



ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

AGRICULTURAL UNIVERSITY OF ATHENS

Βιοχημεία Τροφίμων Ι

Ενότητα 7^η Δημητριακά Ι

Όνομα καθηγητή: Έφη Τσακαλίδου

Τμήμα: Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής του Ανθρώπου



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ





Στόχοι ενότητας

- Κατανόηση της δομής και της σύστασης του σπόρου των δημητριακών
- Κατανόηση της δομής, της βιοσύνθεσης και την αποικοδόμησης του αμύλου
- Κατανόηση της δομής και της λειτουργικότητας των πρωτεϊνών του σπόρου
- Κατανόησης της σύστασης και της λειτουργικότητας του λίπους του σπόρου



Λέξεις - κλειδιά

- Λέξεις κλειδιά: Δημητριακά, Σύσταση, Άμυλο, Αμυλόζη, αμυλοπηκτίνη, Πρωτεΐνες, Γλιαδίνες, Γλουτενίνες, Λίπος, Βιοσύνθεση, Αποικοδόμηση, Αμυλάσες, Γλυκοζιδάσες, Αποδιακλαδωτικά Ένζυμα
- Key words: Cereals, Composition, Starch, Amylose, Amylopectin, Proteins, Gliadins, Glutenins, Fat, Biosynthesis, Degradation, Amylases, Glucosidases, De-brancing Enzymes



Δημητριακά (α)

Το **σιτάρι**, το **καλαμπόκι**, το **κριθάρι** και το **ρύζι** (**Gramineae, Δημητριακά**):

- αντιπροσωπεύουν το 85% της παγκόσμιας παραγωγής δημητριακών,
- η οποία ανέρχεται σε > 2.000 εκατομμύρια τόνους.

Τα δημητριακά αποτελούν μια:

- πολύ σημαντική πηγή διατροφικών στοιχείων και ενέργειας,
- ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες χώρες.

Προμηθεύουν άμεσα ή έμμεσα το:

- 70% της **πρωτεΐνης** που καταναλώνεται παγκοσμίως.
- 50% των **διατροφικών θερμίδων** (σε χώρες όπως η Κίνα και η Ινδία το ποσοστό αυτό ανέρχεται στο 80%).



Δημητριακά (β)

Παρά την **μείωση** της κατανάλωσης τους στις αναπτυσσόμενες χώρες, τα δημητριακά εξακολουθούν να δίνουν:

- 20% των θερμίδων και των πρωτεϊνών,
- 30-40% των υδατανθράκων,
- 14% της ριβοφλαβίνης (B2),
- 23% της νιασίνης (B3),
- 34% της θειαμίνης (B1).

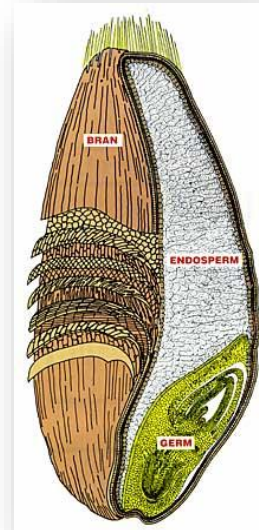
Επιπλέον, τα τρόφιμα που προέρχονται από δημητριακά αποτελούν μια από τις σημαντικότερες πηγές **διαιτητικών ινών**.



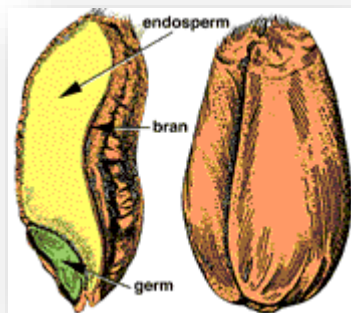
Σύσταση σπόρου σιταριού

Μέση σύσταση των τμημάτων του σπόρου του σιταριού (% του ξηρού βάρους).

	Κλάσμα (%)	Πρωτεΐνες	Λίπη	Ιχνοστοιχεία
Σπόρος	100	12	2	2
Ενδοσπέρμιο*	80	10	1,2	0,6
Αλευρώνη	8	18	8,5	15
Φλοιός και περικάρπιο	8,5	6	1	3,5
Έμβρυο	3,5	25	10	4,5



* Οι ίδιες συγκεντρώσεις ισχύουν και για το αλεύρι.



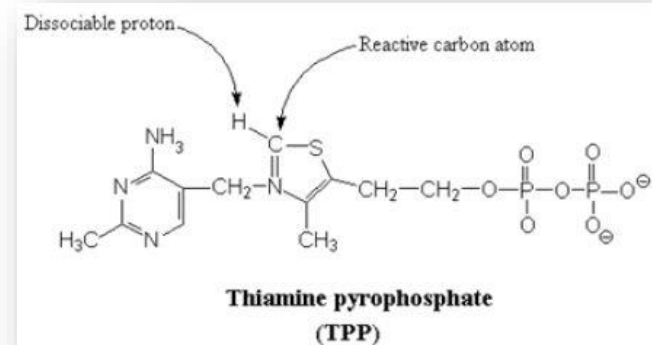
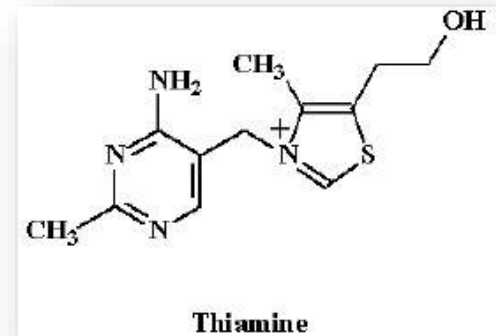


Σύσταση σπόρων δημητριακών

Μέση σύσταση των τμημάτων του σπόρου του σιταριού, καλαμποκιού και ρυζιού (% του ξηρού βάρους).

	Πρωτεΐνες	Λίπη	Υδατάνθρακες
Σιτάρι	12	2	80
Καλαμπόκι	12	6,5	79
Ρύζι	9	2	82

- Το περικάρπιο και ο φλοιός αποτελούνται από κυτταρίνη, ημικυτταρίνες και λιγνίνη.
- Περιέχουν επίσης διοξείδιο του πυριτίου και υδατοδιαλυτές βιταμίνες όπως η B1 (θειαμίνη).
- Η αποφλοιώση του ρυζιού, οδηγεί σε έλλειψη της B1 (beri-beri).





Άμυλο

Άμυλο

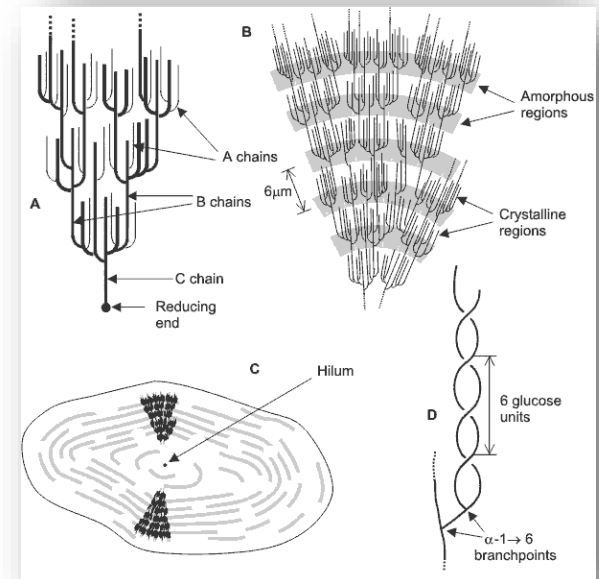
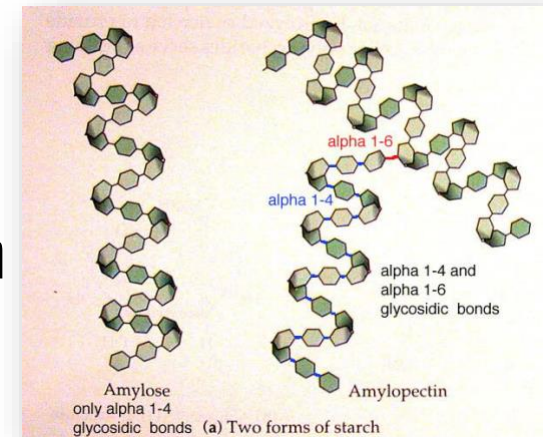
- Αποτελείται από αμυλόζη και αμυλοπηκτίνη (1:3)
- **Κηρώδεις** ποικιλίες δημητριακών με υψηλότερη του κανονικού περιεκτικότητα σε αμυλοπηκτίνη
- **Αμυλώδεις** ποικιλίες δημητριακών με υψηλότερη του κανονικού περιεκτικότητα σε αμυλόζη

Αμυλόζη

- Μη διακλαδισμένο πολυμερές της γλυκόζης (2.000 μόρια) με α -1,4 δεσμούς.

