθυελαίων.
4. Να σχεδιασθεί το διάγραμμα ροής της παραλαβής της ελαιομαργαρίνης και του στέατος πίεσης από το ακατέργαστο λίπος.
5. Να περιγραφεί η διαδικασία παραλαβής του διαυγούς λίπους και του λίπους Β' ποιότητας από το λαρδί.
6. Να δωθεί ο ορισμός της μαργαρίνης και τα επιτρεπόμενα πρόσθετα.
7. Να σχεδιασθεί το διάγραμμα ροής της παρασκευής της μαργαρίνης.
8. Σε τι συνιστάται η επεξεργασία των ζωικών οστών; Ποια είναι τα προϊόντα που λαμβάνονται από την επεξεργασία τους;
9. Να σχεδιασθεί ένα διάγραμμα κατεργασίας των ζωικών οστών.
10. Να δωθούν οι ορισμοί: (1) μαγειρικό λίπος, (2) τυποποιημένο μαγειρικό λίπος, (3) λιπαρή ύλη "σόρτενιν", (4) "ελαφριά" μαργαρίνη.
11. Γιατί χρησιμοποιείται αποβουτυρωμένο γάλα στην παρασκευή της μαργαρίνης; Ποια είναι η χρήση της μαργαρίνης;

ΜΕΡΟΣ Δ΄ ΓΑΛΑ ΚΑΙ ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΚΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 17ο ΤΟ ΓΑΛΑ

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΓΑΛΑΤΟΣ

17.1. Ορισμοί και κατηγορίες γάλατος

Γάλα είναι το απαλλαγμένο πρωτογάλατος προϊόν του πλήρους και χωρίς διακοπής αρμέγματος υγιούς γαλακτοφόρου ζώου, το οποίο διαβιώνει και διατρέφεται υπό υγιεινούς όρους και το οποίο δεν βρίσκεται σε κατάσταση υπερκόπωσης.

Με τον όρο “γάλα” απλώς, δηλ. χωρίς τη συνοδεία επιθετικού προσδιορισμού νοείται αποκλειστικά το γάλα το οποίο:

- προέρχεται από αγελάδες
- είναι νωπό
- είναι πλήρες
- δεν είναι αφυδατωμένο ή συμπυκνωμένο
- δεν περιέχει πρόσθετες ουσίες (π.χ. ζάχαρη, βιταμίνες, κ.ά.).

Τα αναλυτικά χαρακτηριστικά του γάλατος σύμφωνα με τις αγορανομικές διατάξεις είναι τα εξής:

- (1) Λιπαρά (βούτυρο) = 3,5%, τουλάχιστον
- (2) Πυκνότητα στους 15° C = 1.030g/mL
- (3) Στερεό Υπόλειμμα Άνευ Λίπους (Σ.Υ.Α.Λ.) = 8.46%, τουλάχιστον

Πρωτόγαλα ή **πύαρ** είναι το γάλα που παρέχει το γαλακτοφόρο ζώο αμέσως μετά τον τοκετό και για σύντομη χρονική περίοδο. Το γάλα αυτό έχει ανώμαλη σύσταση με βλεννώδη σύσταση και χαρακτηριστική οσμή και δεν επιτρέπεται να φέρεται στο εμπόριο ως βρώσιμο.

Νωπό γάλα χαρακτηρίζεται το γάλα το οποίο διατίθεται στην κατανάλωση χωρίς καμία άλλη επεξεργασία εκτός από τη διήθηση, την ψύξη και την ομοιογενοποίηση.

Παστεριωμένο γάλα είναι το γάλα που έχει υποβληθεί σε παστερίωση προς καταστροφή του μεγαλύτερου μέρους των παθογόνων μικροοργανισμών. Η παστερίωση συνιστάται στη θέρμανση του γάλατος σε υψηλή θερμοκρασία για σύντομο χρονικό διάστημα (73° C επί 15sec, ταχεία μέθοδος).

Αποστειρωμένο γάλα είναι το γάλα που έχει υποβληθεί σε αποστείρωση προς, κατά το δυνατόν, πλήρη καταστροφή των παθογόνων οργανισμών. Η

αποστείρωση γίνεται με θέρμανση του γάλατος σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 100° C για σύντομο χρονικό διάστημα (ταχεία μέθοδος, 135-150° C επί 2-10sec).

Ομογενοποιημένο γάλα είναι το γάλα το οποίο μετά από κατάλληλη κατεργασία σε συσκευή ομοιογενοποίησης δεν εμφανίζει αποκορύφωση κατά την παραμονή λόγω της κατάτμησης των λιποσφαιρίων του σε μέγεθος ενός χιλιοστού του αρχικού των 1-10μm.

Γάλα κατάψυξης είναι το γάλα που έχει γίνει διατηρήσιμο με ταχεία κατάψυξη και μετά διατηρείται στους 15° C.

Γάλα αποβουτυρωμένο χαρακτηρίζεται το προϊόν που απομένει μετά την πλήρη αφαίρεση του βουτύρου από το νωπό γάλα με μηχανική επεξεργασία και χωρίς καμία προσθήκη και το οποίο περιέχει λιπαρά μέχρι 0.2%.

Γάλα ημιαποβουτυρωμένο χαρακτηρίζεται το προϊόν που απομένει μετά τη μερική αφαίρεση του βουτύρου από το νωπό γάλα όπως προηγουμένως και το οποίο πρέπει να περιέχει λιπαρά 1.5-1.8%.

Γάλα μερικώς αποβουτυρωμένο είναι όπως το προηγούμενο αλλά με λιπαρά περισσότερα του 1.8%, σύσταση η οποία πρέπει να αναφέρεται στη συσκευασία π.χ. 2% ή 2.5% κλπ.

Γάλα εβαπορέ ή μερικώς συμπυκνωμένο ή γάλα αφυδατωμένο είναι το προϊόν που λαμβάνεται από το νωπό γάλα μετά από συμπύκνωση, δηλαδή αφαίρεση του νερού, μέχρι του μισού του αρχικού όγκου και το οποίο πρέπει να περιέχει % λιπαρά διπλάσια του αντίστοιχου νωπού γάλατος.

Γάλα συμπυκνωμένο χαρακτηρίζεται το προϊόν συμπύκνωσης του νωπού γάλατος μέχρι του ενός τρίτου του αρχικού όγκου και το οποίο πρέπει να περιέχει λιπαρά τουλάχιστον 8%.

Σκόνη γάλατος ή ξηρό γάλα είναι το προϊόν της μέχρι πλήρους συμπύκνωσης του νωπού γάλατος το οποίο πρέπει να περιέχει τουλάχιστον τα παρακάτω ποσοστά λιπαρών:

- (1) 26% για σκόνη ημιαποβουτυρωμένου
- (2) 14-17% για σκόνη ημιαποβουτυρωμένου
- (3) 1.5% για σκόνη αποβουτυρωμένου

Γάλα σακχαρούχο πρέπει να χαρακτηρίζεται το αφυδατωμένο ή συμπυκνωμένο ή ξηρό γάλα στο οποίο έχει προστεθεί καλαμοσάκχαρο ή δεξτρόζη ή αμφότερα.

17.1.1. Κλάσματα του γάλατος

Ορός του γάλατος χαρακτηρίζεται το διήθημα που απομένει μετά την αφαίρεση του λίπους και των καζεϊνικών πρωτεϊνών του γάλατος και περιέχει – 0.6% πρωτεΐνες οι οποίες συνίστανται από γαλακτογλοβουλίνες και γαλακτοαβουλίνες (80%) καθώς και από πρωτεόζες και πεπτόνες (20%).

Πλάσμα του γάλατος, χαρακτηρίζεται το διήθημα που απομένει μετά την πλήρη αποβουτύρωση του γάλατος, το οποίο περιέχει το σύνολο σχεδόν των πρωτεϊνών του γάλατος.

Μικρές ποσότητες λίπους βρίσκονται επίσης και στον ορό του γάλατος ενωμένες με τις πρωτεΐνες του ορού. Οι στερόλες (χοληστερίνη) βρίσκονται και στον ορό του γάλατος. Οι πρωτεΐνες της μεμβράνης αποτελούν μικρό ποσοστό των συνολικών πρωτεϊνών.

17.2. Σύσταση του γάλατος

Τα συστατικά του γάλατος μπορούν να διακριθούν σε κύρια συστατικά, τα οποία είναι τα λιπαρά, πρωτεΐνες και τα σάκχαρα καθώς και σε λοιπά συστατικά στα οποία περιλαμβάνονται οι βιταμίνες, τα ανόργανα συστατικά, τα ένζυμα, τα οργανικά οξέα, τα διαλελυμένα αέρια και τα λοιπά λιποειδή.

Τα συστατικά του γάλατος αγελάδας συνοψίζονται στον Πίνακα 17.1.

ΠΙΝΑΚΑΣ 17.1. Συστατικά του γάλατος (αγελάδας)		
α/α	Συστατικά	Περιεκτικότητες και περιεχόμενα
1.	Λιπαρά (βούτυρο)	3.5%-3.8% (τριγλυκερίδια)
2.	Πρωτεΐνες	3.3% (καζεΐνες, 2.6%, γαλακτο-αλβουμίνες & -γλοβουλίνες, πρωτεόζες και πεπτόνες)
3.	Υδατάνθρακες	4.9% (γαλακτοσάκχαρο)
4.	Ανόργανα συστατικά	0.7% (Ca, P, Na, K, Cl, S) (Mg, Cu, Fe, Zn, Mn, J)
5.	Βιταμίνες (0.1-1mg/L)	A, B ₁ , B ₂ , B ₆ , B ₁₂ , C, D, E, K, Φολικό οξύ, Νιασίνη, Ινοσίτης, Βιοτίνη, Παντοθενικό οξύ
6.	Άλλα λιποειδή	Καροτίνη, Στερόλες (χοληστερόλη 0.01%), Φωσφολιποειδή (0.1-1%) (λεκιθίνες, κεφαλίνες, σφιγγομυελίνες, γλυκοζίτες, κ.ά.)
7.	Ένζυμα	Φωσφατάση, Λιπάση Καταλάση, Αμυλάση, Υπεροξειδάση
8.	Αέρια διαλελυμένα	CO ₂ , O ₂ , N ₂
9.	Ελεύθερα λιπαρά οξέα (Free Fatty Acids, FFA)	Κιτρικό, Γαλακτικό, Βουτυρικό Οξικό
10.	Δεσμευμένα λιπαρά οξέα (Bonded Fatty Acids, BFA)	C ₄ έως C ₂₂

17.3. Κύρια συστατικά του γάλατος

17.3.1. Οι πρωτεΐνες του γάλατος

Πρωτεΐνες του γάλατος είναι το μίγμα των διαφόρων ειδών πρωτεϊνών που περιέχει το νωπό γάλα, σε περιεκτικότητες 1.4-5.6% ανάλογα με το είδος του, με όλα τα απαραίτητα αμινοξέα. Το γάλα αγελάδας περιέχει 3.3% πρωτεΐνες, με κυριότερες:

- (1) Τις καζεΐνες, σε ποσοστό 2.6% του συνόλου των πρωτεϊνών
- (2) Τις γαλακτοαλβουμίνες (0.45%)
- (3) Τις γαλακτογλοβουλίνες (0.15%)
- (4) Τις πρωτεόζες και τις πεπτίνες (0.1%)
- (5) Άλλες πρωτεΐνες μεταξύ των οποίων και η λακτοφερίνη.

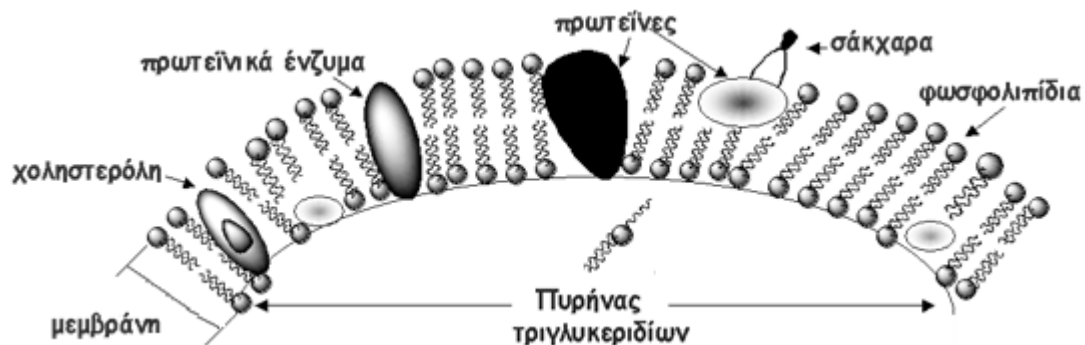
Οι πρωτεΐνες βρίσκονται κυρίως στον ορό του γάλατος και οι καζεΐνες βρίσκονται υπό τη μορφή καζεϊνικού ασβεστίου. Το λευκό χρώμα του γάλατος οφείλεται στην ανάκλιση του ολικού φάσματος του φωτός στα μηκύλλια του καζεϊνικού ασβεστίου γι' αυτό και ο ορός του γάλατος που δεν περιέχει καζεΐνες έχει υπόλευκο έως υποκίτρινο χρώμα και όχι λευκό.

Οι καζεΐνες έχουν την ιδιότητα να μην θρομβώνονται (να πήζουν) κατά το βρασμό και επιπλέον προστατεύουν και τις άλλες πρωτεΐνες οι οποίες θρομβώνονται κανονικά. Κατά το βρασμό ένα μικρό μέρος των γαλακτοαλβουμινών κροκιδώνονται (πήζουν) και σχηματίζουν ένα λεπτό υμένιο στα τοιχώματα του δοχείου και στην επιφάνεια του γάλατος. Το υμένιο αυτό, η “πέτσα” του γάλατος περιέχει και εγκλείσματα λιποσφαιρίων και εμφανίζεται και κατά την παραμονή του γάλατος.

17.3.2. Το λίπος του γάλατος

Λίπος του γάλατος χαρακτηρίζεται το κλάσμα του γάλατος που είναι διαλυτό στον αιθέρα και συνίσταται κυρίως από μίγμα τριγλυκεριδίων καθώς και από φωσφολιποειδή, στερόλες, ελεύθερα λιπαρά οξέα, κήρους, σκουαλένια και λιποδιαλυτές βιταμίνες.

Η εμπορική αξία του γάλατος αποτιμάται ανάλογα με το περιεχόμενο λίπος, αλλά η θρεπτική αξία και των άλλων συστατικών του είναι μεγάλη.



Σχήμα 17.1: Σχηματική διάταξη λιποσφαιρίου γάλατος

Το λίπος στο γάλα βρίσκεται υπό τη μορφή λιποσφαιρίων μεγέθους 0.1-20 μm σε περιεκτικότητα $\sim 9 \times 10^9$ λιποσφαίρια ανά mL δηλ. η κάθε σταγόνα γάλατος περιέχει περίπου ένα δισεκατομμύριο λιποσφαίρια. Τα λιποσφαίρια συνίστανται από μια μάζα τριγλυκεριδίων η οποία αποτελεί τον πυρήνα του. Τα λιποσφαίρια αποτελούν με το νερό του γάλατος κολλοειδές σύστημα γαλακτώματος Υ/Υ και η διατήρηση της κολλοειδούς διασποράς οφείλεται στο ότι τα λιποσφαίρια περιβάλλονται από το περίβλημα μεμβράνης το οποίο εμποδίζει τη συγκόλλησή τους και έτσι τα λιποσφαίρια διατηρούν την ατομικότητά τους. Η μεμβράνη αποτελείται από μια διπλοστοιβάδα φωσφολιποειδών που έχει σε επαφή τα λιπόφιλα τμήματα των μορίων της και η οποία περιέχει και άλλα πολικά λιποειδή όπως, χοληστερίνη και βιταμίνες και η οποία σταθεροποιείται και με “νησίδες” πρωτεϊνών οι οποίες είτε τη διαπερνούν είτε όχι (Σχήμα 17.1).

Κατά την αποβουτύρωση (φυγοκέντρωση) οι μεμβράνες διασπώνται και έτσι επιτυγχάνεται η συγκόλληση των λιποσφαιρίων υπό σχηματισμό της βουτυρόμαζας. Στο βουτυρόγαλα που απομένει μεταβαίνουν τα περισσότερα συστατικά της μεμβράνης ενώ στη βουτυρόμαζα μεταβαίνουν κυρίως τα φωσφολιποειδή.

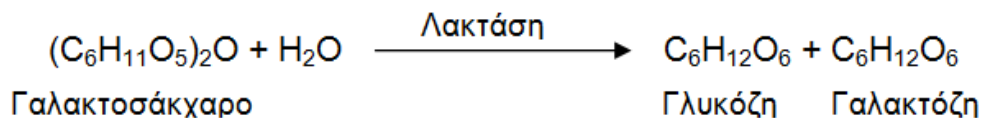
Τα λιπαρά οξέα που είναι δεσμευμένα στα τριγλυκερίδια βρίσκονται σε πολύ μεγάλη ποικιλία, από C₄ μέχρι και C₂₂, όπως συνοψίζονται στους Πίνακες 2.1, 2.2 και 2.3.

Η μεγάλη ποικιλία των δεσμευμένων στα TG λιπαρών οξέων καθώς και η μεγάλη ποικιλία των διαφόρων TG του λίπους του γάλατος (του βουτύρου) του προσδίδουν μια μοναδικότητα μεταξύ του συνόλου των λιπαρών υλών που συναντώνται στη φύση. Η μεγάλη ποικιλία των διαφόρων ειδών TG σε σύγκριση με τον αριθμό των ειδών TG των άλλων λιπών και ελαίων οφείλεται στον μεγαλύτερο αριθμό των λιπαρών οξέων που περιέχονται στα TG του βουτύρου. Στην ποικιλία αυτή οφείλεται και το χαμηλό Σ.Τ. του λίπους του γάλατος (28-32°C) το οποίο σε συνδυασμό με τη λεπτή κατανομή του λίπους στα λιποσφαίρια το καθιστά το πλέον εύπεπτο λιπαρό από όλες τις άλλες λιπαρές ύλες.

17.3.3. Τα σάκχαρα του γάλατος

Οι **Υδατάνθρακες**, με κυριότερο το γαλακτοσάκχαρο (ή λακτόζη) καθώς και ίχνη άλλων σακχάρων, περιέχονται συνήθως στο γάλα σε ποσοστά μέχρι 5-6%.

Το γαλακτοσάκχαρο στο στομάχι του ανθρώπου παραμένει αναλλοίωτο και περνάει στο λεπτό έντερο όπου διασπάται αργά σε γλυκόζη και γαλακτόζη από το ένζυμο λακτάση.



Στους ενήλικες ένα μέρος του γαλακτοσάκχαρου περνάει αναλλοίωτο και στο παχύ έντερο όπου διασπάται από τη χλωρίδα του εντέρου προς γαλακτικό οξύ το οποίο δεν είναι τοξικό για τον οργανισμό. Επιπλέον η διάσπαση αυτή ανταγωνίζεται την ανάπτυξη των μικροοργανισμών της διάσπασης των πρωτεϊνών η οποία στο στάδιο αυτό θεωρείται ως η διάσπαση της σήψης κατά την οποία εκλύονται τοξίνες επιβλαβείς για τον οργανισμό.

Σε παθολογικές καταστάσεις όπου ο οργανισμός δε διαθέτει το ένζυμο λακτάση το γαλακτοσάκχαρο διασπάται στο παχύ έντερο εκτός από γαλακτικό οξύ και σε άλλα προϊόντα τα οποία δημιουργούν αέρια στα έντερα, διάρροια κ.ά.

17.4. Λοιπά συστατικά του γάλατος

Τα πλέον ενδιαφέροντα για τα τρόφιμα από τα λοιπά συστατικά του γάλατος είναι τα ακόλουθα:

Βιταμίνες, όλες τις υδατοδιαλυτές και λιποδιαλυτές με κυριότερες τις παρακάτω:

Λιποδιαλυτές: A (Ρετινόλη), D και τις προβιταμίνες τους, καθώς και E και K

Υδατοδιαλυτές: Β1 (θειαμίνη), Β2 (ριβοφλαβίνη), Β6 (πυροδοξάλη), Β12, νιοτινικό οξύ, παντοθεικό οξύ, χολίνη, βιοτίνη, και την C (ασκορβικό οξύ).

Ανόργανα συστατικά είναι τα στοιχεία που περιέχονται είτε υπό τη μορφή οργανικών αλάτων είτε ως ανόργανα σύμπλοκα. Κυρίως Ca, P καθώς και Na, K, Cl, S και σε μικρότερη αναλογία Mg, Cu, Fe, Zn, Mn, J και επίσης ίχνη άλλων στοιχείων.

Ένζυμα: περιέχει φωσφατάση, λιπάση, καταλάση, αμυλάση και υπεροξειδάση.

Αέρια: περιέχει εν διαλύσει CO₂, O₂ και N₂

Οργανικά οξέα ως ελεύθερα περιέχει γαλακτικό, βουτυρικό και οξικό που προέρχονται από τη ζύμωση του γαλακτοσακχάρου από τους μικροοργανισμούς του γάλατος καθώς και λίγο κιτρικό (0.18%).

Άλλα λιποειδή: κυρίως καροτένια, χοληστερόλη και φωσφολιποειδή.

Τα καροτένια έχουν κίτρινο χρώμα, αποτελούν την προβιταμίνη Α και συμβάλλουν στο κίτρινο χρώμα του βουτύρου του γάλατος. Η χοληστερόλη ενοχοποιείται για τη συμβολή στην πρόκληση αθηρωμάτωσης και καρδιοπαθειών αλλά η σχετικά αυξημένη περιεκτικότητά της στο γάλα δε μπορεί να θεωρηθεί ότι συμμετέχει καθοριστικά στις παρενέργειες αυτές αφού ο οργανισμός σχηματίζει αυξημένα ποσά χοληστερόλης κυρίως από άλλους παράγοντες όπως είναι η κατανάλωση κορεσμένων λιπών, το κάπνισμα κλπ. Τα φωσφολιποειδή αποτελούν τη δόκιμη λίθο της διπλοστοιβάδας της μεμβράνης των λιποσφαιρίων και συνίστανται κυρίως από λεκιθίνες και κεφαλίνες.

17.5. Είδη γάλατος

Τα είδη γάλατος διακρίνονται ανάλογα με την προέλευσή τους δηλ. από το γαλακτοφόρο ζώο από το οποίο λαμβάνονται.

Το **γάλα αγελάδας**. Είναι το γάλα που χρησιμοποιείται κυρίως από τον άνθρωπο ως ένα από τα βασικά είδη διατροφής. Η περιεκτικότητα σε λιπαρά εξαρτάται από τη φυλή (ράτσα) και την ηλικία της αγελάδας και από τις συνθήκες διαβίωσης και διατροφής της π.χ. οι ελβετικές αγελάδες αποδίδουν γάλα με 4% λιπαρά ενώ οι ολλανδικές αποδίδουν λιγότερα λιπαρά μέχρι και 3.3% αλλά σε μεγαλύτερη ποσότητα. Η απόδοση σε γάλα μιας αγελάδας μπορεί να είναι και 4000 λίτρα το χρόνο. Η αγελάδα αρχίζει να αποδίδει γάλα από 3 ετών με μέγιστη απόδοση όταν φθάσει τα 10 έτη.

Το **γάλα προβάτου** περιέχει περισσότερα λιπαρά, πρωτεΐνες και άλατα από το γάλα της αγελάδας. Μια συνηθισμένη προβατίνα αποδίδει 25-100 L γάλα το χρόνο με περίοδο γαλουχίας 180-220 ημέρες. Οι προβατίνες ράτσας αποδίδουν και 250L το χρόνο.

Το **γάλα κατσίκας** σε σύγκριση με το γάλα αγελάδας περιέχει περισσότερα λιπαρά και λιγότερη λακτόζη έχει σημαντικά ποσά βιταμίνης Α και λιγότερα ποσά καροτενίων και έτσι εμφανίζεται λευκότερο. Τα λιποσφαίρια που έχουν μικρότερη που έχουν μικρότερη διάμετρο (<5 μm) και έτσι δεν αποκορυφώνεται εύκολα και τα τριγλυκερίδια του λίπους περιέχουν αυξημένα ποσοστά των οξέων καπρωϊκό,

καπτυλικό και καπρικό στα οποία αποδίδεται και η χαρακτηριστική του οσμή. Οι πρωτεΐνες του δε διαλύονται σε αλκοολικό διάλυμα NaOH, σε αντίθεση με αυτές του γάλατος αγελάδας.

Το γάλα της κατσίκας έχει αποδειχθεί πιο εύπεπτο από το γάλα της αγελάδας και δεν φέρει μικρόβια της φυματώσεως γιατί οι κατσίκες δεν προσβάλλονται από την ασθένεια αυτή. Χρησιμοποιείται σε ανάμιξη με το γάλα του προβάτου για την παρασκευή γιαούρτης και τυριών. Η περίοδος γαλουχίας στις κατσίκες αρχίζει το χειμώνα και διαρκεί 120-220 ημέρες σε απόδοση διπλάσια σχεδόν του προβάτου για ορισμένες φυλές, η οποία μπορεί να φθάσει και μέχρι 500-800 L το χρόνο.

Το **γάλα βουβάλου** περιέχει αυξημένα λιπαρά και πρωτεΐνες και χρησιμοποιείται στη Μακεδονία για παρασκευή τυριού. Το ζώο αποδίδει γάλα με υποκίτρινο χρώμα και ιδιάζουσα ευχάριστη οσμή, σε απόδοση 500-1200 L το χρόνο ανάλογα με το άτομο και τη φυλή.

Το **μητρικό γάλα** (γυναίκας) σε σύγκριση με το αγελαδινό γάλα περιέχει μεγαλύτερα ποσό λακτόζης και λιγότερη τέφρα, δηλ. ανόργανα άλατα, και πρωτεΐνες αλλά συγκριτικά πολύ λιγότερη καζεΐνη και περισσότερες αλβουμίνες. Στις αλβουμίνες περιλαμβάνονται και οι ειδικές ανοσοσφαιρίνες οι οποίες προστατεύουν τα νεογνά από τις διάφορες ασθένειες και αυτό είναι ένα στοιχείο υπεροχής του μητρικού γάλατος. Ένα άλλο σημείο υπεροχής είναι ότι είναι πιο εύπεπτο από το γάλα αγελάδας γιατί κατά την επίδραση οξέων (όπως τα οξέα της πέψης) οι καζεΐνες του μητρικού γάλατος κροκιδώνονται σε μικρές νιφάδες ενώ του γάλατος αγελάδας κροκιδώνεται σε πολύ μεγαλύτερα συσσωματώματα.

Η περιεκτικότητα σε λιπαρά υπόκειται γενικά σε μεγάλες διακυμάνσεις ανάλογα με τη φυλή, το άτομο, την εποχή, την περιοχή και τη διατροφή.

Η μέση περιεκτικότητα στα βασικά συστατικά του γάλατος διαφόρων θηλαστικών δίνεται στον Πίνακα 17.2.

Πίνακας 17.2: Μέση σύσταση (%W/W) του γάλατος θηλαστικών						
α/α	Είδος	Νερό	Λιπαρά	Πρωτεΐνες	Λακτόζη	Τέφρα
1	Μητρικό	87.6	4.0	1.4	6.8	0.2
2	Αγελάδας	87.3	3.8	3.3	4.9	0.7
3	Προβάτου	81.4	7.6	5.6	4.5	0.9
4	Κατσίκας	86.1	5.0	3.9	4.2	0.8
5	Βουβάλου	80.5	9.2	5.2	4.3	0.8
6	Φοράδας	89.2	1.6	2.6	6.1	0.5
7	Καμήλας	87.7	3.0	3.4	5.2	0.7

17.6. Νοθεύσεις του γάλατος και ανιχνεύσεις

Οι πλέον συνήθεις νοθεύσεις και οι ανιχνεύσεις τους είναι οι ακόλουθες:

1) Προσθήκη νερού ("νέρωμα") στο γάλα. Με την προσθήκη νερού η κανονική πυκνότητα του γάλατος (αγελάδας) από την τιμή 1.030 g/mL αυξάνει π.χ. στη τιμή 1.060 g/mL. Το "νέρωμα" ανιχνεύεται με πυκνομέτρηση με πυκνόμετρο.

2) Αφαίρεση μέρους του λίπους (“αποβουτύρωση”) από το γάλα. Η αποβουτύρωση γίνεται με τον κορυφολόγο (βλ. παρ. 17.11) και έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της πυκνότητας του γάλατος από την κανονική τιμή 1.030 g/mL έστω στην τιμή 1.000 g/mL. Η ανίχνευση γίνεται με πυκνομέτρηση.

3) Το ταυτόχρονο “νέρωμα” και μερική αποβουτύρωση σε τέτοιο συνδυασμό ούτως ώστε η πυκνότητα να ρυθμιστεί στο κανονικό 1.030 g/mL. Η ανίχνευση γίνεται με εξέταση του δείκτη διάθλασης του ορού και του πλάσματος του νοθευμένου γάλατος ο οποίος έχει σαφή διαφορά από αυτόν του κανονικού γάλατος λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας νερού.

4) Μερική αποβουτύρωση και αντικατάσταση του βουτύρου που αφαιρέθηκε με άλλο είδος λίπους, φυσικό ή ζωικό. Η ανίχνευση γίνεται με αφαίρεση του λίπους με μια από τις γνωστές μεθόδους, π.χ. Gerber, Bodjynski, Gottlied-Rose και στην συνέχεια με προσδιορισμό του δείκτη διάθλασης, ο οποίος θα έχει σαφή διαφορά.

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΓΑΛΑΤΟΣ

17.7. Παραλαβή του γάλατος με άμελξη

Η παραλαβή του γάλατος από τα γαλακτοφόρα ζώα γίνεται με άμελξη (άμεργμα) είτε με το χέρι είτε με ειδικά μηχανήματα. Τα μηχανήματα αυτά, οι αμελκτήρες, προσαρμόζονται στον μαστό του ζώου (της αγελάδας) και με ρυθμιζόμενες συσπάσεις προκαλούν την ροή του γάλατος.

Περίοδος γαλουχίας καλείται η περίοδος κατά την οποία ένα γαλακτοφόρο ζώο παρέχει συνεχώς γάλα, της περιόδου αυτής υπολογιζόμενης από έναν τοκετό και μετά. Στην αγελάδα η περίοδος αυτή διαρκεί 10 μήνες περίπου, αλλά μια εβδομάδα μετά τον τοκετό το γάλα έχει ανώμαλη σύσταση και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, είναι κολλώδες και βλεννώδες, αλμυρό και με χαρακτηριστική οσμή. Το γάλα αυτό ονομάζεται πρωτόγαλα (πύαρ, colostrum) και δεν επιτρέπεται να φέρεται την κατανάλωση. Για ένα μήνα περίπου μετά τον τοκετό το ζώο διανύει την περίοδο της πρόσφατης γαλουχίας κατά την οποία αποδίδει πολύ γάλα αλλά με λιγότερα λιπαρά (π.χ. 20L καθημερινά με ~2% λιπαρά) το οποίο σταδιακά αποκτά την κανονική του περιεκτικότητα σε λιπαρά (~3%) αλλά με μικρότερη απόδοση, σταδιακά από τα 15L στα 4L περίπου καθημερινά κατά μέσο όρο, οπότε το ζώο εισέρχεται στην περίοδο της κανονικής γαλουχίας. Ένα περίπου μήνα πριν από ένα τοκετό το ζώο αρχίζει να διανύει την περίοδο της προχωρημένης γαλουχίας οπότε αποδίδει πολύ λίγο γάλα αλλά με αυξημένα λιπαρά μέχρι και μια εβδομάδα περίπου προ του τοκετού οπότε διακόπτεται παροχή γάλατος.

Ο τρόπος της άμελξης (αρμέγματος) επιδρά στη σύσταση του γάλατος γιατί στην αρχή της άμελξης το γάλα είναι φτωχό σε λιπαρά, ενώ στο τέλος της άμελξης αποδίδεται γάλα πλουσιότερο σε λιπαρά. Γενικά το γάλα της διακεκομμένης άμελξης εμφανίζεται φτωχότερο σε λιπαρά και μπορεί να θεωρηθεί κατά την ανάλυση ως νοθευμένο. Τα ζώα συνήθως αμέλγονται δύο φορές την

ημέρα, πρωί και απόγευμα, οπότε αποδίδουν γάλα ίδιας περιεκτικότητας σε λιπαρά αλλά τακτική ενδιάμεση τρίτη άμελη αποδίδει πρωινό γάλα φτωχότερο σε λιπαρά.

Τέλος το γάλα ασθενών ζώων ή σε κατάσταση υπερκόπωσης εμφανίζει ανώμαλες ιδιότητες και δεν επιτρέπεται να φέρεται στην κατανάλωση.

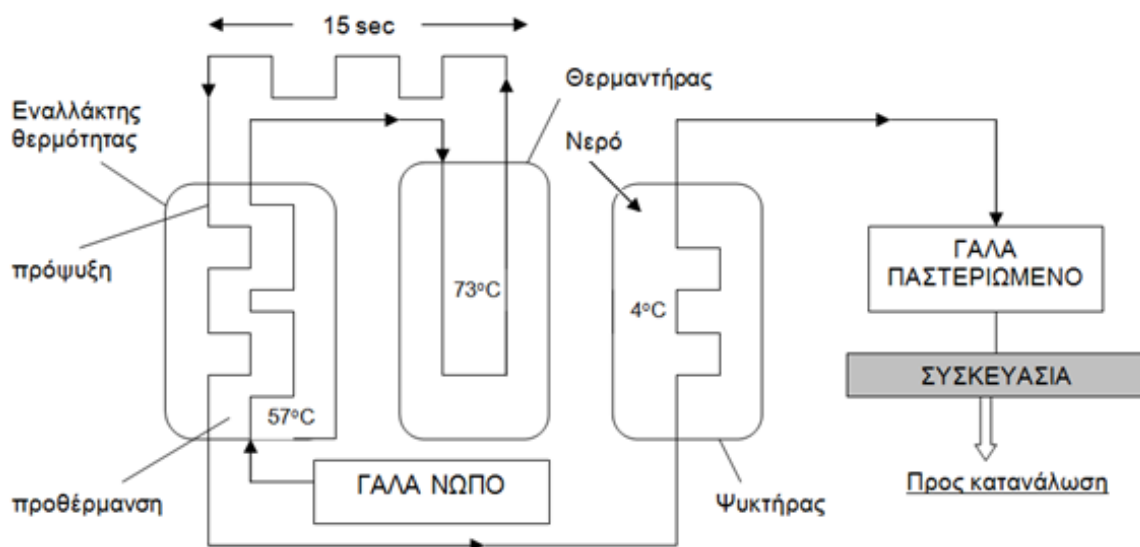
17.8. Η παστερίωση του γάλατος

Παστερίωση είναι η διαδικασία με την οποία θανατώνονται οι παθογόνοι (και μη) μικροοργανισμοί του γάλατος (όχι όμως και τα σπόρια τους) και συνίσταται στη θέρμανση του γάλατος σε υψηλές σχετικά θερμοκρασίες και για σύντομα χρονικά διαστήματα, με μια από τις παρακάτω αναγνωρισμένες μεθόδους:

- Αργή μέθοδος: 62.75°C επί 30 sec
- Ταχεία μέθοδος: 71.65°C επί 15 sec
- Λίαν ταχεία μέθοδος: 88.35°C επί 1 sec
- Υπέρ ταχεία μέθοδος: 90°C επί 0.5 sec

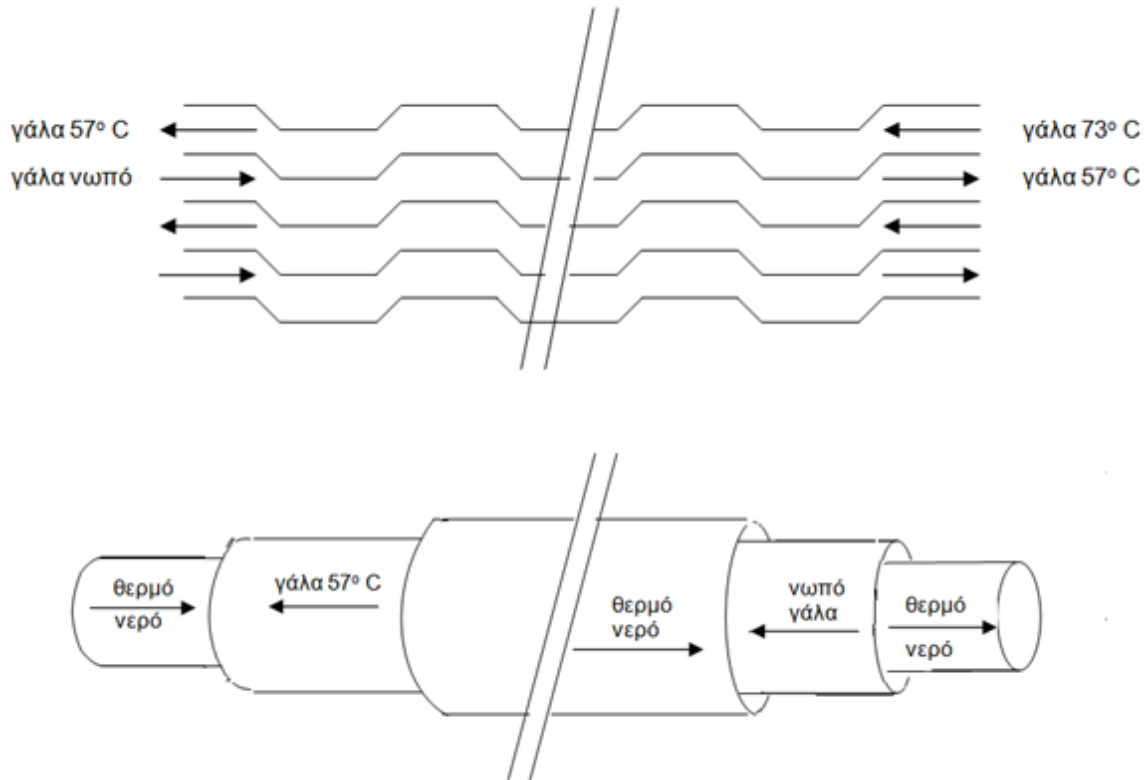
Από τις μεθόδους αυτές έχει επικρατήσει η ταχεία μέθοδος (High Temperature Short Time, HTST) στους $\sim 73^{\circ}\text{C}$ επί 15 sec, η οποία εφαρμόζεται σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις παρόμοιες του σχεδιαγράμματος του Σχήματος 17.2 οι οποίες είναι συνεχούς λειτουργίας.

Το νωπό γάλα σε θ° δωματίου πρώτα θερμαίνεται στους $\sim 57^{\circ}\text{C}$ με δίοδο του από έναν εναλλάκτη θερμότητας, μέσα σε κυματοειδείς σωληνώσεις οι οποίες βρίσκονται σε επαφή με άλλες όμοιες μεταφέρουν το ήδη θερμό παστεριωμένο γάλα το οποίο προψύχεται. Άλλη μέθοδος προθερμάνσεως είναι με τριπλότοιχους σωλήνες στους οποίους στους μεν εσωτερικούς και εξωτερικούς σωλήνες κυκλοφορεί θερμό νερό στο δε ενδιάμεσο κυκλοφορεί το γάλα κατά την αντίθετη φορά (Σχήμα 17.3).



Σχήμα 17.2: Σχεδιάγραμμα βιομηχανικής εγκατάστασης παστερίωσης γάλατος.

Το προθερμανθέν γάλα σε συνεχή ροή θερμαίνεται στους 73° C (και λίγο υψηλότερα) σε ένα θερμαντήρα ατμού ή θερμού νερού και στη συνέχεια διανύει μια απόσταση υπολογισμένη επί 15 sec, όπου και γίνεται η παστερίωση, και στη συνέχεια εισέρχεται στο θερμοεναλλάκτη. Το προψυχθέν γάλα εξέρχεται από το θερμοεναλλάκτη και ψύχεται σε ψυκτήρα στους 4-6° C από όπου παραλαμβάνεται προς συσκευασία έτοιμο για κατανάλωση.



Σχήμα 17.3.:Θερμοεναλλάκτες για την προθέρμανση του γάλατος.

Επάνω: τύπου κυματοειδών σωληνώσεων.

Κάτω: τύπου ομοκέντρων σωληνών.

17.9. Η αποστείρωση του γάλατος

Αποστείρωση είναι η διαδικασία με την οποία θανατώνονται όλοι οι παθογόνοι μικροοργανισμοί του γάλατος και επιπλέον και τα σπόρια τους και έχουν αδρανοποιηθεί όλα τα ένζυμα αλλά οι βιταμίνες παραμένουν σχεδόν όπως στο παστεριωμένο γάλα. Μερικά θερμοφιλα σπόρια είναι δυνατόν να παραμείνουν αλλά όμως δεν αναπτύσσονται στις συνθήκες αποστείρωσης..

Η αποστείρωση γίνεται συνήθως με τη μέθοδο της υπέρυψης θέρμανσης (Ultra High Temperature, UHT) η οποία συνιστάται στη θέρμανση του γάλατος στους 135-150°C επί 2 έως 10 sec σε αυτόκαυστα δοχεία (autoclave). Η θέρμανση γίνεται είτε με εναλλακτές θερμότητας είτε με διαβίβαση υπέρθερμου ατμού στη μάζα του γάλατος. Ο υγροποιούμενος ατμός αραιώνει το γάλα το οποίο στη συνέχεια συμπυκνώνεται σε άλλο λέβητα υπό κενό και έτσι επανακτά την κανονική του σύσταση.

17.10. Η συμπύκνωση και η αφυδάτωση του γάλατος

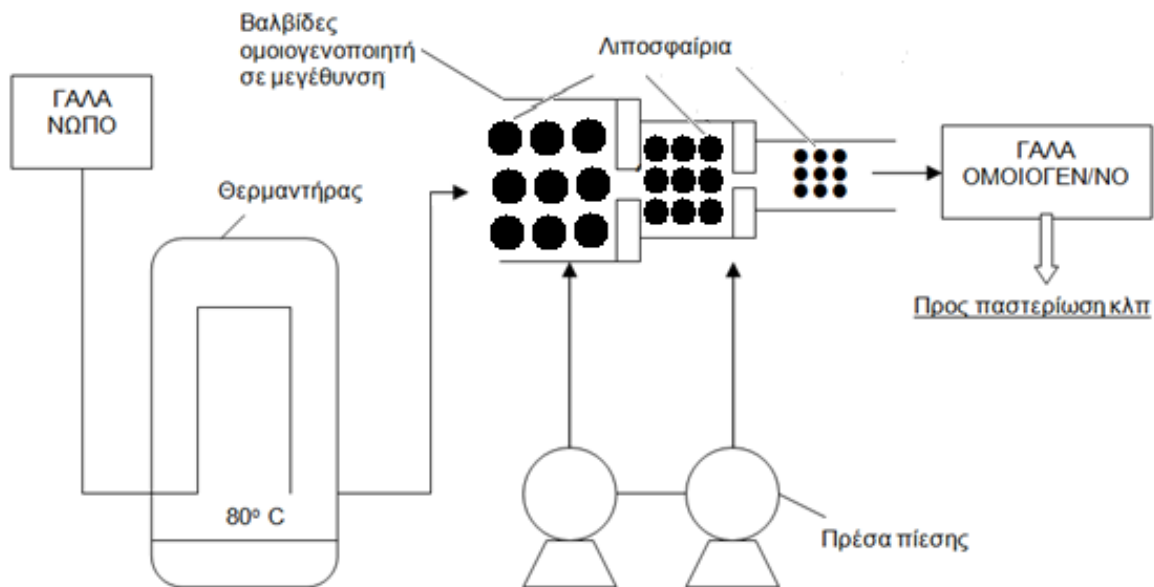
Συμπύκνωση του γάλατος είναι η διαδικασία με την οποία απομακρύνεται το νερό του γάλατος κατά 50% ή και 66% οπότε λαμβάνονται διάφορα είδη συμπυκνωμένου γάλατος. Όταν η απομάκρυνση του νερού γίνει κατά ποσοστό μεγαλύτερο του 97% τότε λαμβάνεται το αφυδατωμένο γάλα ή η σκόνη γάλατος. Εάν κατά τη συμπύκνωση προστεθεί και ζάχαρη τότε λαμβάνεται το **ζαχαρούχο συμπυκνωμένο γάλα**.

Η συμπύκνωση γίνεται πρώτα με προθέρμανση του γάλατος στους 32°C σε θερμοεναλλακτές και στη συνέχεια θερμαίνεται στους 120-140°C επί 25 sec για καταστροφή των μικροοργανισμών και των ενζύμων. Το θερμό γάλα στη συνέχεια διοχετεύεται στους συμπυκνωτήρες οι οποίοι είναι μεγάλα δοχεία τα οποία λειτουργούν υπό κενό στο οποίο το γάλα βράζει στους 43-57°C και έτσι απομακρύνεται το νερό. Στη συνέχεια το γάλα αποστειρώνεται σε αυτόκαυστα στους 120°C επί 15 sec. Για το ζαχαρούχο γάλα δεν χρειάζεται αποστείρωση γιατί η περιεκτικότητα σε ζάχαρη (42%) εμποδίζει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

Το συμπυκνωμένο γάλα έχει χρώμα ελαφρώς καστανό λόγω της αλληλεπίδρασης της λακτόζης και των πρωτεϊνών δηλ. οφείλεται σε αβλαβή μη ενζυμική αμαύρωση.

17.11. Η ομοιογενοποίηση του γάλατος

Ομοιογενοποίηση, (ή ομογενοποίηση), είναι η διαδικασία κατά την οποία τα λιποσφαίρια του γάλατος κατανέμονται σε μικρότερα και έτσι το γάλα δεν εμφανίζει αποκορύφωση κατά την παραμονή.



Σχήμα 17.4: Διάταξη ομοιογενοποίησης του γάλατος

Η ομοιογενοποίηση γίνεται σε ειδικά μηχανήματα τους ομοιογενοποιητές, όπου το γάλα εξαναγκάζεται υπό ισχυρή πίεση να διέλθει διαδοχικά από δύο βαλβίδες με μικρές σχισμές με αποτέλεσμα τη διάσπαση των λιποσφαιρίων. Το

γάλα προθερμαίνεται στους 70-80°C για να αυξηθεί η ρευστότητά του και στη συνέχεια διοχετεύεται με πρέσα πίεσης (~200 kg/cm²) στον ομοιογενοποιητή. Μετά τη δίοδο από την πρώτη σχισμή εφαρμόζεται μικρότερη πίεση (~50 kg/cm²) για τη δίοδο από τη δεύτερη σχισμή και έτσι αποφεύγεται η συσσωμάτωση των λιποσφαιρίων. (Σχήμα 17.4).

Τα λιποσφαίρια από μέγεθος 1-18 μm μετατρέπονται σε όμοιο μέσο μέγεθος 2μm και περίπου 30πλασιάζονται σε αριθμό και έτσι αυξάνει πολύ η συνολική επιφάνειά τους με αποτέλεσμα να γίνονται πιο ευπρόσβλητα από τα ένζυμα της ζύμωσης. Γι' αυτό το γάλα αυτό "κόβει" ευκολότερα από το νωπό αλλά είναι όμως πλέον εύπεπτο.

Η ομοιογενοποίηση, όταν γίνεται, προηγείται πάντοτε της παστερίωσης, της κατάψυξης, της αποστείρωσης και της συμπύκνωσης αλλά όχι της αποβουτύρωσης γιατί τα μικρά λιποσφαίρια δεν αποκορυφώνονται εύκολα.

17.12. Η ψύξη και η κατάψυξη του γάλατος

Το γάλα κατά το άρμεγμά του έχει θερμοκρασία 33°C-37°C η οποία μετά από λίγη ώρα εξομοιώνεται με τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος που κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 15-25°C. Οι θερμοκρασίες κοντά στους 30°C είναι οι ευνοϊκές θερμοκρασίες για την ανάπτυξη και πολλαπλασιασμό των μικροβίων του γάλατος, ιδιαίτερα των θερμοφίλων και μεσόφιλων, με αποτέλεσμα να καταστρέφεται (να "κόβει" ή να "χαλάει") μετά από την πάροδο λίγων ωρών, ανάλογα με τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Για το λόγο αυτό το γάλα που πρόκειται να υποβληθεί σε περαιτέρω επεξεργασία υποβάλλεται σε πρόψυξη ή ψύξη ή κατάψυξη, ανάλογα με τον επιθυμητό βαθμό διατήρησής του. Η ψύξη δεν καταστρέφει τους μικροοργανισμούς αλλά αναστέλλει την ανάπτυξη και τον πολλαπλασιασμό τους ανάλογα με τη θερμοκρασία της ψύξης και έχει τόσο καλύτερα αποτελέσματα όσο μικρότερος είναι ο αρχικός αριθμός των μικροβίων του γάλατος κατά το άρμεγμά του και όσο περισσότερο υγιεινές είναι οι συνθήκες της διακίνησης και της επεξεργασίας του.

Η **πρόψυξη** του γάλατος γίνεται στους 5°C-10°C αμέσως μετά το άρμεγμα του γάλατος συνήθως μέσα στα μέσα μεταφοράς του, π.χ. αυτοκίνητα ψυγεία και μέχρι τους τόπους επεξεργασίας τους δηλ. τις γαλακτοβιομηχανίες. Στη θερμοκρασία αυτή το γάλα διατηρείται για μερικές ώρες γιατί αναστέλλεται η δράση κυρίως των θερμοφίλων μικροβίων.

Η **ψύξη** του γάλατος γίνεται στους 0°C-4°C αμέσως μετά την παραλαβή του από τις γαλακτοβιομηχανίες όπου και παραμένει μέχρι την κατεργασία του. Στη θερμοκρασία αυτή αναστέλλεται σημαντικά και η δράση των μεσόφιλων μικροβίων τα οποία αναπτύσσονται ελάχιστα κάτω από τους 7°C και έτσι το γάλα μπορεί να διατηρηθεί πρακτικά για 2-3 μέρες.

Η **κατάψυξη** του γάλατος γίνεται συνήθως στους -15°C αλλά και περιπτώσιακά μέχρι και τους -20°C και πάντοτε με μέθοδο ταχείας κατάψυξης και μετά από ομοιογενοποίηση γιατί αλλιώς μπορεί η λιπαρή και η υδατική φάση του γάλατος να διαχωριστούν κατά ένα ποσοστό σε διακριτές στοιβάδες. Στη

θερμοκρασία αυτή αναστέλλεται και η δράση των ψυχρότροπων μικροβίων (π.χ. Pseudomonad, Achromobacter και Flavobacter) και έτσι το γάλα μπορεί να διατηρηθεί και για 3-4 μήνες ενώ εάν προηγουμένως είχε και θερμανθεί για να αδρανοποιηθούν τα ένζυμα τότε η διατηρησιμότητά του φθάνει και τον ένα χρόνο. Η κατάψυξη εφαρμόζεται από τις βιομηχανίες συνήθως όταν υπάρχει μεγάλη παραγωγή γάλατος από τους παραγωγούς η οποία υπερκαλύπτει τις δυνατότητες επεξεργασίας του γάλατος από τη βιομηχανία ή τις ανάγκες της κατανάλωσης και έτσι το γάλα φυλάσσεται μέχρι τη χρησιμοποίησή του συνήθως για παρασκευή προϊόντων του γάλατος, π.χ. γιαούρτης κ.ά.

17.13. Το βράσιμο του γάλατος

Βρασμένο γάλα θεωρείται το γάλα που υποβλήθηκε σε θέρμανση στους 100,17° C που βράζει το γάλα επί 3-4min τουλάχιστον για να καταστραφούν οι μικροοργανισμοί. Με το βρασμό δεν καταστρέφονται και σπόρια. Ο βρασμός πρέπει να γίνεται γρήγορα με ισχυρή θέρμανση υπό σύγχρονη ανάδευση μετά το βρασμένο γάλα πρέπει να ψύχεται γρήγορα για να παρεμποδιστεί η ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Η ανάδευση πρέπει να γίνεται για να μη φουσκώσει το γάλα και για να μη δημιουργήσει επίπαγο (πέτσα) γιατί οι μικροοργανισμοί της πέτσας προστατεύονται από τη θερμότητα. Η **πέτσα** σχηματίζεται από τις αλβουμίνες του γάλατος οι οποίες περικλείουν και εγκλείσματα λιποσφαιρίων. Με το βρασμό χάνεται περίπου το 1/6 των πρωτεϊνών και του ασβεστίου του γάλατος το οποίο καθιζάνει στον πυθμένα του δοχείου σαν αδιάλυτο άλας. Η λακτόζη αντιδρά με τις πρωτεΐνες και δίνει στο γάλα υποκίτρινο χρώμα (μη ενζυματική αμαύρωση) ενώ οι βιταμίνες και τα ένζυμα καταστρέφονται σε σημαντικό ποσοστό. Για τους παραπάνω λόγους η θρεπτική αξία του βρασμένου γάλατος είναι μικρότερη από αυτή του νωπού και του παστεριωμένου.

17.14. Ονομασίες και χαρακτηρισμοί των προϊόντων του γάλατος

Τα κυριότερα προϊόντα του γάλατος είναι το αφρόγαλα (ή κρέμα του γάλατος), το βούτυρο, η γιαούρτη και το τυρί καθώς και τα προϊόντα που έχουν μικρή ή τοπική κατανάλωση όπως το οξύγαλα (ή ξυνόγαλο), το οξεόφιλο γάλα, το κεφίρ και το κουμής (ή οινόγαλα) και θεωρούνται ως δευτερεύοντα.

Τα κύρια προϊόντα του γάλατος, όπως το γάλα, διακρίνονται σε διάφορα είδη ανάλογα με το γαλακτοφόρο ζώο της προέλευσης του γάλατος (π.χ. αγελάδας, προβάτου κλπ), και σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με το είδος της επεξεργασίας του προϊόντος (π.χ. παστεριωμένο, τετηγμένο, αλατισμένο, στραγγισμένο κλπ) καθώς και σε διάφορες ποιότητες συνήθως ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε λιπαρά. Πολλές φορές η κατηγορία και η ποιότητα χρησιμοποιούνται από κοινού για το χαρακτηρισμό ενός προϊόντος π.χ. η στραγγισμένη γιαούρτη χαρακτηρίζεται από την κατεργασία της (στράγγιση) και από την περιεκτικότητά της σε λιπαρά (π.χ. 8% ή 10% κλπ).

Το αφρόγαλα και το βούτυρο διαφέρουν από τα άλλα προϊόντα γιατί λαμβάνονται κυρίως με μηχανικό διαχωρισμό των συστατικών του γάλατος δηλ.

της συλλογής των λιπαρών σε διάφορα ποσοστά και της απομάκρυνσης του αντίστοιχου νερού, χωρίς τη χρησιμοποίηση μικροοργανισμών και ενζυμικών δράσεων όπως συμβαίνει για όλα τα υπόλοιπα. Βέβαια στην παρασκευή του αφρογάλατος και του βουτύρου συμμετέχουν και μικροβιακές ζυμώσεις οι οποίες όμως τους αποδίδουν ορισμένα ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά οσμής και γεύσης και δεν είναι καθοριστικές για την παρασκευή τους. Τα τυριά είναι προϊόντα ζυμώσεων επί των πρωτεϊνών του γάλατος που προκαλούν την πήξη τους ενώ η γιαούρτη και όλα τα δευτερεύοντα προϊόντα του γάλατος είναι προϊόντα οξυγαλακτικής ζύμωσης (ή/και αλκοολικής ζύμωσης) του γαλακτοσακχάρου του γάλατος το οποίο μετατρέπεται μερικώς (1.5-3.5%) σε γαλακτικό οξύ (ή/και σε αλκοόλη)

17.15. Ερωτήσεις επί του 17ου κεφαλαίου

1. Να δωθεί ο ορισμός του γάλατος ως “γάλα” καθώς και τα αγορανομικά χαρακτηριστικά του.
2. Ποια είναι η σύσταση του γάλατος σε θρεπτικά συστατικά;
3. Να δωθούν οι ορισμοί: (1) πρωτόγαλα, (2) γάλα παστεριωμένο, (3) γάλα εβαπορέ, (4) ξηρό γάλα.
4. Ποια είναι τα κλάσματα και ποια τα προϊόντα του γάλατος;
5. Να σχεδιασθεί η βιομηχανική παστερίωση του γάλατος.
6. Να περιγραφεί η ομοιογενοποίηση του γάλατος.
7. Πως γίνεται η συμπύκνωση και πως η αφυδάτωση του γάλατος;
8. Να περιγραφεί η διαδικασία του βρασίματος του γάλατος.
9. Να δωθούν οι ορισμοί και τα χαρακτηριστικά των: (1) γάλα αγελάδας, (2) γάλα προβάτου, (3) γάλα κατσίκας, (4) μητρικό γάλα.
10. Να δωθούν οι % περιεκτικότητες σε λιπαρά και πρωτεΐνες των ειδών γάλατος της ερώτησης 9.
11. Ποιες είναι οι πρωτεΐνες του ορού του γάλατος και πως διαχωρίζονται;
12. Ποιες είναι οι πρωτεΐνες του γάλατος και πως διακρίνονται;
13. Ποιες είναι οι πιθανές νοθεύσεις του γάλατος και πως ανιχνεύονται;
14. Ποιες είναι οι μέθοδοι ψύξης και κατάψυξης του γάλατος; Ποια είναι τα χαρακτηριστικά της κάθε μεθόδου; Ποιες είναι οι προφυλάξεις του γάλατος που επιτυγχάνονται;
15. Ποια είναι τα κύρια και ποια τα δευτερεύοντα προϊόντα του γάλατος;
16. Σε τι διαφέρουν τα προϊόντα μηχανικής επεξεργασίας από τα προϊόντα ενζυμικής επεξεργασίας; Ποιες είναι οι διεργασίες που γίνονται για να ληφθούν τα προϊόντα της κάθε κατηγορίας;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 18ο

ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΚΑ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

ΤΟ ΑΦΡΟΓΑΛΑ ΚΑΙ Η ΚΡΕΜΑ ΤΟΥ ΓΑΛΑΤΟΣ

18.1. Κατηγορίες του αφρογάλατος

Αφρόγαλα ή **ανθόγαλα** ή **καϊμάκι** ή **κορυφή** ή **κρέμα γάλατος** χαρακτηρίζεται η ύλη που λαμβάνεται από την επεξεργασία του νωπού γάλατος με ειδικό όργανο, τον κορυφολόγο ή απλώς κατά την παραμονή του γάλατος, χωρίς καμία άλλη επεξεργασία ή προσθήκη.

Τα αγορανομικά χαρακτηριστικά του αφρογάλατος που διατίθεται στην κατανάλωση είναι τα ακόλουθα:

- (1) Η περιεκτικότητά του σε λιπαρά πρέπει να είναι και μόνο ή 10% ή 25% ή 40%, απαγορευμένων άλλων περιεκτικότητων.
- (2) Η αραίωση αφρογάλατος πλουσιότερων σε λιπαρά για την παρασκευή ενός των τριών ανωτέρω τύπων επιτρέπεται να γίνεται μόνο με νωπό γάλα.
- (3) Η οξύτητα επί της ουσίας ως έχει πρέπει να είναι μέχρι 9 βαθμοί, υπολογιζόμενη επί της άνευ λίπους ουσίας.
- (4) Κατά τα λοιπά πρέπει να πληροί όλες τις άλλες αγορανομικές διατάξεις για νωπό γάλα.

Κρέμα γάλατος χαρακτηρίζεται ειδικότερα το αφρόγαλα με υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά, συνήθως 25% ή 40%.

Η παραλαβή του αφρογάλατος από το γάλα περιγράφεται στην παρ. 18.2.

Η εμπορική αξία του αφρογάλατος εξαρτάται από την περιεκτικότητά του σε λιπαρά και χρησιμοποιείται στη ζαχαροπλαστική, στην παρασκευή άλλων κατηγοριών αφρογάλατος.

Το αφρόγαλα διακρίνεται σε αφρόγαλα κατανάλωσης και σε αφρόγαλα βουτυροποίησης (βλέπε παρ. 18.3 και 18.4).

Ομοιογενοποιημένο αφρόγαλα είναι το αφρόγαλα το οποίο έχει υποστεί κατάλληλη επεξεργασία, την ομοιογενοποίηση, με την οποία τα λιποσφαίρια κατανέμονται σε μικρότερα και έτσι διατηρείται η υφή του.

Το αφρόγαλα που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για βουτυροποίηση δεν υποβάλλεται σε ομοιογενοποίηση γιατί τα μικρά λιποσφαίρια συσσωματώνονται δύσκολα προς σχηματισμό βουτύρου.

Η ομοιογενοποίηση γίνεται με διάφορους τρόπους, όπως:

- Θέρμανση στους 65°C και πίεση στις 120 Atm και μετά στις 30 Atm, για το γάλα προς παστερίωση.
- Θέρμανση στους 65°C και πίεση στις 180 Atm και μετά στις 35 Atm, για το γάλα προς παστερίωση.

Παστεριωμένο αφρόγαλα είναι το αφρόγαλα το οποίο έχει υποβληθεί σε παστερίωση προς καταστροφή του μεγαλύτερου μέρους των παθογόνων μικροοργανισμών του.

Η παστερίωση γίνεται με διαφόρους τρόπους όπως:

- Θέρμανση στους 80°C επί 15 sec για το αφρόγαλα κατανάλωσης
- Θέρμανση στους 88°C–99°C επί 1-10 sec για το αφρόγαλα βουτυροποίησης.

Αποστειρωμένο αφρόγαλα είναι το αφρόγαλα που έχει υποβληθεί σε αποστείρωση προς, κατά το δυνατό, πλήρη καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών, συνήθως στους 110°C–115°C επί 10-15min.

Ξηρό αφρόγαλα είναι η σκόνη που λαμβάνεται με πλήρη απομάκρυνση του νερού αφρογάλατος 18% σε λιπαρά και το οποίο προϊόν περιέχει τελικά 72% λιπαρά.

Στη ζαχαροπλαστική χρησιμοποιείται επίσης το **κτυπημένο αφρόγαλα** γνωστό και σαν **κρέμα σαντιγύ** (crème chantilly) είναι το προϊόν που λαμβάνεται με έντονο κτύπημα ψυχρού αφρογάλατος, περιεκτικότητας 40% σε λιπαρά, σε ειδικό αναδευτήρα, οπότε αποκτά αφρώδη σύσταση λόγω εγκλεισμού φυσαλίδων αέρα στη μάζα του.

Το **αφρόγαλα αεροζόλ** (aerosol) είναι η κρέμα σαντιγύ που δημιουργείται κατά την εκτόνωση αφρογάλατος και άλλων συστατικών από δοχεία εκτόνωσης στα οποία φέρονται υπό πίεση αδρανών αερίων. Τα συστατικά που φέρονται στο δοχείο εκτόνωσης είναι:

- Αφρόγαλα, 40% σε λιπαρά, σε αναλογία ~44%
- Γάλα πλήρες, 3.5% σε λιπαρά, σε αναλογία ~44%
- Ζάχαρη, σε αναλογία ~10%
- Σκόνη αποβουτυρωμένου γάλατος, σε αναλογία ~2%
- Σταθεροποιητής (αλγινικό νάτριο), σε αναλογία 0.2%
- Αέρια συμπίεσης (N₂ ή CO₂ ή N₂O)

Κατά την εκτόνωση του μίγματος τα αέρια πίεσης προκαλούν τον αφρισμό του μίγματος και λαμβάνεται προϊόν ίδιο με την κρέμα σαντιγύ με όγκο μέχρι και 8 φορές μεγαλύτερο του αρχικού αφρογάλατος.

