



ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

AGRICULTURAL UNIVERSITY OF ATHENS

Βιοχημεία Τροφίμων I

Ενότητα 12^η

Φρούτα και Λαχανικά III

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, της βιοσύνθεσης και της αποικοδόμησης των ανθοκυανών
- Κατανόηση της δομής, της βιοσύνθεσης και της αποικοδόμησης της κυτταρίνης
- Κατανόηση της δομής και της λειτουργικότητας των πηκτινών
- Κατανόηση της βιοσύνθεσης ενώσεων που εμπλέκονται στο άρωμα και την γεύση



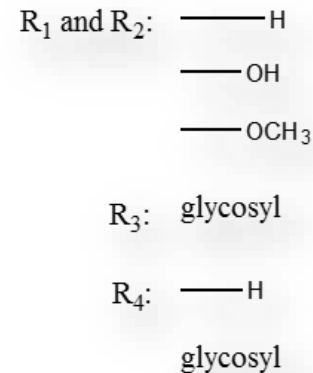
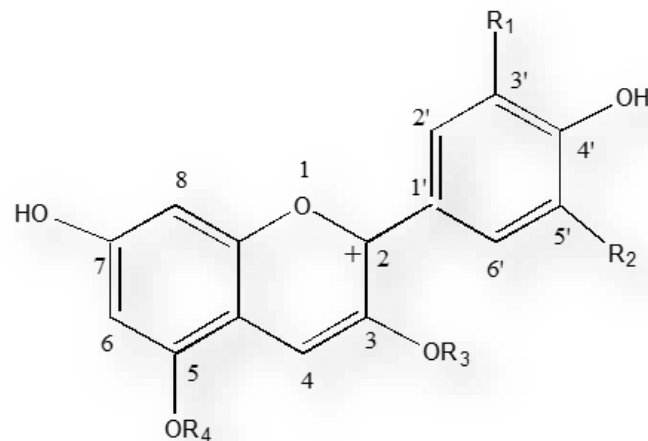
Λέξεις - κλειδιά

- Λέξεις κλειδιά: Ανθοκυάνες, Κυτταρίνη, Ημικυτταρίνες, Λιγνίνη, Πηκτίνες, Πολυγαλακτουρονάσες, Άρωμα, Γεύση
- Key words: Anthocyanins, Cellulose, Semi-cellulose, Lignin, Pectins, Polygalacturonases, Flavour, Taste



Ανθοκυάνες (α)

- στα άνθη, φύλλα, ρίζες, κύτταρα επιδερμίδας.
- εν διαλύσει και σταθερές στο ελαφρά όξινο κυτταρόπλασμα.
- φλαβονοειδείς ενώσεις: σκελετός $C_6C_3C_6$.
- γλυκοζίδια των πολυ-OH ή/και πολυ-OCH₃ παραγώγων του 2-φαιτυλο-βενζοπυρένιου (φλαβύλιο).

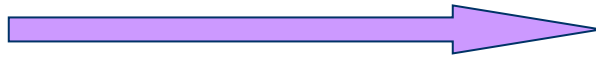




Ανθοκυάνες (β)

- συγκέντρωση
- pH
- μεταλλικά ιόντα
- άλλες χρωστικές

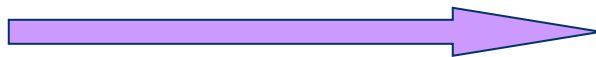
ένταση χρώματος



βαθμός

- υδροξυλίωσης
- μεθοξυλίωσης

σκιές και τόνοι χρώματος



-OH

-OCH₃

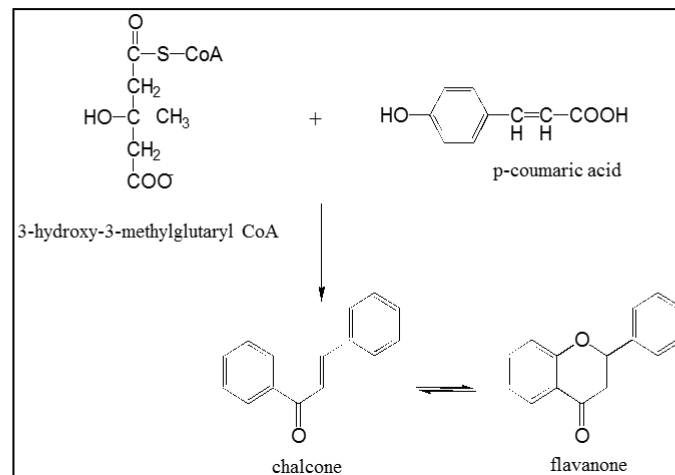
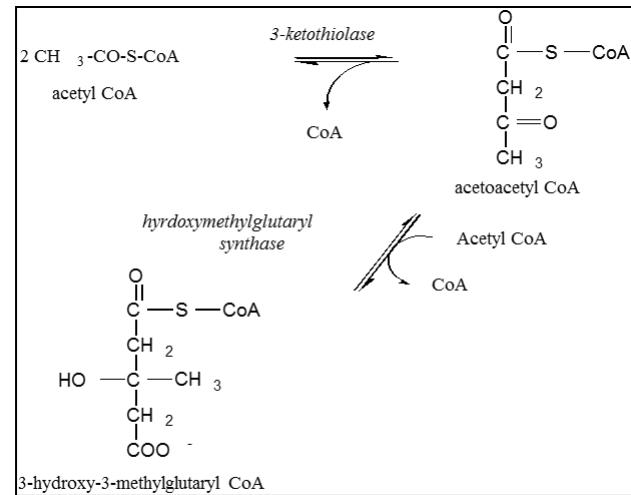
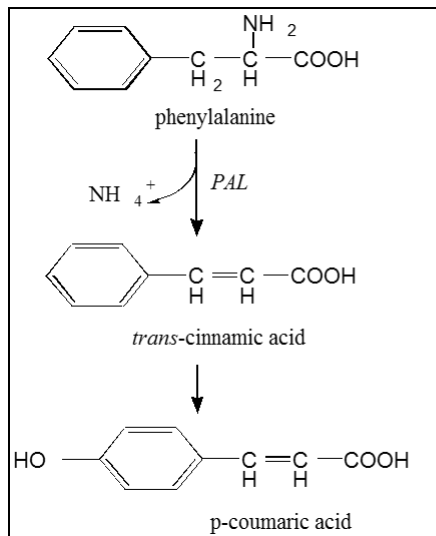