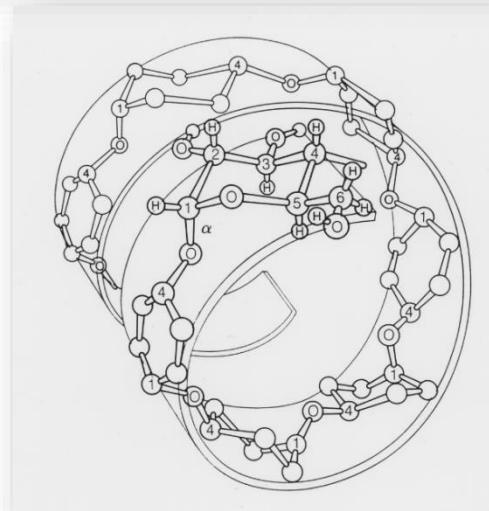
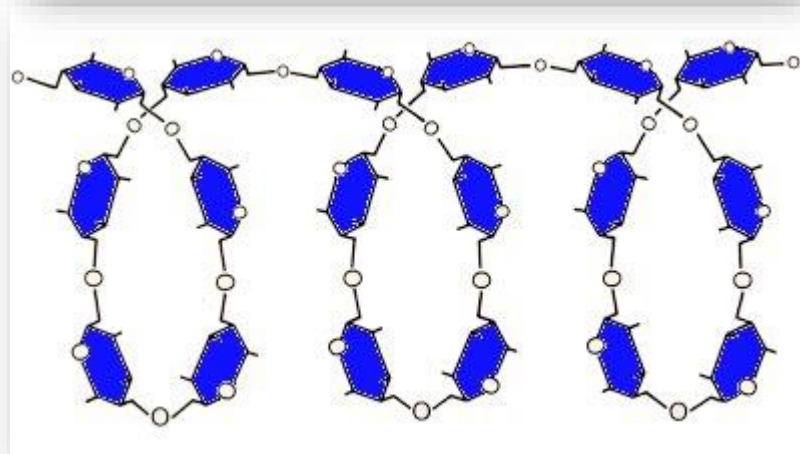
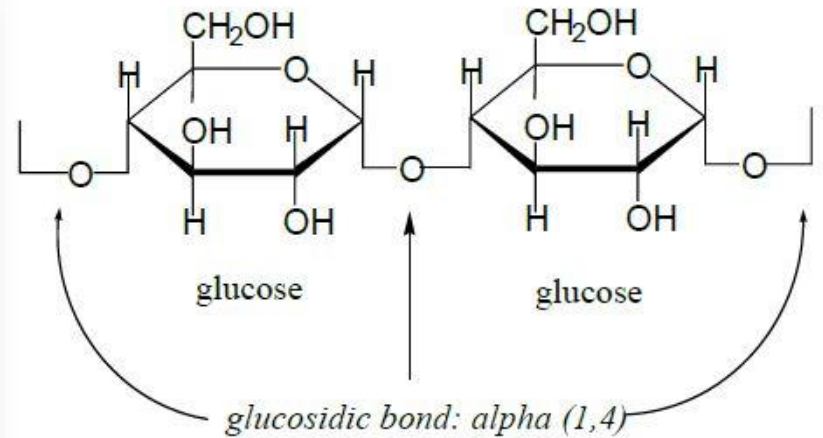
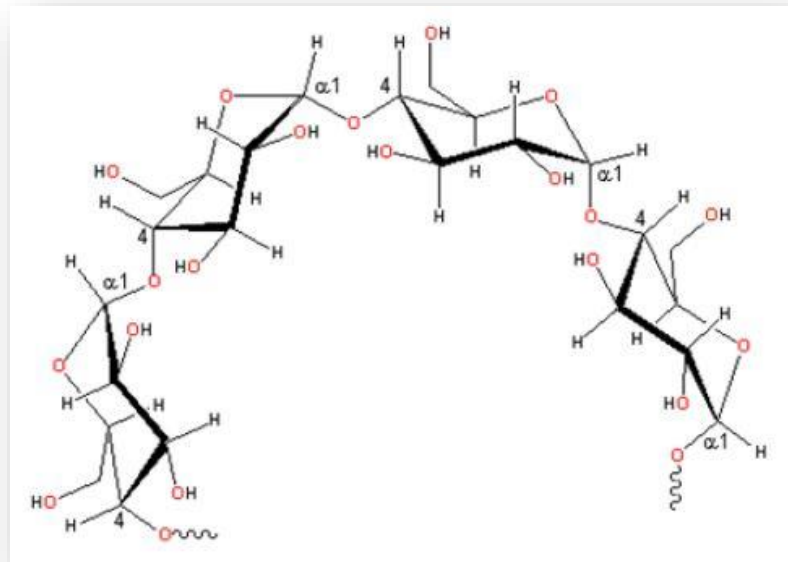
Αμυλοπηκτίνη

- Διακλαδισμένο πολυμερές της γλυκόζης (2.000.000 μόρια) με μια α -1,6 διακλάδωση κάθε 30 περίπου α -1,4 δεσμούς.



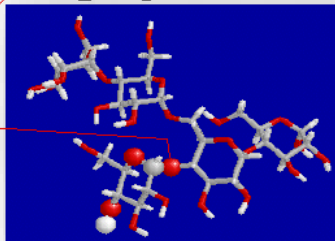
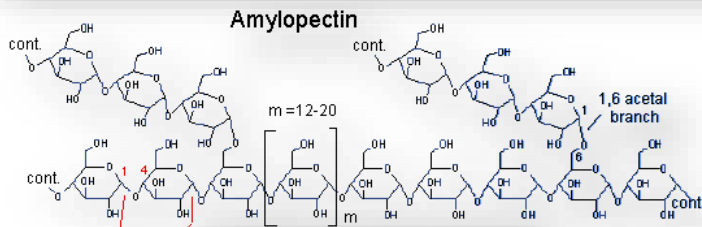
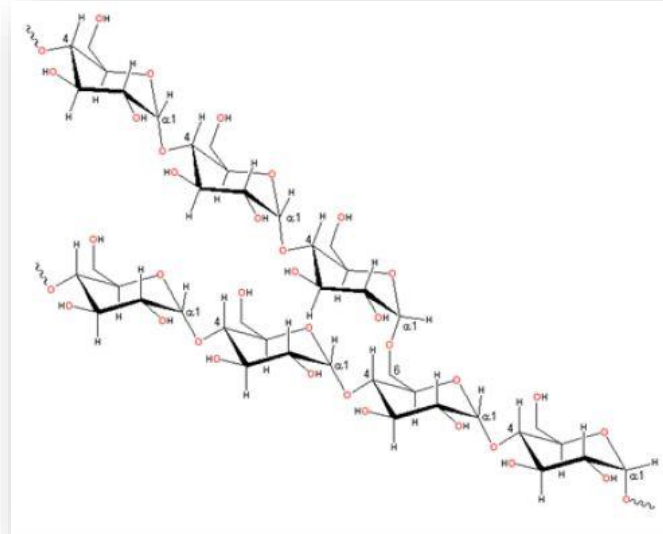
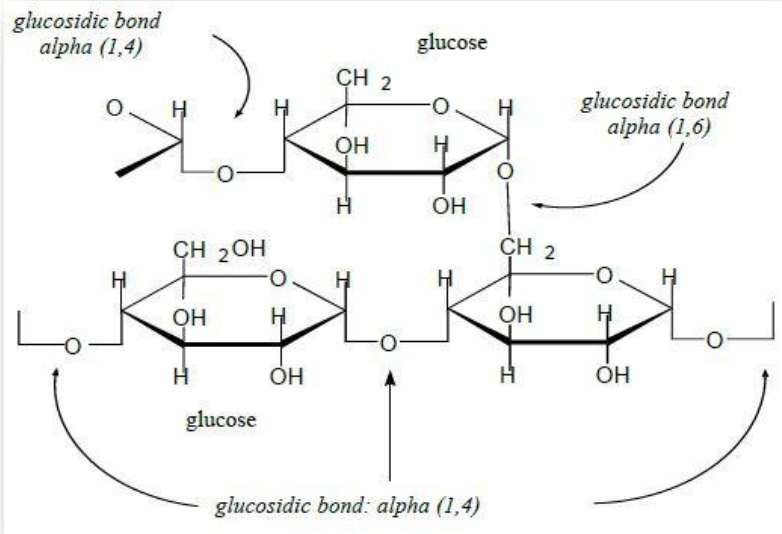