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΑΦΡΟΓΑΛΑΤΟΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΚΡΕΜΑΣ

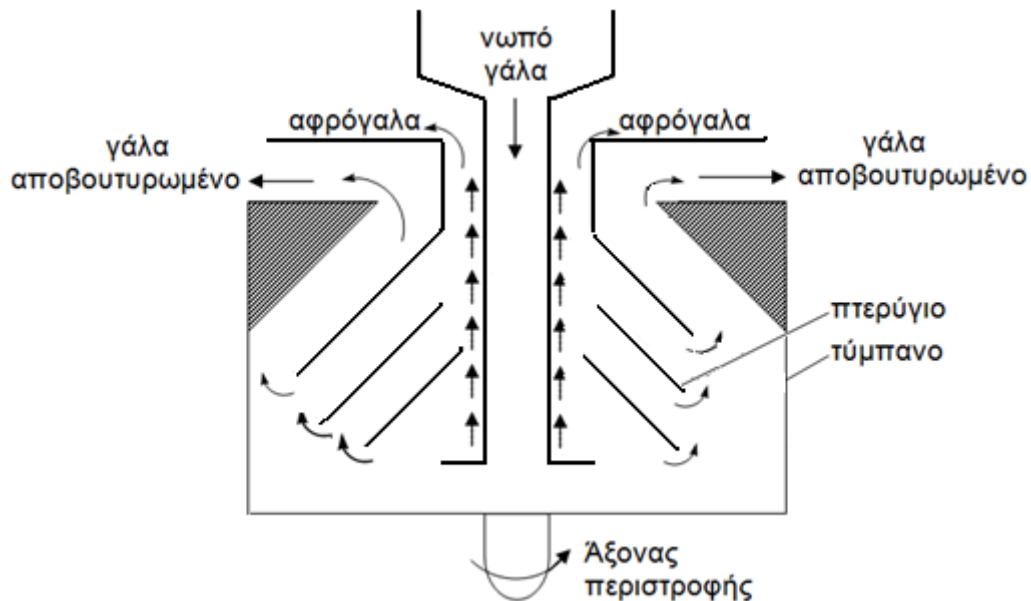
18.2. Παρασκευή του νωπού αφρογάλατος

Η παραλαβή του αφρογάλατος γίνεται με ειδική φυγοκεντρική μηχανή, τον κορυφολόγο.

Ο κορυφολόγος είναι μια φυγόκεντρος της οποίας το τύμπανο περιστροφής φέρει εσωτερικώς πολλά επικλινή κωνικά πτερύγια τα οποία κατά την περιστροφή του τύμπανου διαχωρίζουν το ελαφρότερο καϊμάκι από το βαρύτερο αποβουτυρωμένο γάλα το οποίο συγκεντρώνεται στην περιφέρεια των πτερυγίων. Με τον κορυφολόγο επιτυγχάνεται αποβουτύρωση μέχρι και 99% αλλά το ποσοστό αυτό ρυθμίζει ανάλογα με την ταχύτητα περιστροφής, το ρυθμό

τροφοδοσίας σε νωπό γάλα, τη θερμότητα του γάλατος και την ποιότητα του γάλατος (Σχήμα 18.1).

Με τον κορυφολόγο η αποβουτύρωση γίνεται γρήγορα γι' αυτό το αφρόγαλα που λαμβάνεται είναι **γλυκό αφρόγαλα** επειδή η όξυνση του γάλατος δεν έχουν προλάβει να εκδηλωθεί ενώ σε αντίθεση το αφρόγαλα που λαμβάνεται μόνο του λόγω αργής αποκορύφωσης του γάλατος κατά την παραμονή είναι όξινο αφρόγαλα. Όξινο αφρόγαλα λαμβάνεται επίσης και μετά από ελεγχόμενη παραμονή του γλυκού αφρογάλατος διαδικασία η οποία συνιστά την ωρίμανση του αφρογάλατος.



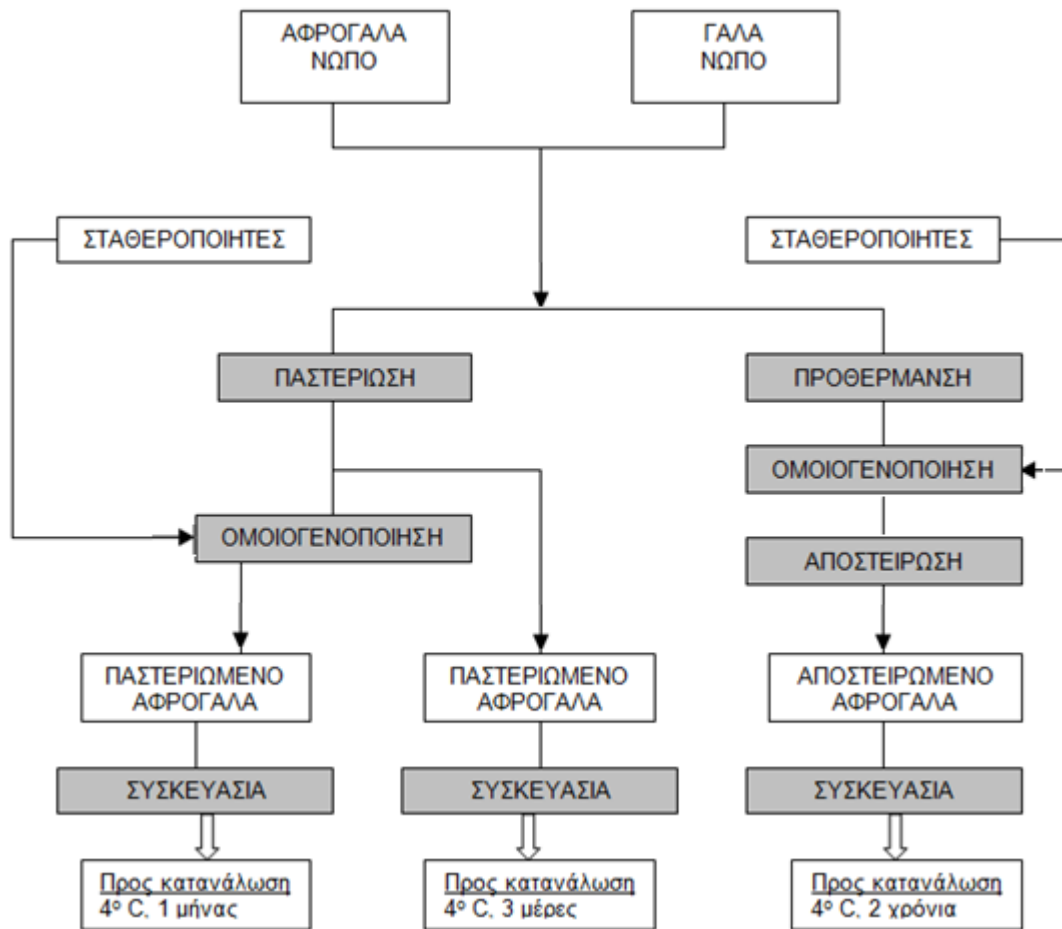
Σχήμα 18.1: Φυγοκεντρικός κορυφολόγος παραλαβής αφρογάλατος

Κατά την παρασκευή του αφρογάλατος με τον κορυφολόγο τα μικρόβια του γάλατος μεταναστεύουν σ' αυτό και το αφρόγαλα εμφανίζει αυξημένο μικροβιακό φορτίο. Για τον λόγο αυτό το αφρόγαλα που διατίθεται στην κατανάλωση καθώς και αυτό που διατίθεται για βουτυροποίηση υποβάλλεται σε παστερίωση και μάλιστα σε συνθήκες πιο έντονες από αυτές της παστερίωσης του γάλατος.

18.3. Παρασκευή του αφρογάλατος κατανάλωσης

Ως αφρόγαλα κατανάλωσης χαρακτηρίζεται το αφρόγαλα που διατίθεται στο εμπόριο σε αεροστεγείς συσκευασίες, π.χ. σε χάρτινα κουτιά επενδεδυμένα εσωτερικώς με αλουμίνιο ή σε φιαλίδια εκτόνωσης, όπως είναι το ομοιογενεποιημένο και παστεριωμένο ή το ομοιογενεποιημένο και αποστειρωμένο αφρόγαλα ή η κρέμα σαντιγύ, αλλά και σε "χύμα" συσκευασία, π.χ. σε κεσέδες, όπως είναι το παστεριωμένο αφρόγαλα. Το νωπό αφρόγαλα δηλ. χωρίς παστερίωση και άλλη επεξεργασία δεν διατίθεται απ' ευθείας για κατανάλωση αλλά χρησιμοποιείται για την παρασκευή των άλλων κατηγοριών αφρογάλατος.

Η διαδικασία της παρασκευής του αφρογάλατος κατανάλωσης δίνεται διαγραμματικά στο Σχήμα 18.2.



Σχήμα 18.2: Διάγραμμα παρασκευής παστεριωμένου και αποστειρωμένου αφρογάλατος.

Η παστερίωση γίνεται με θέρμανση του αφρογάλατος στους 80°C επί 15°C και έτσι το προϊόν διατηρείται στο ψυγείο επί 2-3 μέρες. Μετά από ομοιογενοποίηση και προσθήκη σταθεροποιητών το παστεριωμένο αφρογάλα σε αεροστεγή συσκευασία διατηρείται στο ψυγείο για ένα μήνα περίπου.

Η διαδικασία της αποστείρωσης περιλαμβάνει προθέρμανση στους 140°C επί 2 sec, για καταστροφή των θερμοάντοχων μικροοργανισμών, μετά ομοιογενοποίηση τέλος αποστείρωση στους $110^{\circ}\text{--}115^{\circ}\text{C}$ επί 10-15 min σε αυτόκαυστα. Για να αποφευχθεί η πήξη κατά την πίεση της αποστείρωσης προστίθεται αλγινικό νάτριο (0.1-0.3 %) ως σταθεροποιητής. Το ομοιογενοποιημένο και αποστειρωμένο προϊόν διατηρείται στους 5°C επί δύο χρόνια.

Η διαδικασία της παρασκευής της κρέμας σαντιγύ περιλαμβάνει την χρησιμοποίηση παστεριωμένου αφρογάλατος, στο οποίο έχουν προστεθεί σταθεροποιητές (αλγινικό νάτριο και μονόξινο φωσφορικό ηνάτριο) σε αναλογία 0.1%, το οποίο ψύχεται αμέσως στους $2\text{--}5^{\circ}\text{C}$ και αφήνεται για δύο μέρες προς ωρίμανση. Κατά την ωρίμανση ενυδατώνονται οι πρωτεΐνες και κρυσταλλώνεται μερικώς το λίπος. Στη συνέχεια ακολουθεί το κτύπημα στον αναδευτήρα και οι φυσαλίδες του αέρα που προσροφούνται σταθεροποιούνται από ένα υμένιο που τις περιβάλλει από τις ενυδατωμένες πρωτεΐνες και το κρυσταλλωμένο λίπος που

παρήχθησαν κατά την ωρίμανση. Το προϊόν που διατίθεται στην κατανάλωση πρέπει να διατηρείται σε ψυγείο στους 5°C γιατί η θέρμανσή του ή το υπερβολικό κτύπημά του καταστρέφουν τα υμένα των φυσαλίδων με αποτέλεσμα τη διάλυση του αφρού.

18.4. Παρασκευή του αφρογάλατος βουτυροποίησης

Η παρασκευή του τύπου αυτού του αφρογάλατος αποτελεί το αρχικό στάδιο της παρασκευής του βουτύρου αλλά θα εξετασθεί στο σημείο αυτό για λόγους συνέχειας της διδακτικής ύλης.

Ως πρώτη ύλη για την παρασκευή του βουτύρου χρησιμοποιείται συνήθως αφρόγαλα, το οποίο στη βουτυροκομία ονομάζεται κρέμα γάλατος, περιεκτικότητας 35-40% σε λιπαρά ή και μεγαλύτερης περιεκτικότητας το οποίο είναι δυνατό να αναμιγνύεται με τυρόγαλα ή με νωπό γάλα, συνήθως αποβουτυρωμένο.

Στις οικοτεχνίες και βιοτεχνίες συνήθως εφαρμόζεται η χρησιμοποίηση ελαφρώς ξινισμένου γάλατος ή αφρογάλατος γιατί έτσι υποβοηθείται η ανάπτυξη της χαρακτηριστικής οσμής και γεύσης του βουτύρου. Η όξινση αυτή καλείται φυσική όξινση και επιτυγχάνεται με παραμονή ης κρέμας στους 5-10°C για μερικές ώρες. Στις βιομηχανίες για την αποφυγή δυσάρεστων παρενεργειών από πιθανές μολύνσεις ή από μη ελεγχόμενη γαλακτική ζύμωση προτιμάται η βιολογική όξινση. Αυτή γίνεται με προηγούμενη αποξίνιση της κρέμας με πλύσιμο με νερό ή σπανιότερα με εξουδετέρωση με καυστικά αλκάλια και μετά από παστερίωση στους 88-99° C επί 15 sec, και σύγχρονη απόσμιση (με διαβίβαση θερμού αέρα) ακολουθεί η προσθήκη καθαρών καλλιιεργειών μικροβίων οπότε οι ζυμώσεις που προκαλούνται είναι ελεγχόμενες. Το στάδιο αυτό είναι το **στάδιο της ωρίμανσης** του αφρογάλατος και από την επιτυχή διεκπεραίωση του οποίου εξαρτάται κατά μεγάλο μέρος και η ποιότητα του βουτύρου. Οι καθαρές καλλιέργειες των μικροοργανισμών που χρησιμοποιούνται κατά την ωρίμανση καθώς και τα παραγόμενα προϊόντα δίνονται στον Πίνακα 18.1.

Πίνακας 18.1: Καλλιέργειες μικροβίων για την ωρίμανση του αφρογάλατος

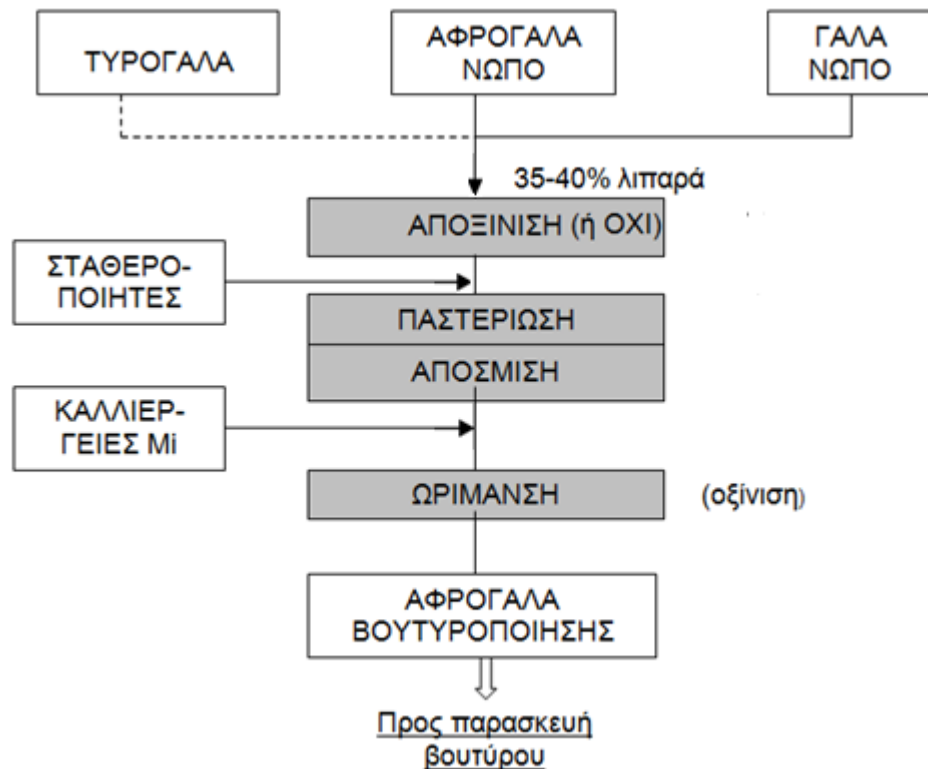
α/α	Είδος μικροβίου	Παραγόμενες ουσίες	Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά
1.	<i>Streptococcus lactis</i>	γαλακτικό οξύ	ευχάριστη γεύση
2.	<i>S. cremoris</i>	γαλακτικό οξύ	ευχάριστη γεύση
3.	<i>S. lactis var. diacetylactis</i>	αρωματικές ουσίες	ευχάριστο άρωμα
4.	<i>Leuconostoc cremoris</i>	αρωματικές ουσίες	ευχάριστο άρωμα
5.	<i>L. dextranicum</i>	διακετύλιο	ευχάριστο άρωμα

Η ωρίμανση διακόπτεται όταν η οξύτητα σε γαλακτικό οξύ δεν υπερβαίνει τους 0.4% γιατί μετά πήζει η καζεΐνη και μεταφέρει λιπαρά στο βουτυρόγαλα.

Κατά την ωρίμανση παράγεται CO₂ το οποίο συγκρατείται στη μάζα του αφρογάλατος και το οποίο απομακρύνεται κατά το στάδιο της απόδρασης.

Το προϊόν που λαμβάνεται χρησιμοποιείται αποκλειστικά και σε αμέσως επόμενο στάδιο για την παρασκευή του βουτύρου (βλέπε [παρ.18.7](#)).

Η διαδικασία της παρασκευής δίνεται διαγραμματικά στο [Σχήμα 18.3](#).



[Σχήμα 18.3:](#) Διάγραμμα παρασκευής αφρογάλατος βουτυροποίησης

ΤΟ ΒΟΥΤΥΡΟ

18.5. Κατηγορίες βουτύρου

Βούτυρο γάλατος ή **νωπό βούτυρο** ή **φρέσκο βούτυρο** ή απλώς **βούτυρο** είναι το προϊόν το οποίο λαμβάνεται “δί’ αποδράσεως” γάλατος ή αφρογάλατος ή μίγματος αυτών, είτε ως έχουν ή μετά από οξίνιση με βιολογικό μόνον τρόπο και με περιεκτικότητα σε λιπαρά τουλάχιστον 80%.

Με τους ορισμούς αυτούς χαρακτηρίζεται το βούτυρο από γάλα αγελάδας ενώ το βούτυρο από γάλα άλλων γαλακτοφόρων ζώων προέλευσης π.χ. βούτυρο πρόβειο, βούτυρο αιγός κλπ με μόνη επιτρεπόμενη ανάμιξη ειδών γάλατος προς παρασκευή βουτύρου αυτά του προβάτου και κατσίκας, οπότε το βούτυρο αυτό χαρακτηρίζεται απλώς σαν πρόβειο βούτυρο.

Τα αγορανομικά αναλυτικά χαρακτηριστικά του νωπού βουτύρου είναι τα παρακάτω:

- (1) Λιπαρές ύλες τουλάχιστον 80%
- (2) Υγρασία μέχρι 18%
- (3) Περιεκτικότητα σε άλλες ύλες, προερχόμενες από το γάλα, μέχρι 2%
- (4) Περιεκτικότητα σε χλωριούχα ως χλωριούχο νάτριο, μέχρι 0,2%

- (5) Οξύτητα επί της ουσίας ως έχει, μέχρι 8 βαθμούς οξύτητας και επί τετηγμένης και διηθημένης λιπαρής ύλης μέχρι 5 βαθμούς οξύτητας.

Στο νωπό βούτυρο επιτρέπεται η προσθήκη βιταμίνης C (ασκορβικού οξέος) μέχρι 30 mg/kg καθώς και φυσικών κίτρινων χρωστικών (καροτενίων), στα αγορανομικώς επιτρεπόμενα ποσοστά, υπό τον όρο ότι αυτά θα δηλώνονται στη συσκευασία. Το νωπό βούτυρο επιτρέπεται να πωλείται μόνο συσκευασμένο και όχι “χύμα” και πάντοτε από καταστήματα πωλήσεων και όχι από πλανόδιους πωλητές.

Η εμπορική αξία του βουτύρου εξαρτάται κυρίως από τις οργανοληπτικές του ιδιότητες (οσμή, γεύση) από τα μικροσκοπικά του χαρακτηριστικά (χρώμα, υφή), από την ικανότητά του προς επάλειψη από τη σκληρότητά του κλπ και γενικά από τα φυσικά του χαρακτηριστικά.

Αλατισμένο νωπό βούτυρο χαρακτηρίζεται το νωπό βούτυρο στο οποίο έχει προστεθεί “δια μαλάξεως” μαγειρικό αλάτι σε ποσοστό μέχρι 2% ενώ το **ημιαλατισμένο νωπό βούτυρο** περιέχει μαγειρικό αλάτι μέχρι 1%. Η μάλαξη του μίγματος βουτύρου και μαγειρικού αλατιού γίνεται με ειδικούς μαλακτήρες οι οποίοι είναι συσκευές που μοιάζουν με τους αναμκτήρες της αρτόμαζας δηλ. είναι σαν μεγάλοι αναμκτήρες οικιακής χρήσης.

Τετηγμένο νωπό βούτυρο ή **μαγειρικό βούτυρο** χαρακτηρίζεται το λιπαρό προϊόν που λαμβάνεται με τήξη των νωπού βουτύρου σε χαμηλή θερμοκρασία (σε υδατόλουτρο) και το οποίο με τον τρόπο αυτό έχει απαλλαγεί από την υγρασία και τις πρωτεϊνικές ύλες, οι οποίες πρέπει να περιέχονται τελικά μέχρι του ποσοστού 1%. Στο μαγειρικό βούτυρο επιτρέπεται η προσθήκη μαγειρικού αλατιού μέχρι 1% και έτσι η περιεκτικότητά του σε λιπαρά γίνεται ~98% η δε επιτρεπόμενη οξύτητα επί της ουσίας ως έχει πρέπει να είναι μέχρι 10 βαθμών.

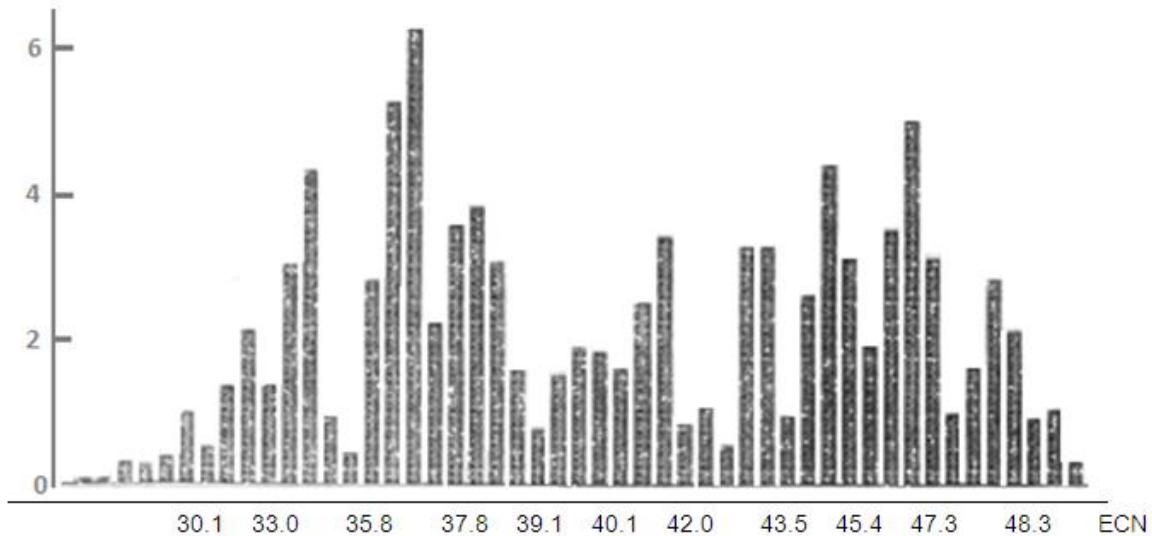
Διορθωμένο βούτυρο χαρακτηρίζεται το βούτυρο το οποίο ήταν ακατάλληλο για κατανάλωση λόγω ελαφριάς αλλοίωσης και το οποίο έγινε κατάλληλο μετά από ενδεδειγμένη επεξεργασία. Η επεξεργασία και η διάθεση στην κατανάλωση του διορθωμένου βουτύρου γίνεται πάντοτε υπό αγορανομικό έλεγχο.

Τυροβούτυρο ή τετηγμένο βούτυρο τυρογάλατος χαρακτηρίζεται αγορανομικά το προϊόν που λαμβάνεται από την πίεση του θερμού πήγματος του τύρου το οποίο είναι απαλλαγμένο από νερό και από πρωτεϊνικές ύλες και το οποίο πρέπει να έχει τα ίδια αναλυτικά χαρακτηριστικά με το τετηγμένο βούτυρο γάλατος. Στην τυροκομία ως τυροβούτυρο χαρακτηρίζεται το βούτυρο που λαμβάνεται από το τυρόγαλα με προσθήκη ή όχι γάλατος ή αφρογάλατος και με την ίδια διαδικασία που λαμβάνεται το βούτυρο.

18.6. Σύσταση του βουτύρου

Η σύνθεση του βουτύρου είναι παρόμοια των φυτικών ελαίων δηλ. είναι ένα μίγμα τριγλυκεριδίων αλλά διαφέρει από τα έλαια στο ότι περιέχει πολύ περισσότερα είδη τριγλυκεριδίων. Τα τριγλυκερίδια αυτά εκτός από τα βασικά λιπαρά οξέα με 16 και 18 άτομα C (π.χ. P, S, O, L και Ln) περιέχουν και

τριγλυκερίδια με λιπαρά οξέα με 4, 6, 8, 10, 12, 20 και 22 άτομα C σε παραπλήσιες αναλογίες και σε διαφόρους συνδυασμούς (Σχήμα 18.4).



Σχήμα 18.4: Κατάταξη των τριγλυκεριδίων του βουτύρου σύμφωνα με τον αριθμό ECN μετά από ανάλυση με HPLC - FID

Το βούτυρο επίσης περιέχει καροτίνη (προβιταμίνη A) και ξανθοφύλλες στα οποία οφείλεται και το υποκίτρινο χρώμα του βουτύρου καθώς και εργοστερόλη (προβιταμίνη D) και αυτούσιες τις βιταμίνες A και D οι οποίες προέρχονται από το γάλα.

Η περιεκτικότητα των συστατικών του βουτύρου καθώς και το είδος των λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων του εξαρτάται από το είδος του γαλακτοφόρου ζώου, από την τροφή του ζώου και από την εποχή γαλακτοφορίας.

Π.χ. Η προβιταμίνη A περιέχεται στο βούτυρο σε 4.5-8 mg/kg το χειμώνα και σε 5.5-17 mg/kg το καλοκαίρι, η δε βιταμίνη A σε 5-10 mg/kg το χειμώνα και σε 8.5-15 mg/kg και σε 8.5-15 mg/kg το καλοκαίρι.

Επίσης περιέχει και μικρότερα ποσά των λιποδιαλυτών βιταμινών E, F και K καθώς και σημαντικά ποσά χοληστερίνης σε αναλογία 0.26-0.35% η σχετικά υψηλή περιεκτικότητα του βουτύρου σε χοληστερίνη θεωρείται ίσως και το μοναδικό “μειονέκτημα” του βουτύρου.

Το χαρακτηριστικό άρωμα και η ευχάριστη γεύση του βουτύρου οφείλονται κυρίως στο διακετύλιο, $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$.

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΒΟΥΤΥΡΟΥ

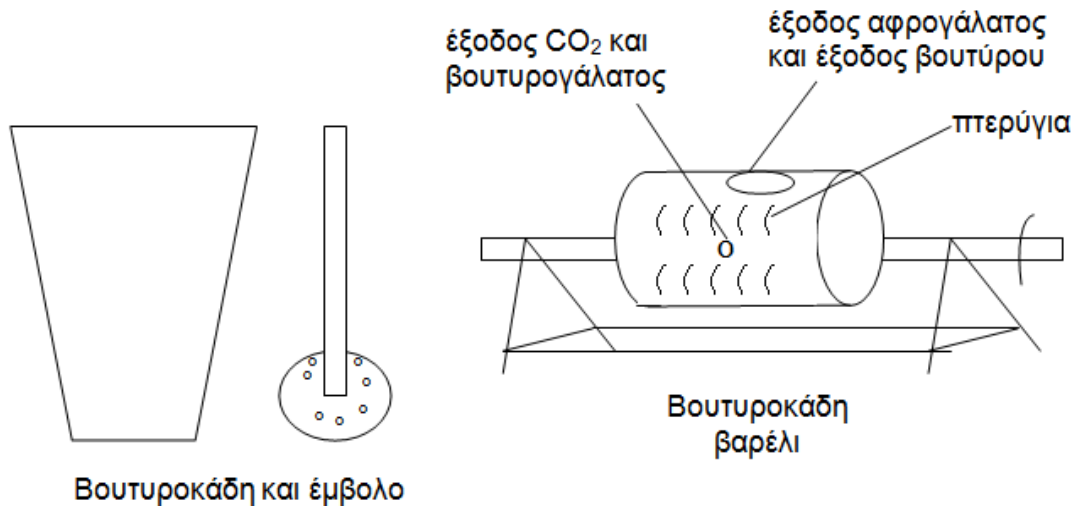
18.7. Παρασκευή του βουτύρου

Το βούτυρο παρασκευάζεται με παρατεταμένη βίαια ανατάραξη του ανθογάλατος βουτυροποίησης (δηλ. του γάλατος ή του ανθογάλατος (ξινισμένο ή όχι) ή του τυρογάλατος ή μίγματος αυτών), το οποίο υποβλήθηκε στην κατάλληλη προετοιμασία, διαδικασία η οποία καλείται “απόδαρση” ή κοινώς “δάρσιμο” ή

“κτύπημα”, και η οποία γίνεται μέσα σε ειδικά δοχεία, τις βουτυροκάδες, με τη βοήθεια ειδικών εμβόλων είτε χειροκίνητων είτε μηχανικών.

18.7.1. Οικοτεχνική βουτυροποίηση

Οι βουτυροκάδες των οικοτεχνιών είναι ξύλινοι κάδοι, και τα έμβολα φέρουν στο κάτω άκρο διάτρητο δίσκο ενώ των βιοτεχνιών είναι ξύλινα βαρέλια που φέρουν πολυάριθμα πτερύγια και τα οποία μπορούν να περιστρέφονται επάνω σε μια βάση (Σχήμα 18.5).



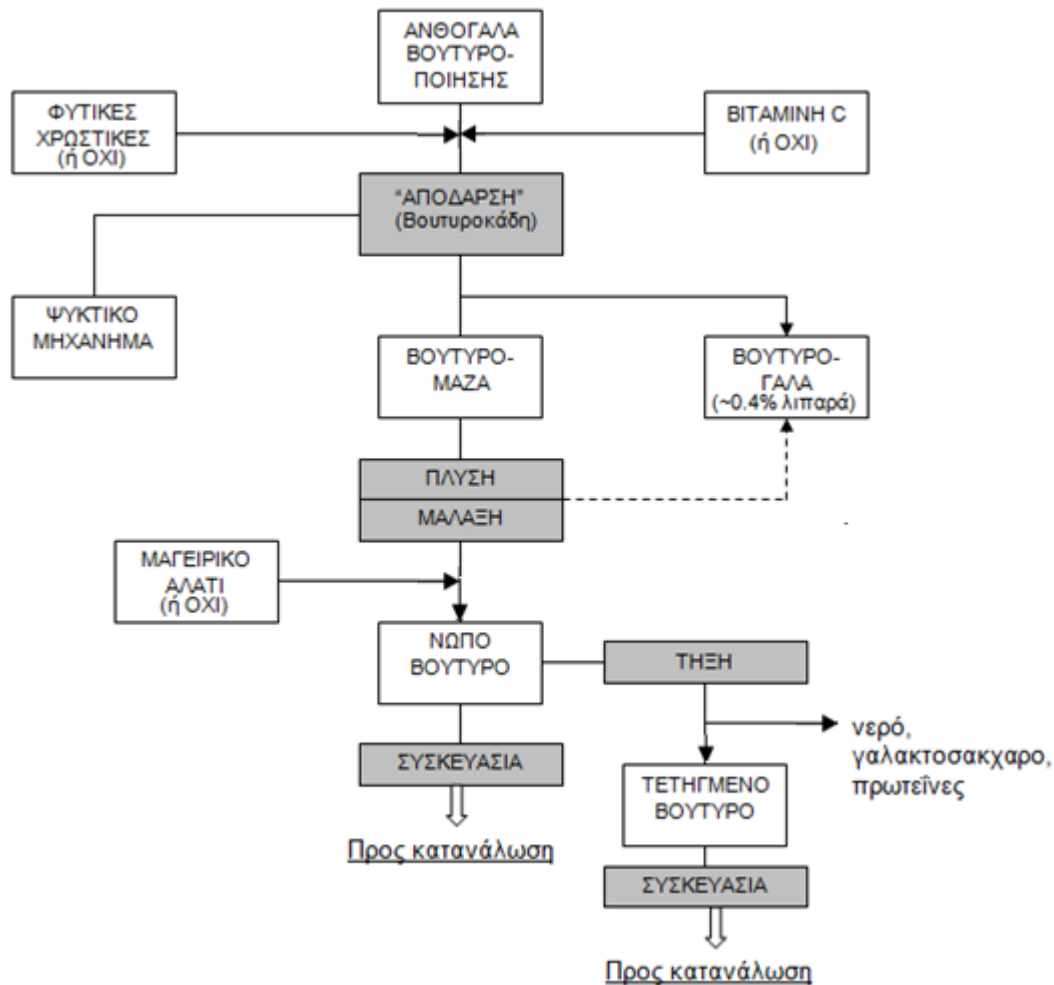
Σχήμα 18.5: Βουτυροκάδη χειροκίνητη (αριστερά) και περιστροφική (δεξιά)

18.7.2. Βιομηχανική βουτυροποίηση

Στις βιομηχανίες οι βουτυροκάδες είναι από ανοξείδωτο χάλυβα και είναι είτε φυγοκεντρικές είτε μηχανικώς περιστρεφόμενες, είτε φέρουν μηχανικά παλινδρομικά έμβολα.

Η διαδικασία της βιομηχανικής βουτυροποίησης παριστάνεται στο διάγραμμα του Σχήματος 18.6.

Η διαδικασία της παρασκευής του βουτύρου ξεκινάει με το στάδιο της παρασκευής του αφρογάλατος βουτυροποίησης όπως αυτό περιγράφηκε στην παρ.3.6. Το αφρόγαλα αυτό φέρεται στην βουτυροκάδη μέχρι το 50% του όγκου της και στη συνέχεια προστίθενται, προαιρετικά, υπολογισμένες ποσότητες φυσικών χρωστικών και βιταμίνης C. Οι φυσικές χρωστικές που χρησιμοποιούνται είναι τα κίτρινα καροτίνια και το κίτρινο αγνάτο για να προσδώσουν κίτρινο χρώμα στο βούτυρο όταν το ανθόγαλα είναι πολύ λευκό και η πράσινη χλωροφύλλη σαν λευκαντικό όταν το ανθόγαλα είναι πολύ κίτρινο. Στη συνέχεια σφραγίζεται βουτυροκάδη και ακολουθεί το στάδιο της **απόδρασης**.

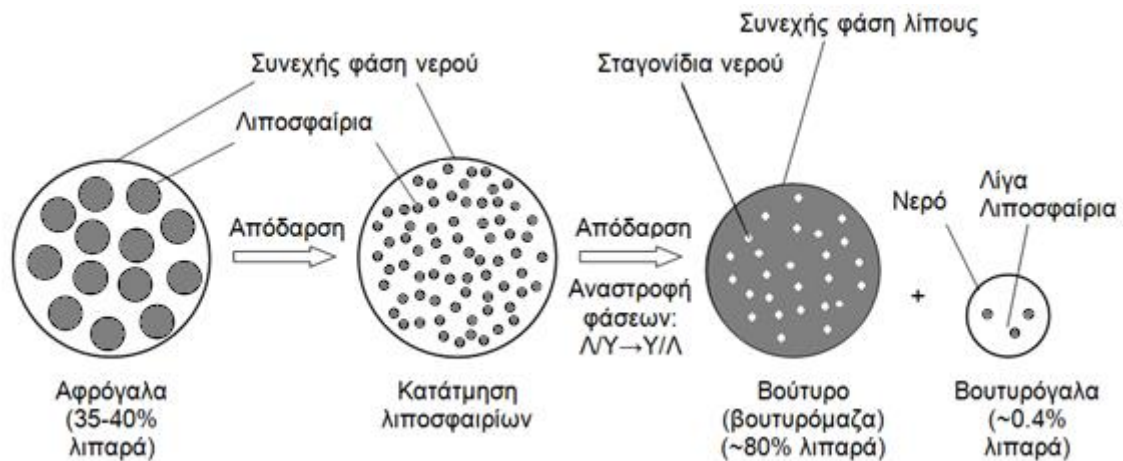


Σχήμα 18.6: Διάγραμμα βιομηχανικής παρασκευής βουτύρου

18.7.3. Η απόδραση του βουτύρου και η αναστροφή των φάσεων

Κατά το στάδιο αυτό υπό την επίδραση της ισχυρής ανατάραξης επέρχεται αναστροφή των φάσεων λιπαρών (διασπαρμένη φάση) και νερού (διασπείρουσα φάση) του αφρογάλατος το οποίο είναι το γαλάκτωμα του βουτύρου του τύπου νερό (διασπαρμένη φάση) σε λίπος (διασπείρουσα φάση) το οποίο είναι το γαλάκτωμα του βουτύρου του τύπου νερό/λίπος (Υ/Λ). Κατά την απόδραση τα λιποσφαίρια κατακερματίζονται σε μικρότερα τα οποία συνενώνονται και αποτελούν μια ενιαία φάση μέσα στην οποία περιέχονται και εγκλείσματα της φάσης του νερού, ενώ η μεγαλύτερη ποσότητα του νερού του αφρογάλατος αποβάλλεται σαν βουτυρόγαλα, το οποίο συλλέγεται. (Σχήμα 18.7.).

Η απόδραση γίνεται με περιστροφή της βουτυροκάδης επί 5 min με 20-30 στροφές ανά λεπτό (r.p.m.) και μετά από άνοιγμα της βαλβίδας εξαέρωσης για την εκτόνωση του CO₂ συνεχίζεται η περιστροφή επί 40 min ακόμη, οπότε και ολοκληρώνεται η αναστροφή των φάσεων. Διακόπτεται η περιστροφή και απομακρύνεται το βουτυρόγαλα από τη θύρα εξόδου και η απομένουσα βουτυρόμαζα που έχει τη μορφή μικρών κόκκων βουτύρου ξεπλένεται 3-4 φορές με ίσο όγκο κρύου νερού υπό σύγχρονη περιστροφή 10-12 r.p.m. για 5-10 min.

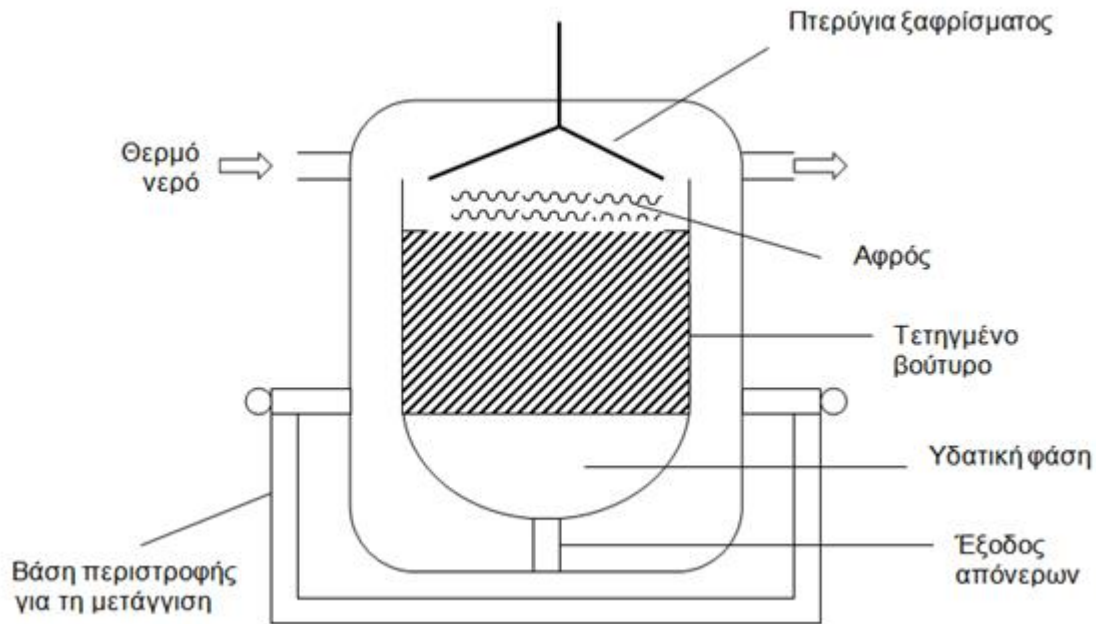


Σχήμα 18.7: Αναστροφή των φάσεων λίπος/νερό κατά την απόδραση του αφρογάλατος προς παρασκευή βουτύρου.

Κατά την απόδραση εκλύεται θερμότητα που αντιστοιχεί στη λανθάνουσα θερμότητα πήξης των λιπαρών του βουτύρου και στη μηχανική τριβή της κατεργασίας γι' αυτό η θερμοκρασία της βουτυροκάδης διατηρείται στους $\sim 16^{\circ}\text{C}$ με τη βοήθεια ψυκτικού μηχανήματος γιατί αλλιώς το βούτυρο αποκτά γλοιώδη σύσταση. Η βουτυρόμαζα στη συνέχεια υποβάλλεται σε **μάλαξη** επί ~ 30 min με ειδικούς κυλίνδρους της βουτυροκάδης για να ομοιογενοποιηθεί και να αποκτήσει την υφή του νωπού βουτύρου ενώ το νερό που στραγγίζεται απομακρύνεται από την οπή εξαγωγής του βουτυρογάλατος. Στη συνέχεια προστίθεται συνήθως μαγειρικό αλάτι (1-2%) για βελτίωση της γεύσης και για τη συντήρηση του βουτύρου το οποίο μετά από κατάλληλη συσκευασία είναι έτοιμο για κατανάλωση.

18.8. Παρασκευή του τετηγμένου βουτύρου

Για την παρασκευή του τετηγμένου βουτύρου το νωπό βούτυρο θερμαίνεται μέσα σε διπλότοιχους λέβητες (υδατόλουτρα) με θερμό νερό το οποίο διαβιβάζεται στο εξωτερικό δοχείο ενώ στο εσωτερικό βρίσκεται το βούτυρο. (Σχήμα 18.8, βλέπε και Σχήμα 18.6). Με τη θέρμανση τήκεται το λίπος του βουτύρου και ανέρχεται στην επιφάνεια, επειδή έχει μικρότερη πυκνότητα από το νερό, το οποίο παραμένει στον πυθμένα περιέχοντας εν διάλυση πρωτεΐνες και το γαλακτοσάκχαρο ενώ ένα άλλο μέρος των πρωτεϊνών συγκεντρώνεται στην επιφάνεια σαν αφρός ο οποίος αφαιρείται συνέχεια με ειδικά περιστρεφόμενα πτερύγια. Τα απόνερα αφαιρούνται από το κάτω μέρος του υδατόλουτρου και το τετηγμένο βούτυρο παραμένει για να αποκτήσει θερμοκρασία 50°C και μεταγγίζεται ή συσκευάζεται έτοιμο για κατανάλωση μετά από προσθήκη ή όχι μαγειρικού αλατιού, υπό μάλαξη. Το αλατισμένο μαγειρικό βούτυρο διατηρείται στο ψυγείο και μέχρι ένα χρόνο.



Σχήμα 18.8: Λέβητας υδατόλουτρου παρασκευής τετηγμένου βουτύρου

18.9. Ερωτήσεις του 18ου Κεφαλαίου

1. Να δωθούν οι ορισμοί: (1) νωπό αφρόγαλα, (2) αφρόγαλα βουτυροποίησης, (3) κρέμα αφρογάλατος, (4) βούτυρο.
2. Να περιγραφεί η παραλαβή του νωπού αφρογάλατος από το γάλα.
3. Να σχεδιασθεί το διάγραμμα ροής της παραλαβής του παστεριωμένου αφρογάλατος.
4. Να σχεδιασθεί το διάγραμμα ροής της παραλαβής του αφρογάλατος βουτυροποίησης.
5. Να αναφερθούν οι κατηγορίες του βουτύρου κατανάλωσης.
6. Να δωθεί η σύσταση του βουτύρου.
7. Να περιγραφεί η παρασκευή του βουτύρου με βουτυροκάδη.
8. Σε τι συνίσταται η αναστροφή φάσεων λίπους/νερού κατά την παρασκευή του βουτύρου; Πως σχεδιάζεται;
9. Να σχεδιασθεί το διάγραμμα ροής παρασκευής του βουτύρου.
10. Να περιγραφεί η παρασκευή του τετηγμένου βουτύρου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 19ο

ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΚΑ ΕΝΖΥΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η ΓΙΑΟΥΡΤΗ

19.1. Ορισμοί και είδη γιαούρτης

Η **γιαούρτη** (υγείαρτος) ή το γιαούρτι, είναι το προϊόν το οποίο προκύπτει μετά από πήξη αποκλειστικώς και μόνο νωπού γάλατος (αντίστοιχου προς την ονομασία της φύσης και της προέλευσής του) υπό την επίδραση ειδικής καλλιέργειας ζύμης που προκαλεί τη ζύμωση του γαλακτοσάκχαρου του γάλατος. Η περιεκτικότητά του σε λιπαρά πρέπει να είναι τουλάχιστον 10% ανώτερη από την % περιεκτικότητα των λιπαρών του γάλατος προέλευσης.

Η γιαούρτη επιτρέπεται αγορανομικά να παρασκευάζεται από γάλα αγελάδας, κασίικας, προβάτου, βουβάλου καθώς και από ανάμιξη ίσων μερών προβάτου – κασίικας, αγελάδας-προβάτου και αγελάδας-βουβάλου.

Ημιαποβουτυρωμένη γιαούρτη (ή ημίπαχη) είναι η γιαούρτη η οποία παρασκευάζεται αποκλειστικά από ημιαποβουτυρωμένο γάλα αγελάδας ή ημιαποβουτυρωμένο γάλα βουβάλου και η οποία πρέπει να φέρει επί της συσκευασίας της την ακριβή περιεκτικότητα σε λιπαρά. Π.χ. Ημιαποβουτυρωμένη γιαούρτη αγελάδας με λιπαρά 1.5% (ή με λιπαρά 2%, κλπ).

Αποβουτυρωμένη γιαούρτη (ή άπαχη, fat free) είναι η γιαούρτη η οποία παρασκευάζεται αποκλειστικά από πλήρως αποβουτυρωμένο γάλα αγελάδας ή βουβάλου και η οποία έχει περιεκτικότητα σε λιπαρά μηδέν %.

Στραγγισμένη γιαούρτη (strained yoghurt) είναι η γιαούρτη η οποία λαμβάνεται από πλήρη γιαούρτη μετά από απομάκρυνση μέρους του περιεχομένου νερού με αποστράγγιση, μαζί με το γαλακτοσάκχαρο, τα άλατα κλπ που είναι διαλελυμένα στο νερό αυτό. Η στραγγισμένη γιαούρτη αγελάδας και προβάτου πρέπει να περιέχουν αντίστοιχα 5% και 8% λιπαρά κατ' ελάχιστο ή αλλιώς πρέπει στη συσκευασία τους να αναγράφεται η ακριβής περιεκτικότητα σε λιπαρά π.χ. Στραγγισμένη γιαούρτη προβάτου με λιπαρά 6% κλπ.

Γιαούρτη σακούλας είναι η στραγγισμένη γιαούρτη η οποία προσφέρεται στην κατανάλωση σε σάκους από λευκό ύφασμα ή σε ξύλινα βαρέλια π.χ. Γιαούρτη σακούλας προβάτου κλπ.

“Συμπυκνωμένη” γιαούρτη είναι η γιαούρτη που παρασκευάζεται αποκλειστικά από νωπό ή κατεψυγμένο γάλα αγελάδας ή προβάτου το οποίο έχει υποστεί προηγουμένως συμπύκνωση δια βρασμού ούτως ώστε το τελικό προϊόν (η γιαούρτη) να περιέχει λιπαρά για τη μεν γιαούρτη αγελάδας 5% για τη δε γιαούρτη προβάτου 8%, κατ' ελάχιστο, ή αλλιώς θα πρέπει επί της συσκευασίας να αναγράφεται η ακριβής περιεκτικότητα σε λιπαρά. Π.χ. Γιαούρτη από Αγνό Γάλα Αγελάδας με Λιπαρά 6% ή 7%, κλπ.

Επί της συσκευασίας της “συμπυκνωμένης” γιαούρτης δεν επιτρέπεται η αναγραφή τοπωνυμίων π.χ. “Γιαούρτη Μανωλάδας” κλπ., καθώς και παραπλανητικών εκφράσεων όπως π.χ. “Έξτρα”, “Σπέσιαλ” κλπ.

19.2. Χαρακτηριστικά της γιαούρτης

Γενικά όλα τα είδη γιαούρτης που διατίθενται στην κατανάλωση πρέπει να πληρούν τους παρακάτω όρους:

- (1) Η γιαούρτη πλην του επιφανειακού υμένα (της “πέτσας”) πρέπει να είναι συμπαγής χωρίς πόρους με όψη αλάβαστρου.
- (2) Η γιαούρτη που διατίθεται σε δοχεία πρέπει να είναι καλυμμένη με αδιάβροχο χαρτί ή πλαστικό καπάκι ή άλλο επιτρεπόμενο υλικό.
- (3) Η ζύμωση που έχει υποστεί κατά την παρασκευή πρέπει να είναι η ειδική ζύμωση της γιαούρτης και μόνο από την οποία να έχει προκύψει προϊόν με pH 4-4.4 και οξύτητα γαλακτικού οξέος 0.75-0.90%.
- (4) Η γιαούρτη δεν επιτρέπεται να εμφανίζει ιζήματα.
- (5) Οι οργανοληπτικές της ιδιότητες πρέπει να είναι κανονικές.
- (6) Δεν επιτρέπεται η προσθήκη χρωστικών ουσιών.
- (7) Δεν επιτρέπεται η προσθήκη συντηρητικών.
- (8) Το γάλα παρασκευής πρέπει να είναι ή νωπό ή παστεριωμένο ή αποστειρωμένο ή κατάψυξης και μόνο.
- (9) Δεν επιτρέπεται η προσθήκη ζάχαρης.
- (10) Στη συσκευασία πρέπει να αναγράφεται η ημερομηνία λήξης (~7 μέρες).

Η γιαούρτη μπορεί να διακριθεί σε δύο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα εάν περιέχει επιφανειακό υμένιο (επίπαγο ή πέτσα) ή όχι. Η **παραδοσιακή γιαούρτη** διαθέτει πέτσα ενώ η **γιαούρτη ευρωπαϊκού τύπου** δε διαθέτει. Επίσης στην κατανάλωση διατίθεται και η **πολτοποιημένη γιαούρτη** η οποία είναι γιαούρτη ευρωπαϊκού τύπου σε ρευστή μορφή.

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΓΙΑΟΥΡΤΗΣ

19.3. Παρασκευή της γιαούρτης

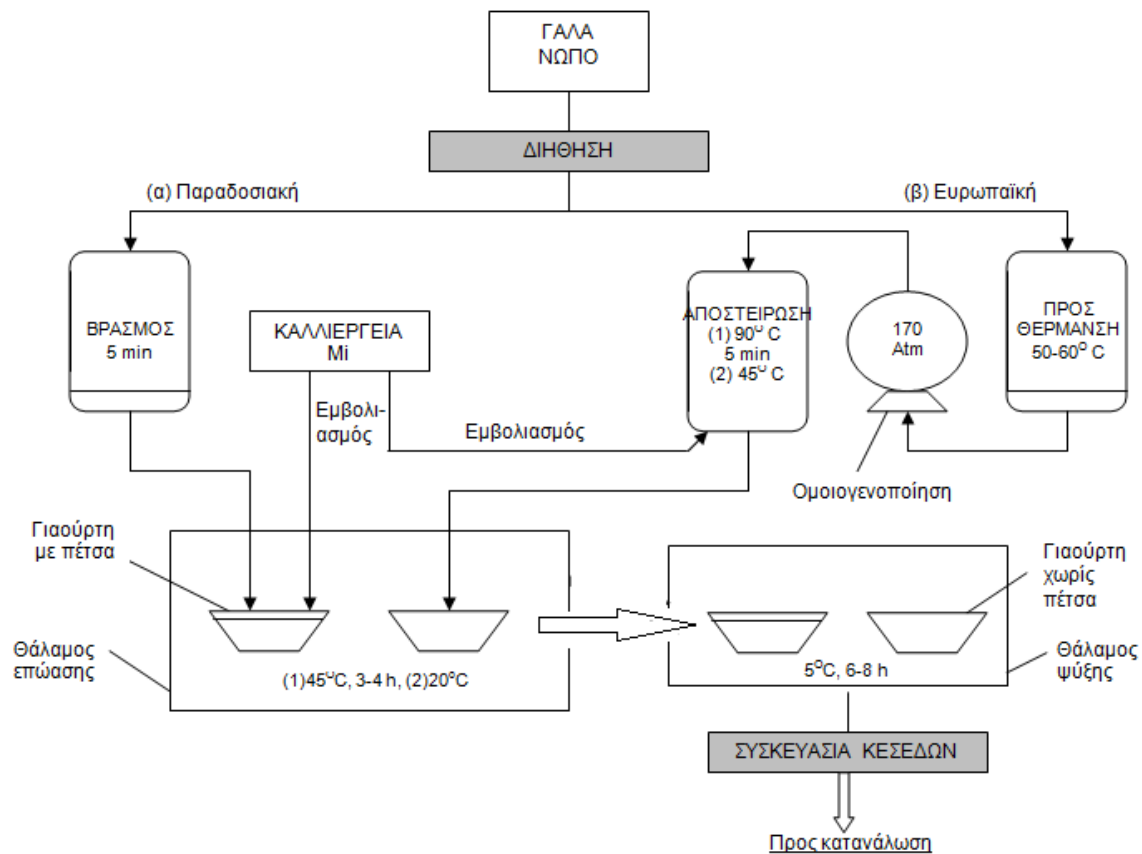
Η παρασκευή της γιαούρτης είναι σχετικά εύκολη διαδικασία η οποία όμως σε βιομηχανική κλίμακα απαιτεί αυστηρές συνθήκες υγιεινής, καθαριότητας και συνθηκών θερμοκρασίας για να ληφθεί τελικό προϊόν καλής ποιοτικής απόδοσης.

19.3.1. Παρασκευή γιαούρτης παραδοσιακού τύπου

Τα βασικά στάδια της παρασκευής φαίνονται διαγραμματικά στο Σχήμα 19.1 και για την παραδοσιακή γιαούρτη είναι τα ακόλουθα:

- (1) Διήθηση ή/και διαύγαση του γάλατος
- (2) Βρασμός του γάλατος για 5 min. Με το βρασμό τροποποιείται ελαφρά η σύσταση του γάλατος, επί το ευνοϊκότερο για τα βακτήρια της γαλακτικής ζύμωσης που θα προστεθούν στη συνέχεια, όπως:

- θανατώνονται οι ανεπιθύμητοι μικροοργανισμοί
- απομακρύνεται ο έγκλειστος αέρας στο γάλα
- προκαλείται μερική πήξη των πρωτεϊνών του ορού του γάλατος και έτσι ο ορός δύσκολα αποχωρίζεται από τη μάζα της γιαούρτης με αποτέλεσμα την αύξηση της συνεκτικότητάς της και τη μετέπειτα δημιουργία της πέτσας στην επιφάνεια, κατά την ψύξη.



Σχήμα 19.1: Διάγραμμα παρασκευής γιαούρτης (α) παραδοσιακής και (β) Ευρωπαϊκού τύπου.

(3) Διανομή του γάλατος στα κύπελλα της γιαούρτης.

Τα κύπελλα είναι τοποθετημένα σε τροχήλατους φοριαμούς (τρέιλερ) μέσα σε ειδικά θερμοστατούμενα δωμάτια, τους **θαλάμους επώασης**.

(4) Προσθήκη στο γάλα κάθε κύπελλου είτε καθαρή καλλιέργειας βακτηρίων γαλακτικής ζύμωσης (π.χ. *Lactobacillus bulgaricus*) κατάλληλα αραιωμένης σε λίγο γάλα γιαουρτοποίησης, είτε μικρής ποσότητας γιαούρτης προηγούμενης παρασκευής κατάλληλα αραιωμένη με το βρασμένο και ψημένο γάλα. Η διαδικασία αυτή αποτελεί τον **εμβολιασμό** του γάλατος.

(5) Ακολουθεί η **επώαση** του γάλατος που γίνεται με παραμονή των κυπέλλων στους θαλάμους επώασης επί 3-4h σε θερμοκρασία 45°C, οπότε και επέρχεται η **πήξη** του γάλατος.

(6) Μετά την πήξη ακολουθεί αερισμός των θαλάμων επώασης και αργή ψύξη της σχηματισμένης γιαούρτης μέχρι τους 20°C, γιατί η απότομη ψύξη μπορεί

να οδηγήσει σε αποβολή του ορού από τη μάζα της γιαούρτης, ενώ συγχρόνως αποπηκτωματοποιείται και η πέτσα.

- (7) Τέλος τα τροχήλατα με τα κύπελλα μεταφέρονται σε θαλάμους ψύξης όπου η γιαούρτη παραμένει στους 5°C επί 6-8h για να ολοκληρωθεί η πήξη της.

Μετά το στάδιο αυτό η γιαούρτη είναι έτοιμη να διατεθεί στην κατανάλωση μετά από κατάλληλη κάλυψη των κυπέλλων και κατάλληλης συσκευασίας τους σε κιβώτια ή καφάσια.

19.3.2. Παρασκευή γιαούρτης ευρωπαϊκού τύπου

Η παρασκευή της γιαούρτης χωρίς πέτσα ακολουθεί διαφορετική πορεία (Σχήμα 19.1) κατά την οποία μετά τη διήθηση ακολουθούν τα στάδια:

- (1) Προθερμαίνεται το γάλα στους 50-60°C
- (2) Ομοιογενοποιείται με πίεση ~170 Atm
- (3) Αποστειρώνεται στους 90°C επί 5 min και μετά αφήνεται να κρυώσει μέχρι τους 45°C
- (4) Εμβολιάζεται με καθαρή καλλιέργεια Μi σε ποσοστό 2-3% και αναδεύεται για ομοιογενοποίηση του μίγματος.
- (5) Μεταφέρεται σε κύπελλα στους θαλάμους επώασης όπου και παραμένει όπως και η παραδοσιακή
- (6) Μεταφέρεται στους θαλάμους ψύξης όπου και παραμένει όπως και η παραδοσιακή.

Τέλος τα κύπελλα καλύπτονται αεροστεγώς και είναι έτοιμα για κατανάλωση.

19.3.3. Παρασκευή γιαούρτης πολτοποιημένου τύπου

Η γιαούρτη του τύπου αυτού παρασκευάζεται όπως και η γιαούρτη ευρωπαϊκού τύπου αλλά η επώαση και η πήξη γίνονται στον ίδιο θάλαμο θέρμανσης. Το ημιπηγμένο προϊόν πολτοποιείται με ισχυρή ανάδευση μέχρις ότου αποκτήσει ημιρευστή υφή και μετά ψύχεται και διατίθεται στην κατανάλωση. Πριν από τη τελική ψύξη προστίθενται συνήθως πολτοί ή τεμάχια φρούτων τα οποία εναιωρούνται ομοιογενώς με ελαφριά ανάδευση και μετά ψύξη το προϊόν διατίθεται στην κατανάλωση σαν ιδιοσκεύασμα.

19.3.4. Παρασκευή στραγγισμένης γιαούρτης

Η γιαούρτη αυτή παρασκευάζεται όπως η κανονική γιαούρτη με τη διαφορά ότι το πήγμα της γιαούρτης τοποθετείται σε υφασμάτινες σακούλες οι οποίες αναρτώνται από το άνω μέρος τους και το νερό του πηγματος διαφεύγει από τους πόρους του υφάσματος. Η ανάρτηση των σάκων διακόπτεται όταν το προϊόν αποκτήσει την επιθυμητή υφή και λιποπεριεκτικότητα.

ΤΟ ΤΥΡΙ

19.4. Ορισμός και χαρακτηριστικά των τυριών

Τυρί είναι το προϊόν της ωρίμανσης του πήγματος (στάλπης), του απαλλαγμένου από το τυρόγαλα στον επιθυμητό βαθμό, το οποίο πήγα προέκυψε από την επίδραση πυτιάς (ή άλλων ενζύμων που δρουν ανάλογα) ή/και από οξίνιση, επί των πρωτεϊνών του γάλατος ή γάλατος μερικώς αποβουτυρωμένου ή αφρογάλατος ή μίγματος αυτών και στο οποίο έχουν προστεθεί αυστηρά καθορισμένες ύλες όπως:

(1) Μαγειρικό αλάτι.

(2) Σορβικό νάτριο, μέχρι 0,2%.

καθώς και ανάλογα, με τη μέθοδο παρασκευής κάθε τύπου οι ύλες:

(3) Αβλαβείς φυτικές χρωστικές, όπως τα καροτένια, ο κουρκουμάς, το άννατο (ορελλάνιο), Ροου και Saffran (φυτικός κρόκκος).

(4) Ειδικές καθαρές καλλιέργειες βακτηρίων ή ευρωτομυκήτων με τις οποίες αναπτύσσονται τα ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά ορισμένων τυρών κατά την ωρίμανση.

(5) Χλωροφύλλες, η προσθήκη των οποίων επιτρέπεται μόνο στο γάλα τυροκόμησης αγελάδας.

Στον Πίνακα 19.1 δίνονται τα όρια υγρασίας (Υ) και λιπαρών υλών (Λ) των μαλακών, των σκληρών και των τετηγμένων βάσει των οποίων καθορίζονται οι ποιότητές τους, σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών (Κ.Τ.Π.) καθώς και τα όρια που χαρακτηρίζουν τις άλλες κατηγορίες, σύμφωνα με τον Κ.Τ.Π.

19.5. Κατηγορίες των τυριών

Σύμφωνα με τον Κ.Τ.Π. τα διάφορα είδη τυριών, ελληνικά και εξωτερικού, που διατίθενται στην κατανάλωση κατατάσσονται στις παρακάτω 6 κατηγορίες ενώ τα κυριότερα είδη τυριών συνοψίζονται στον Πίνακα 19.1.

1) “**Μαλακός τύρος**” χαρακτηρίζεται το τυρί του οποίου η υγρασία δεν υπερβαίνει το 56% ($Υ \leq 56\%$). Π.χ. “φέτα”, “τουλουμοτύρι” κλπ.

Τα μαλακά τυριά διακρίνονται σε 4 ποιότητες σύμφωνα με τα όρια του Πίνακα 19.2. Ανάλογα προϊόντα με $Λ < 10\%$ (“ως έχει”) και με $Υ > 56\%$ δεν επιτρέπεται να χαρακτηρίζονται ως “τύρος”.

