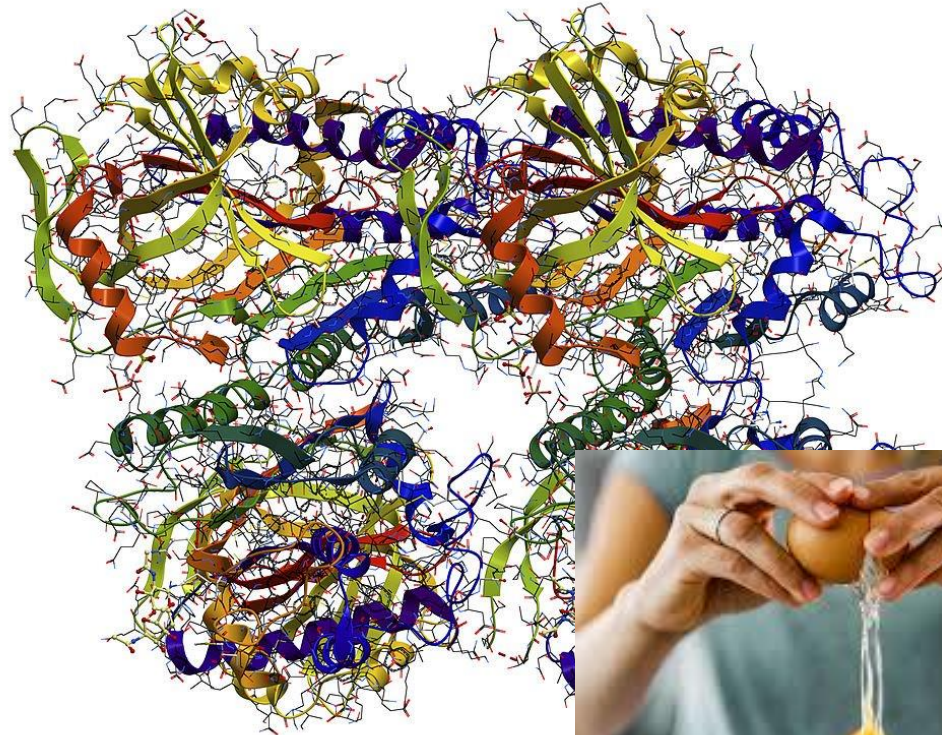




ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΑΓΩΓΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ-ΒΙΟΧΗΜΕΙΑΣ-ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ



Πρωτεΐνες (II)

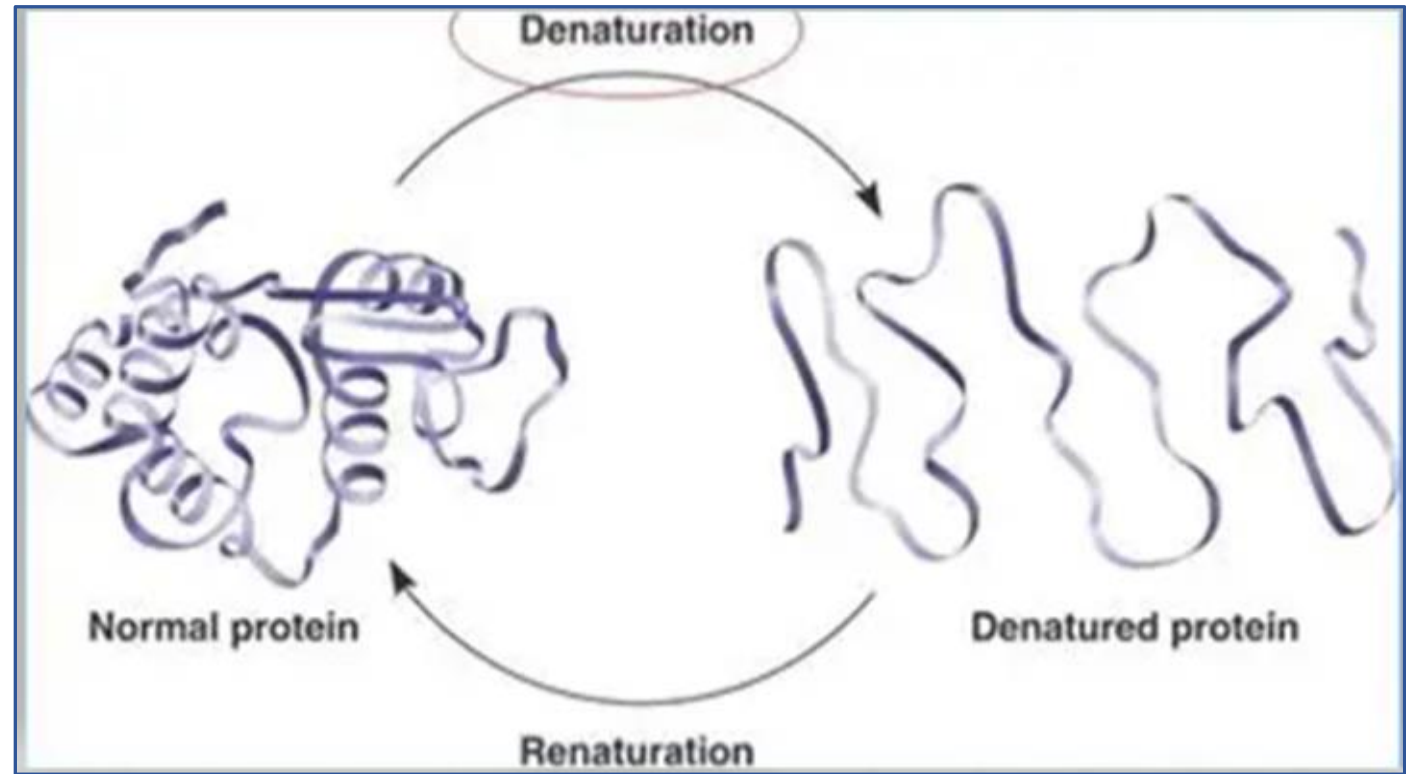
Αμαλία Γιάννη

Μετουσίωση πρωτεϊνών

Η φυσική δομή μιας πρωτεΐνης είναι το αποτέλεσμα ελκτικών και απωστικών αλληλεπιδράσεων που προέρχονται από ενδομοριακές δυνάμεις καθώς και αλληλεπιδράσεων με το περιβάλλον υδατικό μέσο.

Μεταβολές στο περιβάλλον όπως pH, θερμοκρασία, σύσταση διαλύτη θα επιδράσουν στις ηλεκτροστατικές και υδρόφοβες δυνάμεις εντός του μορίου και το μόριο θα λάβει μια νέα δομή ισορροπίας.

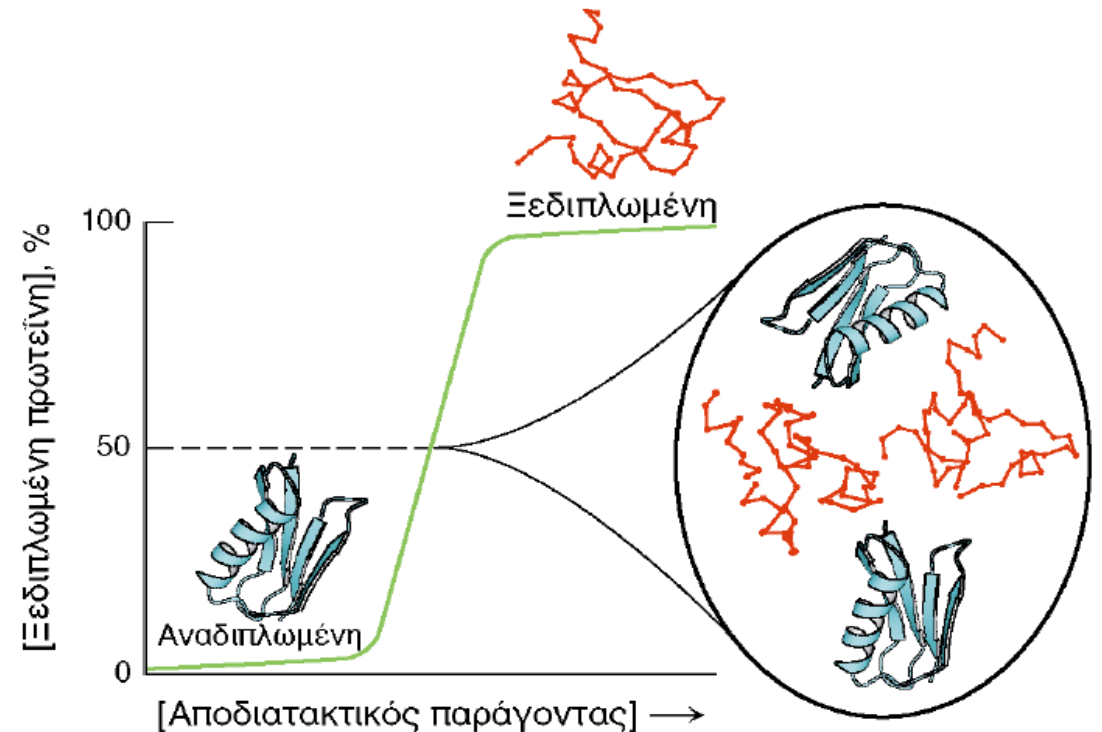
Μετουσίωση είναι ένα φαινόμενο όπου μια καλά ορισμένη αρχική κατάσταση μιας πρωτεΐνης που σχηματίστηκε υπό φυσιολογικές συνθήκες μετασχηματίζεται σε μια αόριστη τελική κατάσταση υπό μη φυσιολογικές συνθήκες λόγω της παρουσίας ενός παράγοντα μετουσίωσης.



Η μετουσίωση μπορεί να είναι αντιστρεπτή ή όχι.

Μετουσίωση πρωτεϊνών

- Επειδή η δομή είναι μια παράμετρος που δεν μπορεί να ποσοτικοποιηθεί εύκολα, η άμεση μέτρηση δεν είναι δυνατή.
- Μέτρηση φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των πρωτεϊνών:
 - Απορρόφηση στο UV
 - Φθορισμός
 - Ιξώδες
 - Συντελεστής καταβύθισης
 - Οπτική περιστροφή
 - Ενζυμική δραστητικότητα



Μετουσίωση πρωτεϊνών των τροφίμων

- Προκαλεί απώλεια διαλυτότητας και ορισμένων λειτουργικών ιδιοτήτων. Μπορεί να είναι επιθυμητή ή μη επιθυμητή.
- Επιθυμητή: Αύξηση πεπτικότητας, βελτίωση αφριστικών και γαλακτοματοποιητικών ιδιοτήτων, σχηματισμός πηκτής με θέρμανση.
- Μη επιθυμητή: Στα πρωτεϊνικά ροφήματα μπορεί να προκαλέσει συσσωμάτωση και καταβύθιση κατά την αποθήκευση και να επηρεάσει δυσμενώς τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος.