Αμυλόζη

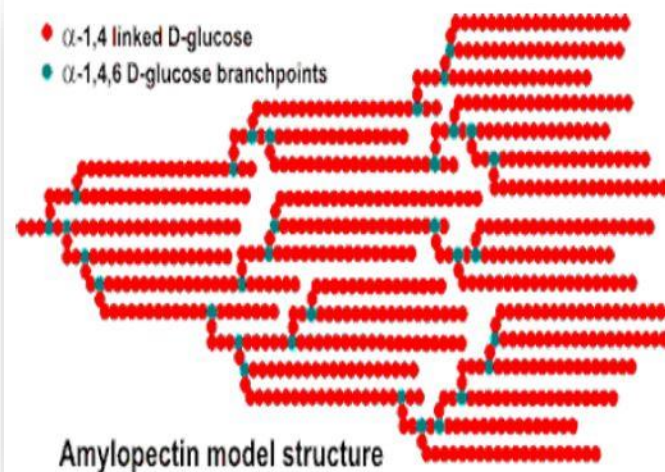




Αμυλοπηκτίνη



C. Ophardt, c. 2003

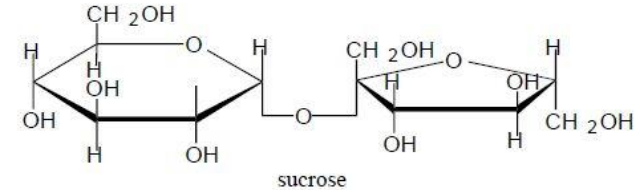




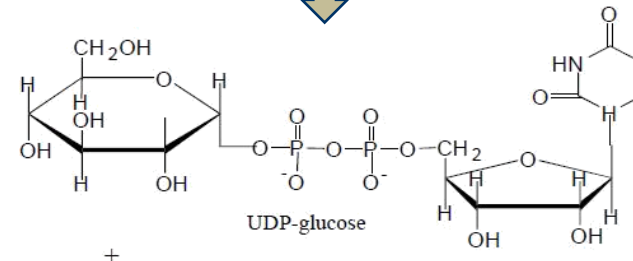
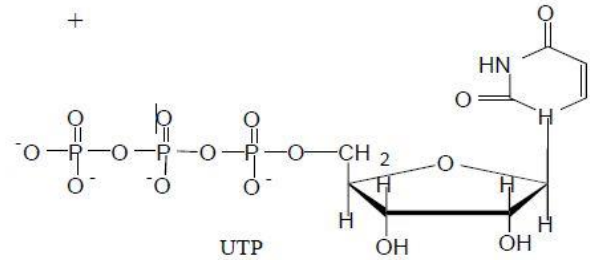
Βιοσύνθεση αμύλου (α)

Η βιοσύνθεση του αμύλου:

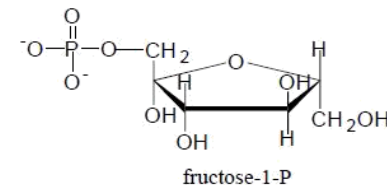
- λαμβάνει χώρα σε εξειδικευμένα οργανίδια (αμυλοπλάστες).
- ξεκινά με την είσοδο της σακχαρόζης στο ενδοσπέρμιο.
- Η σακχαρόζη μετατρέπεται σε
 - UDP-γλυκόζη και
 - φρουκτόζη-1-P(συνθετάση σακχαρόζης).



+



+

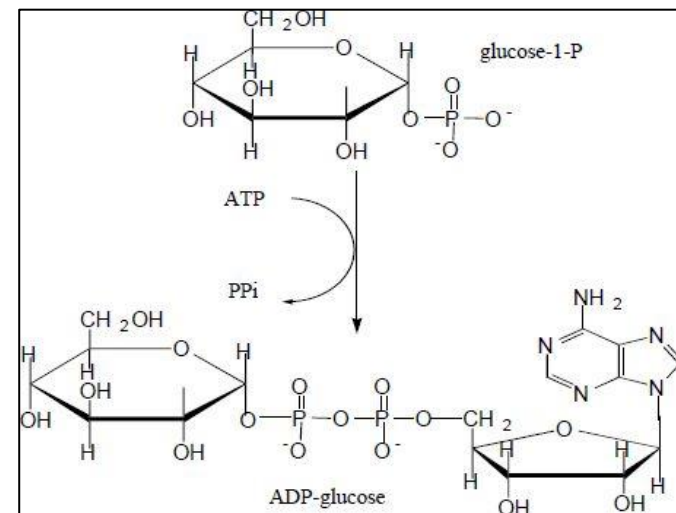
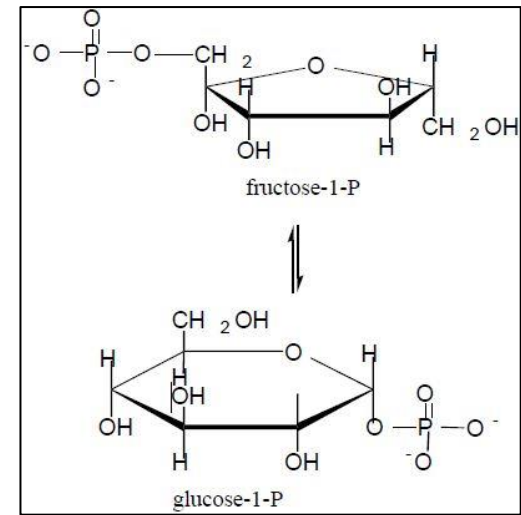


https://www.youtube.com/watch?v=zDy0_8bWZB8



Βιοσύνθεση αμύλου (β)

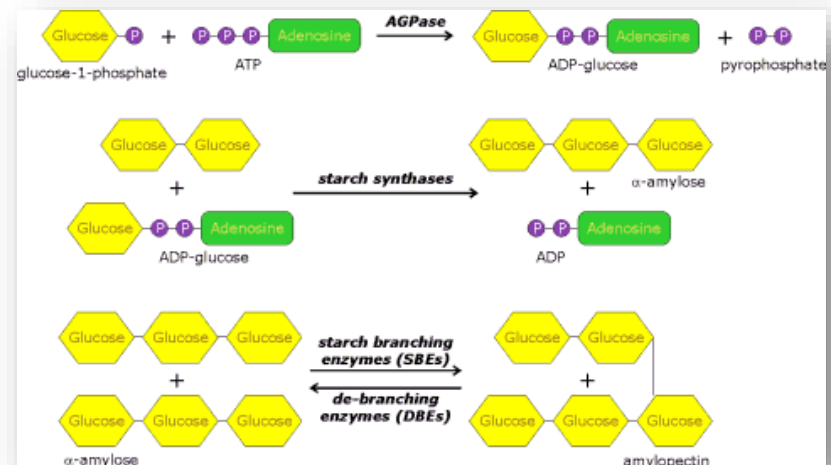
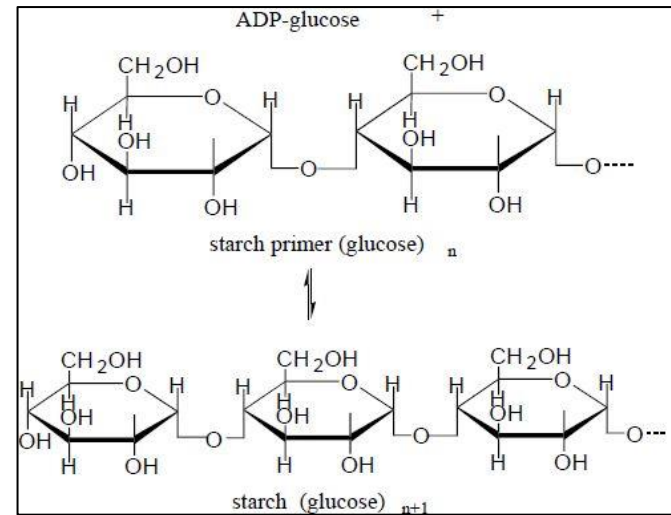
- Η φρουκτόζη-1-P μετατρέπεται σε:
 - γλυκόζη-1-P
(ισομεράση της γλυκόζης-1-P).
- Η γλυκόζη-1-P μετατρέπεται σε:
 - ADP-γλυκόζη
(πυροφωσφορυλάση της ADP-γλυκόζης).





Βιοσύνθεση αμύλου (γ)

- Η συνθάση του αμύλου προσθέτει ένα νέο μόριο γλυκόζης στο μη ανάγον άκρο ενός προϋπάρχοντος μορίου αμύλου. Αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός ενός νέου α-1,4 γλυκοζιτικού δεσμού.
- Ο σχηματισμός των α-1,6 διακλαδώσεων από το εξειδικευμένο ένζυμο (διακλαδωτικό ένζυμο Q).





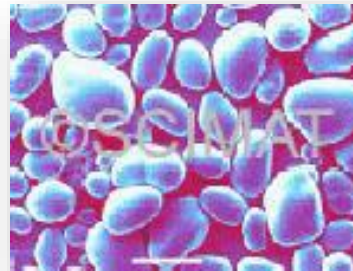
Βιοσύνθεση αμύλου (δ)

Στον ώριμο σπόρο

- Το άμυλο είναι οργανωμένο υπό μορφή κοκκίων (granules).
- Το μέγεθος και το σχήμα ποικίλει ανάλογα με το είδος του δημητριακού (π.χ. στο σιτάρι 2-35 μm).