2) “**Τύρος τύπου Μυζήθρα**” ή **μαλακά τυριά τυρογάλατος** χαρακτηρίζονται τα προϊόντα που λαμβάνονται ως τυρώδης μάζας από την ωρίμανση τυρογάλατος μετά από ισχυρή θέληση και μετά από προσθήκη ή όχι προσγάλατος (συμπλήρωμα νωπού γάλατος) και το οποίο περιέχει υγρασία μέχρι 65% ($Υ \leq 65\%$). Π.Χ. Μυζήθρα, μανούρι, ανθότυρο κλπ.

Το προϊόν αυτό για να χαρακτηριστεί “τύρος” πρέπει να περιέχει λιπαρά σε τέτοιο ποσοστό ούτως ώστε να μπορεί να καταταχθεί σε μια από τις ποιότητες των μαλακών τυριών (βλ. Πίνακα 19.1.)

3) “**Τετηγμένοι τύροι**” ή **μαλακά τυριά χωρίς ωρίμανση** νοούνται τα τυριά που έχουν μαλακή σύσταση και τα οποία παρασκευάζονται όπως τα μαλακά τυριά χωρίς όμως να υφίστανται, συνήθως, ωρίμανση. Π.χ. Fondue, cream cheese κλπ.

4) “**Εκλεκτός τύρος**” ή **ημίσκληρα τυριά εξωτερικού**, χαρακτηρίζονται τα τυριά τα οποία έχουν μεν περιεκτικότητα σε λιπαρά όπως τα σκληρά τυριά εξαιρετικής ποιότητας (δηλ. $\Lambda \geq 47\%$ “επί ξηρού” και $\Lambda \geq 30,6\%$, “ως έχει”) αλλά λόγω του τρόπου παρασκευής τους περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας από αυτά, το οποίο κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 41-46%. Ειδικά για το γαλλικό “ροκφόρ” (Roquefort), λόγω του τρόπου παρασκευής του τα όρια έχουν καθοριστεί σε $\Lambda \geq 60\%$ “επί ξηρού” (δηλ. $\Lambda \geq 39\%$ “ως έχει”). Π.χ. Prvolone, Brick, Blue κλπ.

Πίνακας 19.1: Ποιότητες (και είδη) τυριών κατά κατηγορία						
α/α	Ποιότητα	Υ%	Υ% (ως έχει)	Λ% (επί ξηρού)	Πρωτεΐνες	Τέφρα
1^η ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ: ΜΑΛΑΚΑ ΤΥΡΙΑ						
1.	Εξαιρετική	≤ 52.5	≥ 22			
2.	Πρώτη	≤ 56	≥ 19			
3.	Δεύτερη	≤ 56	≥ 15			
4.	Άπαχη	≤ 56	$15 > \Lambda \geq 10$			
2^η ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ: ΜΑΛΑΚΑ ΤΥΡΙΑ ΤΥΡΟΓΑΛΛΟΣ (ΤΥΠΟΥ ΜΥΖΗΘΡΑΣ)						
Όπως και τα μαλακά τυριά, αλλά με Υγρασία, $Y \leq 65\%$						
3^η ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ: ΜΑΛΑΚΑ ΤΥΡΙΑ ΧΩΡΙΣ ΩΡΙΜΑΝΣΗ (ΤΕΤΗΓΜΕΝΑ ΤΥΡΙΑ)						
1.	Εξαιρετική	≤ 50		≥ 60		
2.	Πρώτη	≤ 50		≥ 45		
3.	Δεύτερη	≤ 50		≥ 35		
4.	Τρίτη	≤ 50		≥ 25		
5.	Άπαχη	≤ 60		≥ 15		
4^η ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ: ΗΜΙΣΚΛΗΡΑ ΤΥΡΙΑ (ΕΚΛΕΚΤΑ ΤΥΡΙΑ)						
1.	Εξωτερικού	Πιν.	≥ 30.6	≥ 47		
2.	Roquefort	19.2	≥ 30.6	≥ 60		
5^η ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ: ΣΚΛΗΡΑ ΤΥΡΙΑ						
1.	Εξαιρετική	≤ 35		≥ 47		
2.	Πρώτη	$\leq 38^*$		≥ 40		
3.	Δεύτερη	$\leq 38^*$		≥ 32		
4.	Άπαχη	$\leq 38^*$		≥ 20		
6^η ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ: ΠΟΛΥ ΣΚΛΗΡΑ ΤΥΡΙΑ (ΗΜΙΠΑΧΑ ΤΥΡΙΑ)						
1.	GR, Parmesan & Reggiano	≤ 32		≥ 32		
2.	Romano & Assiago	≤ 32		≥ 38		
*Για το Κασέρι και το Cacciacavallo είναι $Y \leq 40\%$, Y =Υγρασία, Λ =Λιπαρά, GR=Ελληνικά						

Τα ημίσκληρα τυριά αποτελούν την ενδιάμεση κατηγορία μεταξύ των μαλακών και σκληρών τυριών και τα κυριότερα είδη τους συνοψίζονται στον Πίνακα 19.1. Τα είδη Ementaler, Edam και Gouda πολλές φορές εκ του τρόπου

παρασκευής τους περιέχουν υγρασία 40% ($\Lambda \geq 40\%$) και έτσι μπορούν να καταταχθούν στα σκληρά τυριά.

5) “**Σκληρός τύρος**” χαρακτηρίζεται το τυρί του οποίου η υγρασία είναι μικρότερη από το 40% ($Y < 40\%$). Π.χ. Γραβιέρα, Κεφαλοτύρι κλπ.

Τα σκληρά τυριά διακρίνονται σε 4 ποιότητες σύμφωνα με τα όρια του Πίνακα 19.1. Ανάλογα προϊόντα με $\Lambda < 20\%$ “επί ξηρού” (ή $\Lambda < 12\%$ “ως έχει”) και με υγρασία που δεν ανταποκρίνεται σε μια από τις ποσότητες των σκληρών τυριών, δεν επιτρέπεται να χαρακτηρίζονται ως “τύρος”.

Κατ’ εξαίρεση για τα είδη τυριών “κασέρι” και “κασκαβάλι” (Cacciocavallo) επιτρέπεται, λόγω του τρόπου παρασκευής τους, η περιεκτικότητα σε υγρασία να είναι 40% ($Y \leq 40\%$) δηλ. θα έπρεπε κανονικά να καταταχθούν στα ημίσκληρα τυριά.

6) “**Εκλεκτός ημίπαχος τύρος**” ή **πολύ σκληρά τυριά** επιτρέπεται ειδικώς να χαρακτηρίζονται τα τυριά που έχουν υγρασία μέχρι 32% κατ’ ανώτατο όριο ($Y \leq 32\%$). Π.χ. Παρμεζάνα κλπ.

Κατ’ εξαίρεση για τα τυριά Parmesan και Reggiano τα λιπαρά έχουν καθοριστεί τουλάχιστον σε 32% ($\Lambda \geq 32\%$) “επί ξηρού” ($\Lambda \geq 22\%$ “ως έχει”) και για τα τυριά Romano και Agiago σε 38% ($\Lambda \geq 38\%$) “επί ξηρού” ($\Lambda \geq 25,5\%$ “ως έχει”) λόγω του τρόπου παρασκευής τους.

7) “**Ανακατεργασμένοι τύροι**” (process cheese), χαρακτηρίζονται οι “τετηγμένοι τύροι” οι οποίοι έχουν αλοιφώδη σύσταση και οι οποίοι προκύπτουν με αναθέρμανση στους 65°C τουλάχιστον ενός ή περισσοτέρων τυριών πάσης φύσης, ούτως ώστε να προκύψει πλαστική μάζα στην οποία είναι δυνατόν να προστεθούν διάφορα τρόφιμα (π.χ. τεμάχια κρέατος, αλλαντικών, λαχανικά, φρούτα, κ.ά.) σε ποσοστό όπως το οποίο να μην υπερβαίνει το 49%.

Τα ανακατεργασμένα τυριά διακρίνονται σε 5 ποσότητες ίδιες με αυτές των τετηγμένων τυριών (βλ. Πίνακα 19.1.) Τα ανακατεργασμένα τυριά που περιέχουν πρόσθετα τρόφιμα κατατάσσονται στα ιδιοσκευάσματα τυροκομικών προϊόντων (π.χ. La vache qui ruit, κ.ά.).

Τέλος σύμφωνα με τον Κ.Τ.Π. διακρίνονται και οι ακόλουθες δύο κατηγορίες τυριών οι οποίες όμως στην πραγματικότητα είναι επί μέρους ποιότητες των σκληρών και μαλακών τυριών, αντίστοιχα.

8) “**Σκληρός τύρος τετριμμένος ή εις τεμάχια**” επιτρέπεται να διατίθεται στην κατανάλωση εφ’ όσον έχουν υγρασία μέχρι 18% ($Y \leq 18\%$) και κατά τα άλλα ανταποκρίνονται σε μια από τις ποιότητες των σκληρών τυριών και διατίθενται σε ειδική συσκευασία μέχρι 500g και είναι σύμφωνοι με τις αγορανομικές διατάξεις και τους κανόνες υγιεινής.

9) Ως “**Τύρος τρίμμα εξ υπολειμμάτων**” επιτρέπεται να διατίθενται στην κατανάλωση τα τεμαχίδια των μαλακών τυριών που απομένουν στα δοχεία συσκευασίας (βαρέλια, τενεκέδες, κλπ.) μόνο εφ’ όσον έχουν κατ’ ανώτατο όριο υγρασία 60% ($Y \leq 60\%$) και περιεκτικότητα λιπαρών τουλάχιστον 15% ($\Lambda \geq 15\%$) και είναι πρακτικώς απαλλαγμένα από άλμη και από ορό (γάρο).

Η συγκέντρωση των τριμμάτων πρέπει να γίνεται αμέσως μετά την κένωση των δοχείων, σε ειδικό βαρέλι καλυμμένο το οποίο να διατηρείται σε ψυγείο.

Πίνακας 19.2: Ταξινόμηση και είδη τυριών κατά κατηγορία						
α/α	Ονομασία είδους	Είδος γάλατος	Μέσο Πήξης	Πρόσθετα	Προέ- -λευση	Σύσταση
1^η ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ: ΜΑΛΑΚΑ ΤΥΡΙΑ						Υ≤56%
1.	Φέτα	προβ/κατσ. (αγελ)	πυτιά & S. thermophilus	(1), (2)	GR	Πιν. 19.1
2.	Τελεμές	#	»		GR	Πιν. 19.1.
3.	Τουλουμοτύρι	#	G.Lactis		GR	Πιν. 19.1
4.	Κοπανιστή	αγελ. (πρ/κατσ.)	L.bulgaricus		GR	Πιν. 19.1
5.	Camember	αγελ.	& Penicillium camemberti		F	Λ 26%
6.	Bric	αγελ.	»		F	Λ 26%
7.	Monzzarella	αγελ.			I	Λ 26%
8.	Scamorza, κ.ά.	αγελ.			I	Λ 26%
2η ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ: ΜΑΛΑΚΑ ΤΥΡΙΑ ΤΥΡΟΓΑΛΑΤΟΣ (ΤΥΠΟΥ ΜΥΖΗΘΡΑΣ)						
1.	Μυζήθρα	τυρόγαλα	πυτιά	πρόσγαλα	GR	Πιν. 19.1
2.	Ανθότυρο	προβ/κατσ.		πρόσγαλα ↑	GR	Πιν. 19.1.
3.	Μανούρι	(αγελ.)		πρόσγαλα ↑ +ανθόγαλα	GR	Πιν. 19.1.
4.	Ricotta	τυρογ.αγελ.		+10% γάλα	I	Λ4%
5.	Mycost, κ.ά.	τυρογ.αγελ		ξινισμένο τυρογ.	Σκανδι- ναβία	Λ 3%
3η ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ: ΜΑΛΑΚΑ ΤΥΡΙΑ ΧΩΡΙΣ ΩΡΙΜΑΝΣΗ (ΤΕΤΗΓΜΕΝΑ ΤΥΡΙΑ)						
1.	Cottage	αποβουτ. αγελ.	S.lactic S.cremoris	(ανθόγαλα)	UK	Λ 0.3% Λ4.3%
2.	Cream cheese	+ανθόγαλα	+πυτιά	ζελατίνη	UK	Λ33%
3.	Formage Fondu				CH	Λ33%
4.	Neufcha Tel,				D	Λ33%
4η ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ: ΗΜΙΣΚΛΗΡΑ ΤΥΡΙΑ (ΕΚΛΕΚΤΑ ΤΥΡΙΑ)						Λ≥47%
1.	Nuworld	αγελάδας			USA	Υ ≤46%
2.	Probolone & Mozzarella				I	Υ ≤44%
3.	Monterey				F	Υ ≤44%
4.	Brick				USA	Υ ≤44%
5.	Limburger				B	Υ ≤40%
6.	Munster				D	Υ ≤44%
7.	Roquefort				F	Υ ≤45%
8.	Blue Cheese				USA	Υ ≤46%
9.	Gorgonzola				I	Υ ≤42%
10.	Emmental				CH	Υ ≤41%
11.	Edam				NL	Υ ≤45%
12.	Gouda				NL	Υ ≤45%
5η ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ: ΣΚΛΗΡΑ ΤΥΡΙΑ						Υ<40%
1.	Κασέρι				GR	
2.	Cacciacavallo				I	
3.	Cheddar				I	
4.	Gruyere				CH	
5.	Γραβιέρα				GR	
6.	Κεφαλογραβιέρα				GR	
6η ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ: ΠΟΛΥ ΣΚΛΗΡΑ ΤΥΡΙΑ (ΗΜΙΠΑΧΑ ΤΥΡΙΑ)						Υ≤32%
1.	Κεφαλοτύρι					
2.	Λαδοτύρι					
3.	Παρμεζάνα					
4.	Parmesan & Reggiano					
5.	Romano & Assiago					

Υ= Υγρασία, Λ= Λιπαρά, ↑= αυξημένη περιεκτικότητα, GR= Ελληνικά, I= Ιταλικά, κ.λπ.

19.6. Ταξινόμηση και είδη τυριών

Η ταξινόμηση των τυριών σε είδη, κατηγορίες, τύπους και ποιότητες μπορεί να γίνει με διάφορα κριτήρια, όπως π.χ. ανάλογα με:

- (1) το είδος του γαλακτοφόρου ζώου, το γάλα του οποίου χρησιμοποιείται για την παρασκευή του τυριού
Π.χ. τυρί προβάτου, κατσίκας, αγελάδας και των μιγμάτων προβάτου – κατσίκας, προβάτου – αγελάδας κλπ.
- (2) το μέσο πήξης του γάλατος
Π.χ. τυρί οξίνισης, πτυιάς ή συνδυασμού οξίνισης και πτυιάς
- (3) τη σύσταση του τυριού, ανάλογα με την περιεκτικότητά του σε υγρασία
Π.χ. τυρί μαλακό, ημίσκληρο, σκληρό και πολύ σκληρό
- (4) την εμφάνιση του τυριού
Π.χ. τυρί λευκό, κίτρινο, κίτρινο πράσινο, με τρύπες ή χωρίς κλπ.
- (5) τις ειδικές λεπτομέρειες παρασκευής του τυριού
Π.χ. τυρί τετηγμένο, τυρί χωρίς ωρίμανση κλπ.
- (6) την περιεκτικότητα σε υγρασία και σε λιπαρά από τις οποίες καθορίζεται και αγορανομικά η ποιότητα του τυριού, ανάλογα με την κατηγορία στην οποία ανήκει.
Π.χ. Ποιότητες εξαιρετική (extra), 1^η, 2^η, 3^η, και άπαχη δηλ. άλλα όρια ισχύουν για τα μαλακά και άλλα για τα σκληρά τυριά (βλέπε Πίνακα 19.2.)
- (7) τον τόπο παρασκευής του τυριού
Π.χ. Φέτα Δωδώνης, τύρος Αγράφων, τυρί Roquefort, κλπ.

Μερικές από τις τοπωνυμίες αυτές έχουν καθιερωθεί ως “ονομασίες προέλευσης”.

Σύμφωνα με τα παραπάνω ένα τυρί μπορεί να ταξινομηθεί με διάφορους τρόπους, όπως:

Π.χ. ένα τυρί φέτα μπορεί να είναι: μαλακό λευκό τυρί ωρίμανσης με πτυιά από μίγμα γάλατος προβάτου-κατσίκας, πρώτης ποιότητας, προέλευσης Δωδώνης.

Οι κυριότερες ποιότητες τυριών κατά κατηγορίες συνοψίζονται στον Πίνακα 19.2.

19.7. Μνημονικός κανόνας σύστασης τυριών

Ο αριθμός των ποιοτήτων, των ειδών, και των κατηγοριών των τυριών είναι σχετικά μεγάλος και σε συνδυασμό με τις % περιεκτικότητας σε υγρασία, λιπαρά κατανόηση και απομνημόνευση. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούνται διάφοροι μνημονικοί κανόνες και συνοπτικοί πίνακες απομνημόνευσης, όπως π.χ. ο Πίνακας 19.3.

Πίνακας 19.3: Μνημονική κατάταξη τυριών με ~ περιεκτικότητες

α/α	Κατηγορίες τυριών	% Υγρασία	% Λιπαρά ως έχει (FM)	% Λιπαρά επί ξηρού (DW)
1.	Μαλακά	≤ 56	≥ 20	-
2.	Μαλακά τυρογάλατος	≤ 65	≥ 20	-
3.	Μαλακά χωρίς ωρίμανση (Τετηγμένα)	≤ 50	-	45-60 (Ελληνικά) ≥33 (Αλλοδαπής)
4.	Ημίσκληρα	≤ 45	-	45-60 (Αλλοδαπής)
5.	Σκληρά	35-40	-	≥40
6.	Πολύ σκληρά	≤ 32	-	≥32

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΤΥΡΙΟΥ

19.8. Γενική μέθοδος παρασκευής των τυριών

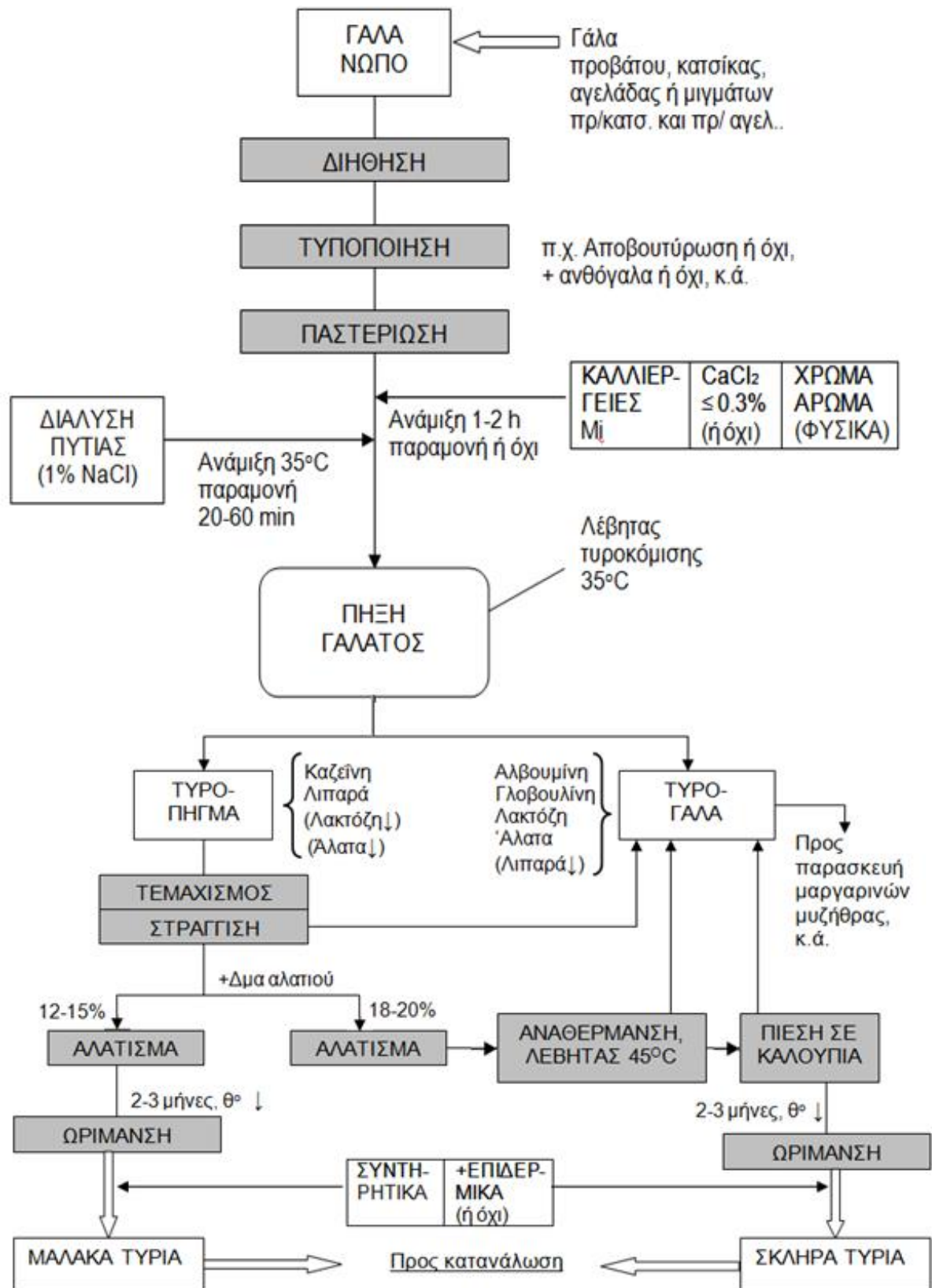
Η διαδικασία που ακολουθείται για την παρασκευή ειδών τυριών είναι βασικά η ίδια αλλά τα διάφορα, διαφορετικά είδη τυριών περιλαμβάνουν παραλλαγές ή διάφορες προσθήκες ή παραλείψεις σταδίων κατά τη διαδικασία αυτή.

Οι ιδιαιτερότητες παρασκευής μερικών ειδών τυριών αναφέρονται στον Πίνακα 19.2 και επιμέρους στο κείμενο ενώ η γενική μέθοδος παρασκευής συνοψίζεται στο Σχήμα 19.2 και περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- (1) Προετοιμασία του γάλατος τυροποίησης
- (2) Εμβολιασμός του γάλατος με διάφορα πρόσθετα, όπως η πτυιά σε καλλιέργειες μικροβίων, το χλωριούχο ασβέστιο, διάφορες φυσικές χρωστικές κ.ά.
- (3) Πήξη του γάλατος και διαχωρισμός τυροπήγματος και τυρογάλατος
- (4) Τεμαχισμός και στράγγιση του τυροπήγματος
- (5) Αναθέρμανση ή και πίεση του τυροπήγματος για τον σχηματισμό των σκληρών τυριών
- (6) Αλάτισμα των τυριών
- (7) Ωρίμανση των τυριών
- (8) Συσκευασία και προσθήκη συντηρητικών ή και σχηματισμός επιδερμίδας των σκληρών τυριών.

19.9. Τα στάδια της παρασκευής των τυριών

Η περιγραφή των διαφόρων σταδίων της παρασκευής των τυριών συνοψίζεται στο Σχήμα 19.2:



Σχήμα 19.2: Διάγραμμα διαδικασίας παρασκευής διαφόρων κατηγοριών τυριών.

19.9.1: 1ο Στάδιο: Προετοιμασία του γάλατος τυροποίησης.

Το γάλα που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των διαφόρων τυριών είναι κυρίως της αγελάδας και του προβάτου και λιγότερο της κασίικας ή και μίγματα από γάλα προβάτου με αγελάδας ή κασίικας.

Η προετοιμασία συνίσταται στις διεργασίες:

- (1) Διήθηση του γάλατος, για την απομάκρυνση τυχόντων ξένων υλών.
- (2) Τυποποίηση του γάλατος, για να αποκτήσει την επιθυμητή σύσταση σε λιπαρά π.χ. μερική αποβουτύρωσή του για μειωμένη περιεκτικότητα σε λιπαρά ή προσθήκη ανθογάλατος για αυξημένη περιεκτικότητα σε λιπαρά.
- (3) Παστερίωση του γάλατος συνήθως στους 75°C επί 15 sec για να θανατωθούν οι παθογόνοι μικροοργανισμοί που πιθανόν να περιέχονται στο νωπό γάλα. Η παστερίωση έχει το μειονέκτημα ότι εξαφανίζει τη φυσική χλωρίδα του γάλατος, η παρουσία της οποίας συμμετέχει στην παρασκευή ανωτέρου ποιοτικού τυριού, αλλά κρίνεται αναγκαία για τη διασφάλιση της υγιεινής του τυριού. Μετά την παστερίωση ακολουθεί γρήγορη ψύξη.

19.9.2:2ο Στάδιο: Εμβολιασμός του γάλατος με διάφορα πρόσθετα.

Το γάλα τυροκόμησης τοποθετείται σε τυρολέβητα (από ανοξείδωτο χάλυβα ή επικασσιτερωμένο χαλκό) και μετά εμβολιάζεται με διάφορα πρόσθετα όπως:

- (1) Ειδικές καλλιέργειες μικροβίων για την παρασκευή ειδικών τυριών στις οποίες συγκαταλέγονται και τα οξυπαράγωγα βακτήρια που είναι απαραίτητα για την τυροκόμηση (βλέπε παρ. 3.16).
- (2) Διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου (0.2-0.3g/L γάλατος) για αναπλήρωση της ελάττωσης των ιόντων ασβεστίου που προκαλείται κατά τη θέρμανση της παστερίωσης. Η κανονική συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου είναι απαραίτητη για την ικανοποιητική πήξη του γάλατος κατά το στάδιο της προσθήκης της πτυιάς.
- (3) Διάφορες φυσικές χρωστικές ή/και φυσικές αρωματικές ύλες, όταν πρόκειται να παρασκευασθούν χρωματισμένα τυριά ή/και αρωματισμένα τυριά (Βλέπε παρ. 19.8).

19.9.3:3ο Στάδιο: Πήξη του γάλατος.

Πήξη του γάλατος είναι η θρόμβωση της καζεΐνης του γάλατος η οποία συμπαρασύρει ως τυρόπηγμα και το σύνολο σχεδόν των λιπαρών του γάλατος καθώς και μικρά ποσά λακτόζης και ανόργανων αλάτων.

- (1) Η πήξη του γάλατος μπορεί να γίνει με τρεις διαφορετικούς τρόπους, από τους οποίους ο τρίτος είναι ο πλέον εφαρμοζόμενος, όπως:
- (2) Πήξη του γάλατος μόνο με πρόσκληση οξίνισης του γάλατος. Η οξίνιση αυτή προκαλείται από την παραγωγή γαλακτικού οξέος από προσθήκη της καθαρής καλλιέργειας οξυπαράγωγων βακτηρίων (π.χ. γαλακτοβάκιλλων). Οι καλλιέργειες των μικροβίων προστίθενται στο προηγούμενο 2^ο στάδιο και το γάλα παραμένει για μερικές ώρες μέχρι να πήξει. Το γαλακτικό οξύ που παράγεται κατεβάζει το pH του γάλατος στο 4.6 το οποίο είναι το ισοηλεκτρικό σημείο της καζεΐνης οπότε επέρχεται η καταβύθισή της και η

πήξη του γάλατος. Το τυρόπηγμα αυτό είναι πολτώδες και διαφέρει από το πήγμα που λαμβάνεται από τη πήξη με την πτυιά.

- (3) Πήξη του γάλατος μόνο με την προσθήκη πρωτεολυτικών ενζύμων. Το ένζυμο που χρησιμοποιείται κυρίως είναι η ρενίνη η οποία περιέχεται στο παρασκεύασμα της πτυιάς κα δευτερευόντως τα ένζυμα που περιέχονται στα φυτικά παρασκευάσματα φικίνη και παπαΐνη και λιγότερο ακόμη διάφορα ένζυμα μικροβιακής ή βακτηριακής προέλευσης και τέλος η πεψίνη που χρησιμοποιείται ελάχιστα στην τυροκομία. Τα πρωτεολυτικά ένζυμα διασπούν τις ελάχιστες στην τυροκομία. Τα πρωτεολυτικά ένζυμα διασπούν τις πρωτεΐνες του γάλατος οπότε αυτές καθιζάνουν ως πήγμα αλάτων τους με τα ιόντα ασβεστίου του γάλατος. Το πήγμα αυτό είναι ζελατινώδες και πιο πηκτό από αυτό της προηγούμενης πήξης με τη γαλακτική ζύμωση.
- (4) Πήξη του γάλατος με συνδυασμό οξυγαλακτικής ζύμωσης και ενζυμικής δράσης της πτυιάς.

Η μέθοδος αυτή είναι η επικρατέστερη γιατί αποδίδει ομοιογενές και στερεόπηγμα για τα περισσότερα είδη τυριών. Πρώτα προστίθεται στο γάλα η οξυγαλακτική καλλιέργεια και μετά από παραμονή 1-2 ωρών, για να προχωρήσει ο σχηματισμός γαλακτικού οξέος από τη διάσπαση της λακτόζης, προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα πτυιάς διαλυμένης σε λίγο νερό με περιεκτικότητα 1-2% σε αλάτι και το όλο μίγμα αναδεύεται μέσα στον τυρολέβητα στους 30-35°C. Μετά το μίγμα παραμένει σε ηρεμία μέχρι να πήξει, χρόνος ο οποίος ποικίλει ανάλογα με το είδος του τυριού και είναι συνήθως 20-60 min. Μετά την πήξη διαχωρίζονται δύο φάσεις, το στερεό τυρόπηγμα και το υδαρές τυρόγαλα. Το τυρόπηγμα συνίσταται από τις καζεΐνες και τα λιπαρά καθώς και από μικρή ποσότητα λακτόζης και αλάτων. Στο τυρόγαλα περιέχονται η κυρίως ποσότητα της λακτόζης και ανοργάνων αλάτων και οι υδατοδιαλυτές πρωτεΐνες αλβουμίνες και γλοβουλίνες καθώς και μικρή ποσότητα λιπαρών.

(Η πτυιά και άλλα πρωτεολυτικά ένζυμα αναφέρονται στην παρ. 19.8).

19.9.4:4ο Στάδιο: Τεμαχισμός και στράγγιση του τυροπήγματος (μαλακά τυριά).

Το τυρόπηγμα μετά το σχηματισμό του τεμαχίζεται με ειδικούς τυροκόπτες χειροκίνητους ή μηχανικούς. Ο τεμαχισμός αποσκοπεί στην αύξηση της επιφάνειας του τυροπήγματος για να διευκολυνθεί η επιπλέον εκροή του τυρογάλατος. Η αποβολή του περιεχομένου τυρογάλατος στο τυρόπηγμα είναι απαραίτητη και για την κανονική ωρίμανση των μαλακών τυριών και για να ολοκληρωθεί τα τεμάχια του τυροπήγματος εξάγονται από τον λέβητα τυροκόμισης και παραμένουν σε στραγγιστήρια για να στεγνώσουν καλά.

19.9.5: 5ο Στάδιο: Αναθέρμανση και πίεση σε καλούπια (σκληρά τυριά).

Για τα σκληρά τυριά εφαρμόζεται λεπτομερής τεμαχισμός μέσα στους τυρολέβητες, για την επιπλέον, αποβολή του τυρογάλατος, κατά στη συνέχεια δεν ακολουθεί στράγγιση αλλά τα τεμάχια του τυροπήγματος αναθερμαίνονται μέσα στο λέβητα στους 40-45°C, υπό συνεχή ανάδευση για την πληρέστερη αποβολή

του τυρογάλατος. Μετά τα μικρά τεμάχια του τυροπήγματος τοποθετούνται πολλά μαζί σε λεπτά υφάσματα, τις “τσαντήλες”, και κάθε τσαντήλα μέσα σε καλούπι υπό πίεση. Η πίεση και το καλούπι μορφοποιεί το τελικό σχήμα του τυριού, το “κεφάλι”, ενώ συγχρόνως η μικρή ποσότητα της λακτόζης που υπάρχει ζυμώνεται και παράγεται νέα ποσότητα γαλακτικού οξέος το οποίο μαζί με την πίεση οδηγεί σε περαιτέρω αποβολή τυρογάλατος. Το “καλουπάρισμα” των τυριών γίνεται σε ειδικές αίθουσες επάνω σε ξύλινες τυροτράπεζες.

19.9.6: 6ο Στάδιο: Αλάτισμα των τυριών.

Το αλάτισμα είναι σημαντικό για όλα τα είδη τυριών, γιατί:

- Το αλάτι δρα ως συντηρητικό με παρεμπόδιση της ανάπτυξης ανεπιθύμητων μικροβίων.
- Ρυθμίζεται η ανάπτυξη επιθυμητών μικροβίων.
- Ελέγχονται οι ζυμώσεις κατά την ωρίμανση.
- Το αλάτι δρα ως βελτιωτικό της γεύσης.

Το αλάτισμα που εφαρμόζεται συνήθως γίνεται με τρεις τρόπους:

1^{ος} τρόπος: Το εσωτερικό αλάτισμα το οποίο γίνεται στα σκληρά τυριά πριν την αναθέρμανση, με προσθήκη κόκκων καθαρού κρυσταλλικού αλατιού στο τυρόπηγμα.

2^{ος} τρόπος: Το εξωτερικό αλάτισμα, το οποίο γίνεται με διαδοχική επίπασση (πασπάλισμα) της εξωτερικής επιφάνειας του τυριού με χονδρόκοκκο αλάτι το οποίο διυγραινεται από τον αέρα και το τυρί και έτσι σαν διάλυμα εισχωρεί σιγά-σιγά μέσα στη μάζα του τυριού.

3^{ος} τρόπος: Το αλάτισμα με άλμη (σαλαμούρα) γίνεται με εμβάπτιση του τυροπήγματος σε διάλυμα αλατιού μέσα σε κατάλληλα δοχεία. Για τα μαλακά τυριά χρησιμοποιείται διάλυμα 12-15% και για τα σκληρά τυριά διάλυμα 18-20% σε αλάτι.

19.9.7: 7ο Στάδιο: Ωρίμανση των τυριών.

Η ωρίμανση των τυριών αποτελεί την πλέον σημαντική διαδικασία κατά την παρασκευή των τυριών γιατί κατ’ αυτή το τυρόπηγμα αποκτά τις χαρακτηριστικές ιδιότητες εμφάνισης, οσμής, γεύσης και χρώματος του εύγευστου και εύπεπτου τυριού. Η ωρίμανση γίνεται σε ιδιαίτερες αίθουσες των τυροκομείων, τις αποθήκες, οι οποίες είναι συνήθως ημιυπόγειες για να διατηρούν σταθερή υγρασία και χαμηλή θερμοκρασία και έχουν μεγάλα παράθυρα για εύκολο αερισμό και πολλά ράφια για την τοποθέτηση των τυριών. Τα σύγχρονα τυροκομεία διαθέτουν ανάλογες κλιματιστικές εγκαταστάσεις. Κάθε διαφορετικό είδος τυριού απαιτεί διαφορετικές συνθήκες ωρίμανσης οι οποίες του προσδίδουν και μερικά από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του.

Οι σημαντικότερες μεταβολές που γίνονται κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης των τυριών είναι οι εξής:

- (1) Μερική ποσότητα λακτόζης που έχει απομείνει στο τυρόπηγμα διασπάται με
- (2) γαλακτική ζύμωση προς γαλακτικό οξύ.

- (3) Μερικές πρωτεΐνες διασπώνται από τη ρενίνη της πτυιάς μέχρι σχηματισμού ελεύθερων αμινοξέων και άλλων αζωτούχων ενώσεων.
- (4) Μικρή ποσότητα των λιπαρών υδρολύεται προς λιπαρά οξέα και γλυκερίνη.
- (5) Τα αμινοξέα και τα λιπαρά οξέα που σχηματίσθηκαν προηγουμένως διασπώνται ή μετασχηματίζονται σε νέες ουσίες που δίνουν χαρακτηριστική γεύση και άρωμα στο τυρί.

Η βιοχημεία των παραπάνω μεταβολών δεν έχει ακόμη διευκρινισθεί τελείως, αλλά διαρκεί συνήθως 2-3 μήνες όσο και η ωρίμανση των τυριών.

19.9.8: 8ο Στάδιο: Συσσκευασία και συντήρηση των τυριών.

Η συσκευασία των τυριών ποικίλει από είδος σε είδος. Τα μαλακά τυριά μπορεί να συσκευάζονται σε μεγάλες ποσότητες 60kg σε ξύλινα βαρέλια ή λευκοσιδηρά δοχεία 17kg, όπως η φέτα, ενώ άλλα σε μικρές ποσότητες 2-5kg σε τσαντήλες. Τα σκληρά τυριά διατίθενται συνήθως σε σχήμα κυλινδρικών τομέων, τα κεφάλια τα οποία έχουν περιβληθεί με κατάλληλη επιδερμίδα.

Ως συντηρητικά των μαλακών τυριών χρησιμοποιούνται η άλμη και το σορβικό νάτριο και σε μερικές περιπτώσεις η εμβάπτισή τους σε λάδι (π.χ. το λαδοτύρι Μυτιλήνης). Τα σκληρά τυριά περιβάλλονται με διάφορες προστατευτικές ύλες όπως η παραφίνη ή συνηθέστερα με πλαστικές ύλες εμπλουτισμένες εσωτερικά με διάφορα μυκητοστατικά ή βακτηριοστατικά (π.χ. προπιονικό νάτριο). Σε μερικά τυριά το χρώμα της επιδερμίδας είναι χαρακτηριστικό του είδους τους όπως το μαύρο για το τυρί Romano και το κόκκινο για το τυρί Edam.

19.10. Κύριες και βοηθητικές ύλες της τυροκομίας.

Οι κύριες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην τυροκομία είναι:

- Το γάλα
- Τα ένζυμα πήξης του γάλατος
- Το αλάτι

Ως βοηθητικές ύλες, αλλά εξίσου σημαντικές, χρησιμοποιούνται:

- (1) Ειδικές καλλιέργειες μικροοργανισμών
- (2) Διαλύματα χλωριούχου ασβεστίου
- (3) Φυσικές χρωστικές ουσίες
- (4) Φυσικές αρωματικές ουσίες
- (5) Μυκητοστατικά και βακτηριοστατικά
- (6) Φυτικά λίπη και έλαια
- (7) Επιδερμικές προστατευτικές ύλες.

19.10.1. Κύριες ύλες τις τυροκομίας

19.10.1.1. Το γάλα

Το **γάλα** της τυροκόμησης πρέπει να προέρχεται από υγιή και ξεκούραστα ζώα με καλή διατροφή και πρέπει να μην περιέχει κατάλοιπα αντιβιοτικών και φυτοφαρμάκων και βεβαίως να μην είναι μολυσμένο με παθογόνους μικροοργανισμούς αν και οι τελευταίοι θανατώνονται με την παστερίωση. Πρέπει

επίσης να είναι γνωστή η προέλευσή τους π.χ. από αγελάδα, πρόβατο, κατσίκια κλπ. και η σύστασή του σε λιπαρά ώστε να μπορεί να γίνει ασφαλώς ή **τυποποίηση** του δηλ. η παρασκευή γάλατος τυροκόμησης γνωστής και επιθυμητής σύστασης που να ανταποκρίνονται στη μέθοδο παρασκευής του επιθυμητού είδους τυριού.

19.10.1.2. Τα ένζυμα πήξης

Τα **ένζυμα πήξης** του γάλατος είναι πρωεολυτικά ένζυμα που διασπούν τα κολλοειδή μυκήλλια της καζεΐνης και διακρίνονται σε ένζυμα ζωικής προέλευσης και ένζυμα φυτικής προέλευσης και σε ένζυμα μικροβιακής προέλευσης.

Τα ένζυμα ζωικής προέλευσης είναι:

- η κυρίως χρησιμοποιούμενη ρενίνη που περιέχεται στην πτυιά
- η πεψίνη, που λαμβάνεται από χοίρους και βοοειδή και είναι ελάχιστα χρησιμοποιούμενη.

Τα ένζυμα φυτικής προέλευσης βρίσκουν μικρή εφαρμογή και είναι:

- η φικίνη, από το γαλακτώδη χυμό διαφόρων ειδών συκιάς (*Ficus carica*, *Ficus religiosa*, *Ficus glomaria*, κ.ά.)
- η παπαΐνη, από το χυμό των καρπών της παπάγιας (*Carica papaya*).

Το τυρί που λαμβάνεται από τα φυτικά ένζυμα είναι πολτώδης, μικρής απόδοσης και συνήθως πικρής γεύσης.

Τα ένζυμα μικροβιακής προέλευσης είναι:

- από καλλιέργειες μυκήτων (π.χ. *Mucor pusillus* κ.ά.)
- από καλλιέργειες βακτηρίων (π.χ. *Bacillus cereus*, κ.ά.).

Τα ένζυμα αυτά βρίσκουν περιορισμένη και εξειδικευμένη εφαρμογή για την παρασκευή τυριών.

19.10.1.3. Η πτυιά

Η **πτυιά** είναι το κυριότερο ζωικό παρασκεύασμα και χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά στην τυροκομία για την πήξη του γάλατος και εκκρίνεται από το τέταρτο στομαχικό λοβό των νεαρών μηρυκαστικών ζώων όπως των μοσχарιών, μικρών αρνιών και κατσικιών τα οποία διατρέφονται μόνο με γάλα. Η πτυιά περιέχει κυρίως το ένζυμο **ρενίνη** η οποία είναι εξειδικευμένη στην πήξη της καζεΐνης καθώς και μικρότερα ποσά πεψίνης, θρυψίνης και άλλες πεπτιδάσες. Μετά από 2-4 εβδομάδες ζωής των μικρών ζώων η ρενίνη αντικαθίσταται βαθμιαία από την πεψίνη γι' αυτό τα ζώα, κυρίως τα μοσχάρια, σφάζονται σε μικρή ηλικία 2-4 εβδομάδων και το τέταρτο μέρος του στομαχιού τους ξηραίνεται και τεμαχίζεται και με εκχύλιση με διάλυμα μαγειρικού αλατιού 5-10% λαμβάνεται το παρασκεύασμα της πτυιάς. Στο εκχύλισμα προστίθεται συντηρητικό και τροποποιείται το pH στο 5.4-5.8 στο οποίο η ρενίνη έχει μεγαλύτερη σταθερότητα και φέρεται στο εμπόριο είτε σε υγρή μορφή με πηκτική ισχύ 1:15.000 είτε σε μορφή σκόνης με πηκτική ισχύ 1:100.000. Η πτυιά του εμπορίου προέρχεται αποκλειστικά από νεαρά μοσχάρια γιατί η πτυιά από κατσίκια και πρόβατα έχει προκαλέσει προβλήματα υγιεινής και έχει απαγορευθεί. Η πλέον ευνοϊκή θερμοκρασία δράσης της ρενίνης είναι μεταξύ 30 και 40°C ενώ σε θ° κάτω από 10°C και πάνω από 65°C η ρενίνη αδρανοποιείται.

19.10.1.4. Το αλάτι

Το **αλάτι** της τυροκομίας πρέπει να είναι πολύ καθαρό και να μην περιέχει χαλκό και μαγνήσιο περισσότερο από 0.01%. Τα τυριά περιέχουν συνήθως 1-2% αλάτι αλλά μερικά είδη περιέχουν και 5% ή και περισσότερο.

19.10.2. Βοηθητικές ύλες της τυροκομίας

1) Οι **ειδικές καλλιέργειες μικροβίων** που προστίθενται το γάλα τυροποίησης είναι απαραίτητες για τον σχηματισμό του τυροπήγματος και κυρίως για την ανάπτυξη των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών ορισμένων τυριών κατά την ωρίμανσή τους. Η χλωρίδα του νωπού γάλατος περιέχει όλους τους απαραίτητους μικροοργανισμούς αλλά καταστρέφεται όμως με την παστερίωση. Έτσι είναι απαραίτητη η προσθήκη καθαρών καλλιεργειών μικροβίων όπως:

- οξυγαλακτικών καλλιεργειών, που προέρχονται από τους μικροοργανισμούς, όπως οι:
Streptococcus lactis, Str. cremoris, Str. citrovorus, Str. paracitovorans, Str. diacetylactis, Str. durans, Str. thermophilus κ.ά.
Αυτοί παράγουν γαλακτικό οξύ από τη λακτόζη, αρωματικές ουσίες, και υδρολύουν μερικώς τις πρωτεΐνες.
- καλλιέργειες μυκήτων που εξουδετερώνουν την οξύτητα του τυροπήγματος και συμβάλλουν στην ωρίμανση ορισμένων τυριών, όπως οι:
Penicillium candidum στα τυριά Camembert, Brie, κ.ά.
Penicillium coqueforti στα τυριά Roquefort, Stilton, κ.ά.
- καλλιέργειες βακτηρίων, που συμβάλλουν στην ωρίμανση ορισμένων τυριών όπως το:
Brevibacterium lines στο τυρί Munster κ.ά.
- καλλιέργειες προπιονικές που παράγουν από το γαλακτικό ασβέστιο προπιονικό οξύ και διοξείδιο του άνθρακα το οποίο ανοίγει τρύπες στο τυρί κατά την έξοδο του, όπως το:
Prolionibacterium stermani στα τυριά Gruyere και Emmendal.

2) Το **χλωριούχο ασβέστιο** σε διάλυμα 0.2-0.3%, το οποίο προστίθεται για τη συμπλήρωση της συγκέντρωσης των ιόντων ασβεστίου η οποία μειώνεται κατά τη θέρμανση της παστερίωσης.

3) Οι **φυσικές χρωστικές** χρησιμοποιούνται για την τυποποίηση του χρώματος των κίτρινων σκληρών τυριών και είναι:

- το άννατο, που λαμβάνεται από τα σπέρματα του φυτού Bixa orellana
- ο κρόκος, που λαμβάνεται από τα άνθη του φυτού Crocus sativus
- τα καροτένια, οι κύριες χρωστικές του καρότου κ.ά.
- η χλωροφύλλη η χρωστική των πράσινων φύλλων, που χρησιμοποιείται για τη λεύκανση του γάλατος αγελάδας που τυχαίνει να έχει κίτρινο χρώμα λόγω των περιεχομένων καροτένιων της τροφής των ζώων.

Το κίτρινο χρώμα των καροτένιων λευκαίνεται από την επικάλυψη του κυανοπράσινου χρώματος των χλωροφυλλών.

Αποχρωματισμός του γάλατος αγελάδας γίνεται και με διοξείδιο του τιτανίου.

4) Οι **αρωματικές ύλες** προστίθενται για την παρασκευή ορισμένων τύπων τυριών και είναι:

- το κάρον που λαμβάνεται από το φυτό *Carum carvi*L.
- ο κύμινο που λαμβάνεται από το φυτό *Cuminum cyminum* L.
- η πιπέρι που λαμβάνεται από το φυτό *Pimentis officinalis*.

5) Τα **μυκητοστατικά** και τα **βακτηριοστατικά** χρησιμοποιούνται για επίπασση των τυριών ή για κάλυψη των εσωτερικών επιφανειών των επιδερμικών καλυμμάτων των τυριών και είναι κυρίως:

- το προπιονικό οξύ και τα άλατά του με νάτριο ή ασβέστιο
- το σορβικό οξύ και τα άλατά του με νάτριο ή κάλιο.

6) Τα **φυτικά λίπη και έλαια** χρησιμοποιούνται για αντικατάσταση των λιπαρών του γάλατος για ειδικά διαιτητικά τυριά και έχουν το πλεονέκτημα ότι είναι φθηνότερα και δεν περιέχουν χοληστερόλη. Επίσης χρησιμοποιούνται για επάλειψη των τυριών ως συντηρητικά.

7) Τα **υλικά προστασίας της επιδερμίδας** των σκληρών τυριών είναι:

- η παραφίνη και
- πλαστικές ύλες επιχρισμένες εσωτερικά με μυκητοστατικά και βακτηριοστατικά.

19.11. Δευτερεύοντα προϊόντα του γάλατος ενζυμικής επεξεργασίας

Ως δευτερεύοντα προϊόντα του γάλατος θεωρούνται, όπως αναφέρθηκε το οξύγαλα, το οξεόφιλο γάλα, το κεφίρ και το κουμίζ και περιέχουν όλα προϊόντα οξυγαλακτικής ζύμωσης ή και αλκοολικής ζύμωσης του γαλακτοσακχάρου του γάλατος (βλ. παρ. 20.5).

1) Το **οξύγαλα** ή κοινώς **ξινόγαλο** είναι το γαλακτοκομικό προϊόν ζελατινώδους υφής περιεκτικότητας σε λιπαρά 1.8% το οποίο έχει ευχάριστη όξινη γεύση οφειλόμενη στο γαλακτικό οξύ (0.75%) που προήλθε από οξυγαλακτική ζύμωση του γαλακτοσακχάρου ημιαποβουτυρωμένου αγελαδινού γάλατος μετά από παστερίωσή του και προσθήκης σ' αυτό καθαρής καλλιέργειας μικροβίων οξυγαλακτικής ζύμωσης (*Lactobacillus bulgaricus*, κ.ά.) και επώασης του μίγματος γάλατος-καλλιέργειας στους ~26°C επί ~13h. Το οξύγαλα καταναλώνεται στην Ελλάδα και στις Δυτικές Χώρες.

2) Το **οξεόφιλο γάλα** ή **οξεόφιλο οξύγαλα** είναι γαλακτοκομικό προϊόν πηκτικής υφής περιεκτικότητας σε λιπαρά ~35% το οποίο έχει όξινη γεύση οφειλόμενη στο γαλακτικό οξύ που προήλθε από οξυγαλακτική ζύμωση του γαλακτοσακχάρου πλήρους γάλατος αγελάδας μετά από παστερίωσή του και προσθήκης σ' αυτό καθαρής καλλιέργειας μικροβίων οξυγαλακτικής ζύμωσης (*Lactobacillus acidophilus*) και επώασης του μίγματος γάλατος – καλλιέργειας στους 37°C επί 18-24 h. Το οξεόφιλο γάλα παρασκευάζεται κυρίως στις ΗΠΑ.

3) Το **κεφίρ** είναι όξινο αλκοολούχο και αεριούχο ποτό των νομάδων του Καυκάσου, περιεκτικότητας σε λιπαρά 1.8-2% και σε αλκοόλη 0.6-0.8%, με όξινη γεύση λόγω του γαλακτικού οξέος (1%) που περιέχει και το οποίο παρασκευάζεται από ημιαποβουτυρωμένο γάλα αγελάδας, προβάτου ή κατσίκας το οποίο έχει

υποβληθεί σε σύγχρονη γαλακτική και αλκοόλη ζύμωση μετά από ειδική επεξεργασία του μίγματος γάλατος – κόκκων κεφίρ. Οι κόκκοι κεφίρ περιέχουν μικρόβια οξυγαλακτικής ζύμωσης (*Streptococcus cremoris*, *S.lactis*, *Lactobacillus brevis*, *L. casearius* κ.ά.) καθώς και ζυμομύκητες αλκοολικής ζύμωσης (*Saccharomyces Kefir*). Οι κόκκοι κεφίρ λαμβάνονται από το σπογγώδες υμένιο (κρούστα) που σχηματίζεται μετά από 2-3 εβδομάδες στα εσωτερικά τοιχώματα ενός ασκού στον οποίο έχουν προστεθεί γάλα και ένα κομμάτι στομαχιού προβάτου (ή μοσχαριού) το οποίο προκαλεί την πήξη του γάλατος με τα ένζυμα που περιέχει.

4) Το **κουμίσ** ή **οινόγαλα** είναι όξινο αλκοολούχο ποτό των λαών της Κεντρικής Ασίας με παχύρρευστη υφή και έντονη όξινη γεύση λόγω του γαλακτικού οξέος (1%) και της αλκοόλης (3%) που περιέχει και το οποίο παρασκευάζεται από βρασμένο και ψυγμένο γάλα φοράδας μετά από προσθήκη σ' αυτό ειδικής καλλιέργειας μικροοργανισμών που προκαλούν διπλή ζύμωση, μια γαλακτική με οξυγαλακτικά βακτήρια (*Streptococci* και *Lactobacillus*) και μια αλκοολική με ζυμομύκητες (*Torulla* και *Mycoderma*).

Το κουμίσ όπως και το κεφίρ περιέχουν και CO₂ σε διάλυση το οποίο προέρχεται από την αλκοολική ζύμωση.

Όλα τα δευτερεύοντα προϊόντα, όπως και το γιαούρτι, θεωρούνται υγιεινά και θεραπευτικά προϊόντα γιατί τα μικρόβια της γαλακτικής ζύμωσης που περιέχουν αφ' ενός συμβάλλουν στη διατήρηση της εντερικής χλωρίδας και αφ' ετέρου προκαλούν τη ζύμωση της λακτόζης προς γαλακτικό οξύ και έτσι ανταγωνίζονται και αναστέλλουν τη δράση των μικροβίων της ζύμωσης των πρωτεϊνών (δηλ. της σήψης) η οποία έχει σαν παραπροϊόντα διάφορες επιβλαβείς τοξίνες για τον οργανισμό.

19.12. Ερωτήσεις του 19ου Κεφαλαίου

1. Σε τι διαφέρει η στραγγισμένη γιαούρτη από των γιαούρτη αγελάδας;
2. Ποια είναι τα χαρακτηριστικά της γιαούρτης κατανάλωσης;
3. Να σχεδιασθεί ένα διάγραμμα ροής παρασκευής γιαούρτης παραδοσιακού τύπου.
4. Να περιγραφεί η παρασκευή στραγγισμένης γιαούρτης.
5. Να δωθεί ο ορισμός του τυριού και οι επιτρεπόμενες πρόσθετες ύλες.
6. Να σωθούν οι ορισμοί: (1) μυζήθρα, (2) “τετηγμένος τύρος”, (3) “σκληρός τύρος”, (4) “ανακατεργασμένος τύρος”.
7. Να σχεδιασθεί το διάγραμμα ροής παρασκευής μαλακών τυριών από το νωπό γάλα.
8. Να περιγραφεί η πήξη του γάλατος κατά την παρασκευή του τυριού.
9. Να περιγραφεί η ωρίμανση των τυριών και να αναφερθούν οι σημαντικότερες μεταβολές που γίνονται κατά την ωρίμανση.
10. Να γραφεί ο μνημονικός κανόνας της σχέσης των ειδών / κατηγοριών των τυριών ως προς τα περιεχόμενα % λιπαρά και των % υγρασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 20ο

ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΓΑΛΑΤΟΣ

ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΓΑΛΑΤΟΣ

20.1. Μικρόβια του γάλατος

Το νωπό, μη παστεριωμένο, γάλα αποτελεί άριστο θρεπτικό υλικό για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών που υπάρχουν στο γάλα. Οι μικροοργανισμοί αυτοί, ανήκουν κυρίως στις τάξεις των βακτηρίων, των μυκήτων και των ζυμομυκήτων. Τα βακτήρια είναι μικροσκοπικοί οργανισμοί, μεγέθους περίπου $1\mu\text{m}(10^{-3}\text{mm})$ με συγκροτημένη κυτταρική μεμβράνη και με πυρηνική μάζα αντί για συγκροτημένο πυρήνα, πολλαπλασιαζόμενα με κυτταρική διχοτόμηση. Οι μύκητες έχουν κανονική κυτταρική συγκρότηση με μεμβράνη και πυρήνα και συνήθως είναι ολιγοκυτταρικά συγκροτήματα μεγέθους $10\text{-}100\mu\text{m}$, μεγαλύτερου από τα βακτήρια, πολλές φορές ορατά και με γυμνό μάτι. Πολλαπλασιάζονται είτε εγγενώς είτε αγενώς με εκβλάστηση ή με σπόρια. Οι ζυμομύκητες είναι μονοκύτταροι μύκητες και έχουν την ιδιότητα να προκαλούν ζυμώσεις, με τα ένζυμα που διαθέτουν σε υποστρώματα σακχάρων.

Τα **βακτήρια** είναι η πολυπληθέστερη ομάδα μικροοργανισμών που βρίσκεται στο γάλα και μπορούν να διακριθούν στις παρακάτω κατηγορίες (βλ. Πίνακας 20.1).

- (1) Οξυπαράγωγα βακτήρια
- (2) Λιπολυτικά βακτήρια
- (3) Πρωτεϊνολυτικά βακτήρια
- (4) Παθογόνα βακτήρια, και
- (5) Χρωμογόνα βακτήρια

Τα **οξυπαράγωγα βακτήρια** επιδρούν, μέσω των ενζύμων που εκκρίνουν, στο γαλακτοσάκχαρο του γάλατος και το διασπούν με γαλακτική ζύμωση προς γαλακτικό οξύ ή με τους γαλακτοβάκιλλους προς γαλακτόζη και γλυκόζη (οι οποίες στη συνέχεια με την επίδραση ζυμομυκήτων δίνουν αλκοόλη και CO_2). Διακρίνονται στις παρακάτω υποκατηγορίες (Πίνακας 20.1).

- Οξυπαραγωγούς στρεπτόκοκκους (βακτήρια γαλακτικής ζύμωσης)
- Γαλακτοβάκιλλους (βακτήρια γαλακτικής ζύμωσης)
- Κολλοβακτηριοειδή, και
- Βακτήρια βουτυρικής ζύμωσης.

Τα **λιπολυτικά βακτήρια** μέσω λιπολυτικών ενζύμων παρόμοιων των λιπασών, υδρολύουν τα λιπίδια του γάλατος υπό παραγωγή γλυκερίνης και ελεύθερων λιπαρών οξέων. Οι λιπάσες του γάλατος δρουν με παρόμοιο τρόπο αλλά δεν προέρχονται από βακτήρια γιατί περιέχονται στα κανονικά συστατικά του γάλατος.

Πίνακας 20.1: Κυριότερα μικρόβια του γάλατος και η δράση τους

α/α	Ονομασία	Υπόστρωμα	Ανάπτυξη	Προϊόντα	Δράση
ΟΞΥΠΑΡΑΓΩΓΑ ΒΑΚΤΗΡΙΑ					
Οξυπαραγωγοί στρεπτόκοκκοι					
1.	<i>Streptococcus lactis</i>	Λακτόζη	25°C	Γαλακτικό οξύ (0.6-1%)	“Κόψιμο” γάλατος
2.	<i>Streptococcus cremoris</i>	Λακτόζη	15°C	», & αρωμα- -τικές ουσίες	Ωρίμανση ανθογάλατος
3.	<i>Streptococcus diacetylactis</i>	Κιτρικά άλατα		Δικετύλιο (άρωμα)	Ωρίμανση κρέμας
4.	<i>Streptococcus thermophilus</i>	Λακτόζη	37-50°C	Γαλακτικό οξύ (0.6-1%)	Γρήγορο πήξιμο γαλακτ.
Γαλακτοβάκιλλοι					
5.	<i>Lactobacillus lactis</i>	Λακτόζη	40-50°C	Γαλακτικό οξύ (3%)	Οξίνιση του γάλατος
6.	<i>Lactobacillus bulgaricus</i>	Λακτόζη	40-45°C	Γαλακτικό οξύ (3.5%)	Παρασκευή γιαούρτης
7.	<i>Lactobacillus thermophilus</i>	Λακτόζη	Ανθεκτικός σε υψ. θ°↑	Γαλακτικό οξύ (3.5%)	Στο παστε- ριωμένο γαλ.
8.	<i>Lactobacillus casei</i>	Λακτόζη		Γαλακτικό οξύ (1.5%)	Ωρίμανση τυριού
9.	<i>Lactobacillus acidophilus</i>	Λακτόζη	37°C	Γαλακτικό οξύ (1.5%)	Παρασκευή οξυγάλατος
Κολλοβακτηριοειδή (Coliforms)					
10.	<i>Escherichia coli</i>	Λακτόζη	37°C	Δύσοσμες ουσίες & οξέα	Μόλυνση γάλατος
11.	<i>Cloacaerogens</i>	Λακτόζη	37°C	»	Βλεννώδες γάλα & τυρί
12.	<i>Bacteriumlactis viscosi</i>	Λακτόζη	37°C	»	»
Βακτήρια βουτυρικής ζύμωσης					
13.	<i>Clostridium welchii</i>	Λακτόζη		Βουτυρικό οξύκ.ά., αέρια	Βραδύ πήξιμο γάλατος.
14.	<i>Clostridium tyrobutylicum</i>	Λακτόζη		»	Ανωμαλίες σε βούτυρο & τυρί

(Συνεχίζεται)

Πίνακας 20.1: Κυριότερα μικρόβια του γάλατος και η δράση τους (Συνέχεια)

α/α	Ονομασία	Υπόστρωμα	Ανάπτυξη	Προϊόντα	Δράση
ΛΙΠΟΛΥΤΙΚΑ ΒΑΚΤΗΡΙΑ					
15.	<i>Achromobacter lipids</i>	Λιπαρά	Χαμηλές θερμοκρασ.	Λιπαρά οξέα, γλυκερίνη	Δυσάρεστη οσμή και γεύση στο γάλα & στα προϊόντα του
16.	<i>Achromobacter lipolyticum</i>	Λιπαρά	»	»	»
17.	<i>Pseudomonas fragi</i>	Λιπαρά	»	»	»
ΠΡΩΤΕΪΝΟΛΥΤΙΚΑ ΒΑΚΤΗΡΙΑ					
18.	<i>Bacillus -subtilis</i>	Πρωτεΐνες	Θερμοανθεκτικά	Πήγμα πρωτεϊνών	“Γλυκιά” πήξη γαλατ.
19.	<i>B.mesentericus</i>	Πρωτεΐνες	»	Υδρολυμένες πρωτεΐνες	“Διαυγές” γάλα
20.	<i>B.cereus</i>	Πρωτεΐνες	»	»	»
21.	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Πρωτεΐνες	»	»	»
22.	<i>Streptococcus liquefaciens</i>	Πρωτεΐνες	»	»	»
ΠΑΘΟΓΟΝΑ ΒΑΚΤΗΡΙΑ					
23.	<i>Mycobacterium bovis</i>		Θερμοανθεκτικό		Φυματίωση
24.	<i>Brucella melitensis</i>				Βουκέλωση (κασιέες)
25.	<i>B. abortus</i>				Βουκέλωση
26.	<i>Salmonella typhosa</i>				Τυφοειδείς
27.	<i>S.paratyphi</i>				Παράτυφος
28.	<i>Corynebacterium diphteriae</i>				Διφθερίτιδα
29.	<i>B.enteritidis</i>				Εντερίτιδα
30.	<i>B.dysenteriae</i>				Δυσεντερία
ΧΡΩΜΟΓΟΝΑ ΒΑΚΤΗΡΙΑ					
31.	<i>Pseudomonas synsyana</i>				Γάλακυανό & καστανό
32.	<i>Serratia marcescens</i>				Κόκκινη επιφάνεια
33.	<i>Flavobacterium xanthogens</i>				Γάλα κίτρινο
34.	<i>Pseudomonas aeryginosa</i>				Γάλα κυανοπράσινο

Τα **πρωτεΐνολυτικά βακτήρια** διακρίνονται σε δύο είδη:

- βακτήρια που μετατρέπουν το γάλα σε διαυγές υγρό, κατόπιν υδρόλυσης των πρωτεϊνών σε υδατοδιαλυτά πεπτίδια και αμινοξέα.
- βακτήρια που μετατρέπουν τις πρωτεΐνες του γάλατος σε μαλακό πήγμα χωρίς να προηγηθεί γαλακτική ζύμωση, διαδικασία η οποία συνιστά τη “**γλυκιά πήξη**” του γάλατος.