Αποτελέσματα και Παράγοντες μετουσίωσης

Η μετουσίωση (denaturation) μπορεί να επηρεάσει τη 2ταγή, 3ταγή, 4ταγή δομή:

1. Αποδίπλωση (ξεδίπλωμα) πρωτεΐνης
2. Διάσπαση κάποιων δεσμών (όχι των πολύ σταθερών πεπτιδικών)
3. Έκθεση υδρόφοβων δεσμών (κανονικά στο εσωτερικό) στο διαλύτη
4. Ελάττωση διαλυτότητας
5. Αδύνατη η κρυστάλλωση
6. Αύξηση ιξώδους
7. Ευκολότερη η υδρόλυση πεπτιδικών δεσμών
8. Απώλεια βιολογικής δράσης (ενζυμικής, ανοσολογικής)

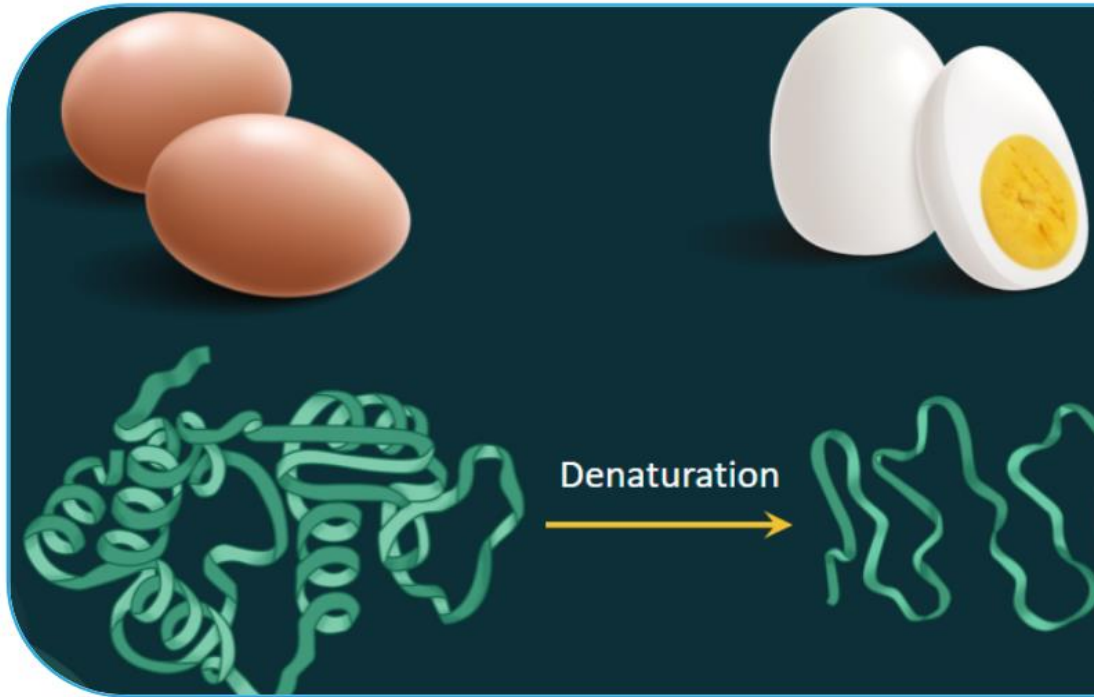
A) Φυσικοί παράγοντες

- Θερμοκρασία
- Υδροστατική πίεση
- Διάτμηση

B) Χημικοί παράγοντες

- pH
- Οργανικοί διαλύτες
- Απορρυπαντικά
- Οργανικές διαλυμένες ουσίες
- Χαοτροπικά άλατα

Παράγοντες μετουσίωσης - Θερμοκρασία

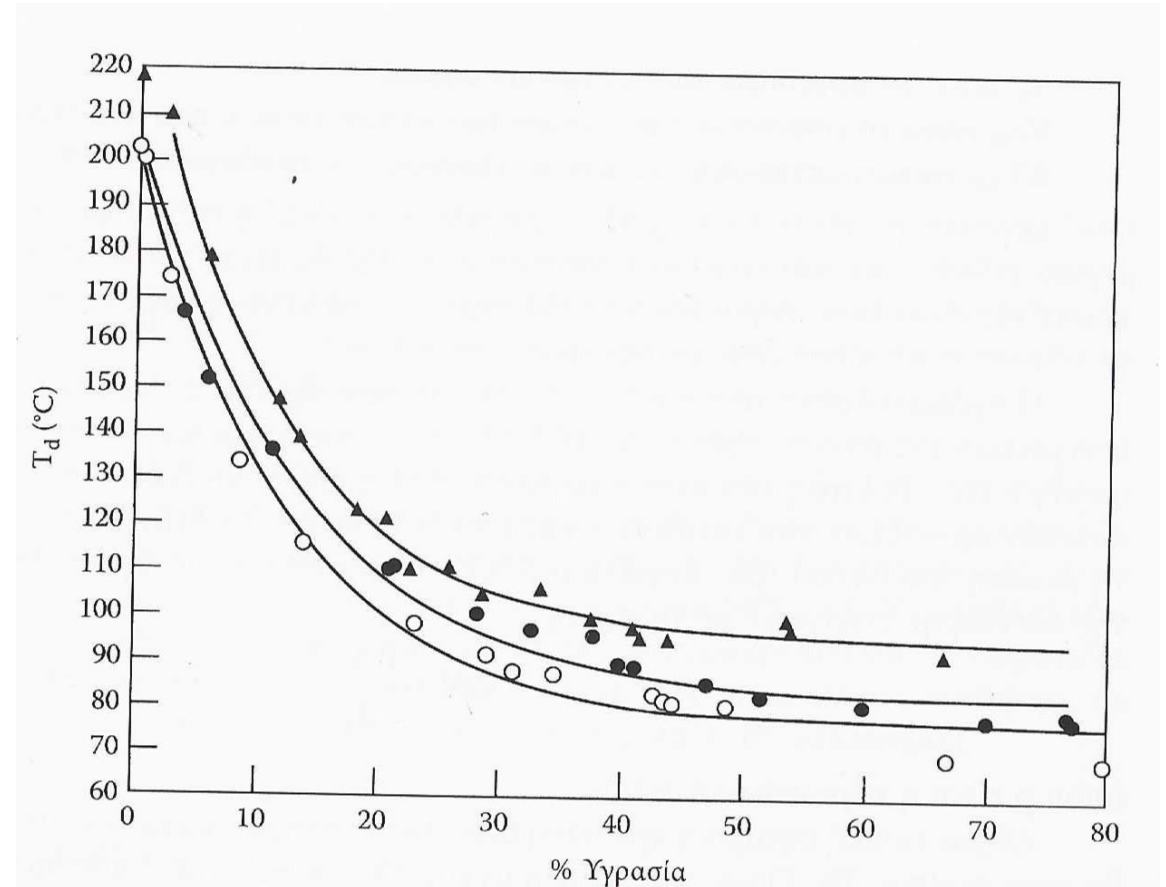


Transformation of Native Protein to Denatured protein

- Θερμοκρασία: ο πιο κοινός παράγοντας μετουσίωσης στα τρόφιμα. Συνήθως συμβαίνει σε θερμοκρασίες 40-80°C.
- Υπάρχουν διάφοροι βαθμοί μετουσίωσης κατά την επεξεργασία ανάλογα με τον χρόνο και τη θερμοκρασία που εφαρμόζονται.
- Η προκαλούμενη από θερμοκρασία μετουσίωση των πρωτεϊνών οφείλεται στην επίδραση της θερμοκρασίας στη σταθερότητα των μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων.
- Οι δεσμοί υδρογόνου και οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες είναι εξώθερμες αποσταθεροποιούνται ενώ ο υδρόφοβος αλληλεπιδράσεις, οι οποίες είναι ενδόθερμες σταθεροποιούνται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία.
- Η ισχύς των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων φτάνει έως τους 70-80°C.
- Υπάρχουν και πρωτεΐνες που μετουσιώνονται σε ψυχρές θερμοκρασίες. Αυτό οφείλεται κυρίως στην εξασθένηση των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων εντός της πρωτεΐνης.

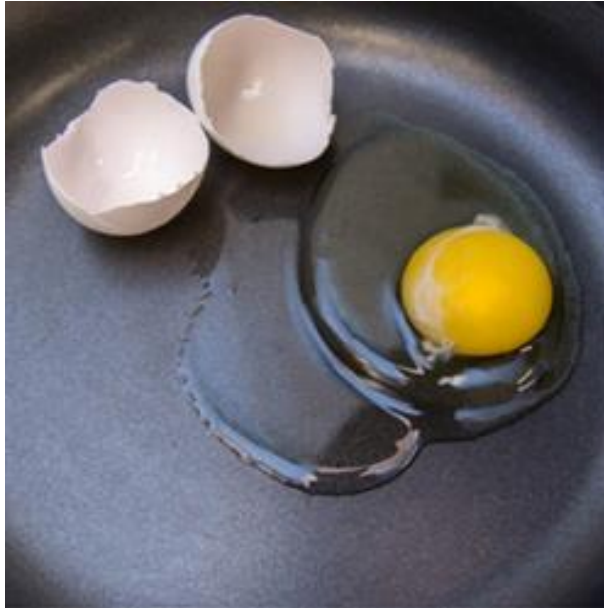
Παράγοντες μετουσίωσης - Θερμοκρασία

- Η σύνθεση σε αμινοξέα επηρεάζει τη θερμική σταθερότητα των πρωτεϊνών. Πρωτεΐνες με μεγαλύτερη αναλογία υδρόφοβων αμινοξέων (Val, Ile, Leu, Phe) τείνουν να είναι περισσότερο σταθερές από τις πιο υδρόφιλες πρωτεΐνες.
- Ισχυρή συσχέτιση υπάρχει ανάμεσα στη θερμική σταθερότητα και στο αριθμητικό ποσοστό κάποιων αμινοξέων.
- Το νερό διευκολύνει τη θερμική μετουσίωση των πρωτεϊνών. Ξηρές σκόνες πρωτεϊνών είναι εξαιρετικά σταθερές στη θερμική μετουσίωση.
- Η προσθήκη αλάτων και σακχάρων επηρεάζει τη θερμοσταθερότητα των πρωτεϊνών σε υδατικά διαλύματα.



Επίδραση του περιεχομένου νερού στη θερμοκρασία θερμικής μετουσίωσης (T_d) πρωτεΐνης σόγιας (Tsukada, H. et al., *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 70, 2096, 2006)

Παράγοντες μετουσίωσης - Θερμοκρασία



Το διαυγές ασπράδι του ωμού αυγού περιέχει υδατοδιαλυτές, αναδιπλωμένες πρωτεΐνες



Το ασπράδι των μαγειρεμένων αυγών περιέχει αποδιπλωμένες (μετουσιωμένες), συσσωματωμένες και στερεοποιημένες πρωτεΐνες

Γιατί το ασπράδι πήζει νωρίτερα από τον κρόκο

	Αυγό	Ασπράδι	Κρόκος
Βάρος	55g	38g	17g
Πρωτεΐνη	6.6g	3.9g	2.7g
Υδατάνθρακες	0.5g	0.3g	0.2g
Λίπος	5.6g	0	5.6g
Μονοακόρεστα λιπαρά	2.5g	0	2.5g
Πολυακόρεστα λιπαρά	0.7g	0	0.7g
Κορεσμένα λιπαρά	2g	0	2g
Χοληστερόλη	226mg	0	226mg



«Αραίωση» της πρωτεΐνης του κρόκου από άλλα συστατικά (λιπαρά) $\Rightarrow$ απαιτείται εντονότερη και μεγαλύτερης διάρκειας θέρμανση για αποτελεσματικές συγκρούσεις των μεγαλομορίων και σχηματισμό συσσωματωμάτων.

Παράγοντες μετουσίωσης - Πίεση

- Η μετουσίωση που προκαλείται από υψηλή πίεση (1-12 kbar) μπορεί να λάβει χώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (πχ. 25°C). Είναι σε μεγάλο βαθμό αντιστρέψιμη.
- **Συμβαίνει γιατί οι πρωτεΐνες είναι ευλύγιστες και συμπιεστές.** Παρά το γεγονός ότι τα αμινοξέα είναι πυκνά στοιβαγμένα στο εσωτερικό των πρωτεϊνών υπάρχουν κενοί χώροι.
- Προκαλείται μείωση του όγκου των πρωτεϊνών διότι λαμβάνουν χώρα: α) εξάλειψη των κενών χώρων λόγω της αποδίπλωσης της πρωτεΐνης και β) ενυδάτωση των μη πολικών αμινοξέων που εκτίθενται στο υδατικό διάλυμα.
- Οι ινώδεις πρωτεΐνες είναι πιο σταθερές από τις σφαιρικές.
- Εφαρμογές στα τρόφιμα:
 - αδρανοποίηση μικροβίων: η υψηλή πίεση καταστρέφει αναντιστρεπτά τις κυτταρικές μεμβράνες και οδηγεί σε διάσπαση των μικροβιακών κυτταρικών οργανιδίων
 - Σχηματισμός πηκτής: λεύκωμα αυγού, διάλυμα πρωτεΐνης σόγιας (1-7kbar, 25°C)
 - Μέσο τρυφεροποίησης κρέατος: προκαλεί μερικό θρυμματισμό των μυικών ινιδίων

Πλεονεκτήματα σε σχέση με τη θερμική επεξεργασία: Δεν βλάπτει τα απαραίτητα αμινοξέα, το φυσικό χρώμα, την οσμή, τη γεύση και δεν προκαλεί ανάπτυξη τοξικών ενώσεων.

Παράγοντες μετουσίωσης

Διάτμηση

- Υψηλή μηχανική διάτμηση μπορεί να προκληθεί από ανάδευση, μάλαξη, χτύπημα κλπ
- Καταβύθιση πρωτεϊνών που οφείλεται σε μετουσίωση που συμβαίνει λόγω της ενσωμάτωσης φυσαλίδων αέρα και της προσρόφησης των πρωτεϊνικών μορίων στη διεπιφάνεια αέρα-υγρού.



pH

- Οι περισσότερες πρωτεΐνες είναι σταθερές όταν βρίσκονται κοντά σε ουδέτερο pH.
- Όταν το pH μετατοπίζεται σε πολύ χαμηλές ή πολύ υψηλές τιμές λαμβάνει χώρα διόγκωση και αποδίπλωση του πρωτεϊνικού μορίου λόγω ισχυρών ενδομοριακών απωστικών δυνάμεων που οφείλονται σε μεταβολή του φορτίου της πρωτεΐνης.
- Η έκταση της αποδίπλωσης είναι μεγαλύτερη σε ακραίες αλκαλικές τιμές pH από ό,τι σε όξινες.
- Η μετουσίωση που προκαλείται είναι κυρίως αντιστρεπτή.