Καλαμπόκι



Πατάτα



Ρύζι



Βιοσύνθεση αμύλου (ε)

- **Δύο ισοένζυμα** της συνθάσης του αμύλου
 - Μια **προσδεδεμένη** στα κοκκία του αμύλου και μια **υδατοδιαλυτή**.
- **Προσδεδεμένη** υπεύθυνη για τη βιοσύνθεση της αμυλόζης.
- **Υδατοδιαλυτή**
 - υπεύθυνη για την προσθήκη των α-1,4 ομάδων στην αναπτυσσόμενη αλυσίδα της αμυλοπηκτίνης.
 - ευαίσθητη σε θερμοκρασίες 35-40 °C, κύριος λόγος μείωσης της συσσώρευσης του αμύλου στους σπόρους των δημητριακών, όταν αυτά εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες κατά την περίοδο της «πλήρωσης» των σπόρων.

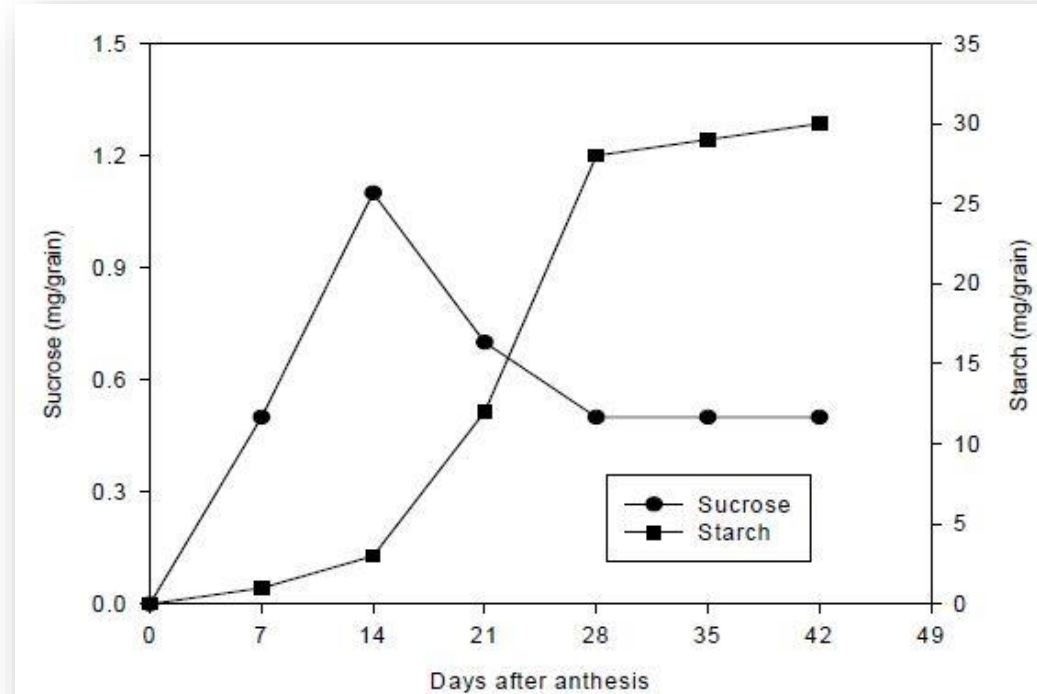


Βιοσύνθεση αμύλου (στ)

Οι ενεργότητες

- της πυροφωσφορυλάσης της ADP-γλυκόζης,
- της αλκαλικής ανόργανης πυροφωσφατάσης και
- της συνθάσης του αμύλου,

αυξάνουν και φθάνουν στο μέγιστο 28 μέρες μετά την άνθηση του φυτού, και εν συνεχεία **μειώνονται**. Το διάστημα της αύξησης αυτής αντιστοιχεί την περίοδο της ταχείας σύνθεσης του αμύλου.

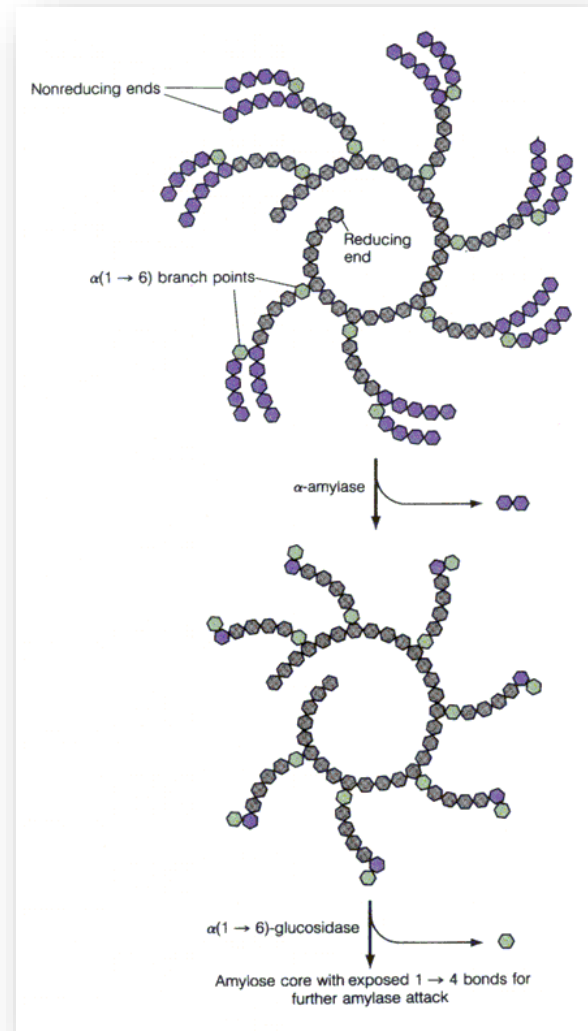




Αποικοδόμηση αμύλου (α)

Η αποικοδόμηση του αμύλου:

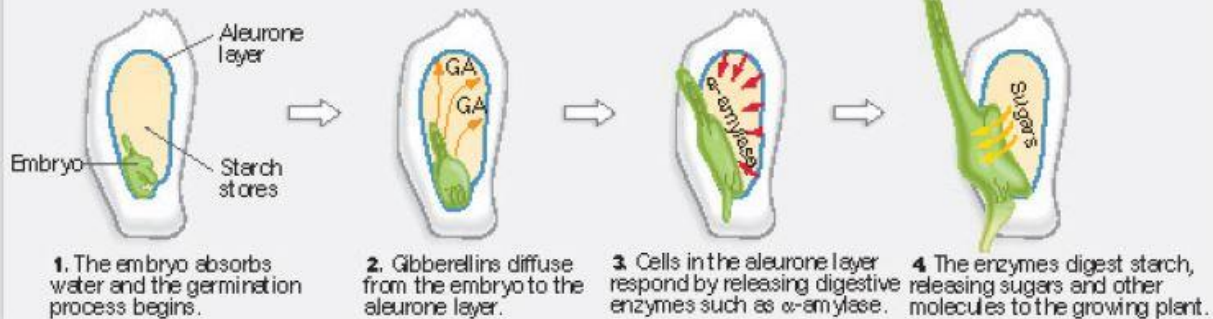
- είναι η σημαντικότερη υδρόλυση κατά την βλάστηση του σπόρου των δημητριακών.
- προμηθεύει τον σπόρο που βλαστάνει την απαραίτητη ενέργεια για την ανάπτυξη.
- καταλύεται από τα ένζυμα:
 - α-αμυλάση,
 - β-αμυλάση,
 - αποδιακλαδωτικά ένζυμα,
 - α-γλυκοζιδάσες.