Τα **παθογόνα βακτήρια** κανονικά δεν περιέχονται στο νωπό γάλα εκτός από την περίπτωση που το γάλα προέρχεται από άρρωστο ζώο ή από ζώο με μολυσμένους μαστούς ή από εξωτερική μόλυνση του γάλατος.

Οι ασθένειες που μπορούν να μεταδοθούν στον άνθρωπο είναι η φυματίωση, η βουκέλλωση (μελιταίος πυρετός), ο τυφοειδής και ο παρατυφοειδής πυρετός (σαλμονελώσεις), η διφθερίτιδα και διάφορες γαστρεντερίτιδες και διάρροιες.

Τα **χρωμογόνα βακτήρια** εκλύουν διάφορες ουσίες οι οποίες είτε μόνες τους είτε μετά από αλληλεπίδραση με τα συστατικά του γάλατος προκαλούν την χρώση του γάλατος με διάφορους χρωματισμούς (γάλα κυανού, κυανοπράσινο, κίτρινο, καστανό και με κόκκινη επιφάνεια).

Οι **μύκητες** απαντούν στο γάλα μαζί με τους ζυμομύκητες σε μικρή αναλογία σε σχέση με τα βακτήρια, και για να αναπτυχθούν στο γάλα χρειάζονται ελαφρά όξινο περιβάλλον. Στα διάφορα γαλακτοκομικά προϊόντα και κυρίως στο τυρί συναντώνται επιφανειακά και η παρουσία τους γενικά είναι ανεπιθύμητη εκτός από τις περιπτώσεις παρασκευής ορισμένων τυριών στα οποία προσδίδουν τη χαρακτηριστική τους οσμή και γεύση π.χ. στα τυριά Roquefort, Gorgonzola, Stilton, κ.ά. Οι μύκητες καλύπτουν την επιφάνεια των τυριών και τα υποβαθμίζουν μακροσκοπικά και οργανοληπτικά αλλά με απομάκρυνση του επιφανειακού υμένα των μυκήτων το υπόλοιπο τυρί παραμένει βρώσιμο, εκτός από τις περιπτώσεις όπου οι μύκητες αναπτύσσουν μερικές υφές τους μέσα στη μάζα του τυριού οπότε το τυρί καταστρέφεται.

Οι **ζυμομύκητες** προσβάλλουν το γάλα και κυρίως την επιφάνεια των γαλακτοκομικών προϊόντων όπως και οι μύκητες και είναι ανθεκτικοί σε όξινο περιβάλλον. Γενικά είναι ανεπιθύμητοι γιατί προβάλλουν τη λακτόζη και ευνοούν την αλκοολική ζύμωση όπως οι ζυμομύκητες (*Sacharomyces*) και οι ζυγοζαχρομύκητες (*Zugoccharomyces*) εκτός από τις περιπτώσεις της παρασκευής του κουμίσ με τους ζυμομύκητες τορούλα (*Torula*).

20.2. Αλλοιώσεις του γάλατος

Οι μικροοργανισμοί του νωπού μη αλλοιωμένου γάλατος είναι γενικά μη παθογόνοι για τον άνθρωπο εκτός από τις σπάνιες περιπτώσεις που αυτό περιέχονται και παθογόνα βακτήρια είτε από άρρωστο ζώο είτε από εξωτερική μόλυνση. Κατά την παστερίωση καταστρέφονται γενικώς όλα τα μικρόβια, αλλά κατά την παραμονή όμως του νωπού γάλατος οι μικροοργανισμοί πολλαπλασιάζονται και η ενζυμική δράση τους προκαλεί είτε ανεπιθύμητες αλλοιώσεις είτε επιθυμητές αλλοιώσεις.

20.2.1. Ανεπιθύμητες αλλοιώσεις

Οι ανεπιθύμητες αλλοιώσεις του γάλατος συνοψίζονται στις παρακάτω:

- (1) “Ξύνισμα” (οξίνιση) του γάλατος, λόγω ζύμωσης της λακτόζης προς γαλακτικό οξύ. Προκαλείται από τα κολλοβακτηριοειδή και από τα “βακτήρια του γαλακτικού οξέος” στα οποία ανήκουν οι στρεπτόκοκκοι και οι γαλακτοβάκιλλοι.
- (2) “Κόψιμο” του γάλατος, το οποίο συνήθως συνοδεύει το “ξύνισμα” και συνίσταται στην καθίζηση των καζεϊνών του γάλατος υπό μορφή μαλακού πήγματος χωρίς την έκλυση αερίων. Προκαλείται από τα “βακτήρια του γαλακτικού οξέος” και από τα κολλοβακτηριοειδή.
- (3) Δυσάρεστη οσμή και γεύση, λόγω ανάπτυξης αερίων από αλκοολική ζύμωση που παράγει CO₂ και άλλων παραπροϊόντων ζυμώσεων, όπως:
 - οσμή κοπράνων (Coliforms),
 - οσμή “ψαρίλας” (*Pseudomonas ichtyosmie*, *Ps. fluorescens*)
 - οσμή βύνης (*Streptococcus lactis*)
 - οσμή πατάτας (*Pseudomonas graveolens*, *Ps. mucidolens*)
 - οσμή βουτυρικού οξέος (*Clostridium butyricum*)
 - γεύση πικρή (*Torula amara*, *Str. liquefancies*, *Ps. fluorescens*)
 - γεύση όξινη (λιπολυτικά βακτήρια).

Τα αέρια που παράγονται κατά την παρασκευή του τυριού είναι ανεπιθύμητα γιατί ανοίγουν τρύπες στο πήγμα του τυριού εκτός ειδικών περιπτώσεων.

- (4) Πρωτεϊνόλυση κατά την οποία οι πρωτεΐνες του γάλατος διασπώνται σε ολιγοπεπτίδια και αμινοξέα και έτσι το γάλα εμφανίζεται διαυγές και με δυσάρεστη οσμή και γεύση. Προκαλείται από τα πρωτεϊνολυτικά βακτήρια *Bacillus subtilis*, *Str. liquefancies*, *Clostridium butylicum*, κ.ά.
- (5) “Γλυκιά πήξη” του γάλατος η οποία οφείλεται στην πήξη (θρόμβωση) των πρωτεϊνών του γάλατος υπό μορφή μαλακού πήγματος χωρίς να έχει προηγηθεί οξίνιση (όπως στην περίπτωση της παρασκευής του τυριού) και προκαλείται από τα πρωτεϊνολυτικά βακτήρια *Bacillus subtilis*, *Serratia arcscens* κ.ά. τα οποία εκλύουν ένα ένζυμο παρόμοιο με τη ρενίνη, της παρασκευής του τυριού.
- (6) Λιπόλυση του λίπους του γάλατος κατά την οποία τα λιπίδια υδρολύονται προς γλυκερίνη και λιπαρά οξέα τα οποία δίνουν στο γάλα και το βούτυρο άσχημη οσμή και γεύση. Προκαλείται από τα λιπολυτικά βακτήρια *Ps. fragi*, *Achromobacter lipolyticum* κ.ά. τα οποία παράγουν ένζυμα ανάλογα προς τις λιπάσες.
- (7) Ινώδες γάλα ή “σχίνωμα” του γάλατος, το οποίο προκαλείται από τη δράση μερικών στρεπτόκοκκων και κολοβακτηριδίων οι οποίοι παράγουν ορισμένα κόμμεα τα οποία κατά την μετάγγιση του γάλατος σχηματίζουν κομμιώδεις ίνες. Η αλλοίωση αυτή είναι διαφορετική από το “βλενώδες γάλα” που λαμβάνεται από γαλακτοφόρο ζώο με μαστίδα ή άλλη ασθένεια μαστού.

- (8) Χρωματισμένο γάλα, το οποίο λαμβάνεται από τη δράση ορισμένων ειδικών χρωμογόνων μικροοργανισμών που χρωματίζουν το γάλα κίτρινο, κυανό, κυανοπράσινο, καστανό ή με κόκκινη επιφάνεια.

20.2.2. Επιθυμητές αλλοιώσεις

Εκτός όμως από τις ανεπιθύμητες αλλοιώσεις υπάρχουν και ορισμένες **επιθυμητές αλλοιώσεις** οι οποίες οδηγούν στην παρασκευή ορισμένων εδώδιμων προϊόντων του γάλατος, όπως:

- (1) Μερική γαλακτική ζύμωση του γαλακτοσάκχαρου που οδηγεί στην παρασκευή της γιαούρτης. Προκαλείται κυρίως από τους γαλακτοβάκιλλους *Lactobacillus lactis* κ.ά.
- (2) Όξινη πήξη ή ενζυμική πήξη (θρόμβωση) των πρωτεϊνών που οδηγεί στην παρασκευή των διαφόρων ειδών τυριών. Προκαλείται είτε από οξυγαλακτική ζύμωση είτε από το ένζυμο της πτυιάς, της ρενίνης, η οποία προστίθεται στο γάλα είτε και από συνδυασμό των δύο.
- (3) Εκλεκτική πρωτεϊνόλυση που οδηγεί σε μερική υδρόλυση των πρωτεϊνών και χρησιμοποιείται για την παρασκευή μερικών ειδών τυριών. Προκαλείται από την προσθήκη ορισμένων ειδών πρωτεϊνολυτικών βακτηρίων.
- (4) Εκλεκτική λιπόλυση, που οδηγεί σε μερική υδρόλυση των λιπαρών υλών μερικών τυροπηγμάτων κατά την παρασκευή ειδικών τύπων τυριών π.χ. Roquefort, Blue κ.ά. Προκαλείται από την επάλειψη του τυροπήγματος με μύκητες, π.χ. *Penicillium roqueforti* κ.ά.

ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ & ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΤΟΥ

Τα μικρόβια που περιέχονται στο γάλα προκαλούν με τις διάφορες ενζυμικές δράσεις τους αντίστοιχες βιοχημικές μεταβολές στα κύρια ουσιαστικά του γάλατος, που είναι η λακτόζη ή γαλακτοσάκχαρο, τα τριγλυκερίδια και οι καζεΐνες καθώς και σε άλλα δευτερεύοντα συστατικά όπως το κιτρικό οξύ, κ.ά.

20.3. Οι πρωτεΐνες και οι καζεΐνες του γάλατος

Οι πρωτεΐνες του γάλατος αποτελούνται από διάφορα είδη πρωτεϊνών, όπως είναι οι καζεΐνες, οι γαλακτο-αλβουμίνες, οι γαλακτο-γλοβουλίνες, οι πρωτεόζες και οι πεπτόνες.

Οι **καζεΐνες** διακρίνονται με ηλεκτροφόρηση σε α-, β- και γ-καζεΐνες, με ποσοστά 5%, 30% και 65% αντίστοιχα, η δε α-καζεΐνη διακρίνεται σε α_S— και κ-καζεΐνη, με ποσοστά 48% και 17% αντίστοιχα.

Οι καζεΐνες ή απλώς “καζεΐνη”, αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των πρωτεϊνών του γάλατος (2.6%) στο οποίο απαντούν υπό μορφήν σφαιρικών κολλοειδών συσσωμάτων (μηκυλλίων ή μικελλών) μεγέθους 400 - 2800Å⁰, η δομή των οποίων δεν έχει ακόμη πλήρως διευκρινιστεί. Οι καζεΐνες βρίσκονται στο γάλα υπό μορφή αλάτων τους με ιόντα ασβεστίου (Ca²⁺) και περιέχουν εστεροποιημένο H₃PO₄ κυρίως με την σερίνη, ενώ η κ-καζεΐνη περιέχει και μικρές ποσότητες υδατανθράκων.

Οι α-, β- και γ-καζεΐνες αποτελούνται από περισσότερα από 30 είδη διαφορετικών πρωτεϊνών. Οι κύριες ομάδες α_s, β- και κ-καζεΐνες έχουν ΜΒ ~25000 και διαφορετική περιεκτικότητα σε φώσφορο, ~ 1% η α_s-, -0.6% η β-, και ~ 0.2% η κ-καζεΐνη. Τα άλατα της α_s- με ασβέστιο είναι αδιάλυτο ενώ της κ-είναι διαλυτό, αλλά η καταβύθιση της α_s- παρεμποδίζεται από την προστατευτική δράση της κ- η οποία καταλαμβάνει το εξωτερικό μέρος των μηκυλλίων ενώ η α_s- και β- βρίσκονται στο εσωτερικό.

Οι καζεΐνης μπορούν να κατακριμνισθούν από το γάλα σαν κροκίδωμα (ίζημα) είτε με χημική (pH 4.6) είτε με ενζυμική μέθοδο και οι καζεΐνες που λαμβάνονται με τους δύο τρόπους διαφέρουν στις φυσικές και χημικές ιδιότητες και έχουν διαφορετικές χρήσεις.

Σύμφωνα με τα παραπάνω οι καζεΐνες κατατάσσονται σαν φωσφοπρωτεΐνες και σαν αποθηκευτικές πρωτεΐνες ασβεστίου και φωσφόρου.

Το 0.6% των πρωτεϊνών του γάλατος συνίσταται από τις **γαλακτο-αλβουμίνες**(0.15%) και τις **γαλακτο-γλουβουλίνες**(0.45%) στις οποίες ανήκουν οι ανοσοφαιρίνες IgM, IgA και IgG του γάλατος, Παραμένουν στον ορό του γάλατος μετά την απομάκρυνση των καζεϊνών και διαχωρίζονται με προσθήκη MgSO₄, pH6-8-7.2.

Οι **πρωτεόζες** και οι **πεπτόνες** συνιστούν το 20% περίπου των πρωτεϊνών του γάλατος και το 0.1% των πρωτεϊνών του ορού και είναι μια ετερογενής ομάδα πολυμερών αμινοξέων με ΜΒ μικρότερα των άλλων πρωτεϊνών του γάλατος και εκτός από κανονικά συστατικά του γάλατος σχηματίζονται και σαν προϊόντα διάσπασης των άλλων πρωτεϊνών κατά τον βρασμό. Παραλαμβάνονται στον ορό του γάλατος ο οποίος παραμένει μετά από διαφορετική κατεργασία από αυτήν που προκύπτει ο ορός των γαλακτο - αλβουμινών και γαλακτο-γλοβουλινών. Η κατεργασία αυτή περιλαμβάνει βρασμό και μετά οξίνιση σε pH 4.6 οπότε οι γαλακτο-αλβουμίνες και γαλακτο- γλουβουλίνες μετουσιώνονται μερικά και καθιζάνουν μαζί με τις καζεΐνες.

Οι **λακτοφερρίνη** είναι πρωτεΐνη επίσης του ορού που δεσμεύει σίδηρο κατά αντιστρεπτικό τρόπο. Ονομάζεται και **ερυθρά πρωτεΐνη** λόγω του χρώματος της.

Τέλος εκτός από τις “ελεύθερες” πρωτεΐνες που αναφέρθηκαν στο γάλα βρίσκονται και οι πρωτεΐνες που είναι κολλοειδώς ενωμένες στο υμένιο των λιποσφαιρίων του γάλατος, σε ποσοστό μικρότερο από το 1% του λίπους, περιέχουν φωσφολιποπρωτεΐνες, διάφορα ένζυμα και λίγους υδατάνθρακες.

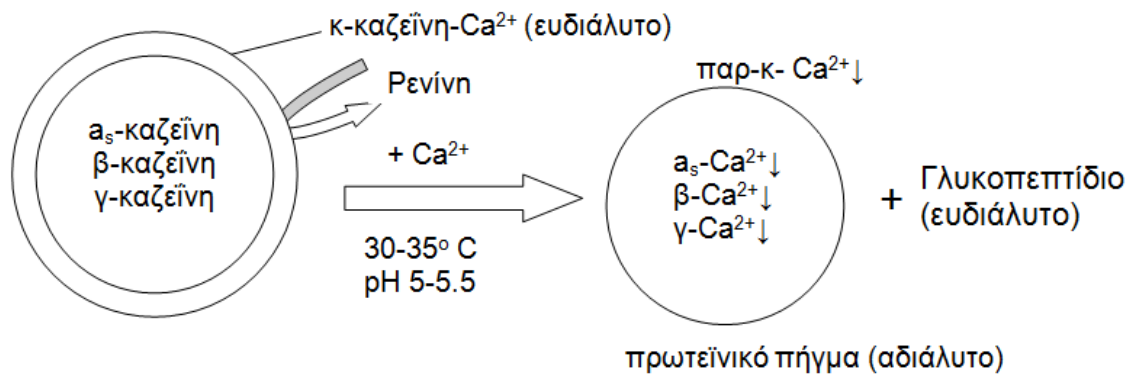
20.4. Βιοαποικοδόμηση της καζεΐνης κατά την παρασκευή του τυριού

Η σπουδαιότερη επιθυμητή αλλοίωση των πρωτεϊνών του γάλατος είναι αυτή της βιοαποικομίσης της καζεΐνης η οποία χρησιμοποιείται στην παρασκευή του τυριού.

Τα τέσσερα είδη των καζεϊνών, η κ-καζεΐνη, η α_s-καζεΐνη, β-καζεΐνη και η γ-καζεΐνη, βρίσκονται στο γάλα υπό μορφή μηκυλλίων στα οποία η α_s-, ηβ-, και η γ-καζεΐνη περιβάλλονται από την κ-καζεΐνη. Η κ-καζεΐνη είναι μια φωσφο-γλυκο-πρωτεΐνη η οποία περιέχει 6-10% υδατάνθρακες (γαλακτόζη, γαλακτοζαμίνη και

σιαλικό οξύ) της οποίας μετά ασβεστίου άλατα είναι ευδιάλυτα ενώ των υπολοίπων τριών καζεϊνών είναι αδιάλυτα και έτσι η κ-καζεΐνη προστατεύει το σύνολο των καζεϊνών από την αυτόματη καταβύθισή τους και κατά συνέπεια την καταβύθισή τους κατά συνέπεια την καταστροφή της δομής του γάλατος. Κατά την επίδραση του ενζύμου ρενίνη σε pH~5.5 και θ° -35°C (όπως γίνεται κατά την παρασκευή του τυριού) η κ-καζεΐνη διασπάται σε ένα ευδιάλυτο γλυκοπεπτίδιο (M.B. 8000) που περιέχει 28% υδατάνθρακες και σε ένα μεγαλύτερο τμήμα, την παρα-κ- καζεΐνη, ελεύθερο υδατανθράκων, της οποίας τα μετά ασβεστίου άλατα είναι αδιάλυτα και καταβυθίζονται, ενώ συγχρόνως καταβυθίζονται και οι υπόλοιπες καζεΐνες λόγω της καταστροφής του προστατευτικού περιβλήματος της κ- καζεΐνης. Η διάσπαση της κ- καζεΐνης γίνεται στον 106 πεπτιδικό δεσμό μεταξύ φαινυλαανίνης και μεθειονίνης (Σχήμα 20.1)

Η μέγιστη ενζυμική δράση της ρενίνης αναπτύσσεται σε pH 3.8 αλλά κατά την παρασκευή του τυριού η καλύτερη καταβύθιση των πρωτεϊνών γίνεται σε pH 5.5 γεγονός το οποίο αποδίδεται στην εξειδικευμένη δράση της ρενίνης επί της διάσπασης μόνο των πεπτιδικών δεσμών της κ- καζεΐνης, παρ'όλη τη μειωμένη δραστηριότητα της στο pH 5.5. Η ρενίνη στη συνέχεια συμμετέχει και στην ωρίμανση του τυροπήγματος προς κανονικό τυρί.

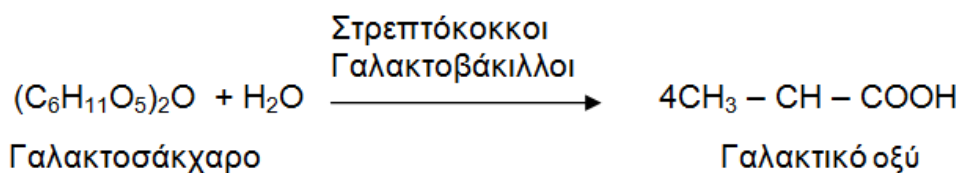


Σχήμα 20.1: Δράση της ρενίνης κατά την παρασκευή του τυροπήγματος

20.5. Βιοαποικοδόμηση της λακτόζης κατά την παρασκευή της γιαούρτης και των δευτερευόντων συστατικών

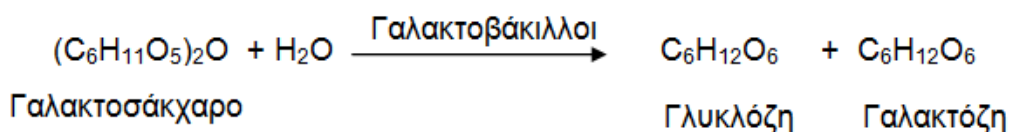
Το γαλακτοσάκχαρο ανάλογα με το μικροβιακό υπόστρωμα μπορεί να μετατραπεί είτε προς γαλακτικό οξύ με γαλακτική ζύμωση είτε προς αλκοόλη και CO₂ με αλκοολική ζύμωση.

Η γαλακτική ζύμωση αποδίδεται συνοπτικά με το Σχήμα 20.2.

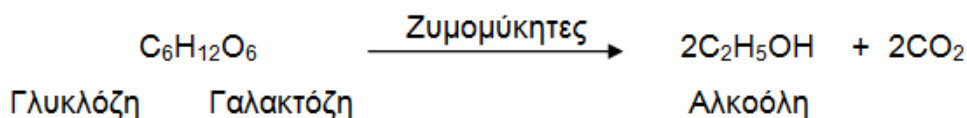


Σχήμα 20.2: Συνοπτική ενζυμική αντίδραση γαλακτικής ζύμωσης

ενώ η αλκοολική ζύμωση ακολουθεί την ζύμωση του γαλακτοσακχάρου προς γλυκόζη και γαλακτόζη, κατά τις αντιδράσεις των Σχημάτων 20.3 και 20.4.



Σχήμα 20.3: Συνοπτική ενζυμική διάσπαση της λακτόζης προς Glc και Gal



Σχήμα 20.4: Συνοπτική ενζυμική αντίδραση αλκοολικής ζύμωσης

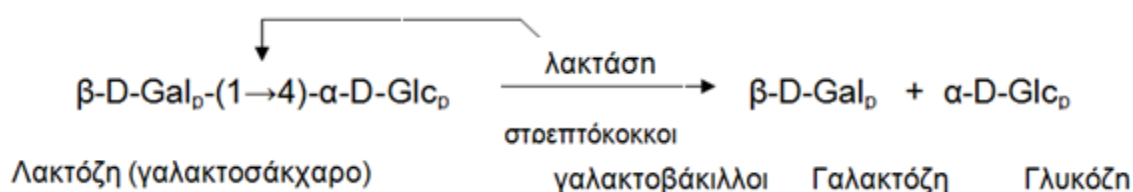
Το παραγόμενο γαλακτικό οξύ κατεβάζει το pH του γάλατος κοντά στο ισοηλεκτρικό σημείο μερικών πρωτεϊνών του γάλατος οι οποίες θρομβώνονται μερικά και μαζί με συσσωμάτωση λιπαρών και κυρίως γαλακτοσακχάρου προκαλούν χαρακτηριστικά πήγματος όπως π.χ. το πήγμα της γιαούρτης (βλ. παρ. 19.1)

Επίσης μπορεί να κατεβάσει το pH μέχρι το 4.6 που είναι το ισοηλεκτρικό σημείο της καζεΐνης οπότε αυτή πήγνυται προς σχηματισμό τυριού χωρίς να είναι απαραίτητη η προσθήκη πτυιάς.

Η παραγόμενη αλκοόλη συνεισφέρει στο χαρακτηριστικό άρωμα και την γεύση των δευτερευόντων συστατικών του γάλατος όπως είναι το κουμίζ, το κεφίρ, κ.ά. (βλ. παρ. 19.11)

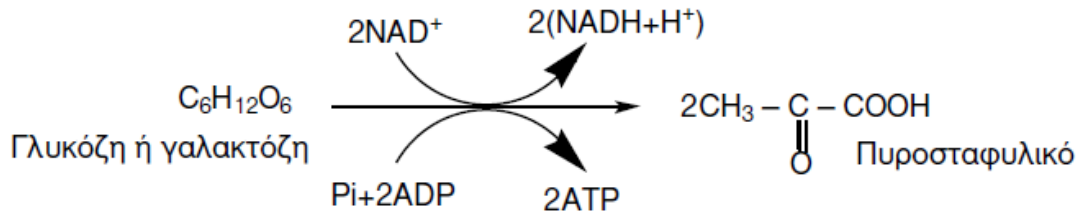
20.5.1. Η πορεία της γαλακτικής ζύμωσης

Κατά τη **γαλακτική ζύμωση** κατ' αρχάς το γαλακτοσάκχαρο διασπάται στα συστατικά του μονοσάκχαρα γλυκόζη και γαλακτόζη υπό την επίδραση του ενζύμου λακτάση (β-γαλακτοσιδάση) η οποία διασπά τον β-γλυκοζιτικό δεσμό του γαλακτοσακχάρου (Σχήμα 20.5). Η λακτάση εκλύεται από διάφορους στρεπτόκοκκους και γαλακτοβάκιλλους του γάλατος.



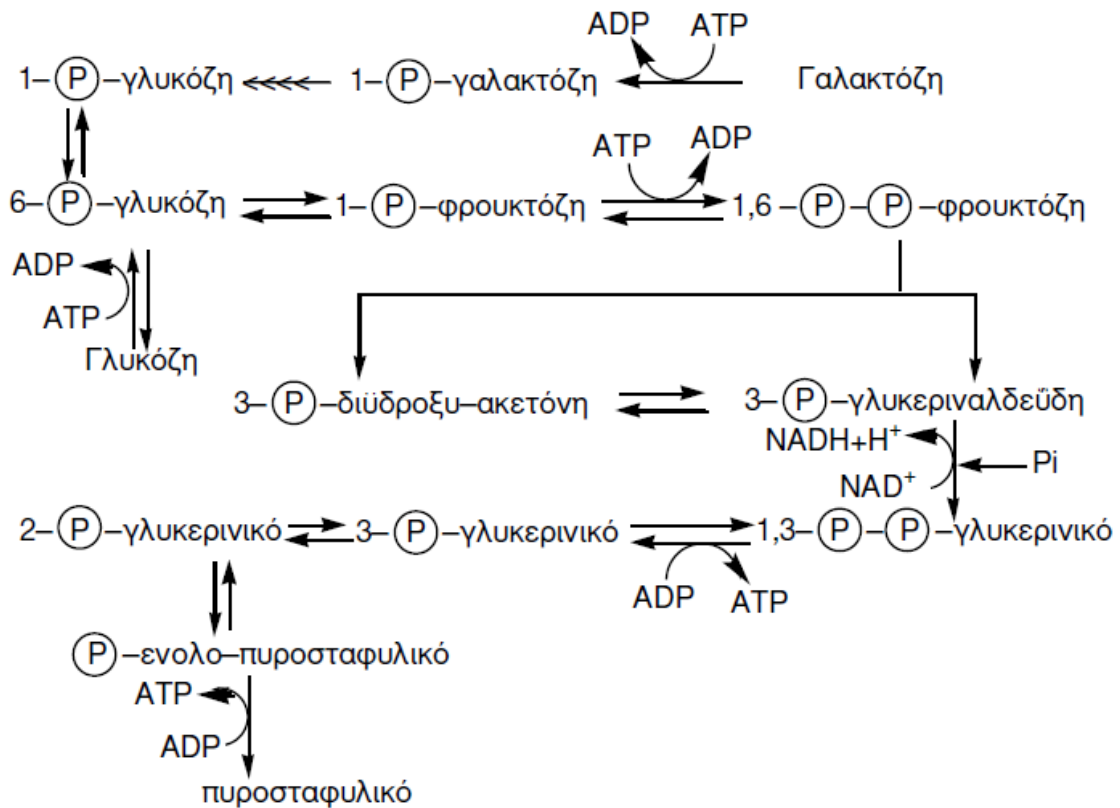
Σχήμα 20.5: Ενζυμική δράση της λακτάσης στον β-γλυκοζιτικό δεσμό του γαλακτοσακχάρου

Στη συνέχεια τα μονοσάκχαρα μέσω της γλυκολυτικής οδού μετατρέπονται σε πυροσταφυλικό οξύ σύμφωνα με τις αντιδράσεις του Σχήματος 20.6.



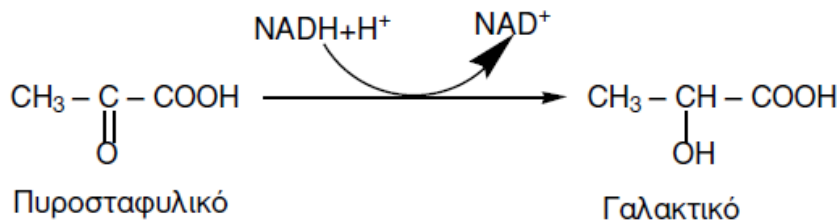
Σχήμα 20.6: Συνοπτική βιοχημική αντίδραση σχηματισμού του πυροσταφυλικού

Πιο αναλυτικά η γλυκόζη και η γαλακτόζη με διαφορετικές πορείες καταλήγουν σε 6-φωσφορική-γλυκόζη η οποία μέσω της γλυκολυτικής οδού καταλήγει τελικά σε πυροσταφυλικό οξύ σύμφωνα με τις αντιδράσεις του Σχήματος 20.7.



Σχήμα 20.7: Αναλυτική βιοχημική πορεία σχηματισμού του πυροσταφυλικού οξέος

Το πυροσταφυλικό στη συνέχεια μπορεί να μετατρέπεται σε γαλακτικό οξύ με γαλακτική ζύμωση που προκαλείται από τους γαλακτοβάκιλλους (Σχήμα 20.8).

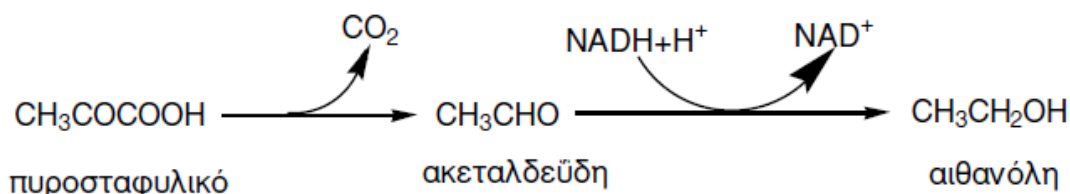


Σχήμα 20.8: Βιοχημική αντίδραση μετατροπής του πυροσταφυλικού σε γαλακτικό

20.5.2. Η πορεία της αλκοολικής ζύμωσης

Επίσης το πυροσταφυλικό μπορεί να μετατραπεί σε αλκοόλη με αλκοολική ζύμωση που προκαλείται από τους ζυμομύκητες (Σχήμα 20.9).

Κατά την αλκοολική ζύμωση ακολουθείται η ίδια βιοχημική οδός με αυτήν της μετατροπής του γλεύκους σε κρασί κατά την οποία το πυροσταφυλικό οξύ μετατρέπεται σε αλκοόλη με ενδιάμεσο σχηματισμό ακεταλδεΐδης.



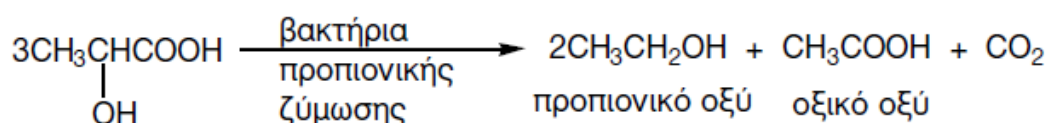
Σχήμα 20.9: Βιοχημική αντίδραση σχηματισμού αιθανόλης από το πυροσταφυλικό

Το NADH που απαιτείται για να γίνουν οι δύο ζυμώσεις παράγεται κατά την φάση του σχηματισμού του 1,3 –διφωσφορικού γλυκερινικού το δε παραγόμενο NAD⁺ επαναχρησιμοποιείται στον ίδιο σχηματισμό.

Η ελεγχόμενη γαλακτική ζύμωση χρησιμοποιείται κατά την παρασκευή του τυριού, για την παρασκευή της γιαούρτης, του οξυγάλατος (ξυνογάλατος) και του οξεοφίλου ξυνογάλατος ενώ ο συνδυασμός ελεγχόμενης γαλακτικής και αλκοολικής ζύμωσης χρησιμοποιείται στην παρασκευή και του κουμίσ (οινογάλατος).

20.5.3. Η πορεία της προπιονικής ζύμωσης

Μία άλλη ζύμωση που γίνεται κατά την ωρίμανση των σκληρών τυριών (π.χ. γραβιέρα, κεφαλογραβιέρα κ.ά.) είναι η **προπιονική ζύμωση** η οποία προκαλείται από τις πρόσθετες καλλιέργειες βακτηρίων γαλακτικής ζύμωσης κατά τον εμβολιασμό των τυριών. Η ζύμωση ακολουθεί την οξυγαλακτική ζύμωση της λακτόζης και μετατρέπει το παραγόμενο γαλακτικό οξύ σε προπιονικό και οξικό οξύ και CO₂, σύμφωνα με το Σχήμα 20.10.



Σχήμα 20.10: Ενζυμική αντίδραση προπιονικής ζύμωσης

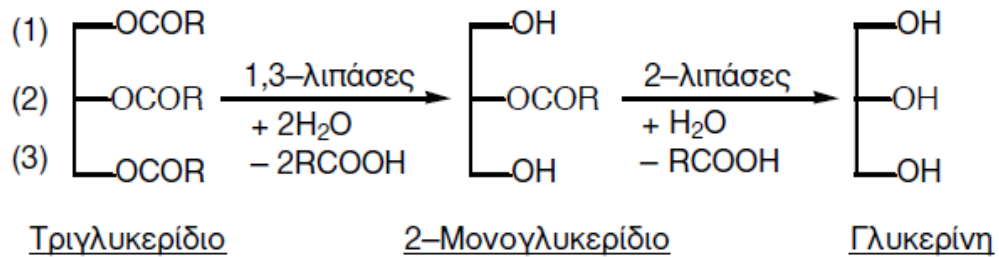
Τα παραγόμενα οξέα δίνουν ιδιαίτερα ευχάριστη γεύση στο τυρί, το δε εκλυόμενο διοξείδιο του άνθρακα σχηματίζει τις χαρακτηριστικές τρύπες των σκληρών τυριών.

20.6. Βιοαποικοδόμηση των λιπιδίων

Η ενζυμική λιπόλυση και η λιποξειδωση των τριγλυκεριδίων αποτελούν γενικά ανεπιθύμητες δράσεις κατά την παρασκευή των διαφόρων γαλακτοκομικών

προϊόντων εκτός από ελάχιστες περιπτώσεις κατά την παρασκευή διαφόρων τύπων τυριών. Προκαλούνται από λιπολυτικά και λιποοξειδωτικά ένζυμα τα οποία εκκρίνονται από διάφορα βακτήρια.

Η λιπόλυση των τριγλυκεριδίων προκαλείται από τις 1,3-λιπάσες ή τις 2-λιπάσες οι οποίες δρουν αντίστοιχα στις 1-3-θέσεις και στην 2-θέση των εστερικών δεσμών σύμφωνα με το Σχήμα 20.11 (βλ και Σχήμα 3.12).

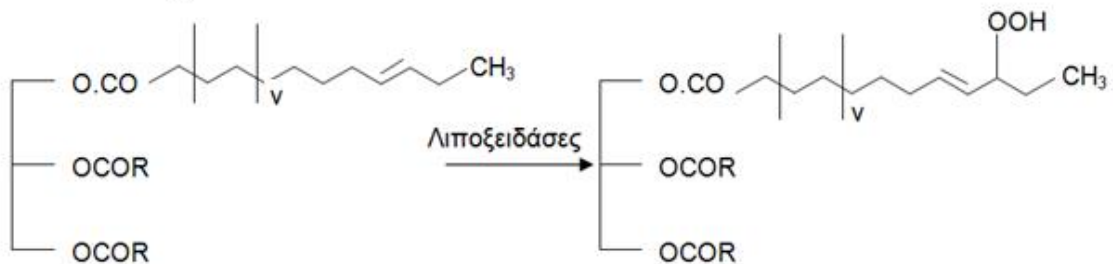


Σχήμα 20.11: Ενζυμικές αντιδράσεις υδρόλυσης γλυκεριδίων

Τα λιπαρά οξέα που παράγονται συμβάλλουν στην ευχάριστη γεύση των τυριών που έχουν λιγότερα από 10 άτομα C συμβάλλουν και στο άρωμα των τυριών.

Λιπόλυση επίσης προκαλείται από ένζυμα ανάλογα των λιπασών που εκλύονται από ορισμένα βακτήρια που υδρολύουν τα τριγλυκερίδια απ' ευθείας σε γλυκερίνη και λιπαρά οξέα.

Η λιποοξείδωση προκαλείται από διάφορες λιποξειδάσες και οδηγεί στον σχηματισμό υπεροξειδίων και υδροϋπεροξειδίων επί των λιπαρών οξέων των γλυκεριδίων (Σχήμα 20.12).



Σχήμα 20.12: Ενζυμική αντίδραση οξείδωσης γλυκεριδίου

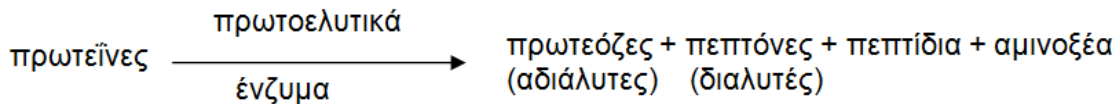
Τα υπεροξειδία στη συνέχεια μπορούν να διασπαστούν προς καρβονυλικές ενώσεις με δυσάρεστη οσμή και γεύση καθώς και σε προϊόντα πολυμερισμού που δίνουν ιξώδεις μάζες.

Οι μεταβολές αυτές οδηγούν σε τάγγιση π.χ. του βουτύρου, όπως και στις μαργαρίνες και στα άλλα λίπη και έλαια, και ευνοούνται από το ηλιακό φως, την υγρασία, τις υψηλές θερμοκρασίες και από ίχνη ιόντων ορισμένων μετάλλων, όπως Fe, Cu, Ni, Mn, Mg.

Οι φωσφατάσες του γάλατος υδρολύουν επίσης φωσφορικούς εστερικούς δεσμούς σύμφωνα με το Σχήμα 3.13 (βλ. παρ. 3.5)

20.7. Βιοαποικοδόμηση των πρωτεϊνών κατά την παρασκευή του τυριού

Κατά την ωρίμανση των τυριών παρατηρείται μερική διάσπαση των πρωτεϊνών από πρωτεϊνολυτικά ένζυμα που περιέχονται κυρίως στην πτυιά της τυροκόμισης είτε έχουν προστεθεί κατά τον εμβολιασμό ή την ωρίμανση σύμφωνα με το Σχήμα 20.13.



Σχήμα 20.13: Ενζυμική αντίδραση διάσπασης πρωτεϊνών

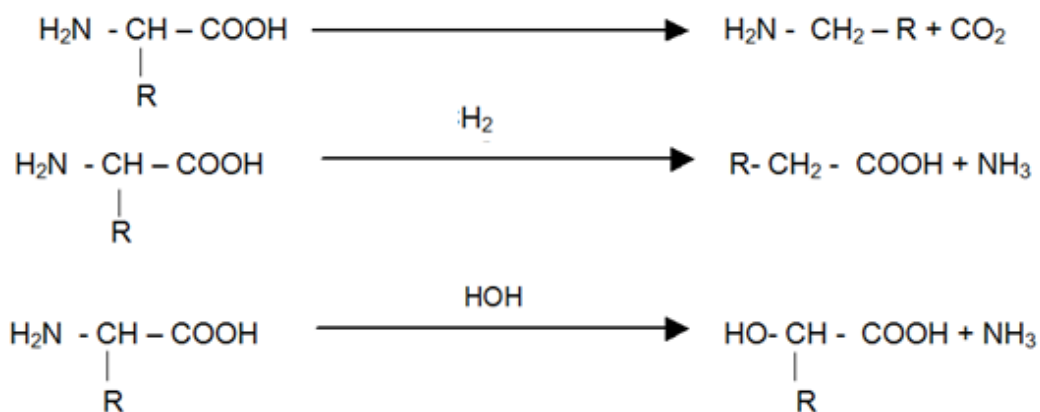
Μικρής έκτασης πρωτεϊνόλυση γίνεται στα σκληρά τυριά (κεφαλοτύρι, γραβιέρα) ενώ μεγάλης έκτασης πρωτεϊνόλυση γίνεται σε πολύ μαλακά τυριά ειδικού τύπου π.χ. Camembert.

Από την πρωτεϊνόλυση επηρεάζεται εκτός από την υφή και η οσμή και η γεύση των τυριών από τις πεπτόνες και τα αμινοξέα που παράγονται. Μερικές πεπτόνες έχουν πικρή γεύση (πικάντικη) ενώ τα αμινοξέα έχουν συνήθως ήπια οσμή και γεύση.

20.8. Βιοαποικοδόμηση άλλων συστατικών

20.8.1. Βιοαποικοδόμηση των αμινοξέων

Από τα αμινοξέα όμως, με τη δράση κατάλληλων ενζύμων, μπορεί να παραχθούν αμίνες ή ελεύθερα οξέα ή υδροξυοξέα υπό σύγχρονη έκλυση αμμωνίας και διοξειδίου του άνθρακα σύμφωνα με τις αντιδράσεις του Σχήματος 20.14.

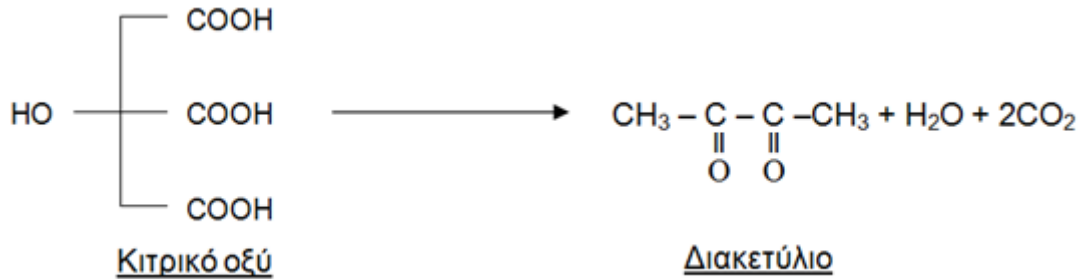


Σχήμα 20.14: Ενζυμικές αντιδράσεις διάσπασης αμινοξέων

Οι αμίνες έχουν έντονη οσμή και γεύση τα δε οξέα, τα υδροξυοξέα και η αμμωνία συμβάλλουν και αυτά στις τελικές οργανοληπτικές ιδιότητες των τυριών.

20.8.2. Βιοαποικοδόμηση του κιτρικού οξέος

Το χαρακτηριστικό άρωμα του βουτύρου οφείλεται κυρίως στο διακετύλιο που σχηματίζεται από τη διάσπαση του κιτρικού οξέος και των αλάτων του από καλλιέργειες στρεπτόκοκκων (*Streptococcus diacetylactis*) (Σχήμα 20.15).



Σχήμα 20.15: Ενζυμική αντίδραση διάσπασης του κιτρικού οξέος προς διακετύλιο

20.9. Ερωτήσεις του 20ου Κεφαλαίου

1. Ποια είναι η δράση των βακτηρίων: (1) οξυπαραγωγών, (2) λιπολυπτικών, (3) πρωτεϊνολυτικών, (4) χρωμογόνων;
2. Σε τι συνίσταται το “ξίνισμα” του γάλατος, σε τι το “κόψιμο” του γάλατος; Ποια είναι τα αποτελέσματά τους;
3. Σε τι συνίσταται η “όξινη πήξη” του γάλατος, σε τι η εκλεκτική λιπόλυση του γάλατος; Ποια είναι τα αποτελέσματά τους;
4. Ποιες είναι οι αντιδράσεις βιοαποικοδόμησης της λακτόζης;
5. Να σχεδιασθεί η βιοαποικοδόμηση της ταξείνης
6. Να γραφούν οι αντιδράσεις βιοαποικοδόμησης των λιπιδίων.
7. Να γραφούν οι αντιδράσεις βιοαποικοδόμησης των πρωτεϊνών.
8. Ποια είναι η δράση της ρενίνης στις καζεΐνες του γάλατος;
9. Ποια είναι η δράση των μυκήτων στα τυριά, ποια η επιθυμητή και ποια η ανεπιθύμητη;
10. Ποια είναι η δράση των ζυμομυκήτων στα τυριά; Ποια η επιθυμητή και ποια η ανεπιθύμητη;

ΜΕΡΟΣ Ε΄

ΦΥΤΙΚΑ ΤΡΟΦΙΜΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 21ο

ΔΗΜΗΤΡΙΑΚΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ

21.1. Ορισμοί και είδη δημητριακών

Δημητριακά ή δημητριακοί καρποί ή σιτηρά νοούνται οι ώριμοι καρποί ορισμένων ειδών αγροστοειδών οι οποίοι έχουν αποξηρανθεί και έχουν απαλλαγεί από τις πάσης φύσεως προσμίξεις ανόργανες και οργανικές.

Τα κυριότερα είδη των δημητριακών, οι καρποί των οποίων χρησιμοποιούνται ως τρόφιμα, είναι τα ακόλουθα:

(1) Ο **σίτος**, ή το **σιτάρι**, του οποίου καλλιεργούνται τα είδη:

- *Triticum spelta* ή σιτάρι σπέλτα
- *T. dicoccum* ή σιτάρι δίκοκκο
- *T. monococcum* ή σιτάρι μονόκοκκο
- *T. vulgare* ή σιτάρι ήμερο
- *T. sativum* ή σιτάρι μαλακό
- *T. turgidum* ή σιτάρι υβώδες
- *T. durum* ή σιτάρι σκληρό

και τα οποία είδη διακρίνονται σε ποιότητες ανάλογες με το βάρος του εκατόλιτρου σε:

- Πρώτη ποιότητα: 82 kg/100L
- Δεύτερη ποιότητα: >78kg/100L
- Τρίτη ποιότητα: >76kg/100L

Τα ελληνικά σιτηρά κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 74-78kg/100L.

(2) Η **βρίζα** ή **σίκαλη** από το φυτό *Secale cereale* η οποία διακρίνεται στις ποιότητες 1^η, 2^η, 3^η με αντίστοιχα βάρη εκατόλιτρου 74, 72 και 70 kg.

(3) Η **κριθή** ή το **κριθάρι**, του οποίου καλλιεργούνται τρία είδη κυρίως:

- *Hordeum hexastichum* ή κριθάρι εξάστιχο
- *H. tetrastichum* ή κριθάρι τετράστιχο και
- *H. distichum* ή κριθάρι δίστιχο

Το κριθάρι χρησιμοποιείται κυρίως στην ζυθοποιία και στην παρασκευή ποτών και λιγότερο στην αρτοποιία. Το βάρος του 100λιτρου του κριθαριού ζυθοποιίας καλής ποιότητας είναι ~75kg.

(4) Η **βρώμη**, της οποίας καλλιεργείται ένα είδος, το *Avena sativa*, με βάρος 100λιτρου μεταξύ 38 και 48 kg.

(5) Ο **αραβόσιτος** ή το **αραποσίτι** του οποίου καλλιεργούνται πολλές ποικιλίες του είδους *Zea mais*, με βάρος 100λιτρου μεταξύ 70-80kg.

(6) Η **όρυζα**, το κοινό **ρύζι**, του εμπορίου, είναι οι καρποί του φυτού *Oryza sativa* το οποίο ευδοκίμει κυρίως σε τροπικά κλίματα. Διατίθεται στις ποιότητες:

- αναποφλοιώτο (paddy) • κατεργασμένο ως έχει (riz usines)
- αποφλοιωμένο (cared) • κατεργασμένο υγροθερμικός (pardoiling)

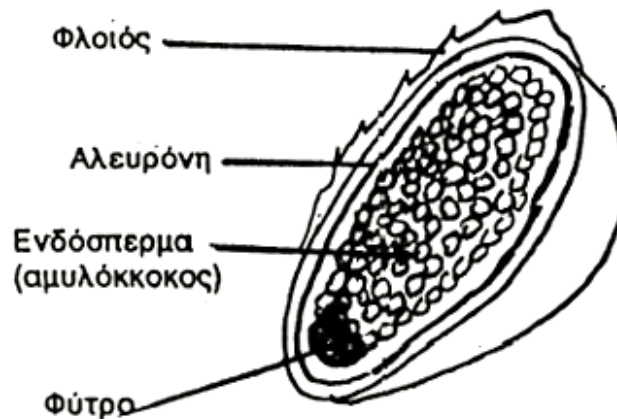
Το ρύζι εμπορίου πρέπει να είναι πλήρως επεξεργασμένο (λευκασμένο) και σιλιβωμένο (γυαλισμένο) για όλες τις ποικιλίες, όπως:

- “Γλασσέ” για τις στρογγυλλόσπερμες ή μικρόκαρπες
- “Καρολίνα” για τις μεσόκαρπες ή μακρόκαρπες

Το αποφλοιωμένο ρύζι είναι το πλέον λευκό αλλά στερείται μεγάλου μέρους της βιταμίνης B1 η οποία βρίσκεται κυρίως στον φλοιό.

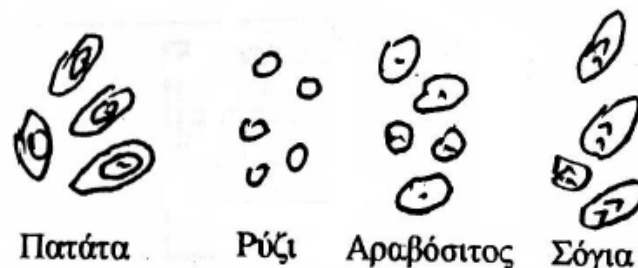
21.2. Μορφολογία των δημητριακών

Τους καρπούς των δημητριακών αποτελούν οι λεγόμενοι κόκκοι των δημητριακών, των οποίων η μορφολογία είναι παρόμοια για τα διάφορα είδη.



Σχήμα 21.1:Επιμήκης τομή καρπού (κόκκου) σιταριού.

Η μορφολογία αίνος κόκκου σιταριού φαίνεται στο Σχήμα 21.1 και συνίσταται από 4 διακριτά μέρη. Την εξωτερική ξυλώδη στοιβάδα, τον λεγόμενο φλοιό, με σύσταση κυτταρίνης και λιγνίνης και η οποία απομακρύνεται κατά το άλεσμα, η οποία περιβάλλει και προστατεύει το κυρίως ενδόσπερμα στο οποίο είναι συγκεντρωμένες οι θρεπτικές ύλες του καρπού. Μεταξύ φλοιού και ενδοσπέρματος παρεμβάλλεται μια διακριτή στοιβάδα, με μορφή λεπτού υμενίου, η λεγόμενη στοιβάδα αλευρόνης και τέλος στο άκρο του καρπού βρίσκεται το φύτρο ή έμβρυο από το οποίο θα αναπτυχθεί το νέο φυτό όταν ο κόκκος βρεθεί στις κατάλληλες συνθήκες.



Σχήμα 21.2. Αμυλόκοκκοι διάφορων ειδών φυτών.

Μέσα στα λεπτότοιχα κύτταρα του ενδοσπέρματος βρίσκονται αποθηκευμένες οι κύριες θρεπτικές ύλες του καρπού, οι οποίες είναι οι αμυλόκοκκοι και τα λευκώματα.

Το κάθε είδος δημητριακού καρπού έχει αμυλόκοκκους με χαρακτηριστικό σχήμα και μέγεθος από τα οποία μπορεί και να αναγνωριστεί το κάθε είδος δημητριακού. Στο Σχήμα 21.2 φαίνονται οι αμυλόκοκκοι διαφόρων ειδών φυτών.

21.3. Σύσταση δημητριακών

Τα κύρια συστατικά των δημητριακών καρπών είναι:

- (1) Το **νερό**, του οποίου η περιεκτικότητα κυμαίνεται από 30% κατά τον θερισμό μέχρι και έως 12% μετά τον θερισμό, την ξήρανση και την αποθήκευση. Καρποί με υγρασία μικρότερη από 14% δεν διατρέχουν κίνδυνο αλλοίωσης κατά την αποθήκευση. Τα φύτρα περιέχουν νερό μέχρι και 80%.
- (2) Οι **υδατάνθρακες** με μοναδικό σχεδόν είδος το **άμυλο** σε περιεκτικότητα 50-65% του κόκκου στους αμυλόκοκκους ενώ ο φλοιός συνίσταται κυρίως από κυτταρίνη. Εκτός από το άμυλο βρίσκονται και μικρές ποσότητες προϊόντων διάσπασής τους όπως δεξτρίνες, μαλτόζη και γλυκόζη.
- (3) Οι **πρωτεΐνες**, σε ποσοστά 10-16%, συνίσταται κυρίως από τις:

- λευκοσίνη ή αλβουμίνη,
- γλοβουλίνη
- προλαμίνη ή γλιαδίνη που περιέχει τα μινοξέα προλίνη και γλουταμινικό οξύ, ενώ δεν περιέχει λευκίνη και λυσίνη.
- γλουτενίνη, που περιέχει τα αμινοξέα λευκίνη και λυσίνη αλλά έχει μικρή περιεκτικότητα σε προλίνη.
- Η γλιαδίνη και η γλουτενίνη συνιστούν από κοινού τη **γλουτένη** του σιταριού.

Η γλουτένη ενοχοποιείται για πρόκληση δυσανεξίας σε μερικά ευαίσθητα άτομα και για σοβαρά προβλήματα του πεπτικού σε ασθενείς με την πάθηση “κοιλιοκάκη”. Για το λόγο αυτό διατίθενται στο εμπόριο και προϊόντα δημητριακών “ελεύθερα γλουτένης”.

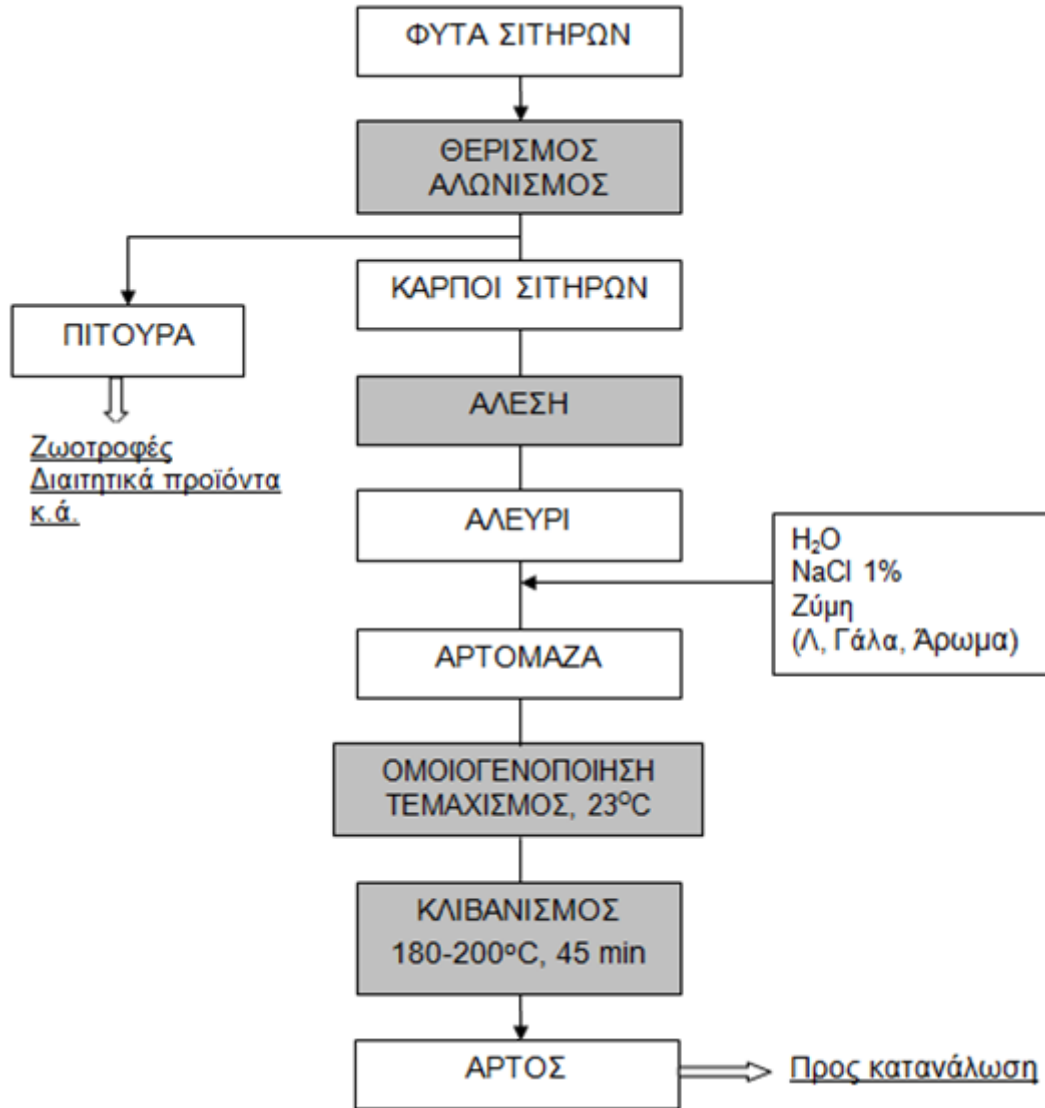
Σε πολύ μικρότερες αναλογίες περιέχονται και τα συστατικά:

- (4) **Λιπαρά**, σε μικρά ποσοστά (1-2%), τα οποία συνοδεύονται από φυτοστερόλες και από φωσφατίδια και τα οποία μόνο στον αραόσιτο και στη βρώμη περιέχονται σε σχετικά υψηλά ποσοστά.
- (5) **Ένζυμα**, που συναντώνται κυρίως στο φύτρο και συνίστανται από διαστάσες και καταλάσες καθώς και από λίγα πρωτεολυτικά και λιπολυτικά ένζυμα.
- (6) **Ανόργανα συστατικά**, κυρίως φωσφορικό κάλιο και μαγνήσιο. Στην τέφρα των δημητριακών βρίσκονται επίσης ίχνη νατρίου, σιδήρου, θειικού οξέος και χλωρίου ενώ στον φλοιό περιέχονται και πυριτικές ενώσεις.
- (7) **Βιταμίνες**, με κυριότερες της Α και Ε και της ομάδας Β με κυριότερη την Β1 (ανευρίνη). Οι βιταμίνες συναντώνται στο φύτρο, στο φλοιό και στις επιφανειακές στοιβάδες των κόκκων, δηλ. στα μέρη τα οποία απομακρύνονται κατά μεγάλο μέρος κατά την άλεση.

ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΩΝ ΔΗΜΗΤΡΙΑΚΩΝ

21.4. Συνοπτική περιγραφή της αρτοποιίας

Τα διάφορα στάδια της παρασκευής του άρτου από τη στιγμή της συλλογής των σιτηρών μέχρι του κλιβανισμού στο φούρνο αρτοποιίας παριστάνονται συνοπτικά στο Σχήμα 20.3:



Σχήμα 21.3: Διάγραμμα επεξεργασίας του σιταριού και παρασκευής άρτου.

21.5. Ορισμοί και είδη των προϊόντων των σιτηρών

Τα φυτά των σιτηρών συλλέγονται με τις θεριζοαλωνιστικές μηχανές οι οποίες διαχωρίζουν τους καρπούς από τα πίτουρα.

Τα δημητριακά σπανίως χρησιμοποιούνται αυτούσια ως τρόφιμα, π.χ. βρασμένο σιτάρι, ψητό καλαμπόκι κ.ά., και η κύρια χρησιμοποίησή τους είναι η παρασκευή διαφόρων ειδών ψωμιού ή παρόμοιων παρασκευασμάτων μετά από κατάλληλη μετατροπή τους σε αλεύρι διαφόρων τύπων.

Με την άλεση του σίτου λαμβάνονται δύο διαφορετικά είδη αλεύρων, ανάλογα με το είδος του σίτου που χρησιμοποιήθηκε, τα οποία είναι το **αλεύρι** και το **σιμιγδάλι** (σεμίδαλις).

Το **αλεύρι** είναι η λεπτότατη σκόνη που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του άρτου και των αρτοσκευασμάτων και το οποίο λαμβάνεται από το είδος μαλακού και ήμερου σίτου.

Ως **σεμίδαλις** ή απλώς **σιμιγδάλι** νοείται λοιπόν το προϊόν της άλεσης του σκληρού σίτου υπό μορφή αδρομερούς σκόνης και το οποίο είναι απαλλαγμένο από τα συστατικά του επικαρπίου, χρησιμοποιούμενο για την παρασκευή ζυμαρικών.

Κατά την άλεση ο φλοιός του σίτου θραύεται σε μεγάλα σχετικώς τεμάχια τα οποία απομακρύνονται σαν πίτουρα ενώ ο πυρήνας που αποτελείται από τα κύτταρα του ενδοσπέρματος είναι λιγότερο αυθεντικός και κονιοποιείται σε μικρούς ή μεγαλύτερους κόκκους ανάλογα με την ένταση της άλεσης οπότε από τον πυρήνα λαμβάνονται είτε αλεύρι είτε σιμιγδάλι, αντίστοιχα.

Ανάλογα με το βαθμό άλεσης λαμβάνονται και τα άλευρα:

- (1) Τύπου 85% όπου το 15% του βάρους του σιτηρού έχει απομακρυνθεί ως πίτουρο.
- (2) Τύπου 70% όπου το 30% του βάρους του σιτηρού έχει απομακρυνθεί ως πίτουρο.
- (3) Άλλων τύπων καθοριζομένων με Αγρονομικές Διατάξεις.

21.5.1. Διάφορα είδη αλεύρων

Τα άλευρα και ο άρτος ανάλογα με την προέλευσή τους διακρίνονται σε διάφορα είδη ως ακολούθως:

- Ως **“Άλευρο σίτου”** ή απλώς **“Άλευρο”** νοείται αποκλειστικά και μόνο το προϊόν της άλεσης υγιούς σίτου ο οποίος καθαρίστηκε βιομηχανικώς από κάθε ανόργανη και οργανική ουσία.
- Ως **“Λοιπά άλευρα δημητριακών”** νοούνται τα προϊόντα που λαμβάνονται από την άλεση των υγιών σπερμάτων των δημητριακών πλην του σίτου και τα οποία έχουν καθαριστεί βιομηχανικώς από κάθε ξένη ουσία. Τα άλευρα αυτά πρέπει εφ’ όσον διατίθενται στην κατανάλωση να φέρουν ευκρινή επιγραφή με το είδος του δημητριακού π.χ. άλευρο αραβόσιτου κλπ.
- Ως **“Άμυλο”** νοείται το προϊόν που λαμβάνεται υπό τη μορφή λεπτής σκόνης συνιστάμενο αποκλειστικώς από αμιλόκοκκους, μετά από ειδική επεξεργασία διαφόρων δημητριακών και άλλων αμυλωδών φυτικών ιστών.
- Ως **“Άρτος σίτου”** ή απλώς **“Άρτος”** ή κοινώς **“ψωμί”**, νοείται αποκλειστικά το προϊόν που παρασκευάζεται με ψήσιμο μέσα σε ειδικούς κλιβάνους (φούρνους) και υπό ορισμένες συνθήκες μιας σύνθετης μάζας που συνίσταται από αλεύρι σίτου, νερό, ζύμη και από μικρή ποσότητα μαγειρικού αλατιού.
- Ως **“Άρτος δημητριακών”** ή **“μίγματος δημητριακών”** πλην του σίτου νοείται ο άρτος που παρασκευάζεται από αντίστοιχα άλευρα δημητριακών ή

μίγματά τους και πρέπει να συνοδεύεται υποχρεωτικά από τη ονομασία των δημητριακών αυτών π.χ. άρτος αραβοσίτου ή άρτος σίκαλης – σίτου κλπ.