Παράγοντες μετουσίωσης

Οργανικοί διαλύτες

Σε υψηλές συγκεντρώσεις όλοι οι οργανικοί διαλύτες προκαλούν μετουσίωση των πρωτεϊνών εξαιτίας της επίδρασής τους στις μη πολικές πλευρικές αλυσίδες (είναι περισσότερο διαλυτές στους οργανικούς διαλύτες από ό,τι στο νερό).

Οργανικές διαλυμένες ουσίες

Ουρία και υδροχλωρική γουανιδίνη:

- η μετουσίωση οφείλεται σε προνομιακή δέσμευση των ουσιών αυτών στη μετουσιωμένη πρωτεΐνη
- Δυνατότητα σχηματισμού ισχυρών δεσμών υδρογόνου $\Rightarrow$ αποδίπλωση της πρωτεΐνης.
- Είναι αντιστρεπτή

Απορρυπαντικά

Ισχυροί παράγοντες μετουσίωσης. Δεσμεύονται ισχυρά με τις μετουσιωμένες πρωτεΐνες. Η προκαλούμενη μετουσίωση είναι αναντιστρεπτή.

Χαοτροπικά άλατα

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις τα άλατα συνήθως σταθεροποιούν την πρωτεϊνική δομή. Σε υψηλές συγκεντρώσεις οι επιδράσεις εξαρτώνται κυρίως από τη φύση του ανιόντος. Ορισμένα άλατα σταθεροποιούν τη δομή (κοσμότροπα: θειικά, φωσφορικά, φθοριούχα) ενώ άλλα (βρωμιούχα, ιωδιούχα, υπερχλωρικά) την αποσταθεροποιούν (χαότροπα).

Λειτουργικές ιδιότητες πρωτεϊνών

Οι πρωτεΐνες χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα και για τις λειτουργικές τους ιδιότητες, που είναι:

- Ικανότητα δέσμευσης νερού
- Διαλυτότητα
- Διεπιφανειακές ιδιότητες
 - Γαλακτωματοποιητικές ιδιότητες
 - Αφριστικές ιδιότητες
- Δέσμευση οσμών/γεύσεων
- Ιξώδες
- Σχηματισμός πηκτών
- Ινοποίηση
- Σχηματισμός ζυμαριού



Ικανότητα δέσμευσης νερού (ενυδάτωση)

- Πολλές από τις λειτουργικές ιδιότητες των πρωτεϊνών στα τρόφιμα όπως διόγκωση, διαλυτότητα, πάχυνση, ικανότητα συγκράτησης νερού, γαλακτοματοποίηση κ.α. εξαρτώνται από την αλληλεπίδραση του νερού-πρωτεΐνης.
- Σημασία σε τρόφιμα χαμηλής και μέσης υγρασίας (αρτοσκευάσματα, προϊόντα αλεσμένου κρέατος)
- Δέσμευση νερού: φορτισμένες ομάδες, πεπτιδικές ομάδες, αμιδοομάδες, υδροξυλομάδες και ομάδες μη-πολικών αμινοξέων.
- Πρώτα ενυδατώνονται οι ιοντικές ομάδες, μετά οι πολικές και στο τέλος οι μη-πολικές.
- Ελάχιστη ενυδάτωση στο ισοηλεκτρικό σημείο
- Μείωση της ικανότητας δέσμευσης νερού με αύξηση της θερμοκρασίας
- Ικανότητα συγκράτησης νερού: μεγαλύτερης σημασίας για τα τρόφιμα, σχετίζεται με το χυμώδες και την τρυφερότητα των προϊόντων κρέατος, με τις επιθυμητές ιδιότητες υφής των προϊόντων αρτοποιίας και προϊόντων τύπου πηκτής.

Διαλυτότητα

Με βάση τα χαρακτηριστικά διαλυτότητας οι πρωτεΐνες ταξινομούνται σε τέσσερις κατηγορίες:

- **Αλβουμίνες:** διαλυτές στο νερό σε pH 6,6 (αλβουμίνη ορού, ωαλβουμίνη και α-λακταλβουμίνη)
- **Γλοβουλίνες:** διαλυτές σε αραιά διαλύματα άλατος σε pH 7,0 (γλυκινίνη, φασεολίνη, β-λακτογλοβουλίνη)
- **Γλουτελίνες:** διαλυτές σε όξινα (pH 2) και αλκαλικά (pH 12) διαλύματα (γλουτενίνες σίτου)
- **Προλαμίνες:** διαλυτές σε 70% αιθανόλη (ζεΐνη καλμποκιού, γλοιαδίνες σίτου)

Η διαλυτότητα επηρεάζεται από:

- Ηλεκτρικό φορτίο πρωτεΐνης (ελάχιστη διαλυτότητα στο ισοηλεκτρικό σημείο)
- Ιόντα ουδετέρων αλάτων

Η παρουσία τους αυξάνει τη διαλυτότητα (ελάττωση ηλεκτροστατικών έλξεων, αύξηση ενυδάτωσης). Μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης αλάτων μπορεί να προκαλέσει καθίζηση (συναγωνισμός με πρωτεΐνη για ενυδάτωση).

Διαλυτότητα

- Οργανικοί διαλύτες (αλκοόλη, ακετόνη)
Αύξηση διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Προκαλούν ελάττωση των απωστικών δυνάμεων μεταξύ μορίων πρωτεΐνης $\Rightarrow$ συσσωμάτωση $\Rightarrow$ καθίζηση (μείωση διαλυτότητας)
- Θερμοκρασία
Διαλυτότητα αυξάνεται μέχρι $\Theta = 40^\circ\text{C}$. Σε $\Theta > 40^\circ\text{C} \Rightarrow$
 $\Rightarrow$ μετουσίωση, ελάττωση διαλυτότητας

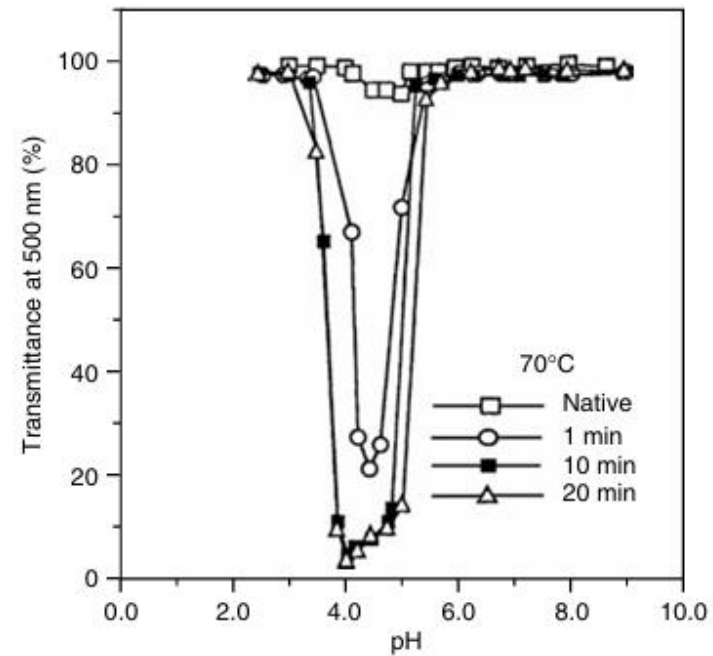


FIGURE 5.21 pH-solubility profile of whey protein isolate solutions heated at 70°C for various times. (From Zhu, H. and S. Damodaran. 1994. *J. Agric. Food Chem.* **42**:846–855.)

Διεπιφανειακές ιδιότητες πρωτεϊνών

Πρωτεΐνες επιθυμητές για τις διεπιφανειακές τους ιδιότητες: α) ικανότητα να προσροφώνται αμέσως σε μια διεπιφάνεια, β) ικανότητα να ξεδιπλώνονται αμέσως και να επαναδιαμορφώνονται σε μια διεπιφάνεια, γ) ικανότητα αλληλεπίδρασης με γειτονικά μόρια και σχηματισμός ισχυρού συνεκτικού ιξωδοελαστικού φιλμ που μπορεί να αντέχει μηχανικές δονήσεις κατά την αποθήκευση και τη διακίνηση.

Γαλακτοματοποιητικές ιδιότητες

Γαλακτώματα: Κολλοειδής διασπορά ελαίου σε νερό ή νερού σε έλαιο

Προϊόντα τύπου γαλακτώματος: γάλα, κρόκος αυγού, βούτυρο, μαγιονέζα, λουκάνικα κ.α.

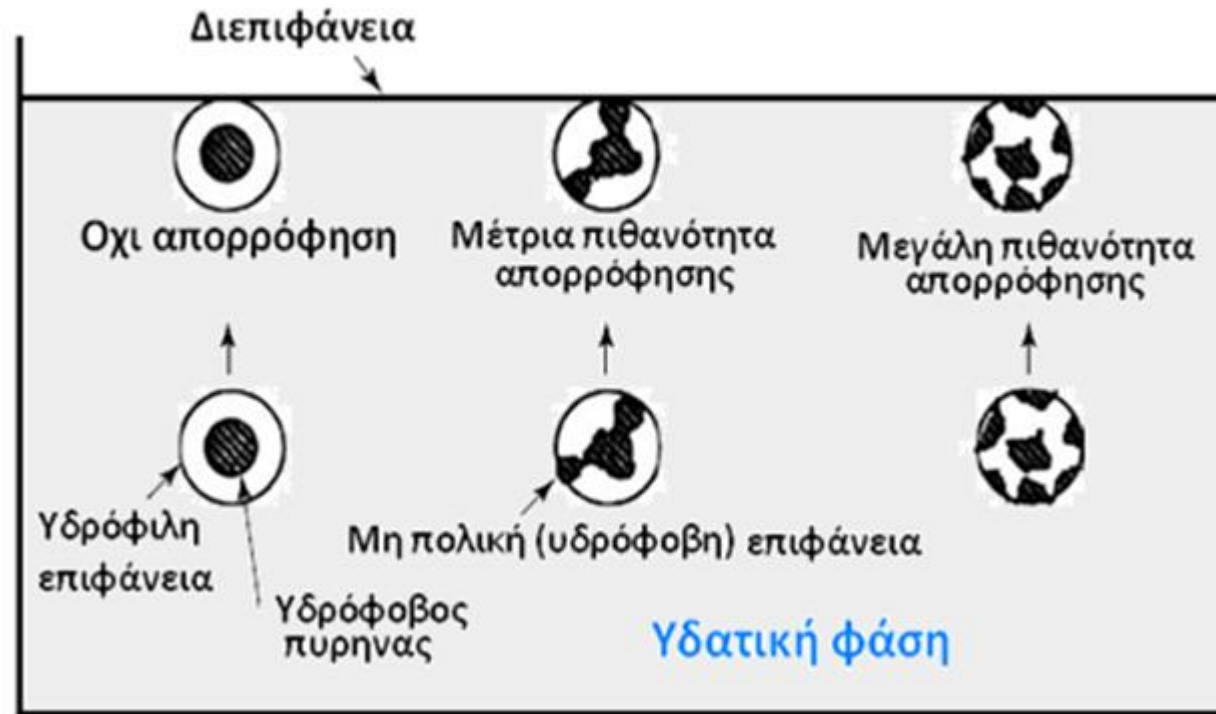
Αφριστικές ιδιότητες

Αφροί: Διασπορά αερίου (αέρα) σε νερό

Προϊόντα τύπου αφρού: κρέμα σαντιγύ, παγωτό, μαρέγκα, μους κ.α.

Σχηματισμός και σταθερότητα αφρών και γαλακτωμάτων: Όμοιες βασικές αρχές. Όμως οι βασικές απαιτήσεις αναφορικά με τη λειτουργικότητα της πρωτεΐνης σε αυτές τις διεπιφάνειες δεν είναι ίδιες.

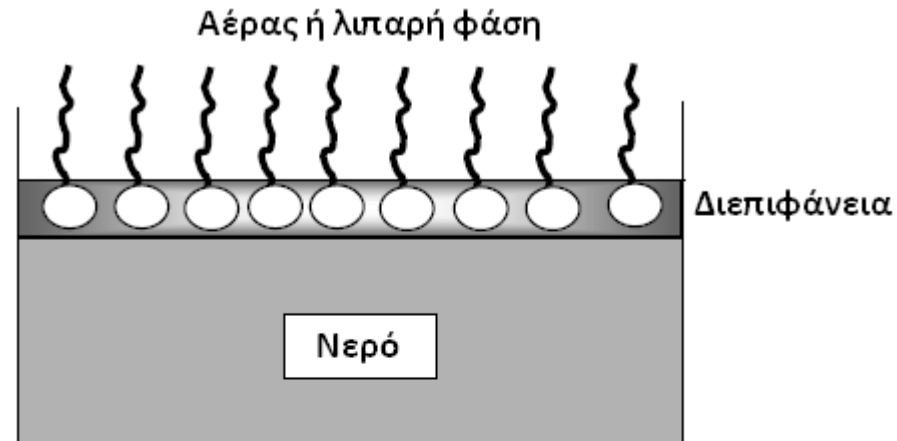
Διεπιφανειακές ιδιότητες πρωτεϊνών



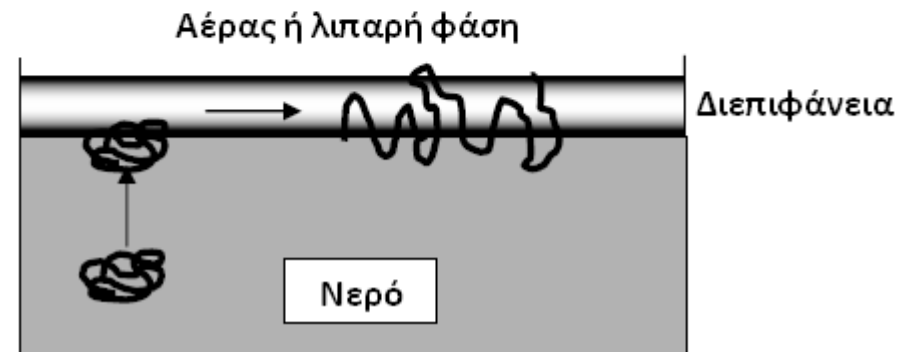
Ρόλος της παρουσίας επιφανειακών υδρόφοβων τμημάτων στην δυνατότητα προσρόφησης πρωτεϊνών στη διεπιφάνεια νερού-αέρα (ή νερού-ελαίου σε γαλακτώματα)

Διεπιφανειακές ιδιότητες πρωτεϊνών

A. μικρά τασιενεργά μόρια (surfactants) στη διεπιφάνεια αέρα-νερού ή ελαίου-νερού

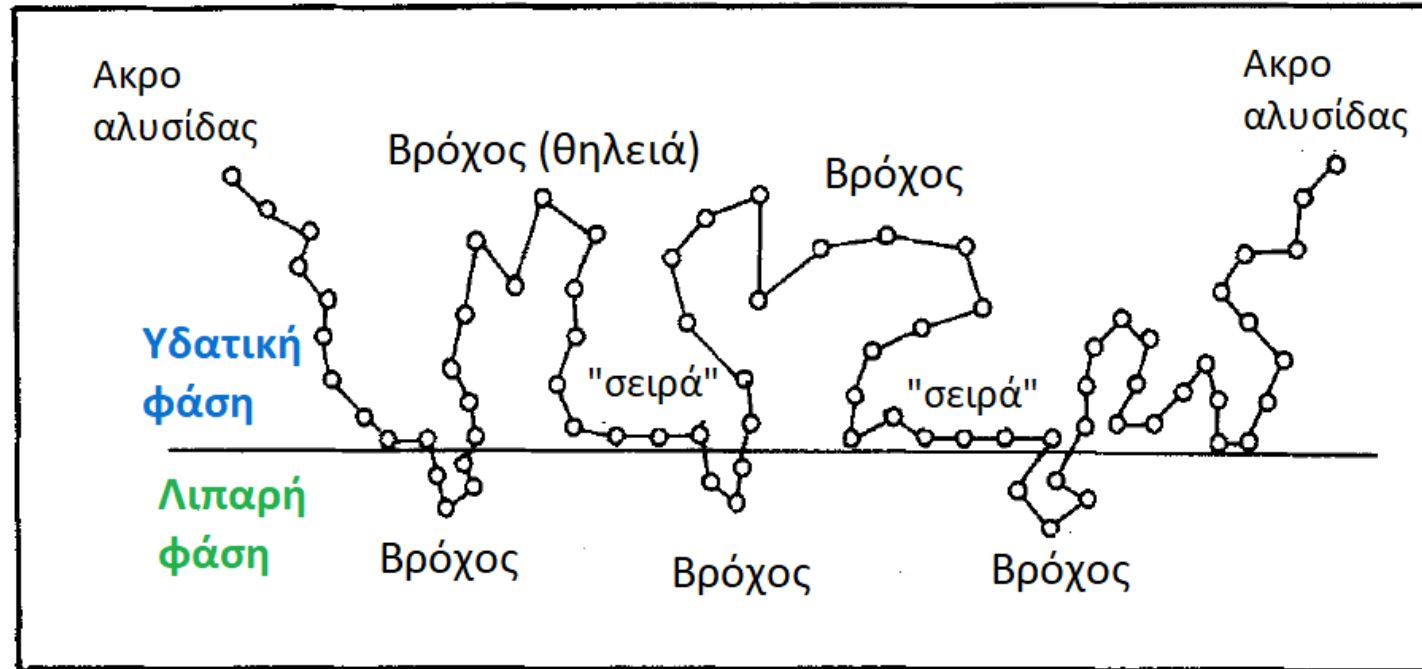


B. μόρια πρωτεΐνης στη διεπιφάνεια αέρα-νερού ή ελαίου-νερού



Διαφορά στον τρόπο απορρόφησης A. μικρού τασιενεργού μορίου (επάνω) και B. μιας πρωτεΐνης (κάτω) στη διεπιφάνεια αέρα-νερού ή ελαίου-νερού

Διεπιφανειακές ιδιότητες πρωτεϊνών



Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου με τον οποίο διατάσσεται μια πρωτεΐνη στη διεπιφάνεια ελαίου-νερού με σχηματισμό βρόχων και περιοχών στις οποίες η αλυσίδα του μακρομορίου διατάσσεται παράλληλα με τη διεπιφάνεια (σε «σειρά»). Σημειώστε ότι τα πολικά άκρα της αλυσίδας του μακρομορίου βρίσκονται στην υδατική φάση.

Αποτελέσματα: αποδιάταξη της πρωτεΐνης και σταθεροποίηση γαλακτωμάτων (ή αφρών αν έχουμε διεπιφάνεια νερού-αέρα)

Δέσμευση οσμών/γεύσεων

Οι πρωτεΐνες είναι άοσμες. Όμως μπορούν να δεσμεύσουν συστατικά οσμής/γεύσης και να επηρεάσουν τις οργανοληπτικές ιδιότητες των τροφίμων.

Δυσάρεστες οσμές/γεύσεις: αλδεΐδες, κετόνες, αλκοόλες που παράγονται από την οξείδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων κατά την επεξεργασία των τροφίμων.

Επιθυμητές εφαρμογές: χρήση πρωτεϊνών ως φορέων επιθυμητών οσμών/γεύσεων ή ως τροποποιητών οσμών/γεύσεων σε παρασκευασμένα τρόφιμα (ανάλογα κρέατος από φυτικές πρωτεΐνες).

Ιδιότητες πρωτεΐνης για αποτελεσματική δέσμευση: α) να δεσμεύει ισχυρά τις οσμές/γεύσεις, β) να διατηρεί τις οσμές/γεύσεις κατά την επεξεργασία, γ) να τις απελευθερώνει κατά τη μάσηση στο στόμα.



Σχηματισμός πηκτών

Σχηματισμός πηκτών (gelation)

Οφείλεται στο γεγονός ότι η δομή κάποιων πρωτεϊνών επιτρέπει τη συγκράτηση μεγάλου ποσοστού «αδρανοποιημένου νερού»

Αδρανοποιημένο νερό: νερό παγιδευμένο στην πηκτή που έχει ιδιότητες νερού αλλά δεν ρέει ελεύθερα

Παραδείγματα: Κολλαγόνο (ζελατίνη), θρομβωμένη καζεΐνη

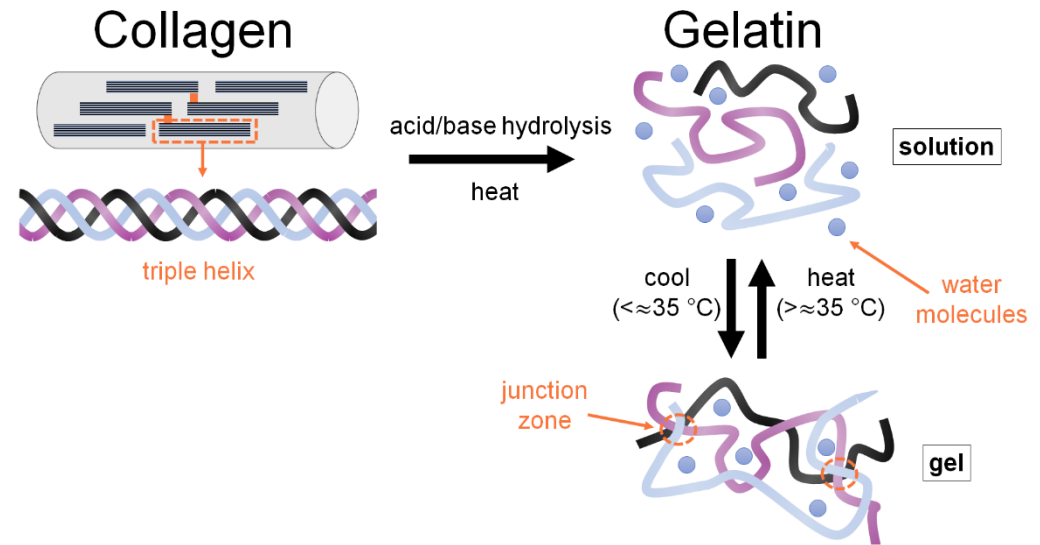
Συνήθως παράγονται θερμαίνοντας ένα σχετικά συμπυκνωμένο πρωτεϊνικό διάλυμα. Η πρωτεΐνη από τη διαλυτή κατάσταση περνάει σε κατάσταση προ-πηκτής με μετουσίωση. Δεσμοί υδρογόνου και υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις ευνοούνται μεταξύ των λειτουργικών ομάδων της πρωτεΐνης που έχουν εκτεθεί ώστε να οδηγήσουν σε σχηματισμό πρωτεϊνικού δικτύου. Η ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή ψυγείου σταθεροποιεί τις αλληλεπιδράσεις και αυτό συνιστά σχηματισμό πηκτής.



Σχηματισμός πηκτών

Παρασκευή πηκτής από κολλαγόνο

- **Κολλαγόνο**: μόρια πρωτεΐνης σε συμπαγή διάταξη (αδιάλυτο σε νερό)
 - Κατεργασία με θερμό H_2O και οξύ ή άλκαλι $\Rightarrow$ διάσπαση σταυροδεσμών και παραγωγή **ζελατίνης** (υδατοδιαλυτή)
 - Ζελατίνη και κρύο $H_2O \Rightarrow$ διόγκωση ζελατίνης (**ενυδατωμένη ζελατίνη**) και συγκράτηση μεγάλης ποσότητας νερού μέσα σε χαλαρό πλέγμα πολυπεπτιδικών αλυσίδων
-
- Θέρμανση ενυδατωμένης ζελατίνης $\Rightarrow$ υγροποίηση = σχηματισμός **υδρολύματος** (sol)
 - Ψύξη υδρολύματος $\Rightarrow$ **πηκτή** (gelation)



Λειτουργικές ιδιότητες πρωτεϊνών σε συστήματα τροφίμων

Λειτουργική ιδιότητα	Μηχανισμός	Τρόφιμο	Τύπος πρωτεΐνης
Διαλυτότητα	Υδρόφιλος χαρακτήρας	Ποτά	Πρωτεΐνες τυρογάλακτος (ορού)
Ιξώδες	Δέσμευση νερού, υδροδυναμικό σχήμα	Σούπες, σάλτσες κρέατος, ντρέσιγκ σαλάτας, επιδόρπια	Ζελατίνη
Δέσμευση νερού	Δεσμοί υδρογόνου, ενυδάτωση	Λουκάνικα, κέικ, ψωμιά	Μυικές πρωτεΐνες, πρωτεΐνες αυγών
Ζελατινοποίηση	Δεσμευση και "αδρανοποίηση" νερού, σχηματισμός δικτύου	Κρέατα, ζελέ, κέικ, αρτοσκευάσματα, τυρί	Μυικές πρωτεΐνες, πρωτεΐνες αυγών και γάλακτος
Συνοχή-συγκόλληση	Υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις, δεσμοί ιοντικοί και υδρογόνου	Κρέατα, λουκάνικα, ζυμαρικά, ψημένα τρόφιμα	Μυικές πρωτεΐνες, αυγά
Ελαστικότητα	Υδρόφοβοι δεσμοί, γέφυρες θείου	Κρέας, αρτοποιία	Μυικές πρωτεΐνες, πρωτεΐνες δημητριακών
Γαλακτωματοποίηση	Προσρόφηση και σχηματισμός φιλμ σε διεπιφάνειες	Αλλαντικά, σούπες, σάλτσες κρέατος, κέικ, ντρέσιγκ	Μυικές πρωτεΐνες, πρωτεΐνες αυγών και γάλακτος
Σχηματισμός αφρών	Προσρόφηση και σχηματισμός φιλμ σε διεπιφάνειες	Σαντιγύ, παγωτά, κέικ, επιδόρπια	Πρωτεΐνες αυγών και γάλακτος
Ενσωμάτωση λίπους και γεύσης	Υδρόφοβοι δεσμοί, ενσωμάτωση	Προϊόντα αρτοποιίας με μειωμένα λιπαρά, ντόνατ	Πρωτεΐνες αυγών, γάλακτος, δημητριακών

Υδρόλυση πρωτεϊνών

Υδρόλυση = διάσπαση πεπτιδικών δεσμών

Αποτέλεσμα: παραλαβή πεπτιδίων και τελικά αμινοξέων

- Προκαλείται από
 - Οξέα: (12-72 h) Πλεονέκτημα: όχι ρακεμοποίηση αμινοξέων
Παρατεταμένη θέρμανση $\Rightarrow$ μερική καταστροφή Trp, Met, Cys.
 - Βάσεις
 - Ένζυμα (οι λειτουργικές ιδιότητες των προϊόντων υδρόλυσης εξαρτώνται από τον τύπο των ενζύμων που χρησιμοποιούνται)

Υδρόλυση πρωτεϊνών

Ενζυμική υδρόλυση: Στρατηγική για τη βελτίωση των λειτουργικών ιδιοτήτων. Ιδιότητες όπως η διαλυτότητα, ο αφρισμός και η γαλακτωματοποίηση μπορούν να βελτιωθούν με περιορισμένη πρωτεόλυση των πρωτεϊνών.

Εφαρμογές: μη αλλεργιογόνες βρεφικές τροφές, γηριατρικά τρόφιμα, αθλητικά ποτά.

Λειτουργικές ιδιότητες: Μερικώς υδρολυμένες πρωτεΐνες γενικά δείχνουν βελτιωμένες αφριστικές και γαλακτοματοποιητικές ιδιότητες.

Αλλεργιογένεση: Πρωτεΐνες τροφίμων που προκαλούν αλλεργικές αντιδράσεις: αγελαδινού γάλακτος, πρωτεΐνες σόγιας, γλουτένη, πρωτεΐνες αυγού, πρωτεΐνες αραχίδας. Τα προϊόντα υδρόλυσης έχουν χαμηλότερη αλλεργιογένεση από τις φυσικές πρωτεΐνες.

Πικρά πεπτίδια: Μια από τις ανεπιθύμητες ιδιότητες των προϊόντων υδρόλυσης των πρωτεϊνών.





**Οι πρωτεΐνες στην
παρασκευή των τροφίμων**

Οι πρωτεΐνες στην παρασκευή τροφίμων

Απαραίτητες στα τρόφιμα:

- (α) βιολογική αξία (β) προσδίδουν επιθυμητές ιδιότητες
(θρόμβωση, σχηματισμός πηκτών, γαλακτωμάτων)

I. Πρωτεΐνες γάλακτος

αλβουμίνες και
γλοβουλίνες
καζεΐνη 80%

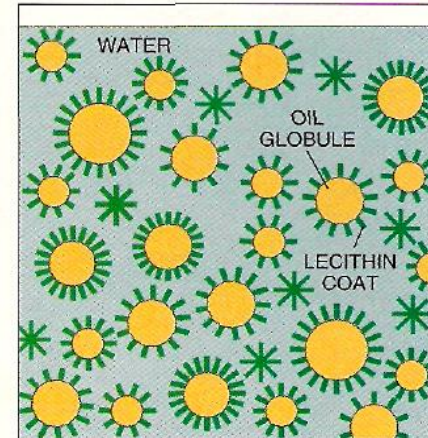
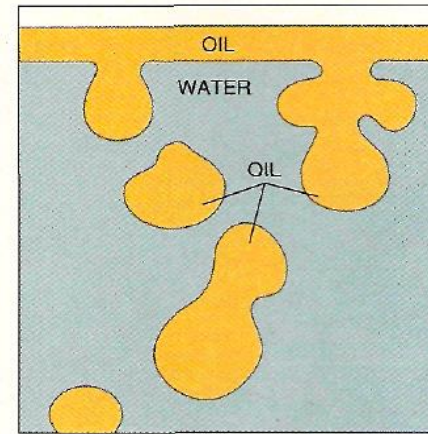
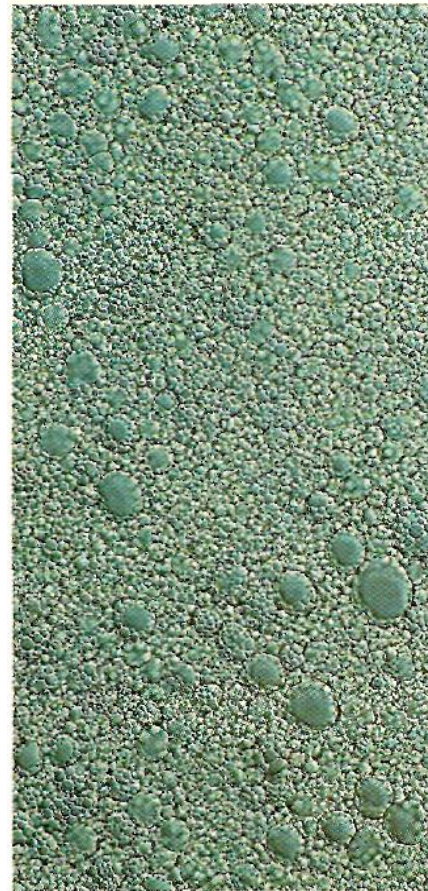
1. Παρασκευή τυριού
πρώτο στάδιο = θρόμβωση καζεΐνης
(οξίνιση λόγω λακτοβακίλλων,
πρωτεολυτικά ένζυμα)
2. Συνεισφέρουν στο Άρωμα
των γαλακτοκομικών προϊόντων
3. Εγκλεισμός αέρα $\Rightarrow$ αφρισμός $\Rightarrow$ παρασκευή παγωτών και κρέμας
4. Ζαχαροπλαστική, αρτοποιία:
Πρωτεΐνη γάλακτος ή απολιπανθείσα σκόνη γάλακτος $\Rightarrow$
αύξηση ικανότητας προσρόφησης νερού από το αλεύρι $\Rightarrow$
βελτίωση αρτοποιητικής ικανότητας, διευκόλυνση ζυμώματος



Οι πρωτεΐνες στην παρασκευή τροφίμων

II. Πρωτεΐνες αυγών

1. Διευκολύνουν σχηματισμό πηκτών, γαλακτωμάτων, ιζημάτων
2. Σχηματισμός αφρού, βελτίωση ζυμωτικής ικανότητας
3. Θέρμανση $\Rightarrow$ συγκράτηση αέρα λόγω θρόμβωσης σφαιρινών και αλβουμινών και συγκράτηση υγρασίας λόγω επιφανειακού στρώματος μετουσιωμένης πρωτεΐνης (κέικ, μαρέγκες, σουφλέ)
4. Κρόκος αυγού $\Rightarrow$ οι λιποπρωτεΐνες χαμηλής πυκνότητάς του κρόκου ευθύνονται κυρίως για τις γαλακτωματοποιητικές ιδιότητες του κρόκου $\Rightarrow$ προσροφώνται στη διεπιφάνεια νερού-λίπους $\Rightarrow$ σταθεροποίηση γαλακτωμάτων



Η **μαγιονέζα** είναι σύστημα διασποράς ελαίου σε νερό. Τα μίγματα ελαίου-νερού διαχωρίζονται μεταξύ τους σε δύο φάσεις (εικόνα επάνω δεξιά). Η μαγιονέζα σταθεροποιείται λόγω της λεκιθίνης του κρόκου του αυγού που έχει γαλακτοματοποιητικές ιδιότητες.

Κρόκος: 20%
(λιποβιτελίνη,
λιποβιτελενίνη)

Ασπράδι:
>10% πρωτεΐνες
(ωαλβουμίνη,
λυσοζύμη, αβιδίνη
κ.α.)

Οι πρωτεΐνες στην παρασκευή τροφίμων

II. Πρωτεΐνες αυγών

Όταν φτιάχνουμε μαρέγκα, το χτύπημα του λευκώματος (ασπραδιού) προκαλεί αποδίπλωση-μετουσίωση των πρωτεϊνών και ταυτόχρονα εισάγονται φυσαλίδες αέρα.

Οι υδρόφοβες και υδρόφιλες περιοχές των αποδιπλωμένων πρωτεϊνών εκτίθενται στο πλούσιο σε νερό περιβάλλον $\Rightarrow$ οι υδρόφιλες περιοχές της αλυσίδας παραμένουν σε επαφή με το υδάτινο περιβάλλον, ενώ οι υδρόφοβες περιοχές προσπαθώντας να ξεφύγουν και να αλλάξουν περιβάλλον εισχωρούν στις φυσαλίδες αέρα.

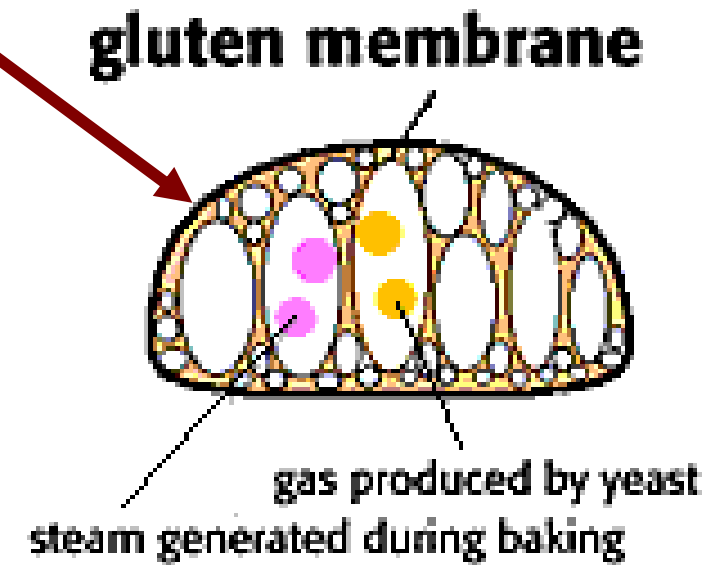


Παράλληλα οι πρωτεΐνες σχηματίζουν δεσμούς μεταξύ τους γύρω από την επιφάνεια της φυσαλίδας, δημιουργώντας ένα ισχυρό και σταθερό δίκτυο που κρατά τον αέρα παγιδευμένο και διασκορπισμένο σε όλη η μάζα του ρευστού ασπραδιού.

Οι πρωτεΐνες στην παρασκευή τροφίμων

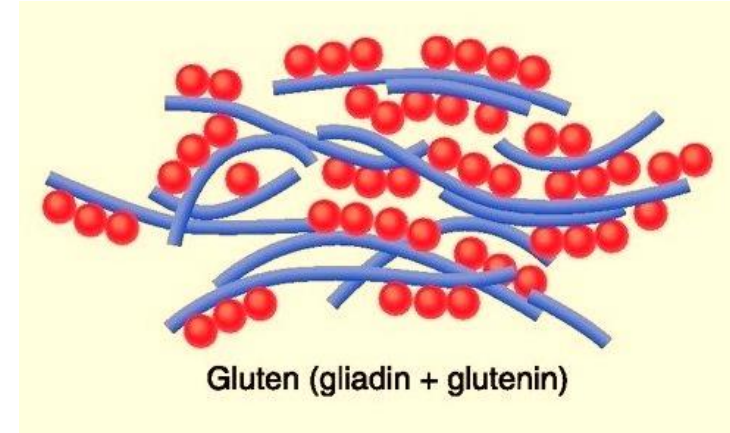
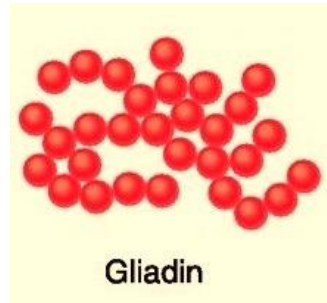
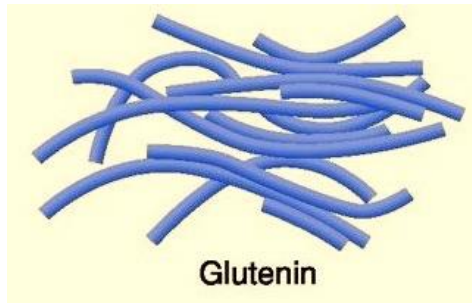
III. Πρωτεΐνες δημητριακών

Γλουτένη ⇒ άλευρα που δίνουν ζύμη με δυνατότητα συγκράτησης αερίων
⇒ καλή αρτοποιητική ικανότητα.



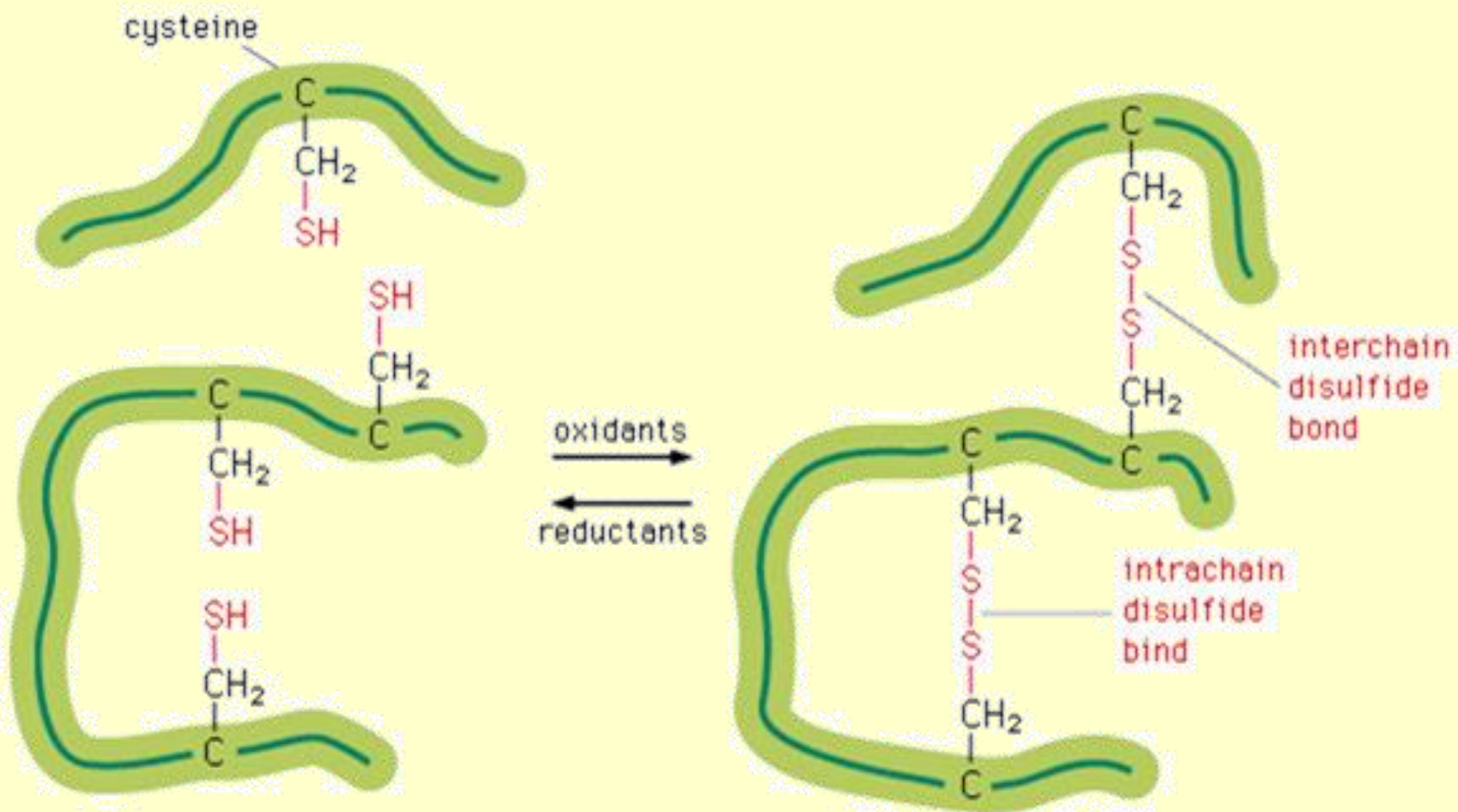
Γλουτένη σίτου

Η γλουτενίνη (γλουτελίνη, πολυμερές, 100.000 έως αρκετά εκατομμύρια kDa) είναι ανθεκτική και ελαστική, αλλά επιρρεπής σε ρήξη. Προσφέρει στη ζύμη αντίσταση στην εκτατότητα. Η γλοιαδίνη (προλαμίνη, 30-80 kDa) είναι εξαιρετικά κολλώδης όταν ενυδατώνεται και είναι υπεύθυνη για τη συνοχή στα συστήματα της ζύμης.



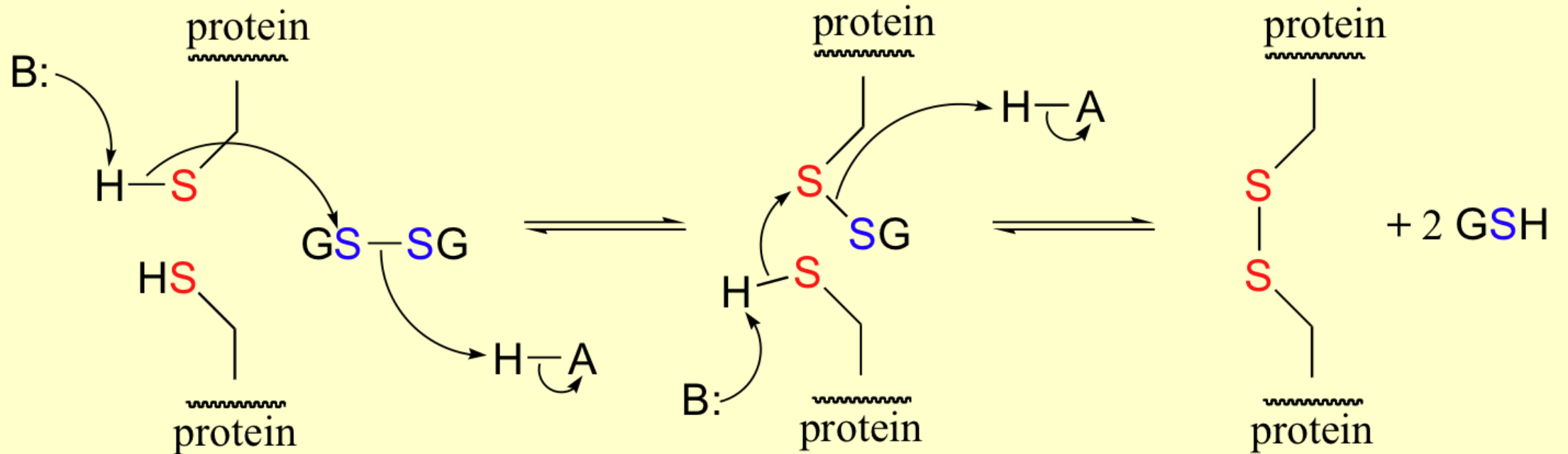
Διαγραμματική παράσταση της πιθανής σχέσης μεταξύ των μορίων της γλουτενίνης και της γλοιαδίνης στο σχηματισμό της γλουτένης.

Χημικοί δεσμοί κατά τον σχηματισμό της ζύμης (1)



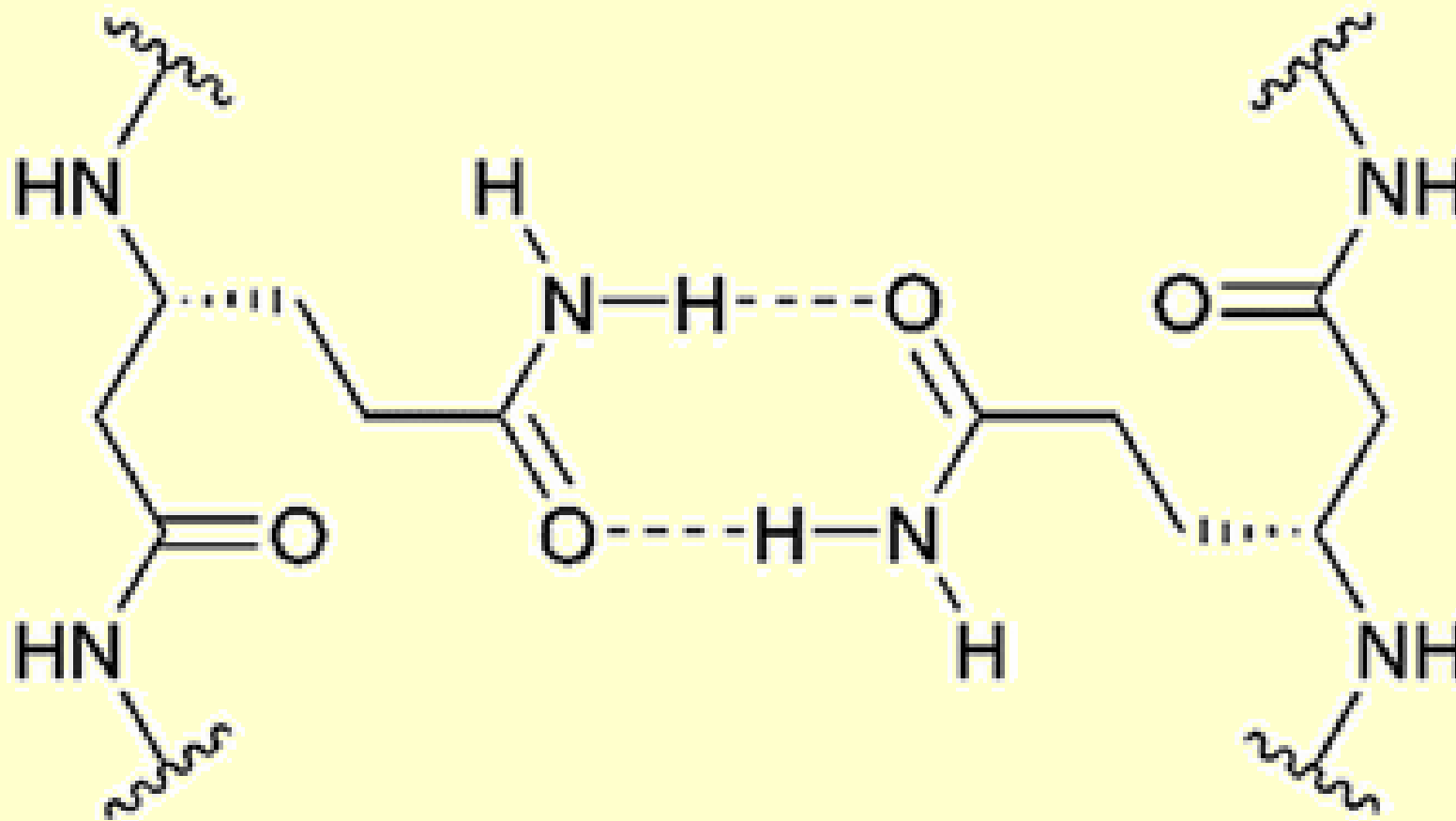
Η ανάπτυξη δισουλφιδικών δεσμών είναι ο κύριος μηχανισμός κατά το σχηματισμό της ζύμης.

Αντιδράσεις ανταλλαγής -SH σε -S-S-

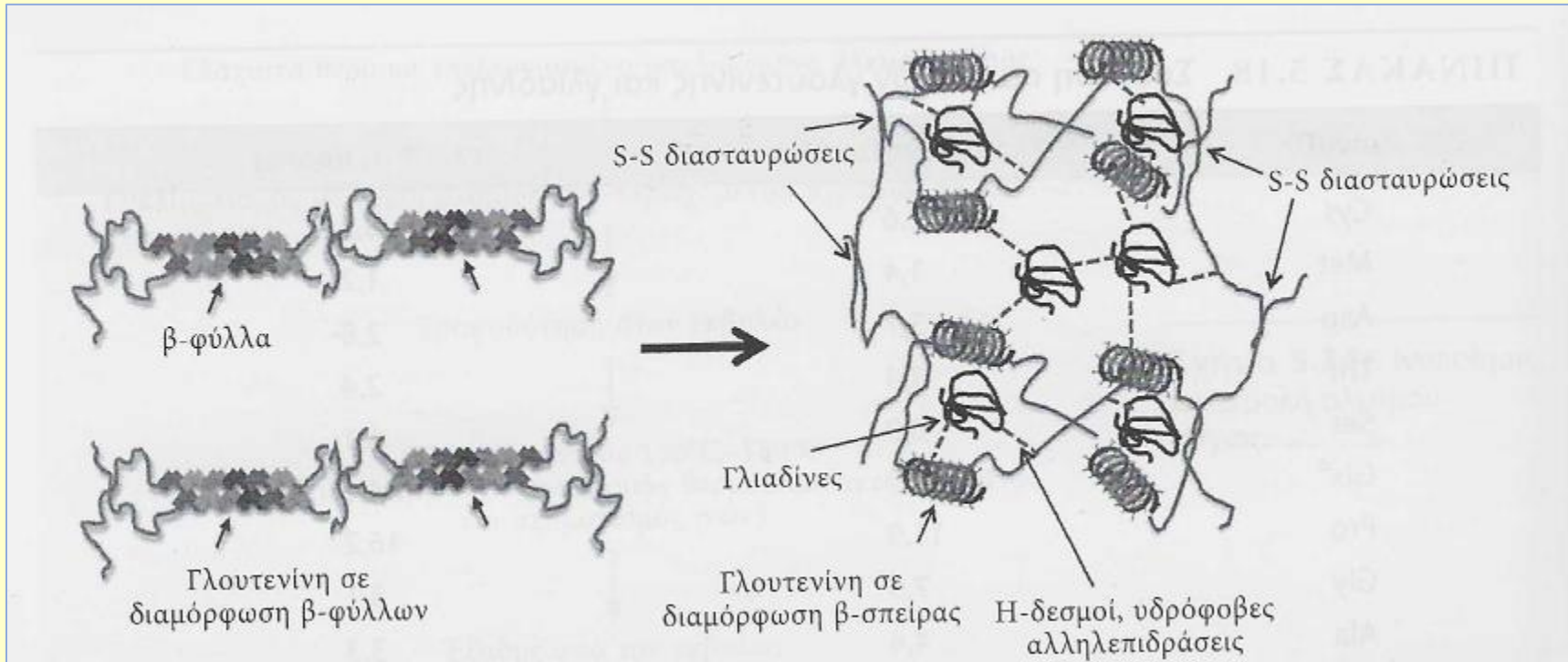


Η γλουταθειόνη που βρίσκεται στο αλεύρι, συμμετέχει στις αντιδράσεις ανταλλαγής -SH σε -S-S-

Χημικοί δεσμοί κατά τον σχηματισμό της ζύμης (2)

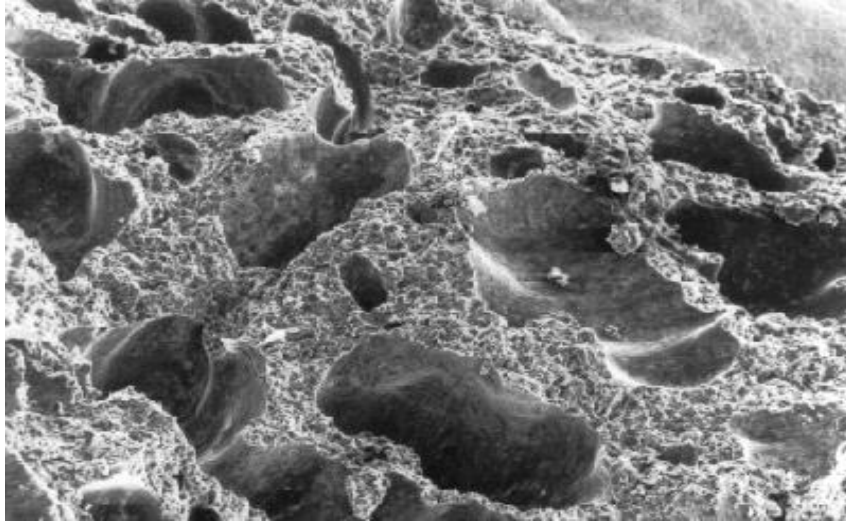


Σταθεροποίηση ζύμης με σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ υπολειμμάτων γλουταμίνης που δημιουργούνται λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των γλουτενινών σε γλουταμίνη.

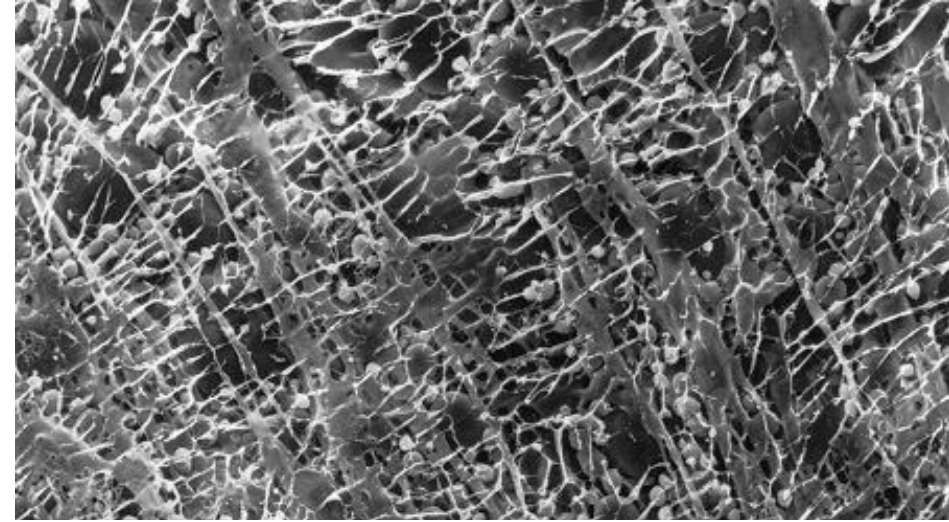


- Στην ξηρή κατάσταση το κύριο στοιχείο δευτεροταγούς δομής της γλουτένης είναι η δομή β-πτυχωτής επιφάνειας. Με την απορρόφηση νερού η γλουτένη υφίσταται σημαντικό δομικό μετασχηματισμό που περιλαμβάνει τη μετατροπή από τη μορφή β-πτυχωτής επιφάνειας σε δομή β-στροφής λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε προλίνη και γλυκίνη.
- Τα πολυπεπτίδια γλουτενίνης υπόκεινται σε αντιδράσεις μετατροπής $-SH$ σε $-S-S-$ με αποτέλεσμα τον σχηματισμό νηματοειδών πολυμερών.
- Οι δομές αυτές αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δεσμούς H , υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις και δισουλφιδικές γέφυρες για να σχηματίσουν ένα φιλμ τύπου δικτύου ικανό να παγιδεύει αέριο.

Γλουτένη σίτου



Αμέσως μετά το ζύμωμα:
μεγάλες και μικρές οπές στη
ζύμη από τη διαφυγή αερίων



Δύο ώρες μετά:
πλήρης ανάπτυξη του δικτυωτού
πλέγματος της γλουτένης $\Rightarrow$
συγκρατούνται αέρια (CO_2 από την
αναπνοή της μαγιάς και εξατμιζόμενο
νερό κατά το ψήσιμο) $\Rightarrow$
διόγκωση ζύμης

Οι πρωτεΐνες στην παρασκευή τροφίμων

IV. Πρωτεΐνες κρέατος



Μυϊκός ιστός:

- σαρκοπλασματικές
- συσταλτικές
- συνεκτικές

Μυϊκές ίνες:

ακτίνη, μυοσίνη

Συνεκτικός ιστός:

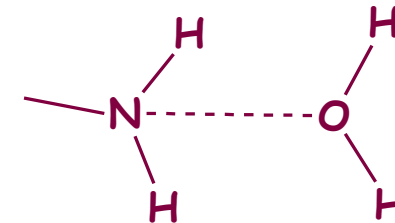
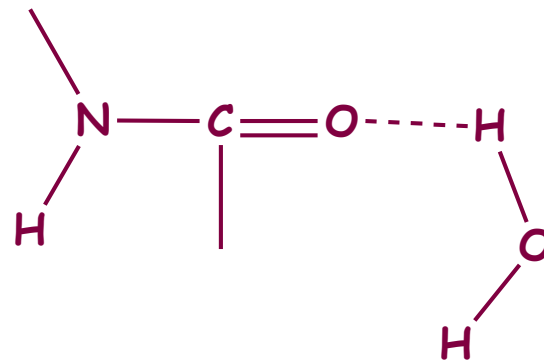
κολλαγόνο, ελαστίνη
(σκληρές δύσπεπτες)

Μαγείρεμα:

Κολλαγόνο $\Rightarrow$ ζελατίνη

Ιδιότητα πρωτεϊνών: συγκράτηση νερού μέσω σχηματισμού δεσμών υδρογόνου

$\Rightarrow$ τρυφερό, γευστικό κρέας και προϊόντα κρέατος



Επεξεργασία τροφίμων: Επίδραση σε πρωτεΐνες και αμινοξέα

Θέρμανση

Μέτρια θέρμανση: θετική επίδραση

Αιτία: η μερική μετουσίωση πρωτεϊνών διευκολύνει την υδρόλυση & απενεργοποιούνται αντιδιατροφικοί παράγοντες που παρεμποδίζουν διάφορα ένζυμα (πχ παράγων αναστολής θρυψίνης)

1. αλεύρι/ψωμί: θέρμανση ↑ διαθεσιμότητα Trp, Thr, Met

2. μερική προστασία βιταμινών:

απενεργοποίηση θειαμινάσης (ψάρια) → προστασία B₁

απενεργοποίηση αβιδίνης (αυγά) → προστασία βιοτίνης

Έντονη θέρμανση: αρνητική επίδραση, ελάττωση διατροφικής αξίας πρωτεϊνών

1. Οξείδωση και αντιδράσεις που προκαλούν αλλαγές δεσμών και παρεμποδίζουν την υδρόλυση αμινοξέων

2. Αντιδράσεις Maillard (μη ενζυμική αμαύρωση), συχνά μέσω Lys, με ανάγοντα σάκχαρα ή καρβονυλικά προϊόντα οξείδωσης λιπών. Οδηγούν σε παραγωγή μη διασπώμενων προϊόντων

Τροποποίηση των πρωτεϊνών κατά τη θερμική επεξεργασία των τροφίμων

- Με θέρμανση σε θερμοκρασίες $>55^{\circ}\text{C}$ αρχίζουν να συμβαίνουν μεταβολές στις δομές α-έλικας και β-φύλλου
- Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από $70-80^{\circ}\text{C}$ οδηγεί σε σχεδόν πλήρη απώλεια της δευτεροταγούς και της τριτοταγούς δομής καθώς και σε διάσπαση των δισουλφιδικών (-S-S-) δεσμών.
- Στο κρέας, οι αλβουμίνες του χυμού μετουσιώνονται, ανεβαίνουν στην επιφάνεια και σχηματίζουν το γνωστό αφρό.
- Στα αυγά η μετουσίωση των πρωτεϊνών έχει σαν αποτέλεσμα το «πήξιμο» του ασπραδιού αλλά και του κρόκου.
- Στο γάλα οι μετουσιωμένες πρωτεΐνες δημιουργούν τον υμένα («πέτσα») στην επιφάνειά του.



Επεξεργασία τροφίμων: Επίδραση σε πρωτεΐνες και αμινοξέα

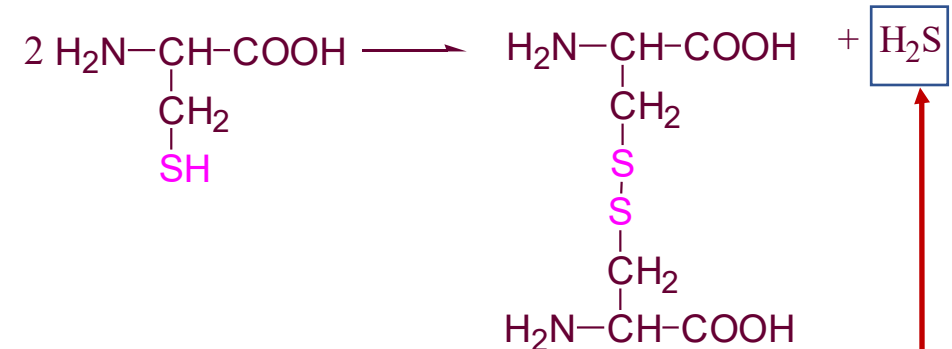
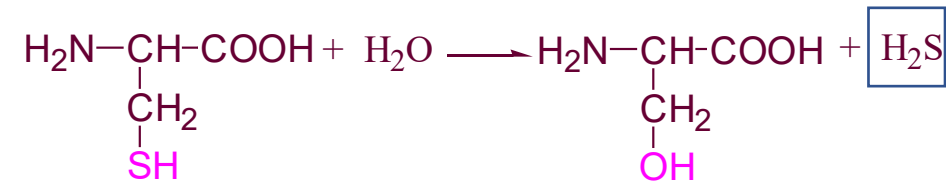
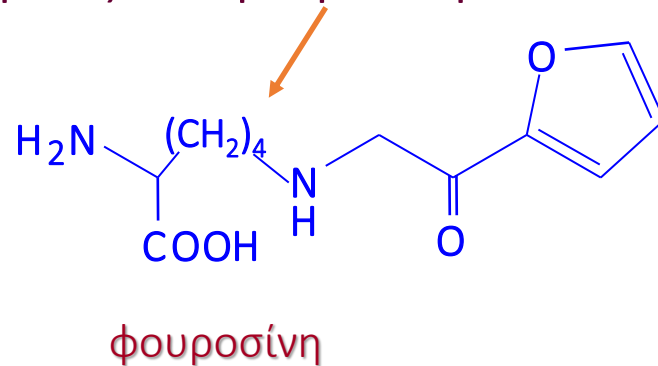
• Αφυδάτωση

(+) Η μείωση της ενεργότητας νερού αυξάνει το όριο συντήρησης τροφίμου

(-) προκαλεί μεταβολές στην υφή και γεύση (καλύτερα υπό κενό, χαμηλή θ)

- λυοφιλίωση (αφυδατωμένο κρέας, κατά την ενυδάτωση πιο σκληρό)

- spray drying, drum drying (αυγά, γάλα). Όμως προκαλείται σχηματισμός νέων αμινοξέων: φουροσίνη



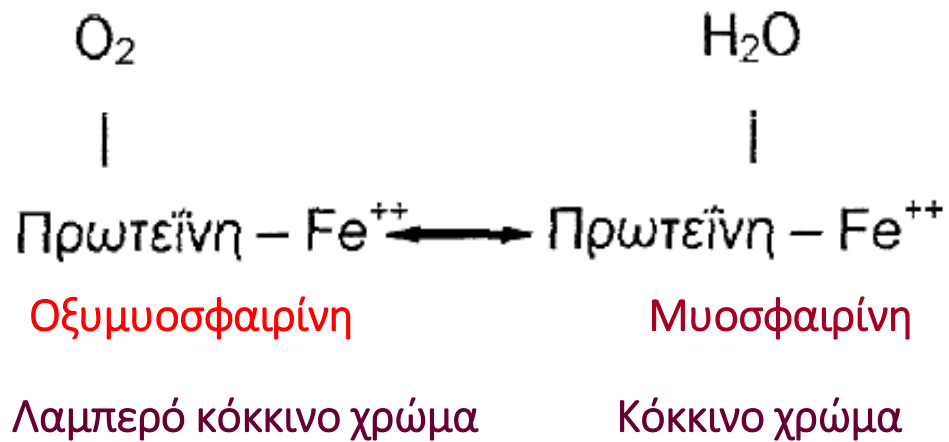
• Παστερίωση

(72°C επί 15 sec)

μετουσίωση β-λακτοσφαιρίνης,
παραγωγή H₂S από κυστεΐνη

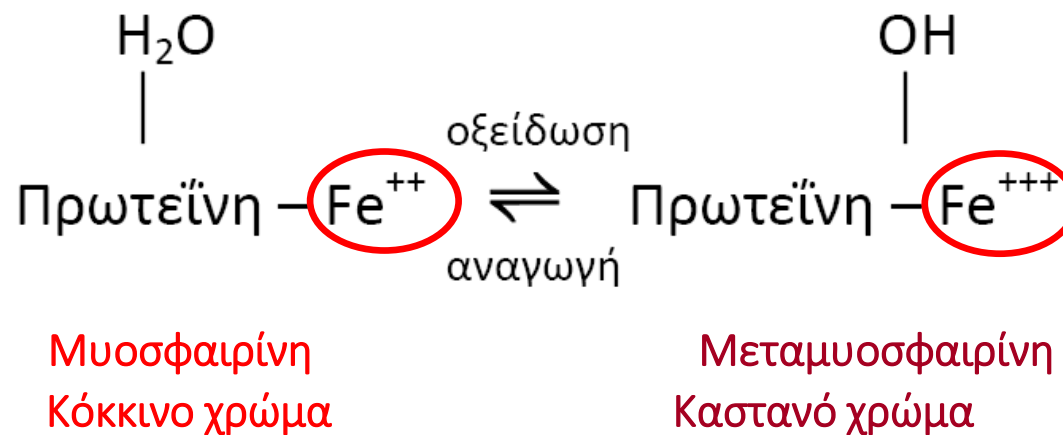
Επεξεργασία τροφίμων: Το χρώμα του κρέατος

- Το χρώμα του κρέατος οφείλεται στην μεταλλοπρωτεΐνη **μυοσφαιρίνη** (μυογλοβίνη). Η μυοσφαιρίνη έχει στο κέντρο της ιόν Fe^{+2} και μπορεί να συγκρατεί μοριακό οξυγόνο χωρίς να αλλάζει ο αριθμός οξείδωσης του Fe (**οξυμυοσφαιρίνη**)
- Στους ζωντανούς οργανισμούς οι δύο μορφές βρίσκονται σε χημική ισορροπία.



Επεξεργασία τροφίμων: Το χρώμα του κρέατος

- Όταν το ζώο θανατωθεί η μυοσφαιρίνη οξειδώνεται από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο.
- Σχηματικά:



- Στο νωπό κρέας υπάρχουν αναγωγικοί παράγοντες που μετακινούν την ισορροπία προς τα αριστερά. Μετά τον θάνατο του ζώου, με την πάροδο του χρόνου, οι αναγωγικοί παράγοντες εξαντλούνται και το κρέας παίρνει μόνιμο καστανό χρώμα.

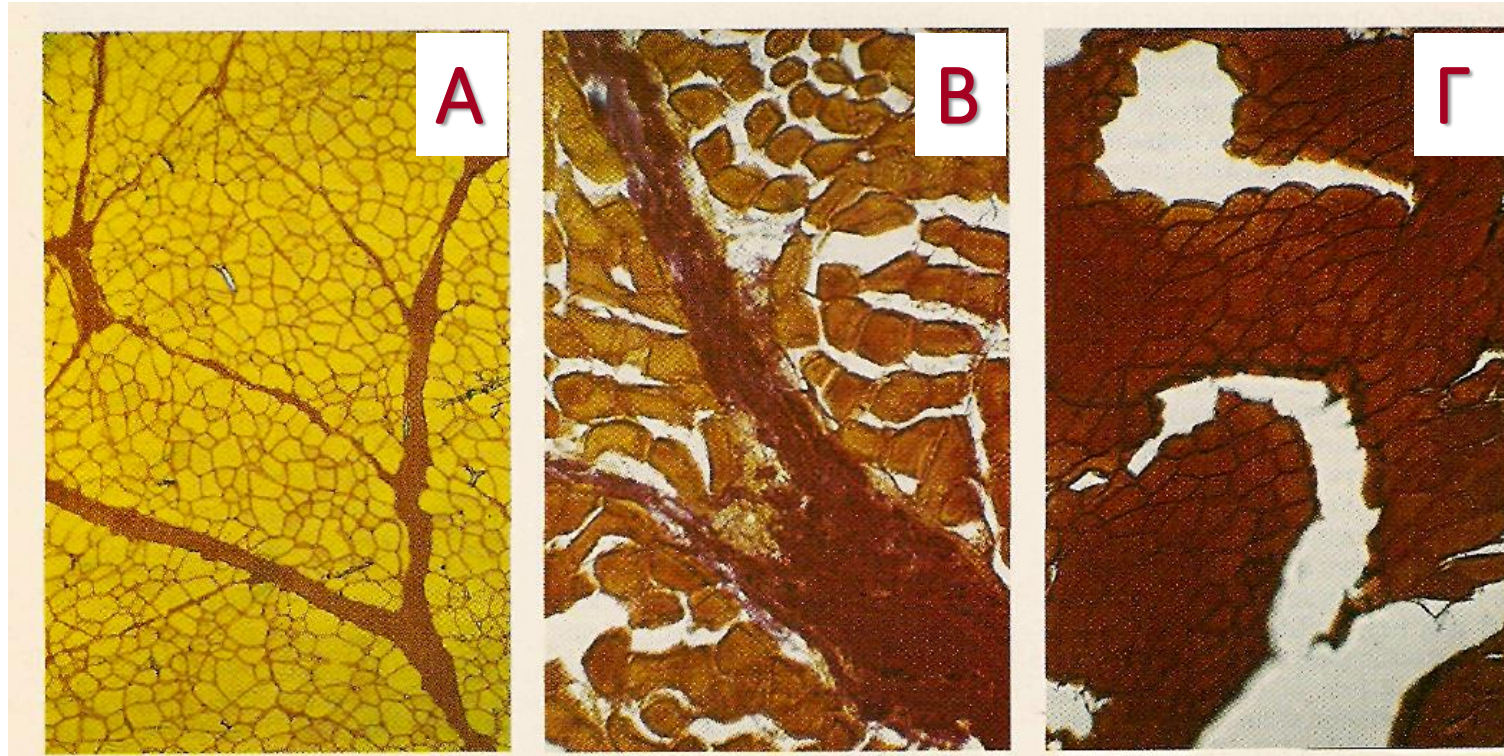
Μεταβολές στο κρέας κατά το μαγείρεμα

Θέρμανση κρέατος $\Rightarrow$ Μετουσίωση πρωτεϊνών $\Rightarrow$ Θρόμβωση

(οι πρωτεΐνες σχηματίζουν δεσμούς μεταξύ τους) $\Rightarrow$ μείωση δραστικών ομάδων που μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου με το νερό $\Rightarrow$ μείωση ικανότητας συγκράτησης νερού από τις πρωτεΐνες του κρέατος

1. Το κρέας που προορίζεται για παρασκευή σούπας τοποθετείται στο μαγειρικό σκεύος από την αρχή της θέρμανσης, ώστε λόγω της σταδιακής μετουσίωσης να αποβληθεί μεγάλη ποσότητα **οπού** (ζωμός)
2. Στο «**σωτάρισμα**» («τσιγάρισμα») το κρέας θερμαίνεται απότομα και προκαλείται θρόμβωση και σκλήρυνση των πρωτεϊνών που βρίσκονται στην επιφάνεια. Έτσι δημιουργείται ένα προστατευτικό περίβλημα το οποίο εγκλωβίζει τον **οπό** στο εσωτερικό του κρέατος
3. Το μαρινάρισμα του κρέατος σε όξινα υγρά που περιέχουν ξύδι, λεμόνι ή κρασί, προκαλεί ελάττωση του pH και απομάκρυνση από το ισοηλεκτρικό σημείο των πρωτεϊνών που το αποτελούν. Οι ιονισμένες ομάδες που δημιουργούνται σχηματίζουν νέους δεσμούς υδρογόνου με το νερό και έτσι αυξάνεται η τρυφερότητα του κρέατος.

Μεταβολές στο κρέας κατά το μαγείρεμα



Φυσικοχημικές μεταβολές κατά το μαγείρεμα του κρέατος:

- A. Στο νωπό κρέας οι ίνες του κρέατος (κόκκινες) χωρίζονται από κολλαγόνο (κίτρινο)
- B. Με σύντομη θέρμανση, το κολλαγόνο αρχίζει να διαχωρίζεται
- Γ. Το καλά μαγειρεμένο κρέας είναι τρυφερό, επειδή σχεδόν όλο το κολλαγόνο έχει μετατραπεί σε ζελατίνη και έχει διαχωρισθεί.

Novel proteins (καινοφανείς πρωτεΐνες)

Έλλειψη εδωδίων πρωτεϊνών $\Rightarrow$ ανάγκη για νέες, μη συμβατικές πηγές

- Μικροοργανισμοί, φύλλα, ελαιούχοι σπόροι κλπ
- Ζύμες *Candida Utilis*, *Saccharomyces carlsbergensis*
- Βακτήρια: κυρίως αυτά που καταναλώνουν υδρογονάνθρακες
- Μύκητες: βρώσιμα μανιτάρια
- Μύκητες: παρασκευή τυριών (*P. Roqueforti*, *P. Camemberti*)
- Μύκητας *Fusarium venenatum*: πλούσια σε πρωτεΐνη βιομάζα, υποκατάστατο κρέατος (Quorn)
- Άλγη (φύκη): *Chlorella* (χλωροφύκος), *Spirulina* (κυανοφύκος)
50% πρωτεΐνη επί ξηρού, με απαραίτητα αμινοξέα, όχι Met
- Συμπυκνώματα πρωτεϊνών από μη εδωδιμα ψάρια (υστερούν σε Met)
- Πρωτεΐνες από έντομα
- Προβλήματα: Διαλυτότητα, απορρόφηση νερού, παρουσία μυκοτοξινών, ανωμαλίες γαστρεντερικού και νεφρών από πολλά νουκλεϊκά οξέα (Pr από ζύμες)



Diego Velázquez, Old Woman Frying Eggs (1618)