Ανθοκυάνες (γ)

- γλυκό τμήμα των ανθοκυανών:
 - γλυκόζη, γαλακτόζη, αραβινόζη και ξυλόζη.
 - υπο μορφή μονο-, δι- και τρι-σακχαριτών (ομο- και ετερο-).
 - συχνά ακυλιωμένο με οξέα (καφεϊκό, π-κουμαρικό, σιναπτικό, π-υδροξυ-βενζοϊκό, φερουλικό, μηλικό, ηλεκτρικό, οξικό).
- ανθοκυανιδίνες:
 - τα αντίστοιχα άγλυκα μόρια.
 - λιγότερο σταθερές από τις αντίστοιχες ανθοκυάνες.



Βιοσύνθεση ανθοκυανών





Αποικοδόμηση ανθοκυανών

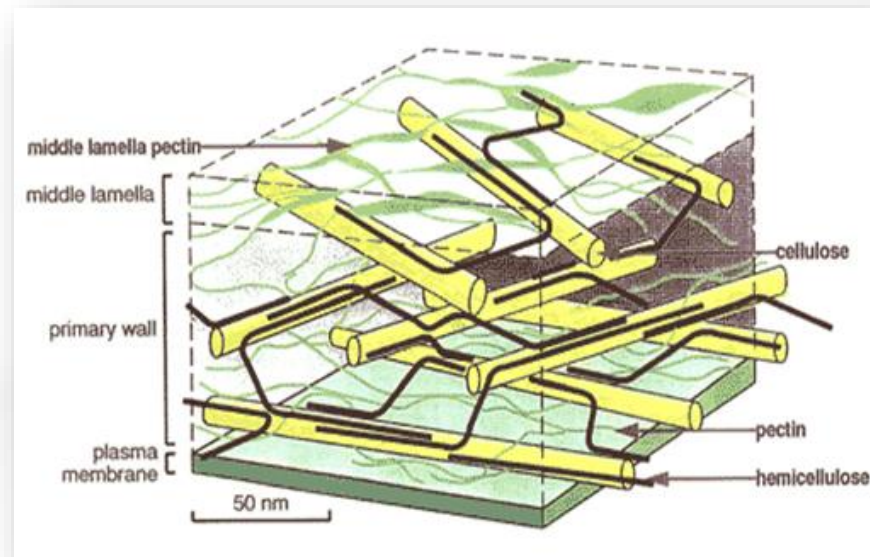
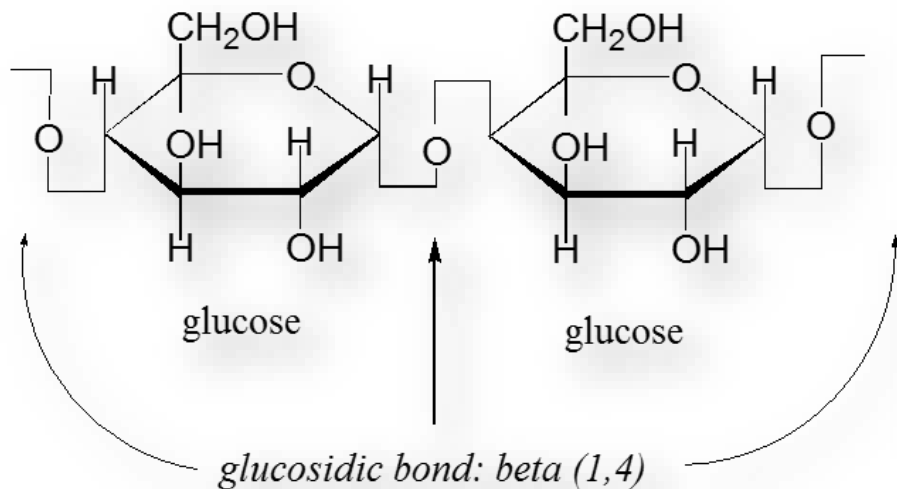
- γενικά ασταθή μόρια, πιο σταθερά σε χαμηλές τιμές pH
- αποικοδομούνται:
 - κατά την εκχύλιση τους από τον ιστό
 - κατά την επεξεργασία και συντήρηση των ιστών
- κύριοι παράγοντες αποικοδόμησης:
 - pH
 - θερμοκρασία
 - O₂
 - ασκορβικό οξύ
 - διοξείδιο του θείου
 - μεταλλικά ιόντα
 - ένζυμα (πολυφαινολοξειδάσες, υπεροξειδάσες)



Κυτταρίνη (α)

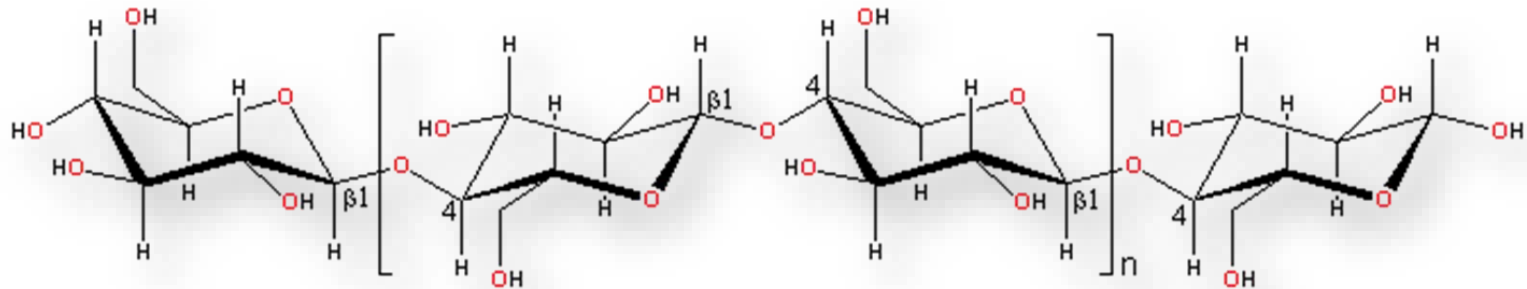
- ο πιο διαδεδομένος υδατάνθρακας στη φύση.
- κύριο συστατικό του κυτταρικού τοιχώματος φυτικών κυττάρων.
- πολυμερές της γλυκόζης με δεσμούς β-1,4.
- η β-διαμόρφωση υποχρεώνει το μόριο σε ανοικτή γραμμική δομή.