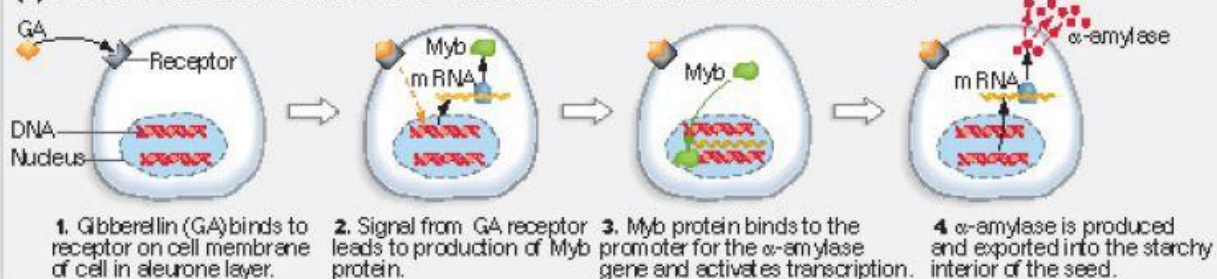


Αποικοδόμηση αμύλου (β)

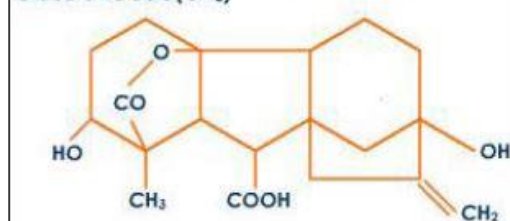
(a) GIBBERELLIN (GA) ACTIVATES THE PRODUCTION OF α -AMYLASE



(b) HYPOTHESIS FOR MECHANISM OF GIBBERELLIN ACTIVATION OF α -AMYLASE



Gibberellic acid(GA₃)



Myb proteins

- Family of proteins
- Transcription regulators

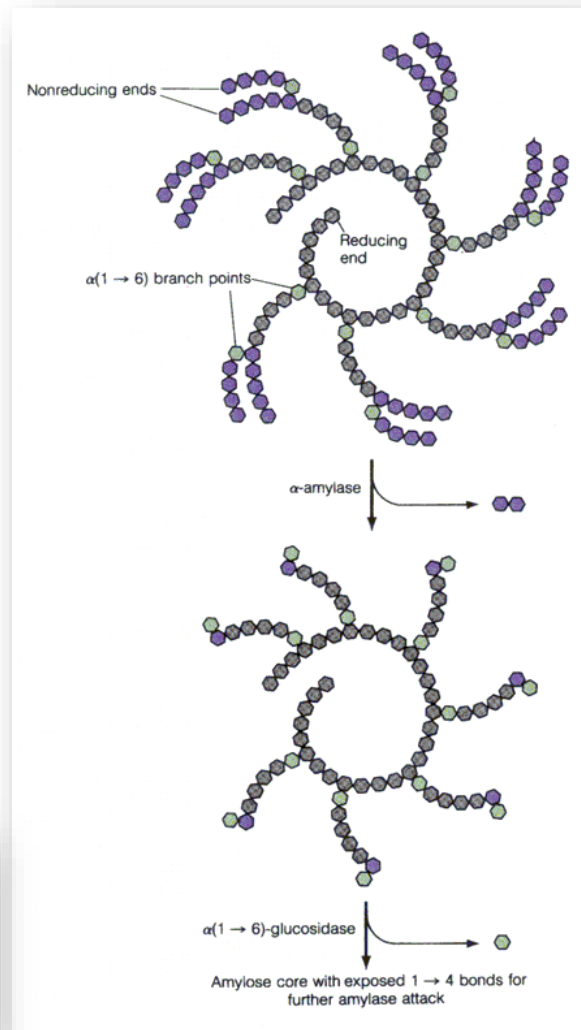
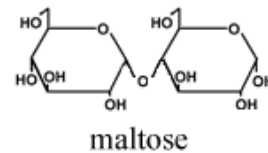
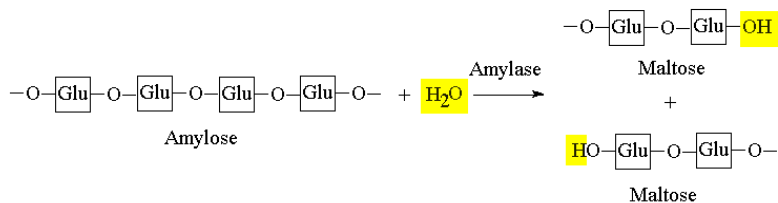
(regulate gene expression)



α-αμυλάση (α)

Η α-αμυλάση:

- ανήκει στην κατηγορία των μεταλλοενζύμων (Ca^{++}).
- Απαντάται υπό μορφή ισοενζύμων.
- Συντίθεται *de novo* κατά την βλάστηση του σπόρου στα κύτταρα του στρώματος της αλευρόνης μετά την έκκριση του γιββεριλικού οξέος από το έμβryo.
- Υδρολύει μόνον εσωτερικούς α-1,4 γλυκοζιτικούς δεσμούς.

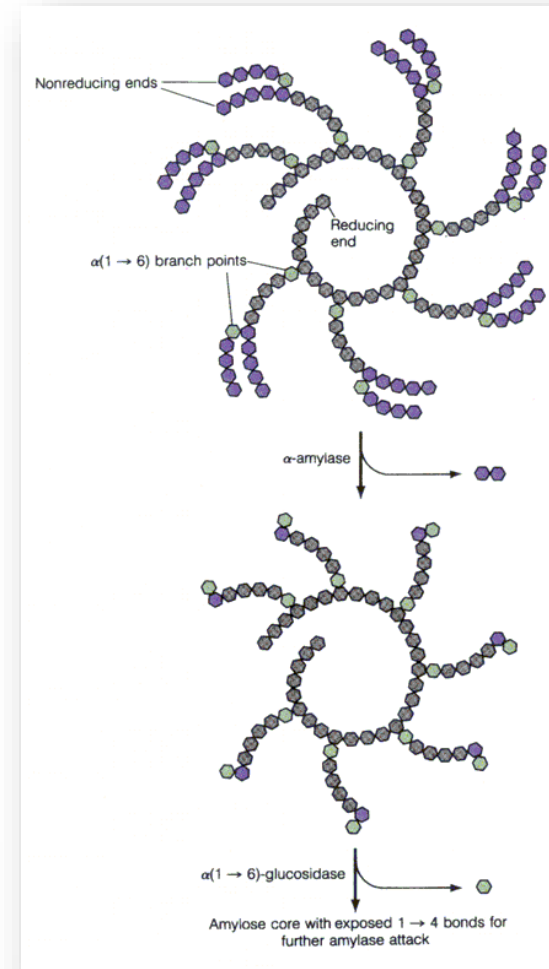
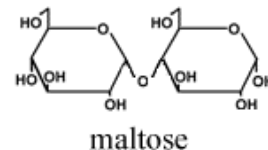
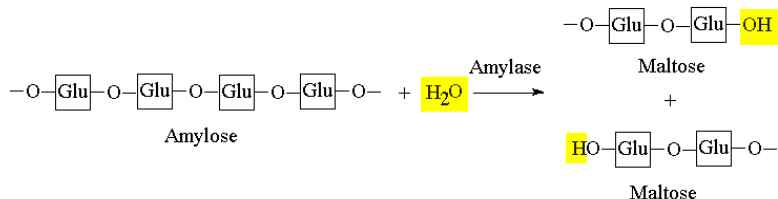




α-αμυλάση (β)

Η α-αμυλάση:

- σταματά σε α-1,4 γλυκοζιτικούς δεσμούς, που βρίσκονται 4 θέσεις πριν από μια α-1,6 διακλάδωση.
- Τα προϊόντα της υδρόλυσης είναι:
 - Μαλτόζη (2 μόρια γλυκόζης με α-1,4 δεσμό).
 - Μαλτοτριόζη (3 μόρια γλυκόζης με α-1,4 δεσμούς).
 - α-δεξτρίνη (αρκετά μόρια γλυκόζης με α-1,4 δεσμούς και α-1,6 διακλαδώσεις).

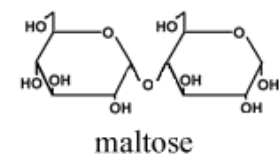
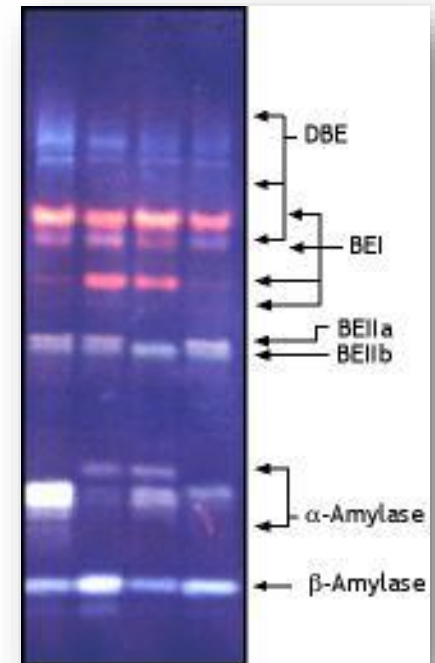




β-αμυλάση

Η β-αμυλάση:

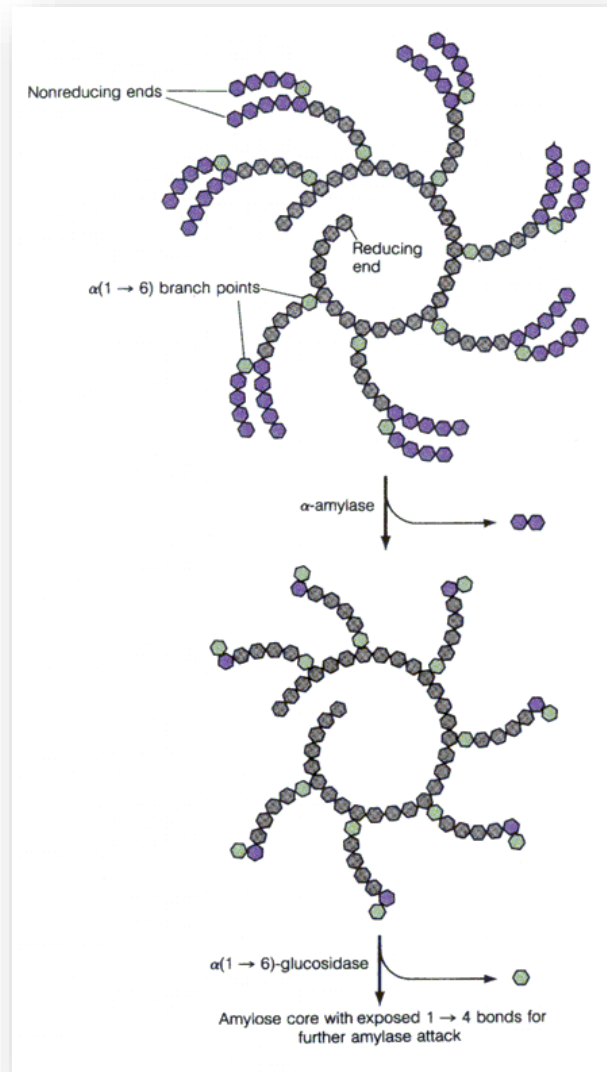
- Περιέχει ομάδες κυστεΐνης στο ενεργό της κέντρο.
- Απαντάται υπό μορφή ισοενζύμων.
- Συντίθεται στο ενδοσπέρμιο κατά την ωρίμανση του σπόρου υπό την μορφή πρόδρομου ανενεργού μορίου.
- Κατά την διάρκεια της βλάστησης, πρωτεΐνάσες του ενδοσπερμίου υδρολύουν το πρόδρομο μόριο προς ενεργή β-αμυλάση.
- Υδρολύει το άμυλο αποσπώντας μόρια μαλτόζης από το μη ανάγον άκρο του.





Αποδιακλαδωτικά ένζυμα

- Απομακρύνουν το οριακό τμήμα που έμεινε μετά τη δράση της α -αμυλάσης πάνω σε μια $\alpha,1-6$ διακλάδωση,
- υδρολύοντας τον πλησιέστερο σε αυτήν $\alpha,1-4$ δεσμό, το μεταφέρουν στο κύριο σκελετό του μόριου του αμύλου,
- σχηματίζοντας ένα νέο $\alpha-1,4$ γλυκοζιτικό δεσμό και δημιουργώντας έτσι νέο υπόστρωμα για τις αμυλάσες.
- Κάποια συντίθενται στο ενδοσπέρμιο κατά την ωρίμανση του σπόρου (όπως η β -αμυλάση), και άλλα συντίθενται *de novo* στα κύτταρα του στρώματος της αλευρόνης (όπως η α -αμυλάση).

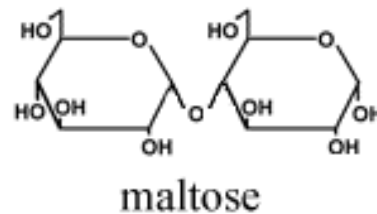




α-γλυκοζιδάσες

Συντίθενται *de novo* στα κύτταρα του στρώματος της αλευρόνης (όπως η α-αμυλάση).

- Η **α,1-4-γλυκοζιδάση** υδρολύει την παραγόμενη μαλτόζη προς γλυκόζη.
- Η **α,1-6-γλυκοζιδάση** υδρολύει τους α,1-6 γλυκοζιτικούς δεσμούς.





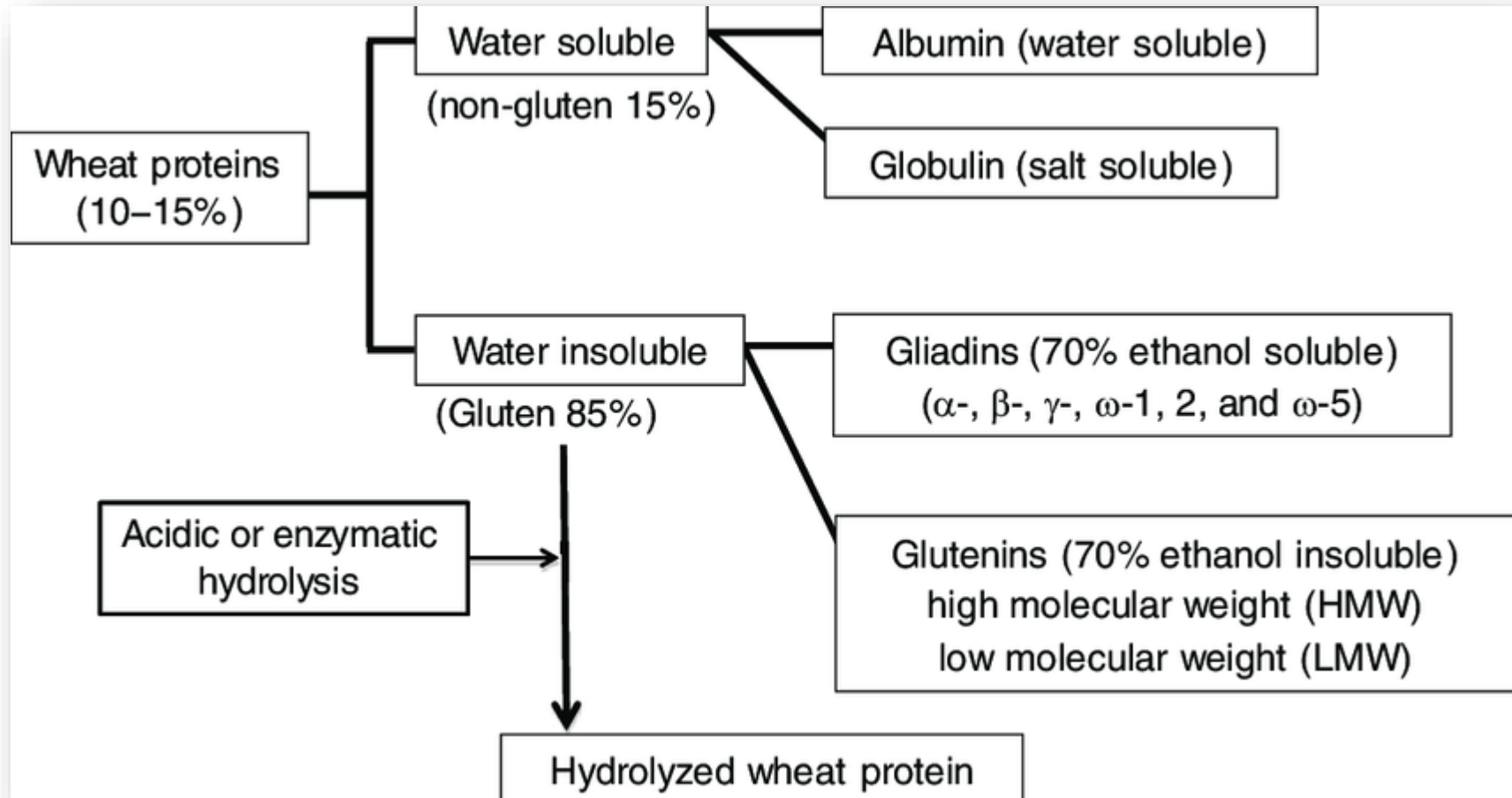
Αποθηκευτικές πρωτεΐνες (α)

- 12% του βάρους του σπόρου του σιταριού.
- Βρίσκονται στο ενδοσπέρμιο.
- Διακρίνονται σε 4 κατηγορίες, ανάλογα με τη διαλυτότητα τους.
 - Αλβουμίνες.
 - Σφαιρίνες (γλοβουλίνες).
 - Προλαμίνες (γλιαδίνες).
 - Γλουτενίνες.
- Οι προλαμίνες και οι γλουτενίνες είναι οι σημαντικότερες (αποτελούν 80-85% των πρωτεϊνών του ενδοσπερμίου).





Αποθηκευτικές πρωτεΐνες (β)



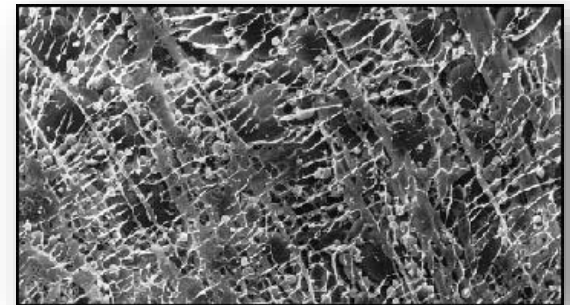


Αποθηκευτικές πρωτεΐνες (γ)

- **Αλβουμίνες:** διαλυτές σε νερό.
- **Σφαιρίνες:** αδιάλυτες σε νερό, διαλυτές παρουσία άλατος.
- **Προλαμίνες:** διαλυτές σε 70-90% αλκοόλη.
- **Γλουτενίνες:** διαλυτές σε όξινα ή ελαφρά αλκαλικά διαλύματα, ή παρουσία αποδιατακτικών μορίων όπως η ουρία.
- **Γλουτένη:**
 - ελεύθερη αμύλου, ιξώδης, ελαστική, πρωτεϊνικής φύσεως μάζα.
 - Δημιουργείται όταν το ζυμάρι μαλαχτεί κάτω από τρεχούμενο νερό.
 - Αποτελείται από προλαμίνες και γλουτενίνες.