21.6. Αρτοσκευάσματα και ζυμαρικά

Ως **αρτοσκευάσματα** νοούνται γενικώς τα προϊόντα που παρασκευάζονται με τρόπο ανάλογο της παρασκευής του άρτου, με απλό ή διπλό κλιβαντισμό αλλά διαφέρουν όμως στα εξής:

- (1) έχουν διαφορετική υφή και οργανοληπτικούς χαρακτήρες.
- (2) εκτός από τις ύλες, όπως το γάλα και τα προϊόντα του, αυγά, φυσικές γλυκαντικές ύλες, γλεύκος, λιπαρές ύλες, αρωματικές ύλες, φυσικών αρωματικών υλών, απαγορευμένων όμως των φυσικών χρωστικών και των τεχνικών γλυκαντικών υλών.

Τα αρτοσκευάσματα διακρίνονται σε **απλά αρτοσκευάσματα** τα οποία μπορούν να αντικαταστήσουν τον άρτο, όπως είναι οι φρυγανιές, τα αρτίδια, τα φραντζολάκια, τα κουλούρια, οι λαγάνες, τα παξιμάδια, ο διπυρίτης άρτος (γαλέτα), οι πίτες για σουβλάκια κ.ά. και σε **αρτοσκευάσματα ζαχαροπλαστικής** τα οποία περιέχουν υποχρεωτικές λιπαρές ύλες, τουλάχιστον 10% και φυσικές γλυκαντικές ύλες τουλάχιστον 10% και φυσικές γλυκαντικές ύλες τουλάχιστον 10% και έχουν χαρακτηριστική γλυκιά ή γλυκίζουσα γεύση, όπως είναι τα παξιμάδια, τα κουλούρια, τα τσουρέκια, τα βουτήματα κλπ. για τα οποία η υγρασία στους 105°C καθορίζεται σε μέγιστη τιμή 12%, εκτός από τα τσουρέκια που ορίζεται σε 22%.

Ως **ζυμαρικά** νοούνται τα προϊόντα τα οποία παρασκευάζονται από σιμιγδάλι πλούσιο σε γλοιΐνη και νερό, χωρίς την προσθήκη ζύμης και τα οποία ξηραίνονται μέσα σε ειδικούς θαλάμους στον αέρα ή με ελαφριά θέρμανση, χωρίς ψήσιμο.

Τα ζυμαρικά καλής παρασκευής και διατήρησης θα πρέπει κατά το βράσιμο με νερό να εμφανίζουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- (1) Να διογκώνονται τουλάχιστον στο διπλάσιο
- (2) Να μη διασπώνται σε ποσοστό ανώτερο του 5%
- (3) Να μην αποκτούν χυλώδη μορφή δηλ. να μην “χυλώνουν”

Να μην εμφανίζουν πολύ θολό ζωμό βραστό τόσο πιο ανώτερης ποιότητας και πιο φρέσκα είναι τα ζυμαρικά.

Επίσης επιτρέπεται η παρασκευή ζυμαρικών με αυγά, με γάλα, με λαχανικά τα οποία προστίθενται στο σιμιγδάλι κατά την παρασκευή των ζυμαρικών.

21.7. Οι φυτικές ίνες

Οι **φυτικές ίνες** είναι κυρίως συστατικά του κυτταρικού φυτικού τοιχώματος και ο προσδιορισμός τους σε ένα τρόφιμο έχει κυρίως σημασία για δύο λόγους. Πρώτον γιατί η παρουσία τους μειώνει την θρεπτική αξία του τροφίμου επειδή κατά το μεγαλύτερο ποσοστό τους είναι άπεπτες από τον άνθρωπο και δεύτερον γιατί η ισολογισμένη ποσότητά τους δίνει αφ' ενός όγκο στο τρόφιμο αφ' ετέρου έχει αξιόλογη υποβοηθητική επίδραση στην κινητικότητα και στην καλή λειτουργία του γαστροεντερικού συστήματος.

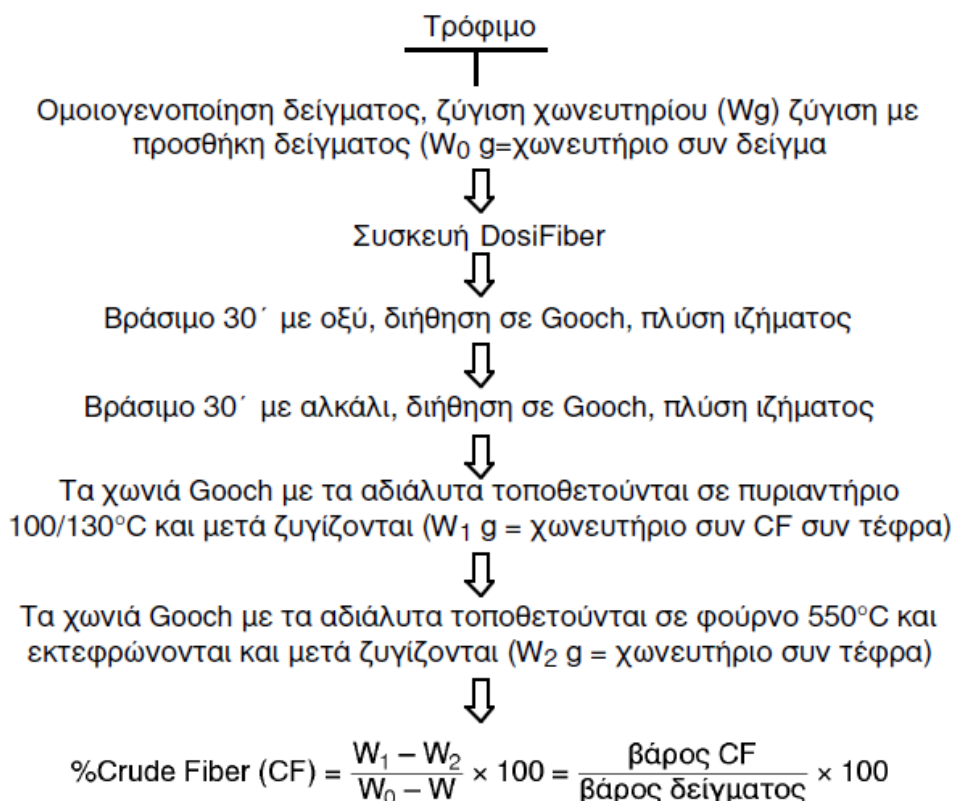
Οι φυτικές ίνες διακρίνονται γενικά σε ακατέργαστες φυτικές ίνες και σε διαιτητικές φυτικές ίνες .

21.7.1. Οι ακατέργαστες φυτικές ίνες

Ως **ακατέργαστες φυτικές ίνες** (Crude Fiber, CF) ορίζονται τα μη πεπτόμενα οργανικά συστατικά ενός τροφίμου τα οποία συνίστανται από 97% περίπου κυταρρίνη και λιγνίνη και από 3% από άλλους πολυσακχαρίτες αδιευκρίνιστης σύστασης τα οποία όμως έχουν ως κοινή ιδιότητα ότι είναι αδιάλυτα στα αραιά ανόργανα οξέα (π.χ. θειικό οξύ) και στα αραιά αλκάλια (π.χ. καυστικό νάτριο) κάτω από καθορισμένες συνθήκες π.χ. όπως αυτές της μεθόδου προσδιορισμού τους με την συσκευή Dosi Fiber.

Η γενική μέθοδος προσδιορισμού των ακατέργαστων φυτικών ινών δίνεται στο Σχήμα 21.4.

Με το αραιό οξύ διασπώνται κυρίως οι πρωτεΐνες και οι αμυλούχοι πολυσακχαρίτες και μετατρέπονται σε ευδιάλυτα αμινοξέα και μονοσάκχαρα ενώ με το αραιό αλκάλι διασπώνται κυρίως τα λιπαρά τα οποία μετατρέπονται σε ευδιάλυτη γλυκερίνη και σάπωνες. Η κυταρρίνη και η λιγνίνη και τα ανόργανα συστατικά (τέφρα) παραμένουν ως αδιάλυτα. Οι CF καίγονται σε φούρνο πύρωσης και απομένει η τέφρα.



Σχήμα 21.4: Πορεία προσδιορισμού των ακατέργαστων φυτικών ινών.

21.7.2. Οι διαιτητικές φυτικές ίνες

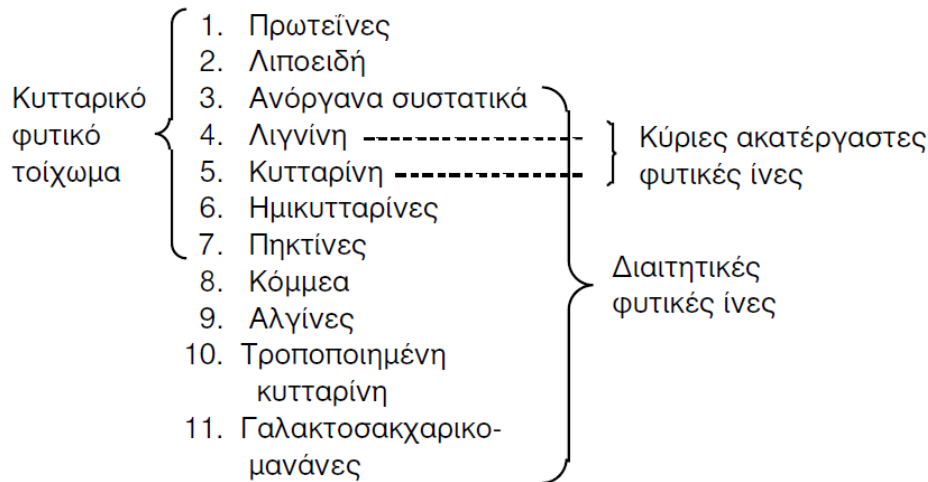
Ως **διαιτητικές φυτικές ίνες** (Dietary Fiber, DF) ορίζεται το άθροισμα των μη αμυλούχων πολυσακχαριτών (δηλ. των μη-γλυκανών) και της λιγνίνης.

Διακρίνονται σε διαλυόμενες και σε μη-διαλυόμενες το σύνολο των οποίων δίνει τις συνολικές διαιτητικές φυτικές ίνες.

Το κύριο μέρος των διαιτητικών φυτικών ινών βρίσκεται στα κυτταρικά φυτικά τοιχώματα και τα διάφορα συστατικά τους φαίνονται στο Σχήμα 21.5.

Η απολίπανση γίνεται συνήθως με την συσκευή Soxhlet ενώ η διάσπαση των πρωτεϊνών και του αμύλου μπορούν να γίνουν με ενζυματικές μεθόδους δηλ. με την επίδραση πρωτολυτικών και διαστατικών ενζύμων.

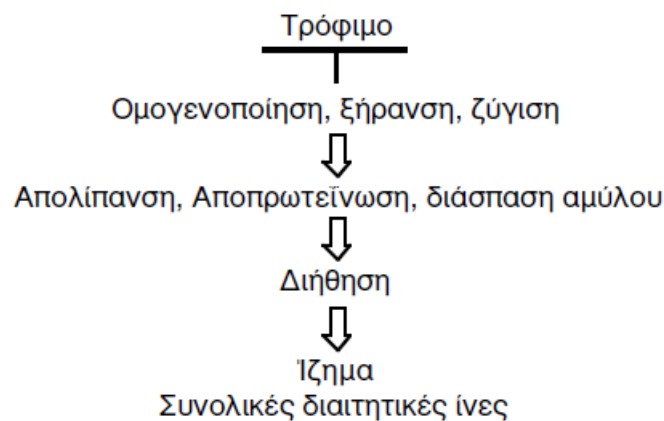
Με ζύγιση του κλασματήρα της συσκευής Soxhlet υπολογίζονται και τα συνολικά λιπαρά.



Σχήμα 21.5: Συστατικά των φυτικών ινών

21.7.3. Προσδιορισμός των φυτικών ινών

Η γενική μέθοδος προσδιορισμού των διαιτητικών φυτικών ινών δίνεται στο Σχήμα 21.6.



Σχήμα 21.6 : Πορεία της μεθόδου προσδιορισμού των διαιτητικών φυτικών ινών.

21.8. Ερωτήσεις του 21ου Κεφαλαίου

1. Ποια είναι τα συνήθη είδη σιτηρών για την παραγωγή άρτου;
2. Να σχεδιασθεί μια επιμήκης τομή κόκκου σίτου με τα εσωτερικά μέρη της.
3. Να αναφερθεί η σύσταση των δημητριακών.
4. Να ορισθούν τα διάφορα είδη αλεύρων και άρτου.
5. Να σχεδιασθεί ένα διάγραμμα ροής παρασκευής του άρτου.

6. Να ορισθούν τα αρτοσκευάσματα και τα ζυμαρικά.
7. Να ορισθούν οι φυτικές ίνες και οι κατηγορίες τους.
8. Να ονομασθούν τα συστατικά μέρη των επιμέρους κατηγοριών των φυτικών ινών. Να γραφεί σε κείμενο η πορεία του Σχήματος 21.6.
9. Να ορισθούν τα διάφορα είδη άρτου.
10. Ποιες είναι οι βασικές ομοιότητες και ποιες είναι οι βασικές διαφορές στην σύσταση των (1) άρτου από τα όσπρια, (2) άρτου από το τυρί, (3) άρτου από τους κόκκους δημητριακών, (4) άρτου από το αλεύρι.
11. Να δωθούν οι ονομασίες και τα χαρακτηριστικών των ποιοτήτων και των ποικιλιών του ρυζιού.
12. Να αιτιολογηθεί η διάθεση στο εμπόριο των προϊόντων δημητριακών “ελεύθερων γλουτένης”.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 22° ΛΟΙΠΑ ΦΥΤΙΚΑ ΤΡΟΦΙΜΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ

ΦΡΟΥΤΑ – ΞΗΡΙΟΙ ΚΑΡΠΟΙ – ΟΣΠΡΙΑ – ΛΑΧΑΝΙΚΑ

22.1. Τα φρούτα

Τα φρούτα (σπώρες) είναι οι ώριμοι καρποί πολλών φυτών πλούσιοι σε σάκχαρα και φυτικά στέα. Τα κυριότερα σάκχαρα είναι η ινουλίνη ή ματόζη ή σάκχαρόζη ή φρουκτόζη και η γλυκόζη και περιέχουν επίσης υδατοδοδιαλυτές βιταμίνες κυρίως βιταμίνη C και A. Περιέχουν επίσης πηκτινικές ύλες (πηκτίνες) (βλ. παρ. 4.14) στην παρουσία των οποίων οφείλεται η πήξη κατά την παρασκευή της μαρμελάδας καθώς και δεψικές ύλες στην παρουσία των οποίων οφείλεται το μαύρισμα των τομών των φρούτων (βλ. παρ.10.8). Ανόργανα άλατα περιέχονται κυρίως αυτά του καλίου. Η περιεκτικότητα σε νερό κυμαίνεται περίπου στο του 80%.

Τα φρούτα καταναλώνονται κυρίως ως επιδόρπια. Διάφορα είδη φρούτων με την πλέον ευρεία κατανάλωση συνοψίζονται στον Πίνακα 22.1.

Πίνακας 22.1: Διάφορα είδη εμπορικών φρούτων

α/α	Πυρηνόκαρπα	Λιθόκαρπα	Ραγωδών καρπών	Μεσημβρινά	Καλοκαιρινά
1.	Μήλα	Ροδάκινα	Σταφύλια	Λεμόνια	Καρπούζια
2.	Αχλάδια	Δαμάσκηνα	Φραγκοστάφυλα	Πορτοκάλια	Πεπόνια
3.	Κυδώνια	Βερίκοκα	Βατόμουρα	Μανταρίνια	Σύκα
4.	Μούσμουλα	Κεράσια	Φράουλες	Ρόδια	Χουρμάδες
5.	Ελιές	Βύσσινα		Φράπες	

22.1.1. Ο ελαιόκαρπος

Οι ελιές ή ελαιόκαρποι είναι τα φρούτα του ελαιόδενδρου, της ελαίας της ευρωπαϊκής (*Olea Europa*) η οποία ευδοκίμει κυρίως στις χώρες της Μεσογείου, με πρώτες στην παραγωγή την Ισπανία, την Ιταλία και την Ελλάδα.

Οι ελιές που προορίζονται για ελαιοποίηση, γνωστές ως “λαδολιές” είναι κυρίως από τις ποικιλίες “κορωνέικη”, “μανάκι”, κ.ά. ενώ οι προοριζόμενες για κατανάλωση χαρακτηρίζονται ως επιτραπέζιες. Οι επιτραπέζιες ελιές έχουν προηγουμένως υποβληθεί στην διαδικασία της αποπίκραση η οποία γίνεται με κατεργασία των νωπών ελιών με άλμη ή με διάλυμα άλατος και διατηρούνται σε άλμη ή σε λαδόξυδο. Με την αποπίκραση από μακρύνεται το μεγαλύτερο μέρος των πικρών πολυφαινολών (~ το 50%) αλλά επιμειώνονται και οι αντιοξειδωτικές των ιδιότητες

Οι πλέον γνωστές επιτραπέζιες ποικιλίες είναι των “Καλαμών”, “Αμφισσης” κ.ά.

Οι ελιές “θρούμπες” είναι ημι-αποξηραμένες ελιές οι οποίες ως υπερώριμες πέφτουν από τα ελαιόδενδρα και ξηραίνονται στον ήλιο πριν έλθουν στην κατανάλωση συνήθως μέσα σε άλμη για να αποπικρανθούν.

Η περιεκτικότητα των ελαιοκάρπων σε υγρασία ποικίλει μεταξύ 40-70% και σε έλαιο κυμαίνεται από 10-20% ανάλογα με την ποικιλία της ελιάς. Οι πολικές φαινόλες περιέχονται στα όρια των 1000 ppm (mg/kg) ενώ στο παραληφθέν ελαιόλαδο μετά την ελαιποίηση σε 100-400 ppm.

Οι βρώσιμες ελιές που διατίθενται στο εμπόριο πρέπει να αναγράφουν επί της συσκευασίας σαφώς το είδος και την προέλευσή τους π.χ. “Ελιές Τσακιστές” ή “Ελιές Θρούμπες” ή “Ελιές Αμφίσσης” κλπ.

22.2. Αποξηραμένα φρούτα

Διάφορα ευαλλοίωτα φρούτα αποξηραίνονται για να εποικηθεί ο χρόνος διατήρησής τους αλλά και για την ιδιαίτερη γεύση που αποκτούν. Τα πλέον γνωστά αποξηραμένα φρούτα είναι:

- η σταφίδα
- τα δαμάσκηνα
- οι χουρμάδες
- τα τζάνερα
- τα κυδώνια
- τα σύκα
- τα κορόμηλα
- τα βερίκοκα

Η **σταφίδα ή ξηρή σταφίδα** παράγεται με αποξήρανση των καθαρών ρωγών του σταφυλιού με απλή πολύμηνη έκθεσή τους σε καθαρό και εναέριο μέρος. Πρέπει να έχει υγρασία μέχρι 20%. Διακρίνεται η ξανθή και μαύρη σταφίδα ανάλογα με το είδος του σταφυλιού.

Η πλέον γνωστή ποικιλία είναι η ξανθή “σουλτανίνα” και η μαύρη “βοστίτσα” οι οποίες καλλιεργούνται στην βόρεια και δυτική Πελοπόννησο.

Τα **αποξηραμένα σύκα ή ξερά σύκα** και τα λοιπά αποξηραμένα φρούτα παράγονται από τα νωπά με την χρήση ειδικών ξηραντικών μηχανημάτων με ροή θερμού αέρα ή/και με την χρήση κενού. Ως συντηρητικό χρησιμοποιείται SO₂ για την διατήρηση του χρώματος.

22.3. Οι ξηροί καρποί

Οι γνωστοί ξηροί καρποί χαρακτηρίζονται αγορανομικά ως “φλοιόκαρποι ξηροί καρποί” γιατί οι καρποί ή τα σπέρματά τους περικλείονται εντός σκληρού καρπικού περιβλήματος ή σπερματικού φλοιού.

Οι πλέον γνωστοί ξηροί καρποί είναι:

- τα καρύδια
- τα αμύγδαλα
- τα χαρούπια
- τα ρόδια (ρόιδα)
- τα κάστανα
- τα κουκουνάρια (κόκκονες)
- τα φουντούκια (λεπτοκάρυα)
- τα πιστάκια (φυστίκια κελυφωτά)
- οι αραχίδες (φυστίκια αράπικα)
- τα ρεβύθια (ερέβινθοι)

Στην κατηγορία αυτή μπορούν να υπαχθούν και τα εμπορικά ευρείας κατανάλωσης αποξηραμένα σπέρματα της κολοκύθας (“πασατέμπος”), του ηλιοτροπίου (ηλιόσπορος) και τα τρωγάλια (στραγάλια). Τα στραγάλια

επιτρέπονται να χρωματίζονται με τη φυσική χρωστική του φυτού κρόκος, το “σαφνάν” (βλ. παρ.22.16.3.(1)).

Από τα κελυφωτά φυστίκια, η ποικιλία “Αιγίνης” είναι ποιοτικά ανώτερη και καλλιεργείται κυρίως στην Αίγινα, στα Μεσόγεια, στη Φθιώτιδα, στην Χαλκιδική και είναι εθνικό προϊόν διεθνώς αναγνωρίσιμο.

Οι ξηροί καρποί είναι πλούσιοι σε άμυλο και λιπαρά με την περιεχόμενη βιταμίνη Ε.

22.4. Τα όσπρια

Ως όσπρια νοούνται τα αποξηρανθέντα, ώριμα και βρώσιμα σπέρματα των φυτών της οικογενείας των ψυχανθών. Πρέπει να έχουν υγρασία μέχρι 14%.

Τα πλέον γνωστά όσπρια είναι:

- τα φασόλια (φασόλιοι)
- οι φακές
- τα μπιζέλια (πίσα)
- τα κουκιά (κύαμοι)
- τα ρεβύθια (ερέβινθοι)
- η φάβα (λάθυροι)

22.5. Τα λαχανικά

Ως λαχανικά χαρακτηρίζονται διάφορα μέρη των φυτών, όπως φύλλα, καρποί, λουλούδια, ρίζες και βολβοί, τα οποία προέρχονται από ιδιαίτερο είδος φυτού το καθένα (μέρος) και τα οποία χρησιμοποιούνται προς διατροφή είτε ωμά είτε κατόπιν επεξεργασίας, μαγειρεύματος κυρίως χρησιμοποιούνται ως σαλάτες μη-γλυκειάς γεύσης.

Τα πλέον εμπορεύσιμα λαχανικά συνοψίζονται στον Πίνακα 22.2.

Πίνακας 22.2: Διάφορα είδη εμπορικών λαχανικών			
Φυλλώδη	Λουλούδια	Καρποί	Ρίζες/Βολβοί
Σπανάκι	Κουνουπίδι	Ντομάτα	Πατάτα
Μαρούλι	Μπρόκολο	Μελιτζάνα	Κοκκινογούλι
Λάχανο	Αγκινάρα	Μπάμια	Τεύτλα
Σέσκουλο	Πράσσο	Αγγούρι	Κρεμμύδι
Αγκινάρα		Φασολάκια	Ραπανάκι
Χόρτα		Σκόρδο	Καρρότο

Η σύσταση των λαχανικών ποικίλει ανάλογα με το μέρος του φυτού από το οποίο προέρχονται. Τα φυλλώδη λαχανικά έχουν υψηλή υγρασία 90–95% ενώ στα υπόλοιπα κυμαίνεται σε 20–50%.

Η σύσταση ποικίλει ανάλογα με το είδος. Η μέση σύσταση είναι:

- αζωτούχες ύλες 1.5%,
- λιπαρά 0.2%,
- σάκχαρα 4–20%,
- φυτικές ίνες 1.5%,
- ανόργανα άλατα 0.8–1.5%

Άλλα συστατικά είναι τα οργ. οξέα, η χλωροφύλλη, τα καροτίνια και τα άλατα Καλίου.

Η **πατάτα** (γεώμηλο) είναι πλούσια σε άμυλο και βασική τροφή για τον άνθρωπο. Τα πράσινα ή μαύρα μέρη υπερώριμων πατατών περιέχουν την δηλητηριώδη σολανίνη.

Η **ντομάτα** είναι ίσως το πλέον χρησιμοποιούμενο λαχανικό για σαλάτα. Περιέχει βιταμίνη C και οι σπόροι έχουν υψηλά ποσοστά Mg. Διάφορα παράγωγα της ντομάτας δίνονται στην παρ. 22.6.

Στα λαχανικά επίσης υπάγονται και τα διάφορα είδη των “νωπών φυλλωδών αρτυμάτων”. Από τα λαχανικά του Πίνακα 22.2 τα κατωτέρω, είτε νωπά είτε κυρίως υπό την μορφήν αποξηραμένης σκόνης, μπορούν να υπαχθούν στα μπαχαρικά.

- Σκόρδο (garlic)
- Ραπανάκι (horse-radish)
- Κρεμμύδι (onion)
- Καρότο (carrot)

ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΛΟΙΠΩΝ ΦΥΤΙΚΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

22.6. Παράγωγα λαχανικών

Τα παράγωγα των λαχανικών μπορούν να διακριθούν σε διατηρημένα λαχανικά, σε συμπυκνωμένα εκχυλίσματα και ειδικότερα στα διατηρημένα παράγωγα της ντομάτας.

22.6.1. Διατηρημένα λαχανικά

Τα διατηρημένα λαχανικά παρασκευάζονται για να επιμηκυνθεί ο χρόνος ζωής των νωπών. Συνήθως η διατήρηση γίνεται με ξήρανση ή με αλάτισμα. Με την ξήρανση η υγρασία περιορίζεται στο 12% οπότε δεν αυξάνεται οι μικροοργανισμοί. Με το αλάτισμα η υγρασία μεταφέρεται στο αλάτι και μαζί με αυτήν και τα βακτήρια του γαλακτικού οξέος. Το γαλακτικό οξύ που παράγεται εμποδίζει την σήψη και προδίδει ευχάριστη γεύση. Το χρώμα διατηρείται με εμβάπτιση σε διάλυμα 2% CaCO₃. Άλλη μέθοδοι διατήρησης είναι η κονσερβοποίηση είτε νωπών είτε μαγειρευμένων λαχανικών. Οι κονσέρβες αποστειρώνονται και έτσι το προϊόν έχει πολυετή διάρκεια ζωής.

22.6.2. Συμπυκνωμένα εκχυλίσματα λαχανικών

Αυτά είναι είτε πολτώδη προϊόντα είτε κόνεις (σκόνης) τα οποία παρασκευάζονται ως διατηρήσιμα με μερική ή ολική συμπύκνωση χυμών ή υδάτινων εκχυλισμάτων των λαχανικών.

Τα προϊόντα αυτά είναι γνωστά με τις ονομασίες “Ζωμοί Χορταρικών” ή “Χορτόσουπες” ή “Σάλτσες Χορταρικών” κ.ά. και δίνουν έτοιμες σούπες μετά από βρασμό τους με λίγο νερό.

22.6.3. Διατηρημένα παράγωγα ντομάτας

Από την επεξεργασία της ντομάτας προκύπτουν παράγωγα ευρείας οικιακής χρήσης όπως

Ο **τοματοπολτός** ο οποίος παρασκευάζεται με συμπύκνωση του σαρκώδους χυμού των νωπών καρπών δι’ αποβολής μέρους του νερού. Διακρίνονται διάφορα είδη τοματοπολτού ανάλογα του βαθμού συμπύκνωσης π.χ. τοματοπολτοί με

περιεκτικότητα σε στερεά συστατικά ντομάτας 16%, ή 22%, ή 28%, ή 36%, ή 40%, ή 45%.

Ο **χυμός ντομάτας** (tomato juice) είναι ο μη-συμπυκνωμένα, φυσικός χυμός των ώριμων καρπών χωρίς φλούδες και σπέρματα, με περιεκτικότητα σε στέρα συστατικά 3,6%, ενώ ο ελαφρώς συμπυκνωμένος χυμός ντομάτας πρέπει να έχει αντίστοιχα, 6%.

Το **κοκτέιλ χυμού** ντομάτας παρασκευάζεται από χυμό ντομάτας με προσθήκη αρτυμάτων, όξους (ξυδιού) και ζάχαρης σε σύνολο μέχρι 3%.

Το **κέτσαπ** (ketchup) είναι το προϊόν της κατεργασίας του τοματοπολτού (ή της ακατέργαστης σάρκας της ντομάτας) με καρυκεύματα όπως π.χ. ζάχαρη, αλάτι, ξύδι, αρτύματα, κρεμμύδια, σκόρδα κ.ά.

Η παρουσία ενώσεων του χαλκού στα παράγωγα της ντομάτας, για την βελτίωση του χρώματος είναι απαγορευμένη.

22.7. Χυμοί φρούτων

Ως χυμοί φρούτων (οποί ωπορών) νοούνται οι χυμοί που λαμβάνονται με έκθλιψη υγιών και νωπών φρούτων και οι οποίοι μπορούν να διατίθενται στην κατανάλωση ως έχουν είτε μετά από επεξεργασία καθαρισμού. Οι χυμοί μπορεί να διατίθενται στην κατανάλωση είτε αυτούσιοι είτε ως μίγματα χυμών διαφόρων φρούτων.

Οι επιτρεπόμενες επεξεργασίες μια ή περισσότερες, προς παραλαβή του χυμού από τα φρούτα είναι οι ακόλουθες:

- (1) Εκχύμωση ή έκθλιψη: γίνεται με θραυστικά μηχανήματα ή με ατέρμονες κοχλίες.
- (2) Απαέρωση: γίνεται με διαβίβαση αέρα υπό πίεση
- (3) Διαύγαση: γίνεται με προσθήκη διαυγαστικών μέσων
- (4) Ψύξη: γίνεται με ψυκτικά μηχανήματα επί των δεξαμενών αποθήκευσης
- (5) Διήθηση: γίνεται με φιλτρόπρεσες
- (6) Παστερίωση: γίνεται σε υδατόλουτρο συνεχούς ροής στους 76.7°C, 15 sec
- (7) Αποστείρωση: γίνεται σε δεξαμενές αποστείρωσης στους 101°C, 5 sec
- (8) Συμπύκνωση: γίνεται σε θερμαινόμενες δεξαμενές ή σε θερμαινόμενα υδατόλουτρα, με εφαρμογή υψηλού κενού.

Οι επιτρεπόμενες ουσίες διαύγασης είναι οι ακόλουθες:

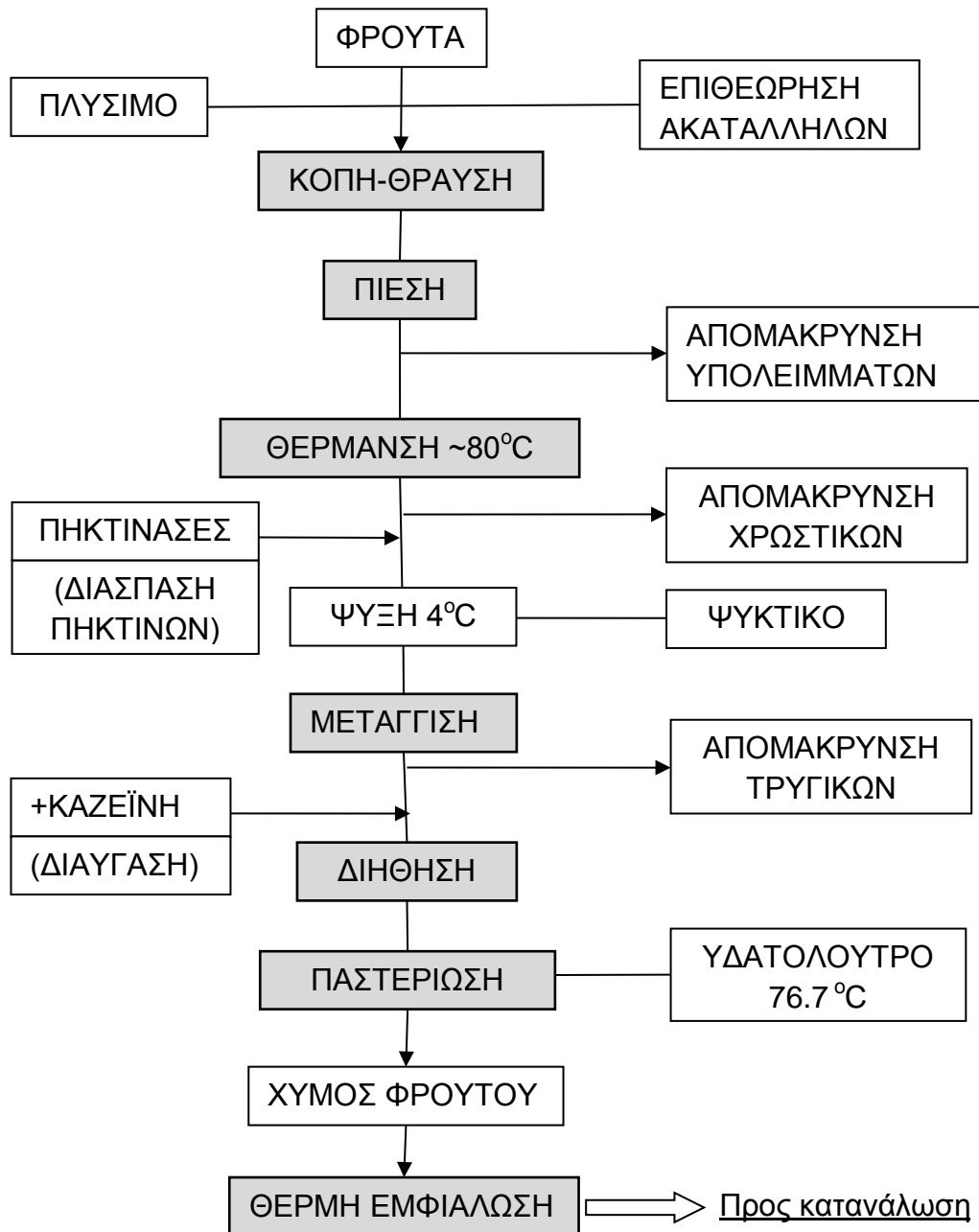
- ζελατίνη
- λευκώματα (καζεΐνη)
- ταννίνη
- ιχθυόκολλα
- αποχρωστικές γαίες
- κυτταρίνη
- ένζυμα διαυγαστικά
- ενεργός άνθρακας (ζωικός ή φυτικός)

Ως συντηρητικά μέσα, επιπλέον της παστερίωσης, επιτρέπονται τα ακόλουθα:

- Διοξειδίο του θείου ($\leq 0.75/_{00}$)
- Σορβικό οξύ και τα άλατά του ($\leq 1/_{00}$)
- Βενζοϊκό οξύ ή βενζοϊκό νάτριο ($\leq 1/_{00}$)
- (η-οξύ)-Βενζοϊκός-αιθυλεστέρας (ή –προπυλεστέρας)

22.7.1. Χυμοί φρούτων σε υδατικό διάλυμα

Ως ποτό (νέκταρ) χυμού φρούτων νοούνται οι αραιωμένοι με πόσιμο νερό είτε χυμοί φρούτων είτε συμπυκνωμένοι χυμοί φρούτων είτε σιροπιών χυμών φρούτων με ζάχαρη.



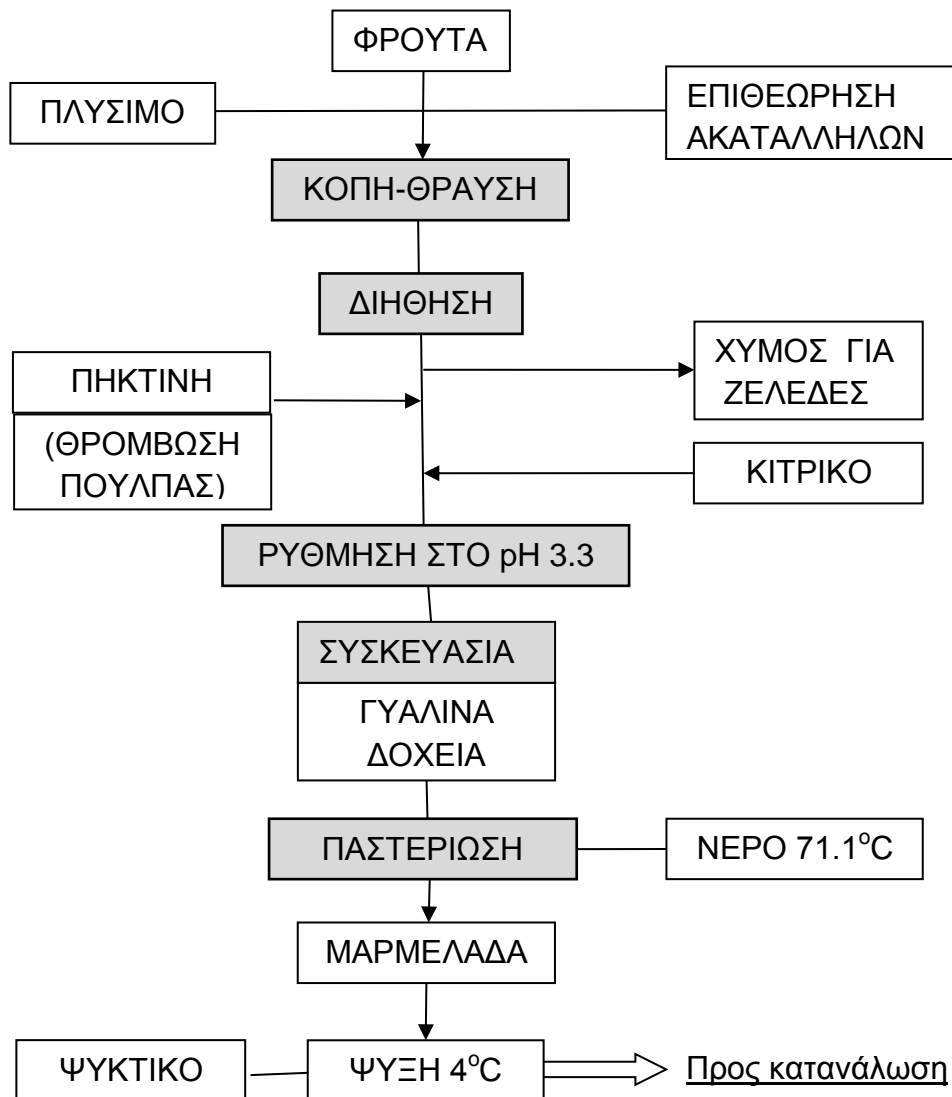
Σχήμα 22.1: Διάγραμμα παραλαβής χυμών από τα φρούτα

Στην κατηγορία αυτή επιτρέπονται οι ακόλουθες επεξεργασίες, επιπλέον αυτών των χυμών φρούτων, οι οποίες πρέπει να δηλώνονται στην συσκευασία

- (1) Προσθήκη γλυκαντικής ύλης
- (2) Εισπίεση διοξειδίου του θείου
- (3) Τεχνητός χρωματισμός με αιθέρια ελαία των φρούτων από τα οποία προέρχεται ο χυμός

(4) Προσθήκη διαλυμάτων αιθέριων ελαίων σε αλκοόλη ούτως ώστε η περιεκτικότητα του ποτού σε αλκοόλη να είναι $\leq 0.5\%$. στα ποτά σταφυλιού η αλκοόλη μπορεί είναι $\leq 1\%$.

Ο περιεχόμενος φυσικός χυμός πρέπει να είναι τουλάχιστον 20% W/V και η πυκνότητα να είναι $\geq 1.044\text{g/mL}$ (15°C) μετά την απομάκρυνση του SO_2 (για τα ελεύθερα αλκοόλης ποτά).



Σχήμα 22.2: Διάγραμμα παρασκευής μαρμελάδας από φρούτα

22.8. Τεχνολογία των χυμών φρούτων

Η παρασκευή των χυμών από τα φρέσκα φρούτα γίνεται σε ιδιαίτερες εγκαταστάσεις αποχύμωσης και συσκευασίας και ακολουθεί τους περιορισμούς επεξεργασίας και προσθέτων που αναφέρθηκαν στις παρ. 22.7 και παρ 22.7.1.

Ένα συνοπτικό διάγραμμα παρασκευής χυμών στα αποχυμωρήτια δίνεται στο Σχήμα 22.1.

22.9. Παρασκευάσματα φρούτων μετά γλυκαντικών υλών (μαρμελάδες, ζελέδες, κομπόστες, κ.ά.)

Τα κυριότερα προϊόντα γλυκιάς γεύσης με πρώτη ύλη τα φρούτα είναι τα ακόλουθα:

Ως **μαρμελάδα** χαρακτηρίζεται το προϊόν το οποίο παρασκευάζεται από πολτοποιημένα φρούτα, με ή χωρίς την προσθήκη ζάχαρης, με μερική συμπύκνωσή τους με βρασμό (στην οικιακή και οικοτεχνική παρασκευή) είτε με βρασμό υπό κενό (στην βιομηχανική παρασκευή).

Η πήξη (“ζελατινοποίηση”) του πολτού των φρούτων γίνεται από την πηκτίνη η οποία περιέχεται φυσικού στα φρούτα είτε με προσθήκη εμπορικού παρασκευάσματος πηκτίνης συνήθως σε ποσοστά 0.3–0.5%.

Οι **ζελέδες φρούτων** είναι παρασκευάσματα από διηθημένους χυμούς φρούτων, ή από “σιρόπι οπωροσακχάρου” παρ. 22.3, με αραίωσή τους με πόσιμο νερό και μετά ψύξη τους σε ψύξη συντήρησης 4°C. Στο εμπόριο φέρονται και τεχνητοί ζελέδες φρούτων σε σκόνη που παρασκευάστηκαν από ανάψυξη ζάχαρης, μέσων οξίνισης (π.χ. κιτρικό οξύ, αλατιού, φυσικής χρωστικής και αρωματικής ύλης του φρούτου (π.χ. μήλου). Ένα διάγραμμα παρασκευής μαρμελάδας δίνεται στο Σχήμα 22.2.

Η **κομπόστα** είναι το προϊόν το οποίο παρασκευάζεται με ελαφρύ βρασμό ολόκληρων καρπών ή φρούτων ή τμημάτων τους με σιρόπι φυσικών γλυκαντικών υλών. Η κομπόστα μπορεί να περιέχει και τα σπέρματα (κουκούτσια) των καρπών ή των φρούτων.

Τα **γλυκιά κουταλιού** παρασκευάζονται από καρπούς ή φρούτα (ή τμημάτων τους), μετά από αφαίρεση (ή όχι) των πυρήνων (κουκούτσια), με βρασμό τους με προσθήκη ζάχαρης και του χυμού των φρούτων (ή όχι).

Τα **οπωροσακχαρωτά** είναι το προϊόν της προσθήκης βρασμένων καρπών σε μάζα ζάχαρης με μικρή περιεκτικότητα γλυκόζης.

Οι **εσακχαρωμένοι καρποί** (φρουϊ γκλασέ) (fruit glacés) είναι τα προϊόντα που προκύπτουν από τον βρασμό καρπών ή τεμαχίων τους με σιρόπι και λίγη γλυκόζη και μετά από ψύξη και ελαφρά ξήρανση εμφανίζουν εξωτερικό επίταγο (κρούστα) ζάχαρης.

ΦΥΣΙΚΕΣ ΓΛΥΚΑΝΤΙΚΕΣ ΥΛΕΣ

22.10. Φυσικές γλυκαντικές ύλες (επεξεργασμένες, σακχαρούχες)

Οι κυριότερες φυσικές γλυκαντικές ύλες που προκύπτουν από την επεξεργασία φυτικών τροφίμων είναι οι ακόλουθες:

22.10.1 Η ζάχαρη

Ως “Καλαμοσάκχαρο” ή “σουκρόζη” ή σακχαρόζη ή **ζάχαρη** χαρακτηρίζεται το κρυσταλλικό προϊόν που λαμβάνεται με ειδική επεξεργασία του σακχαροκαλάμου ή των σακχαρότευτλων και αποτελείται από τον δισακχαρίτη

σουκρόζη ο οποίος συνίσταται από την διμοριακή ένωση D-γλυκόζης και D-φρουκτόζης.

Η ζάχαρη του εμπορίου πρέπει να περιέχει τουλάχιστον 99.7% σακχαρόζη. Κατά τις Διατάξεις του Κ.Τ.Π. οι τυποποιημένες σακχαρούχες γλυκαντικές ύλες του εμπορίου διατίθενται με τις παρακάτω ονομασίες:

22.10.2. Σακχαρούχες γλυκαντικές ύλες “εξ υδρολύσεως”

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα παρακάτω είδη:

1) Ιμβερτοσάκχαρο: προϊόν υδρόλυσης του καλαμοσακχάρου με περιεκτικότητα περίπου 50/50 D-γλυκόζης και D-φρουκτόζης.

2) “Οπωροσάκχαρο” ή “φρουκτόζη”: κρυσταλλικό προϊόν καθαρής φρουκτόζης που λαμβάνεται από συμπύκνωση του προϊόντος της όξινης υδρόλυσης της ινουλίνης.

3) “Σιρόπι οπωροσακχάρου”: σιροπιώδες προϊόν που λαμβάνεται από την υδρόλυση της ινουλίνης, με περιεκτικότητα σε γλυκόζη $\leq 10\%$.

4) “Αμυλοσιρόπιο” ή “γλυκόζη”: παχύρρευστο προϊόν που λαμβάνεται από την υδρόλυση του αμύλου με περιεκτικότητα σε γλυκόζη ($\geq 37\% W/W$), σε δεξτρίνες ($\leq 47\% W/W$) και μαλτόζη (το υπόλοιπο μέχρι το 100%).

5) “Αμυλοσάκχαρο” ή “γλυκόζη”: συνήθως στερεής μορφής προϊόν λαμβάνεται από παρατεταμένη υδρόλυση του αμυλοσιροπίου με περιεκτικότητα σε ανάγοντα σάκχαρα ($\geq 68\% W/W$) και σε δεξτρίνες ($\leq 12\% W/W$).

6) “Μαλτόζη” ή “μαλτοσάκχαρο”: προϊόν που λαμβάνεται από την ενζυματική υδρόλυση, με αμυλάση, διαφόρων αμυλούχων υλών και συνίσταται από μαλτόζη (δισακχαράιτης δύο μορίων D-γλυκόζης).

22.10.3. Σακχαρούχες γλυκαντικές ύλες

1) “Σταφιδοσάκχαρο” ή “σταφιδίνη”: προϊόν, πολτώδες μέχρι στερεό, που λαμβάνεται από την συμπύκνωση του υδατικού εκχυλίσματος της σταφίδας, μετά από απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους των ενυπαρχόντων οξέων και το οποίο πρέπει να περιέχει σάκχαρα (ως ιμβερτοσάκχαρο) τουλάχιστον 71% W/W.

2) “Σταφιδομέλι” ή “πετιμέζι”: το προϊόν που λαμβάνεται από την συμπύκνωση του γλεύκους των σταφυλιών, μετά από απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους των οξέων, και το οποίο πρέπει να περιέχει σάκχαρα (ως ιμβερτοσάκχαρο) τουλάχιστον 70% W/W.

3) “Χαρουποσιρόπι” ή “χαρουπόμελι”: χαρακτηρίζεται το προϊόν που λαμβάνεται από την συμπύκνωση του υδατικού εκχυλίσματος των χαρουπιών (κερατίων) και το οποίο πρέπει να περιέχει σάκχαρα (ως ιμβερτοσάκχαρο) τουλάχιστον 60% W/W.

4) “Γαλακτοσάκχαρο” ή “λακτόζη”: χαρακτηρίζεται το κρυσταλλικό προϊόν που λαμβάνεται από τον ορό του γάλατος με ειδικές επεξεργασίες και συνίσταται από λακτόζη (δισακχαράιτης D-γλυκόζης και D-γαλακτόζης)

22.10.4. Παράγωγα σακχάρων

Τα πλέον γνωστά είναι οι πολυυδρικές αλκοόλες ινοσιτόλη, σορβιτόλη και μαννιτόλη (παρ. 4.8.1) και οι μεθυλο-γλυκοζίτες δουλσιτόλη και ερυθριτόλη (παρ. 5.5.3)

22.11. Ιδιοσκευάσματα γλυκαντικών υλών (Γλυκίσματα)

Με βάση μερικές γλυκαντικές ύλες και μερικά φυτικά προϊόντα ή παράγωγα παρασκευάζονται διάφορα ιδιοσκευάσματα γλυκιάς γεύσης, μερικά είδη των οποίων είναι τα ακόλουθα:

1) Καραμέλλες

Είναι τα προϊόντα πήξεως και συμπίεσεως ζάχαρης, προθέτων και αβλαβών χρωστικών και αρωματικών υλών. Τα πρόσθετα μπορεί να είναι:

- | | | |
|------------------|------------|-------------------------|
| • αμυλοστροπιο | • αφρόγαλα | • κιτρικό ή τρυγικό οξύ |
| • αμυλοσάκχαρο | • κακάο | • ηδύποτα |
| • εμβερτοσάκχαρο | • σοκολάτα | • ξηροί καρποί |
| • άμυλο | • καφές | • κομμέα, ζελατίνη |

2) Κουφέτα

Είναι τα προϊόντα εγκλεισμού διαφόρων υλών εντός σκληρού περιβλήματος ζάχαρης με μικρή ποσότητα, ή άνευ, βρώσιμου κόμμεος. Οι ύλες εγκλεισμού είναι συνήθως ξηροί καρποί (αμύγδαλα) ή καρποί ή φρούτα διαποτισμένα με σιρόπι ή ηδύποτα ή σακχαρόμαζα και αρωματισμένες και χρωματισμένες με αβλαβείς φυσικές ουσίες.

3) Φόνταν (Fondants)

Είναι τα σακχαρωτά τα οποία συνίστανται από σακχαρόμαζα στερεής μορφής επικαλυμμένα με ζάχαρη και αρωματισμένα και χρωματισμένα με αβλαβείς φυσικές ουσίες.

4) Σακχαρόφрукτα (Pralines)

Είναι ξηροί καρποί ή σπέρματα που έχουν αποκαλυφθεί με επικάλυμμα ζάχαρης και έχουν αρωματισθεί και χρωματισθεί με αβλαβείς φυσικές ουσίες.

5) Νουγκά (Nougats)

Είναι μια έγχρωμη ψημένη μάζα αρωματισμένη και χρωματισμένη με αβλαβείς φυσικές ουσίες. Η μάζα αποτελείται συνήθως από:

- | | |
|-----------|-----------------|
| • ζάχαρη | • μέλι |
| • γλυκόζη | • λεύκωμα αυγού |

στην οποία έχουν προστεθεί ξηροί καρποί ή φρούτα.

6) Χαλβάς

Είναι το προϊόν που παρασκευάζεται από πολτό σουσαμιού, το γνωστό ως “ταχίνι”, με ανάμιξη με φυσικές σακχαρούχες γλυκαντικές ύλες με προσθήκη ελάχιστης ποσότητας εκχυλίσματος ρίζας του φυτού στρουθίου, το γνωστό ως “τσουένι”. Στον πολτό μπορεί να προστίθενται ξηροί καρποί ή αδρομερή τεμάχια τους, κακάο, σοκολάτα ή βανίλλια.

7) Χαλβάς τοπωνυμίας

Είναι τα προϊόντα με καθιερωμένη τοπωνυμία, π.χ. “Χαλβάς Φαρσάλων”, τα οποία παρασκευάζονται από ανάμιξη, ελαφρά φρύξη και πήξη μίγματος από σιμιγδάλι, ζάχαρη, λιπαρά κ.ά.

8) Λουκούμια

Είναι τα προϊόντα που παρασκευάζονται από μίγμα ζάχαρης που έχει ιμβερτοποιηθεί μερικώς, σιροππίου και πολτού αμύλου το έχει ομοιογενοποιηθεί σε υψηλή θερμοκρασία και στην συνέχεια έχει πήξει σε θερμοκρασία δωματίου (18°C) ή σε θερμοκρασία συντήρησης (4°C).

9) Παστέλι

Είναι το προϊόν που παρασκευάζεται από ανάμιξη σπόρων σουσαμιού με μέλι ζαχαροπλαστικής (45%) υπό ελαφριά θέρμανση και ανάδευση σε μεγάλα επίπεδα δοχεία μικρού βάθους (ταψιά) και στην συνέχεια άφεσης προς πήξη ζελέ σε θερμοκρασία δωματίου

22.12. Το μέλι

Το μέλι δεν ανήκει από άποψη ταξινόμησης στα παράγωγα των φυτικών τροφίμων αλλά αναφέρεται στο σημείο αυτό λόγω παρομοίων ιδιοτήτων γεύσεως με αυτά.

“Ως μέλι” χαρακτηρίζεται το γλυκό σακχαρούχο πηκτό προϊόν της έκκρισης της μέλισσας από την επεξεργασία του χυμού (“νέκταρ” κ.ά.) των ανθέων, στον οργανισμό της. Έχει σύσταση ~20% νερό και ~80% σάκχαρα (~25% Glc, ~40% Fru, ~0.5% Sucr και ~30% λοιπούς πολυσακχαρίτες).

Ανάλογα με τον τρόπο της παραλαβής διακρίνονται και οι παρακάτω τύποι μέλιτος.

- μέλι κηρύθρας
- μέλι παρθένο
- μέλι βρασμένο
- μέλι (ή απλό μέλι)

Σύμφωνα με τις παρακάτω διατάξεις του Κώδικα Τροφίμων και Ποτών (Κ.Τ.Π.), διακρίνονται τα παρακάτω είδη (απλού) μέλιτος με τις αντίστοιχες πολωσιμετρικές τους ιδιότητες.

1) Το “γνήσιο ανθόμελι” πρέπει να είναι αριστερόστροφο.

2) Το “μέλι κωνοφόρων” πρέπει να είναι αριστερόστροφο ή να έχει γωνία στροφής $\alpha \leq +4^\circ$ (δεξιόστροφο μέχρι $+4^\circ$).

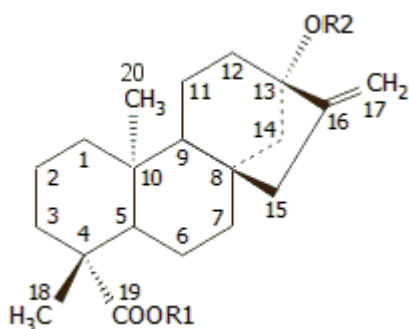
3) Το “μέλι ανθέων εκλεκτής ποιότητας” με 10–15% θυμαρίσιο μέλι (μίγμα από: μέλι ανθέων $\geq 70\%$, μέλι κωνοφόρων $\leq 30\%$ και μέλι θυμαρίσιο 10–15%), πρέπει να είναι σαφώς αριστερόστροφο.

4) Το “τυποποιημένο μέλι ανθέων–κωνοφόρων” (μίγμα από μέλι ανθέων 50% και κωνοφόρων 50%) πρέπει να είναι αριστερόστροφο ή οπτικής στροφής μηδέν.

22.13. Η στέβια

Το φυτό στέβια (*Stevia rebaudiana*) περιέχει διάφορους γλυκοζίτες της τερπενικής ένωσης **στεβιόλης** (τετρακυκλικό διπερπένιο) κυρίως με γλυκόζη (β -Glc) αλλά και με ραμνόζη (α -Rha) και ξυλόζη (β -Xyl) οι οποίοι έχουν, κατά περίπτωση, από 50-450 φορές γλυκύτερη γεύση από την ζάχαρη.

Ένα τυπικό εμπορικό παρασκεύασμα από εκχύλισμα φύλλων ή από σκόνη αποξηραμένου εκχυλίσματος είναι 300 φορές περίπου γλυκύτερο από την ζάχαρη. Εμπειρικά λίγα μικρά φύλλα δίνουν δυνατή γλυκιά γεύση σε ένα φλιτζάνι τσάι ή καφέ. Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι ότι είναι σταθερή μέχρι τους 200°C, χωρίς διάσπαση ή καραμελλοποίηση, και έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην μαγειρική και στην ζαχαροπλαστική. Οι γλυκοζίτες που έχουν απομονωθεί έχουν διαφορετικές ονομασίες με πλέον ποιοτικά καλύτερο γλυκαντικό την **ρεμπαουσιόλη Α** και με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα την **στεβιοσιόλη** (5-10%).



Στεβιόλη

Το φυτό στέβια, με ύψος 60-70 cm και φύλλα 2-3 cm, είναι ιθαγενές φυτό των χωρών της Νοτίου Αμερικής και σήμερα καλλιεργείται σε διάφορες περιοχές της Νοτίου Αμερικής, Μαλαισίας, Κίνας, Ιαπωνίας, Καναδά, Η.Π.Α., Αυστραλίας, Ευρώπης, Ισραήλ, κ.ά.

ΤΑ ΕΥΦΡΑΝΤΙΚΑ

22.14. Τα ευφραντικά

Ως ευφραντικά στην Χημεία Τροφίμων και στην Διατροφή χαρακτηρίζονται οι ουσίες που έχουν ευχάριστη οσμή και γεύση και προστιθέμενες (ή περιεχόμενα) σε μικρές σχετικά ποσότητες στα φαγητά είτε τα καθιστούν εύληπτα είτε προκαλούν ευχάριστη διέγερση του νευρικού συστήματος.

Τα ευφραντικά διακρίνονται στις κατηγορίες:

- (1) Αλκαλοειδούχα ευφραντικά, τα οποία διεγείρουν το νευρικό σύστημα, με τα αλκαλοειδή που περιέχουν, όπως:
 - ο καφές
 - το κακάο
 - το τσάι
 - ο καπνός
- (2) Αλκοολούχα ποτά, τα οποία διεγείρουν το νευρικό σύστημα με την περιεχόμενη αλκοόλη, όπως:
 - το κρασί (βλ. [παρ.25.3](#))
 - η μπύρα (βλ. [παρ.26.7](#))
 - τα ηδύποτα (βλ. [παρ.26.6](#))
 - τα υψηλόβαθμα (βλ. [παρ.26.1](#))
- (3) Αρτυματικές ύλες οι οποίες προκαλούν διάθεση για κατανάλωση φαγητού (ανοίγουν την όρεξη) λόγω ευχάριστης διέγερσης της οσμής και της γεύσης,
 - το “ξυνό”
 - η μαγιονέζα
 - (κιτρικό οξύ ή τρυγικό οξύ)
 - τα κυρίως αρτύματα (μπαχαρικά)

- το ξύδι (όξος)
- τα νωπά φυλλώδη αρτύματα
- το μαγειρικό αλάτι
- αρωματικές ύλες (αιθέρια έλαια κ.ά.)

Τα περισσότερα από τα ευφραντικά, δεν παρέχουν θερμίδες στον οργανισμό αλλά διεγείρουν και το πεπτικό σύστημα για την ευχάριστη λήψη της τροφής. Από τις παραπάνω κατηγορίες τα αλκαλοειδούχα ευφραντικά και τα αλκοολούχα ποτά καταναλώνονται απευθείας ως αυτοτελή τρόφιμα, ενώ οι αρτυματικές ύλες καταναλώνονται έμμεσα μετά από προσθήκη τους στα τρόφιμα. Τα αλκοολούχα ποτά ως ιδιαίτερη κατηγορία εξετάζονται σε χωριστό Κεφάλαιο.

Οι **αρτυματικές ύλες** μπορεί και να εξετάζονται σε χωριστό Κεφάλαιο των προσθέτων των τροφίμων ενώ οι **αρωματικές ύλες** αποτελούν συνήθως ιδιαίτερη κατηγορία.

22.15. Ο καφές

Ο εμπορικός καφές προέρχεται από τα σπέρματα καφέ, τα απαλλαγμένα από την σπερματική μεμβράνη, ορισμένων ειδών του δένδρου της καφέας, του καφεόδενδρου, τα οποία έχουν καβουρδιστεί (φρυχθεί) και κονιοποιηθεί.

Η καφέα είναι ιθαγενές φυτό της Ασίας και της Αφρικής αλλά διαδόθηκε και σε τροπικές χώρες από τις οποίες η Βραζιλία έχει την μεγαλύτερη παραγωγή.

Η τομή ενός σπέρματος καφέ δίνεται στο Σχήμα 22.5.



Σχήμα 22.5: Εγκάρσια τομή σπέρματος καφέ

Ο καφές δεν είναι τρόφιμο αλλά ανήκει στα ευφραντικά λόγω των αλκαλοειδών του, κυρίως της καφεΐνης (παρ.10.14.2), με διεγερτική επίδραση επί του κεντρικού νευρικού συστήματος.

Η μέση σύσταση του καφέ είναι η ακόλουθη:

- | | |
|---|---|
| • Υγρασία:10% | • Δεσφικές ύλες (χλωρογενικό οξύ): 5–7% |
| • Αζωτούχες ύλες:10–15% | • Σάκχαρα (σακχαρόζη) 5–10% |
| • Αλκαλοειδή
(καφεΐνη 1–2%, θεοβρωμίνη 0.1%) | • Τέφρα (ανόργανα συστατικά): 3–5% |
| • Ακατέργαστες ίνες: 20–30% | • Αντιοξειδωτικά (υδατοδιαλυτά) |
| | • Κυτταρίνη: 20% |

22.15.1. Τα είδη του καφέ

Ο καφές διακρίνεται εμπορικά στα ακόλουθα είδη:

(1) Ο άφρυκτος (άψητος) καφές.

Είναι τα σπέρματα των δένδρων *Coffea Arabica*, *C. Liberica*, *C. Rodusta* κ.ά. από τα οποία έχει αφαιρεθεί το κέλυφος. Έχει όριο υγρασίας 12%.

(2) Ο περιφρυγμένος (ψημένος) καφές

Είναι το προϊόν που προκύπτει από τον αφρυκτό καφέ με φρύξη (ψήσιμο με θερμό αέρα και θέρμανση) στους 200–250°C ούτως ώστε να αναδειχθούν το ιδιάζον άρωμα και η γεύση του καφέ. Έχει όριο υγρασίας 5%.

(3) Ο αλεσμένος καφές

Προκύπτει από τον ψημένο καφέ με τέλεια άλεσή του ούτως ώστε να προκύψει χονδρόκοκκη κόνις (σκόνη). Έχει όριο υγρασίας 5% και όριο τέφρας (ανόργανες ύλες) 5.5%.

(4) Ο ελεύθερος καφεΐνης καφές

Ο **καφές χωρίς καφεΐνη** ή **ντεκαφεϊνέ** είναι ο καφές χωρίς καθόλου καφεΐνη. Η καφεΐνη εκχυλίζεται από τους πράσινους καρπούς του καφέ με νερό ή με διοξείδιο του άνθρακα υπό πίεση σε χαμηλή θερμοκρασία. Ο εκχυλισμένος καρπός στην συνέχεια ξηραίνεται και υποβάλλεται στην διαδικασία της φρύξης.

(5) Ο στιγμιαίος καφές

Η σκόνη του στιγμιαίου καφέ παρασκευάζεται από την σκόνη του περφυγγμένου καφέ με εκχύλιση θερμό νερό. Το εκχύλισμα περιέχει τα υδατοδιαλυτά σάκχαρα, αλκαλοειδή, αζωτούχες ύλες και δεψικές ύλες. Στην συνέχεια το εκχύλισμα αφυδατώνεται υπό κενό με ψύξη (freeze drier) και προστίθεται (ή όχι) άρωμα καφέ. Η σκόνη που προκύπτει είναι έτοιμη για κατανάλωση με διάλυση σε θερμό ή κρύο νερό.

22.15.2. Τα αφεψήματα του καφέ

Ο καβουρδισμένος και κονιοποιημένος καφές διακρίνεται συνήθως σε δύο είδη κατανάλωσης:

1) Στον καφέ με λεπτή άλεση πούδρας (powder) τύπου “μόκας” και είναι γνωστός ως παραδοσιακού τύπου (π.χ. “τούρκικος”, “ελληνικός”). Το αφέψημα παραλαμβάνεται ως υπερκείμενο του βρασμού του καφέ με ζάχαρη (ή όχι) ενώ το υπόλειμμα του βρασμού παραμένει στο κύπελλο σερβιρίσματος ως ίζημα (κατακάθι).

2) Στον καφέ με αδρομερή άλεση ο οποίος είναι γνωστός ως τύπου “γαλλικός”. Ο καφές αυτός εκχυλίζεται με καυτό νερό και το διήθημα καταναλώνεται ως αφέψημα ενώ το υπόλειμμα παραμένει το φίλτρο διήθησης. Όταν η εκχύλιση γίνεται με υπέρθερμο ατμό τότε προκύπτει το εκχύλισμα “espresso”.

Τα αφεψήματα του καφέ περιέχουν το 20–30% του βάρους της σκόνης του καφέ και περιέχουν τα υδατοδιαλυτά συστατικά του.

22.15.3. Νοθείες και απάτες του καφέ

Ο καφές έχει παγκόσμια κατανάλωση γι’ αυτό υπόκειται σε νοθεύσεις και απάτες, ως ακολούθως για τα σπέρματα του καφέ:

- η διάθεση κατωτέρας ποιότητας ως ανωτέρας
- η τεχνική χρώση για απόκρυψη ατελούς ωρίμανσης, κακής ποιότητας κ.ά. (με χρωμικό μόλυβδο, θειικό ασβέστιο, ώχρα κ.ά.
- η στίλβωση (γυάλισμα) με γλυκερίνη, σακχαρόχρωμα, κ.ά.

- η διόγκωση των σπερμάτων με θερμό νερό ενώ για τον καβουρδισμένο καφέ η πλέον συνήθως νοθεία είναι η ανάμιξη του με σκόνες από καβουρδισμένα και αλεσμένα όσπρια, δημητριακά, συνήθως από ρεβύθια ή από βελανίδια.

22.15.4. Αναπληρώματα καφέ

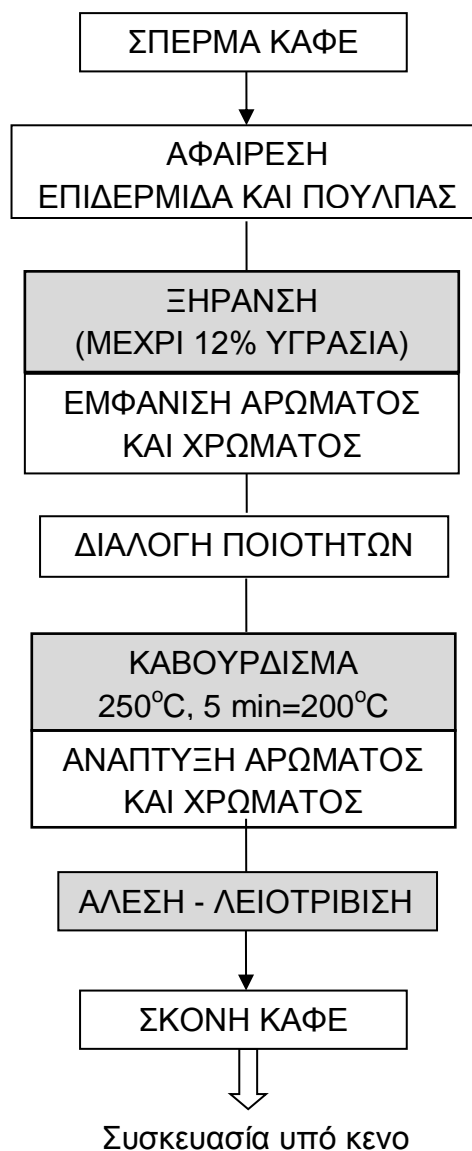
Είναι τα προϊόντα τα οποία έχουν άρωμα και γεύση που προσομοιάζουν ή που μιμούνται αυτές του καφέ και χρησιμοποιούνται για αντικατάστασή του στην κατανάλωση είτε για οικονομικούς λόγους είτε για λόγους υγιεινής σε άτομα με ευπάθεια στην καφεΐνη.

Παρασκευάζονται με παρόμοιο τρόπο με την παρασκευή του καφέ, φρύξη, άλεση κλπ. από φυτικές ύλες, κόκκοι, σπέρματα, κ.ά.

Π.χ. Κόκκοι: κιγχωρίου, αμύγδαλων κ.ά.

Σπέρματα: ηλιοτροπίου, σίκαλης και κυρίως κριθαριού και ρεβυθιών.

22.15.5. Η τεχνολογία του καφέ



Σχήμα 22.6: Διάγραμμα παραλαβής του καβουρδισμένου καφέ σε σκόνη

Τα σπέρματα του καφέ, τα οποία είναι το φρούτο του καφεόδενδρου υφίστανται επεξεργασία προς παραλαβή της σκόνης καφέ, η οποία είναι και το εμπορεύσιμο προϊόν, προς παρασκευή αφεψημάτων κατανάλωσης.

Η όλη επεξεργασία δίνεται διαγραμματικά στο Σχήμα 22.6.

Η επεξεργασία των σπερμάτων του καφέ ακολουθεί τα βασικά στάδια της αποφλοιώσης, της ξήρανσης, της φρύξης (καβούρδισμα) και της άλεσης (άλεσμα).

Το κυριότερο στάδιο είναι η φρύξη από την οποία προκύπτει ο περφρυγμένος (καβουρδισμένος) καφές. Με την φρύξη αναπτύσσεται το χαρακτηριστικό άρωμα και η γεύση του καφέ καθώς στην υψηλή θερμοκρασία των 220°C καραμελλοποιούνται οι υδατάνθρακες και διασπώνται οι αζωτούχες ύλες υποδημιουργία και έκλυση του αρώματος.

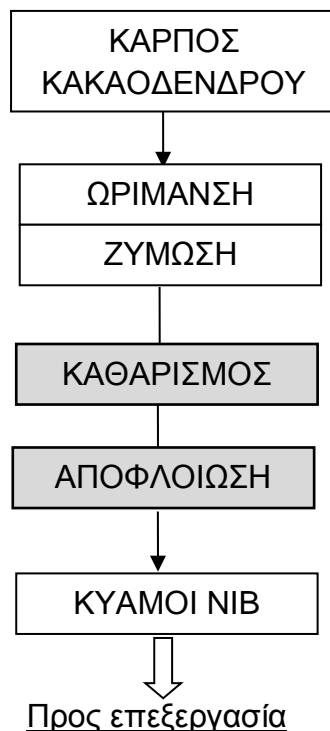
22.16. Το κακάο και η τεχνολογία του

Το κακάο είναι τα σπέρματα (κύαμοι) του συκώδους καρπού του κακαόδενδρου και έχει σύσταση:

- Υγρασία: 5–8% υλο: 6–8%
- Πρωτεΐνες (αζωτούχες ύλες): ~14%
- Λιπαρά: ~50% κυρίως τριγλυκερίδια κορεσμένα
- Αλκαλοειδή: ~1.5% κυρίως θειοβρωμίνη και θειοφυλλίνη (παρ.10.14.2).

Το κακαόδενδρο, με ύψος 5–9 m, είναι διαδεδομένο στη τροπικές χώρες όπου και καλλιεργείται συστηματικά για την παραγωγή των σπερμάτων του κακάο τους οποίους παράγει όλο τον χρόνο. Η σκόνη του κακάο χρησιμοποιείται για την παρασκευή της σοκολάτας και για την παρασκευή ροφημάτων.

22.16.1. Τεχνολογία παραλαβής του κακάο NIB



Σχήμα 22.3: Διάγραμμα παραλαβής του NIB από το κακαόδεντρο

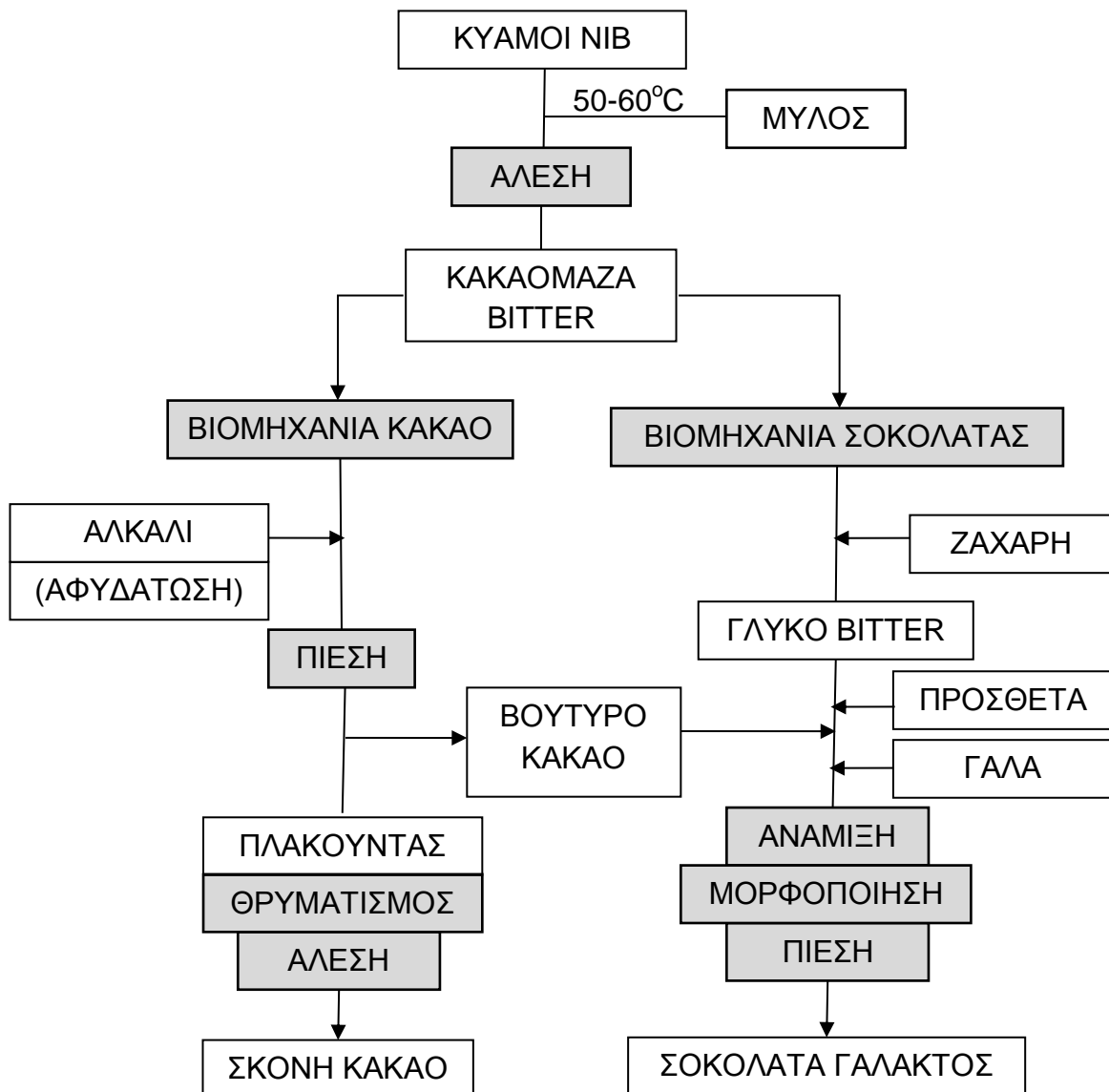
Η επεξεργασία των σπερμάτων του κακάο προς παρασκευή της κακαόμαζας και της σκόνης κακάο ακολουθεί συνοπτικά τα ακόλουθα στάδια:

- (1) Συλλογή του καρπού και ξήρανση στον ήλιο ή την σκιά
- (2) Ζύμωση του καρπού σε ξύλινα βαρέλια επί 2–3 ημέρες όπου η θερμοκρασία ανέρχεται στους 50°C και διασπώνται σε δεψικές ύλες
- (3) Καθαρισμός και διαχωρισμός ποιοτήτων
- (4) Φρύξη (ελαφρύ “ψήσιμο”) σε ειδικές φρουτικές μηχανές με θερμό αέρα. Στο στάδιο αυτό αναδεικνύεται το άρωμα του κακάο.
- (5) Αποφλοίωση των φρυχθέντων κυάμων. Το στάδιο αυτό αποδίδει τους εμπορικούς κυάμους του κακάο, γνωστούς ως NIB.

Η όλη διαδικασία αποδίδεται στο Σχήμα 22.3.

22.16.2. Η τεχνολογία της σκόνης κακάο

Οι εμπορικοί κύαμοι NIB υποβάλλονται στην συνέχεια σε επεξεργασία για την παραλαβή της κακαόμαζας και της σκόνης κακάο.



Σχήμα 22.4: Διάγραμμα παρασκευής του κακάο και της σοκολάτας από το NIB

Η **κακαόμαζα**, ή λικέρ (liquor) BITTER σοκολάτας, χρησιμοποιείται και για την παρασκευή της σοκολάτας.

Τα στάδια είναι συνοπτικά τα ακόλουθα:

- (1) Άλεση σε τριδύμους μύλους με διατήρηση σε θερμοκρασία 50-60°C γιατί περαιτέρω υπάρχουν απώλειες σε λίπος του κακάο. Το προϊόν της άλεσης αποδίδει την κακαόμαζα και είναι πρώτη ύλη της βιομηχανίας του κακάο και της βιομηχανίας της σοκολάτας.
- (2) Διαλυτοποίηση με θερμό αλκαλι της κακαόμαζας η οποία στην συνέχεια ημι-στερεοποιείται με αφυδάτωση.
- (3) Με την διαδικασία αυτή αδρομερίζονται τα στερεά σωματίδια του κακάο και δεν καθιζάνουν κατά την παρασκευή του ροφήματος κακάο.
- (4) Απολίπανση της ημι-στερής κακαόμαζας (λίπος 50%) με πίεση σε θερμαινόμενα υδραυλικά πιεστήρια. Στο στάδιο αυτό (ή και με δεύτερη πίεση) παραλαμβάνεται το εμπορικό λίπος ή **βούτυρο του κακάο** το οποίο χρησιμοποιείται και στην βιομηχανία καλλυντικών και φαρμάκων. Το προϊόν που παραμένει αποτελεί τον **πλακούντα του κακάο**.
- (5) Κονιοποίηση μετά από ψύξη και θραύση του απολιπανθέντα πλακούντα με άλεσή του σε ειδικούς μύλους οπότε προκύπτει λεπτότατη **σκόνη κακάο**.

Η σκόνη κακάο κοσκινίζεται και διαχωρίζεται σε εμπορικές ποιότητες ομοιογενούς εμφάνισης κατάλληλες για κατανάλωση κυρίως για παρασκευή γλυκισμάτων και ροφημάτων.

Η όλη διαδικασία δίνεται συνοπτικά στο Σχήμα 22.4 (αριστερά)

22.17. Η σοκολάτα και η τεχνολογία της

Σοκολάτα είναι το ομοιογενοποιημένο, με ειδική τεχνική, γλυκύ προϊόν της αναμίξεως κακαόμαζας, λεπτοκονιοποιημένης ζάχαρης (40-60%), γάλατος, βούτυρο κακάο (ή όχι) και αρτυματικών υλών όπως βανίλμη, γαρύφαλλο, αιθέρια ελαία κ.ά. επίσης μπορεί να προστίθενται και τεμαχίδια ξηρών καρπών. Η σοκολάτα έχει καφέ χρώμα λόγω του περιεχομένου κακάο και είναι ένα πιεστό στερεό σε θερμοκρασία δωματίου (18°C) ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες ημι-στερεοποιείται και μετά υγροποιείται.

Η σοκολάτα και το κακάο έχουν μεγάλη θερμιδική αξία λόγω του περιεχομένου λίπους κακάο και της ζάχαρης αλλά δεν θεωρούνται αμιγώς ως τρόφιμα λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε αλκαλοειδή.

Ανάλογα με την περιεκτικότητα σε γάλα ή σε bitter λαμβάνεται η “σοκολάτα γάλακτος” ή η “σκούρα σοκολάτα” (bitter bark).

Η διαδικασία της βιομηχανικής παρασκευής της σοκολάτας ξεκινάει με πρώτη ύλη την κακαόμαζα και ακολουθεί παραπλήσια πορεία με αυτήν της βιομηχανίας σκόνης κακάο. Όπως αποδίδεται διαγραμματικά στο Σχήμα 22.4 (δεξιά).

22.17.1. Νοθείες του κακάο και της σοκολάτας

Το κακάο και η σοκολάτα είναι υψηλής θρεπτικής και οικονομικής αξίας γι' αυτό μπορεί να υπόκειται σε νοθεύσεις, όπως:

- Προσθήκη αλεύρου
- Υπερβολική ζάχαρη
- Αντικατάσταση του λίπους του κακάο με άλλο φυτικό λίπος
- Μείωση της περιεκτικότητας του λίπους (βουτύρου) του κακάο
- Προσμίξεις με φλοιούς και φύτρα
- Προσθήκη ανοργάνων υλών, χρωστικών και ζελέ φρούτων

22.18. Το τσάι

Ως “τσάι” (τέιον) χαρακτηρίζεται το εμπορικό προϊόν από τα νεαρά φύλλα και τα μάτια (οφθαλμούς) των φύλλων του τειόδενδρου (*Tea sinensis*) τα οποία έχουν μερικώς ξηρανθεί και συνθλιβεί.

Διακρίνονται διάφορα είδη τσαγιού από τα οποία τα πλέον εμπορικά είναι το πράσινο, το μαύρο και το μίγμα πλετετεϊόν το καλούμενο Oolong. Το πράσινο προκύπτει με ξήρανση στον ήλιο ενώ το μαύρο με πολύμηνη ξήρανση υπό σκιάν κάτι το μίγμα προκύπτει ως συμπίεσμα των απορριμμάτων της βιομηχανίας τείου. Επίσης διακρίνονται το κίτρινο και το κόκκινο (ερυθρό) τα οποία είναι ενδιάμεσα της παραλαβής του μαύρου. Οι κύριοι τόποι παραγωγής είναι η Ινδία, ή Κεϋλάνη και οι παρακείμενες χώρες.

Το τσάι καταναλώνεται ως ρόφημα του αφεψήματος το οποίο λαμβάνεται με προσθήκη θερμού νερού στα τεμαχίδια του τείου.

Η μέση σύσταση του τσαγιού είναι η ακόλουθη:

- | | |
|-------------------------------------|--------------------------------|
| • υγρασία 2% | • αλκαλοειδή (καφεΐνη) 3% |
| • αζωτούχες ύλες 4% | • δεσφικές ύλες (τανίνη) 7–11% |
| • αρωματικές ουσίες (αιθέρια έλαια) | |

Οι δεσφικές ύλες προσδίδουν την χαρακτηριστική στυφότητα στο ρόφημα ενώ οι αρωματικές ύλες το χαρακτηριστικό άρωμα. Τα αλκαλοειδή που περιέχει είναι η θεοφυλλίνη (κυρίως) και η καφεΐνη.

Η περιεχομένη καφεΐνη αν και είναι στην ίδια περίπου περιεκτικότητα με αυτήν του καφέ δεν έχει την ίδια διεγερτική επίδραση. Αυτό οφείλεται στο ότι η δεσφική καφεΐνη του καφέ είναι διαλυτή σε οξέα (και σε αλκάλια) και απορροφάται στο όξινο περιβάλλον του στομάχου ενώ η δεσφική καφεΐνη του τσαγιού, που διαφέρει από αυτήν του καφέ, απορροφάται από το αλκαλικό περιβάλλον του εντέρου, γιατί είναι αδιάλυτη στα οξέα αλλά διαλυτή στα αλκάλια.

22.18.1. Νοθείες του τσαγιού

Το τσάι έχει μεγάλη παγκόσμια κατανάλωση και γι' αυτό υπόκειται σε νοθεύσεις ή σε απάτες προϊόντων, όπως:

- προσφορά κατωτέρας ποιότητας ως ανωτέρας
- ανάμιξη με φύλλα άλλων φυτών (π.χ. ιτέας, φράουλας κ.ά.)
- ανάμιξη από–αρωματισμένου (εξικμασθέντος) λόγω πολυκαιρίας με αγνό
- επιβάρυνση με ανόργανα συστατικά για απόκτηση βάρους
- αβαρία π.χ. με διαβροχή με θαλασσινό ή γλυκό νερό

22.19. Ο καπνός

Ο καπνός δεν είναι τρόφιμο δια μέσου του πεπτικού αλλά επειδή εισέρχεται στον οργανισμό από τους πνεύμονες, όπως ο αέρας, εξετάζεται και αυτός στα ευφραντικά λόγω κατηγοριοποίησης.

Ο εμπορικός καπνός προέρχεται από φύλλα του δενδρυλλίου του καπνού τα οποία μετά την συλλογή τους στοιβάζονται σε σωρούς και παραμένουν προς ξήρανση. Κατά την παραμονή επέρχονται ζυμώσεις κατά τις οποίες αναπτύσσεται το τυπικό άρωμα του καπνού. Τα ζυμωμένα φύλλα μεταφέρονται σε καπνουργείο όπου χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τσιγάρων (σιγαρέτων) ή πούρων.

Τα **τσιγάρα** παρασκευάζονται με λεπτομερή τεμαχισμό των φύλλων και μετά με περιτύλιξη τους με τσιγαρόχαρτο επιμήκους κυλινδρικού σχήματος.

Τα **πούρα** παρασκευάζονται από μεγάλα τεμάχια επιλεγμένων φύλλων τα οποία διπλώνονται σφικτά το ένα επάνω και μετά το άλλο ούτως ώστε να ληφθούν διάφοροι τύποι κυλινδρικών πούρων συνήθως από 10–20 cm μήκος.

Το κύριο αλκαλοειδές του καπνού είναι η νικοτίνη η οποία συνοδεύεται και από την νορνικοτίνη (παρ.10.14.2). Η νικοτίνη είναι εθιστική και με την εισπνοή του καπνού μεταφέρεται από τους πνεύμονες στην κυκλοφορία.

Ο καπνός είναι εθνικό προϊόν για πολλές χώρες μεταξύ των οποίων και η Ελλάδα.

22.20. Ερωτήσεις επί του 22ου Κεφαλαίου

1. Να αναφερθούν από 3 φρούτα και 3 λαχανικά για τον χειμώνα και το καλοκαίρι με τις ονομασίες τους στα ελληνικά και αγγλικά.
2. Να γραφεί η σύσταση των λαχανικών.
3. Να γραφεί η σύσταση των οσπρίων.
4. Να γραφούν 5 είδη οσπρίων στα ελληνικά και αγγλικά.
5. Να ονομαστούν και να οριστούν τα διατηρημένα παράγωγα της ντομάτας
6. Να γραφούν οι επιτρεπόμενες επεξεργασίες της χυμοποίησης των φρούτων.
7. Να σχεδιασθεί ένα διάγραμμα ροής παρασκευής χυμού από φρούτα.
8. Να περιγραφεί η παρασκευή μαρμελάδας από φρούτα.
9. Να γραφεί ο ορισμός του “μελιού” και τα διάφορα είδη του.
10. Να δωθεί η ονομασία του δραστικού συστατικού του φυτού στέβια, καθώς και η ονομασία του άγλυκου συστατικού των γλυκοζιτών του. Πόσες φορές είναι γλυκύτερο από την ζάχαρη;
11. Να σχεδιαστεί η παραλαβή της σκόνης κακάο από τους κυάμους NIB.
12. Να περιγραφεί η παρασκευή της σοκολάτας με πρώτη ύλη την κακαόμαζα.
13. Να δωθεί η σύσταση της σοκολάτας.
14. Να γραφούν τα αλκαλοειδή του καπνού και οι χρήσεις του καπνού.

ΜΕΡΟΣ ΣΤ΄ ΖΩΙΚΑ ΤΡΟΦΙΜΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 23ο ΚΡΕΑΣ ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΑΣ

ΤΟ ΒΡΩΣΙΜΟ ΚΡΕΑΣ

23.1. Ζώα διατροφής και είδη κρέατος

Ως **βρώσιμο κρέας** ή απλώς **κρέας** ορίζεται το σύνολο των μυϊκών ιστών των διαφόρων ζώων οι οποίοι είναι κατάλληλοι για την διατροφή του ανθρώπου.

Νωπό κρέας χαρακτηρίζεται το κρέας το οποίο συνίσταται από αυτοτελή σώματα ή σωματικά τμήματα των βρώσιμων θερμόαιμων ζώων και των πτηνών και τα οποία διατίθενται στην κατανάλωση “ως έχουν” χωρίς καμία άλλη επεξεργασία εκτός της απλής ψύξης. Το νωπό κρέας θεωρείται ως ευαλλοίωτο τρόφιμο.

Κατεψυγμένο κρέας χαρακτηρίζεται το νωπό κρέας το οποίο έχει υποβληθεί αποκλειστικώς και μόνο στην επεξεργασία της κατάψυξης. Το νωπό και το κατεψυγμένο κρέας πρέπει να προέρχονται από υγιή ζώα τα οποία έχουν υποστεί κρεωσκοπικό έλεγχο και δεν πρέπει να περιέχουν επιβλαβείς ουσίες, αντιβιοτικά οιστρογόνα κλπ. είτε ως πρόσθετα στη διατροφή τους είτε να έχουν προστεθεί εξωτερικά.

23.1.1. Τα ζώα διατροφής

Τα προς διατροφή ζώα μπορούν να καταταχθούν σε 4 γενικές κατηγορίες, σε ζώα, σε πτηνά, σε “ψαρικά” και σε “κυνήγι” όπως:

- 1) Ζώα κτηνοτροφίας, στα οποία υπάγονται κυρίως
 - τα μοσχάρια (μόσχοι) και τα βοοειδή π.χ. βόδια κλπ.
 - τα αρνάκια (μανάρια) και τα πρόβατα (αμνοί)
 - τα αιγοειδή π.χ. κατσικάκια (ερίφια) και κασίκες (αίγες)
 - τα γουρούνια (χοίροι)
 - τα κουνέλια (κόνικλοι) διατροφής

καθώς και άλλα ζώα που χρησιμοποιούνται περιορισμένα σε ιδιαίτερες περιοχές, όπως:

- τα ιπποειδή π.χ. άλογο (ίππος), ζέβρα κλπ.
 - οι καμήλες, τα λάμα κλπ.
- 2) Πτηνά πτηνοτροφίας, στα οποία υπάγονται κυρίως:
 - τα κοτόπουλα και οι κότες (όρνιθες)
 - η γαλοπούλα (ο “ινδιάνος”)

- οι πάπιες (νήσσοι) και οι χήνες κλπ.
- 3) Ψάρια και τα θαλασσινά, στα οποία υπάγονται κυρίως:
- τα διάφορα είδη ψαριών (ιχθύων) αλιείας και διατροφής
 - τα διάφορα είδη οστρακόδερμων και μαλακίων
π.χ. αστακοί, καβούρια, μύδια, σουπιές, καλαμάρια κλπ.
- 4) Θηράματα δηλ. από το κυνήγι μη κατοικίδιων ζώων όπως:
- οι λαγοί, τα αγριοκούνελα κλπ.
 - τα διάφορα είδη πουλιών
 - τα διάφορα είδη πτηνών π.χ. αγριόπαπιες, φραγκόκοτες (μελαγρίδες) κλπ.

23.1.2. Εμπορικά είδη κρέατος

Το κρέας που προέρχεται από τα ζώα των 4 κατηγοριών διακρίνονται παραδοσιακά σε 3 είδη, σε ερυθρό, λευκό και σκούρο, χωρίς τα είδη αυτά να είναι και πλήρως διακριτά μεταξύ τους, όπως:

- (1) Ερυθρό ή κόκκινο κρέας στο οποίο κατατάσσονται το βόειο και το πρόβειο κρέας και ενίοτε του μόσχου και των αιγοειδών.
- (2) Λευκό ή άσπρο κρέας στο οποίο κατατάσσεται κυρίως το κρέας των ψαριών και των κοτόπουλων και δευτερευόντως του χοίρου, το μόσχου και των εριφίων.
- (3) Σκούρο ή μαύρο κρέας στο οποίο κατατάσσεται το κρέας των ιπποειδών, των θηραμάτων και γενικά των άγριων ζώων.

Μια άλλη κατάταξη των κρεάτων γίνεται αγορανομικά ανάλογα με την επεξεργασία τους και το είδος της επεξεργασίας τους σε νωπά και κατεψυγμένα κρέατα και σε διατηρημένα κρέατα.

23.2. Σύσταση του κρέατος

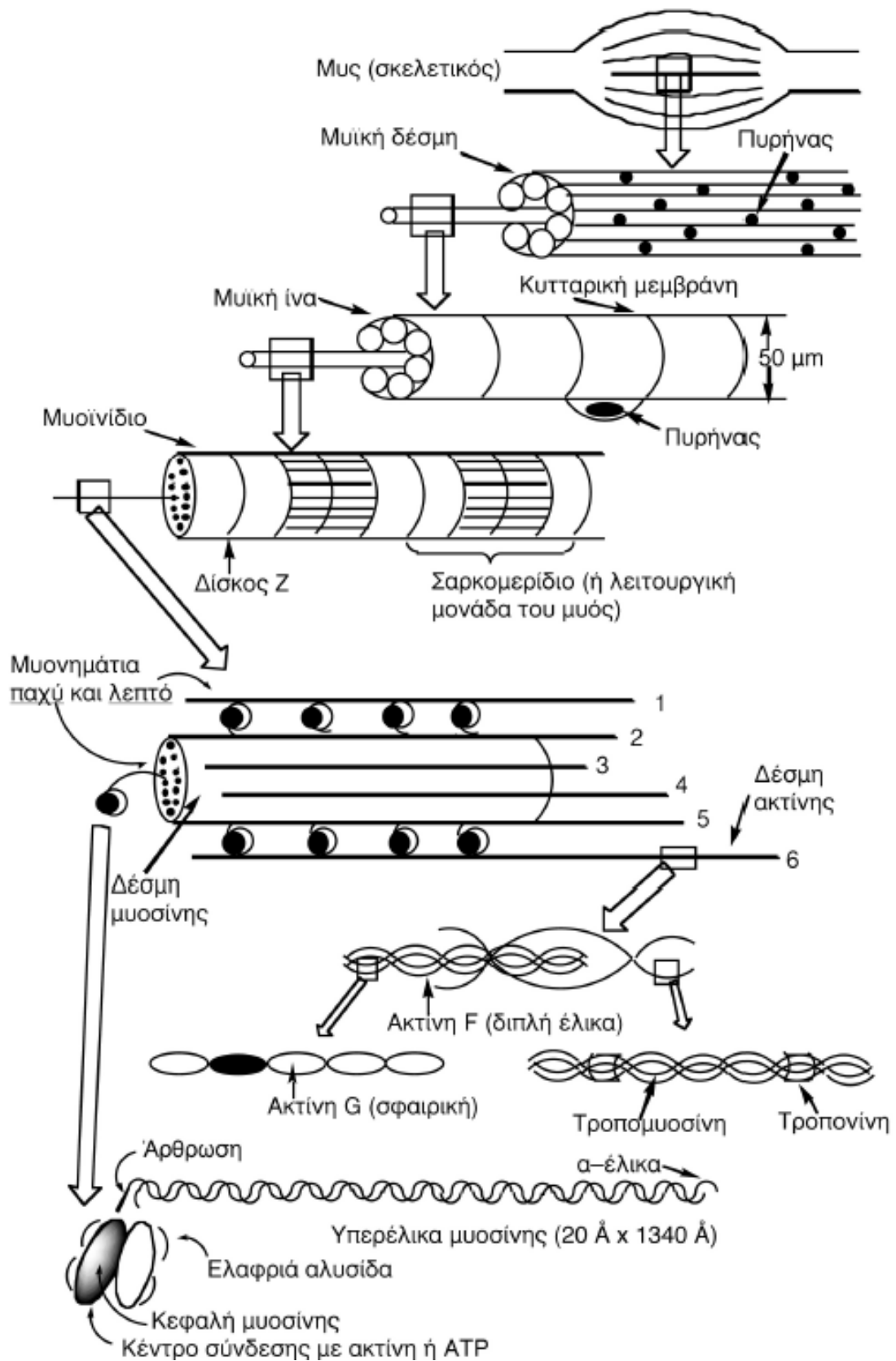
Η τυπική σύσταση ενός ζωικού μύος είναι περίπου 75% νερό, 18% πρωτεΐνες, 3% λίπος και 3,5% μη πρωτεϊνούχες ουσίες όπως π.χ. κρεατίνη, γλυκογόνο, 6-φωσφορική γλυκόζη, γαλακτικό οξύ, αμινοξέα, φωσφορικά άλατα, κ.ά. Η περιεκτικότητά του σε βιταμίνες είναι μικρή και συναντώνται κυρίως οι βιταμίνες Β C και λιγότερο η Α.

Το κρέας των διαφόρων ζώων αποτελείται βασικά από μυς παρόμοιας σύστασης και με κύριο δομικό συστατικό τους τις πρωτεΐνες. Στα θηλαστικά οι μυς διακρίνονται σε γραμμωτούς και σε λείους από τους οποίους οι γραμμωτοί διακρίνονται σε σκελετικούς και στον καρδιακό μυ.

Το κολλαγόνο συνοδεύει τους σκελετικούς μυς (βλ. παρ. 24.7).

23.2.1. Οι σκελετικοί μυς

Η αποικοδόμηση της διαμόρφωσης ενός σκελετικού μύος από τις δομικές μονάδες του (μυοσίνη, ακτίνη G- και F-, τροπομυοσίνη και τροπονίνη) απεικονίζεται στο Σχήμα 23.1.



Σχήμα 23.1: Σχηματική παράσταση αποικοδόμησης (από πάνω προς τα κάτω) της διαμόρφωσης σκελετικού μυός

Οι σκελετικοί μύς αποτελούν το κυρίως φαγώσιμο κρέας και συνίστανται από μυϊκές δέσμες οι οποίες αποτελούνται από πολλές μυϊκές ίνες που είναι και η βασική κυτταρική μονάδα του μύος με κυλινδρικό επίμηκες σχήμα και πολυπυρηνική διαμόρφωση με ριβοσωμάτια, ένζυμα και λοιπά κυτταρικά οργανίδια.

Κάθε μυϊκή ίνα αποτελείται από πολλά μυϊκά ινίδια όπου το κάθε ινίδιο συγκροτείται από πολλά μυονημάτια του καθενός από τα οποία η ανωτέρα δομή του συγκροτείται από δύο βασικές πρωτεΐνες, τη μυοσίνη και την ακτίνη, η οποία ακτίνη συνίσταται από 4 διαφορετικά είδη, την ακτίνη F, την ακτίνη G, την τροπομυοσίνη και την τροπονίνη (Σχήμα 23.1).

Οι μυϊκές ίνες που συνιστούν τα μυϊκά κύτταρα περιέχουν τα κυτταρικά οργανίδια μέσα στο λεγόμενο σαρκόπλασμα που συνιστά διαλυτό κυτταρόπλασμα και οι ίνες της δέσμης χωρίζονται μεταξύ τους από ένα δίκτυο σωληναρίων, το σαρκοπλασματικό δίκτυο. Το σαρκοπλασματικό δίκτυο διατρέχεται από τον λεγόμενο **οπό** του κρέατος του οποίου το κύριο συστατικό είναι η πρωτεΐνη **κρεαταλβουμίνη**, συγγενής πρωτεΐνη της μυοσίνης.

23.2.2. Η μυοσίνη

Η μυοσίνη και η ακτίνη συνιστούν τις κυριότερες πρωτεΐνες με τις οποίες δομούνται οι μύς μαζί με την τροπονίνη και την τροπομυοσίνη.

Η **μυοσίνη**, με M.B. 460 000 περίπου, συγκροτείται σε δέσμες, οι οποίες θεωρούνται και η βασική δομική μονάδα του μύος, τις οποίες περιβάλλουν, ανά μια, δύο περιελίξεις ακτίνης.

Η μυοσίνη (Σχήμα 23.1 κάτω) με συνολικό MB 460 000 αποτελείται από δύο μεγάλες αλυσίδες με MB 200 000 με 1 800 αμινοξέα, η κάθε μια. Οι αλυσίδες αυτές ονομάζονται βαριές αλυσίδες και η κάθε μια έχει 2ο ταγή δομή α-έλικας κατά 60% και το υπόλοιπο 40% της μάζας της αναδιπλώνεται και δημιουργεί μια κεφαλή που καλείται domain. Η κεφαλή περιβάλλεται από άλλες 4 ελαφριές αλυσίδες, οι δύο με MB 18 000, η τρίτη με MB 16 000 και η τέταρτη με MB 21 000. Οι δύο βαριές αλυσίδες αναδιπλώνονται και σχηματίζουν υπερέλικα.

Η μυοσίνη έχει την ιδιαίτερη 3ο ταγή δομή υπερέλικας-domain και η 2ο ταγής δομή της είναι μοναδική α-έλικα. Ταξινομείται στις απλές και συσταλτικές πρωτεΐνες (βλέπε Σχήμα 23.1, κάτω).

Η κεφαλή της μυοσίνης μπορεί να κάμπτεται κατά 45°, με την δράση Ca²⁺ και ATP, και έτσι να μετακινείται σε σχέση με την συνδεδεμένη με αυτήν ακτίνη, οπότε προκαλείται σύσπαση του μύος. Η σύνδεση της μυοσίνης με την ακτίνη γίνεται σε ειδικό κέντρο της κεφαλής.

23.3. Διακρίσεις των ζώων κτηνοτροφίας

Σε πολλές περιοχές τα ζώα κτηνοτροφίας έχουν ιδιαίτερες παραδοσιακές ονομασίες οι οποίες χαρακτηρίζουν κυρίως την ηλικία τους και την γαλακτοφορία (ή μη) των θηλυκών μερικές εμπορικές παραδοσιακές διακρίσεις δίνονται στον Πίνακα 23.1.

Πίνακας 23.1: Εμπορικές διακρίσεις ειδών ζώων κτηνοτροφίας

α/α	Διακρίσεις	Ιδιαίτερη ονομασία	Χαρακτηριστικά
ΒΟΟΕΙΔΗ			
1.	Μοσχάρι (Steer)	Δαμάλι (Veal)	Αρσενικό προ της sex ηλικίας
2.	Αγελαδίτσα (Heifer)	Δαμαλίδα	Θηλυκό προ άμελης
3.	Αγελάδα (Cow)		Θηλυκό γαλακτοφορίας
4.	Ταύρος (Bull)		Αρσενικό sex ηλικίας
5.	Βόδι (Stag)		Αρσενικό στειωμένο
ΑΜΝΟΕΙΔΗ			
6.	Αρνάκι γάλατος	Μανάρι	Αρνί μέχρι 1 έτους
7.	Αρνί μικρό	Ζυγούρι	Αρνί μέχρι 2 ετών
8.	Αρνάδα (Sheep)		Θηλυκό γαλακτοφορίας
9.	Προβατίνα	Γκίόσα	Θηλυκό μεγάλης ηλικίας
10.	Κριάρι (Ram)		Αρσενικό sex ηλικίας
ΑΙΓΟΕΙΔΗ			
11.	Κατσικάκι γάλατος		Κατσίκι μέχρι 1 έτους
12.	Κατσίκα (Goat)		Θηλυκό γαλακτοφορίας
13.	Τράγος		Αρσενικό sex ηλικίας

23.4. Το κρέας ως τρόφιμο

Οι μυς των ζώων μέχρις ότου μετατραπούν σε φαγώσιμο κρέας υφίστανται ορισμένες βιοχημικές και μορφολογικές μεταβολές. Οι μεταβολές αυτές εξαρτώνται:

- (1) Από το είδος του κρέατος δηλ. από το είδος του ζώου.
- (2) Από το μέρος του σώματος του ζώου που βρίσκονται οι μύες.
- (3) Από τις συνθήκες θανάτωσης του ζώου.
- (4) Από τις συνθήκες που επικρατούν αμέσως πριν από τη θανάτωση του ζώου.
- (5) Από το χρόνο που επέρχεται η ακαμψία θανάτου των μυών, μετά τη θανάτωση του ζώου.
- (6) Από το χρόνο της ωρίμανσης του κρέατος δηλ. από τη λύση της ακαμψίας θανάτου των μυών.

Οι μεταβολές αυτές απαιτούν συνήθως από μια έως μερικές μέρες οπότε το κρέας θεωρείται ως “σιτεμένο”.

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΚΡΕΑΤΟΣ

23.5. Διαδικασία σφαγής των ζώων κτηνοτροφίας

Η σφαγή γίνεται σε ιδιαίτερες εγκαταστάσεις, τα “Σφαγεία”, οι οποίες πρέπει να πληρούν καθορισμένες προδιαγραφές υγιεινής και διαδικασίας.

Ιδιαίτερη μέριμνα λαμβάνεται για την αναισθητοποίηση του ζώου προ της σφαγής π.χ. για τα μοσχάρια γίνεται με “κτύπημα” του μετώπου με σφαιρίδιο με ειδικό πιστόλι πεπιεσμένου αέρα υψηλής πίεσης. Επίσης ιδιαίτερη προσοχή δίνεται για την πλήρη αποαιμάτωση του ζώου. Μετά την σφαγή ακολουθεί η

εκδορά και διαχωρισμός των τμημάτων του ζώου και τέλος πλύση και αποθήκευση σε ψύξη συντήρησης. Η όλη διαδικασία δίνεται συνοπτικά στον Πίνακα 23.2.

Πίνακας 23.2: Διαδικασία σφαγής των ζώων διατροφής

α/α	Ζώα κτηνοτροφίας (Σφαγεία)	Κοτόπουλα (Οικοτεχνία)
1.	Αναισθητοποίηση (με πιστόλι πεπιεσμένου αέρα)	Αναισθητοποίηση (με περιστροφή από τα πόδια)
2.	Ανάρτηση από τα πίσω πόδια	Αφαίρεση πτερών και πούπουλων
3.	Κοπή φλέβας και λαιμού	Αφαίρεση ποδιών
4.	Κοπή κεφαλιού	Καψάλισμα υπολειμμάτων φτερών
5.	Εκδορά (αφαίρεση δέρματος)	Διαχωρισμοί: στομάχι, συκώτι καρδιά
6.	Διαχωρισμός κοιλιάς και οργάνων	Κοπή κεφαλιού και οισοφάγου
7.	Κοπή κορμού σε τμήματα	Διαχωρισμός μεγεθών και ποιοτήτων
8.	Πλύσιμο και ψύξη	Πλύσιμο και ψύξη
9.	Αποθήκευση συντήρησης (4°C)	Αποθήκευση συντήρησης (4°C)
10.	Διανομή	Διανομή

23.6. Διαδικασία σφαγής των πουλερικών

Τα κοτόπουλα είναι τα πλέον χρησιμοποιούμενο είδος πουλερικών στην εμπορική κατανάλωση. Βιομηχανικά μεγαλώνουν στα ορνιθοτροφεία και σφάζονται σε παρακείμενες εγκαταστάσεις. Τα ορνιθοτροφεία μπορεί να είναι και δυναμικότητας πολλών χιλιάδων κοτόπουλων. Άλλοι τρόποι παραγωγής είναι σε οικοτεχνίες όπου ο αριθμός των κοτόπουλων είναι μερικές εκατοντάδες.

Μια διαδικασία οικιακής (ή και μικρής οικοτεχνίας) σφαγής δίνεται στον Πίνακα 23.3.

23.7.1. Τα αυγά (παραπομπές)

Τα αυγά παράγονται μαζί στα ορνιθοτροφεία με καθορισμένες συνταγές διατροφής των ορνίθων ωοφορίας ούτε ώστε τα αυγά να έχουν την ενδεδειγμένη σύσταση και υγιεινή.

Αυγά ανωτέρας ποιότητας παράγονται από πουλερικά οικιακής ή οικοτεχνικής “ελευθέρας” βοσκής, όπου υπάρχει ελεύθερη διακίνηση σε μεγάλους περιφραγμένους χώρους.

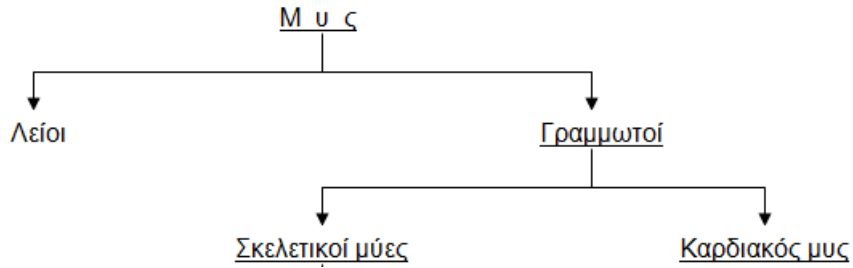
Τα μέρη του αυγού δίνονται στην παρ. 24.6 και στο Σχήμα 24.1.

23.8. Ερωτήσεις του 23ου Κεφαλαίου

1. Ποια είναι τα βασικά ζώα κτηνοτροφίας και σε ποια παραδοσιακή κατηγορία κατατάσσεται το κρέας κατανάλωσής τους;
2. Να δωθεί η σύσταση του κρέατος σε βασικές πρωτεΐνες.
3. Να δωθούν τα χαρακτηριστικά του κρέατος ως τροφίμου.
4. Να περιγραφεί η διαδικασία της σφαγής και της επεξεργασίας των τεμαχίων καθώς και των προϊόντων τους, των ζώων κτηνοτροφίας.
5. Να επαληθευθεί η ερώτηση 4 για τα πουλερικά.

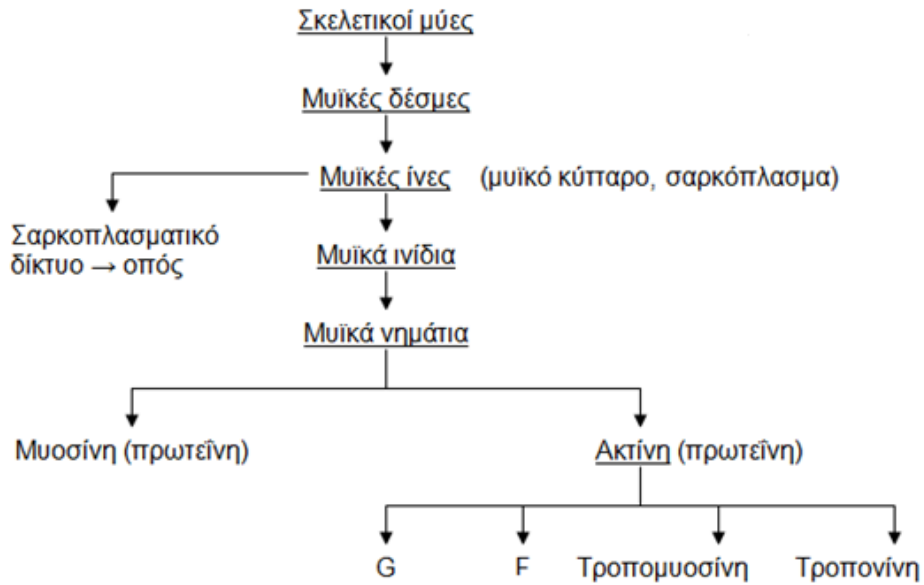
6. Να δωθεί το διάγραμμα της διάκρισης του μύος στα βασικά του είδη.

Απάντηση:



7. Να δωθεί το διάγραμμα της ανοικοδόμησης (ή της αποικοδόμησης) του μύος από τα επί μέρους είδη πρωτεϊνών.

Απάντηση:



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 24ο

ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΟΥ ΚΡΕΑΤΟΣ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

24.1. Τα διατηρημένα κρέατα

Ως **διατηρημένο κρέας** χαρακτηρίζεται το κρέας το οποίο προέρχεται από ολόκληρα θερμόαιμα ζώα ή από σωματικά τμήματά τους ή από κρεατοσκευάσματά τους τα οποία έχουν γίνει διατηρήσιμα με επεξεργασία τους με μια ή περισσότερες από τις επιτρεπόμενες μεθόδους διατήρησης.

Στα διατηρημένα κρέατα υπάγονται οι κατηγορίες:

- των αλλάντων ή κοινώς αλλαντικών
- των κρεατοσκευασμάτων και προϊόντων κρέατος.

Τα προς διατήρηση κρέατα πρέπει να προέρχονται αποκλειστικά από τα εδώδιμα μέρη των θερμόαιμων ζώων και απαγορεύεται η χρησιμοποίηση αμυγδαλών, μαστών, γαστροεντερικών τμημάτων, αναπνευστικού και γεννητικού συστήματος, σιελογόνων αδένων, βλεννογόνων, οφθαλμών, χόνδρων δέρματος, αποβολών νεογνών και καρπών της μήτρας του ζώου.

24.2. Τα αλλαντικά

Οι **αλλάντες** ή κοινώς τα **αλλαντικά** είναι τα παρασκευάσματα από εδώδιμο κρέας χοίρων, προβάτων, βοοειδών και αιγοειδών με προσθήκη ή όχι χοιρείου λίπους και ουσιών οι οποίες καθορίζονται απολύτως αγορανομικά όπως π.χ. αρτυματικών υλών και συντηρητικών κ.ά. και τα οποία πρέπει να πληρούν τις ακόλουθες προϋποθέσεις:

- (1) Να περιέχουν υγρασία μέχρι 35% (και μέχρι 50% για τα αλλαντικά με άμυλο)
- (2) Να περιέχουν χοιρείο λίπος, επί ξηράς ουσίας, μέχρι 70% (και μέχρι 60% για τα αλλαντικά με άμυλο)
- (3) Η προσθήκη αμύλου επιτρέπεται μόνο στα βραστά αλλαντικά και σε ποσοστό μέχρι 18%, επί ξηράς ουσίας, το δε άμυλο πρέπει να προέρχεται αποκλειστικά από δημητριακά ή από πατάτες.
- (4) Η προσθήκη κόκκινου πιπεριού επιτρέπεται μόνο στα σουτζούκια και στον παστουρμά.

Δια της παρασκευής των αλλαντικών εξυπηρετούνται δύο σημαντικοί σκοποί στη βιομηχανία και την οικοτεχνία του κρέατος, αφ' ενός η χρησιμοποίηση του κρέατος που πλεονάζει με μετατροπή του σε διατηρήσιμη μορφή, αφ' ετέρου η αξιοποίηση των δευτερευόντων προϊόντων της σφαγής των ζώων, όπως το αίμα, η καρδιά, το συκώτι, η γλώσσα, τα νεφρά, το μυαλό τα οποία χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των "αλλαντικών εντοσθίων".

Μερικά είδη αλλαντικών όπως είναι τα σαλάμια και τα λουκάνικα κ.ά. συσκευάζονται κατάλληλα μέσα σε έντερα ή κύστες ή τεχνητούς σωλήνες και ασκούς από φυσικά υλικά π.χ. τα τεχνητά έντερα από κυτταρίνη. Γενικά με την προσθήκη καρυκευμάτων π.χ. ζάχαρης, όξους, σκόνη γάλατος (μέχρι 4%),

σκόρδου κλπ. αρτυματικών υλών μαγειρικού αλατιού, κ.ά. τα αλλαντικά συγκροτούν ένα εύγευστο και καταναλωτικό προϊόν. Στα αλλαντικά επιτρέπεται η προσθήκη νιτρικών (μέχρι 1.5%) και των νιτρωδών αλάτων (μέχρι 0.2%) ως συντηρητικών και σταθεροποιητικών του χρώματος και του γλουταμινικού οξέος και φωσφορικών αλάτων (μέχρι 0.4% ως P_2O_5) καθώς και βιταμίνης C (μέχρι 0.1%), ενώ απαγορεύεται η προσθήκη της ντομάτας, η τεχνητή χρώση και τεχνητός αρωματισμός.

24.3. Είδη αλλαντικών

Τα αλλαντικά περιλαμβάνουν τα παρακάτω είδη παρασκευασμάτων, σύμφωνα με τον Κ.Τ.Π.

1) Το **σαλάμι αέρος** το οποίο παρασκευάζεται αποκλειστικά από κιμά (σύγκοπτο κρέας) αναμεμιγμένο με χοίρειο λίπος και άλλες επιτρεπόμενες αρτυματικές ύλες και το οποίο έχει γίνει διατηρήσιμο με ξήρανση ή με υποκαπνισμό. Συσκευάζονται συνήθως σε κυλινδρική συσκευασία μέσα σε κατάλληλο περιτύλιγμα.

2) Τα **λουκάνικα** (αλλάντια) τα οποία παρασκευάζονται με ανάμιξη προϊόντων κρεατομάζας και άλλων επιτρεπόμενων υλών τα οποία συσκευάζονται κατάλληλα (μέσα σε έντερα, κύστες κλπ) και γίνονται διατηρήσιμα με βρασμό, με ξήρανση ή με υποκαπνισμό. Συσκευάζονται συνήθως όπως και τα σαλάμια αέρος.

3) Τα **αλλαντικά εντοσθίων** τα οποία παρασκευάζονται όπως και τα λουκάνικα με κρεατομάζα που έχει αντικατασταθεί πλήρως ή μερικώς από μίγμα επιτρεπόμενων εντοσθίων και αίματος. Συσκευάζονται συνήθως όπως και τα σαλάμια αέρος.

4) Το **σαλάμι βραστό** το οποίο παρασκευάζεται και συσκευάζεται όπως το σαλάμι αέρος αλλά καθίσταται διατηρήσιμο με βρασμό.

5) Η **μορταδέλα**, η οποία παρασκευάζεται και συσκευάζεται όπως το σαλάμι αέρος αλλά με ειδική παρασκευή τμημάτων κρέατος και γίνεται διατηρήσιμη με βρασμό.

6) Η **πηκτή**, η οποία είναι προϊόν ζελατινώδους υφής το οποίο παρασκευάζεται από τα βρώσιμα τμήματα της κεφαλής χοίρου ή βοός (πλην του φάρυγγα και του λάρυγγα) στα οποία μπορεί να έχουν προστεθεί και τεμάχια κρέατος, δέρματος και άκρων καθώς και καρυκευμάτων και αρτυμάτων (αλάτι, πιπέρι, σκόρδο, όξος, τεμαχίων βραστών αυγών, καρότων κλπ). Η αναλογία του ζωμού της πηκτής ως προς τα στερεά συστατικά δεν πρέπει να υπερβαίνει το 20%.

7) Ως **καπνιστά κρέατα** νοούνται αυτοτελή τμήματα βοδινού ή χοιρείου κρέατος μαζί με τον λιπώδη ιστό τους τα οποία επιτρέπεται η προσθήκη επιτρεπόμενων αρτυματικών υλών μετά από ειδική επεξεργασία. Τα καπνιστά κρέατα πρέπει να πωλούνται ως αυτοτελή τεμάχια και με την ονομασία του ζώου προέλευσης π.χ. “καπνιστό χοιρομέρι”, “καπνιστό φιλέτο μόσχου” κλπ.

8) Το **μπέικον** (bacon) ή **παστίτσα** είναι το προϊόν το οποίο παρασκευάζεται αποκλειστικά από τεμάχια χοιρείου κρέατος και δέρματος μετά

του λιπώδους ιστού που είναι αναπόσπαστα συνδεδεμένος με αυτό και του οποίου το ποσοστό επί του συνολικού βάρους δεν πρέπει να υπερβαίνει το 80%.

9) Τα **σουτζούκια** τα οποία είναι ένας ιδιαίτερος τύπος αλλαντικού ο οποίος παρασκευάζεται από πολτοποιημένο κρέας στο οποίο έχουν προστεθεί αρτυματικές ύλες (κόκκινο πιπέρι, σκόρδο, κύμινο, κά.) και φέρονται σε μικρά τεμάχια.

10) Ο **παστρομάς** ο οποίος είναι ένας ιδιαίτερος τύπος αλλαντικού ο οποίος παρασκευάζεται από αυτοτελή τμήματα βοδινού κρέατος με λιπώδη ιστό, τα οποία υφίστανται ειδική επεξεργασία όπως αλάτισμα, μερική ξήρανση, συμπίεση και εξωτερική επάλειψη με “τσιμένι” (πολτός αλευριού μοσχοσιτάρου), με κόκκινο πιπέρι, με σκόρδο, με κύμινο και με άλλες αρτυματικές ύλες.

11) Τα **βραστά φιλέτα** (“ψοιαί”) είναι προϊόντα που μοιάζουν με τα βραστά αλλαντικά και στα οποία έχουν προστεθεί ποσότητες κιμά και αμύλου (μέχρι 16% επί ξηρού) και λίπους (μέχρι 50% επί ξηρού) η δε υγρασία του να μην υπερβαίνει το 50%.

24.4. Άλλα κρεατοσκευάσματα και προϊόντα κρέατος

Ως κρεατοσκευάσματα και προϊόντα κρέατος νοούνται διάφορα σκευάσματα από κρέας τα οποία συνίστανται είτε από βρώσιμα τμήματα του σώματος των ζώων και από τα οστά που προέρχονται από χυμούς (οπούς) του κρέατος και από τα οστά και τα οποία πρέπει να πληρούν τις ακόλουθες προϋποθέσεις:

- (1) Να αναγράφεται επί της συσκευασίας το είδος του ζώου, το είδος του μυϊκού ιστού, το είδος των πρόσθετων υλών, π.χ. “οπός κρέατος μόσχου”, “βοδινό κρέας με φασόλια σε ελαιόλαδο”, κλπ.
- (2) Εάν περιέχουν άμυλο το ποσοστό του να είναι μέχρι 5%, ως έχει
- (3) Το ποσοστό του μαγειρικού αλατιού να δηλώνεται στη συσκευασία.

Στα κρεατοσκευάσματα επιτρέπεται μόνο η προσθήκη νιτρικών (μέχρι 0.15% και νιτρωδών αλάτων (μέχρι 0.02%), γλουταμινικού νατρίου (μέχρι 0.2%), φωσφορικών αλάτων (μέχρι 0.4%) και βιταμίνης C (μέχρι 0.1%) ενώ απαγορεύεται ο τεχνητός χρωματισμός και αρωματισμός.

24.5. Είδη κρεατοσκευασμάτων

Στα κρεατοσκευάσματα και προϊόντα κρέατος περιλαμβάνονται τα παρακάτω παρασκευάσματα, σύμφωνα με τον Κ.Τ.Π.

1) Τα **εκχυλίσματα κρέατος** τα οποία παρασκευάζονται με συμπύκνωση υδατικού εκχυλίσματος κρέατος το οποίο έχει απαλλαγεί κατά το δυνατόν από τις λιπαρές ουσίες και τη ζωική κόλλα. Τα εκχυλίσματα αυτά πρέπει:

- να έχουν υγρασία πτητικές ύλες στους 105°C, μέχρι 65%
- να είναι ευδιάλυτα σε θερμό νερό και να μην περιέχουν στερεά εναιωρήματα.

2) Οι **οποί κρέατος** οι οποίοι παραλαμβάνονται με συμπίεση του νωπού κρέατος και στη συνέχεια με συμπύκνωση σε χαμηλή θερμοκρασία του λαμβανομένου οπού. Οι οποί αυτοί πρέπει:

- να έχουν υγρασία πτητικές ύλες στους 105°C, μέχρι 65%
- να είναι ευδιάλυτα στο νερό

3) Το **κρεατάλευρο ή κρέας σε σκόνη** είναι το προϊόν το οποίο λαμβάνεται από την άλεση του μυϊκού ιστού θερμόαιμων ζώων και το οποίο πρακτικώς δεν περιέχει τένοντες, νεύρα και λίπος. Το κρεατάλευρο πρέπει να έχει υγρασία και πτητικές ύλες στους 105°C μέχρι 20%.

4) Οι **σούπες και ζωμοί κρέατος σε σκόνη ή κύβους** είναι τα προϊόντα που λαμβάνονται από τη συμπύκνωση εκχυλισμάτων ή οπών του κρέατος και τα οποία έχουν μορφοποιηθεί σε σκόνη ή σε κύβους μετά από συμπύκνωση της σκόνης.

5) Οι **ζωμοί κρεάτων μετ'αρτυμάτων** (εμβάμματα ή σάλτσες) είναι υγρά ή ημιπολωτάδη π[προϊόντα τα οποία παρασκευάζονται με ανάμιξη κρεατισκευασμάτων και αρτυματικών υλών, ζάχαρης και εκχυλισμάτων βρώσιμων φυτικών προϊόντων. Τα προϊόντα αυτά χρησιμοποιούνται ως καρυκεύματα για τη βελτίωση της γεύσης των φαγητών.

6) Οι **πολτοί κρεάτων** (pates) είναι τα προϊόντα που παρασκευάζονται από ανάμιξη και πολτοποίηση μυϊκού ιστού, συκωτιού ή και άλλων βρώσιμων τμημάτων χερσαίων ζώων τα οποία περιέχουν μόνο πρόσθετο χοίρειο λίπος ή βούτυρο καθώς και άλλων επιτρεπόμενων τροφίμων, εκτός της ντομάτας. Οι πολτοί διακρίνονται σε:

- (1) παστές, που είναι πολτώδη παρασκευάσματα
- (2) ζαμπονάκια, που είναι συμπιεσμένα προϊόντα συνήθως κυλινδρικού σχήματος και συσκευασμένα μέσα σε έντερα ή κύστες όπως τα σαλάμια και τα λουκάνικα.

7) Ο **πολτός ήπατος χήνας**, κοινώς φουά-γκρά (foie-gras) είναι προϊόν που ανήκει στα pates αλλά παρασκευάζεται αποκλειστικά από συκώτι χήνας.

8) Το **“κορν-μπεφ”** (corned –beef) το οποίο παρασκευάζεται αποκλειστικά από τεμαχίδια βοδινού γραμμωτού μυϊκού ιστού, όχι λειοτριβημένου, μαζί με τον λιπώδη ιστό που τον συνοδεύει και χωρίς άλλα τμήματα του ζώου όπως π.χ. τένοντες, χόνδροι κλπ. Στο κορν-μπεφ πρέπει:

- η προσθήκη αμύλου, εφ' όσον γίνεται, να είναι μέχρι 5%
- η περιεκτικότητα του λίπους να είναι μέχρι 15%
- η υγρασία να είναι μέχρι 62%.

9) Οι **κονσέρβες κρέατος** είναι τα σκευάσματα, μέσα σε μεταλλικά κουτιά υπό αποκλεισμό αέρος, τα οποία συνίστανται από κρέας μαγειρεμένο ή αυτούσιο ή μαζί με τα φυτικά προϊόντα και τα οποία μπορεί να περιέχουν και λιπαρές ύλες. Τα προϊόντα πρέπει:

- στις κονσέρβες με κρέας και φυτικά προϊόντα, το κρέας να είναι 30%.
- οι λιπαρές ύλες να είναι κατ'ελάχιστον 10% και να δηλώνεται επί της συσκευασίας, το δε ελαιόλαδο να έχει οξύτητα μέχρι 1%.
- τα φυτικά πρόσθετα να είναι νωπά (εκτός των οσπρίων και του ρυζιού)

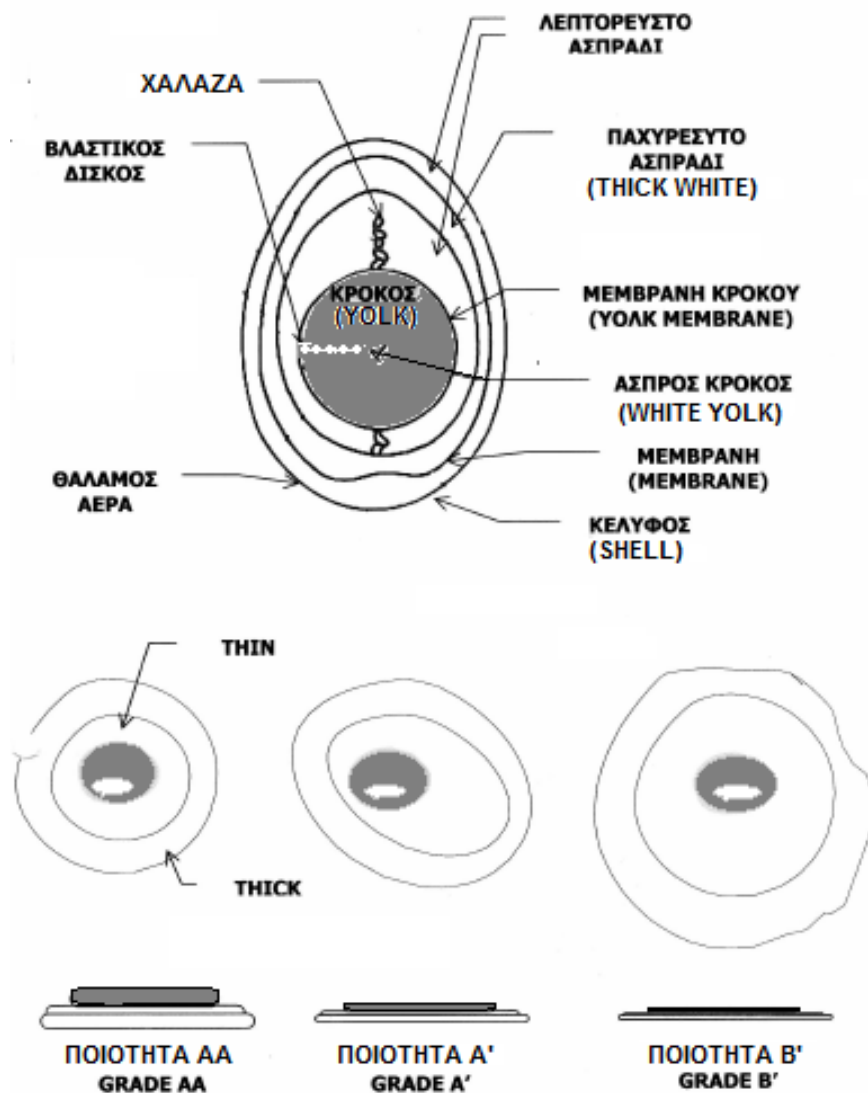
10) Η **ζελατίνη** η οποία είναι η καθαρή ζωική κόλλα η οποία παραλαμβάνεται από τον παρατεταμένο βρασμό του κολλαγόνου που περιέχεται στα οστά και στο δέρμα και η οποία πρέπει:

- σε διάλυμα 5% να έχει άμεμπτη οσμή και γεύση
- να έχει τέφρα μέχρι 2.6% επί ξηρού.

24.6. Το αυγό

Το αυγό είναι σημαντικό είδος διατροφής με μεγάλες περιεκτικότητες πρωτεΐνες στο ασπράδι και φωσφολιποειδών στο κρόκο. Το αυγό της όρνιθας έχει μέσο βάρος 60 g και οι ποιότητές του διακρίνονται ανάλογα με το βάρος του και από την διάρκεια παραμονής του μέχρι την ημέρα κατανάλωσης. Συνήθως διακρίνονται οι ποιότητες ΑΑ, Α' και Β' ανάλογα με τη διατηρησιμότητά του σε σχέση με τη συνεκτικότητα του ωμού κρόκου η οποία διακρίνεται από το μέγεθος της διαπλάτυνσής του επί επιπέδου επιφανείας.

Τα διάφορα μέρη του αυγού φαίνονται στο Σχήμα 24.1

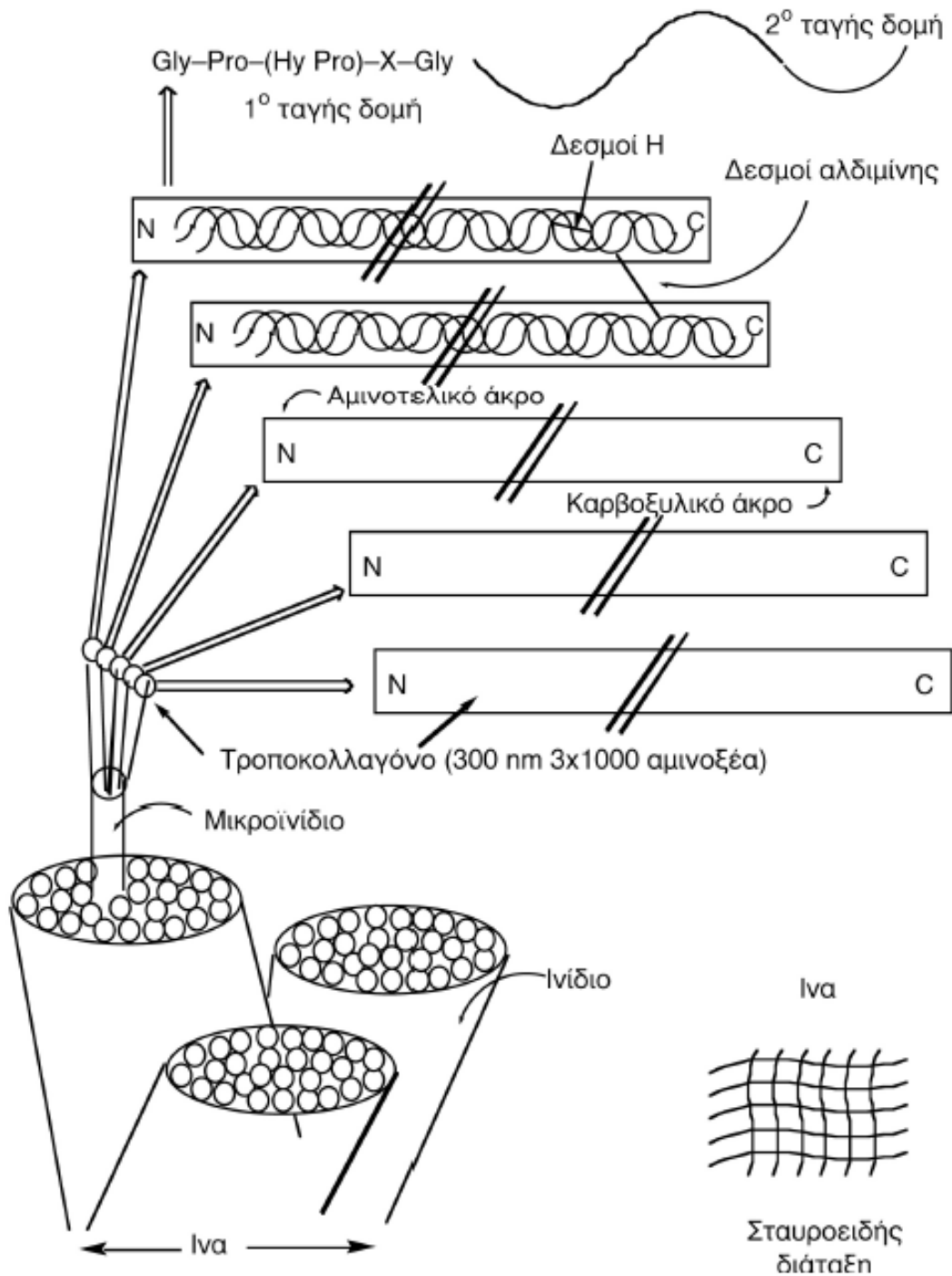


Σχήμα 24.1: Η μορφολογία του αυγού

24.7. Το κολλαγόνο

Ένα άλλο συστατικό που συνοδεύει τους σκελετικούς μυς είναι το κολλαγόνο που αποτελεί συνδετικό ιστό των οστών και των μυών.

Το κολλαγόνο είναι το κυριότερο στηρικτικό μέσο της δομής του σώματος των ζώων και είναι το κυριότερο συστατικό του δέρματος, των τενόντων, των οστών κ.ά. Είναι η πρωτεΐνη που περιέχεται στο σώμα στην μεγαλύτερη αναλογία, περισσότερο από 30%, ενώ αποτελεί περίπου το 6% του βάρους του σώματος.



Σχήμα 24.2: Δομή του κολλαγόνου και του τροποκολλαγόνου.

N=αμινοτελικό άκρο, C=καρβοξυτελικό άκρο

Η δομή του κολλαγόνου παριστάνεται στο Σχήμα 24.2. Στην 1ο ταγή δομή συμμετέχουν κυρίως τα αμινοξέα γλυκίνη (Gly), προλίνη (Pro) και υδροξυ – προλίνη (HyPro) με ιδιότυπη αλληλουχία όπου κάθε τρίτο αμινοξύ είναι Gly ενώ ένα από τα δύο ενδιάμεσα αμινοξέα είναι Pro ή HyPro και το δεύτερο ενδιάμεσο είναι κάποιο άλλο αμινοξύ (έστω X) κυρίως λυσίνη (Lys). Η 2ο ταγής δομή του προκύπτει με αριστερόστροφη περιέλιξη της αλυσίδας με την 1οταγή δομή, υπό σχηματισμό τροποποιημένη α-έλικας με 3 αμινοξέα ανά στροφή. Η έλικα αυτή είναι μοναδική και δεν συναντάται σε καμιά άλλη πρωτεΐνη. Τρεις τέτοιες έλικες με δεξιόστροφη περιέλιξη τους σχηματίζουν μια υπερέλικα η οποία ονομάζεται **τροποκολλαγόνο** στην οποία τα μόριά της Gly είναι προς τα μέσα ενώ τα μόρια με Pro προς τα έξω. Οι τρεις αλυσίδες μπορεί να είναι όμοιες ή διαφορετικές ανάλογα με το είδος του αμινοξέος X και την αλληλουχία του στην α-έλικα και έτσι διακρίνονται 10 τύποι κολλαγόνου όπου κάθε ιστός έχει και διαφορετικό τύπο. Οι α-έλικες χαρακτηρίζονται σαν α1, α2, α3, εαν είναι διαφορετικές και οι τύποι του κολλαγόνου με τους λατινικούς αριθμούς I-X. Οι α-έλικες έχουν μήκος 300 nm και απαρτίζονται από 1000 αμινοξέα.

Τα τροποκολλαγόνα έχουν ινώδη διάταξη δηλ. τοποθέτηση κατά μήκος το ένα μετά το άλλο και με διάκενα μεταξύ τους και πέντε τέτοιες παράλληλες διατάξεις συνιστούν ένα **μικροϊνίδιο**. Πολλά μικροϊνίδια μαζί, με υπερέλιξη, συνιστούν ένα **ινίδιο** και τρία ινίδια μαζί, με υπερέλιξη, συνιστούν μια ίνα κολλαγόνου. Οι ίνες του κολλαγόνου έχουν σταυροειδή διάταξη και έτσι το πλέγμα που προκύπτει δεν μπορεί να τανυθεί προς καμιά κατεύθυνση και είναι πολύ ανθεκτικό με αντοχή μέχρι και 10000 φορές δικό του βάρους.

Οι α-έλικες του τροποκολλαγόνου σταθεροποιούνται μεταξύ τους κυρίως με δεσμούς υδρογόνου (H) αλλά και με άλλους δεσμούς όπως δεσμούς αλδολικούς, δεσμούς πυριδινίου κ.ά. Τα τροποκολλαγόνα σταθεροποιούνται μεταξύ τους με δεσμούς αλδιμίνης. Όσο αυξάνει η ηλικία τόσο αυξάνει και ο αριθμός των δεσμών αυτών και έτσι το κρέας γίνεται σκληρότερο, τα κόκκαλα ευθρυπτότερα κλπ.

Το κολλαγόνο έχει σαν 3ο ταγή δομή τις διαδοχικές περιελίξεις από την μοναδική 2ο ταγή δομή της τροποποιημένης α-έλικας και ταξινομείται σαν απλή πρωτεΐνη, σαν σκληροπρωτεΐνη και σαν δομική πρωτεΐνη.

24.7.1. Η ζελατίνα

Το κολλαγόνο με παρατεταμένο βρασμό δίνει την ζωική κόλλα, ζελατίνη η οποία είναι ένα ευδιάλυτο προϊόν.

Με τον βρασμό καταστρέφονται οι ομοιοπολικοί δεσμοί του κολλαγόνου και οι τρεις έλικες του τροποκολλαγόνου ξετυλίγονται και ανά δύο (τα διμερή μορφώματα) παραμένουν χαλαρά ενωμένες με τους αλδιμινικούς δεσμούς.

24.8. Ερωτήσεις του 24ου Κεφαλαίου

1. Να δωθούν οι ορισμοί: (1) βρώσιμο κρέας, (2) διατηρημένο κρέας, (3) αλλαντικά, (4) κρεατοσκευάσματα.
2. Να δωθούν οι προϋποθέσεις διάθεσης των αλλαντικών.
3. Να δωθούν οι προϋποθέσεις διάθεσης των κρεατοσκευασμάτων/
4. Να δωθούν οι ορισμοί και να κατηγοριοποιηθούν (1) λουκάνικα, (2) μορταδέλλα, (3) μπέικον, (4) παστουρμάς.
5. Να δωθούν οι ορισμοί και να κατηγοριοποιηθούν (1) πολτοί κρεάτων , (2) κόρν-μπεφ, (3) κρεατάλευρο (4) ζελατίνη
6. Να γραφούν οι διαφορές: (1) σαλάμι αέρος με λουκάνικο, (2) βραστά αλλαντικά με βραστά φιλέτα
7. Να γραφούν οι διαφορές (1), “πατέ” με “φουά-γκρα”, (2) εκχυλίσματα κρέατος με οποί κρέατος.
8. Να σχεδιασθεί ένα αυγό με τα περιεχόμενα μέρη του.
9. Να σχεδιασθούν οι ποιότητες του αυγού AA, A' και B'.
10. Να σχεδιασθεί ένα διάγραμμα ροής για την παρασκευή της ζελατίνης από τα οστά με οδηγό τον ορισμό της ζελατίνης.
11. Να δωθούν οι ορισμοί του κολλαγόνου και της ζελατίνας και οι χρήσεις τους.
12. Να δωθεί το διάγραμμα αποικοδόμησης του κολλαγόνου με οδηγό το Σχήμα 24.2 και το διάγραμμα της απάντησης στην ερώτηση 11.

ΜΕΡΟΣ Ζ΄ ΑΛΚΟΟΛΟΥΧΑ ΠΟΤΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 25ο Ο ΟΙΝΟΣ

ΤΟ ΣΤΑΦΥΛΙ, ΤΟ ΓΛΕΥΚΟΣ ΚΑΙ Ο ΟΙΝΟΣ

25.1. Το σταφύλι

Το σταφύλι είναι ο καρπός του δένδρουλλίου της αμπέλου, το γνωστό ως αμπέλι.

Τα αμπέλια φύονται σε όλο τον κόσμο σε θερμές και ξηρές περιοχές και το σταφύλι είναι εθνικό προϊόν των χωρών της Μεσογείου και της Ελλάδας.

Τα σταφύλια κρέμονται σε συστοιχίες (τσαμπιά) πολλών ρωγών του αμπελιού και είναι συνδεδεμένα με μικρό μίσχο με τον **βόστρυχο** (τσάμπουρο, κοτσάνι) ο οποίος χρησιμοποιεί για την συγκράτηση των ρωγών.

Οι ρώγες του σταφυλιού αποτελούνται από τον φλοιό (τα στέμφυλα), το σάρκωμα και τους πυρήνες (κουκούτσια, γίγαρτα) στο κέντρο του καρπού.

Ο **φλοιός** μπορεί να είναι είτε κίτρινός ή υποπράσινος, ως λευκός οπότε χαρακτηρίζεται ως λευκός είτε καστανός, κόκκινος ή κυανούς, οπότε χαρακτηρίζεται ως κόκκινος. Ο φλοιός περιέχει κυρίως χρωστικές της κατηγορίας των φλαβονοειδών ανθοκυανών οι οποίες και δίνουν το χαρακτηριστικό χρώμα στο κρασί, υποκίτρινο ως σκούρο κόκκινο. Το βάρος του φλοιού κυμαίνεται ανάλογα με την ποικιλία περίπου στο 10% του όλου βάρους της ρώγας. Στην επιφάνεια του φλοιού βρίσκονται ζυμομύκητες οι οποίοι κατά την οينوποίηση μεταναστεύουν στο γλεύκος και προκαλούν την ζύμωση προς αλκοόλη.

Το **σάρκωμα** είναι πάντοτε λευκό ανεξαρτήτως του χρώματος του φλοιού. Το σάρκωμα περιέχει κυρίως σάκχαρα και είναι το κυρίως εμπορεύσιμο μέρος της ρώγας είτε για την παραγωγή γλεύκους είτε στην συνέχεια για την παραγωγή κρασιού. Αποτελεί το 82-86% της ρώγας.

Τα **κουκούτσια** έχουν 4 σπερματοθήκες αλλά οι περισσότερες ποικιλίες έχουν 3 ή 1 κουκούτσι λόγω εκφυλισμού ενώ μερικές ποικιλίες όπως η κορινθιακή και η σουλτανίνα δεν έχουν καθόλου. Τα σταφύλια διακρίνονται ανάλογα με το χρώμα του φλοιού σε λευκά και σε κόκκινα και ανάλογα με την καλλιέργεια σε επιτραπέζια και οينوποιήσιμα. Τα κουκούτσια με βάρος 2.5-4.5% επί του βάρους της ρώγας περιέχουν κυρίως δεσφικές ύλες αλλά και έλαιο, το γνωστό **γίγαρτέλαιο** το οποίο είναι εμπορεύσιμο.

Τα σταφύλια θεωρούνται ώριμα όταν το σάρκωμα έχει αποκτήσει το μέγιστο ποσό σακχάρων (περί Αύγουστο και Σεπτέμβριο) οπότε και γίνεται και η συλλογή των τσαμπιών, ο γνωστός “τρυγητός”.

Τα σταφύλια υπάρχουν σε διάφορες ποικιλίες πολλές από τις οποίες είναι χαρακτηριστικές του τόπου παραγωγής.

- ροδίτης
- ροζακιά
- σουλτανίνα
- αϊγιωργίτικο
- κορινθιακή
- σαββατιανό και πολλές άλλες

25.2. Το γλεύκος

Το γλεύκος είναι ο χυμός του σαρκώματος του σταφυλιού και παραλαμβάνεται από τα σταφύλια με έκθλιψη των ρωγών (βλ. Σχήμα 25.1).

Το γλεύκος έχει πυκνότητα ~1.090–1130 g/mL και την ακόλουθη μέση σύσταση:

- (1) Νερό : 70–80%
- (2) Υδατάνθρακες : γλυκόζη και φρουκτόζη (1:1) 20–25%,
: πενταζάνες 2-5%
- (3) Οξύτητα : 6-8% ως τρυγικό οξύ
- (4) Στερεό υπόλειμμα (εκχύλισμα) : 100–370 g/L
- (5) Οργ. Οξέα : τρυγικό, μηλικό, υζικό, οξαλικό, κιτρικό
- (6) Αζωνούχες ενώσεις : πρωτεΐνες, αμμινοξέα, αμμωνία,
νιτρικά άλατα: 0.17-0.37%
- (7) Ένζυμα : οξειδάση, ιμβερτάση
- (8) Πράσινες και κίτρινες χρωστικές : χλωροφύλλη, καρατενία ξανθοφύλη,
κερκετίνη, οινίνη
- (9) Λιποειδή, κηροί, ινοσίτης, πηκτηνικές ύλες : ίχνη
- (10) Ανόργανες ύλες (τέφρα) : 3-5%

Από την πυκνότητα του γλεύκους μπορεί να ευρεθούν από Πίνακες οι αλκοολικοί βαθμοί του κρασιού που θα παραχθεί. Από παρόμοιους Πίνακες μπορεί να ευρεθούν οι αλκοολικοί βαθμοί από το ποσό των περιεχομένων σακχάρων.

Από τους υπολογισμούς προκύπτει ότι:

$$\text{αλκοόλη \% (V/V)} \times 17 = \text{σάκχαρα γλεύκους (g/L)}$$

25.3. Ο οίνος

Το κρασί, **ο οίνος**, είναι ένα διαυγές διάλυμα αλκοόλης στο νερό, συνήθως 11-13% (V/V) το οποίο έχει προκύψει από την ζύμωση του γλεύκους των σταφυλιών, και την μετατροπή του σε αλκοόλη, με περιεχόμενες τις αρωματικές ύλες της οινοποίησης και καθαρισμός από τα υποπροϊόντα της.

Η μέση σύσταση των κρασιών είναι η ακόλουθη:

- (1) Πυκνότητα: 0.998 g/mL για τα λεύκα και ≥ 1 για τα ερυθρά
- (2) Αλκοόλη : συνήθως 11–13% (V/V) ή 11°–13° (αλκοολικοί βαθμοί)
- (3) Οξύτητα (τρυγικό οξύ) : 0.1% σε λευκούς, 0.05% σε ερυθρούς

- (4) Στερεό υπόλειμμα (εκχύλισμα) : 20–30% g/L
- (5) Πτητική οξύτητα (οξικό οξύ) : <0.1%
- (6) Τέφρα : 0.15-0.4%
- (7) Ταννίνη : 0.01% σε λευκά, 0.1-0.3% σε κόκκινα

Ο οίνος περιέχει επίσης την ρεσβερατρόλη η οποία είναι αντιοξειδωτική ουσία (παρ.10.6.1).

Η αλκοόλη του κρασιού είναι ευφραντική και διεγερτική ουσία και κατά την πόση απορροφάται από το πεπτικό και μεταφέρεται στο αίμα και σε μικρές σχετικά ποσότητες προκαλεί ευεξία. Σε μεγαλύτερες ποσότητες προκαλεί μέθη με μερική απώλεια της αντίληψης και του προσανατολισμού με χαρακτηριστικό “τραύλισμα” και “τρίκλισμα”. Η μακροχρόνια χρήση σε μεγάλες ποσότητες προκαλεί την ασθένεια του αλκοολισμού.

25.4. Διακρίσεις του οίνου

Το κρασί μπορεί να διακριθεί σε κατηγορίες και είδη ανάλογα του τρόπου παρασκευής, του προορισμού κατανάλωσης και του χρώματός του, όπως:

25.4.1. Διάκριση αναλόγως της κατανάλωσης

- (1) Επιτραπέζιοι οίνοι: οι οποίοι είναι οι συνήθως καταναλισκόμενοι ως **ξηροί οίνοι** ή **“μπρούσκο”** χωρίς καθόλου σάκχαρα και με 11°–13°
- (2) Επιδόρπιοι οίνοι ή **γλυκείς**: οι οποίοι περιέχουν κατόπιν προσθήκης μεγαλύτερο ποσό αλκοόλης ή περιέχουν σάκχαρα ή και τα δύο μαζί.

25.4.2. Διάκριση αναλόγως του τρόπου παρασκευής

- (1) Αφρώδεις και αεριούχοι οίνοι: οι οποίοι περιέχουν διοξείδιο του άνθρακα το οποίο παράγει αφρό κατά την εκπωμάτιση. Εάν το CO₂ έχει παραχθεί από τον τρόπο παρασκευής τότε προκύπτει ο **αφρώδης οίνος** ενώ εάν έχει εισπνευθεί σε έτοιμο οίνο τότε προκύπτει ο **αεριούχος οίνος** (παρ. 26.1)
- (2) Ρητινίτες οίνοι (ρετσίνα): οι οποίοι περιέχουν σε διάλυση ποσό ρητίνης πεύκου (τερεβινθίνης). Στο γλεύκος προστίθεται μέχρι 6% στο δε κρασί μεταναστεύει μέχρι 0.01% οπότε το κρασί αποκτά δριμεία γεύση και οσμή ρητίνης. Ο ρητινίτης καταναλώνεται εντός του έτους.
- (3) Ξηροσταφιδίτης οίνος: ο οποίος παρασκευάζεται από ζύμωση του εκχυλίσματος ξηρής κορινθιακής σταφίδας. Η παρασκευή του σήμερα δεν επιτρέπεται αλλά χρησιμοποιείται παλιότερα για την παρασκευή κρασιού ή άλλων υψηλόβαθμων, σε έλλειψη αντίστοιχου γλεύκους. Ανάλογος οίνος μπορεί να παραχθεί και από χλωρή κορινθιακή σταφίδα.
- (4) Δευτερίες οίνοι: οι οποίοι παρασκευάζονται από τα στέμφυλα, τα οποία είναι παραπροϊόντα της οινοποίησης, με προσθήκη νερού και ζάχαρης (ή όχι) και στην συνέχεια ζύμωσης. Ο τύπος αυτός του κρασιού είναι ευναλλοίωτος και περιορισμένης γεύσης.
- (5) Αρωματικός οίνος: ο οποίος παρασκευάζεται από συμπυκνωμένο γλεύκος με προσθήκη σακχάρων και αρωματικών υλών. Ο πλέον γνωστός τύπος

είναι το **βερμούτ** (vermout) το οποίο είναι γλυκός οίνος με αρωματικό εκχύλισμα του φυτού αρτεμισία της αφινθίας (αψιθιά) το οποίο βρίσκεται σε άνθηση.

- (6) Αλκοολούχα παρασκευάσματα από φρούτα: τα οποία παρασκευάζονται από την ζύμωση του οπού φρούτων όπως π.χ. μήλα, άπια (απίδια, αχλάδια) κ.ά. οπότε προκύπτουν αντίστοιχες ονομασίες π.χ. “ποτό μηλίτης”, “ποτό απιδίτης”, χωρίς όμως τον χαρακτηρισμό τους ως “οίνων”.

25.4.3. Διάκριση ανάλογα του χρώματος

- (1) Λευκός οίνος από λευκά σταφύλια, ο οποίος παρασκευάζεται από γλεύκος λευκών σταφυλιών χωρίς τα στέμφυλα.
- (2) Λευκός οίνος από κόκκινα σταφύλια, ο οποίος παρασκευάζεται από την ζύμωση του λευκού σαρκώματος και μόνο των κόκκινων σταφυλιών μετά την απομάκρυνση του φλοιού, δηλ. των κόκκινων στέμφυλων. Αυτό γιατί οι κόκκινες χρωστικές περιέχονται μόνο στα στέμφυλα ενώ το σάρκωμα είναι λευκό.
- (3) Κόκκινος ή μαύρος οίνος, ο οποίος παρασκευάζεται από την ζύμωση κόκκινων σταφυλιών με το σάρκωμα και με τα κόκκινα στέμφυλα, ή μέρος αυτών. Οι χρωστικές των στέμφυλων μεταναστεύουν στο κρασί και το χρωματίζουν κόκκινο. Η ένταση του χρώματος εξαρτάται από το ποσό των στέμφυλων που χρησιμοποιούνται. Τα κόκκινα κρασιά έχουν ελαφρώς στυφή γεύση λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας σε ταννίνη.
- (4) Ερυθρωπός οίνος ή κοκκινέλι, το οποίο παρασκευάζεται από κόκκινα σταφύλια με τις ακόλουθες παραλλαγές:
- ανάμιξη λευκών και κόκκινων κρασιών
 - μερικός αποχρωματισμός, έντονα κόκκινων (μαύρων) κρασιών συνήθως με διήθηση τους με ζωάνθρακα
 - ζύμωση γλεύκους κόκκινων σταφυλιών μαζί με μικρή ποσότητα κόκκινων στέμφυλων και απομάκρυνσης των υπολοίπων.
 - ζύμωση γλεύκους κόκκινων σταφυλιών αλλά με παραλαβή του με περιορισμένη θραύση των ρωγών.

25.5. Οι αλλοιώσεις του οίνου

Οι αλλοιώσεις του οίνου είναι οι μεταβολές που προκαλούνται σε αυτόν όχι από μικροοργανισμούς αλλά από χημικές ή φυσικές επιδράσεις ή από πρόσληψη ξένων υλών.

Οι κυριότερες αλλοιώσεις είναι οι ακόλουθες:

- (1) Η κυάνωση του οίνου η οποία οφείλεται στην παρουσία αλάτων σιδήρου σε συνδυασμό με την παρουσία ταννινών υπό την δημιουργία κυανών θολωμάτων
- (2) Η λεύκανση του οίνου η οποία προκαλεί λευκό θόλωμα λόγω καθίζησης φωσφορικού σιδήρου.
- (3) Το καστανό θόλωμα το οποίο προκαλείται από οξειδωτική αμαύρωση των χρωστικών του οίνου.

Ο αλλοιώσεις αντιμετωπίζονται με διαύγαση και διήθηση.

25.6. Οι ασθένειες του οίνου

Οι κυριότερες ασθένειες είναι οι ακόλουθες:

- (1) Η άνθηση του οίνου υπό σχηματισμό λευκής ή υποκίτρινης επιδερμίδας και η οποία οφείλεται στην δράση επιβλαβών μυκήτων όπως ο σακχαρομύκητας μυκόδερμα (*S. mycoderma*) ή μυκόδερμα του οίνου (*mycoderma vini*)
- (2) Η οξίνιση του οίνου η οποία μετατρέπει τον οίνο σε όξος, εάν δεν καταπολεμηθεί εγκαίρως, και προκαλείται από το μυκόδερμα του όξους (*mycoderma aceti*) λόγω επικράτησης της οξικής ζύμωσης.
- (3) Γαλακτική ζύμωση η οποία προσβάλλει τους οίνους με μικρή οξύτητα υπό παραγωγή γαλακτικού οξέος υπό την επίδραση των βακτηρίων μανιτοποιού (*Bacteria manniopolium*), λεπτοφυούς (*B. gracile*), διαμέσου (*B. intemedium*) κ.ά.. Οι οίνοι έχουν υπόξινη και υπογλυκίζουσα γεύση.
- (4) Μαννιτική ζύμωση η οποία μετατρέπει σε σάκχαρα του οίνου σε μαννίτη με τους μικροοργανισμούς της μαννιτικής ζύμωσης.
- (5) Η πάχυνση του οίνου, αποκλειστικά για τους λευκούς, κατά την οποία ο οίνος γίνεται παχύρρευστος, ανούσιος και άγευστος, προκαλούμενη από μύκητες της πάχυνσης.
- (6) Η εκτροπή του οίνου, είναι η συνηθέστερη με την ονομασία “κομμένος οίνος”, και εμφανίζει όταν τα σταφύλια είναι προσβεβλημένα από ασθένειες η από σήψη. Ο οίνος εμφανίζεται θολός, δύσοσμος και δυσάρεστη γεύση και προκύπτουν από την δράση του βακτηρίου του τρυγιοφθόρου (*B. Tartarophthorum*).
- (7) Πίκραση του οίνου, κυρίως των μαύρων οίνων, κατά την οποία ο οίνος γίνεται περισσότερο μαύρος, άνοστος και υπόγλυκος και σε προχωρημένο στάδιο πικρός. Προκαλείται από τα βακτήρια της πίκρασης.

Οι ασθένειες αντιμετωπίζονται με προηγούμενη επιμελή καθαριότητα και μετά με συχνές μεταγγίσεις και θείωση.

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΓΛΕΥΚΟΥΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΟΙΝΟΥ

25.7. Ο τρυγητός

Η συλλογή των σταφυλιών γίνεται με θερμό και ξηρό καιρό για να αποφεύγεται η υγρασία επί των ρωγών γιατί η υγρασία επιβραδύνει την ζύμωση. Επίσης πρέπει να αποφεύγονται οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες της ρώγας γιατί προκαλείται άνοδος της θερμοκρασίας της ζύμωσης με αποτέλεσμα την διακοπή της.

Τα τσαμπιά κόβονται με ειδικά ψαλίδα ή μαχαίρια και τοποθετούνται σε μεγάλα καλάθια, τα “κοφίνια” ή καφάσια, τις “κλούβες” με καλό αερισμό και χωρίς μεγάλη πίεση φορτίου και μεταφέρονται στο οινοποιείο προς άμεση οινοποίηση.

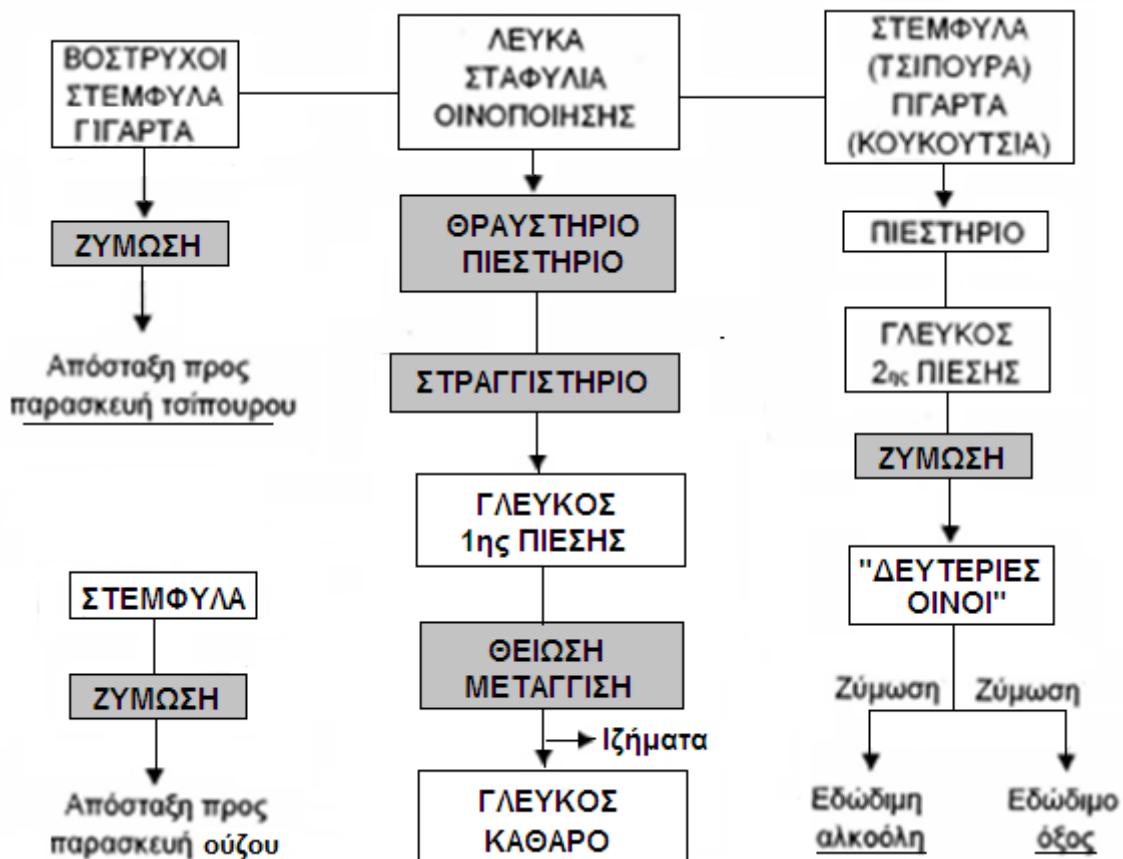
Όλα τα εργαλεία και τα μέσα του τρυγητού πρέπει να είναι επιμελώς καθαρά για να αποφεύγονται οι επιμολύνσεις.

25.8. Η παρασκευή του γλεύκους

Τα τσαμπιά με τα σταφύλια που μεταφερθήκαν στο οινοποιείο υποβάλλονται σε επεξεργασία πρώτα προς παρασκευή του γλεύκους και μετά του κρασιού.

Οι βόστρυχοι αποχωρίζονται από τις ρώγες με επεξεργασία τους σε ειδικά μηχανήματα τα **θραυστήρια** που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή δευτερείων οίνων. (Σχήμα 25.1 μέση).

Οι ρώγες, στην συνέχεια, θραύονται και αποχωρίζονται τα στέμφυλα από το σάρκωμα, ενώ το σάρκωμα, πιέζεται και πολτοποιείται και εκρέει ο χυμός του, το γλέυκος. Η διεργασία αυτή γίνεται σε ειδικά μηχανήματα τα **στραγγιστήρια** τα οποία είναι κυλινδρικά μηχανήματα με οριζόντιο τον επιμήκη άξονα και με περιστρεφόμενο διάτρητο τύμπανο. Οι ρώγες εισέρχονται από το ένα άκρο και πιέζονται και προωθούνται από τα πτερύγια της μηχανής. Το γλέυκος εξέρχεται από τις τρύπες του τυμπάνου ενώ τα στέμφυλα εξέρχονται από το άλλο άκρο.



Σχήμα 25.1: Διάγραμμα παραλαβής γλεύκους (μέσον), παραπροϊόντων, όξος και αλκοόλη (δεξιά), τσίπουρου και ούζου (αριστερά)

Η όλη διεργασία παριστάνεται διαγραμματικά στο Σχήμα 25.1.

Τα πιεστήρια διακρίνονται σε διάφορους τύπους, τα ασυνεχούς λειτουργίας, τα συνεχούς λειτουργίας, τα χειροκίνητα (στιφυλιές), τα εμβολοφόρα κ.ά..

Το θραυστήριο και το στραγγιστήριο μπορεί να συνδυάζονται σε ένα μηχανήμα θραυστηρίου - στραγγιστηρίου.

Η απόδοση σε γλεύκος των σταφυλιών κυμαίνεται αναλόγως της ποικιλίας του σταφυλιού, των συνθηκών επεξεργασίας, του είδους των μηχανημάτων κ.ά. Με την τελειοποίηση κατά το δυνατόν όλων των παραγόντων η απόδοση κυμαίνεται γύρω στα 80-90%.

Η παραδοσιακή παραλαβή του γλεύκους γινόταν με πάτημα με γυμνά πόδια των σταφυλιών μέσα σε ανοικτές δεξαμενές τα γνωστά “πατητήρια”.

25.8.1. Η διόρθωση του γλεύκους

Διόρθωση του γλεύκους είναι η διαδικασία κατά την οποία γλεύκη με μικρότερη ή μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε οξέα (τρυγικό) ή σε σάκχαρα, αντίστοιχα, “διορθώνονται” ούτως ώστε οι περιεκτικότητες να γίνουν οι κανονικές για την παραγωγή του οίνου: π.χ. για να παραχθεί οίνος με 13° πρέπει το γλεύκος να έχει περιεκτικότητα σε σάκχαρα 22%. Ο καλύτερος τρόπος διόρθωσης είναι η ανάμιξη γλευκών ούτως ώστε να προκύψει το γλεύκος με την επιθυμητή σύσταση, ειδ’ άλλως εφαρμόζονται οι διαδικασίες διορθώσεις.

Οι διαδικασίες αυτές είναι συνοπτικά οι εξής:

- (1) Για την αύξηση της μειωμένης οξύτητας συνήθως προστίθεται τρυγικό οξύ.
- (2) Για την μείωση της αυξημένης οξύτητας συνήθως προστίθεται CaCO_3 προς δέσμευση μέρους του τρυγικού οξέος.
- (3) Για την αύξηση του μειωμένου ποσού σακχάρων συνήθως προστίθεται ζάχαρη ή συμπυκνώνεται το γλεύκος.
- (4) Για την μείωση του αυξημένου ποσού σακχάρων συνήθως γίνεται αραίωση με νερό

25.9. Η οينوποίηση

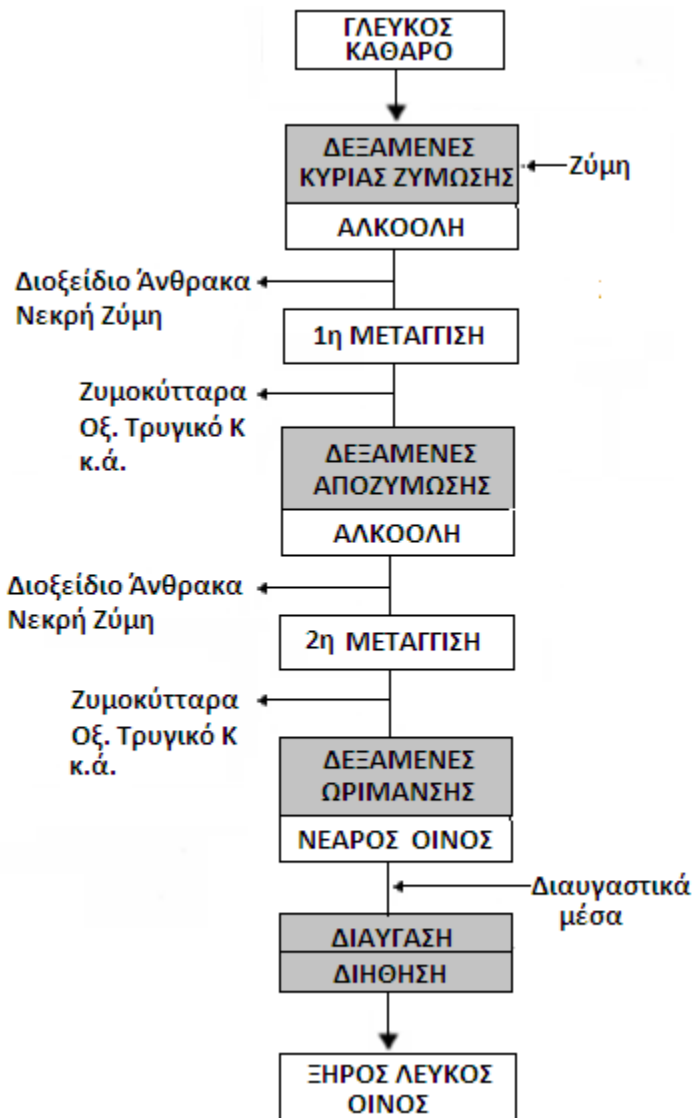
Οينوποίηση είναι η διεργασία κατά την οποία στο γλεύκος των σταφυλιών (ή άλλων σακχαρούχων υλών π.χ. από εκχυλίσματα φρούτων, δημητριακών κ.ά.) τα περιεχόμενα σάκχαρα μετατρέπονται σε αλκοόλη υπό την βιοχημική δράση των μικροοργανισμών σακχαρομύκητων (ή ζυμομύκητες ή ζύμη). Η βιοχημική αυτή διεργασία είναι γνωστή ως **ζύμωση**.

Οι διαδικασία της οينوποίησης από το γλεύκος περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- (1) Θείωση του γλεύκους, παραμονή και αφαίρεση ιζημάτων
- (2) Προσθήκη ζύμης (ή όχι)
- (3) Μεταφορά στις δεξαμενές κύριας ζύμωσης
- (4) Παραμονή για ολοκλήρωση της ζύμωσης, κατά το μεγαλύτερο μέρος
- (5) Αφαίρεση ιζημάτων και 1^η μετάγγιση σε 2^η δεξαμενή
- (6) Παραμονή στη 2^η δεξαμενή για πρόοδο της ζύμωσης
- (7) Αφαίρεση ιζημάτων και 2^η μετάγγιση σε 3^η δεξαμενή
- (8) Παραμονή στη 3^η δεξαμενή για πλήρη ολοκλήρωση της ζύμωσης
- (9) Αφαίρεση ιζημάτων και 3^η μετάγγιση σε δεξαμενή ωρίμανσης
- (10) Παραμονή στην δεξαμενή ωρίμανσης προς παραγωγή του “νεαρού οίνου”
- (11) Διαύγαση και διήθηση του “νεαρού οίνου” προς παραγωγή του (τελικού) οίνου.

(12) Εμφιάλωση ή εγκιβωτισμός του οίνου και παραμονή (ή όχι) για περαιτέρω ωρίμανση.

Η διαδικασία της οινοποίησης διαρκεί συνήθως 3–4 μήνες και μετά ο οίνος είναι έτοιμος προς διάθεση στην κατανάλωση (Σχήμα 25.2)



Σχήμα 25.2: Διάγραμμα οινοποίησης του γλεύκους προς παρασκευή ξηρού λευκού οίνου

25.10. Παράγοντες και πορεία της οινοποίησης

Οι ζυμομύκητες βρίσκονται στην επιφάνεια του φλοιού των ρωγών και κατά την διάρκεια της παραλαβής του γλεύκους μεταναστεύουν σε αυτό. Στην σύγχρονη οινοποίηση συνήθως οι ζυμομύκητες των σταφυλιών απομακρύνονται με πλύσιμο των ρωγών και στο γλεύκος προστίθενται καθαρές καλλιέργειες σακχαρομυκήτων, ενός είδους μόνον, με την μεγαλύτερη βιοχημική δράση.

Το γλεύκος συνήθως θειώνεται και αφήνεται σε μικρή παραμονή για να καθιζήσουν τα αιωρήματα και μετά μεταφέρεται στις δεξαμενές της κυρίας ζύμωσης.

Η **θειώση** γίνεται συνήθως με SO₂ (θειώδης ανυδρίτης) ή με το λεγόμενο “μέτα” (meta bisulfite) το οποίο διασπώμενο στο υδατικό περιβάλλον αποδίδει διοξείδιο του θείου. Ο **θειώδης ανυδριτής** είναι ισχυρό αναγωγικό και προφυλάσσει το γλεύκος από οξειδωση ενώ συγχρόνως παρεμποδίζει τη δράση διαφόρων επιβλαβών μικροοργανισμών οι οποίοι μπορούν να προκαλέσουν ασθένειες στον οίνο.

Η ζύμωση αρχίζει αμέσως μέσα στις δεξαμενές και οι ζυμομύκητες πολλαπλασιάζονται γρήγορα με την κατανάλωση του σακχάρου από αυτούς ως τροφής ενώ ως προϊόντα αποδίδουν την αλκοόλη και το CO₂. Το διοξείδιο του άνθρακα παράγεται σε μεγάλες ποσότητες και ανέρχεται στην επιφάνεια όπου προκαλεί έντονο αφρισμό τον γνωστό ως “βρασμό του κρασιού”. Μετά την πάροδο λίγων ημερών η ζύμωση γίνεται πιο ήρεμη και το όλο διάλυμα αρχίζει να διαυγάζεται καθόσον οι μεγάλες ποσότητες ζύμης που παρήχθησαν αρχίζουν να καθιζάνουν.

Οι **δεξαμενές ζύμωσης** είναι ανοξειδωτες, ή βαμμένες εσωτερικά με ειδικές επιστρώσεις, μικρές ή μεγάλες, κυλινδρικές ή κυβυτιόσχημες. Τα βαρέλια επίσης έχουν ευρεία χρήση σε μικρά οινοποιεία ή για παραγωγή κρασιού ειδικού τύπου ή υψηλής ποιότητας. Τα ξύλινα βαρέλια από δρυ είναι τα πλέον χρησιμοποιούμενα. Τα ξύλινα βαρέλια έχουν το πλεονέκτημα ότι διαμέσου των πόρων του ξύλου εισέρχεται το οξυγόνο της ατμόσφαιράς το οποίο συμβάλει στην ανάπτυξη του αρώματος του οίνου (κατά την ωρίμανση). Οι δεξαμενές και τα βαρέλια πρέπει να βρίσκονται σε δροσερό και σκιερό μέρος για να μετριάζεται η άνοδος της θερμοκρασίας που προκαλείται από την ζύμωση.

Οι **μεταγγίσεις** γίνονται από την δεξαμενή της κύρια ζύμωσης σε νέες δεξαμενές και κάθε φορά αφαιρούνται τα ιζήματα που προέκυψαν από την ζύμωση, κυρίως η νεκρή ζύμη. Συνήθως γίνονται μια ή δύο μεταγγίσεις. Η αφαίρεση γίνεται από τον κωνικό πυθμένα της δεξαμενής όπου έχουν κατακαθίσει τα ιζήματα.

Η **ωρίμανση** γίνεται σε νέες δεξαμενές με μεταφορά του οίνου από τις δεξαμενές μετάγγισης. Κατ’ αυτή αναπτύσσεται το **άρωμα του οίνου** ο οποίος καλείται **“νεαρός οίνος”**. Η ανάπτυξη του αρώματος οφείλεται κυρίως στην δημιουργία εστέρων με άρωμα από την αντίδραση ανωτέρων οξέων με ανωτέρες αλκοόλες του οίνου και το άρωμα αυτό είναι γνωστό ως “μπουκέτο” (bouquet). Κατά το στάδιο αυτό, ή πριν από αυτό, γίνεται η **διαύγαση** ή **κολλάρισμα** του οίνου κατά την οποία καθιζάνουν οι διαλελυμένες χρωστικές, οι ταννίνες κ.ά. οι οποίες προήλθαν από υπολείμματα των στέμφυλων, των γιγάρτων κ.ά. Η διαύγαση γίνεται με προσθήκη διάφορων υλών όπως ζελατίνας, ιχθυόκολλας, καζεΐνης, καολίνη κ.ά. Ακολουθεί η τελική διήθηση του “νεαρού οίνου” από την οποία παραλαμβάνεται τελικά ο οίνος κατανάλωσης.

Η μέθοδος που περιγράφηκε αποδίδει τον “λευκό ξηρό οίνο” ενώ για την παραλαβή των άλλων ειδών οίνου ακολουθείται παρόμοια πορεία αλλά με τις προϋποθέσεις που αναφέρθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους.

25.11. Το ξύδι

Το ξύδι (το όξος) είναι το προϊόν που παράγεται από την οξική ζύμωση του οίνου, και μόνον από αυτήν, και ο οποίος οίνος έχει παραχθεί είτε από χλωρά σταφύλια είτε από ξηρή σταφίδα, και μόνον.

Το ξύδι ανήκει στα κυρίως ευφραντικά.

Η περιεκτικότητά του σε οξικό οξύ πρέπει να είναι τουλάχιστον 6%.

Στην κατανάλωση (μπορεί να φέρεται με την ονομασία “Ξύδι”, “Όξος”, “Γνήσιο Ξύδι”, “Γνήσιο Όξος”.

Η τεχνολογία της παρασκευής του φαίνεται στο Σχήμα 25.1.

25.12. Η βιοχημεία της οινοποίησης (παραπομπές)

Οι πορείες είναι παρόμοιες με αυτές που αναφέρθηκαν στο 20ο Κεφάλαιο της “Μικροβιολογίας και Βιοχημείας του Γάλατος” τόσο για την αλκοολική ζύμωση όσο για την οξική ζύμωση και για την γαλακτική ζύμωση.

Η κύρια πορεία της οινοποίησης ακολουθεί συνοπτικά την αντίδραση του Σχήματος 20.4, (παρ. 20.5) και πιο αναλυτικά τις αντιδράσεις των Σχημάτων 20.6, και 20.7, (παρ. 20.5.1) και του Σχήματος 20.9. (παρ. 20.5.2).

25.13. Ερωτήσεις επί του 25ου Κεφαλαίου

1. Να αναφερθούν διάφορα είδη του οίνου.
2. Να αναφερθούν διάφορες ποικιλίες του οίνου.
3. Να σχεδιασθεί το διάγραμμα της οινοποίησης.
4. Να σχεδιασθεί το μερικό διάγραμμα παρασκευής των δευτερευόντων προϊόντων της οινοποίησης.
5. Να δωθούν οι ορισμοί (1) οίνος, (2) δευτερίας οίνος, (3) εδώδιμο όξος (4) γλεύκος.
6. Να αναφερθούν οι διαφορές μεταξύ της οινοποίησης προς παρασκευή “λευκού” οίνου και “ερυθρού” οίνου.
7. Να περιγραφούν οι διαδικασίες παρασκευής “ροζέ” οίνου (1) με ανάμιξη, (2) με οινοποίηση.
8. Να γραφούν οι βιοχημικές αντιδράσεις της οινοποίησης.
9. Να αναφερθούν δύο αλλοιώσεις του οίνου, τα συμπτώματα και οι αιτίες τους.
10. Να αναφερθούν δύο ασθένειες του οίνου, τα συμπτώματα και οι αιτίες τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 26ο

ΛΟΙΠΑ ΑΛΚΟΟΛΟΥΧΑ ΠΟΤΑ

26.1. Παράγωγα ποτά του οίνου

Ως “οίνος” χαρακτηρίζεται αγορανομικά το αλκοολούχο ποτό που προέρχεται μόνον από τα σταφύλια.

Ως παράγωγα του οίνου μπορούν να χαρακτηρισθούν τα αλκοολούχα ποτά τα οποία παρασκευάζονται με βάση τον οίνο και με ειδικές επεξεργασίες ή προσθήκες σε αυτόν.

Τα πλέον γνωστά παράγωγα είναι τα ακόλουθα:

- (1) Οι αφρώδεις οίνοι (βλ. παρ. 25.4.2) με εισπύεση CO₂ στον εμφιαλωμένο οίνο
- (2) Οι αρωματικοί οίνοι (βλ. παρ. 25.4.2) με προσθήκη αρωματικών υλών στον οίνο π.χ. βερμούτ
- (3) Ο ρητινίτης οίνος (βλ. παρ. 25.4.2) με προσθήκη ρητίνης στον οίνο
- (4) Τα υψηλόβαθμα αποστάγματα του οίνου (π.χ. κονιάκ) με απόσταξη του οίνου

Από τα ανωτέρω θα εξετασθούν στο κεφάλαιο αυτό τα αποστάγματα του οίνου γιατί τα άλλα παράγωγα έχουν ήδη αναφερθεί.

26.2. Λοιπά αλκοολούχα ποτά

Ως λοιπά αλκοολούχα ποτά, εκτός του οίνου, είναι αυτά που περιέχουν αλκοόλη η οποία προήλθε από ζύμωση του σπού διαφόρων υλών διάφορων του σπού του σταφυλιού ή από προστιθέμενη αλκοόλη και με προσθήκη (ή όχι) διαφόρων άλλων επιτρεπομένων υλών.

Τα πλέον γνωστά λοιπά αλκοολούχα ποτά είναι τα ακόλουθα:

- (1) Ο ξηροσταφιδίτης οίνος (βλ. παρ. 25.4.2) με απόσταξη εκχυλίσματος ξηράς σταφίδας
 - (2) Ο οίνος από φρούτα (βλ. παρ. 25.4.2) με απόσταξη όπου φρούτων, π.χ. ο μηλίτης οίνος
 - (3) Τα υψηλόβαθμα αποστάγματα δημητριακών, π.χ. ούισκυ
 - (4) Το ρούμι, με απόσταξη του προϊόντος της ζύμωσης της μελάσας από σακχαροκάλαμο
 - (5) Το ούζο απόσταξη, με συναπόσταξη αλκοόλης στέμφυλων και γλυκάνισου κ.ά. φυτών
 - (6) Το ούζο ανάμιξης, με ανάμιξη ανηθόλης με αλκοόλη
 - (7) Τα ηδύποτα, με ανάμιξη αλκοόλης με γλυκαντικές και αρωματικές ύλες, π.χ. λικέρ
 - (8) Το τσίπουρο, με απόσταξη του προϊόντος ζύμωσης παραπροϊόντων της οινοποίησης (βόστριχοι, στέμφυλα)
 - (9) Η μπίρα, με ζύμωση του ζυθογλεύκους από δημητριακά (κριθάρι)
- Στο κεφάλαιο αυτό θα εξετασθούν τα παραπάνω εκτός από τα (1) και (2) που έχουν ήδη αναφερθεί

26.3. Αποστάγματα του οίνου. (Κονιάκ. Μπράντυ)

Ο πλέον γνωστός τύπος είναι το “Κονιάκ” τοπωνυμία πως πόλεως Cognac της Γαλλίας η οποία έχει και την αποκλειστικότητα της ονομασίας. Οι λοιποί τύποι της κατηγορίας αυτής έχουν την εμπορική ονομασία “Μπράντυ” από την αγγλική λέξη brandy η οποία σημαίνει “προϊόν από απόσταξη οίνου”.

Η παραγωγή των brandy, γίνεται περιληπτικά, με απόσταξη του οίνου μέχρις ότου προκύψει υγρό 60-86 αλκοολικών βαθμών (60°-86°) και έλαιο ισχυρού αρώματος. Αυτό αποτελεί την πρώτη ύλη για την παρασκευή του τελικού ποτού, με αραίωση, για την απόδοση προϊόντος τουλάχιστον 38°.

26.4. Αποστάγματα δημητριακών. (Ούισκυ. Τζιν)

Για την παραγωγή των λοιπών υψηλόβαθμων ποτών χρησιμοποιούνται σακχαρούχες ύλες προς ζύμωση, διαφορετικές από το σταφύλι. Η περιεκτικότητά τους σε αλκοόλη είναι συνήθως 38°-40°.

1.Το ούισκυ

Το ούισκυ (whisky) είναι ιδιαίτερο προϊόν της Σκωτίας, Ιρλανδίας και Αγγλίας και πρόσφατα των ΗΠΑ και είναι διαδεδομένο σε ολόκληρο τον κόσμο.



Σχήμα 26.1: Διάγραμμα παρασκευής του ούισκυ

Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται η βύνη δημητριακών (κριθάρι αλλά και η σίκαλη, η βρώμη και ο αραβόσιπος) με φρύξη υπεράνω τύρφης (ποάνθρακας) με ακόλουθη ζύμωση και στην συνέχεια απόσταξης και επαναπόσταξης. Ακολουθεί αποθήκευση σε ειδικά βαρέλια παλαίωσης τουλάχιστον για 1 έτος. Κατά την φρύξη μεταφέρονται από τον καπνό της φρύξης αρωματικές ύλες οι οποίες βελτιώνονται και εμπλουτίζονται από τα συστατικά του ξύλου των βαρελιών αποθήκευσης. Η ιδιαίτερη γεύση οφείλεται κυρίως σε ζυμέλαια της βύνης τα οποία δεν απομακρύνονται με τις αποστάξεις.

Η όλη διαδικασία παριστάνεται στο Σχήμα 26.1.

2. Το Τζιν

Το Τζιν είναι απόσταγμα δημητριακών με διαδικασία η οποία περιλαμβάνει την συναπόσταξη συστατικών κέδρου και άλλων αρωματικών υλών.

26.5. Αποστάγματα λοιπών υλών. (Ούζο. Τσίπουρο. Ρούμι)

1. Το ούζο απόσταξης

Είναι κατεξοχήν ελληνικό προϊόν και προέκυψε από την εκμετάλλευση των παραπροϊόντων της οινοποίησης.

Παρασκευάζεται από το αλκοολούχο υγρό που προκύπτει μετά από ζύμωση των στέμφυλων με πρώτη συναπόσταξή του με σπέρματα ανίσου ή /και μαράθου και μετά (ή όχι) με συνάποσταξή του ληφθέντος αποστάγματος με άλλα φυτά. Τα άλλα φυτά μπορεί να είναι κατά περίπτωση:

- καρδάμωμο (κακουλές)
- ζιγγίβερι (πιπερόριζα)
- άνθη του κινναμώμου (της κανέλλας)
- άνισο το αστεροειδές
- μοσχοκάρυα
- μαστίχη ρητίνη
- ρίζα του στρουθίου (τσουενίου)
- κρίθη (κριθάρι), κ.ά.

Η διαδικασία παρασκευής του ούζου δίνεται στο Σχήμα 26.2.



Σχήμα 26.2: Διάγραμμα παρασκευής του ούζου μονής και διπλής απόσταξης

Το γλυκάνισο ή το άνισο περιέχουν ανηθόλη η οποία είναι διαλυτή στην αλκοόλη και αδιάλυτη στο νερό. Στο ούζο των 40° (αλκοολικών βαθμών) η

ανηθόλη είναι ευδιάλυτη και το υγρό είναι διαυγές. Κατά την αραιώση όμως του ούζου με νερό η ανηθόλη γίνεται μερικώς αδιάλυτη και σχηματίζει μικροσκοπικά λευκά φυλλίδια τα οποία προκαλούν το λευκό θόλωμα του ούζου.

Η περιεκτικότητα της ανηθόλης στο ούζο δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0.15% για να είναι μέσα στα κατώτατα όρια της ασφαλούς κατανάλωσης.

2. Το τσίπουρο

Είναι ελληνικό προϊόν και παράγεται με απόσταξη του προϊόντος ζύμωσης των βοστρύχων, με ανάμιξή τους με στέμφυλα, που αναμένουν ως παρά προϊόντα της οινοποίησης. Τα τελευταία χρόνια λόγω μεγάλης παραγωγής σταφυλιών χρησιμοποιούνται οι ρώγες σταφυλιού, μαζί με τα γίγαρτα, για απόσταξη μετά από ζύμωση. Η απόσταξη γίνεται σε άμβυκες χάλκινους ή από λαμαρίνα τύπου Β ανθεκτική στις οξιδώσεις. Με ειδική ρύθμιση απομακρύνεται η παραγόμενη μεθυλική αλκοόλη που παράγεται από τους βόστρυχους (βλ. Σχήμα 25.1)

3. Το ρούμι

Παρασκευάζεται από το ακλολούχο προϊόν της ζύμωσης της μελάσσας σακχαροκαλάμου με απόσταξή του και ρύθμισης των αλκοολικών βαθμών σε 40°. Ιδιαίτερος τύπος είναι αυτός που παράγεται στην Τζαμάικα

26.6. Αλκοολούχα ποτά από ανάμιξη. (Ηδύποτα. Λικέρ. Τσέρυ. Ούζο)

1. Ηδύποτα (ηδύς, γλυκός).

Τα ηδύποτα, από την λέξη ηδύς (γλυκός), είναι τα ποτά τα οποία παρασκευάζονται με ανάμιξη αλκοόλης, νερού, σκαχάρων, αιθερίων ελαίων αρτυμάτων, αρωματικών και χρωστικών υλών κ.ά. είναι γνωστά ως **λικέρ** (liqueur) ή **τσέρυ** (cherry).

Ηδύποτα από οπούς οπωρών περιέχουν και οπούς διαφόρων καρπών π.χ. κερασιού (cherry).

Τα λοιπά ηδύποτα μπορεί να περιέχουν αντί σακχάρων, ζάχαρη ή αμυλοσιρόπιο ή αμυλοσάκχαρο.

Η περιεκτικότητα σε αλκοόλη είναι συνήθως 20°-40°.

2. Ούζο ανάμιξης (κοινό)

Προκύπτει από την ανάμιξη αλκοόλης και νερού με προσθήκη υπολογισμένης ποσότητας ανηθόλης, για λήψη προϊόντος 40°.

26.7. Η μπύρα

Η μπύρα (ο ζύθος) είναι το αλκοολούχο ποτό 3°-5° βαθμών, το οποίο λαμβάνεται από την ζύμωση εκχυλίσματος βύνης κριθαριού (κριθής) με προσθήκη λυκίσκου και ανάμιξης με νερό και κατά την κατανάλωσή του από πωματισμένες φιάλες περιέχει διαλελυμένο διοξείδιο του άνθρακα της ζύμωσης και μικρή ποσότητα σακχάρων λόγω ασθενούς μεταζυμώσεις.