Cellulose



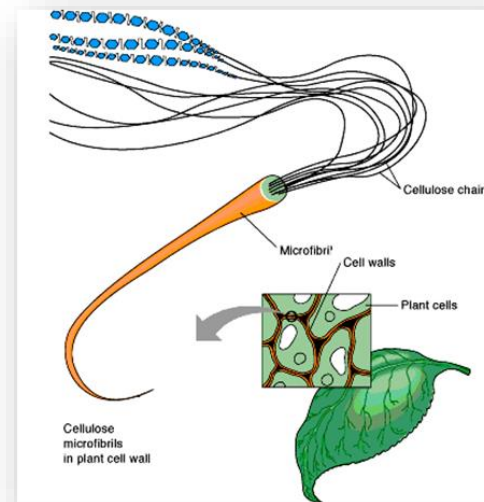
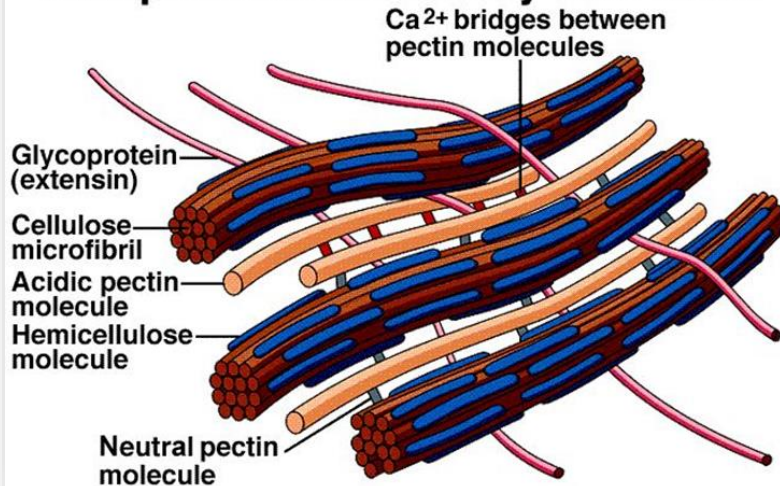


Κυτταρίνη (β)



Randy Moore, Dennis Clark, and Darrell Vodopich, Botany Visual Resource Library © 1998 The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

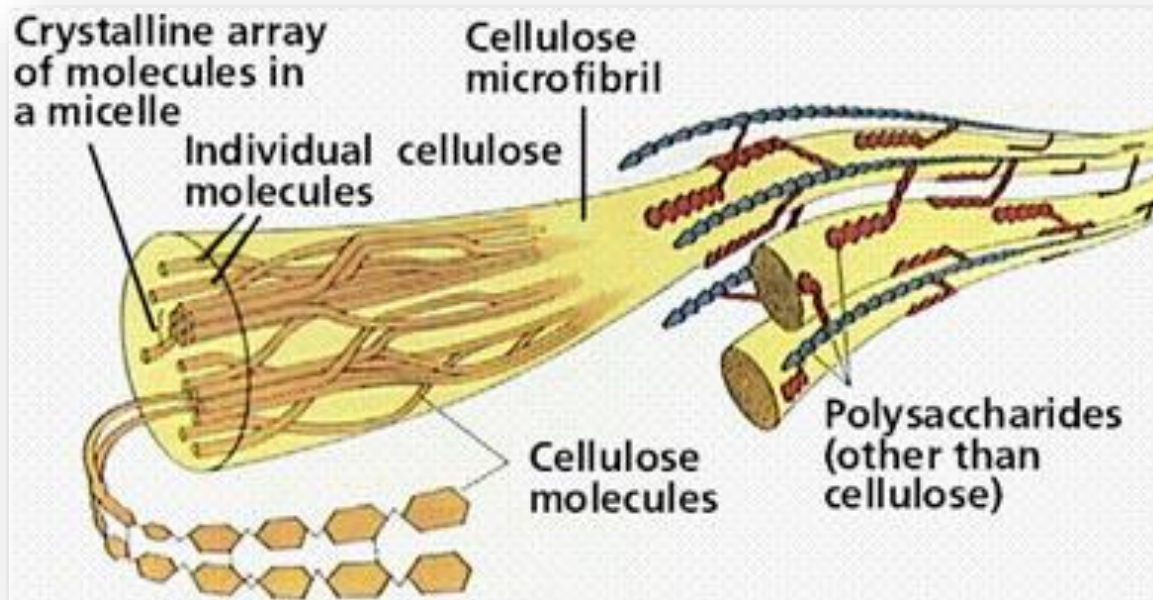
Interconnections Among Major Components of Primary Cell Walls





Βιοσύνθεση κυτταρίνης (α)

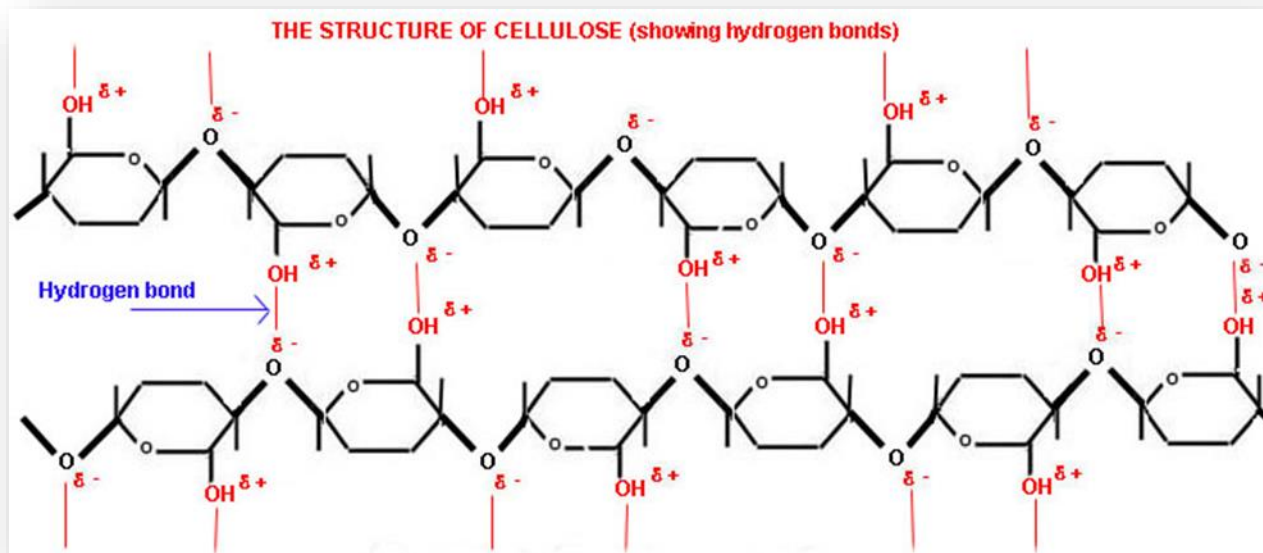
- καταλύεται από την συνθετάση των β -1,4-γλυκανίων, που βρίσκεται στην κυτταροπλασματική μεμβράνη.
- το ένζυμο χρησιμοποιεί ως υπόστρωμα την UDP-γλυκόζη, που προστίθεται σε μια ήδη υπάρχουσα μικρού μήκους μονάδα κυτταρίνης.





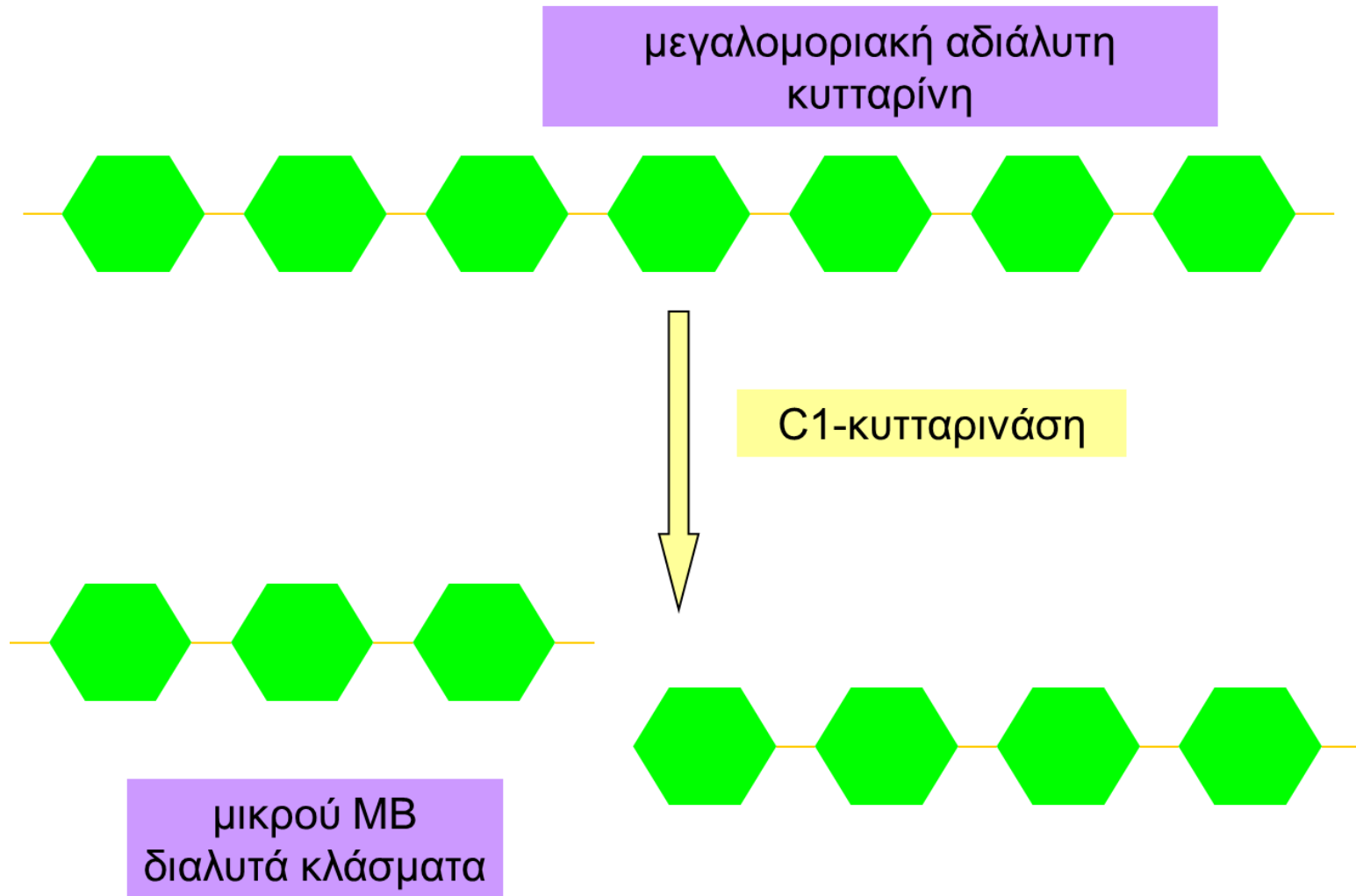
Βιοσύνθεση κυτταρίνης (β)

- οι αλυσίδες της κυτταρίνης σχηματίζουν γραμμικά συσσωματώματα (ίνες), οι επί μέρους αλυσίδες συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς Η.
- μέσα στα συσσωματώματα της κυτταρίνης συνυπάρχουν κρυσταλλικές (οργανωμένες) περιοχές, αλλά και άμορφες.