<https://www.youtube.com/watch?v=zDEcvSc2UKA>





Αποθηκευτικές πρωτεΐνες (δ)

Πρωτεϊνικά κλάσματα των δημητριακών (%).

	Σιτάρι	Σίκαλη	Κριθάρι	Βρώμη	Ρύζι	Καλαμπόκι
Αλβουμίνες	9	8	12	10	5	4
Σφαιρίνες	6	10	12	55	10	3
Προλαμίνες	45	42	52	12	7	55
Γλουτενίνες	40	40	24	23	78	38



Αποθηκευτικές πρωτεΐνες (ε)

● Αλβουμίνες και σφαιρίνες:

- πρωτεΐνες μικρού Μ.Β. (12 kDa),
- μικρής τεχνολογικής σημασίας.



● Προλαμίνες:

- Διαλυτές σε 70-90% αλκοόλη.
- Προλαμίνες του σιταριού: **γλιαδίνες**.
- Προλαμίνες του κριθαριού: **χορδεΐνες**.
- Προλαμίνες του καλαμποκιού: **ζεΐνες**.
- Ρόλος: διαμόρφωση **ιξώδους** και **εκτατικότητας** της γλουτένης.

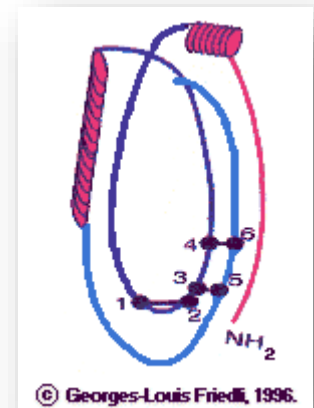
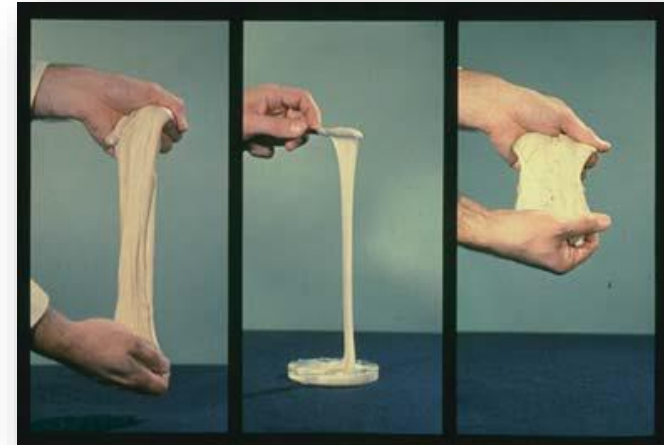


<https://www.youtube.com/watch?v=O9Wjp1od13I>



Γλιαδίνες (προλαμίνες σιταριού)

- Ετερογενές πρωτεϊνικό μίγμα.
- 4 τύποι γλιαδινών (α, β, γ και ω).
- Εμφανίζουν έντονο γενετικό πολυμορφισμό.
- Απομονώνονται ως μεμονωμένες πολυπεπτιδικές αλυσίδες (30-40 kDa).
- Ύπαρξη τριτοταγούς δομής
 - για γλιαδίνες α, β, και γ.
 - Ανάπτυξη ενδομοριακών δισουλφυδικών δεσμών.
- Ύπαρξη τεταρτοταγούς δομής
 - Δεν έχει αποδειχθεί.
 - Ίσως λόγω της αποδιατακτικής δράσης της αλκοόλης

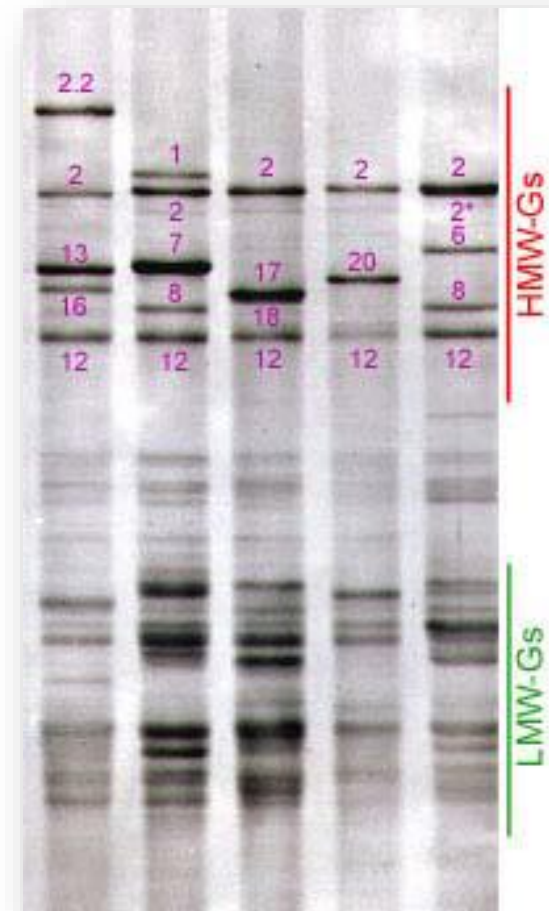


<https://www.youtube.com/watch?v=O9Wjp1od13I>



Γλουτενίνες (α)

- Διαλυτές σε όξινα ή ελαφρά αλκαλικά διαλύματα, ή παρουσία αποδιατακτικών μορίων όπως η ουρία.
- Μίγμα 15 διαφορετικών πρωτεϊνικών μορίων.
- Μοριακά βάρη από 20 ως 130 kDa.
- Διακρίνονται σε 3 τύπους:
 - Γλουτενίνες τύπου A.
 - Γλουτενίνες τύπου B.
 - Γλουτενίνες τύπου C.





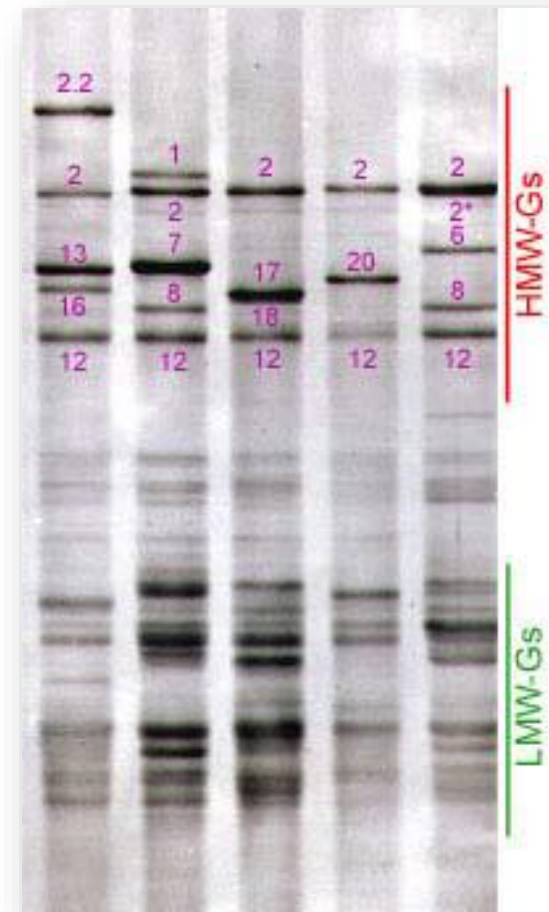
Γλουτενίνες (β)

● Γλουτενίνες τύπου A:

- Μοριακά βάρη 20-60 kDa.
- Πλούσιες σε βασικά αμινοξέα.
- Αδιάλυτες σε αιθανόλη.

● Γλουτενίνες τύπου B:

- Μοριακά βάρη 60-130 kDa.
- Πλούσιες σε gln, pro και gly.
- Δεν περιέχουν cys.
- Ιδιαίτερα υδρόφοβα μόρια.
- Αδιάλυτες σε αιθανόλη.
- Δεν απαντώνται στο σκληρό σιτάρι.