Ο ζύθος είναι γνωστός από παλαιάτων εποχών, από την Ιωνία Μικράς Ασίας και την Αρχαία Αίγυπτο (1530 π.Χ.) και σήμερα έχει παγκόσμια

κατανάλωση. Στην Ελλάδα λειτουργούν σχετικά μικρές ζυθοποιίες με προϊόντα υψηλής ποιότητας.

Οι πρώτες ύλες της παρασκευής της μπύρας είναι:

- το κριθάρι (βύνη)
- το φυτό λυκίσκος
- το νερό

Η βύνη του κριθαριού αναπτύσσεται με βλάστηση του εμβρύου του σπέρματος κατά την οποία τα διαστατικά ένζυμα μετατρέπουν εν μέρει το άμυλο σε μαλτόζη και δεξιδρίνη.

Ο λυκίσκος περιέχει αιθέρια ελαία, που προσδίδουν άρωμα και πικρές ύλες που προσδίδουν χαρακτηριστική πικρή γεύση μεταξύ των οποίων και οι ταννίνες και οι ρητίνες οι οποίες έχουν και συντηρητική δράση.

Το νερό πρέπει να είναι πόσιμο μαλακό σκληρότητας 6d° και η ποιότητα του συμμετέχει στην ποιότητα της μπύρας.

26.7.1. Η σύσταση της μπύρας

Η μέση σύσταση της μπύρας είναι η ακόλουθη:

- (1) εχύλισμα δηλ. το σύνολο των διαλελυμένων μη πτιτικών ουσιών (50% ξεξτρίνες): στις ελαφριές μπύρες 3-4%, στις δυνατές 4.5-7% και στις πολύ δυνατές 7-10%.
- (2) Αλκοόλη: στις ελαφριές μπύρες 2.5-3%, στις δυνατές 3.5-4.5% και στις πολύ δυνατές 5%.
- (3) Διοξειδίο του άνθρακα: στις φιάλες 0.55% και στο ποτήρι 0.4-0.5%. είναι ο κύριος συντελεστής του σχηματισμού του αφρού.
- (4) Αζωνούχες ύλες (εκτός των πρωτεϊνών οι οποίες έχουν ήδη απόμακρυνθεί): 0.5-1% κυρίως προϊόντα διασπαστικών πρωτεϊνών
- (5) Ένζυμα: περιέχονται διάφορα διαστατικά ένζυμα των σακχάρων
- (6) Σάκχαρα: δεξτρίνες, μαλτόζη (0.5-1.5%), πεντοζάνες (0.1-0.4%)
- (7) Λοιπά συστατικά:ελάχιστες ποσότητες πηκτινών, γλυκερίνης, ρητινών, κομμένων.

26.8. Οι ασθένειες και ελαττώματα της μπύρας

Η κυριότερη ασθένεια είναι αυτή που προκαλείται από παρείσακτες επιβλαβείς ζύμες οι οποίες δημιουργούν βλέννες και τελικά την **βλευνώδη ή ιξωδη μπύρα**. Η ασθένεια αυτή καταπολεμάται επιτυχώς με ισχυρό αερισμό και ανακίνηση.

Τα ελαττώματα της μπύρας είναι συνήθως τα ακόλουθα:

- (1) Ελαττώματα γεύσης, με συνήθη τα ακόλουθα:
 - Γεύση άρτου λόγω παρουσίας μεγάλης ποσότητας αέρα στην φιάλη
 - Γεύση ζύμης είτε λόγω ανεπαρκούς διήθησης είτε λόγω ατελούς ωρίμανσης είτε λόγω αγρίων ζυμών
 - Γεύση μελάνης λόγω παρουσίας ενώσεων σιδήρου από την επαφή με χυτοσίδηρα μέρη των μηχανημάτων
 - Γεύση αηδής λόγω ελλείψης διοξειδίου του άνθρακα
- (2) Θόλωματα, με συνήθη τα ακόλουθα:

- Θολώματα ζυμών λόγω ελλειπούς παστερίωσης
- Θολώματα μικροοργανισμών γαλακτικής ζύμωσης λόγω μόλυνσεως
- Θολώματα λευκωμάτων ή παράγωγων διάσπασή των λόγω ατελούς ψύξης.

26.9. Η τεχνολογία της ζυθοποίησης

Η παρασκευή της μπίρας, η **ζυθοποίηση**, είναι πλέον πολύπλοκη από αυτήν της οινοποίησης και τα διάφορα στάδιά της απαιτούν λεπτομερή και επιμελή εφαρμογή για να αποδωθεί ικανοποιητικό προϊόν.

Η όλη διαδικασία παριστάνεται στα Σχήματα 26.3 και 26.4 και μπορεί να διακριθεί σε δύο βασικές φάσεις:

- την φάση της παραγωγής του ζυθογλεύκου από τις 3 πρώτες ύλες
- την φάση της παραγωγής του ζύθου από το ζυθογλεύκος.

Η όλη διαδικασία παριστάνεται στο Σχήμα 26.3.

26.9.1. Η παραγωγή του ζυθογλεύκου

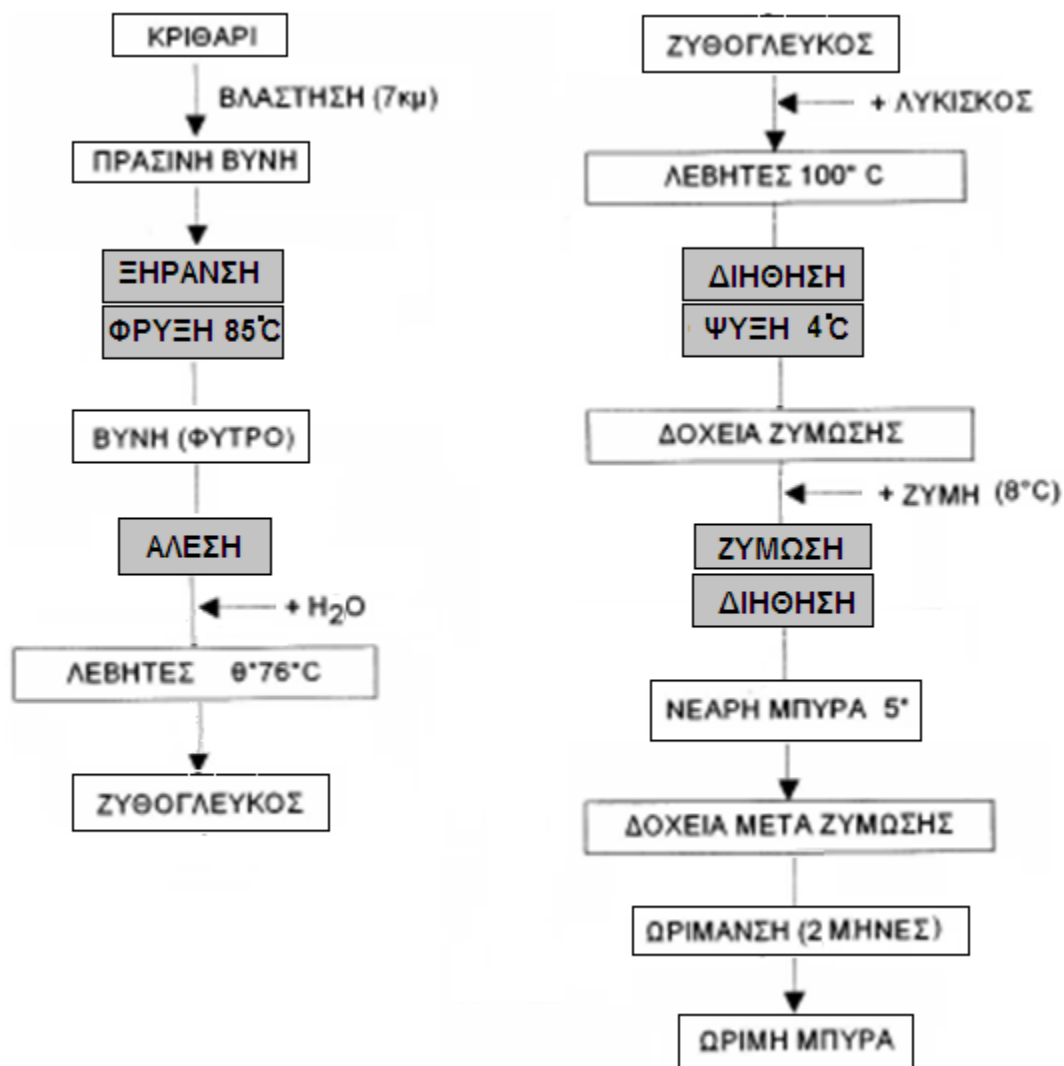
Η φάση αυτή περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

- (1) Παρασκευή της πράσινης βύνης με ενυδάτωση των κόκκων του κριθαριού και άφεση επί 6-8 ημέρες προς βλάστηση σε επίπεδες εγκαταστάσεις ύψους 30-50 cm.
- (2) Ξήρανση της πράσινης βύνης σε διάτρητα κόσκινα με διαβίβαση θερμού αέρα. Στο στάδιο αυτό η βύνη αποκικρίζεται.
- (3) Φρύξη της βύνης σιαδοχικά από 45^ο-50^οC σε 75^ο-85^οC σε ειδικούς κλιβάνους και ακολούθως ξηραίνεται και απαλάσσεται από τα φύτρα με μηχανές με ψύκτρες (βούρτσες)
- (4) Άλεση της βύνης με μύλους και μεταφορά της σε πρώτα λέβητες (απιοειδής)
- (5) Ανάμιξη της λεκτόκοκκης βύνης με θερμό νερό και μετά σταδιακή άνοδος της θερμοκρασίας στου 76^οC. Στο στάδιο αυτό παραλαμβάνεται το ζυθογλεύκος με διήθηση.

26.9.2. Η παραγωγή του ζύθου από το ζυθογλεύκος

Η φάση αυτή περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

- (6) Ανάμιξη του διηθημένου ζυθογλεύκου με τον λυκίσκο
- (7) Βρασμός του μίγματος σε δεύτερο λέβητα (απιοειδής) στους 100^οC επί 1.5 h. Στο στάδιο αυτό γίνονται οι διεργασίες:
 - διαλυτοποίηση των λευκωμάτων (35^ο-52^οC, 20 min)
 - επίτευξη της βέλτιστης σχέσης ζυμούμενων προς μη-ζυμούμενα σάκχαρα (65^ο-68^οC, ~20 min)
 - σακζαροποίηση του αμύλου (70^ο-72^οC, ~20 min)
 - μείωση του ιξώδους για καλύτερη διήθηση (76^οC, ~20 min)
 - ορόμβωση των λευκωμάτων (100^οC) και
 - εκχύλιση του λυκίσκου (100^οC, ~20 min)



Σχήμα 26.3: Διάγραμμα παρασκευής της μπύρας

- (8) Διήθηση του θερμού ζυθογλεύκου για απομάκρυνση των ιζημάτων που δημιουργήθηκαν στο προηγούμενο στάδιο και ταχεία ψύξη του καθαρού ζυθογλεύκου στους 4°C.
- (9) Μεταφορά του ζυθογλεύκου σε δοχείο ζύμωσης (κυλινδρικά), σε περιβάλλον 8°-10°C όπου προστίθεται καθαρή καλλιέργεια ζύμης (βυθοζύμης) όπου και εκπιτελείται η ζύμωση σε μια εβδομάδα περίπου.
- (10) Διήθηση του αλκοολούχου υγρού που προέκυψε από την ζύμωση, το οποίο αποτελεί την “νεαρή μπύρα”.
- (11) Μεταφορά της νεαρής μπύρας σε δεξαμενές μεταζύμωσης όπου παραμένει προς ωρίμανση για 2 περίπου μήνες όπου ολοκληρώνεται η ζύμωση και λαμβάνεται η τελική μπύρα.
- (12) Διήθηση, παστερίωση (ή όχι) και εμφιάλωση ή μεταφορά σε βαρέλια της μπύρας, έτοιμη για κατανάλωση.

Ιδιαίτερη σημασία έχει το στάδιο της ωρίμανση γιατί οι μπύρες που δεν έχουν ωριμάσει τουλάχιστον για 2 μήνες παρουσιάζουν υπογλυκίζουσα γεύση, λόγω της περιεχομένης ελαχίστης γλυκερίνης, χωρίς όμως να είναι αλλοιωμένες.

26.10. Ερωτήσεις του 26ου Κεφαλαίου

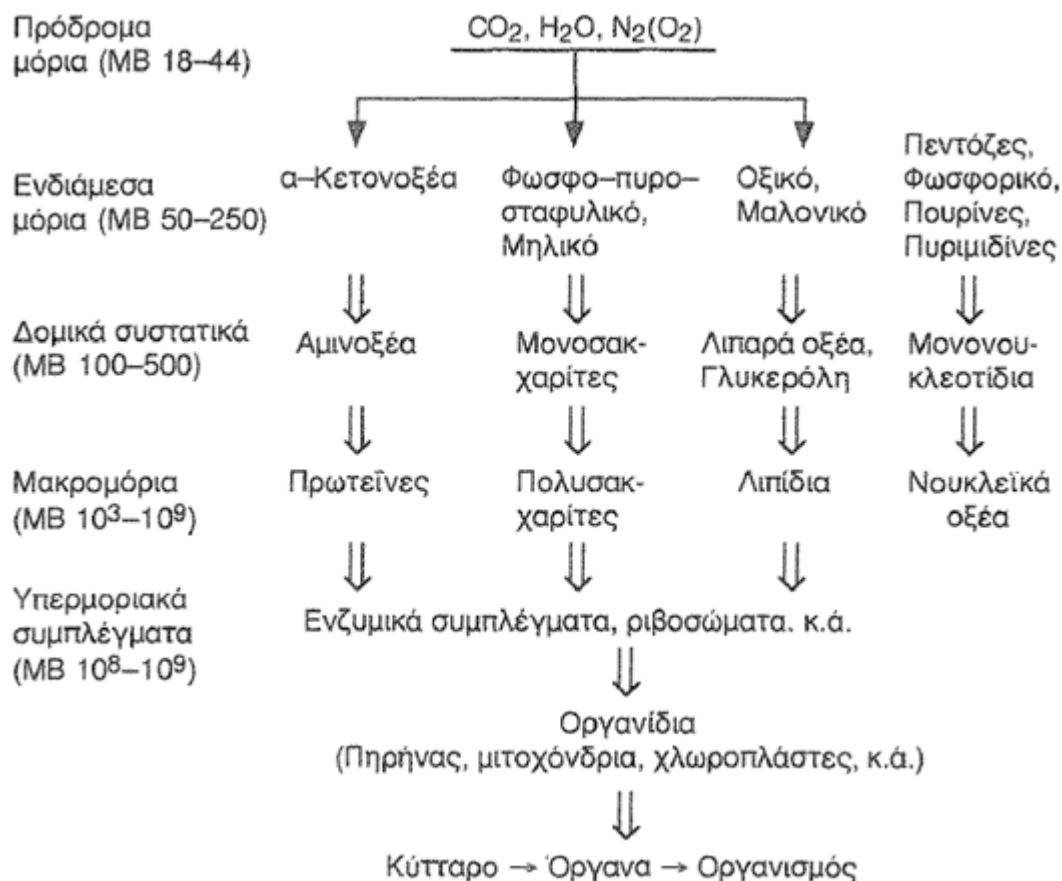
1. Να περιγραφεί η μέθοδος παρασκευής του κονιάκ.
2. Να σχεδιαστεί το διάγραμμα παρασκευής του ουίσκι.
3. Να αναφερθούν και να περιγραφούν οι πρώτες ύλες της παρασκευής του ουίσκι στα ελληνικά και στα αγγλικά.
4. Να δωθούν οι ορισμοί (1) κονιάκ, (2) ουίσκι, (3) ηδύποτο λικέρ, (4) μπύρα.
5. Να σχεδιαστεί το διάγραμμα παρασκευής του ούζου απόσταξης.
6. Να αναφερθούν οι διαφορές μεταξύ του κοινού ούζου και του ούζου απόσταξης.
7. Να αναφερθούν οι πρώτες ύλες της παρασκευής της μπύρας στα ελληνικά και αγγλικά.
8. Να σχεδιαστεί το διάγραμμα παρασκευής του ζυθογλεύκους.
9. Να . σχεδιαστεί το διάγραμμα παρασκευής της μπύρας από το ζυθογλεύκος.
10. Να αναφερθούν οι ιδιότητες του λυκίσκου για την παρασκευή της μπύρας.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

ΑΡΧΕΣ ΤΟΥ ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΥ

Π.1. Βιομόρια και βιοπολυμερή

Τα σώματα όλων των ζώντων οργανισμών έχουν ως δομική μονάδα το κύτταρο το οποίο συνίσταται από διάφορα μέρη και οργανίδια όπως π.χ. η κυτταρική μεμβράνη, το κυτταρόπλασμα, τα μιτοχόνδρια κ.ά. Τα διάφορα μέρη του κυττάρου και τα οργανίδια του συνθέτονται από υπερμοριακά συμπλέγματα τα οποία σχηματίζονται από την σύνθεση διαφόρων μεγαλομορίων και μακρομορίων όπως είναι οι πρωτεΐνες, οι πολυσακχαρίτες, τα λιπίδια κ.ά. Τα μακρομόρια έχουν ως δομικό συστατικά διάφορα επί μέρους μικρά σχετικά μόρια όπως είναι τα αμινοξέα, τα μονοσάκχαρα και τα λιπαρά οξέα, τα οποία χαρακτηρίζονται ως **βιομόρια**.



Σχήμα Π.1: Ανοικοδόμηση των συστατικών μερών του οργανισμού.

Τα δομικά συστατικά παραλαμβάνονται κυρίως από την τροφή άλλα σχηματίζονται και από άλλα ενδιάμεσα μόρια όπως είναι τα α-κετονοξέα, το οξικό

οξύ κ.ά. που σχηματίζονται στον οργανισμό με διάφορες βιοχημικές αντιδράσεις με την βοήθεια διαφόρων πρόδρομων μικρών μορίων που παραλαμβάνει ο οργανισμός από το περιβάλλον όπως είναι το νερό, το διοξείδιο του άνθρακα και το άζωτο. Στην τελευταία κατηγορία μπορεί να υπαχθεί και το οξυγόνο το οποίο διαμέσου της αναπνοής συμμετέχει στις καύσεις στον οργανισμό.

Τα νουκλεϊκά οξέα βρίσκονται είτε στον πυρήνα του κυττάρου ως DNA είτε στα ριβοσωμάτια ως RNA και έχουν ως δομική μονάδα τα μονονουκλεοτίδια τα οποία με την σειρά τους έχουν ως ενδιάμεσα μόρια το φωσφορικό οξύ, μια πεντόζη και μια πουρίνη ή μια πυριμιδίνη.

Οι πρωτεΐνες, οι πολυσαχαρίτες και τα νουκλεϊκά οξέα χαρακτηρίζονται ως **βιοπολυμερή** επειδή τα μεγαλομόριά τους συνίστανται από πολλές δομικές μονάδες συνδεδεμένες σε σειρά μεταξύ τους όπως οι κρίκοι μιας αλυσίδας.

Στο Σχήμα Π.1. φαίνεται η ανοικοδόμηση των διαφόρων συστατικών μερών ενός οργανισμού όπου από τα κύτταρα συνίστανται οι διάφοροι ιστοί οι οποίοι με την σειρά τους συγκροτούν τα διάφορα όργανα τα οποία ως σύνολο συγκροτούν τον οργανισμό

Π.2. Τροφή και θρεπτικές ύλες

Όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί για να διατηρηθούν στην ζωή και για αναπτυχθούν χρειάζονται τροφή γι' αυτό και ένα μεγάλο μέρος από τις δραστηριότητές τους διατίθενται στην αναζήτηση και στην πρόσληψη της τροφής. Με την τροφή οι οργανισμοί ικανοποιούν δύο βασικές ανάγκες τους, πρώτον προμηθεύονται τις χημικές ουσίες που είναι απαραίτητες για τον σχηματισμό των δομικών τους μορίων, των βιοπολυμερών τους και των άλλων μεγαλύτερων μοριακών σχηματισμών τους και δεύτερον αντλούν την ενέργεια που είναι απαραίτητη για την επιτέλεση των διαφόρων κυτταρικών και οργανικών λειτουργιών τους.

Οι χημικές ουσίες της τροφής που είναι απαραίτητες για τον άνθρωπο είναι πάνω από 40 και ομαδοποιούνται σε 6 τάξεις οι οποίες αποτελούν τις **θρεπτικές ύλες** (nutrients) :

- (1) Τους υδατάνθρακες ή σάκχαρα
- (2) Τις πρωτεΐνες
- (3) Τα λιποειδή ή λιπίδια
- (4) Τα ανόργανα συστατικά
- (5) Τις βιταμίνες
- (6) Το νερό

Ως 7η θρεπτική ύλη μπορεί να θεωρηθεί το οξυγόνο το οποίο παραλαμβάνεται από τους πνεύμονες και όχι από το στόμα όπως οι άλλες θρεπτικές ύλες.

Ως **τρόφιμο** χαρακτηρίζεται κάθε φυσικό ή τεχνητό μίγμα που περιέχει περισσότερες από μία θρεπτικές ύλες. Π.χ. το βούτυρο περιέχει λιπίδια και μερικές βιταμίνες.

Ως **τροφή** χαρακτηρίζεται ο συνδυασμός διαφόρων τροφίμων σε κατάλληλες ποσότητες οι οποίες όταν παρέχουν στον οργανισμό όλες τις αναγκαίες θρεπτικές ύλες, ποσοτικά και ποιοτικά, χαρακτηρίζονται ως πλήρης τροφή. Π.χ. Μια φέτα ψωμί με βούτυρο και μαρμελάδα είναι μια τροφή που περιέχει όλες σχεδόν τις θρεπτικές ύλες αλλά δεν ευνή πλήρης τροφή γιατί δεν καλύπτει όλες τις ανάγκες του οργανισμού για όλες τις θρεπτικές ύλες. Πλήρης τροφή ως γνωστόν είναι το μητρικό γάλα αλλά μόνο για την περίοδο της βρεφικής ηλικίας. Ο άνθρωπος λοιπόν χρειάζεται καθημερινά μια ποικιλία τροφής σε ποιότητα και ποσότητα.

Από τις έξι θρεπτικές ύλες οι υδατάνθρακες, τα λιπίδια και οι πρωτεΐνες θεωρούνται ως οι κύριες θρεπτικές ύλες γιατί αυτές είναι που χρησιμοποιούνται κυρίως από τον οργανισμό για τον σχηματισμό των δομικών μονάδων του και γιατί είναι αυτές που συνεισφέρουν κυρίως ενεργειακά στον οργανισμό κατά την διάσπασή τους μέσα σ' αυτόν.

Η ενεργειακή απόδοση των θρεπτικών υλών στον οργανισμό συνιστά την **ενεργειακή αξία** και μετράται σε χιλιοθερμίδες (Kilocalories, **Kcal** ή σε κιλοτζάουλ (Kilojoule, KJ) με σχέση μεταξύ τους:

$$1 \text{ Kcal} = 4.184 \text{ KJ} = 4184 \text{ J}$$

Η ενεργειακή αξία των τριών κυρίων θρεπτικών υλών στον οργανισμό λαμβάνεται κατά προσέγγιση ως εξής:

- Για τους υδατάνθρακες = 4 Kcal/g
- Για τα λιπίδια = 9 Kcal/g
- Για τις πρωτεΐνες = 4 Kcal/g

Από τις τιμές αυτές και από την ποσότητα κάθε θρεπτικής ύλης που καταναλώνεται μπορεί να υπολογιστεί η συνολική ενέργεια που προσλαμβάνεται από ένα τρόφιμο.

Π.3. Βασικός και ενδιάμεσος μεταβολισμός

Όλοι οι ζωικοί οργανισμοί προσλαμβάνουν την ενέργεια που χρειάζονται από την διάσπαση των τροφών ενώ οι φυτικοί οργανισμοί χρησιμοποιούν για τον σκοπό αυτό την ηλιακή ενέργεια.

Οι χημικές και ενεργειακές διαδικασίες που γίνονται στον οργανισμό, με λήψη της τροφής, για την διατήρησή του στην ζωή και για την ανάπτυξή του χαρακτηρίζονται ως **μεταβολισμός** του οργανισμού, ο οποίος διακρίνεται σε βασικό μεταβολισμό και σε ενδιάμεσο μεταβολισμό.

Με τον βασικό μεταβολισμό προσδιορίζεται η συνολική ενέργεια που καταναλώνει ο οργανισμός όταν βρίσκεται σε μια “βασική κατάσταση” και παρέχεται από τον **ρυθμό του βασικού μεταβολισμού** (basic metabolic rate, **BMR**) ο οποίος μετριέται σε Kcal ανά 24ωρο, με τις ακόλουθες εμπειρικές σχέσεις:

$$\text{BMR ανδρών (Kcal/24h)} = 1 \text{ Kcal/Kg} \times \text{Kg σώματος} \times 24 \text{ h}$$

$$\text{BMR γυναικών (Kcal/24h)} = 0.9 \text{ Kcal/Kg} \times \text{Kg σώματος} \times 24 \text{ h}$$

Η “βασική κατάσταση” του οργανισμού για την μέτρηση του BMR θεωρείται η κατάσταση κατά την οποία:

- Έχει συμπληρωθεί η λειτουργία της πέψης και της απορρόφησης και δεν πάρει έλλειψη θρεπτικών υλών.
- Για τον λόγο αυτό η μέτρηση του BMR γίνεται 12-18 ώρες μετά την τελευταία λήψη τροφής.
- Η μέτρηση γίνεται το πρωί σε θερμοκρασία δωματίου (18°C).
- Το άτομο είναι ξαπλωμένο ξύπνιο και ήρεμο χωρίς πνευματική εργασία.

Οι λειτουργίες του οργανισμού που συμμετέχουν κατά την μέτρηση του BMR είναι:

- (1) Η λειτουργία της καρδιάς
- (2) Η λειτουργία του νευροφυτικού συστήματος
- (3) Η διατήρηση της θερμοκρασίας του σώματος
- (4) Η διατήρηση του μυϊκού τόνου
- (5) Η βιοσύνθεση των δομικών υλικών

Η μέτρηση του BMR γίνεται με διάφορες εργαστηριακές μεθόδους με την πλέον γνωστή την μέτρηση του μοριακού λόγου του εμπνεόμενου διοξειδίου του άνθρακα προς το εισπνεόμενο οξυγόνο. Ο λόγος αυτός αποτελεί το **αναπνευστικό πηλίκο** (respiratory quotient, RQ).

Με τον ενδιάμεσο μεταβολισμό περιγράφονται όλες οι βιοχημικές αντιδράσεις στον οργανισμό οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα είτε την διάσπαση των επί μέρους συστατικών των τροφών σε απλούστερα μόρια, οπότε χαρακτηρίζεται ως καταβολισμός, είτε την σύνθεση δομικών και μεγαλύτερων μορίων από απλούστερα μόρια, οπότε χαρακτηρίζεται ως αναβολισμός.

Ο ενδιάμεσος μεταβολισμός περιγράφεται στις επόμενες παραγράφους με τις κυριότερες χημικές ενώσεις και τις κυριότερες αντιδράσεις που συμμετέχουν σ' αυτόν.

Π.4. Τα στάδια του ενδιάμεσου μεταβολισμού

Οι αντιδράσεις που γίνονται στον οργανισμό κατά την διάρκεια του ενδιάμεσου μεταβολισμού μπορούν να διακριθούν σε τρία στάδια, όπως φαίνεται στο Σχήμα Π.2, όπου δίνονται συνοπτικά οι μεταβολικές πορείες των τριών κύριων θρεπτικών τάξεων, δηλ. των λιπαρών, των σακχάρων και των πρωτεϊνών.

Τα χαρακτηριστικά των τριών σταδίων είναι συνοπτικά τα ακόλουθα:

Π.4.1. Το Στάδιο I του μεταβολισμού

Κατά το **Στάδιο I**, κατά τον καταβολισμό, οι μεγαλομοριακές ενώσεις των λιποειδών, των πολυσακχαριτών και των πρωτεϊνών οι οποίες είτε παραλήφθηκαν με την τροφή είτε κινητοποιήθηκαν από τις αποθηκευτικές δεξαμενές του οργανισμού, διασπώνται στις αντίστοιχες τους μονομερείς ενώσεις δηλ. τα γλυκερίδια των λιπαρών προς λιπαρά οξέα και γλυκερόλη, οι πολυσακχαρίτες προς απλά σάκχαρα και οι πρωτεΐνες προς αμινοξέα. Κατά τον αναβολισμό γίνεται η αντίστροφη ακριβώς πορεία όπου οι μεγαλομοριακές ενώσεις που

συντίθενται αποταμιεύονται στον οργανισμό σε αντίστοιχες αποταμιευτικές δεξαμενές.

Τα κύρια κοινά χαρακτηριστικά του Σταδίου I είναι τα ακόλουθα:

- (1) Οι ενζυμικές αντιδράσεις δεν είναι αμφίδρομες.
- (2) Δεν συμπεριλαμβάνονται οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.
- (3) Κατά τον καταβολισμό η ενέργεια που εκλύεται δεν δεσμεύεται στο ADP προς σχηματισμό ATP.
- (4) Κατά τον αναβολισμό η απαιτούμενη ενέργεια προσφέρεται από το ATP το οποίο μετατρέπεται σε AMP.

Π.4.2. Το Στάδιο II του μεταβολισμού

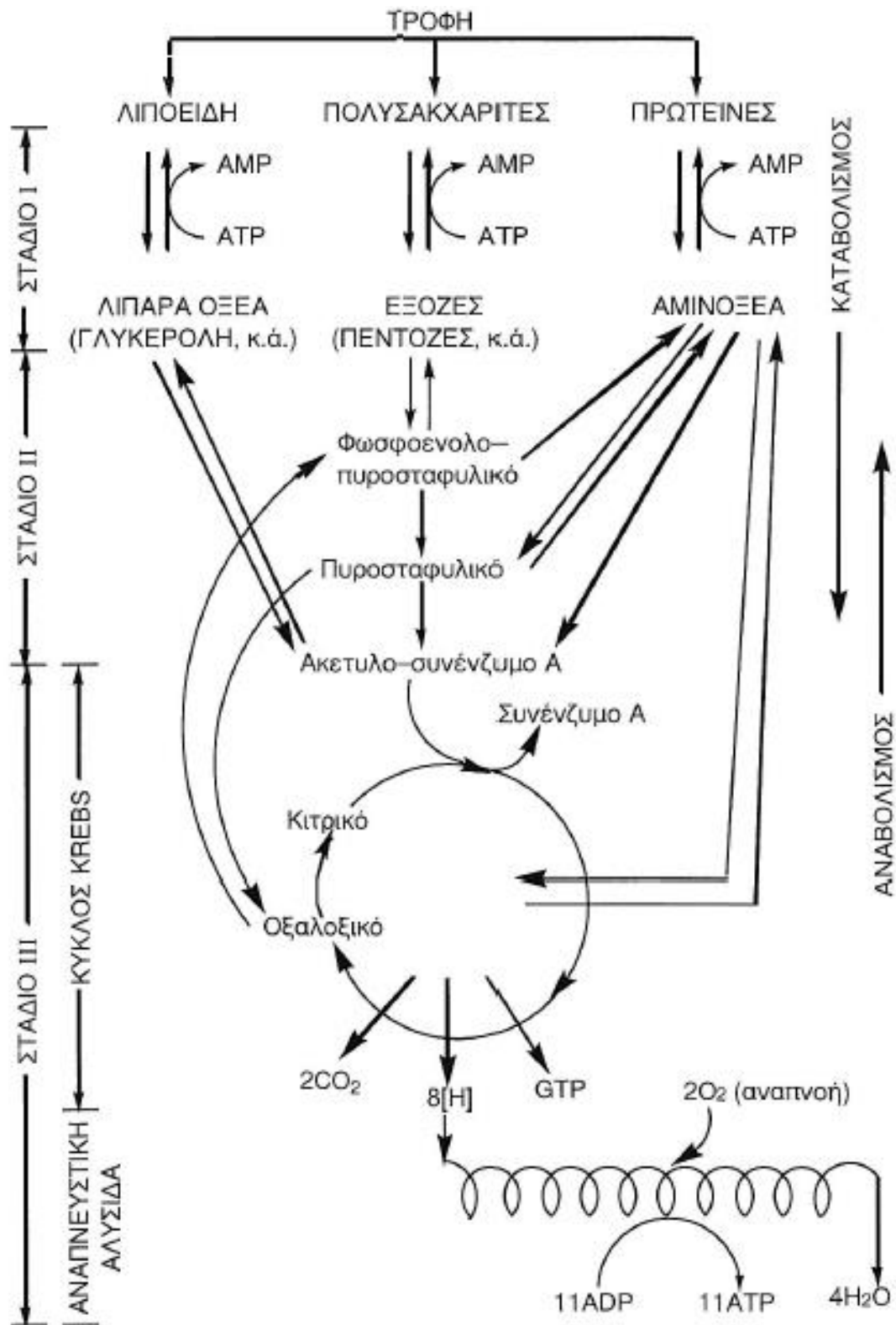
Κατά το **Στάδιο II**, κατά τον καταβολισμό, τα μονομερή που προέκυψαν από το πρώτο στάδιο διασπώνται περαιτέρω προς ενώσεις με 2 ή με 3 άτομα C ενώ κατά τον αναβολισμό από τις ενώσεις των 2 ή 3 ατόμων C συντίθενται και πάλι τα μονομερή. Κατά το στάδιο αυτό η κάθε τάξη θρεπτικών υλών ακολουθεί διαφορετική επί μέρους πορεία. Τα λιπαρά οξέα διασπώνται τελικά προς “ενεργό οξικό οξύ” δηλ. σε ακετυλο-ρίζα δεσμευμένη ως ακετυλο-συνένζυμο A, από όπου και ανασυντίθενται. Οι εξόζες διαμέσου των ενώσεων κλειδιών φωσφοενολο-πυροσταφυλικού και πυροσταφυλικού καταλήγουν κατά τον καταβολισμό σε ακετυλο-συνένζυμο A ενώ κατά τον αναβολισμό ανασυντίθενται από το φωσφοενολο-πυροσταφυλικό διαμέσου του οξαλοξικού του κύκλου Krebs. Τα αμινοξέα κατά τον καταβολισμό αποικοδομούνται άλλα προς πυροσταφυλικό, άλλα προς ακετυλο-συνένζυμο A και άλλα απ' ευθείας προς ορισμένα οξέα του κύκλου Krebs ενώ κατά τον αναβολισμό τα μη-απαραίτητα αμινοξέα συντίθενται άλλα από το οξαλοξικό (απ' ευθείας) και άλλα από ακετολουταρικό του κύκλου Krebs.

Τα κύρια κοινά χαρακτηριστικά του Σταδίου II είναι τα ακόλουθα:

- (1) Οι ενζυμικές αντιδράσεις είναι συνήθως αμφίδρομες.
- (2) Συμπεριλαμβάνονται και οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Στον μεταβολισμό των λιπαρών συμμετέχει το σύστημα των NADP^+ και NADPH ενώ στον μεταβολισμό των μονοσακχάρων και των αμινοξέων τα συστήματα των NAD^+ και NADH καθώς και των FAD και FADH_2 .
- (3) Κατά τον καταβολισμό η ενέργεια που εκλύεται δεσμεύεται στο ADP προς σχηματισμό ATP.
- (4) Κατά τον αναβολισμό η απαιτούμενη ενέργεια προσφέρεται από το ATP το οποίο μετατρέπεται σε ADP.

Π.4.3. Το Στάδιο III του μεταβολισμού

Κατά το **Στάδιο III** ή στάδιο της βιολογικής οξειδωσης, το οποίο είναι κοινό και για τις τρεις κύριες τάξεις των θρεπτικών υλών “καίγονται” τα μικρά μόρια των 2 ή 3 ατόμων C στον κύκλο του κιτρικού οξέος, ή κύκλο **Krebs**, προς διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο.



Σχήμα Π.2: Σύνδεση των τριών σταδίων των μεταβολικών πορειών των τριών κυρίων θρεπτικών υλών στον οργανισμό

Το υδρογόνο που προέκυψε δεσμευμένο στα NADH και FADH₂ περνάει στην αναπνευστική αλυσίδα όπου με το οξυγόνο της αναπνοής σχηματίζει νερό.

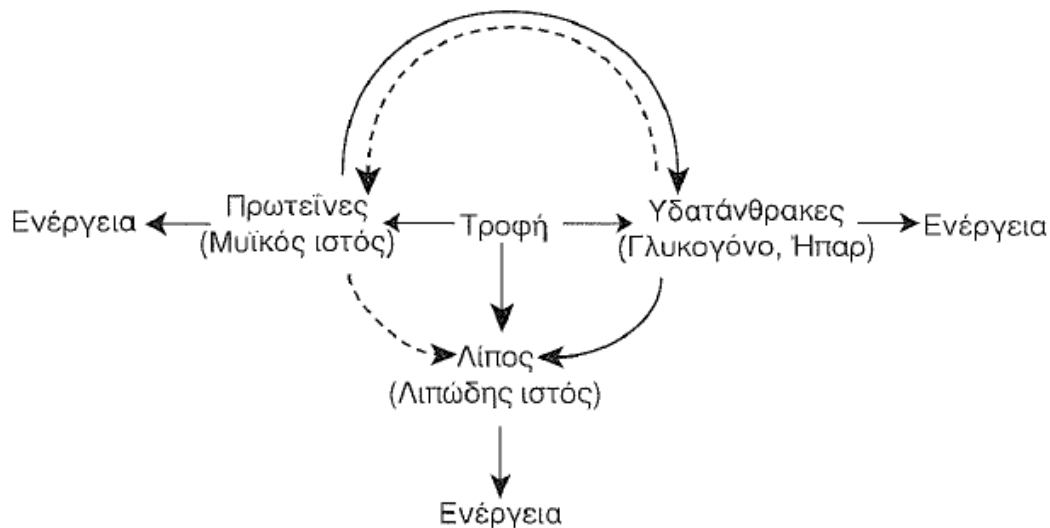
Τα κύρια κοινά χαρακτηριστικά του **Σταδίου III** είναι τα ακόλουθα:

- (1) Οι ενζυμικές αντιδράσεις της πλήρους καύσης είναι μη αμφίδρομες στο μεγαλύτερο ποσοστό.
- (2) Οι περισσότερες αντιδράσεις είναι οξειδοαναγωγικές. Κατά τον κύκλο Krebs παράγονται τρία ($\text{NADH}+\text{H}^+$) και ένα FADH_2 τα οποία μεταφέρουν οκτώ άτομα υδρογόνου στην αναπνευστική αλυσίδα.
- (3) Από τον κύκλο Krebs παράγεται ένα GTP που ισοδυναμεί ενεργειακά με ένα ATP και από την αναπνευστική αλυσίδα παράγονται ένδεκα ATP από τα οποία 9 από την αφ υδρογόνωση (οξειδωση) των τριών ($\text{NADH}+\text{H}^+$) (ένα NADH αποδίδει τρία ATP) και τα 2 από την αφυδρογόνωση (οξειδωση) του ενός FADH_2 (ένα FADH_2 αποδίδει δυο ATP). Τα ένδεκα ATP και το ένα GTP είναι το ενεργειακό κέρδος του οργανισμού από το Στάδιο II
- (4) Η καύση (καταβολισμός) αποδίδει CO_2 το οποίο εκφεύγει με την αναπνοή.

Ο μεταβολισμός των μονομερών στο Στάδιο II αποδίδει το ένα τρίτο της ελεύθερης ενέργειάς των ενώ στο Στάδιο III αποδίδονται τα υπόλοιπα δυο τρίτα της ελεύθερης ενέργειάς των στον οργανισμό.

Π.5. Σύνδεση και αποθήκευση των θρεπτικών υλών

Η αλληλομετατροπή των τριών βασικών θρεπτικών τάξεων μεταξύ τους δεν είναι ανεξέλεγκτη αλλά ακολουθεί ορισμένες καθορισμένες μεταβολικές πορείες, όπως φαίνεται στο Σχήμα Π.3.



Σχήμα Π.3: Αποθήκευση και μεταβολική σύνδεση των τριών κυρίων θρεπτικών τάξεων

Τα **λιπαρά** της τροφής, κυρίως τα τριγλυκερίδια, διασπώνται στον οργανισμό σε γλυκερόλη και λιπαρά οξέα τα οποία “καίγονται” στον κύκλο Krebs και δίνουν ενέργεια χωρίς να έχουν την δυνατότητα κύριας μεταβολικής μετατροπής τους σε πρωτεΐνες ή σε σάκχαρα.

Οι **υδατάνθρακες** της τροφής διασπώνται στον οργανισμό σε μονοσακχαρίτες κυρίως γλυκόζη, η οποία χρησιμοποιείται για τις ενεργειακές ανάγκες του οργανισμού και η περίσσεια της μπορεί να μετατραπεί σε λιπαρά οξέα, τα οποία μετατρέπονται σε λίπος και σε ορισμένα αμινοξέα, τα οποία μπορούν να αποθηκευθούν ως πρωτεΐνες.

Οι **πρωτεΐνες** της τροφής διασπώνται στον οργανισμό σε αμινοξέα, ορισμένα από τα οποία μπορούν να μετατραπούν σε σάκχαρα, οπότε ονομάζονται γλυκογονικά αμινοξέα ενώ άλλα σε λιπαρά οξέα δηλ. σε λίπος ή σε κετονικά σώματα οπότε ονομάζονται κετογονικά αμινοξέα.

Επειδή η πρόσληψη της τροφής δεν γίνεται πάντοτε σε καθορισμένα και σταθερά διαστήματα αλλά και οι θρεπτικές ύλες που περιέχονται σ' αυτήν μπορεί να μην είναι πάντοτε στις απαραίτητες ποσότητες που απαιτούνται, ο οργανισμός διαθέτει αποθηκευτικές "δεξαμενές" για τις τρεις βασικές θρεπτικές ύλες, στις οποίες είτε αποθηκεύει το εκάστοτε περίσσειμα είτε αντλεί από αυτές τις ποσότητες που χρειάζεται σε περιπτώσεις ανάγκης.

Η αποθήκευση των θρεπτικών υλών γίνεται για τα λιπαρά στον λιπώδη ιστό που βρίσκεται κυρίως στους γλουτούς και στην κοιλιακή χώρα, για τις πρωτεΐνες στον μυϊκό ιστό που καλύπτει όλο το σώμα και για τα σάκχαρα υπό την μορφή του γλυκογόνου στο ήπαρ. Οι "δεξαμενές" αυτές είναι για μεν τον λιπώδη ιστό και για τις πρωτεΐνες θεωρητικά πολύ μεγάλης χωρητικότητας και μπορεί η άντληση από αυτές να γίνεται για πολλές συνεχόμενες ημέρες αλλά για το γλυκογόνο η δυνατότητα αποθήκευσης είναι μόνο για λίγες ώρες. Η "ιδιομορφία" αυτή έχει σαν αποτέλεσμα ότι εάν έστω και για μια ημέρα ο οργανισμός δεν προσλάβει σάκχαρα με την τροφή τότε πρέπει, για να διατηρήσει τα επίπεδα της γλυκόζης στο αίμα σταθερά, να κινητοποιήσει την δεξαμενή των πρωτεϊνών και να μετατρέψει μέσω του μεταβολισμού διάφορα αμινοξέα στην απαραίτητη γλυκόζη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μη επιθυμητή γενικά μείωση του μυϊκού ιστού του οργανισμού. Αυτό βέβαια δεν θα γινόταν εάν ο οργανισμός είχε την δυνατότητα της μετατροπής του λίπους σε γλυκόζη, οπότε σε περιπτώσεις έλλειψης σακχάρων θα "καιγόταν" το λίπος και όχι οι πρωτεΐνες.

Π.6. Ρυθμίσεις του ενδιάμεσου μεταβολισμού

Μέσα σε ένα οργανισμό γίνονται συνέχεια χιλιάδες βιοχημικές αντιδράσεις και καταναλώνονται ή παράγονται χιλιάδες χημικές ουσίες. Τον μεγάλο αυτό αριθμό των βιοχημικών αντιδράσεων και λειτουργιών ο οργανισμός τον ελέγχει με λίγες σχετικά χημικές ενώσεις που ανήκουν κυρίως στις κατηγορίες των **ενζύμων**, των **συνενζύμων** και των **ορμονών**. Τις ουσίες αυτές τις συνθέτει ο οργανισμός μέσα στα διάφορα όργανά του χρησιμοποιώντας ως πρώτες ύλες μικρότερα μόρια. Μερικές από αυτές τις πρώτες ύλες για τη σύνθεση των συνενζύμων ο οργανισμός δεν μπορεί να τις συνθέσει από μόνος του γι' αυτό και τις παραλαμβάνει έτοιμες από την τροφή. Οι απαραίτητες αυτές πρώτες ύλες για τη σύνθεση των περισσότερων συνενζύμων είναι οι βιταμίνες. Με τον τρόπο αυτό

ελέγχεται αποτελεσματικά η ποιότητα και η ποσότητα των παραγομένων προϊόντων.

Ο έλεγχος αυτός είναι απαραίτητος γιατί ενώ η πρόσληψη της τροφής δεν γίνεται σε συγκεκριμένα συνεχόμενα τακτά διαστήματα ο οργανισμός έχει ανάγκη μιας συνεχούς και ελεγχόμενης προσφοράς ενέργειας.

Η ρύθμιση αυτή του μεταβολισμού γίνεται κυρίως με τους παρακάτω τρόπους:

1) Ρύθμιση της ποσότητας των ενζύμων

Τα επίπεδα των ενζύμων στον οργανισμό, που εκκρίνονται από καθορισμένα όργανα, καθορίζεται από την δράση διαφόρων συγκεκριμένων ορμονών που χρησιμοποιεί ο οργανισμός για τον σκοπό αυτό

2) Ρύθμιση της δραστικότητας των ενζύμων

Η ενεργοποίηση ή η απενεργοποίηση ενός ενζύμου γίνεται κυρίως με την ομοιοπολική τροποποίηση ή με την αλλοστερική επίδραση.

- Η **ομοιοπολική τροποποίηση** συνίσταται στην δέσμευση ενός κέντρου του ενζύμου γεγονός το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την αναστολή της δράσης του. Η δέσμευση αυτή γίνεται συνήθως με μια αντίδραση φωσφορυλίωσης ενός αμινοξέος του ενζύμου.
- Η **αλλοστερική επίδραση** συνίσταται στην δέσμευση ή στην αποδέσμευση μιας χημικής ένωσης (μεταβολίτη) σε μια θέση του ενζύμου, η οποία δεν συμπίπτει με το ενεργό κέντρο του, με αποτέλεσμα την απενεργοποίηση ή την ενεργοποίησή του.

3) Η διαμερισματοποίηση των βιοχημικών αντιδράσεων.

Τα διάφορα είδη των βιοχημικών αντιδράσεων γίνονται σε διαφορετικά μέρη (διαμερίσματα) του κυττάρου και έτσι ελέγχεται ο ρυθμός τους. Π.χ. η γλυκόλυση, δηλ. η διάσπαση των σακχάρων σε απλούστερα μόρια, γίνεται στο κυτταρόπλασμα ενώ οι αντιδράσεις του κύκλου Krebs στα μιτοχόνδρια, κλπ.

4) Οι εξειδικεύσεις των οργάνων

Στους ανώτερους ευκαρυωτικούς οργανισμούς οι διάφορες μεταβολικές πορείες εκτελούνται σε διαφορετικά όργανα του οργανισμού η κάθε μία με αποτέλεσμα από την κατανομή αυτή να προκύπτει πληρέστερος έλεγχος των απαιτήσεων και των λειτουργιών κάθε οργάνου. Οι κυριότερες εξειδικεύσεις είναι οι ακόλουθες:

- Η πέψη των θρεπτικών υλών γίνεται στο στομάχι
- Η απορρόφηση των θρεπτικών υλών γίνεται στο έντερο
- Η απέκκριση των ουσιών γίνεται από τα νεφρά
- Η ανταλλαγή O_2 και CO_2 γίνεται στους πνεύμονες
- Η έκκριση μεταβολικών ουσιών γίνεται από το ήπαρ το οποίο είναι και το κεντρικό όργανο του μεταβολισμού
- Η μεταφορά ουσιών και O_2 γίνεται από το **αίμα**
- Η μετατροπή χημικής ενέργειας με μηχανική κίνηση γίνεται στους μύες
- Η στήριξη των οργάνων και του οργανισμού γίνεται από τον συνδετικό ιστό και από τα οστά.

- Η μεταβίβαση ηλεκτρο-νευρικών ερεθισμάτων-εντολών γίνεται από τους **νευρικούς ιστούς**.
- Η παραγωγή ορμονών γίνεται από τους **ενδοκρινείς αδένες** (πχ επινεφρίδια, γεννητικοί αδένες, κ.ά.).
- Η ορμόνη ινσουλίνη που ρυθμίζει τα επίπεδα της γλυκόζης στο αίμα εκκρίνεται από το πάγκρεας.
- Η αποθήκευση των θρεπτικών υλών γίνεται για τα σάκχαρα στο ήπαρ για το λίπος στον λιπώδη ιστό και για τις πρωτεΐνες στον μυϊκό ιστό.

Π.7. Ρυθμίσεις των βιοχημικών αντιδράσεων

Μέσα στον οργανισμό έχουν απλοποιηθεί ή ρυθμιστεί με θαυμαστό τρόπο η πληθώρα των βιοχημικών αντιδράσεων. Μερικές από τις βασικές απλοποιήσεις και ρυθμίσεις είναι οι ακόλουθες:

1) Η ενέργεια που παράγεται από την διάσπαση των τροφών (καταβολισμός) αποθηκεύεται σε λίγα συγκεκριμένα μόρια, σπουδαιότερο των οποίων είναι το συνένζυμο ATP. Για την σύνθεση νέων μορίων (αναβολισμός) ο οργανισμός αντλεί ενέργεια, όπου απαιτείται, κυρίως από το ίδιο συνένζυμο ATP. Έτσι ο οργανισμός αποθηκεύει και αντλεί ενέργεια από ένα κυρίως μόριο, το ATP, το οποίο λειτουργεί ως μόριο ανταλλαγής ενέργειας μεταξύ των βιοχημικών αντιδράσεων γι' αυτό και το ATP καλείται και "**ενεργειακό νόμισμα**" του κυττάρου. Με τον τρόπο αυτό απλοποιούνται και διευκολύνονται οι ενεργειακές ανταλλαγές κατά τις βιοχημικές αντιδράσεις.

2) Οι αντιδράσεις της αποσύνθεσης (καταβολισμός) και της βιοσύνθεσης (αναβολισμός) δεν γίνονται τελείως ανεξάρτητα η μια από την άλλη, αλλά συνδέονται με ορισμένες ενώσεις "κλειδιά" του μεταβολισμού οι σπουδαιότερες από τις οποίες είναι :

- το **φωσφο-ενολο-πυροσταφυλικό οξύ**
- το **πυροσταφυλικό οξύ**
- το **ακετυλο-συνένζυμο A και**
- το **οξαλοξικό οξύ**

Ο σχηματισμός των ενώσεων-κλειδιών σε ορισμένες συγκεντρώσεις είναι καθοριστικός για την φορά προς την οποία θα εκτελούνται οι βιοχημικές αντιδράσεις δηλ. εάν θα γίνεται καταβολισμός ή αναβολισμός. Με τον τρόπο αυτό ελέγχεται ο ρυθμός του καταβολισμού και του αναβολισμού (βλ. Σχ.Π.1).

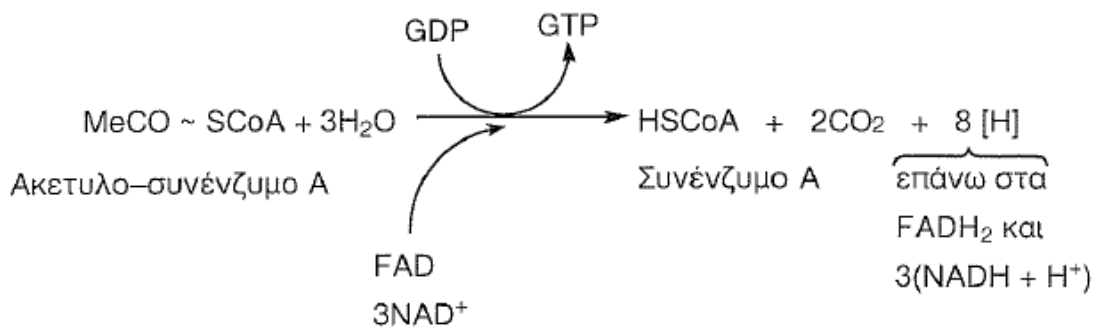
3) Η "καύση" των ουσιών στον οργανισμό γίνεται με την διαδικασία της βιολογικής οξειδωσης η οποία περιλαμβάνει δυο στάδια τον κύκλο Krebs και την αναπνευστική αλυσίδα.

Κατά την απ' ευθείας καύση ενός αλκανίου με οξυγόνο αποδίδεται μεγάλο ποσό θερμότητας $\Delta H = (157v + 55) \text{ Kcal / mol}$ σύμφωνα με την αντίδραση:



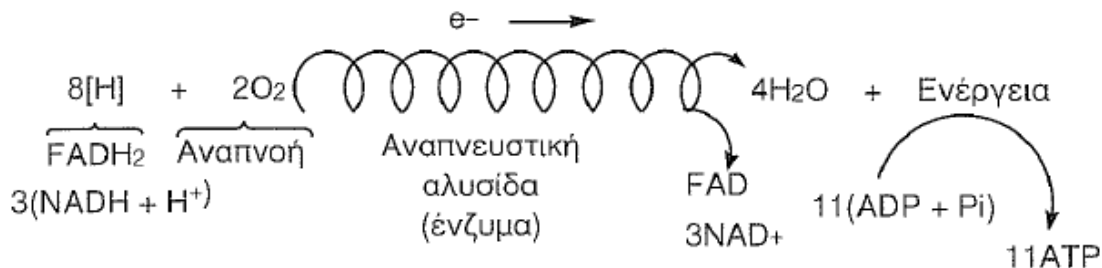
Εάν η αντίδραση αυτή γινόταν μέσα στον οργανισμό τότε θα είχε ως αποτέλεσμα την καταστροφή του λόγω της μεγάλης έκλυσης θερμότητας. Κατά τον καταβολισμό όμως η οξειδωση (“καύση”) των θρεπτικών υλών, γίνεται σε δυο στάδια χωρίς την απ' ευθείας αντίδραση των ουσιών με το οξυγόνο. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται βιολογική οξειδωση και τα δυο στάδια που περιλαμβάνει είναι ο κύκλος Krebs και η αναπνευστική αλυσίδα.

Στο πρώτο στάδιο που γίνεται στον κύκλο **Krebs**, οι ενώσεις του κύκλου αυτού στις οποίες έχουν καταλήξει όλες οι θρεπτικές ύλες διασπώνται αποβάλλοντας CO₂ ενώ συγχρόνως αφυδρογονούνται γεγονός το οποίο ισοδυναμεί με οξειδωση (Σχήμα Π.4)



Σχήμα Π.4: Συνοπτική αντίδραση του κύκλου Krebs

Το CO₂ αποβάλλεται με την αναπνοή (ή χρησιμοποιείται σε άλλες βιοχημικές αντιδράσεις αναβολισμού) ενώ τα άτομα Η μεταφέρονται (από τα συνένζυμα FADH₂ και NADH) στην **αναπνευστική αλυσίδα** όπου σε ένα δεύτερο στάδιο αυτά αποδίδονται στο οξυγόνο της αναπνοής (οξειδωση) και σχηματίζουν νερό. Τα ηλεκτρόνια που απαιτούνται για την οξειδωση παρέχονται από τα ένζυμα της αναπνευστικής αλυσίδας τα οποία συγχρόνως καταμερίζουν την οξειδωση σε στάδια για να μην εκλύεται απότομα η ενέργεια από την εξώθερμη αντίδραση του σχηματισμού του νερού (Σχήμα Π.5).



Σχήμα Π.5: Συνοπτική αντίδραση στην αναπνευστική αλυσίδα

Η ενέργεια από τον σχηματισμό του νερού αποθηκεύεται στο ATP (που σχηματίζεται από ADP-Pi) ενώ από τα συνένζυμα FADH₂ και NADH σχηματίζονται τα FAD και NAD⁺ τα οποία επαναχρησιμοποιούνται στην πρώτη αντίδραση.

Το συνολικό ενεργειακό κέρδος των δυο σταδίων είναι έντεκα (11) μόρια ATP και ένα (1) μόριο GTP που ισοδυναμεί ενεργειακά με ένα (1) μόριο ATP.

4) Οι τοξικές ουσίες που κατά περίπτωση παράγονται κατά την αποικοδόμηση των θρεπτικών υλών εάν είναι άμεσα βλαπτικές για τον οργανισμό μετασχηματίζονται πρώτα σε αδρανείς ενώσεις και μετά αποβάλλονται όπως και οι λοιπές απορριπτέες ύλες.

Πχ Κατά την αποικοδόμηση των αμινοξέων προκύπτει η τοξική για τον οργανισμό αμμωνία η οποία όμως μετατρέπεται στην αδρανή και ευδιάλυτη ουρία, μορφή υπό την οποία αποβάλλεται με τα ούρα. Η διαδικασία αυτή γίνεται στον λεγόμενο βιοχημικό **κύκλο της ουρίας**.

Π.8. Ερωτήσεις επί του Παραρτήματος

1. Ποιά μόρια χαρακτηρίζονται ως βιοπολυμερή και γιατί;
2. Ποιά είναι η ενεργειακή απόδοση κάθε μιας από τις τρεις κύριες θρεπτικές τάξεις;
3. Πώς ορίζεται ο μεταβολισμός και πώς διακρίνεται; Πώς ορίζεται ο βασικός και πώς ο ενδιάμεσος μεταβολισμός;
4. Πώς ορίζεται και πώς μετράται το BMR; ποιά είναι η βασική κατάσταση του οργανισμού στην οποία πρέπει να μετράται;
5. Πώς ορίζεται το αναπνευστικό πηλίκο RQ;
6. Ποιά είναι τα τρία στάδια του ενδιάμεσου μεταβολισμού; ποιές είναι οι κύριες δράσεις στο κάθε στάδιο;
7. Πώς σχεδιάζεται η μεταβολική σύνδεση των τριών κυρίων θρεπτικών τάξεων;
8. Πώς και πού γίνεται η αποθήκευση της περίσσειας των θρεπτικών υλών των τριών κυρίων θρεπτικών τάξεων;
9. Ποιά είναι η ιδιομορφία της αποθήκευσης των υδατανθράκων και τι αποτέλεσμα έχει;
10. Πώς ρυθμίζεται η ποσότητα των ενζύμων στον οργανισμό και πώς η δραστηότητά τους;
11. Σε τι έγκειται η διαμερισματοποίηση των βιοχημικών αντιδράσεων; Ποιά είναι η ειδίκευση των κυρίων οργάνων του οργανισμού;
12. Ποιός ο ρόλος του ATP στην ρύθμιση των βιοχημικών αντιδράσεων;
13. Ποιές είναι οι κυριότερες ενώσεις “κλειδιά” του ενδιάμεσου μεταβολισμού και ποιός ο ρόλος τους στην ρύθμιση των βιοχημικών αντιδράσεων;
14. Ποιά είναι η συνοπτική αντίδραση του κύκλου Krebs;
15. Ποιά είναι η συνοπτική αντίδραση στην αναπνευστική αλυσίδα;
16. Ποιός ο ρόλος του κύκλου της ουρίας στον οργανισμό;

ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΠΡΟΣΦΑΤΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΝΗΜΕΡΩΣΗ

1. John W. Brady: "Introductory Food Chemistry" Ed. Comstockbook. Cornell Univ. Press. 2013. London UK. ISBN.978-0-8014-5075-4
2. Tom Coultah: "Food: The Chermisty of its Components". 4th Ed. RCC Paperbacks. 2002 Cambridge UK. ISBN.0-85404-615-1
3. S. Damodamen and Kirk L. Parkin: "Fennema's Food Chemistry". 4th Ed. (Food Science and Technology) CRC Press 2007. Boca Raton. FL. USA. ISBN.978-084-939-272-6
4. A.H.Varlan and J.P.Sutherland: "Γάλα και Προϊόντα Γάλατος". Εκδ.ΙΩΝ. Μετάφραση Ι. Χατήρης. 2009. Αθήνα. ISBN.978-960-411-659-1
5. J.P. Sutherland and A.H.Varlan: "Ποτά: Τεχνολογία, Χημεία και Μικροβιολογία". Εκδ. ΙΩΝ. 2007. Αθήνα. ISBN. 978-960-411-380-4
6. Jan Velisek: "The Chemistry of Food" Ed. Willey and Son. 2014. Oxford UK. ISBN.978-1-118-38384-1

7. Α.Αναγνωστοπούλου και Αικ.Ταλέλλη: "Τεχνολογία και Ποιότητα Φρούτων και Λαχανικών". Εκδ. Εκδόσεις Νέων Τεχνολογιών. 2008.Αθήνα. ISBN.978-960-6795-08-6
8. Ν.Κ. Ανδρικόπουλος: Ανάλυση Τροφίμων. "Θεωρία Μεθοδολογίας-Οργανολογίας και Εργαστηριακές Ασκήσεις", Αυτοέκδοση: Β' Εκδ. 2015, Αθήνα, ISBN.978-960-87371-9-8
9. Σ. Γεωργάκης: "Τα Κρεατοσκευάσματα". Εκδ. Σύγχρονη Παιδεία. 2014. Θεσσαλονίκη. ISBN. 978960-357-116-2
- 10.Ι. Ζαμπετάκης: "Χημεία Τροφίμων". Εκδ. Σταμούλη Α.Ε. 2014. Αθήνα. ISBN.978-960-351-952
- 11.Ι.Ζαμπετάκης, Κ.Νασοπούλου και Σ.Νικολάου: "Τεχνολογία Τροφίμων". Εκδ. Σταμούλη Α.Ε. 2010. Αθήνα. ISBN. 978-960-351-833-4
- 12.Γ.δ. Καραουλάνης: "Τεχνολογία Επεξεργασίας Οπωροκηπευτικών". Εκδ. Σταμούλη.2007. Αθήνα. ISBN. 978-960-351-687-3
- 13.Ε.Κυρανάς: "Τρόφιμα:Σύσταση,Πρόελευση, Αλλοιώσεις, Επεξεργασία". Εκδ.Τζιόλα. 2011. Θεσσαλονίκη. ISBN.978-960-418-349-4
- 14.Π.Σ. Κεφαλάς: "Τρόφιμα από Σιτηρά. Χημεία-Βιοχημεία-Τεχνολογία", Εκδ. Γαρταγάνη 2009 Θεσσαλονίκη. ISBN.978-960-6859-11-3
- 15.Δ. Μπόσκου: "Χημεία Τροφίμων", Έκδ. Γαρταγάρνη, Δ' Εκδ. 1997. Θεσσαλονίκη. ISBN.960-7013-22-0
- 16.Σπ. Ραμαντάνης: "Τεχνολογία Κρέατων και Προϊόντων του". Εκδ. Σύγχρονη Παιδεία. 2006. Αθήνα. ISBN.978-960-357-073-8
- 17.Κ.Σ. Σφλώμος: "Χημεία Τροφίμων μετά Στοιχείων Διατροφής, Τόμος Ι Χημεία Τροφίμων". 2010. Αθήνα. ISBN.978-960-92818-1-2
- 18.