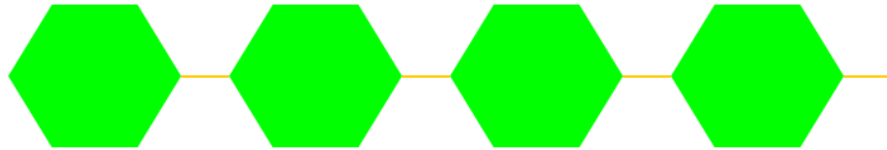


Αποικοδόμηση κυτταρίνης (α)





Αποικοδόμηση κυτταρίνης (β)

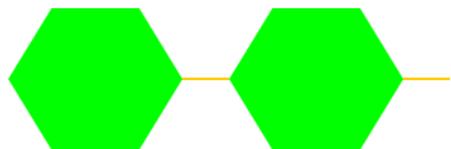


μικρού ΜΒ
διαλυτά κλάσματα

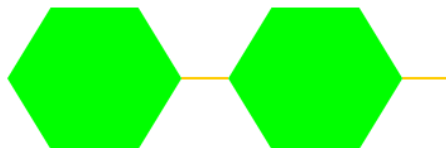
Cx-κυτταρινάση



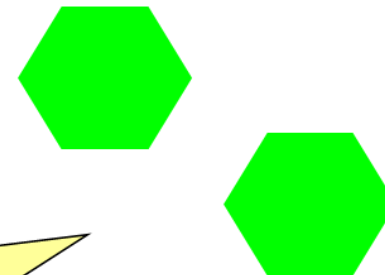
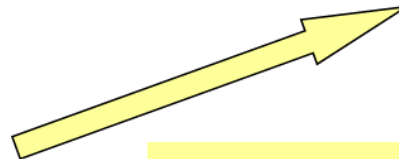
γλυκόζη



σελλοβιόζη



β -1,4
γλυκοζιδάση





Ημικυτταρίνες

- ετεροπολυσακχαρίτες:
 - διάφορες εξόζες, πεντόζες, ουρονικό οξύ.
- ονομάζονται ανάλογα με τον επικρατέστερο μονοσακχαρίτη:
 - ξυλάνια, μαννάνια, γλυκομαννάνια, γαλακτάνια, αραβογαλακτάνια.
- ημικυτταρινάσες:
 - υδρόλυση ημικυτταρινών κατά την ωρίμανση.

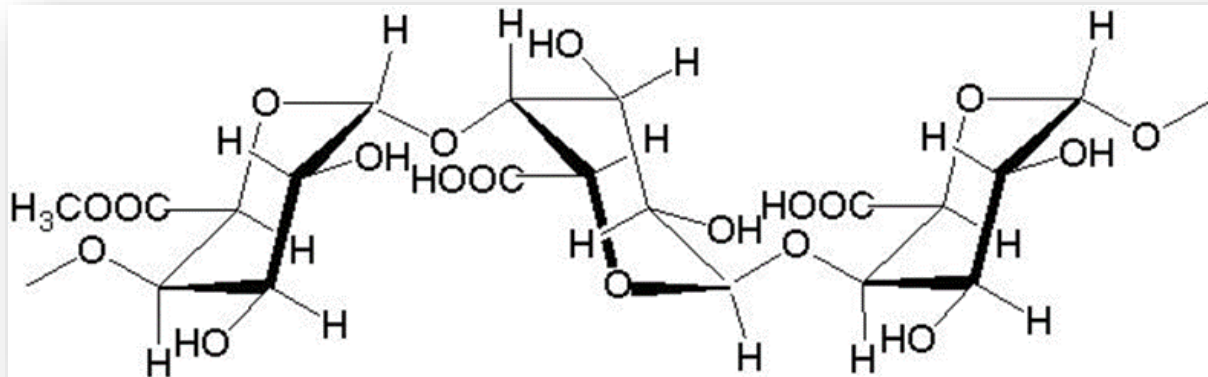


Πηκτίνες (α)

- γραμμικά πολυμερή α-D-γαλακτουρονικού οξέος και των μεθυλεστέρων του, με δεσμούς β-1,4.
- βαθμός μεθυλίωσης:
 - πηκτίνες πρωτεύοντος κυτταρικού τοιχώματος.
 - πηκτίνες μεσαίας φολίδας.
- σημαντικές ποσότητες ουδέτερων (μη ουρανικών) σακχάρων
 - είτε ως τμήμα πολυγαλακτουρονικού σκελετού (ραμνόζη),
 - είτε ως παράπλευρες ομάδες (αραβινόζη, ξυλόζη)
 - τριχώδης περιοχή του μορίου.



Πηκτίνες (β)



■ Acid group: COOH
■ Ester group: COOCH₃
■ Amide group: CONH₂

Rh = Rhamnose
N = Neutral sugars
(arabinose, galactose)

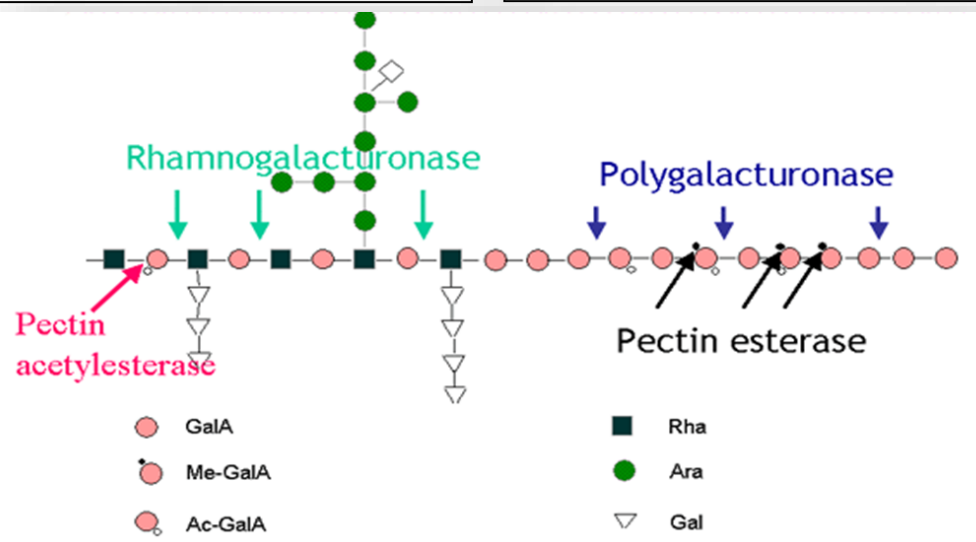
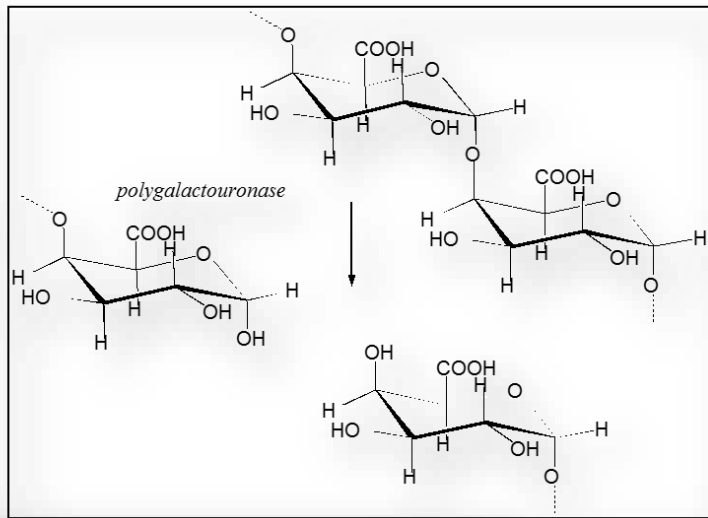
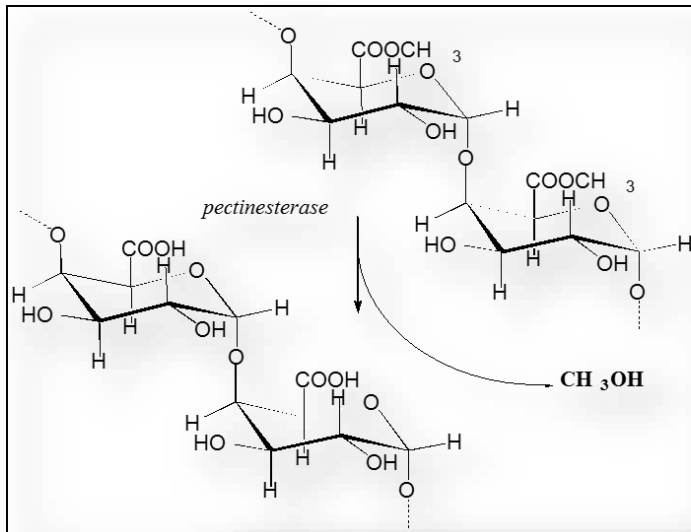


Αποικοδόμηση πηκτίνης (α)

- πολυγαλακτουρονάσες (γαλακτουρονάσες, ενδο- & εξω-):
 - υδρόλυση των γλυκοζιτικών δεσμών β -1, 4.
- μεθυλεστεράσες (πηκτινεστεράσες):
 - υδρόλυση των εστέρων του γαλακτουρονικού οξέος.
 - διευκολύνει τη δράση των πολυγαλακτουρονασών.
- ενεργότητα των πολυγαλακτουρονασών:
 - αυξάνει κατά την ωρίμανση.
- ενεργότητα μεθυλεστερασών:
 - αμετάβλητη κατά την ωρίμανση.



Αποικοδόμηση πηκτίνης (β)



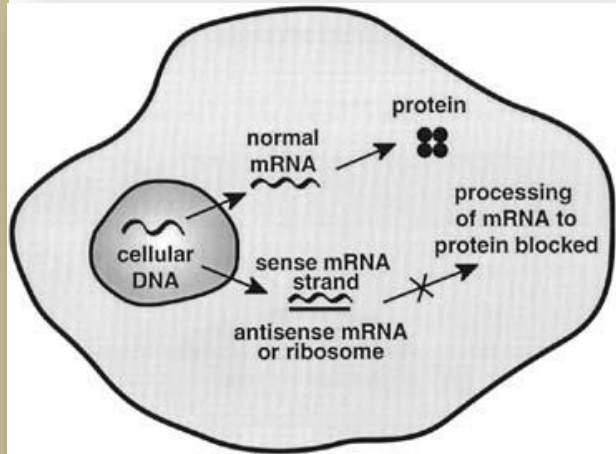


Πολυγαλακτουρανάσες (α)

- 3 κύριες ισομορφές των πολυγαλακτουρονασών: PG1, PG2, PG2b.
- PG1 (M.B. 100 kDa) κυριαρχεί κατά την έναρξη της ωρίμανσης.
- PG2a (M.B. 43 kDa) και PG2b (M.B. 45 kDa) αυξάνουν προς το τέλος της ωρίμανσης.
- PG2a και PG2b προκύπτουν από το ίδιο πρόδρομο μόριο μετά από:
 - μετα-μεταφραστική πρωτεόλυση και γλυκοζυλίωση,
 - στην ουσία είναι το ίδιο πολυπετίδιο με διαφορετικό βαθμό γλυκοζυλίωσης.
- η PG1 αποτελεί σύμπλεγμα της PG2a, της PG2b και μια υπομονάδας (β-υπομονάδα) με M.B. 38 kDa.
- η β-υπομονάδα εντοπίζεται κοντά στο κυτταρικό τοίχωμα, όπου και συμπλέκεται με τις PG2a και PG2b για να δώσουν την PG1.



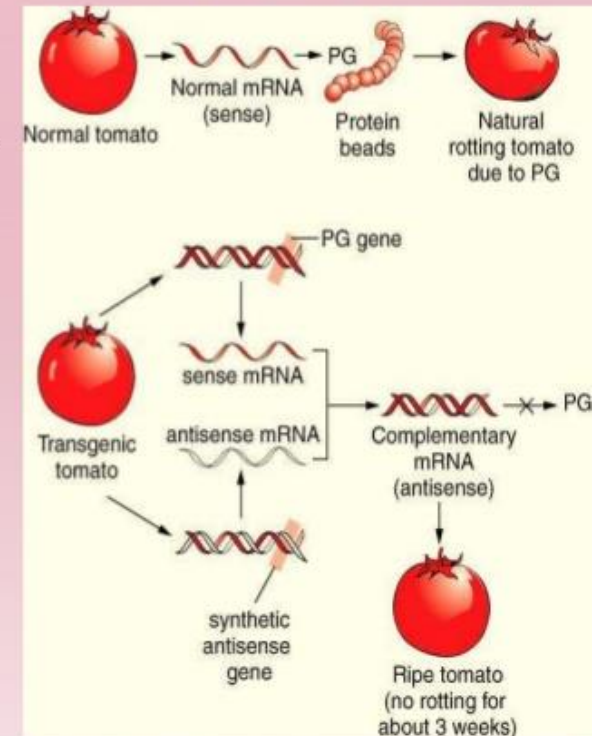
Πολυγαλακτουρανάσες (β)



Antisense mRNA technology

MAKING OF FLAVR SAVR

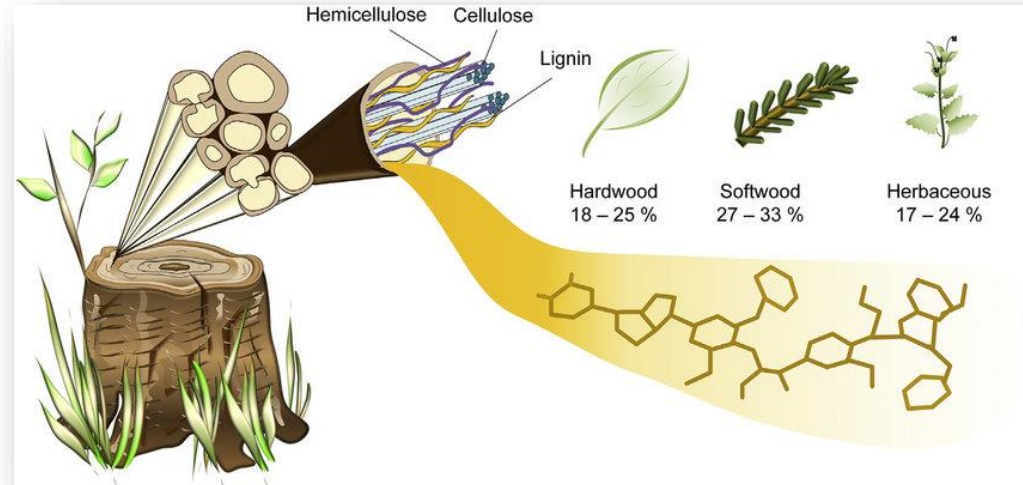
- Enzyme Polygalacturonase breaks down structural polysaccharide pectin in wall of a plant.
- This is part of the natural decay process in a plant
- Flavr savr tomatoes have been constructed that express an antisense mRNA complementary to mRNA for an enzyme involved in ethylene production
- These tomatoes make only 10% of normal amount of enzyme thus delaying ethylene production.





Λιγνίνη (α)

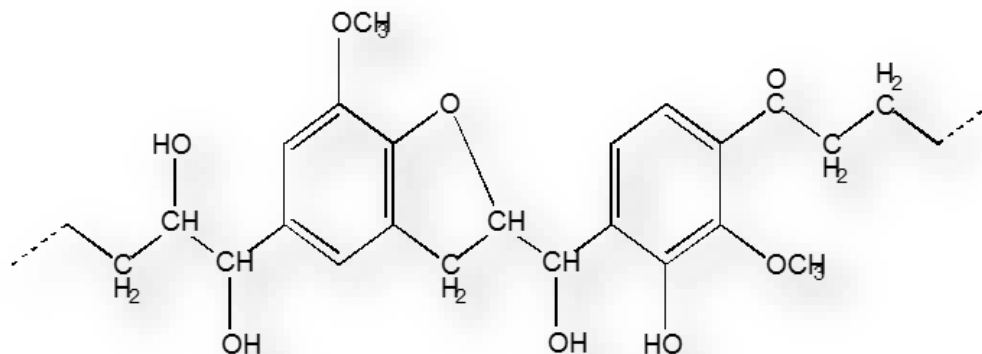
- μεγαλομοριακή ένωση (μέχρι και 5000 Da).
- πολυμερές φαινολών / φαινολαιθέρων (π.χ. κωνιφερόλη, σιναπυλική αλκοόλη).
- τελικά στάδια βιοσύνθεσης:
 - αντιδράσεις οξείδωσης – σύζευξης.
 - μέσω μηχανισμού ελευθέρων ριζών.
 - όχι ενζυμικός έλεγχος.
 - δομή τυχαία.





Λιγνίνη (β)

- προσδίδει:
 - μηχανική αντοχή & σκληρότητα στο κυτταρικό τοίχωμα,
 - ιδιαίτερα στους υποστηρικτικούς ιστούς.
- λιγνινοποίηση ή ξυλοποίηση:
 - σύνθεση λιγνίνης στους τριχοειδείς σωλήνες κατά την διάρκεια της ωρίμανσης (π.χ. σπαράγγι, σέλερι).

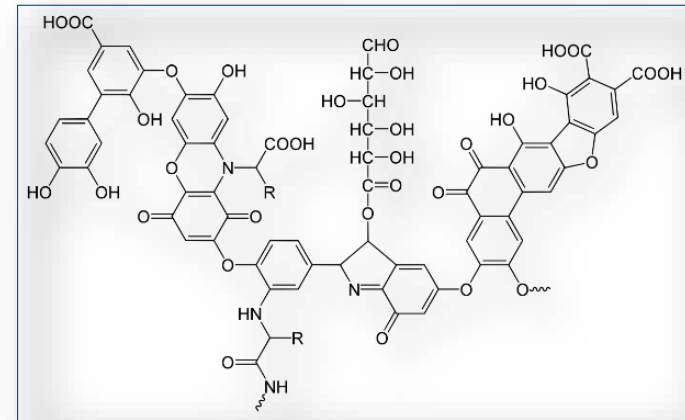


Hypothetical partial lignin structure



Λιγνίνη (γ)

- μικροβιακή αποικοδόμηση της λιγνίνης στο έδαφος προς χουμικά και φλουβικά οξέα (χούμος)
- **χουμικά και φουλβικά οξέα:**
 - MB 1000 Da.
 - πολύπλοκες αρωματικές ενώσεις.
 - με φαινολικά $-OH$ και $-COOH$.
 - κύριο οργανικό συστατικό του εδάφους.
 - συμπλοκοποιούν μεταλλικά ιόντα.
 - καθιστούν υδατοδιαλυτές υδρόφοβες οργανικές ενώσεις.
 - επηρεάζουν την διαίρεση και επιμήκυνση κυττάρων.





Άρωμα (α)

αρωματικά & θειούχα αμινοξέα
υδατάνθρακες & παράγωγα τους
ακόρεστα λιπαρά οξέα

κλιμακτηρική αύξηση
αναπνοής



δευτερογενής
μεταβολισμός

εστέρες, αλδεΐδες, κετόνες, αλκοόλες,
λακτόνες, τερπένια, θειούχες ενώσεις

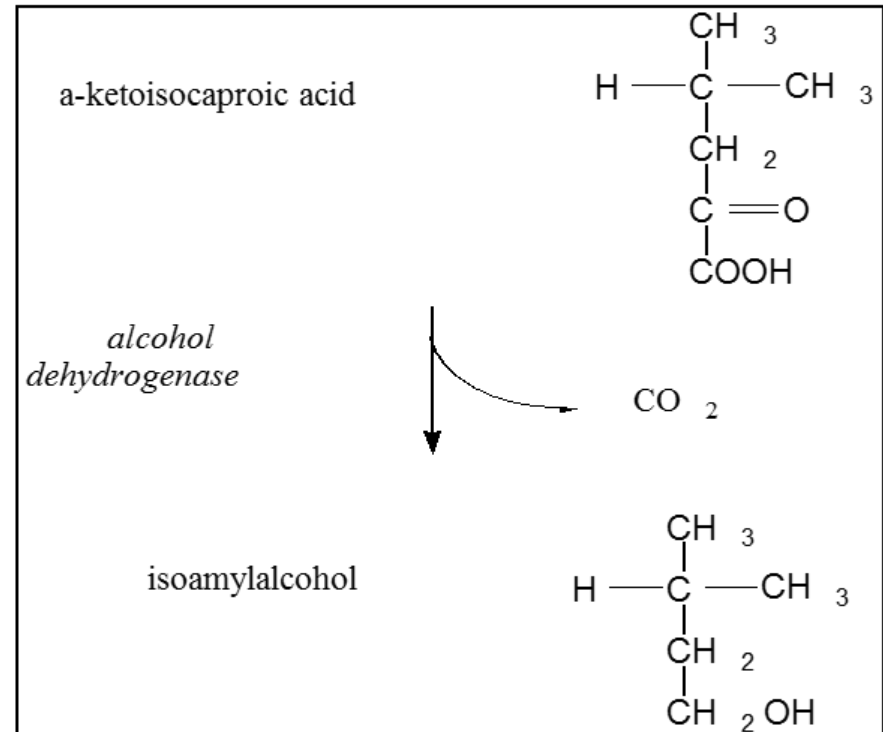
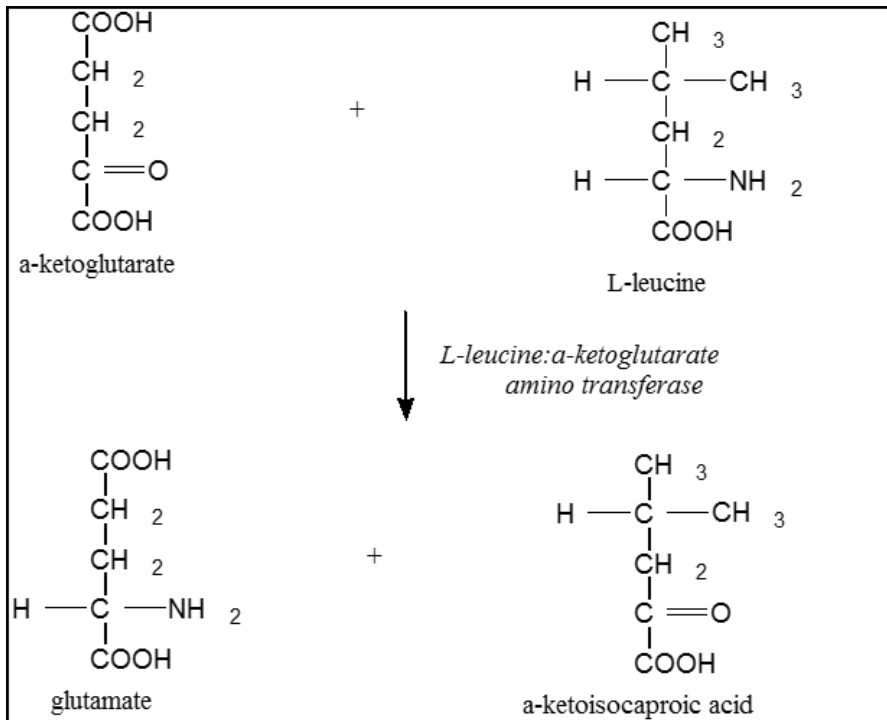


Άρωμα (β)

- φράουλα: πάνω από 300 πτητικές ενώσεις.
- αγγούρι: 2,6-νοναδιενάλη.
- μπανάνα: οξικός εστέρας της αμυλικής αλκοόλης.
- κρεμμύδι: σουλφίδια.



Άρωμα (γ)





Γεύση (α)

σάκχαρα,
οργανικά οξέα,
τανίνες



γεύση

σάκχαρα,
οξέα



δείκτης
ωρίμανσης

τανίνες



στυφή γεύση
ανώριμων φρούτων



Γεύση (β)

Κύκλος
Krebs



παραγωγή οργανικών οξέων
(κιτρικό, μηλικό, οξαλοξικό,
ηλεκτρικό)

ανάπτυξη
φυτού



αύξηση οργανικών οξέων

ωρίμανση
φυτού



αύξηση σακχάρων



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