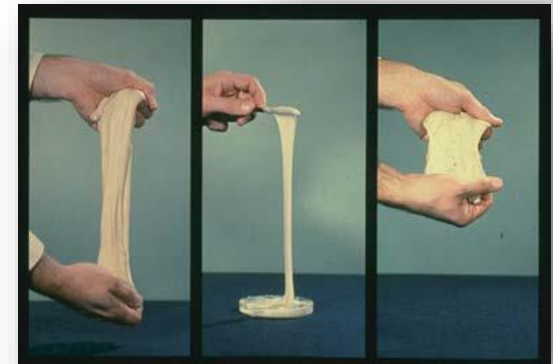
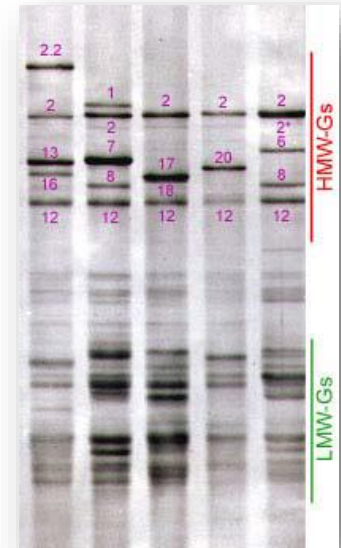


Γλουτενίνες (γ)

Γλουτενίνες τύπου C:

- Μοριακά βάρη περίπου 40 kDa.
- Διαλυτές σε αιθανόλη (μοιάζουν με τις γλιαδίνες).
- Αναπτύσσουν
 - ενδο- και δια-μοριακούς δεσμούς υδρογόνου.
 - Δεσμούς υδρόφοβων αλληλοεπιδράσεων.
 - Δισουλφυδικούς δεσμούς.
- Οργανώνονται σε συσσωματώματα M.B. Μέχρι και 3000 kDa.
- Συμβάλλουν στην διαμόρφωση της **ελαστικότητας** της γλουτένης.

<https://www.youtube.com/watch?v=H2YBXcDUMTk>





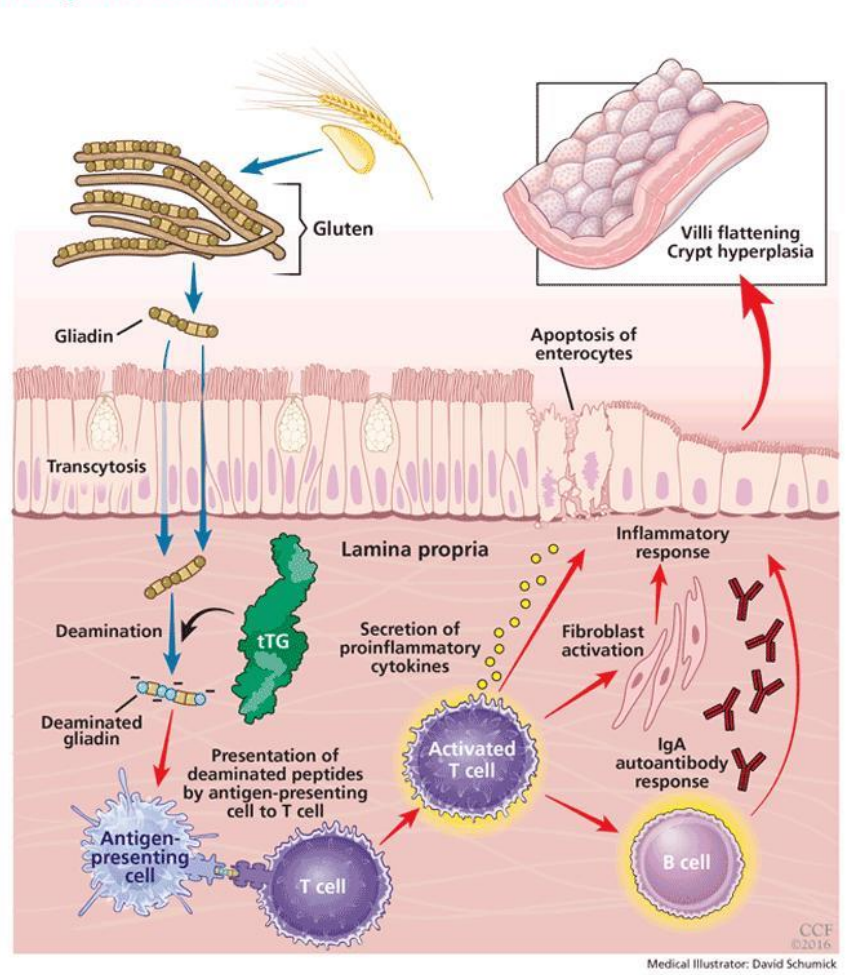
Αμινοξέα πρωτεϊνών σιταριού

(% mole)	Γλιαδίνη	Γλουτενίνη	Σφαιρίνη
Γλυκίνη	3,1	7,5	9,5
Αλανίνη	3,3	4,4	6,1
Βαλίνη	4,8	4,8	2,4
Λευκίνη	7,0	6,5	9,0
Ισολευκίνη	4,3	3,7	1,4
Φαινυλαλανίνη	4,3	3,6	2,4
Προλίνη	16,2	11,9	3,6
Τρυπτοφάνη	0,4	1,3	-
Σερίνη	6,1	7,0	11,1
Θρεονίνη	2,4	3,5	4,8
Τυροσίνη	1,8	2,5	1,6
Κυστεΐνη	3,3	2,6	13,4
Μεθειονίνη	1,2	1,4	0,4
Ασπαρτικό Οξύ	2,8	3,6	6,0
Γλουταμινικό Οξύ	34,5	28,9	5,1
Λυσίνη	0,6	2,0	10,6
Ιστιδίνη	1,9	1,9	1,8
Αργινίνη	2,0	3,0	10,6



Κοιλιοκάκη (celiac disease)

Pathogenesis of celiac disease



<https://www.youtube.com/watch?v=SKtXURKDjJI>

<https://www.youtube.com/watch?v=5lnRQyAbC0>



Βιοσύνθεση πρωτεϊνών (α)

Η βιοσύνθεση των πρωτεϊνών λαμβάνει χώρα:

- στο ενδοπλασματικό δίκτυο.
- σύμφωνα με το γενικό σχήμα:
 - Μεταγραφή του DNA σε mRNA.
 - Μετάφραση του mRNA σε πρωτεΐνη.

Μετά τη βιοσύνθεση:

- οι πρωτεΐνες συσσωματώνονται σε μικρά σωματίδια (5-10 μm),
- αυτά δημιουργούν μεγαλύτερα συσσωματώματα (50-100 μm).
- περιβάλλονται από μια μεμβράνη.
- Η διαδικασία ολοκληρώνεται περίπου 1 μήνα μετά την άνθηση.



Βιοσύνθεση πρωτεϊνών (β)

Κατά την ωρίμανση του σπόρου:

- Ασκείται μηχανική πίεση από τα αναπτυσσόμενα κοκκία του αμύλου.
- Διάρρηξη της μεμβράνης των πρωτεϊνικών σωματιδίων.
- Διάχυση των πρωτεϊνικών σωματιδίων.
- Σχηματισμός του πρωτεϊνικού στρώματος (protein matrix).
- Χαρακτηριστικό του ώριμου σπόρου.



Τα λιπίδια του σπόρου (α)

- Κατανεμημένα στο:
 - έμβρυο,
 - στρώμα της αλευρόνης,
 - ενδοσπέρμιο.
- Αποτελούνται από:
 - Ουδέτερα τριγλυκερίδια.
 - Πολικά φωσφολιπίδια.
- Κυριότερα λιπαρά οξέα (κατά σειρά φθίνουσας συγκέντρωσης):
 - Λινολεϊκό (18:2)
 - Ελαϊκό (18:1)
 - Παλμιτικό (16:0)
 - Λινολενικό (18:3)



Τα λιπίδια του σπόρου (β)

- Λιπίδια του ενδοσπερμίου:
 - είτε συσσωματωμένα υπό μορφή σφαιρικών σωματιδίων,
 - είτε συνδεδεμένα με τα κοκκία του αμύλου.
- **Κηρώδες** καλαμπόκι (ελλειμματικό σε αμυλόζη):
λίγα λιπίδια.
- **Αμυλώδες** καλαμπόκι (περίσσεια αμυλόζης):
περισσότερα λιπίδια.



Τα λιπίδια του σπόρου (γ)

Η κατανομή των λιπιδίων του σιταριού στους ιστούς του σπόρου (% του συνόλου των λιπιδίων).

	Έμβρυο	Αλευρόνη	Ενδοσπέρμιο (Λιπίδια ελεύθερα)	Ενδοσπέρμιο (Λιπίδια ενωμένα με άμυλο)
Ουδέτερα λιπίδια	24,1	17,9	9,7	0,7
Πολικά λιπίδια	6,3	6,9	19,5	14,9
Μερικό σύνολο			29,2	15,6
Σύνολο	30,4	24,8	44,8	



Βιβλιογραφία

- B.K. Simpson (2012) Food Biochemistry and Food Processing, Wiley-Blackwell
- M.J. Berg, L.J. Tymoczko, G.J. Gato, L. Stryer (2015) Βιοχημεία, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης