

Ενζυμική αμαύρωση

Όταν καθαρίζουμε ή κόβουμε λαχανικά και φρούτα συμβαίνουν μια σειρά αντιδράσεων που μεταβάλλουν το χρώμα της σάρκας τους σε σκούρο. Αυτές οι μεταβολές ονομάζονται **ενζυμική αμαύρωση**.

Η ενζυμική αμαύρωση είναι το μαύρισμα που συμβαίνει όταν κομμένες, πληγωμένες, ξεφλουδισμένες επιφάνειες φυτικών ιστών εκτίθενται στον αέρα, σύνολο μεταβολών που οφείλεται στη μετατροπή των φαινολικών ενώσεων των τροφίμων σε σκουρόχρωμες πολυμερείς ενώσεις , **τις μελανίνες**, με τη βοήθεια ενζύμων, τις φαινολάσες, οι οποίες βρίσκονται στο κυτταρόπλασμα των φυτικών κυττάρων. Οι μεταβολές πραγματοποιούνται με παρουσία οξυγόνου ή χαλκού.

Η φαινολάση καταλύει την έναρξη της σειράς των αντιδράσεων που οδηγούν στο μαύρισμα

- **υδρόλυση των φαινολικών ενώσεων** με τη δράση της υδροξυλάσης της φαινόλης
- **οξείδωση των ορθο-διφαινολών σε ορθο-κινόνες** με τη δράση της πολυφαινυλο-οξειδάσης (προκύπτει η ένωση ορθοκινόνη που είναι ιδιαιτέρως δραστική)
- **τα επόμενα στάδια της οξείδωσης δεν χρειάζονται πλέον τα ένζυμα** για να πραγματοποιηθούν και τα τελικά προϊόντα που βλέπουμε εμείς είναι οι σκουρόχρωμες μελανίνες, των οποίων η δομή δεν έχει πλήρως διευκρινιστεί
- στους άθικτους φυτικούς ιστούς επειδή εμφανίζουν κυτταρική οργάνωση, το ένζυμο και τα φαινολικά υποστρώματα βρίσκονται χωριστά οπότε το ένζυμο δεν έρχεται σε επαφή με το υπόστρωμα για να δράσει και να προάγει την αντίδραση αμαύρωσης και γι' αυτό δε παρατηρείται μαύρισμα

....αντίθετα, όταν ο φυτικός ιστός υποστεί κάποιου είδους κάκωση (κοπεί, τεμαχιστεί, προσβληθεί από ασθένεια) το ένζυμο έρχεται σε επαφή με το υπόστρωμα οπότε πραγματοποιείται η αντίδραση της αμαύρωσης και εμφανίζεται γρήγορα ένας σκούρος χρωματισμός, εφ' όσον βέβαια ο ιστός είναι εκτεθειμένος στον αέρα

Για να ελεγχθεί αυτό το φαινόμενο σε οικιακό περιβάλλον πρέπει η αναστολή της δράσης αυτών των ενζύμων να γίνει μόνο στο αρχικό στάδιο της ενζυμικής αντίδρασης

- **Το ράντισμα των φρούτων και των λαχανικών με λεμόνι.** Το λεμόνι μεταβάλλει το pH οπότε μειώνεται η δραστηριότητα της φαινόλασης (ένζυμο) και η αντίδραση αμαύρωσης δε μπορεί να ξεκινήσει.
- **Η εμφάπτιση των φρούτων/λαχανικών σε νερό.** Με αυτό το τρόπο εμποδίζεται η επαφή του φυτικού ιστού με το οξυγόνο οπότε και πάλι προλαμβάνουμε την έναρξη της αντίδρασης.
- **Η φύλαξη των φρούτων και των λαχανικών στο ψυγείο.** Οι χαμηλές θερμοκρασίες εμποδίζουν το ένζυμο να δράσει.
- **Η θέρμανση.** Με αυτό τον τρόπο επεμβαίνουμε και πάλι στη θερμοκρασία οπότε αδρανοποιούμε το ένζυμο το οποίο αδυνατεί να δράσει.
- **Η αποφυγή τοποθέτησης ή αποθήκευσης κομμένων ή χτυπημένων φρούτων ή λαχανικών σε χάλκινα σκεύη.** Με αυτό το τρόπο εμποδίζουμε το χαλκό να έρθει σε επαφή με το ένζυμο οπότε αναστέλλεται και πάλι η αντίδραση αμαύρωσης.

Σε βιομηχανικό επίπεδο

α) με θέρμανση π.χ. ζεμάτισμα των λαχανικών ή μικροκύματα, όπου ρυθμίζεται έτσι ώστε να αφενός να απενεργοποιήσει τις φαινολάσες και αφετέρου να μην δώσει γεύση μαγειρεμένου στο τρόφιμο

β) με επίδραση οξέων, κυρίως κιτρικού που ελαττώνουν το pH σε τιμές μικρότερες του 4 και έτσι αναστέλλεται η δράση των ενζύμων που θέλουν βέλτιστο pH 6 έως 7.

γ) με επίδραση αερίου διοξειδίου του θείου ή διαλυμάτων θειωδών αλάτων τα οποία *αναστέλλουν τη δράση των φαινολασών*

διοξείδιο του θείου αποτελεσματικό ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις, έχει επιπλέον αντισηπτική δράση και διασφαλίζει τη σταθερότητα του ασκορβικού οξέος για αυτό μπορεί να περιέχεται σε κάποιους χυμούς φρούτων ή να χρησιμοποιείται σε συσκευασίες με φρεσκοκομμένα φρούτα που βρίσκουμε στο εμπόριο

συχνά αποφεύγεται γιατί αποχρωματίζει τις επιθυμητές ανθοκυάνες των τροφίμων και συμβάλει στη διάβρωση των μεταλλικών υλικών συσκευασίας (κονσέρβες)

δ) αποκλεισμός του οξυγόνου είτε με εμφάνιση των τροφίμων σε διάλυμα άλμης ή σε διάλυμα σακχάρου ανάλογα αν είναι λαχανικό ή φρούτο

ε) έλεγχος του υποστρώματος, π.χ. με επίδραση αντιοξειδωτικών ουσιών ή με προσθήκη βορικών αλάτων, η τελευταία μέθοδος όμως πλέον απαγορεύεται, αλλά δυστυχώς παρουσιάζεται παράνομα σε κάποια θαλασσινά προϊόντα (γαρίδες) για να διατηρήσουν το κοκκινωπό χρώμα τους

Μη ενζυμική αμαύρωση τροφίμων

τρεις βασικοί τύποι αντιδράσεων απαντώνται στα τρόφιμα:

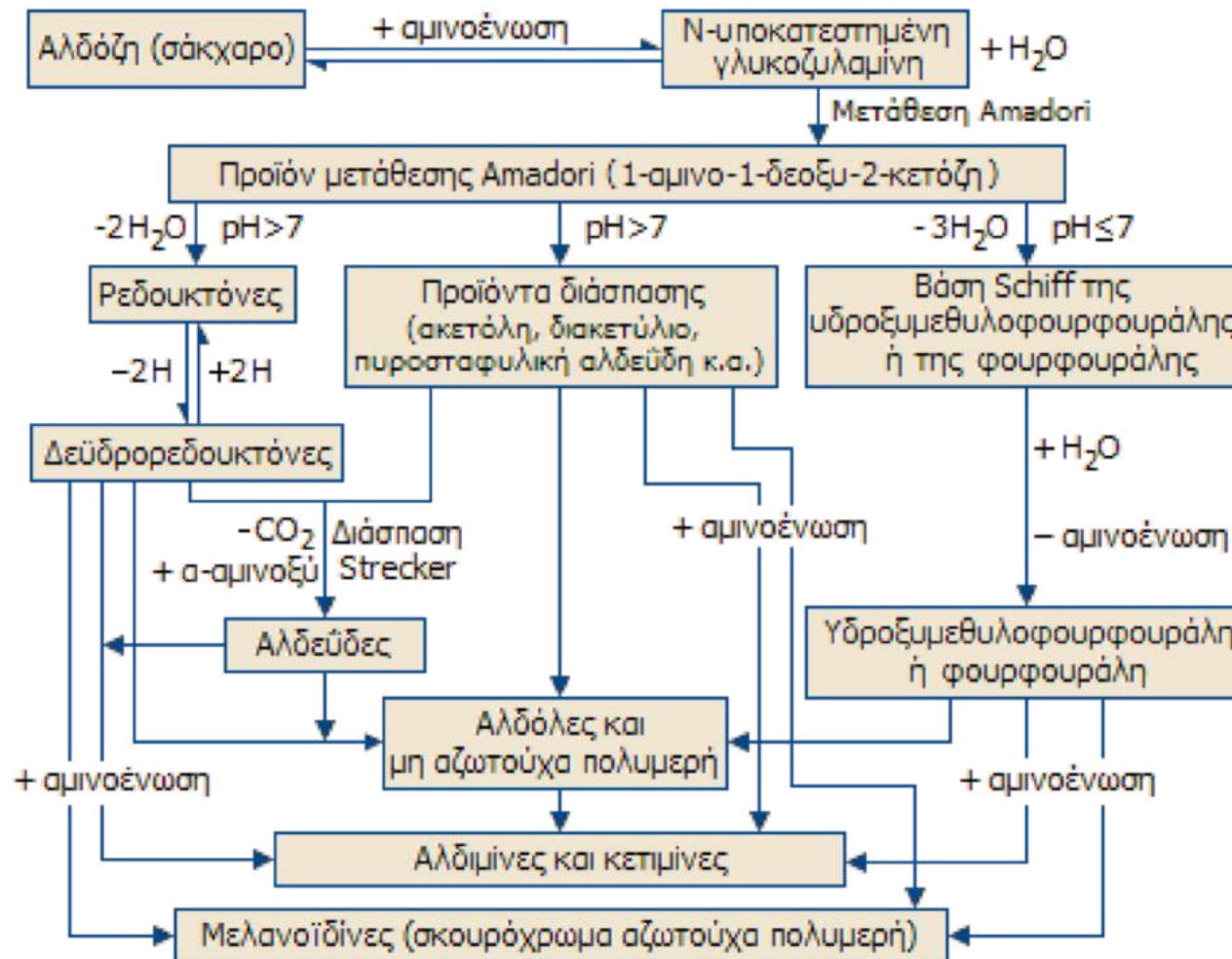
- η αντίδραση Maillard,
- η καραμελοποίηση, που οφείλεται σε συμπύκνωση και πολυμερισμό σακχάρων σε υψηλές θερμοκρασίες ($>180^{\circ}\text{C}$), με τελικά προϊόντα ουσίες υψηλού μοριακού βάρους που αλλάζουν τη γεύση και το άρωμα των προϊόντων (καραμελόχρωμα) και αρωματικές ενώσεις (π.χ. φουράνια)
- διάσπαση ασκορβικού οξέος

Αμαύρωση Maillard

- προκύπτει από την αντίδραση καρβονυλικών ενώσεων των τροφίμων (π.χ. σάκχαρα) με αμινομάδες (π.χ. αμινοξέα-πρωτεΐνες)
- τα αποτελέσματα των αντιδράσεων Maillard είναι άλλοτε επιθυμητά και άλλοτε ανεπιθύμητα
- έτσι δημιουργείται το χαρακτηριστικό και επιθυμητό χρώμα και άρωμα της κόρας του ψωμιού, κέικ, καβουρδισμένου καφέ ή ξηρών καρπών, αλλά και των ψημένων και γενικά μαγειρεμένων φαγητών π.χ. ψητό κρέας
- ωστόσο το «καφέτιασμα» της σκόνης γάλακτος και του αυγού δεν είναι επιθυμητά και καταβάλλεται προσπάθεια για παρεμπόδιση της αντίδρασης Maillard

Maillard 1912, πειράματα για το σχηματισμό πολυπεπτιδίων

οι αμινομάδες που συμμετέχουν είναι αυτές της λυσίνης και της ιστιδίνης



- μερικά από τα ενδιάμεσα ή τα τελικά προϊόντα είναι γενικά ανεπιθύμητα, όχι τόσο από οργανοληπτική όσο από τοξικολογική άποψη (ερευνάται η μεταλαξιογόνος δράση τους καθώς και η συμμετοχή τους στο σχηματισμό νιτροζαμινών)
- μείωση θρεπτικής αξίας, το αμινοξύ που αντιδρά «χάνεται» (λυσίνη, ιστιδίνη)
- ο έλεγχος της αμαύρωσης επιβάλλεται
 - παρεμπόδιση της εμφάνισης ανεπιθύμητων χρωμάτων και οσμών/γεύσεων
 - διατροφικά, μη δέσμευση απαραίτητων αμινοξέων
 - τοξικολογικά, αποφυγή δημιουργίας πιθανών μεταλαξιογόνων ουσιών

Επίδραση στη θρεπτική αξία των τροφίμων

- η δέσμευση των αμινοξέων σε διάφορα σύμπλοκα χρωστικών, δεν υδρολύονται στο πεπτικό σύστημα με αποτέλεσμα πολλά απαραίτητα αμινοξέα να χάνονται
- οι βιταμίνες B1, B6, B12 και το παντοθενικό οξύ μπορούν να αντιδράσουν με προϊόντα των αντιδράσεων Maillard προκαλώντας μείωση της διαθεσιμότητας των βιταμινών αυτών

- **μείωση της θερμοκρασίας** προκαλεί αναστολή
- το ποσοστό ύδατος/υγρασίας στα υγρά τρόφιμα, **η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε νερό** (αραίωση) **ελαττώνει την ταχύτητα της αντίδρασης**
στα στερεά τρόφιμα, εάν λείπει το νερό, τότε δεν υπάρχει περίπτωση επαφής των μορίων των αντιδρώντων σωμάτων, άρα και έναρξης της αντίδρασης
- η αντίδραση **αναστέλλεται σε ενεργότητα νερού διαφορετική από 0,6-0,8**
- **μείωση του PH** δηλ. προσθήκη κιτρικού οξέος, **αδρανοποιεί τις ελεύθερες αμινομάδες**, που κανονικά θα συμμετείχαν στην αντίδραση η οποία αναστέλλεται, η προσθήκη βάσεων ευνοεί την αντίδραση
- διαθεσιμότητα των αντιδρώντων, **η αντίδραση μπορεί να παρεμποδιστεί με**
 - **ένζυμα** → καταστροφή του σακχάρου
 - **χημικά** → δέσμευση καρβονυλομάδας σακχάρου με θειώδη άλατα

παραδείγματα

- κατά την παρασκευή της σκόνης αυγών, πριν την ξήρανση τους, προστίθεται οξειδάση της γλυκόζης, το ένζυμο οξειδώνει τη γλυκόζη προς γλυκονικό οξύ
- η φρουκτόζη έναντι της γλυκόζης δε συνδέεται με τα αμινοξέα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τα ίδια αποτελέσματα

Παρεμπόδιση της ενζυμικής
αμαύρωσης μπανάνας

Ενζυμική αμάυρωση μπανάνας

- Σκοπός
 - ❖ Η παρακολούθηση της αμάυρωσης μίας μπανάνας και της πιθανής αναστολής με τη χρήση διαφορετικών διαλυμάτων
- Εκτέλεση
 - ❖ Μικρά κομμάτια μπανάνας τοποθετούνται σε ποτήρια ζέσεως που περιέχουν απ. νερό ή θειουρία ή ασκορβικό οξύ ή θειώδες νάτριο ή θειικό χαλκό.
 - ❖ Μετά από 40 λεπτά παραμονής αξιολογείται το «μαύρισμα» της μπανάνας.

Συμπληρώστε τον πίνακα που ακολουθεί

Solution	Colour	Mechanism
d.w.		
Thiourea		
Ascorbic acid		
Sodium sulfite		
Copper sulfate		

Μη ενζυμική αμάυρωση-Αμαύρωση καρβονυλίου-
αμινομάδας.
Αντίδραση Maillard

ΣΚΟΠΟΣ

Η ανίχνευση και αξιολόγηση του αρώματος και του χρώματος που προκύπτουν από την αντίδραση Maillard διαφόρων διαλυμάτων αμινοξέων και σακχάρων.

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

Διαλύματα διαφόρων ειδών αμινοξέων αναμιγνύονται με διαλύματα γλύκοζης ή σακχαρόζης και σημειώνεται το άρωμα και το χρώμα των μιγμάτων πριν και μετά από θέρμανση σε ζέον υδρόλουτρο.

ΕΚΤΕΛΕΣΗ

- Σε 8 δοκιμαστικούς σωλήνες Σ1-Σ8 φέρονται από 0.5ml γλυκόζης 20% w/v και μετά σε καθένα αντίστοιχα από 0.5ml των διαλυμάτων αμινοξέων 20% w/v: ασπαραγινικού οξέος (Σ1), προλίνης (Σ2), φαινυλαλανίνης (Σ3), βαλίνης (Σ4), μεθειονίνης (Σ5), λευκίνης (Σ6), αργινίνης (Σ7) και λυσίνης (Σ8).
- Σε 2 δοκιμαστικούς σωλήνες Σ9 και Σ10 φέρονται από 0.5ml λυσίνης 20% w/v και στον Σ9 προστίθενται 0.5ml φρουκτόζης 20% w/v και στον Σ10 προστίθενται 0.5ml σακχαρόζης 20% w/v.
- Οι 10 δοκιμαστικοί σωλήνες καλύπτονται με φύλλο αλουμινίου και τοποθετούνται σε υδρόλουτρο 100°C επί 30min.
- Ακολούθως ψύχονται σε νερό βρύσης.
- Αφαιρείται το κάλυμμα σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα για να σημειώσουμε την οσμή και το χρώμα των μιγμάτων του κάθε δοκ. σωλήνα.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Οι οσμές σημειώνονται ως

- Οσμή σοκολάτας,
- Οσμή πατάτας
- Οσμή ποπ-κορν κτλ

Τα χρώματα σημειώνονται ως

- Άχρουν
- Ασθενώς κίτρινο
- Βαθύ κίτρινο

ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

α/α	δ.σ.	Σάκχαρα 20%, 0.5ml	Αμινοξέα 20%, 0.5ml	Οσμή	Χρώμα
1	Σ1	Glc	Asp		
2	Σ2	Glc	Pro		
3	Σ3	Glc	Phe		
4	Σ4	Glc	Val		
5	Σ5	Glc	Met		
6	Σ6	Glc	Leu		
7	Σ7	Glc	Arg		
8	Σ8	Glc	Lys		
9	Σ9	Fru	Lys		
10	Σ10	Sucr	Lys		