



Ευχυμικά συστατικά των τροφίμων



Flavour (ευχυμία)*

Flavour

- Συνδυασμός γεύσης, οσμής και αφής.
- Γευστικά κέντρα στο στόμα και τον φάρυγγα ανιχνεύουν το αλμυρό, το πικρό, το ξινό, το γλυκό και το *ουμάμι* (umami)
- Οσφραντικές απολήξεις στη μύτη ανιχνεύουν μεγάλο αριθμό οσμών
- Η υφή και η αίσθηση-αφή στο στόμα, (τρόφιμο σκληρό, μαλακό, υδαρές, λείο, αδρό) κ.λ.π.

*: προσπάθεια απόδοσης του όρου στα Ελληνικά

Αίσθηση της γεύσης φαγητών

Η αίσθηση της γεύσης προκαλείται από

α) Διάλυση των υδατοδιαλυτών συστατικών στο σάλιο και

β) Επαφή με τα αισθητήρια κέντρα.

Πέντε βασικές γεύσεις: γλυκό, ξινό, αλμυρό, πικρό και ουμάμι (umami)

- **Umami:** Στα Ιαπωνικά σημαίνει «ευχάριστη, νόστιμη γεύση». Είναι η γεύση του **γλουταμινικού νατρίου** (monosodium glutamate, MSG) που χρησιμοποιείται στις κουζίνες της Ανατολής (Ikeda, 1909). Στη δυτική κουζίνα η πλησιέστερη γεύση στο umami θεωρείται η γεύση του ζωμού κρέατος
- Σήμερα θεωρείται ως μια από τις πέντε βασικές αισθήσεις της γεύσης
- Στους ανθρώπους την αίσθηση νοστιμιάς που είναι γνωστή ως umami προκαλούν το γλουταμινικό οξύ και τα 5'-ριβονουκλεοτίδια όπως η μονοφωσφορική γουανοσίνη (GMP) και η μονοφωσφορική ινοσίνη (IMP).
- MSG υπάρχει στα φύκια kelp, στην παρμεζάνα, στην τομάτα, κλπ.

Umami

Τυπικές συγκεντρώσεις γλουταμινικού νατρίου (MSG, monosodium glutamate), κύριου υπεύθυνου για τη γεύση Umami, σε διάφορα τρόφιμα.

Τρόφιμο	MSG (mg/100g)
Είδος φυκιού (kelp)	2240
Παρμεζάνα	1200
Σαρδέλλες	280
Τομάτα	260
Μανιτάρια Shiitake	67
Γαρίδες	43
Χοιρινό	23
Γάδος (μουρούνα)	9
Σολωμός	20
Ανθρώπινο γάλα	22
Γάλα αγελάδας	2
Πρόσθετο σε τρόφιμα	20-80



Λιπαρό (oleogustus): η 6η βασική γεύση

Introducing oleogustus: Fat 'confirmed' as sixth basic taste



Breaking News on Food & Beverage Development - Europe

Introducing oleogustus: Fat 'confirmed' as sixth basic taste

By Nathan Gray+, 27-Jul-2015

Related topics: Fats & oils, Flavours and colours, Science, Sugar, salt and fat reduction, Bakery, Beverage, Confectionery, Dairy, Healthy foods, Prepared foods, Snacks

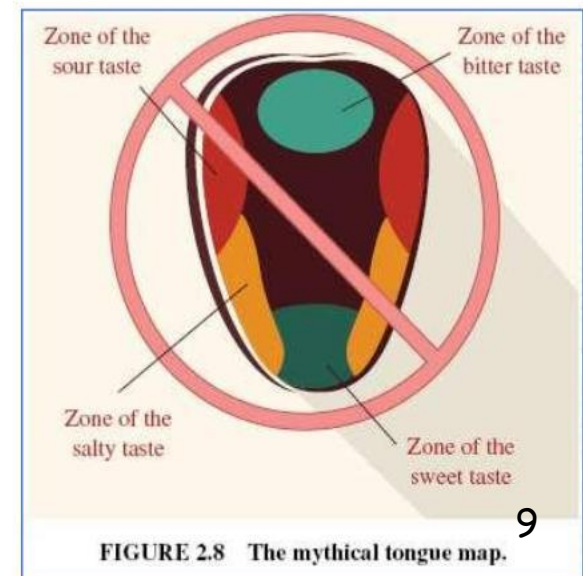
Research demonstrating that fatty acids have a taste sensation that is distinct from other basic tastes 'confirms' that fat is the sixth basic taste, say researchers.

Όριο αντίληψης γεύσης

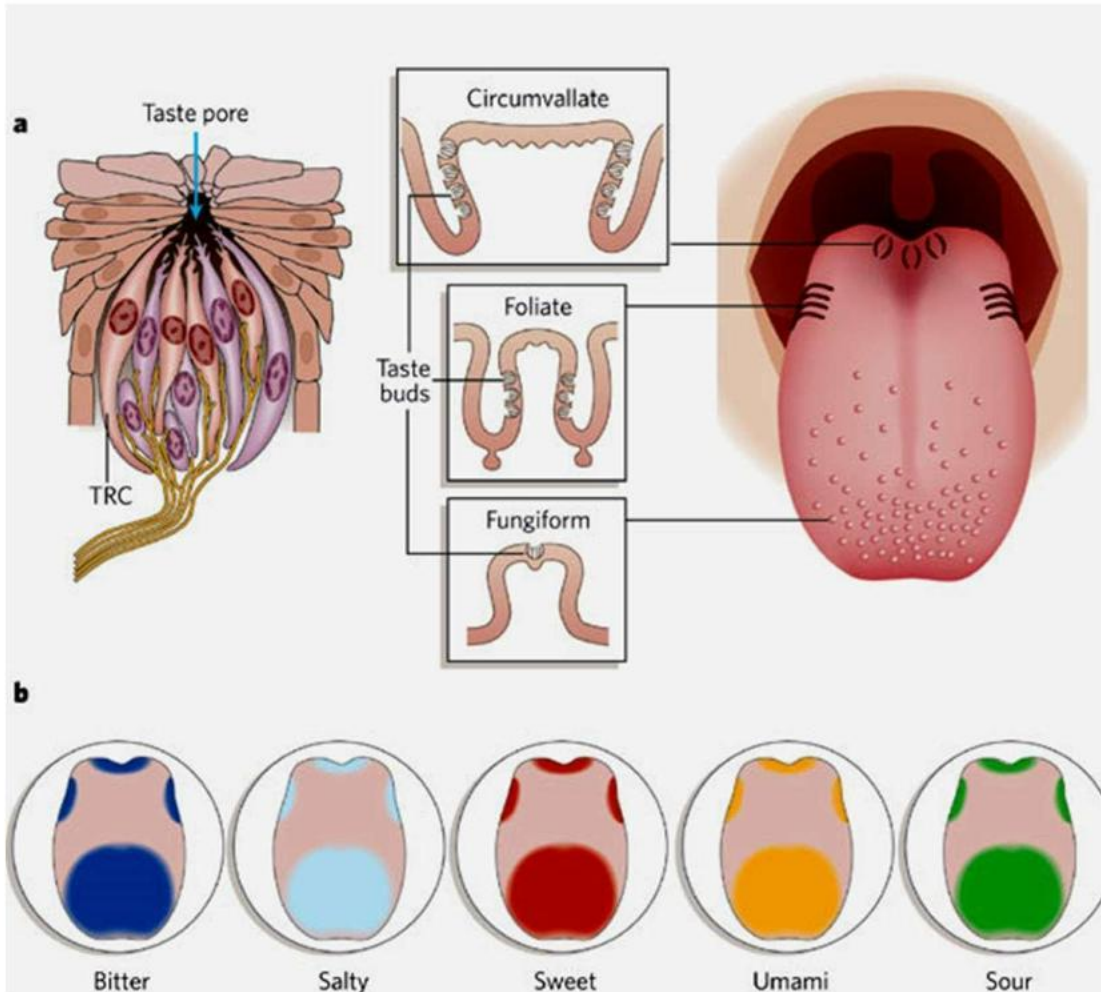
- Όριο αντίληψης μιας γεύσης (*taste threshold*): χρησιμοποιείται συχνά στη Χημεία και στην Τεχνολογία Τροφίμων.
- Μετρήσεις του ορίου αυτού γίνονται από σχετικά μεγάλο αριθμό ατόμων που προσπαθούν να ανιχνεύσουν ένα συγκεκριμένο αίσθημα π.χ. του αλμυρού σε διαλύματα με διαφορετική αραίωση.
- Όριο διαφέρει ανάλογα με την ουσία.
- Το όριο για το χλωριούχο νάτριο είναι μικρότερο του 0.1 %. Για το καλαμοσάκχαρο το όριο αυτό είναι περίπου 0.5%.

«Χάρτης γεύσεων» της γλώσσας

- **Παλαιότερα:** οι περιοχές της γλώσσας όπου γίνεται αισθητό το ξινό, το πικρό κ.λ.π. θεωρούνταν διακριτές
- **Νεότερα ευρήματα:** δεν ισχύουν τα παραπάνω \Rightarrow αλληλοεπικάλυψη των περιοχών



Νεότερες απόψεις για τους υποδοχείς γεύσης



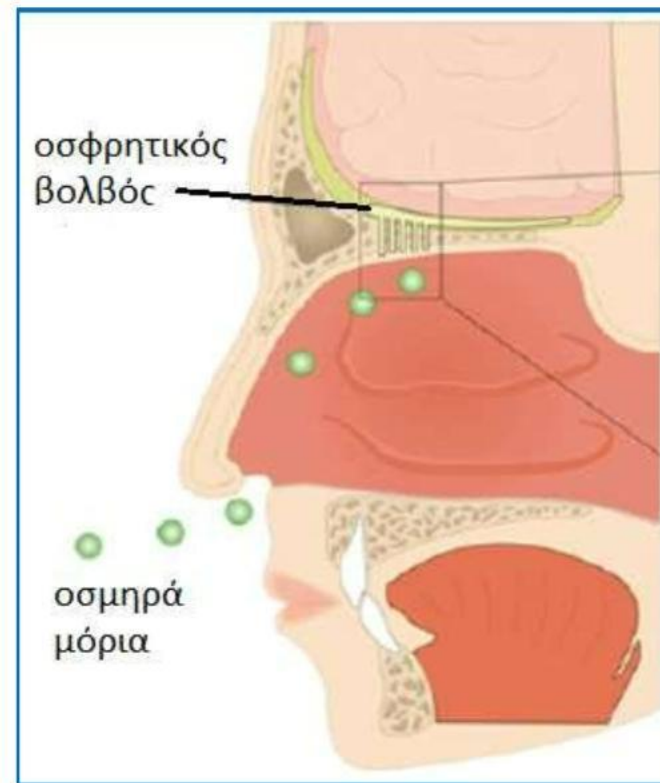
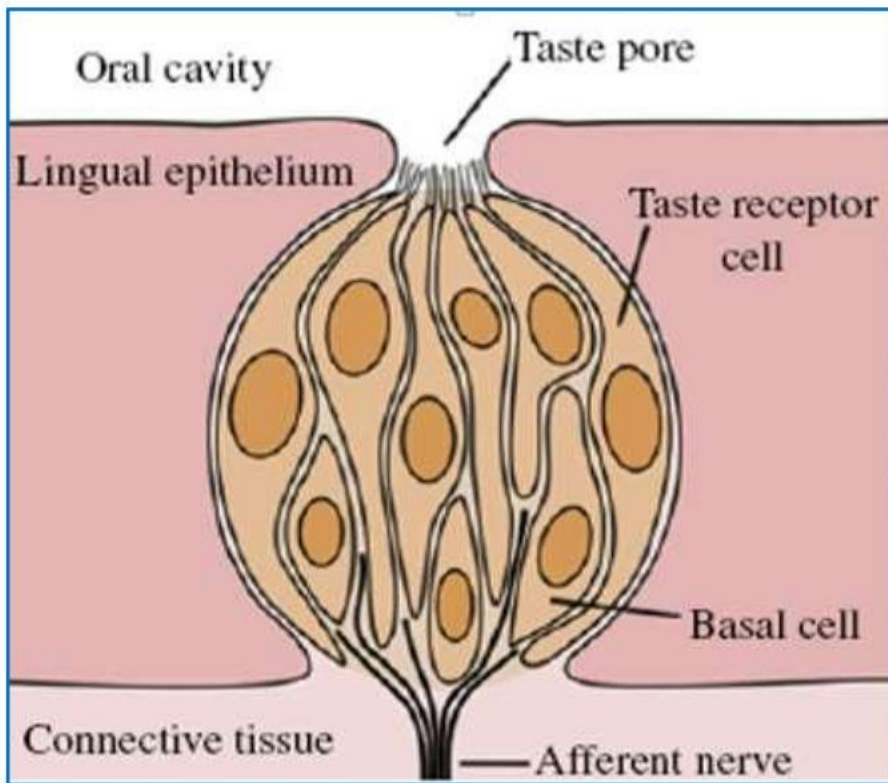
Πρόσφατα μοριακά-
λειτουργικά δεδομένα:

- δεν υπάρχει «χάρτης γεύσεων» στη γλώσσα
- οι γευστικοί κάλυκες σε όλες τις περιοχές της γλώσσας

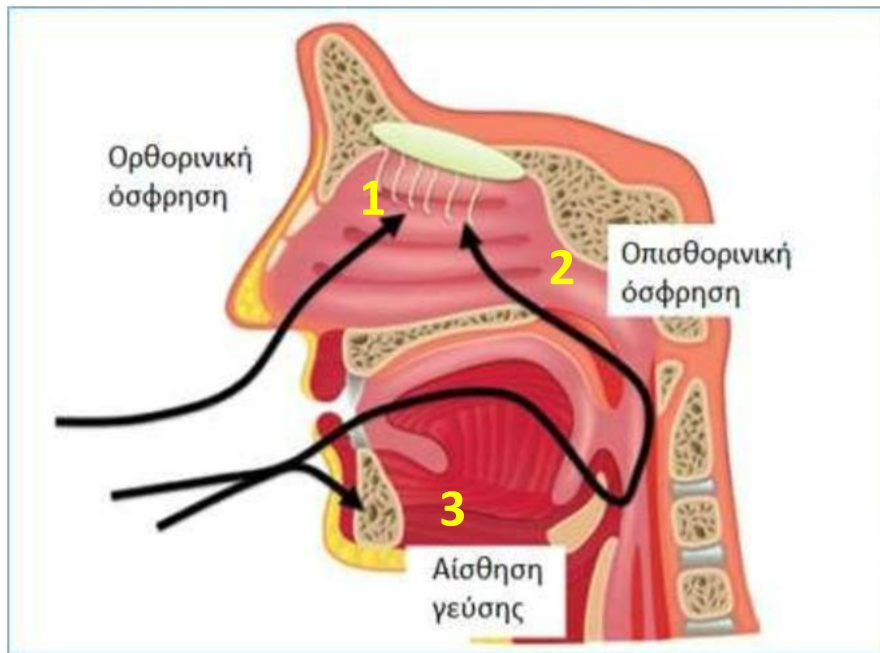
ανταποκρίνονται και στις πέντε βασικές γεύσεις — πικρό, ξινό, γλυκό, αλμυρό και umami

Αντίληψη γεύσης και οσμής

Για να κατανοήσουμε καλύτερα τη διαδικασία της γεύσης και της οσμής, πρέπει να ακολουθήσουμε την πορεία των γευστικών ή οσμηρών μορίων από το τρόφιμο προς τον εγκέφαλο. Η διαδικασία ξεκινά όταν ένα μικρό μόριο διαφεύγει από το φαγητό ή το ποτό και συνδέεται με πρωτεϊνικούς υποδοχείς στην επιφάνεια εξειδικευμένων κυττάρων: (α) στους γευστικούς κάλυκες της γλώσσας ή (β) σε οσφρητικές νευρικές ίνες στη ρινική κοιλότητα



Αντίληψη γεύσης και οσμής



Τα μικρά μόρια που ελευθερώνονται από τα τρόφιμα μπορούν να ακολουθήσουν τρεις διαδρομές:

1. όταν μυρίζουμε το τρόφιμο, πτητικά μόρια από το τρόφιμο φθάνουν στη ρινική κοιλότητα και συνδέονται με τον υποδοχέα των οσφρητικών νευρικών ινών προκαλώντας την **ορθορινική όσφρηση (orthonasal)**
2. κατά τη μάσηση των τροφίμων ελευθερώνονται και άλλες πτητικές ενώσεις. Όταν καταπίνουμε, το στόμα είναι κλειστό και ο εκπνεόμενος αέρας φέρνει το νέο μείγμα ενώσεων πίσω από τη ρινική κοιλότητα προκαλώντας τη λεγόμενη **οπισθορινική όσφρηση (retronasal)**
3. η σύνδεση των γευστικών μορίων με υποδοχείς γεύσης στους γευστικούς κάλυκες στη γλώσσα προκαλεί την **αίσθηση της γεύσης**

Η γεύση του αλμυρού (salty)

Η γεύση του **αλμυρού** οφείλεται στους **ηλεκτρολύτες**.

Αλμυρή γεύση προκαλούν τα **κατιόντα**.

- Na^+ , Li^+ \Rightarrow αλμυρές γεύσεις

- K^+ και τα άλλα κατιόντα \Rightarrow αλμυρή αλλά και πικρή

Τα **ανιόντα** επηρεάζουν και παρεμποδίζουν την αλμυρή γεύση.

- Το Cl^- έχει ελάχιστη επίδραση και δεν αλλοιώνει τη γεύση του αλμυρού.

- Πιο πολύπλοκα ανιόντα δίνουν χαρακτηριστικές γεύσεις διαφορετικές από την αλμυρή (π.χ. τα λιπαρά οξέα προσδίδουν γεύση σάπωνα).

Προσπάθεια μείωσης πρόσληψης Na \Rightarrow έρευνα για τρόφιμα που περιέχουν άλατα άλλων κατιόντων, όπως K^+ , NH_4^+ .

Όμως λιγότερο ευχάριστη γεύση.

Η γεύση του ξινού (sour)

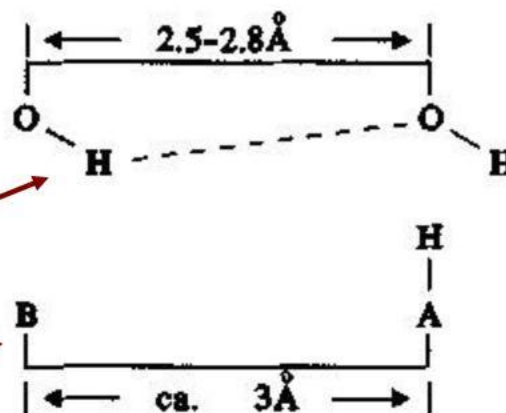
- Η **όξινη γεύση** (sour) είναι μια ιδιότητα που οφείλεται στα ιόντα υδρογόνου (H^+)
- Η ένταση του αισθήματος της όξινης γεύσης δεν σχετίζεται απόλυτα με την ισχύ του οξέος. Άλλα χαρακτηριστικά του μορίου όπως π.χ. η φύση του ανιόντος, παίζουν σημαντικό ρόλο
 - Δοκιμές με ζωικά πρότυπα έδειξαν διαφορετική ανταπόκριση των νεύρων στα διάφορα οξέα π.χ υδροχλωρικό, μυρμηκικό, οξαλικό, κιτρικό κ.λ.π. σε σταθερή $[H^+]$

Στερεοχημεία και αίσθηση γλυκού

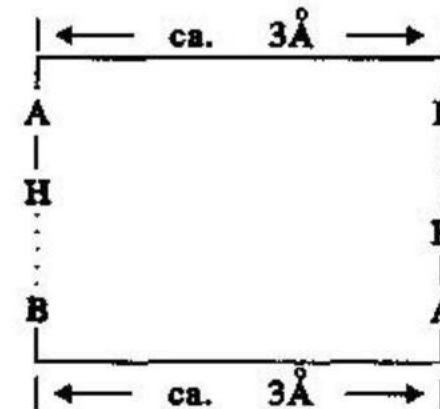
Προϋπόθεση εμφάνισης γλυκιάς γεύσης κατά Schallenger: η απόσταση μεταξύ AH και B να είναι $\geq 3\text{\AA}$.

Αν $< 3\text{\AA}$ δημιουργείται ενδομοριακός δεσμός H που παρεμποδίζει την σύνδεση με τον υποδοχέα γεύσης.

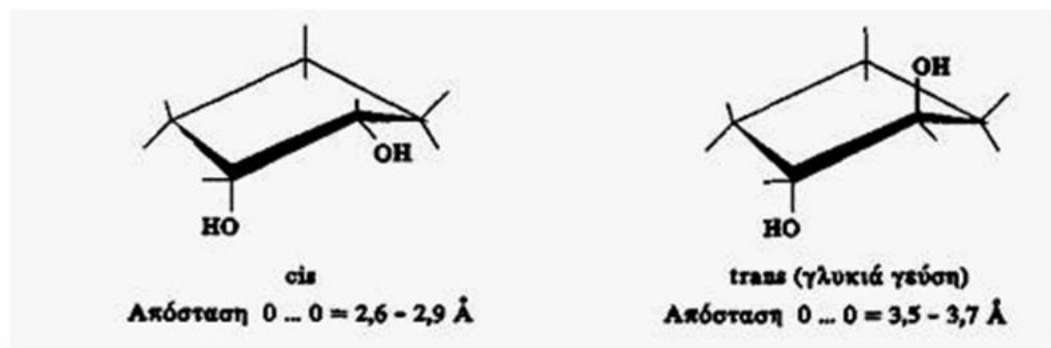
Όχι γλυκιά γεύση



Γλυκιά γεύση



Μια από τις πιο απλές δοκιμές για να δοκιμασθεί η παραπάνω υπόθεση ήταν η βαθμολόγηση της γλυκύτητας διαλυμάτων γλυκολών, όπως οι *cis*- και *trans*-κυκλοπεντανο-1,2-διόλες από εκπαιδευμένους δοκιμαστές



cis:- O...O $< 3\text{\AA}$
όχι γλυκιά γεύση

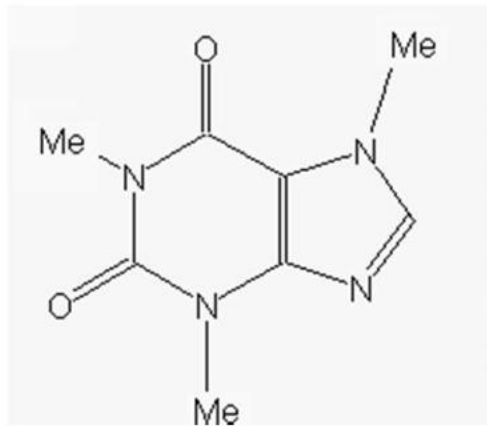
trans:- O...O $> 3\text{\AA}$
γλυκιά γεύση

Οι γεύσεις του γλυκού και του πικρού

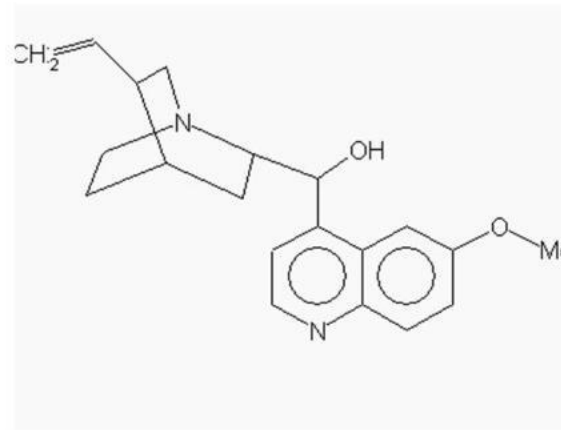
- Και οι δύο γεύσεις, πικρό - γλυκό, επηρεάζονται από τη στεreoχημεία των μορίων, κυρίως τον προσανατολισμό των ομάδων AH/B προς τις ειδικές απολήξεις των αισθητηρίων κυττάρων.
- Αν η γεωμετρία ενός μορίου είναι τέτοια ώστε να προσανατολίζεται και προς τις δύο κατευθύνσεις, μπορεί να δώσει πικρή ή γλυκιά γεύση.
- Παράδειγμα: η *D*- μορφή αμινοξέων είναι γλυκιά ενώ τα *L*-ισομερή είναι πικρά.

Η γεύση του πικρού (bitter)

- Πικρές ουσίες: άλατα, αλκαλοειδή, γλυκοζίτες φλαβονοειδών.
- ΑΛΑΤΑ: Η «πικράδα» ενός άλατος εξαρτάται από την ιονική διάμετρο.
< 6.5 Å αλμυρό (NaCl, 5.56 Å).
> 6.5 Å πικρό (MgCl₂, 8.50 Å, εξαιρετικά πικρό).
- ΑΛΚΑΛΟΕΙΔΗ: Κινίνη και καφεΐνη: επιτρέπεται η προσθήκη τους σε αναψυκτικά. Η καφεΐνη είναι μετρίως πικρή σε συγκεντρώσεις 150-200 ppm στο νερό.



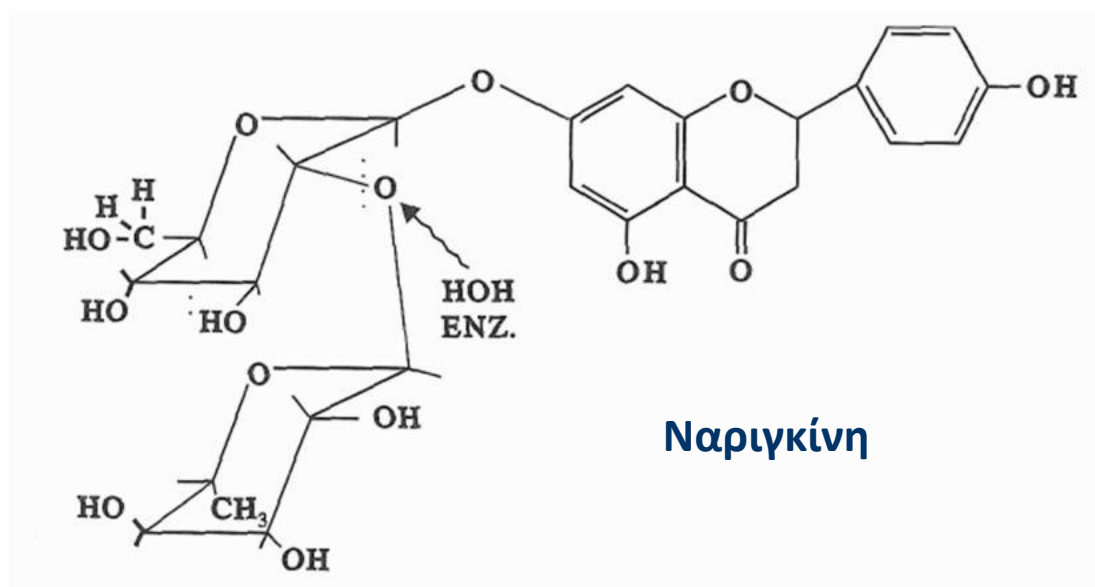
Καφεΐνη



Κινίνη

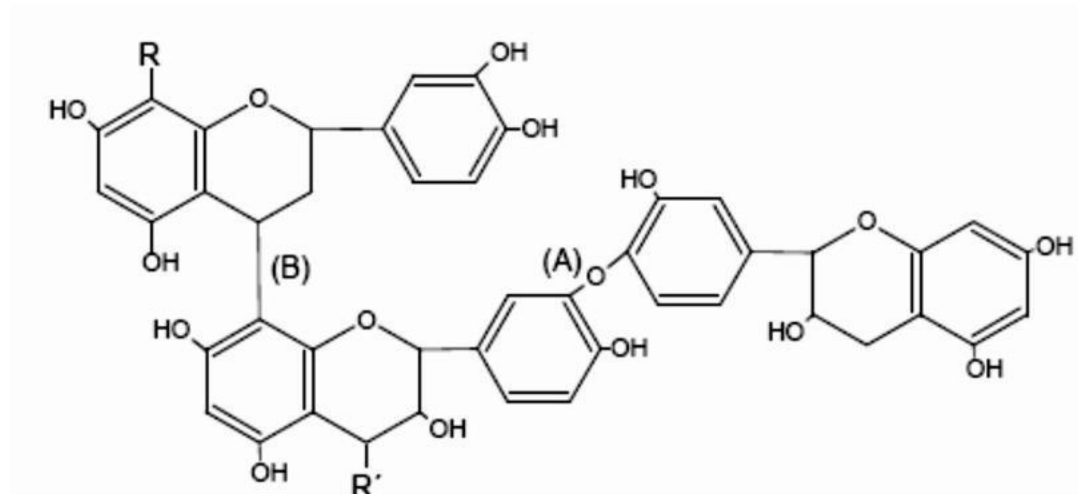
Η γεύση του πικρού (bitter)

- ΓΛΥΚΟΖΙΤΕΣ ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΩΝ: Ναριγκίνη (πικρή γεύση χυμών εσπεριδοειδών)
- η πικράδα της ναριγκίνης αποδίδεται στο δεσμό 1→2 μεταξύ ραμνόζης και γλυκόζης,
- οι προσπάθειες αποπίκρασης των χυμών βασίζονται στη χρήση του ενζύμου ναριγκινάση που υδρολύει το δεσμό αυτό



Στιφάδα (astringency)

- Φαινόμενο που συνδέεται με αίσθηση ξηρότητας στο στόμα και με «άγρια» υφή του βλεννογόνου του στόματος
- Προκαλείται από ταννίνες τύπου προκυανιδίνης που μπορούν να συνδεθούν με πρωτεΐνες του βλεννογόνου του στόματος ή πολυσακχαρίτες του σάλιου σχηματίζοντας ιζήματα ή συσσωματώματα



Δομή μιας προκυανιδινικής ταννίνης -προϊόν συμπύκνωσης πολυφαινολών και ο-κινονών. Στο μόριο υπάρχουν περιοχές που μπορούν να συνδυασθούν με πρωτεΐνες και να σχηματίσουν προϊόντα που προκαλούν την αίσθηση του στιφού.

Αντιστάθμιση και ενίσχυση γεύσης

Το αίσθημα της γεύσης επηρεάζεται από

- τη φύση των συστατικών των τροφίμων
- τη φυσικοχημική κατάσταση του τροφίμου (διάλυμα, πηκτή, αφρός κ.λ.π.).
- την αλληλεπίδραση διαφόρων ευχυμικών ουσιών (το άλας ελαττώνει τη γλυκύτητα της σακχαρόζης, αλλά και η τελευταία επηρεάζει το αίσθημα του αλμυρού)

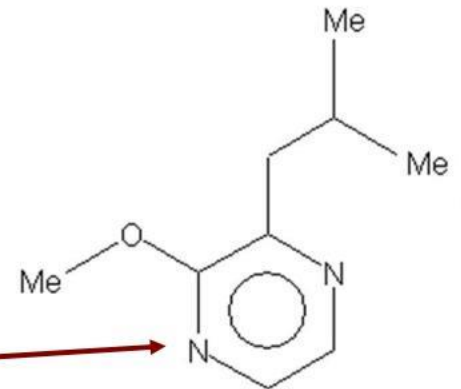
Αντιστάθμιση (compensation) Το φαινόμενο της γευστικής αλληλεπίδρασης συστατικών (το άλας ελαττώνει τη γλυκύτητα της σακχαρόζης, αλλά και η τελευταία επηρεάζει το αίσθημα του αλμυρού).

Ενίσχυση γεύσης:

- Εναλλαγές στη γεύση (Χυμοί εσπεριδοειδών πιο ξινοί ύστερα από την κατανάλωση γλυκού)
- Μονογλουταμινικό νάτριο (MSG). Ενισχυτικό γεύσης σε προϊόντα από κρέας και λαχανικά, από τα πιο διαδεδομένα πρόσθετα τροφίμων.
- Νουκλεοτίδια
- Μαλτόλη και αιθυλο-μαλτόλη. Ενισχυτικά σε γλυκά και φρουτοχυμούς, δίνουν σ' αυτά μια ευχάριστη γεύση καραμέλας.

Ευχυμία και πτητικές ενώσεις τροφίμων

- Οσμή: πολύπλοκο και δυσεξήγητο φαινόμενο.
- Άνω μέρος ρινικής κοιλότητας: βλεννώδης μεμβράνη που περιλαμβάνει τα οσφραντικά κύτταρα
- Οσμή: προϋπόθεση είναι η κάποια πτητικότητα των ουσιών
- Μηχανισμός της διέγερσης των οσφραντικών υποδοχέων οφείλεται στην προσρόφηση του πτητικού μορίου που προκαλεί μια αποπόλωση του κυττάρου ⇒ δημιουργία μιας νευρικής «ώσης» από το νεύρο
- Η δομή του διεγείροντος μορίου πρέπει να είναι τέτοια ώστε να μπορεί να φιλοξενηθεί από τον υποδοχέα
- Η αίσθηση της όσφρησης σε άνθρωπο λιγότερο έντονη από τα ζώα
- Για μερικές ουσίες και η αίσθηση του ανθρώπου είναι πολύ μεγάλη.
- Βανιλίνη: αισθητή από τα περισσότερα άτομα σε συγκεντρώσεις της τάξης του 0.1 ppm.
- Μεθοξυ-αλκυλ-πυραζίνες: πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης (η 2-μεθοξυ-3-ισοβουτυλπυραζίνη ανιχνεύεται σε επίπεδο 0.002ppb (!), σε αυτή οφείλεται κυρίως το άρωμα πράσινης πιπεριάς, φρέσκιας πατάτας, ωμών μπιζελιών)



Ευχυμία και πτητικές ενώσεις τροφίμων

Χημικές ενώσεις που έχουν σημασία για το άρωμα των τροφίμων είναι:

- **Λιπαρά οξέα:** Μικρού Mr οξέα όπως το μυρμηκικό οξύ, το οξικό, το προπιονικό, το βουτυρικό, το βαλερικό, το καπροϊκό και το καπρυλικό.
- **Αλκοόλες:** Μικρού Mr αλκοόλες όπως η μεθανόλη, η αιθανόλη κ.λ.π. αλλά επίσης και μεγαλύτερου Mr όπως η δεκυλική αλκοόλη.
- **Εστέρες λιπαρών οξέων:** όπως ο ισοαμυλικός ή οξικός εστέρας της αμυλικής αλκοόλης κ.ά.
- **Αλδεΐδες:** Οι χαμηλού Mr αλδεΐδες έχουν ανεπιθύμητες ιδιότητες, αλλά οι ανώτερες αλδεΐδες είναι ευχυμικά συστατικά.
- **Κετόνες:** μεθυλο-αμυλοκετόνη, το διακετύλιο, ιονόνες, μενθόνη (ανάλογη της μενθόλης) κ.ά.
- **Τερπενοειδείς αλκοόλες:** γερανιόλη, νερόλη κ.ά.
- **Κυκλικές ενώσεις:** βενζαλδεΐδη, ανισαλδεΐδη, βανιλλίνη κ.ά.
- **Λακτόνες:** δ-δεκαλακτόνη, και δ-δωδεκαλακτόνη.
- **Φαινόλες:** θυμόλη, ευγενόλη κ.ά.

Εκτίμηση της ευχυμίας

Δύσκολη η «μέτρηση» της αίσθησης της οσμής και της γεύσης: πολύπλοκο και υποκειμενικό φαινόμενο.

Η επεξεργασία της οσμής και της γεύσης γίνεται στο **ρινεγκέφαλο** (limbic system), στο πιο πρωτόγονο τμήμα του εγκεφάλου \Rightarrow οσμή και γεύση δεν εκφράζονται εύκολα με λόγια \Rightarrow δύσκολα αξιολογείται με ακρίβεια η ποιότητα της οσμής και γεύσης

Μέθοδοι:

- 1. Οργανοληπτική αξιολόγηση (Sensory evaluation):** Εκπαιδευμένοι δοκιμαστές -μόνοι ή σε panel- αξιολογούν διάφορες ιδιότητες τροφίμου, με συμπλήρωση πινάκων-ερωτηματολογίων, ειδικά Tests (Duo-Trio test, αραιώσεις), και ακολουθεί στατιστική επεξεργασία
- 2. Οργανοληπτική αξιολόγηση :** Δοκιμαστές -μόνοι ή σε panel- σε «olfactoria» χώρους με ελεγχόμενο φωτισμό, θερμοκρασία κλπ \Rightarrow μείωση των σφαλμάτων στην εκτίμηση οσμής και γεύσης, λόγω υποκειμενικότητας της αίσθησης

Οργανοληπτική αξιολόγηση



- Επιστημονική μέθοδος που χρησιμοποιείται για να προκαλέσει, μετρήσει, αναλύσει και ερμηνεύσει τις αντιδράσεις των αισθήσεων σε συγκεκριμένα χαρακτηριστικά.
- Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά δεν συνδέονται με τους δοκιμαστές και πρέπει να αναγνωρίζονται ξεχωριστά από τον καθένα γιατί συνδέονται με το αντικείμενο (ελεγχόμενο τρόφιμο) και όχι με το υποκείμενο (δοκιμαστής)



Μέτρηση της ευχυμίας

- 3. Φυσικοχημικές ή χημικές μέθοδοι:** μέτρηση pH, δείκτη διάθλασης, ογκομέτρηση σακχάρων και NaCl, προσδιορισμός αμινών, πτητικών συστατικών κ.λ.π.
- 4. Αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography, GC).** Ισχυρό εργαλείο. Περιορισμοί λόγω μεγάλου αριθμού ουσιών που συνιστούν το άρωμα τροφίμων και των πολύ διαφορετικών ιδιοτήτων τους (π.χ. βανιλίνη και υδρόθειο με σ.ζ. 285°C και -60°C αντίστοιχα). Έχουν ταυτοποιηθεί περισσότερες από 10.000 χημικές ενώσεις ως συστατικά φυσικών αρωμάτων.



Χημικές ενώσεις που συμβάλλουν σημαντικά στο άρωμα διάφορων τροφίμων

Τρόφιμο	Αρωματικό συστατικό
Αμύγδαλο	Βενζαλδεΐδη
Μήλο	2-μεθυλο-βουτυρικός αιθυλεστέρας
Μπανάνα	Οξικός ισο-αμυλεστέρας
Λάχανο	Διμεθυλοδισουλφίδιο
Λεμόνι	Κιτράλη
Γαρύφαλλο	Ευγενόλη
Κρεμμύδι	1-προπενυλο-δισουλφίδιο
Πατάτες βραστές	2-αιθυλο-3-μεθοξυ-πυραζίνη
Μανιτάρια	1-οκτεν-3-όνη
Σοκολάτα	5-μεθυλο-2-φαινυλο-2-εξενάλη
Βούτυρο	Διακετύλιο
Πράσινη πιπεριά	2-μεθοξυ-3-ισοβουτυλοπυραζίνη
Πορτοκάλι	Βήτα-σινενσάλη
Μουστάρδα	Αλλυλο-ισοθειοκυανικός εστέρας

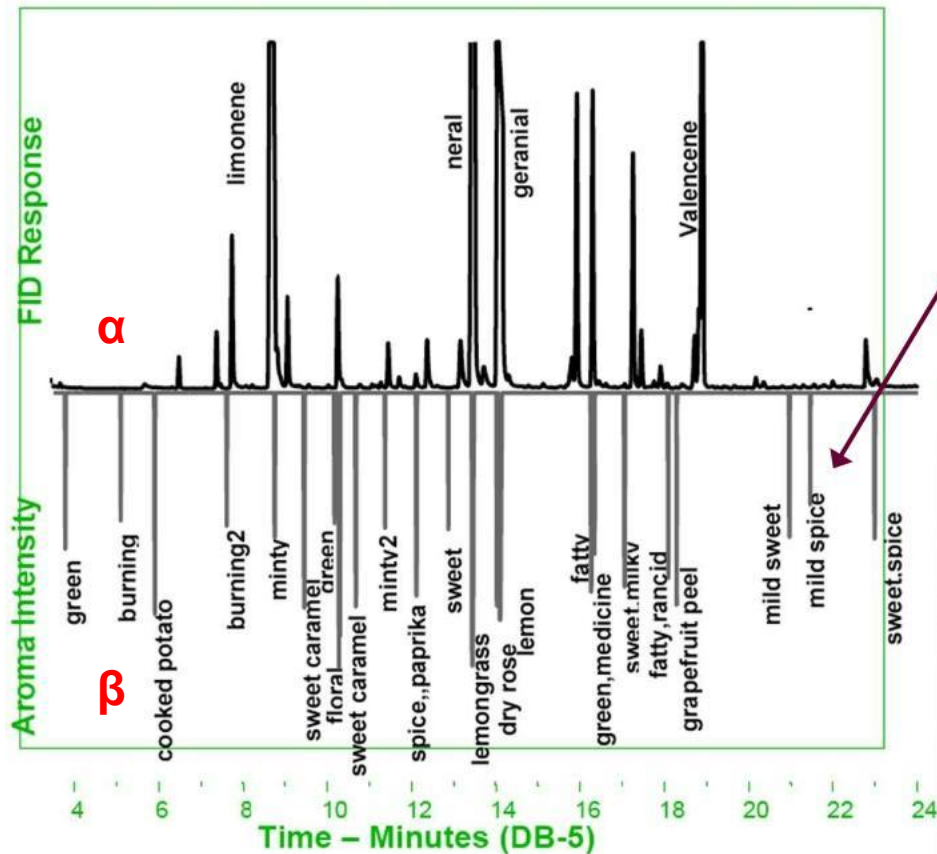
Προσοχή: το άρωμα του πραγματικού τροφίμου προκύπτει από τη συνολική αίσθηση που προκαλούν όλα τα αρωματικά συστατικά του

Χημικές ενώσεις που συμβάλλουν στο άρωμα του καφέ

-
- | | |
|--|---|
| 1. Αιθανόλη | 23. Κρεσόλες |
| 2. Ακεταλδεΐδη | 24. Λιπαρά οξέα |
| 3. Ακετόνη | 25. Μεθανόλη |
| 4. Ακετυλο-μεθυλο-καρβινόλη (ακετοΐνη) | 26. Μεθυλαμίνη |
| 5. Αμμωνία | 27. Μεθυλο-αιθυλο-ακεταλδεΐδη |
| 6. n-Βαλερικό οξύ (πεντανοϊκό) | 28. Μεθυλο-αιθυλο-οξικό οξύ |
| 7. Βανιλλόνη | 29. Μεθυλο-αιθυλο-γλυοξάλη |
| 8. Γουαΐακόλη | 30. p-μεθυλο-γουαΐακόλη |
| 9. Διαιθυλοκετόνη | 31. Μεθυλο-μερκαπτάνη |
| 10. Διακετύλιο | 32. n-μεθυλο- πυρρόλιο |
| 11. Διμεθυλοσουλφίδιο | 33. Μυρμηκικό οξύ |
| 12. 2,3-διοξυ-ακετοφαινόνη | 34. Μυρμηκικός εστέρας της φουρφουριλαλκοόλης |
| 13. n-Εικοσιεπτάνιο | 35. Οξικό οξύ |
| 14. Εστέρες διάφοροι | 36. Οξικός εστέρας της φουρφουριλαλκοόλης |
| 15. Ευγενόλη | 37. Πυραζίνη |
| 16. Ισοβαλερικό οξύ | 38. Υδροκινόννη |
| 17. Πυριδίνη και ομόλογα | 39. Φαινόλη |
| 18. Πυρρόλιο | 40. Φουράνιο |
| 19. Ρεσορκινόλη | 41. Φουρφουριλο-μερκαπτάνη |
| 20. Σουλβεστρίνιο (μ-μενθαδιένιο) | 42. Φουρφουριλαλκοόλη |
| 21. Τριμεθυλαμίνη | |
| 22. Υδρόθειο | |
-

Μερικά από τα >450 πτητικά συστατικά του αρώματος του καφέ

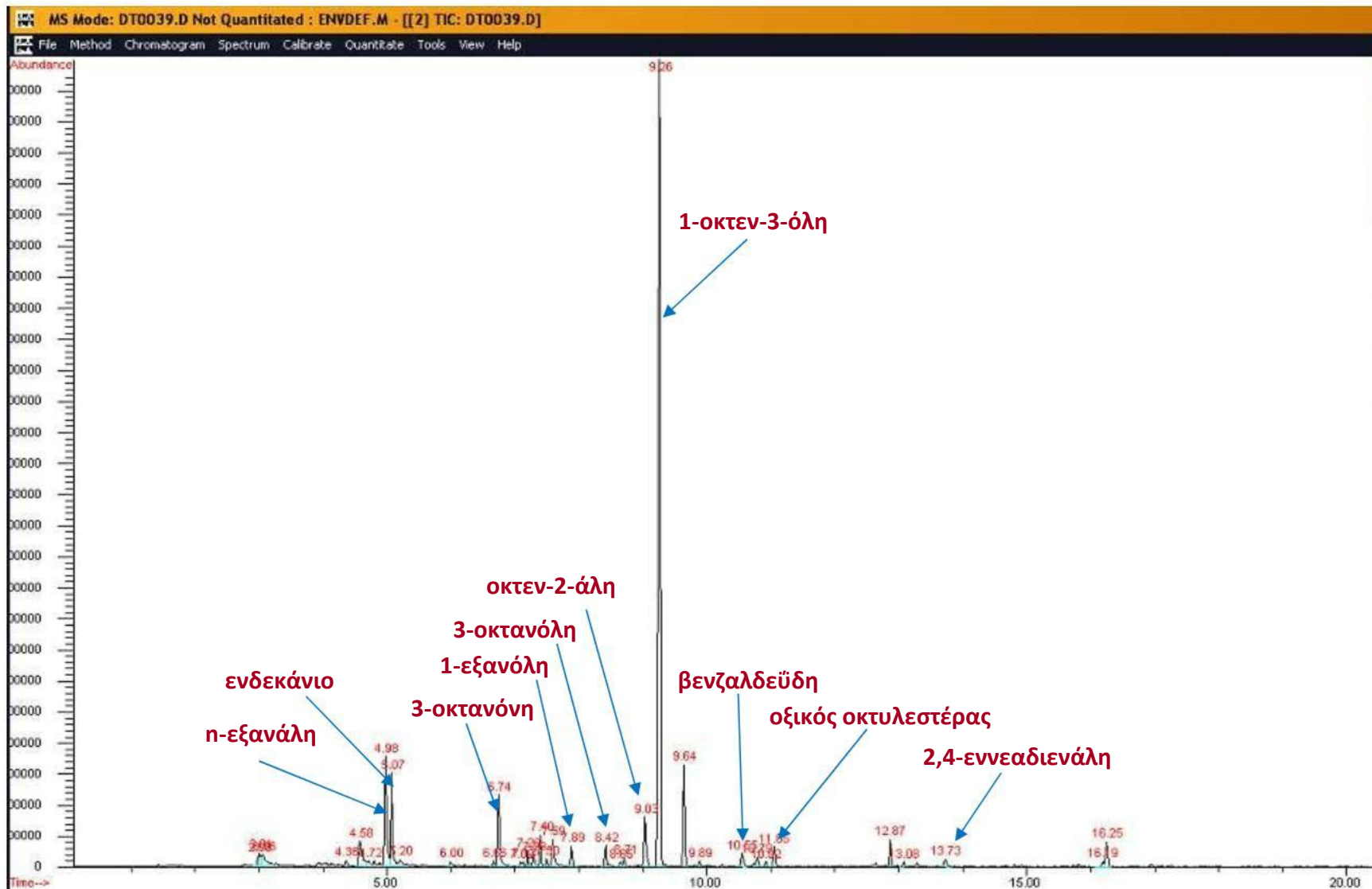
Μέτρηση της ευχυμίας



Σύγκριση αποτελεσμάτων ανάλυσης των πτητικών συστατικών από φύλλα εσπεριδοειδών:
(α) αεριοχρωματογράφημα από ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID Response),
(β) ταυτόχρονη καταγραφή οσμών από ανθρώπινη μύτη (Aroma Intensity)

5. Συνδυασμός αέριας χρωματογραφίας - ανθρώπινης μύτης (GC-sniff ή GC-Olfactory GC-O). Για ορισμένα συστατικά η ανθρώπινη μύτη είναι πολύ πιο ευαίσθητη
6. Συνδυασμός φασματοσκοπίας μάζας - αναπνοής μετρά τη συγκέντρωση των πτητικών που αποβάλλονται από τη μύτη μας τη στιγμή που τρώμε.
7. Υγρή χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματοσκοπία μάζας (LC-MS, LC-MS-MS)
8. Ηλεκτρονική μύτη (Electronic nose, E-nose). Συσκευές με σειρά αισθητήρων, εξειδικευμένων στην ανίχνευση συγκεκριμένων χημικών ουσιών (chemosensors) και ένα κατάλληλο σύστημα αναγνώρισης

Το άρωμα των μανιταριών



Δείγμα: νωπό μανιτάρι *Pleurotus eryngii*.

Απομόνωση πτητικών: Solid phase microextraction (SPME)

Ανάλυση: HS/SPME/GC-MS

Αρτύματα και αρωματικά βότανα ή σπέρματα

- Χρησιμοποιούνται όπως έχουν ή μετά από άλεση
- Ένα ή περισσότερα αρωματικά συστατικά χαρακτηριστικά για κάθε είδος
- Συχνά έχουν ταυτόχρονα και αντιοξειδωτική ή αντιβακτηριακή ικανότητα (κανέλλα, γαρύφαλλο)

Οι αρτυματικές ύλες και τα αρωματικά βότανα = πρώτη ύλη φυσικών αρωματικών υλών

1. αιθέρια έλαια = πτητικές ενώσεις
2. ελαιορητίνες = μη πτητικές ενώσεις (κόκκινο πιπέρι: καψαϊκίνη)



Κανέλλα



Κόκκινη πιπεριά



Τζίντζερ



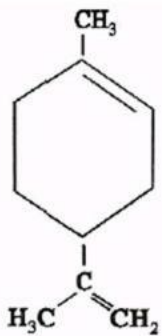
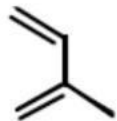
Πιπέρι

Αιθέρια έλαια

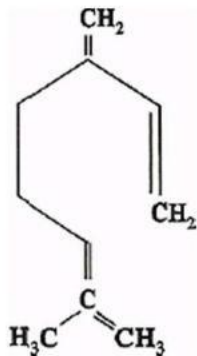
- Παραλαμβάνονται με φυσικές μεθόδους (απόσταξη με υδρατμούς, έκθλιψη) από φύλλα, ρίζες, φρούτα κ.λ.π.
- Είναι μίγματα υδρογονανθράκων δηλαδή τερπενίων και οξυγονούχων ενώσεων.

Τερπένια

- Αποτελούνται από πολλές μονάδες ισοπρενίου (μεθυλο-βουταδιένιο) με 5 άνθρακες η κάθε μια
- Μπορεί να είναι άκυκλα ή κυκλικά.
- Ανάλογα με τον αριθμό των ισοπρενικών ομάδων που περιέχουν καλούνται μονοτερπένια (δύο ισοπρενικές ομάδες), σεσκιτερπένια (τρεις), διτερπένια (τέσσερις), τριτερπένια (έξι) και τετρατερπένια (οκτώ)
- Είναι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες \Rightarrow οξειδώνονται σχετικά εύκολα
- Στη βιομηχανία απομάκρυνση \Rightarrow αποτερπενιώσεις



Λεμονένιο
Κυκλικό
μονοτερπένιο



Μυρκένιο
Άκυκλο
μονοτερπένιο

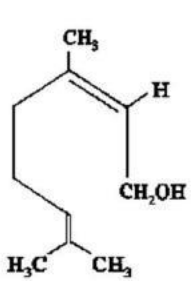


Απομόνωση αιθερίων ελαίων

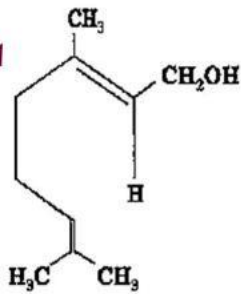
Στήλες απόσταξης υψηλής απόδοσης

Αιθέρια έλαια

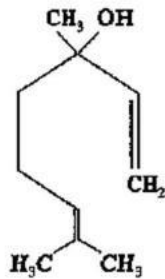
Άρωμα τριαντάφυλλου



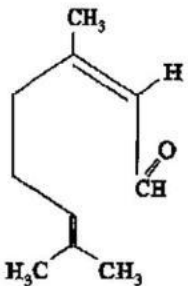
Νερόλη



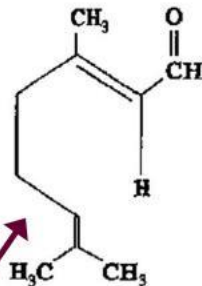
Γερανιόλη



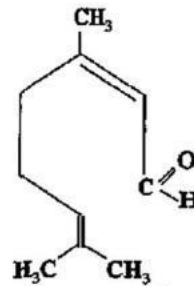
Λιναλοόλη



Νεράλη



Γερανιάλη
(κιτράλη)



Κιτρονελάλη

Άρωμα λεμονιού

Οξυγονούχες ενώσεις αιθέριων ελαίων, περιλαμβάνουν:

- άκυκλες μονοτερπενικές αλκοόλες (νερόλη, γερανιόλη, λιναλοόλη)
- αλδεΐδες (νεράλη, γερανιάλη ή κιτράλη και κιτρονελάλη)
- Μικρές μεταβολές στη χημική σύσταση ⇒ σημαντικές διαφορές στο άρωμα. Αφαίρεση δύο ατόμων υδρογόνου από τη γερανιόλη ⇒ γερανιάλη (κιτράλη) ⇒ μετατρέπεται το άρωμα τριαντάφυλλου σε άρωμα λεμονιού



Ελαιορητίνες και εκχυλίσματα

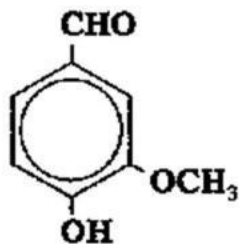
ΕΛΑΙΟΡΗΤΙΝΕΣ

Είναι συμπυκνωμένα εκχυλίσματα από διάφορα μέρη των φυτών, των βοτάνων και των αρτυματικών υλών που παρασκευάζονται με εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες (αιθανόλη, πετρελαϊκό αιθέρα κ.ά.). Το εκχύλισμα υποβάλλεται σε συμπύκνωση σε κενό και απομακρύνεται ο διαλύτης αφήνοντας ένα ιξώδες συνήθως προϊόν, που ξηραίνεται προς μια σκληρή ρητινώδη μάζα, δυσδιάλυτη στο νερό. Ορισμένες ελαιορητίνες είναι έντονα έγχρωμες και χρησιμοποιούνται κυρίως λόγω του χρώματος τους (π.χ. κουρκουμάς, turmeric).



ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ

Είναι διαλύματα αρωματικών υλών σε αλκοόλη ή μίγμα αλκοόλης- νερού. Τυπικό παράδειγμα είναι η βανίλια, της οποίας κύριο αρωματικό συστατικό είναι η βανιλίνη.



Βανιλίνη





Φυσικές χρωστικές των τροφίμων



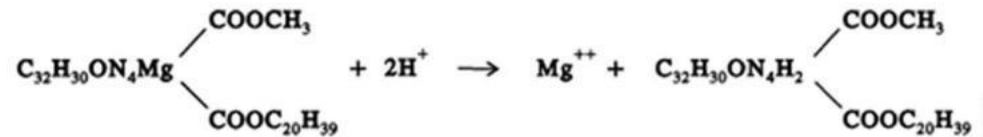
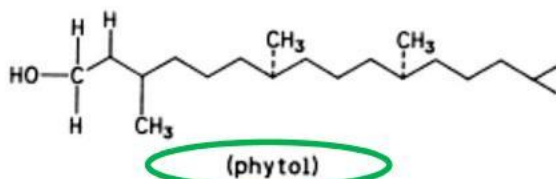
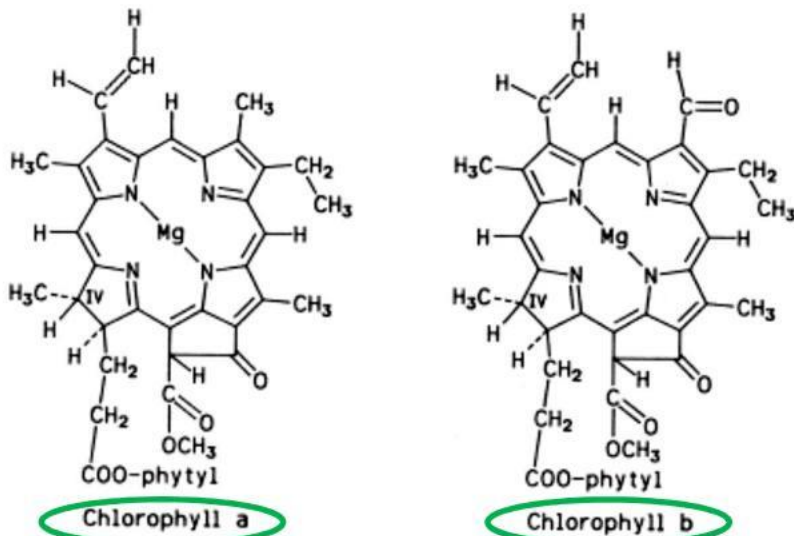
Χρώμα και τρόφιμα

- Χρώμα: βασικός παράγοντας στην εκτίμηση της ποιότητας ενός τροφίμου.
- Ένα τρόφιμο δεν τρώγεται εάν δεν έχει το σωστό χρώμα.
- Χρώμα τροφίμων οφείλεται σε φυσικές ή τεχνητές χρωστικές.
- Σημαντικές φυσικές χρωστικές: χλωροφύλλες, αιμοσφαιρίνη και μυοσφαιρίνη (μυογλοβίνη), ανθοκυανίνες, φλαβονοειδή, κινόνες και ξανθόνες, καροτενοειδή.
- Συνθετικές και τεχνητές χρωστικές εξετάζονται μαζί με τα πρόσθετα των τροφίμων



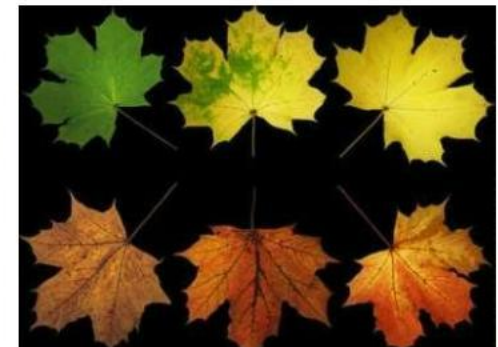
Χλωροφύλλες

- ❑ Παράγωγα πορφυρίνης, πράσινες χρωστικές, συνδέονται με φωτοσύνθεση
- ❑ Περιέχουν Mg. Τμήμα του μορίου τους αποτελεί η φυτόλη
- ❑ Χημεία Τροφίμων: χλωροφύλλες α- και β- (σε αναλογία 3:1 στα ανώτερα φυτά)
- ❑ Κατά την επεξεργασία των τροφίμων οι χλωροφύλλες συχνά μετατρέπονται σε φαιοφυτίνες (απόσπαση $Mg^{++} \Rightarrow$ καστανοπράσινο χρώμα)



χλωροφύλλη

φαιοφυτίνη

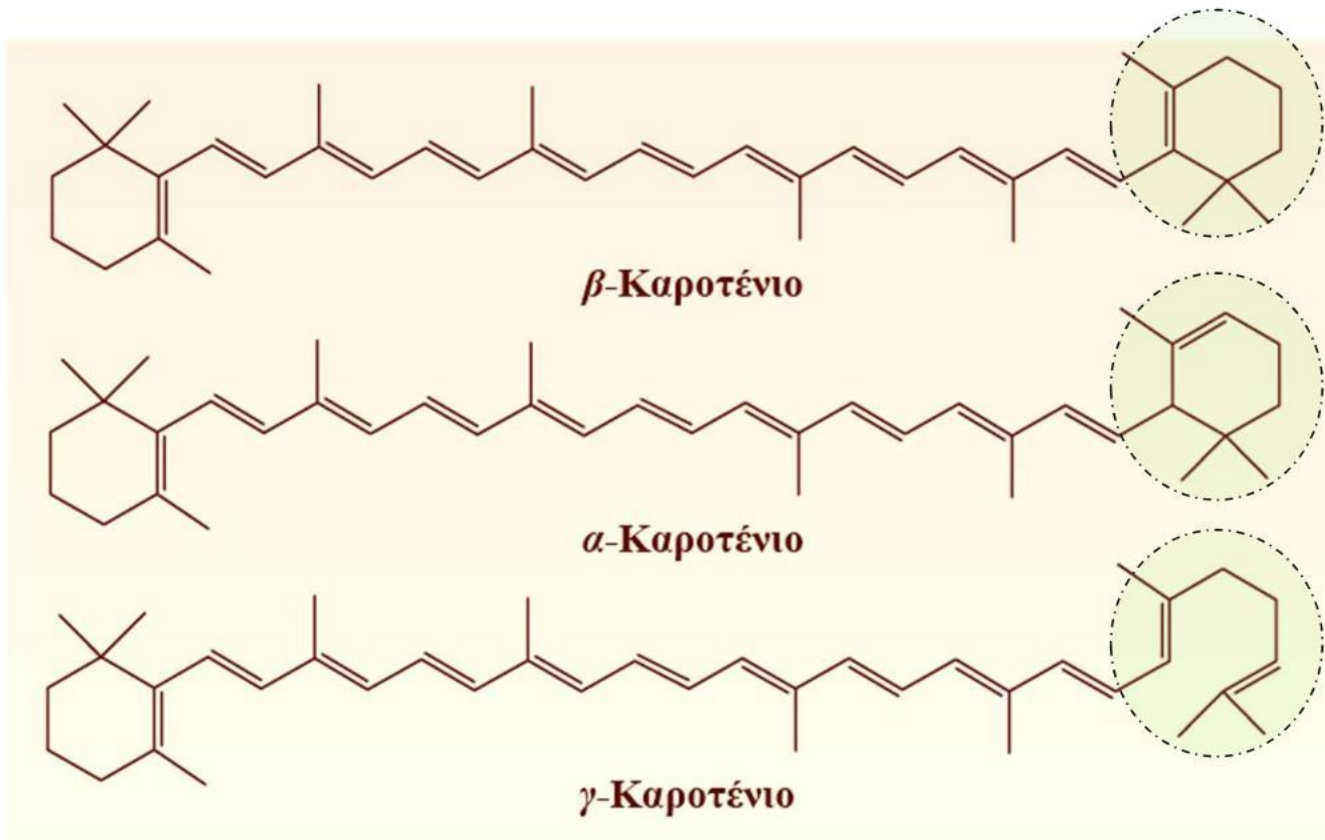


Καροτενοειδή

- ❑ Λιποδιαλυτές χρωστικές με κίτρινο και πορτοκαλί χρώμα.
- ❑ Περίπου 600 ενώσεις
- ❑ Υδρογονάνθρακες, είτε υδροξυλιωμένα παράγωγα.
- ❑ Συνήθως έχουν 8 ισοπρενοειδείς ομάδες, δηλ. 40 άτομα άνθρακα.
- ❑ Μερικά, όπως β-καροτένιο, αποτελούνται από μια ακόρεστη υδρογονανθρακική αλυσίδα με ένα δακτύλιο στα δύο άκρα
- ❑ Κατά την κατεργασία των φρούτων και των λαχανικών, λόγω της δυσδιαλυτότητάς τους οι απώλειες στο νερό είναι μικρές.
- ❑ Όμως υφίστανται αυτοξείδωση \Rightarrow οι σημαντικότερες απώλειες παρατηρούνται κατά την ξήρανση.
- ❑ Τα καροτενοειδή ανάλογα με το σύστημα μπορούν να δράσουν ως προοξειδωτικά ή αντιοξειδωτικά.

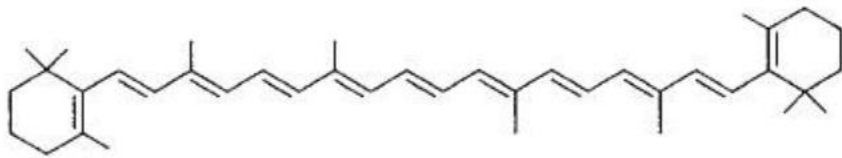


Καροτενοειδή

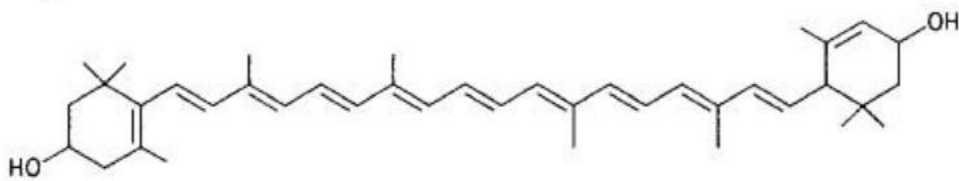


- ❑ Πολλά καροτενοειδή που βρίσκονται σε φυσικά εκχυλίσματα (πάπρικα, τομάτες κ.λ.π.) χρησιμοποιούνται ως χρωστικές τροφίμων
- ❑ Επίσης ως διατροφικά συμπληρώματα λόγω της βιταμινικής δράσης τους
- ❑ Στη βιομηχανία τροφίμων, τα καροτενοειδή χρησιμοποιούνται ως χρώματα κυρίως των λιπαρών υλών (βούτυρο, μαργαρίνη, μαγειρικά λίπη κ.λ.π.)

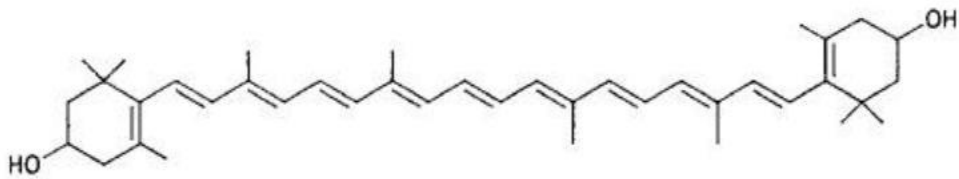
Διάφορα καροτενοειδή και οι φυσικές πηγές τους



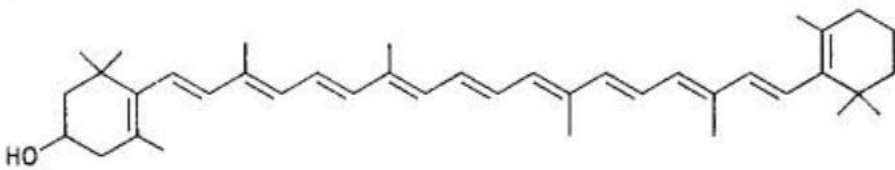
β-Carotene (carrot, egg, orange, chicken fat)



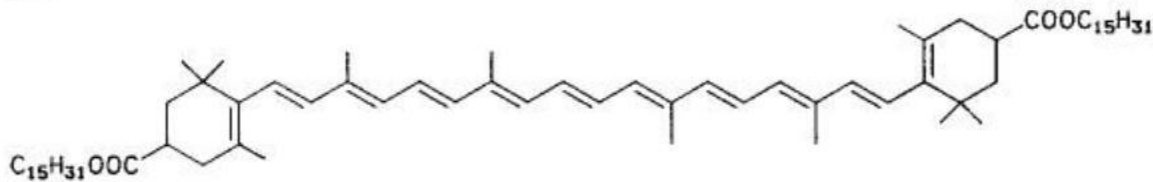
Xanthophyll (vegetables, egg, chicken fat)



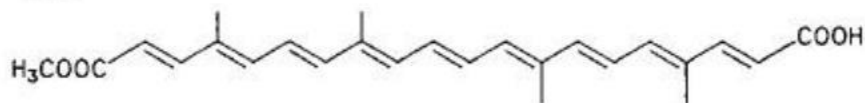
Zeaxanthin (yellow corn, egg, liver)



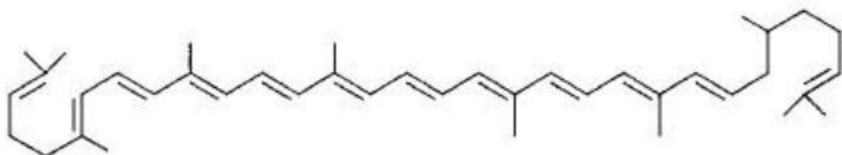
Cryptoxanthin (egg, yellow corn, orange)



Physalien (asparagus, berries)

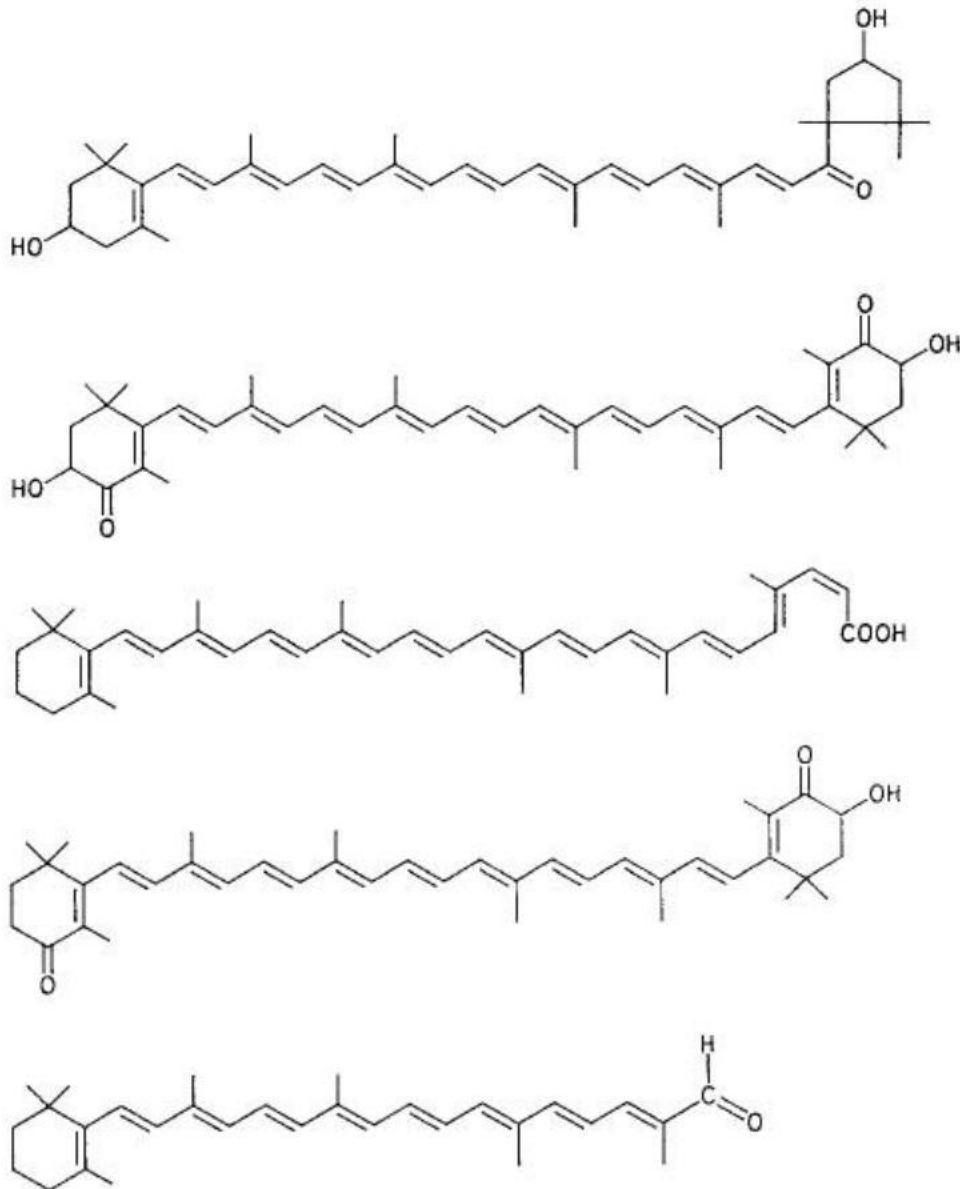


Bixin (annatto seeds)



Lycopene (tomato, pink grapefruit, palm oil)

Διάφορα καροτενοειδή και οι φυσικές πηγές τους



Capsanthin (paprika)

Astaxanthin (lobster, shrimp, salmon)

Torularhodin (*Rhodotorula* yeast)

Canthaxanthin (mushrooms)

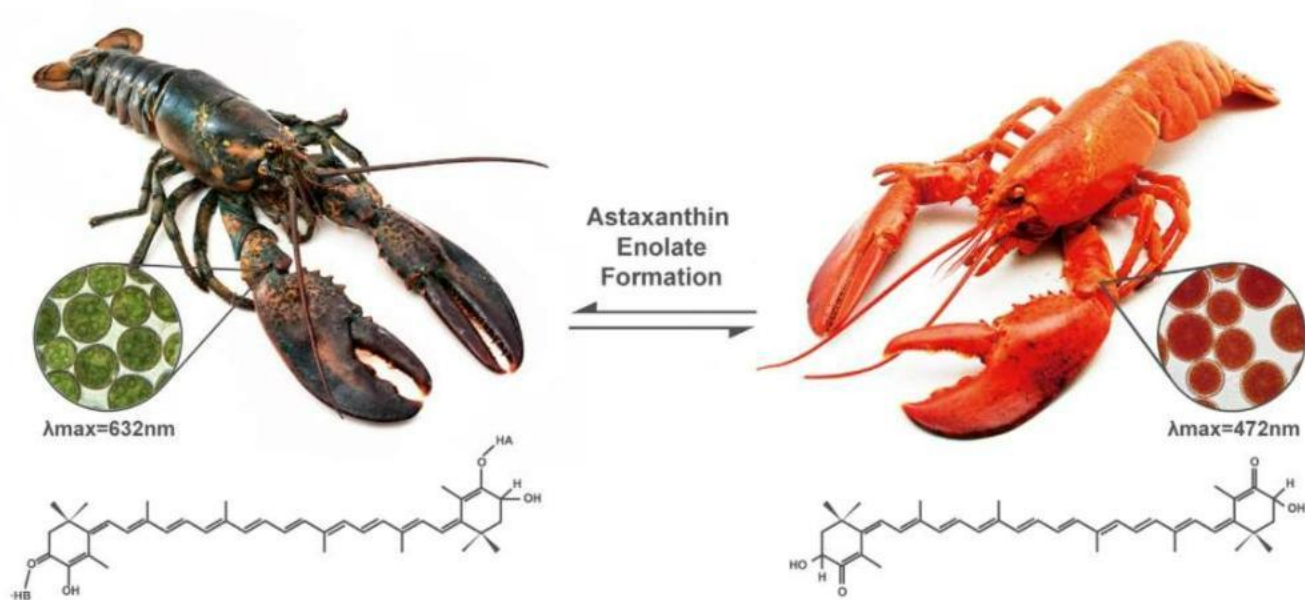
β -Apo-8'-carotenal (spinach, orange)

Καροτενοπρωτεΐνες

Στα ασπόνδυλα (πχ καρκινοειδή), τα καροτενοειδή είναι ενωμένα με πρωτεΐνες υπό μορφή καροτενοπρωτεϊνών.

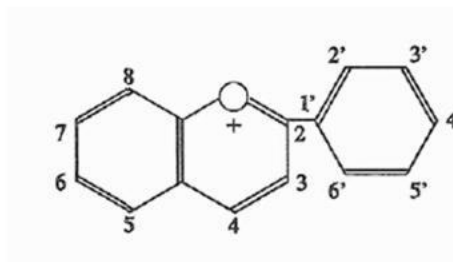
Στους αστακούς, η ασταξανθίνη (κόκκινη) σχηματίζει την α-κρουστακυανίνη (κυανό σύμπλοκο με πρωτεΐνη), που εξυπηρετεί το καμουφλάζ τους.

Με τη θέρμανση (μαγείρεμα) η α-κρουστακυανίνη μετουσιώνεται και ελευθερώνεται η ασταξανθίνη (καροτενοειδές) στο αυθεντικό της κόκκινο χρώμα.



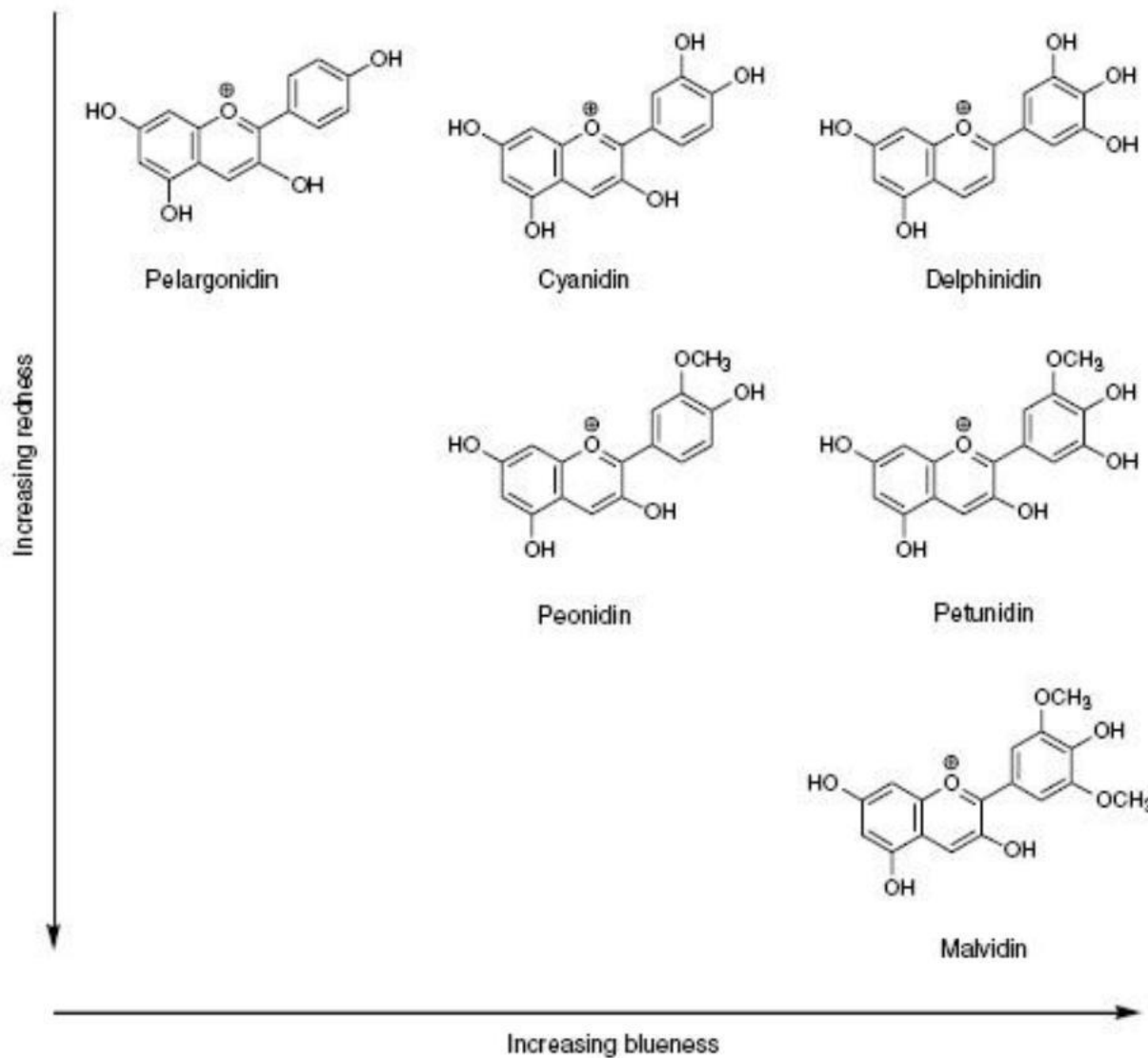
Ανθοκυανίνες

- ❑ Υδατοδιαλυτές φυτικές χρωστικές με κόκκινο, μπλε ή ιώδες χρώμα (περίπου 260). Ανήκουν στις πολυφαινόλες
- ❑ Ιδιαίτερη σημασία για τα τρόφιμα έχουν η πελαργονιδίνη, η δελφινιδίνη και η κυανιδίνη
- ❑ Βασικός δομικός λίθος των ανθοκυανινών είναι το κατιόν του φλαβυλίου



- ❑ Ο φλαβυλικός δακτύλιος είναι ενεργός και συμμετέχει σε αντιδράσεις που προκαλούν αλλοίωση του χρώματος των φρούτων και των λαχανικών. Ο ρυθμός αλλοίωσης εξαρτάται από το pH και τη θερμοκρασία
- ❑ Το χρώμα των ανθοκυανινών μεταβάλλεται με το pH. Σε χαμηλό pH η κυανιδίνη είναι κόκκινη. Καθώς το pH μεγαλώνει η χρωστική μετατρέπεται σε κινουειδή μορφή και τελικά σε μια άχρωμη ένωση

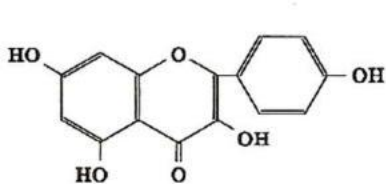
Ανθοκυανίνες



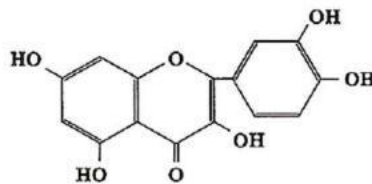
Οι συνηθέστερες
ανθοκυανίνες των
τροφίμων
ταξινομημένες κατά
αυξανόμενο κόκκινο (↓)
και μπλέ (→) χρώμα

Φλαβονοειδή

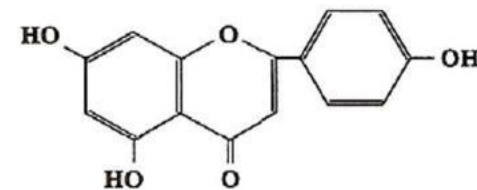
- ❑ **Κίτρινες** χρωστικές με δομή ανάλογη με των ανθοκυανινών. Έχουν χαρακτηρισθεί >5000 ενώσεις. Διαδεδομένες στα φυτά ως γλυκοζίτες. Ανήκουν στις πολυφαινόλες.
- ❑ Κύριες τάξεις: **Φλαβονόλες** (καμπφερόλη kaempferol, κερκετίνη quercetin), **Φλαβόνες** (απιγενίνη arigenin), **Φλαβανόνες** (εσπεριδίνη hesperidin, ναρινγκενίνη naringenin), **Ισοφλαβόνες** (γενιστεΐνη genistein), **Αουρόνες** και **Χαλκόνες**.
- ❑ Σημαντική ιδιότητα των φλαβονοειδών: προστατεύουν από οξειδώσεις *in vivo*. Οι οξειδώσεις συνδέονται με αθηροσκλήρωση, καρκινογένεση και άλλες εκφυλιστικές ασθένειες.



Καμπφερόλη
Kaempferol



Κερκετίνη
Quercetin

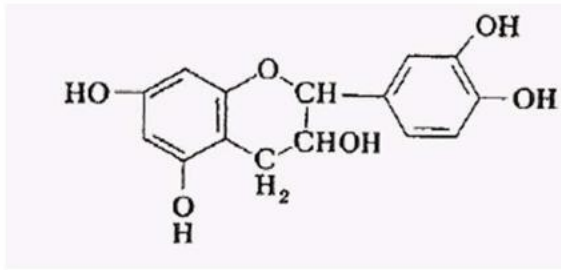


Απιγενίνη
Arigenin

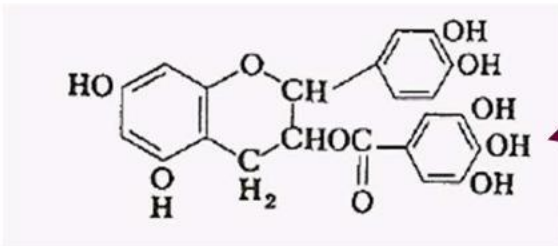
Ταννίνες

- **Ταννίνες:** μαύρο χρώμα και στυφή γεύση των φρούτων.
- Περιλαμβάνουν τις **κατεχίνες**, τις **λευκοανθοκυανίνες** και ορισμένα **υδροξυοξέα**.
- Είναι **δεψικές ύλες** γιατί αντιδρούν με συστατικά του δέρματος και προκαλούν το **μαύρισμα (tanning)**.
- Συχνά στον ορισμό περιλαμβάνονται όχι οι απλές ενώσεις αλλά **συμπυκνωμένες μορφές** όπως οι **προκυανιδίνες** και **πολυμερή προϊόντα** (κυρίως $M_r > 500$) τα οποία υδρολυόμενα δίνουν **γλυκόζη** και **γαλλικό οξύ**.
- Οι **κατεχίνες** και **λευκοανθοκυανίνες** βρίσκονται στα **μήλα**, **ροδάκινα** **σταφύλια**, **αμύγδαλα** κ.λ.π. καθώς και στα **σιτηρά**.

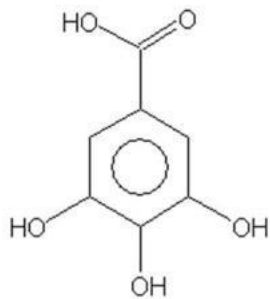
Ταννίνες



κατεχίνη (catechin)



3-γαλλοϋλο-κατεχίνη

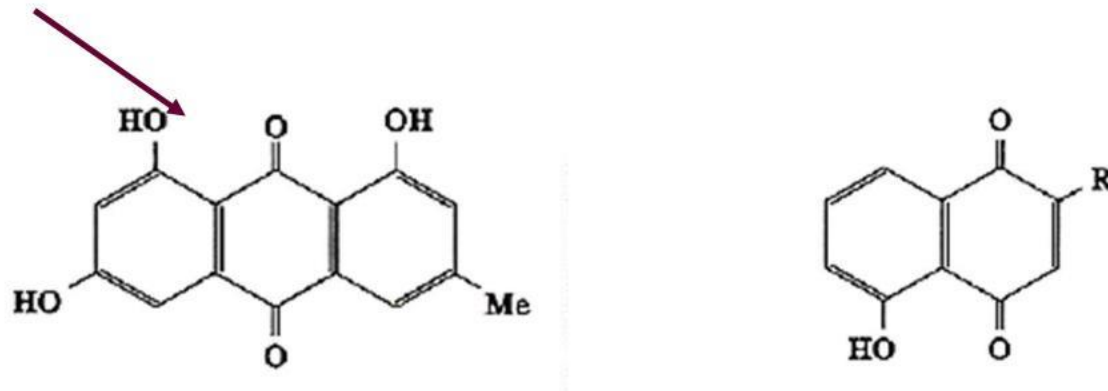


γαλλικό οξύ

- ❑ Στυφή γεύση των ταννινών: μεγάλη σημασία για την ποιότητα τσαγιού και καφέ και εξαιρετικά σημαντική για αλκοολούχα ποτά
- ❑ Τσάι: γαλλικοί εστέρες της *cis* ή *trans* κατεχίνης.
- ❑ Παρουσία μεταλλικών ιόντων (Ca, Fe, Mg), αλλά και με αλλαγή pH οι ταννίνες δίνουν σκούρα χρώματα και σ' αυτήν την ιδιότητα οφείλεται το χαρακτηριστικό χρώμα των ροφημάτων

Κινόνες και ξανθόνες

- ❑ **Κινόνες:** μεγάλη ομάδα κιτρινωπών χρωστικών σε λουλούδια, λειχήνες, βακτήρια, φύκη και μύκητες. Η ομάδα περιλαμβάνει ανθρακινόνες, όπως η εμοδίνη (υπάρχει στην aloe vera), βενζοκινόνες και ναφθοκινόνες



- ❑ **Ξανθόνες:** Συγγενής χημικά κατηγορία (μανκιφερίνη: γλυκοζίτης στα φρούτα του μάνγκο).

