

Corso: Chimica delle Trasformazioni Alimentari

Docente: Prof. Marcello Mascini
mmascini@unite.it

3 Unità didattica (3CFU = 24 ore)

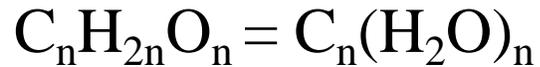
Le principali classi di composti organici e le loro proprietà nelle trasformazioni alimentari. Chimica delle proteine, carboidrati, acidi grassi, trigliceridi e composti bioattivi nelle trasformazioni alimentari.

CARBOIDRATI

Saccaridi

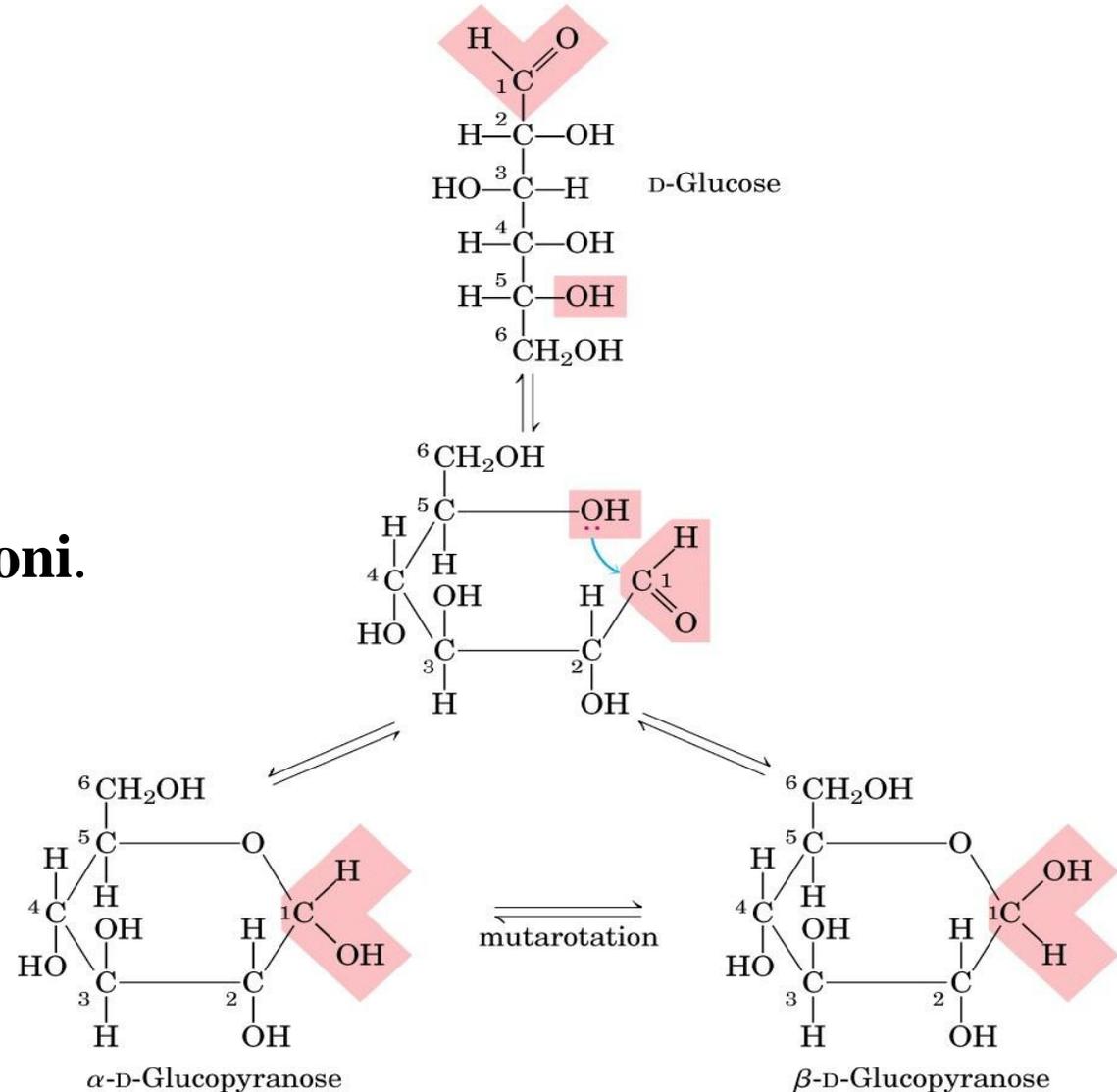
Zuccheri

Carboidrati



Sono **poliidrossialdeidi** e **poliidrossichetoni**.

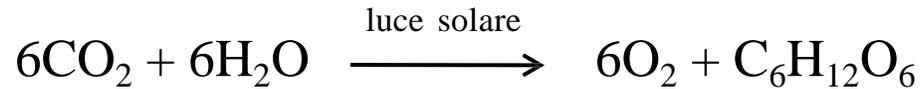
I gruppi **ossidrilici** degli zuccheri sono responsabili della loro solubilità in acqua.



CARBOIDRATI

SI TROVANO OVUNQUE: CIBI (FRUTTA, VERDURA E CEREALI; LEGNO E PIANTE

□ VENGONO SINTETIZZATI DALLE PIANTE VERDI ATTRAVERSO LA FOTOSINTESI:



□ SONO SOLIDI CRISTALLINI INCOLORI POLARI, SOLUBILI IN ACQUA, DOLCI

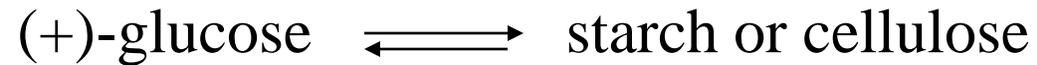
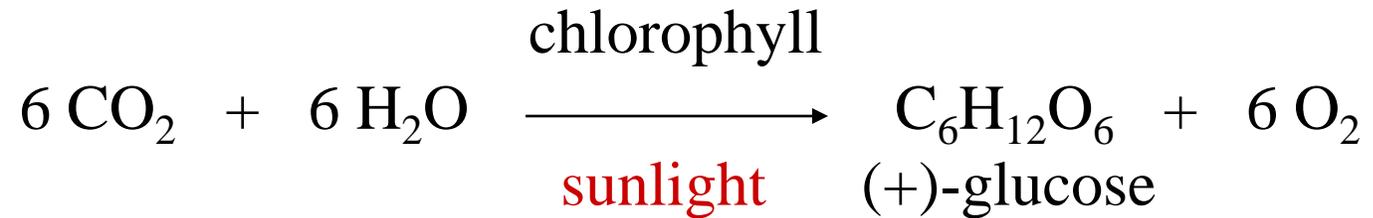


Nel corpo umano i glucidi rappresentano solo l'1% in peso, ma hanno notevole importanza nutrizionale dovendo costituire, in una dieta normale, il 55-65% delle calorie totali. D'altra parte essi sono anche i nutrienti più accessibili dal punto di vista economico in quanto costituenti principali dei cereali, dei legumi, della frutta e di numerosi altri prodotti vegetali.

Glucose (a monosaccharide)

Plants:

photosynthesis



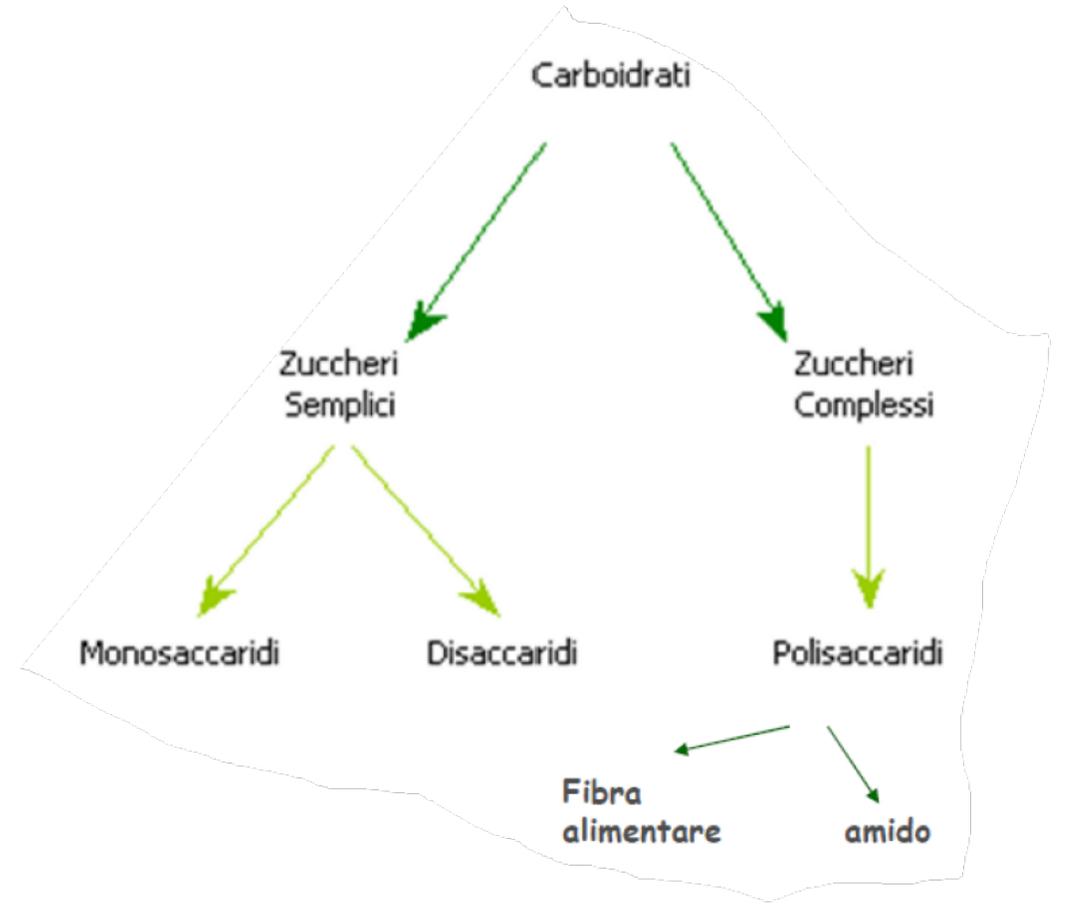
respiration



Carboidrati di interesse alimentare

Gli zuccheri semplici sono presenti naturalmente negli alimenti primari o, in forma raffinata, utilizzati come tali (saccarosio) o incorporati in alimenti e bevande (saccarosio, sciroppo di glucosio a contenuto variabile di fruttosio) per aumentarne la gradevolezza

Altre sostanze riconducibili alla struttura chimica dei carboidrati sono i polialcoli. Presenti oltre che in piccola quantità nella frutta (sorbitolo). In un numero crescente di alimenti ipocalorici dove sostituiscono in tutto o in parte gli zuccheri disponibili



CHIMICA

- I **glucidi** o **carboidrati** sono **macromolecole organiche**
- molto **abbondanti** in natura.
- Dal punto di vista chimico sono **poliidrossialdeidi** o
- **poliidrossichetoni**.
- In base alla loro complessità sono distinti in:
- **monosaccaridi, oligosaccaridi**
polisaccaridi.
- **Il glucosio rappresenta il monosaccaride più importante per la biochimica dei mammiferi, essendo il combustibile principale. Il ribosio, il galattosio e il glicogeno sono altri zuccheri con rilevanza biologica.**

Principali carboidrati di interesse agroalimentare

Classe (DP)*	Gruppo	Componenti
Zuccheri (1-2)	Monosaccaridi	Glucosio, fruttosio, galattosio
	Disaccaridi	Saccarosio, maltosio, lattosio
	Polioli	Sorbitolo, mannitolo, xilitolo, lattitolo, maltitolo
Oligo saccaridi (3-9)	Malto- oligosaccaridi	Maltodestrine
	altri oligosaccaridi	Raffinosio, stachiosio, fructooligosaccharidi, galattooligosaccaridi
Poli saccaridi (>9)	Amido	Amilosio, amilopectine, amidi modificati
	Polisaccaridi non amidacei	Cellulosa, emicellulosa, pectine, carragenine, idrocolloidi

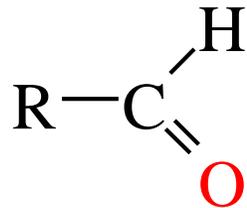
DP* = grado di
polimerizzazione

LA CHIMICA DEI CARBOIDRATI

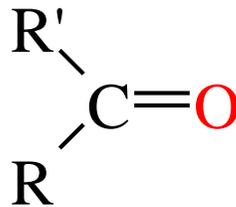
La maggior parte dei **carboidrati**, detti anche **saccaridi** o **glucidi**, è riconducibile alla formula chimica generale



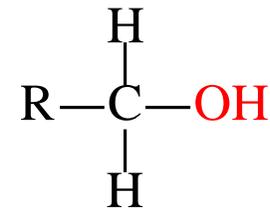
Presentano almeno un gruppo **aldeidico** o **chetonico** e **molte funzionalità alcoliche** coniugate a ciascun atomo di carbonio.



Aldeide



Chetone



Alcool

I Carboidrati

- **I carboidrati o saccaridi sono derivati della gliceraldeide o del diidrossiacetone**
- **I MONOSACCARIDI sono costituiti da una singola unità di poliidrossialdeide o chetone.**
- **Gli OLIGOSACCARIDI sono costituiti da circa dieci unità monosaccaridiche unite mediante legami glicosidici**
- **I POLISACCARIDI contengono molte unità monosaccaridiche unite a formare catene lineari o ramificate**



Amido e cellulosa sono di natura vegetale dove svolgono una funzione di deposito il primo e strutturale il secondo
Gli analoghi animali sono il glicogeno e i polisaccaridi della matrice extracellulare detti glicosoamminoglicani (GAG)

LA CLASSIFICAZIONE

Vengono classificati in **base alla struttura in:**

monosaccaridi (1 s.),

oligosaccaridi (2-10 s.),

polisaccaridi (> 10 s.).

LA CLASSIFICAZIONE

I monosaccaridi si possono classificare

A) in base al numero di atomi di carbonio in:

triosi (n=3)

tetrosi (n=4)

pentosi (n=5)...

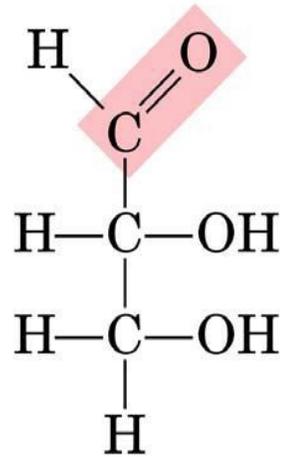
B) in base al gruppo carbonilico in:

aldosi

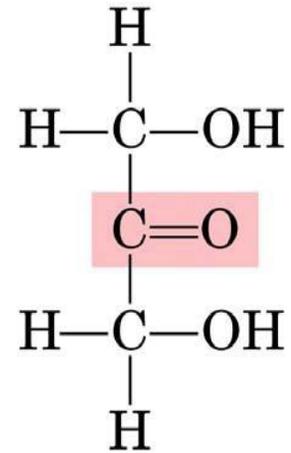
chetosi

LA CLASSIFICAZIONE

I TRIOSI



Glyceraldehyde,
an aldotriose

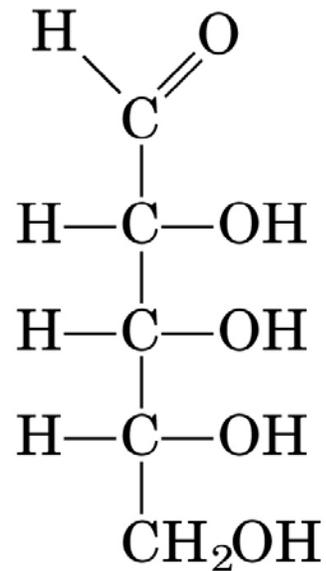


Dihydroxyacetone,
a ketotriose

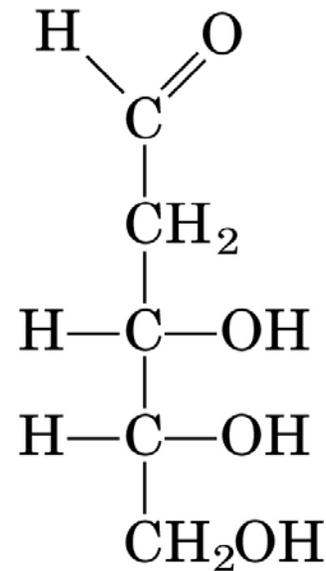
(a)

LA CLASSIFICAZIONE

I PENTOSI



D-Ribose,
an aldopentose

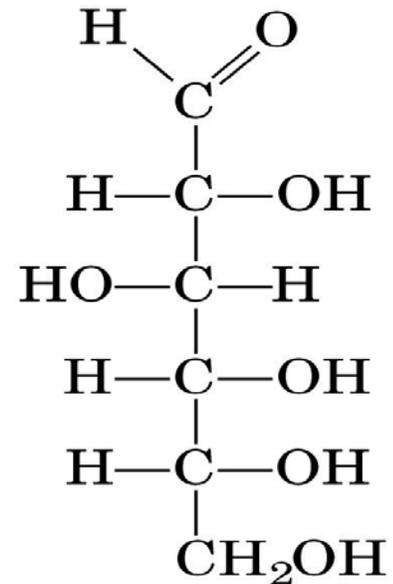


2-Deoxy-D-ribose,
an aldopentose

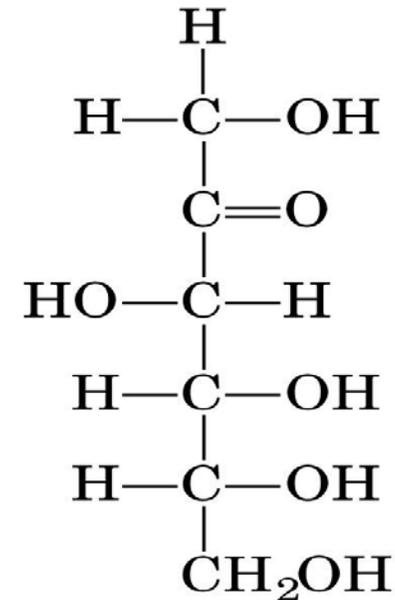
(c)

LA CLASSIFICAZIONE

GLI ESOSI



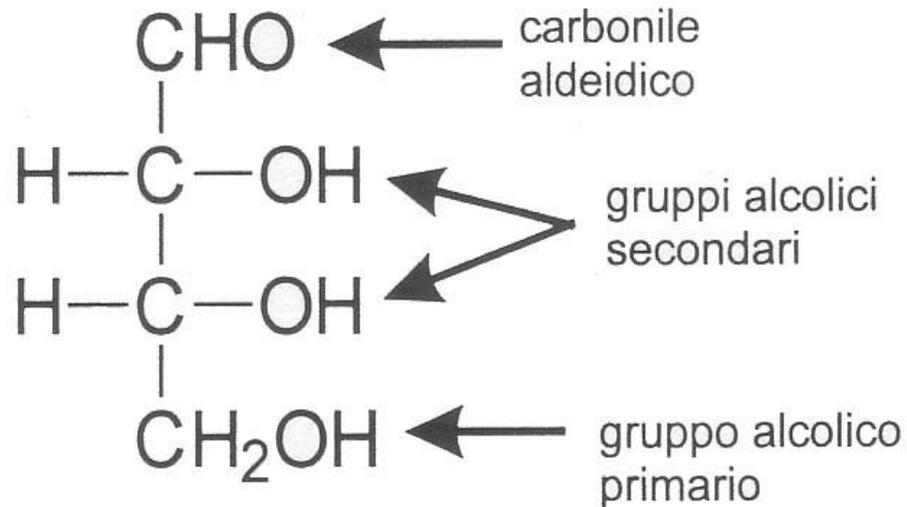
D-Glucose,
an aldohexose



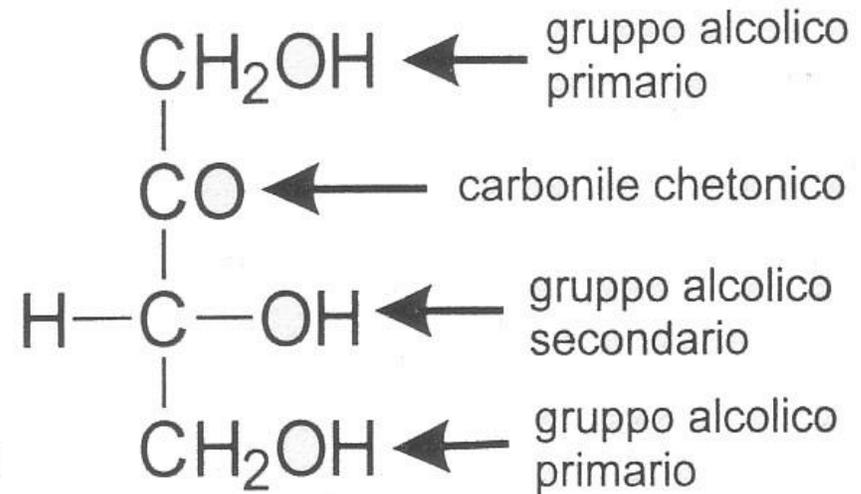
D-Fructose,
a ketohexose

(b)

CARATTERISTICHE GENERALI DI UN GLUCIDE



UN ALDOSO



UN CHETOSO

LA CHIRALITA' DEI MONOSACCARIDI

I monosaccaridi (escluso il diidrossiacetone) presentano **almeno un centro chirale** che indica la presenza di stereoisomeri.

La **chiralità** è dovuta alla presenza di almeno un **atomo tetraedrico** che possiede quattro differenti sostituenti.

Questo atomo, un carbonio, è detto **centro chirale** o **carbonio asimmetrico**.



LA CHIRALITA' DEI MONOSACCARIDI

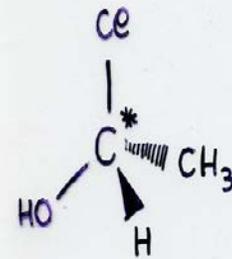
Quando un atomo possiede quattro diversi sostituenti, esistono sempre **due** modi in cui questi sostituenti possono disporsi attorno al centro chirale;

quindi, esiste sempre la possibilità di avere due **isomeri**.

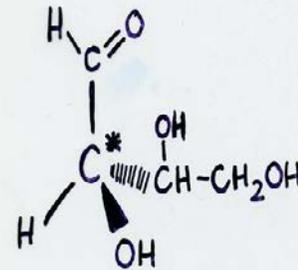
GLI STEREOISOMERI

Sono composti
in cui gli atomi sono legati
nello stesso ordine
ma **disposti** nello spazio in
modi diversi.

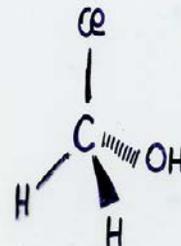
**ATOMI DI C CHIRALE: È LEGATO A 4
SOSTITVENTI DIVERSI**



C* CHIRALE

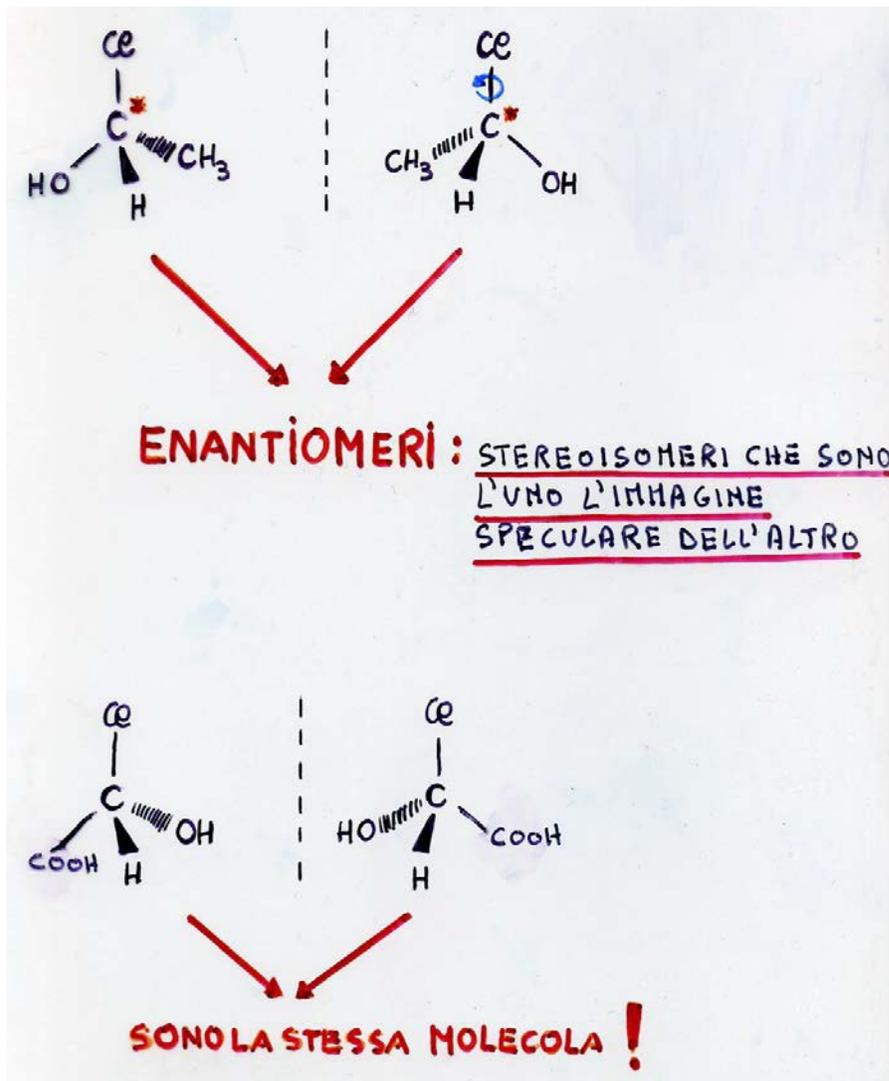


C* CHIRALE

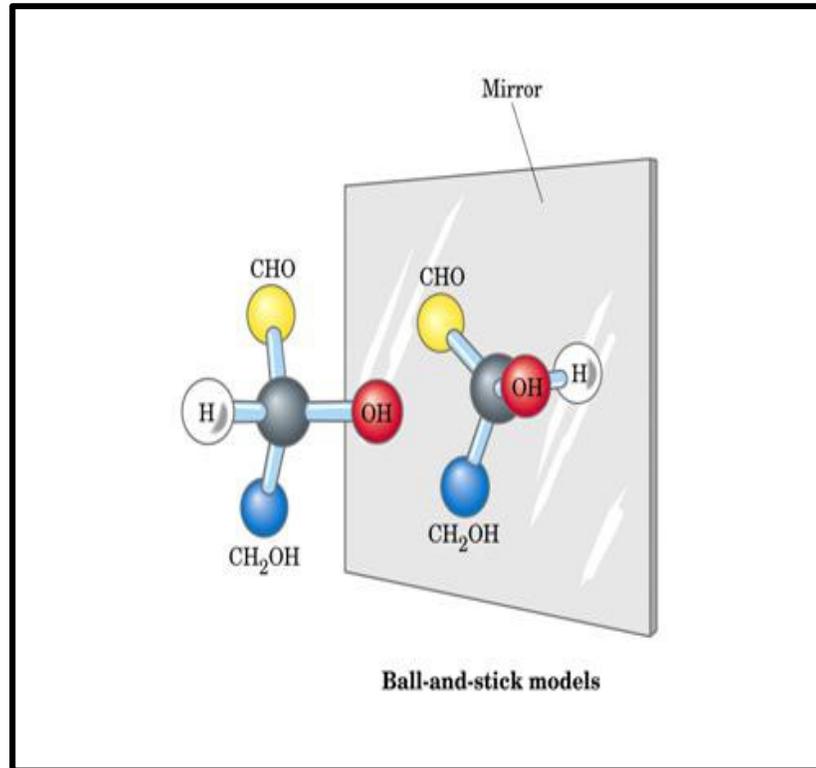


NON CHIRALE

**OGNI MOLECOLA CHIRALE, NON ESSENDO
SOVRAPPONIBILE ALLA PROPRIA IMMAGINE
SPECULARE, HA DUE ENANTIOMERI**



LA GLICERALDEIDE



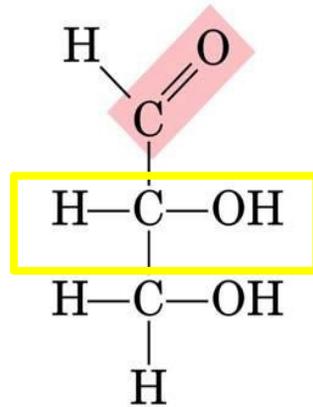
Sono stereoisomeri che
sono l'uno l'immagine
speculare dell'altro

GLI ENANTIOMERI



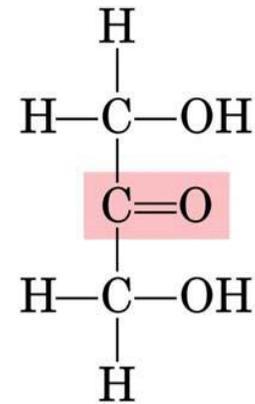
LA CHIRALITA' DEI MONOSACCARIDI

La gliceraldeide **ha** un centro chirale



Glyceraldehyde,
an aldotriose

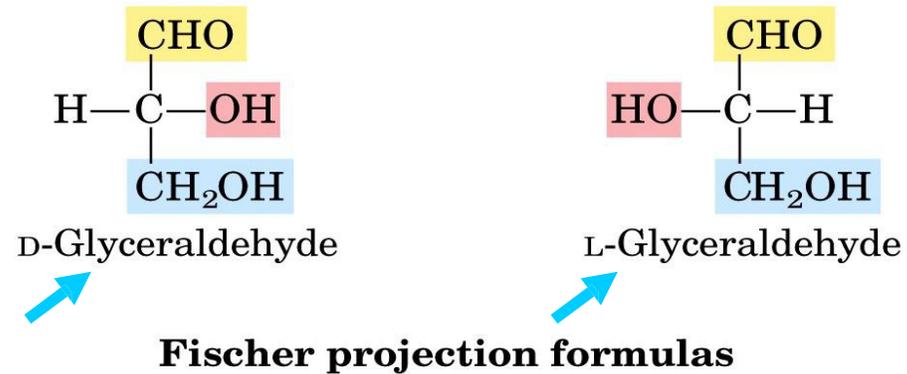
Il diidrossiacetone **non ha** un centro chirale



Dihydroxyacetone,
a ketotriose

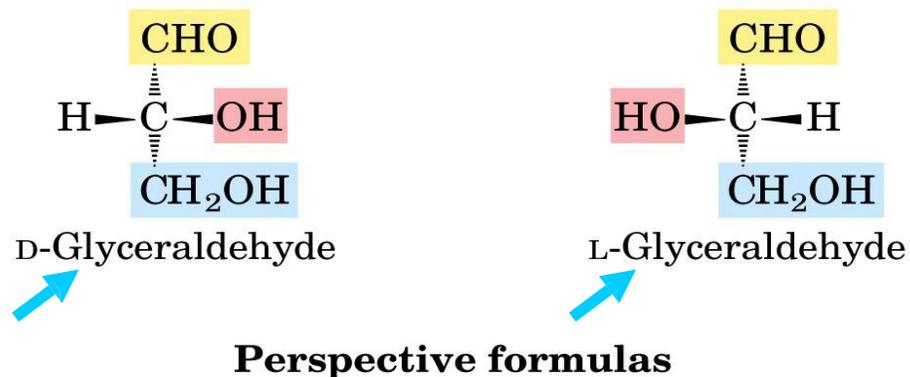
(a)

LA CHIRALITA' DEI MONOSACCARIDI

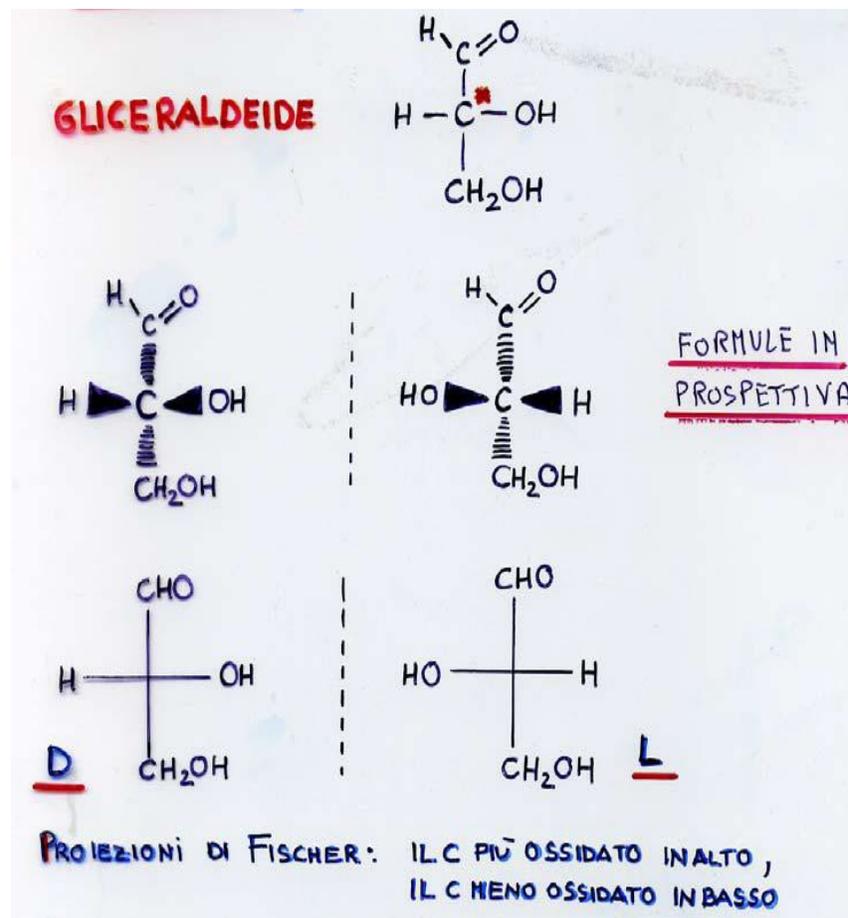


La gliceraldeide ha due **enantiomeri**.

Per convenzione, una delle forme è indicata con la lettera **L** e l'altra con la lettera **D**.



LE POSSIBILI RAPPRESENTAZIONI DI UNA STRUTTURA TRIDIMENSIONALE SU UN PIANO



In generale:

un qualsiasi monosaccaride è di *serie D* se il suo ultimo C chirale ha la configurazione della **D-gliceraldeide** (con l'ossidrile a destra),

è di *serie L* se ha la configurazione della **L-gliceraldeide** (con l'ossidrile a sinistra).

LA CHIRALITA' DEI MONOSACCARIDI

In generale:

Una molecola con **n** centri chirali può avere **2ⁿ** stereoisomeri, la

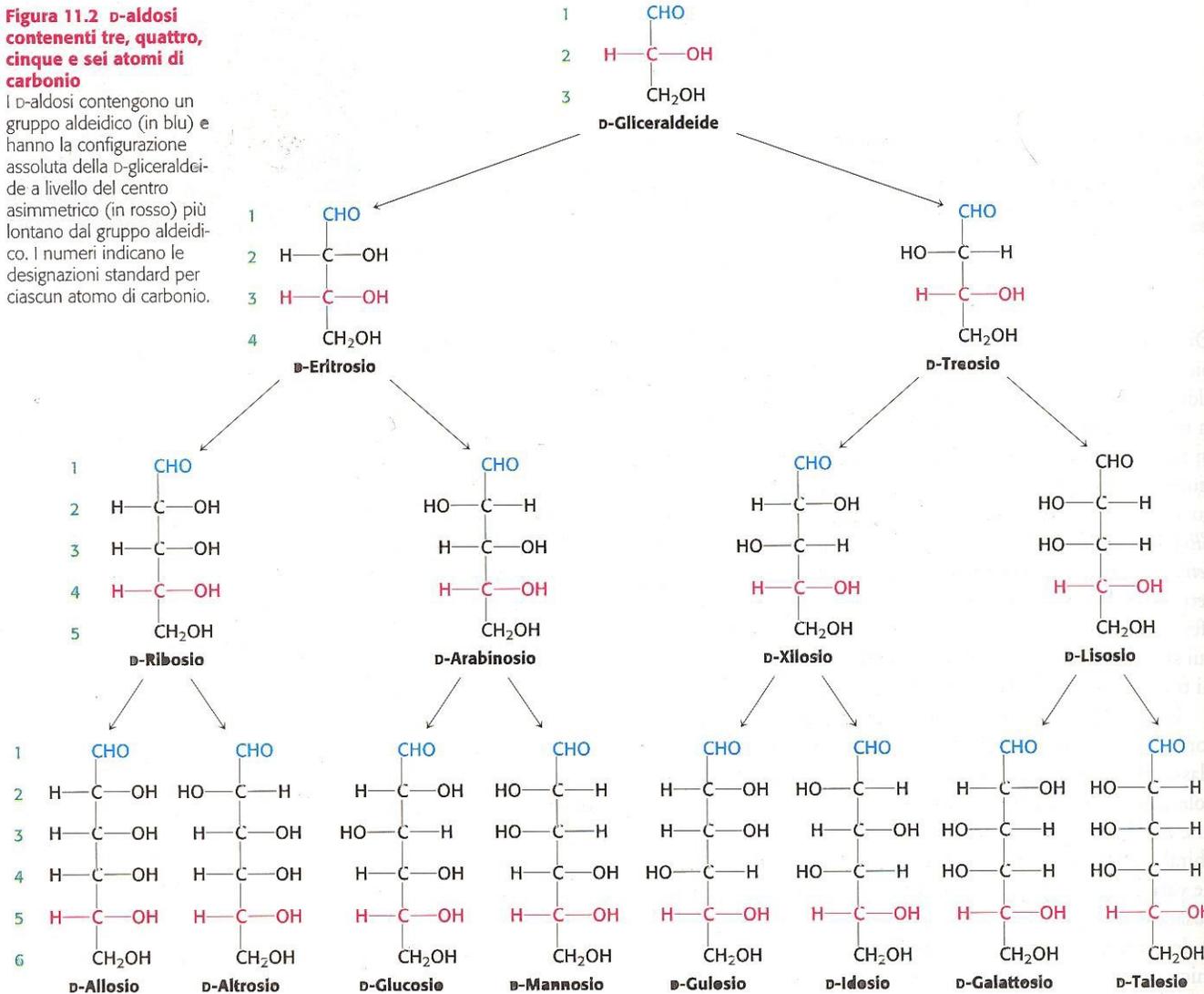
gliceraldeide, il più piccolo **monosaccaride** con un centro chirale, ha **2¹ = 2 stereoisomeri** (enantiomeri).

MONOSACCARIDI

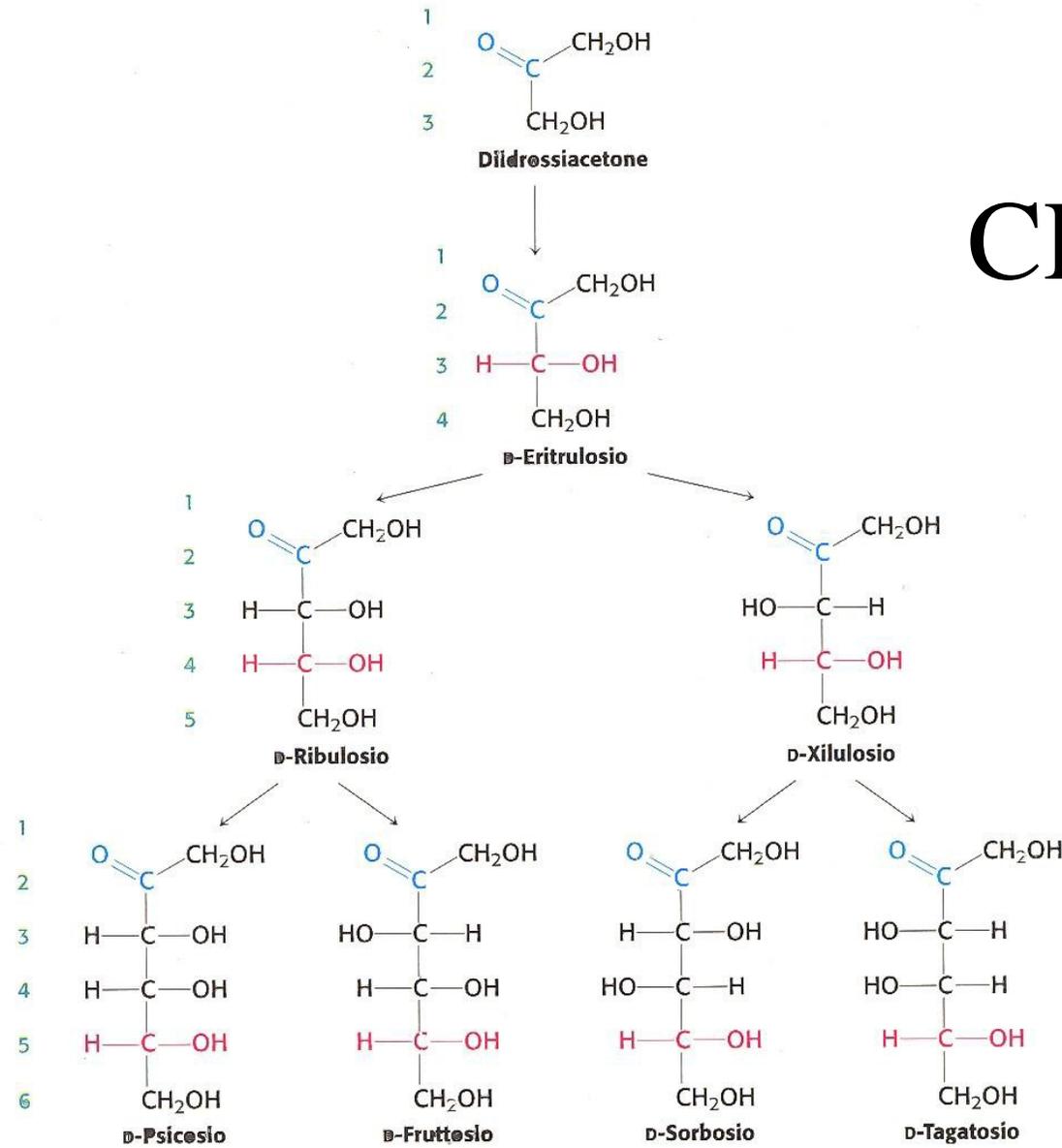
I carboidrati o saccaridi sono derivati della gliceraldeide o del diidrossiacetone

Figura 11.2 D-aldosi contenenti tre, quattro, cinque e sei atomi di carbonio

I D-aldosi contengono un gruppo aldeidico (in blu) e hanno la configurazione assoluta della D-gliceraldeide a livello del centro asimmetrico (in rosso) più lontano dal gruppo aldeidico. I numeri indicano le designazioni standard per ciascun atomo di carbonio.

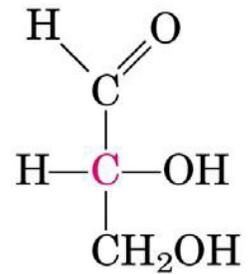


CHETOSI



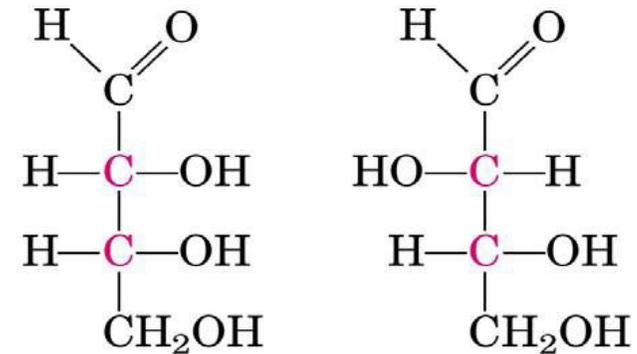
LA SERIE DEI D-ALDOSI

Three carbons



D-Glyceraldehyde

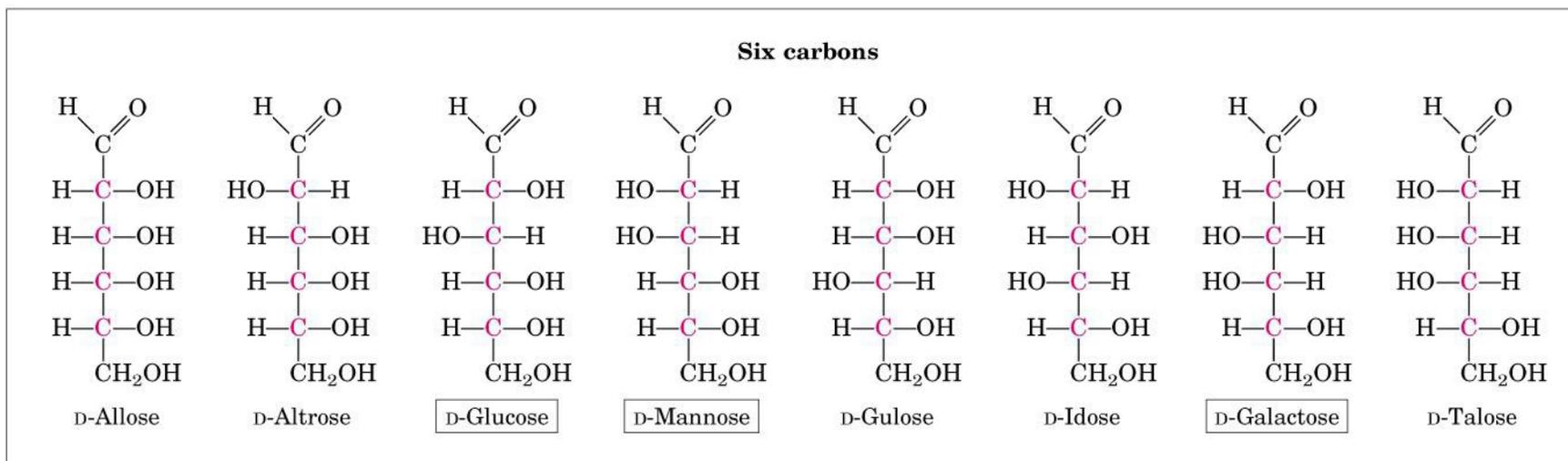
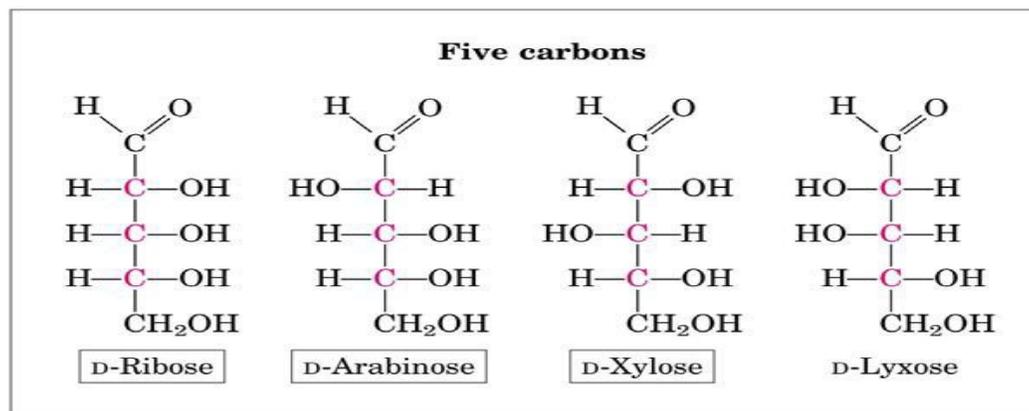
Four carbons



D-Erythrose

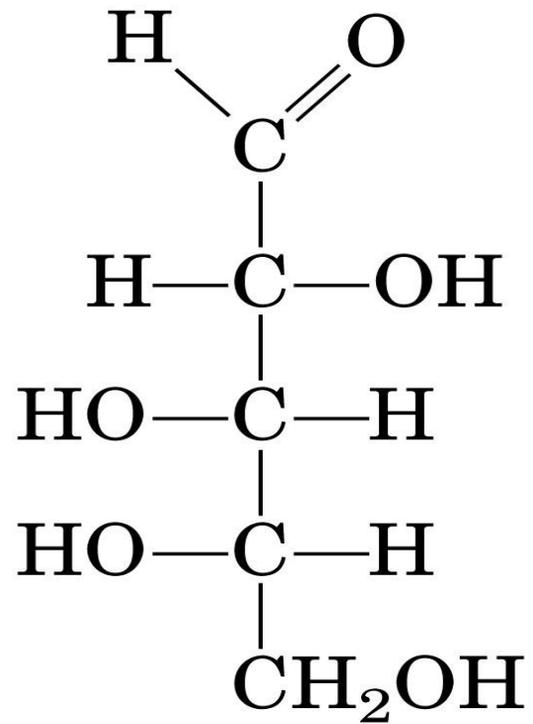
D-Threose

LA SERIE DEI D-ALDOSI



D-Aldoses
(a)

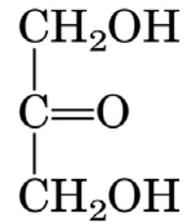
ESEMPIO DI L-ALDOSO



L-Arabinose

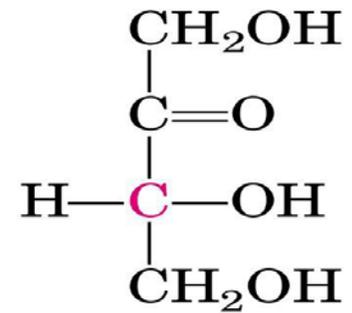
LA SERIE DEI D-CHETOSI

Three carbons



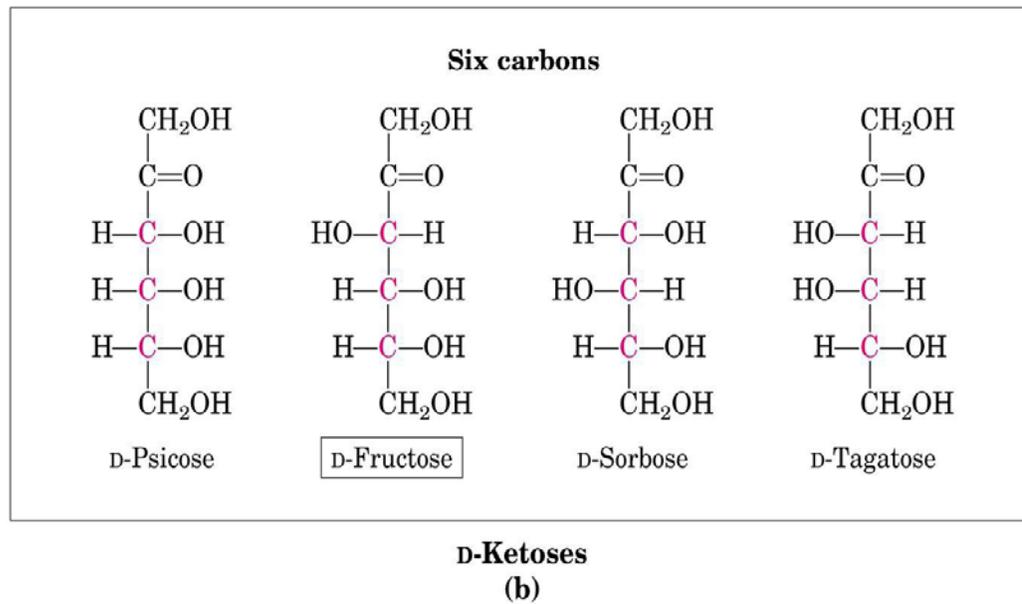
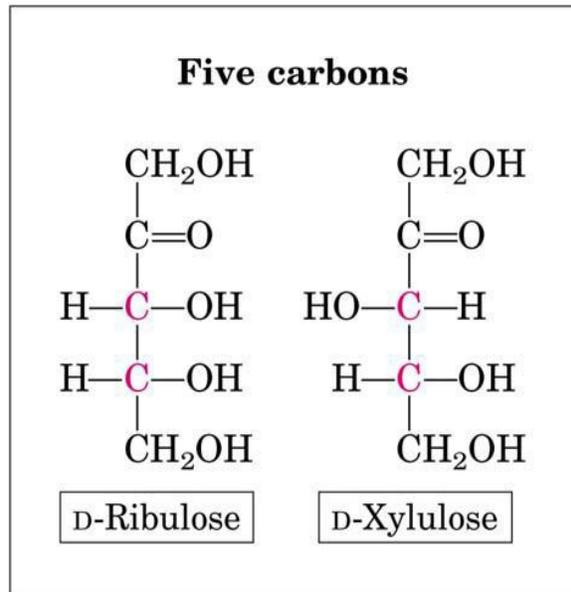
Dihydroxyacetone

Four carbons

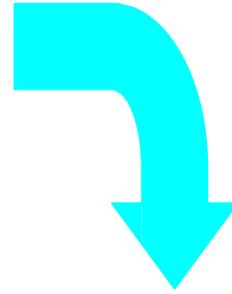


D-Erythrulose

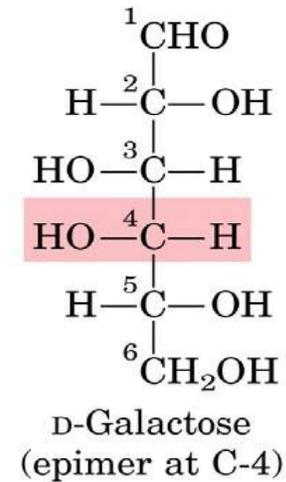
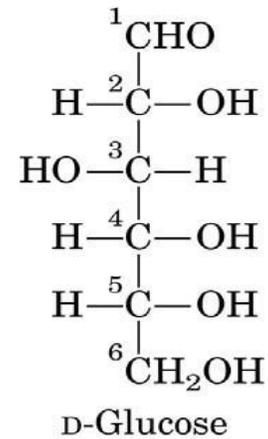
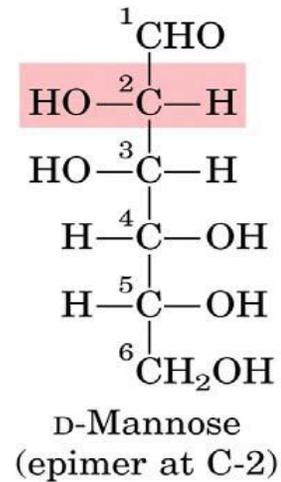
LA SERIE DEI D-CHETOSI



GLI EPIMERI



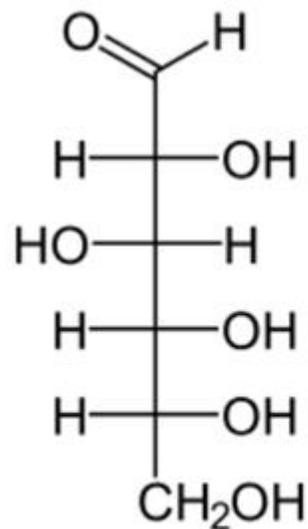
Sono stereoisomeri che differiscono per la configurazione di un solo centro chirale.



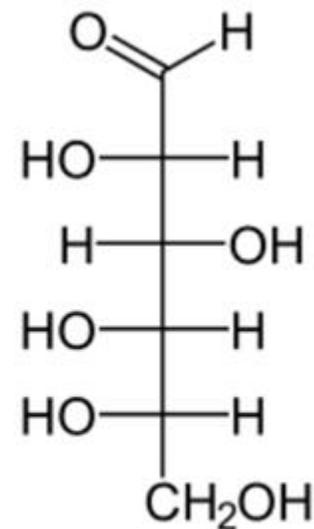
La maggior parte dei carboidrati naturali appartiene alla famiglia stereochimica **D**.

L'**L-glucosio** é l'immagine speculare (l'enantiomero) del **D-glucosio**.

Nelle forme **L**-
vanno invertite le
posizioni degli
ossidrili dei C
chirali rispetto
alle forme **D**-.



D-Glucose

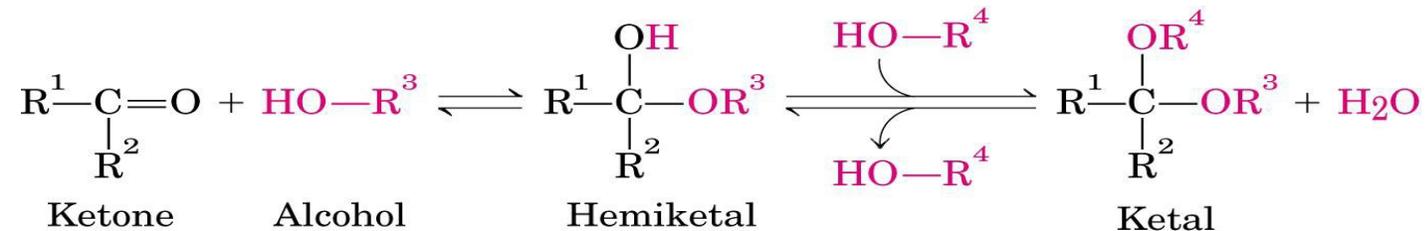
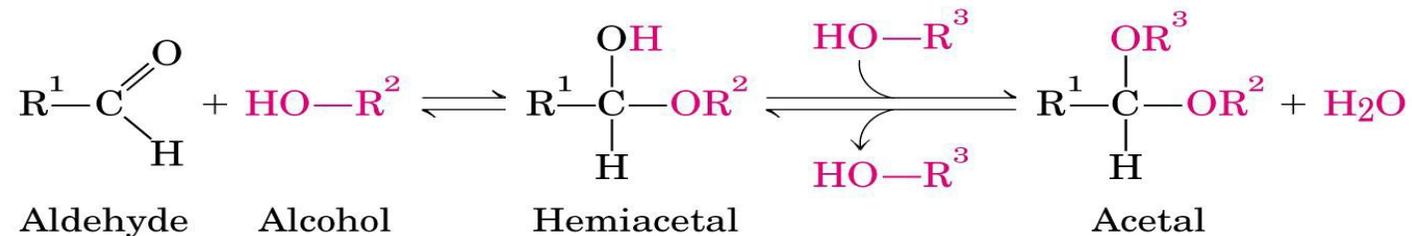


L-Glucose

GLI EMIACETALI E GLI EMICHETALI SONO LE FORME CICLICHE DEGLI ZUCCHERI

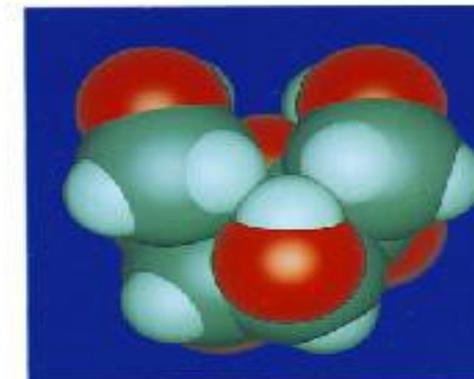
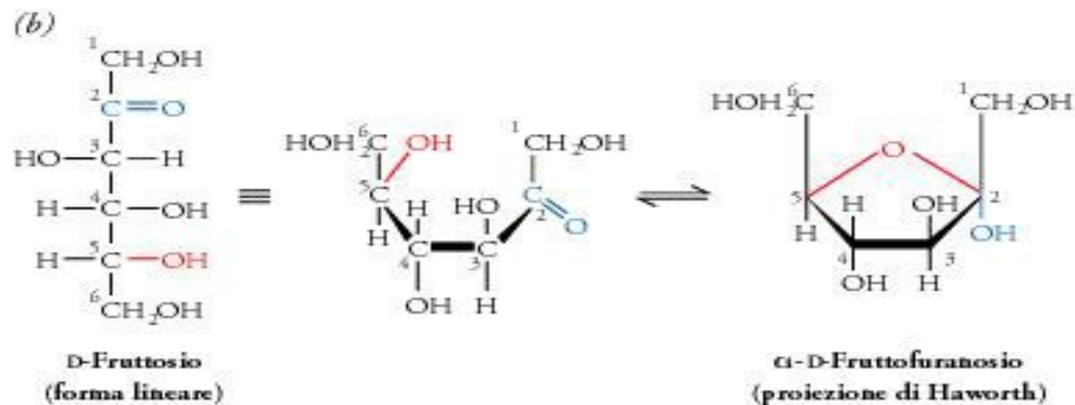
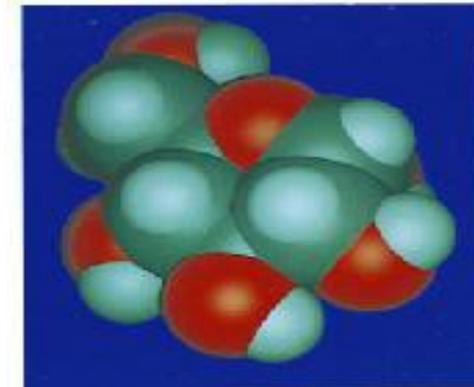
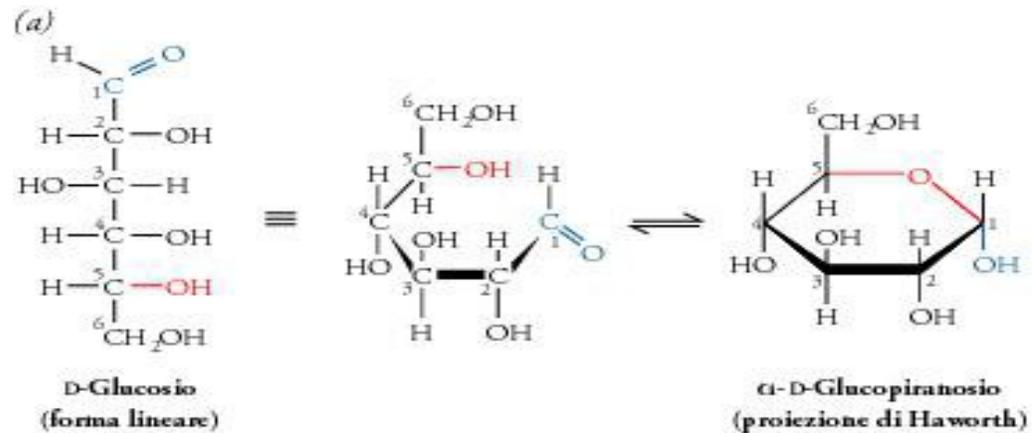
Un'aldeide può reagire con un alcol in un rapporto **1:1** formando un **emiacetale**.

Un chetone può reagire con un alcol in un rapporto **1:1** formando un **emichetale**.



GLI ZUCCHERI CICLICI

I monosaccaridi che formano anelli a **cinque** atomi sono detti **furanosi**,
i monosaccaridi che formano anelli a **sei** atomi sono detti **piranosi**.

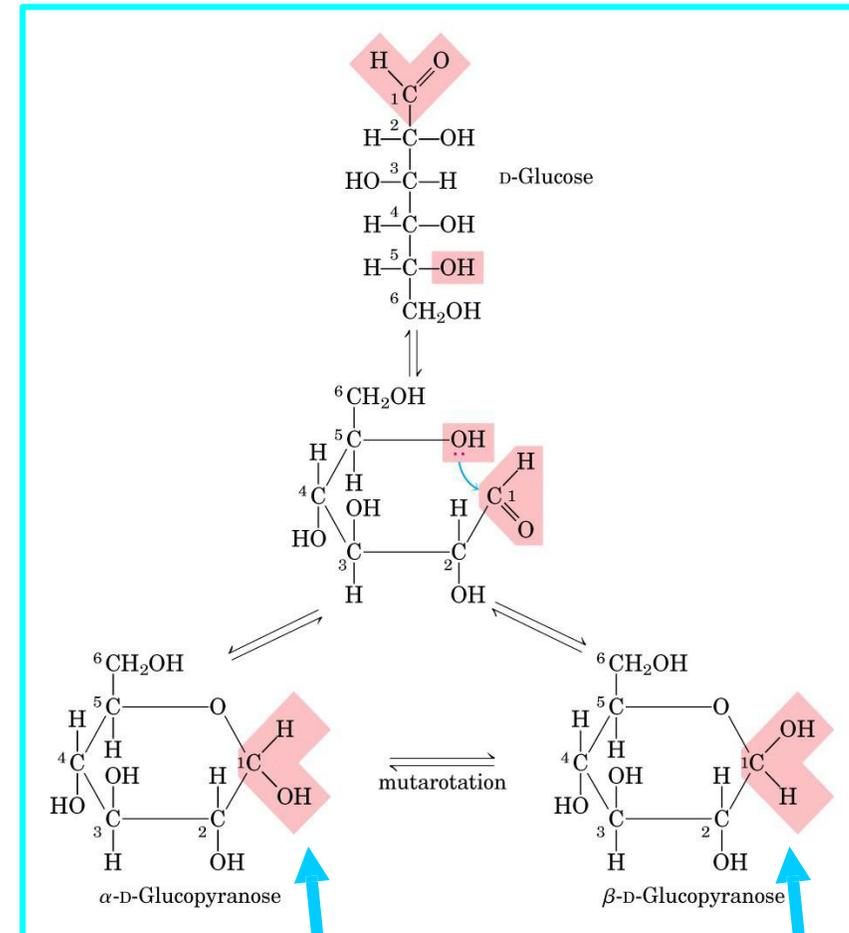


GLI ANOMERI

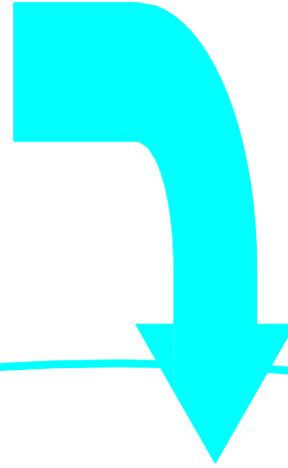
Nella forma **aldeidica aciclica** del glucosio, il C1 è **achirale** mentre nelle strutture cicliche è **chirale**.

Quindi, sono possibili due forme semiacetaliche (α , β).

Il carbonio semiacetalico è detto carbonio **anomero**.

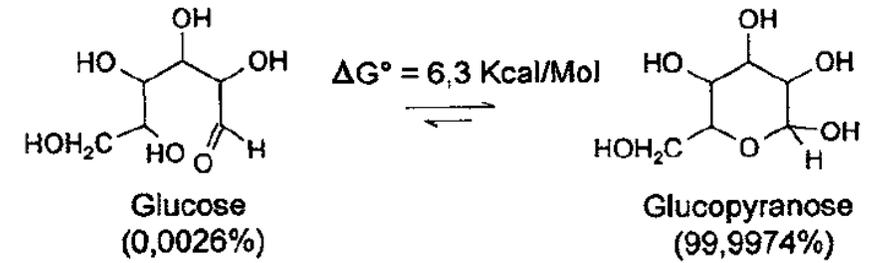
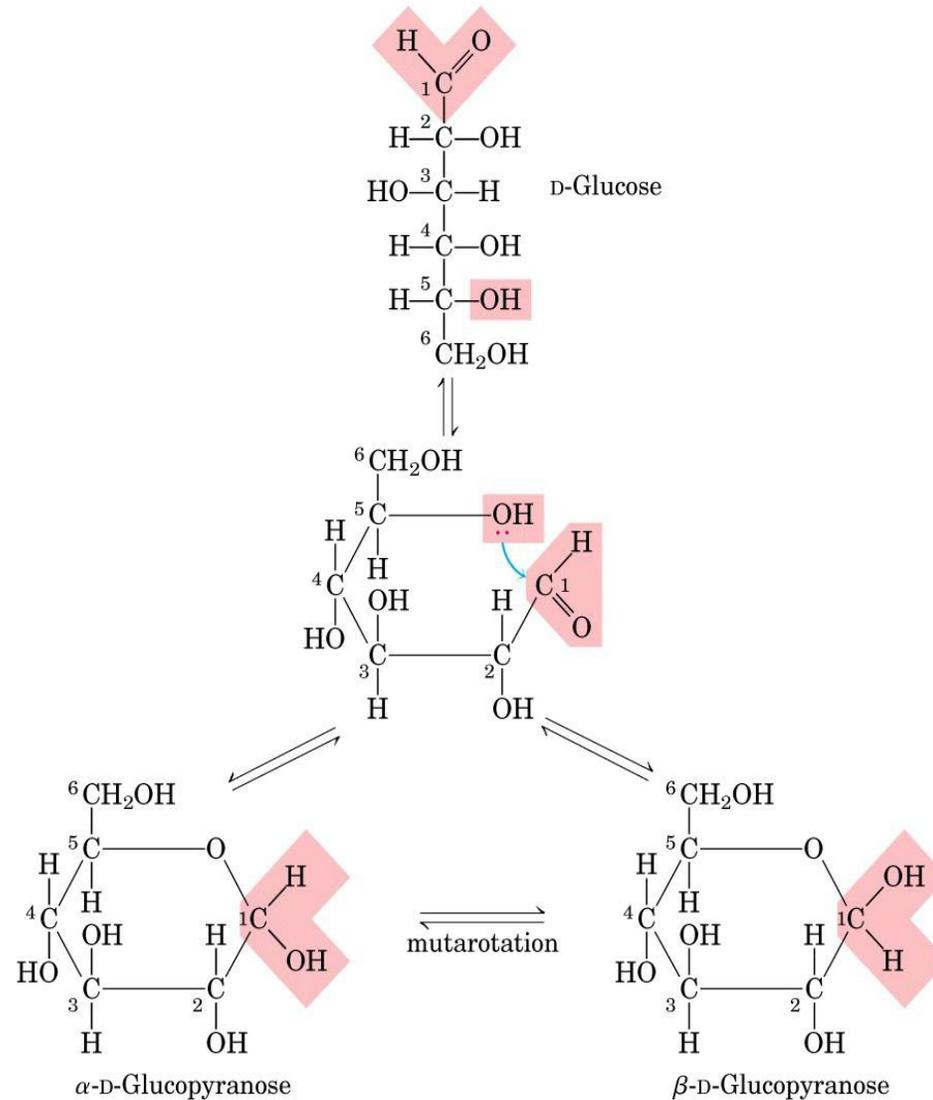


GLI ANOMERI



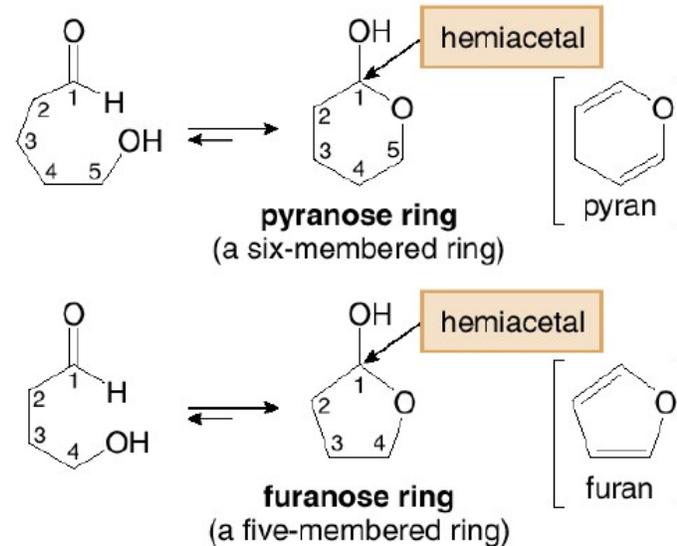
Sono le forme isomeriche dei monosaccaridi, che differiscono solo per la configurazione intorno all'atomo di carbonio **emiacetalico** o **emichetalico**. Sono un tipo particolare di **epimeri**.

LA FORMAZIONE DELLE DUE FORME CICLICHE DEL GLUCOSIO



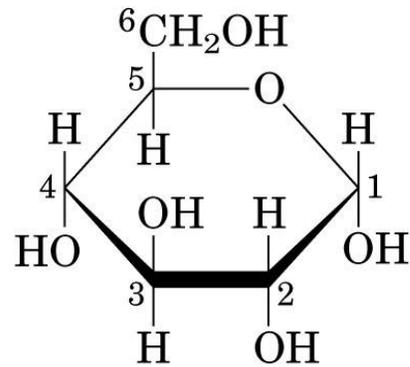
PIRANOSI e FURANOSI

I gruppi ossidrilici e carbonilici dei monosaccaridi possono subire una reazione di ciclizzazione intramolecolare per formare emiacetali ciclici a cinque o sei termini.

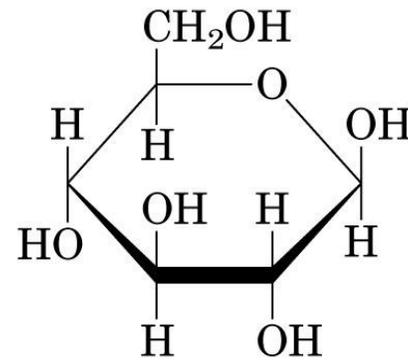


- A six-membered ring containing an O atom is called a *pyranose* ring.
- A five-membered ring containing an O atom is called a *furanose* ring.

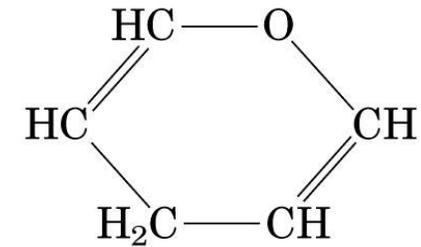
GLI ZUCCHERI CICLICI: FURANOSI E PIRANOSI



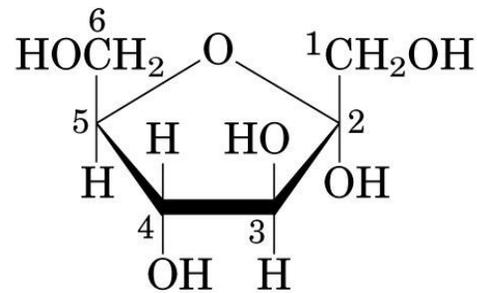
α-D-Glucopyranose



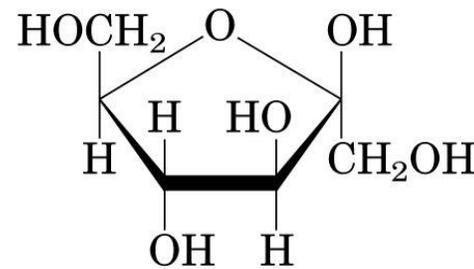
β-D-Glucopyranose



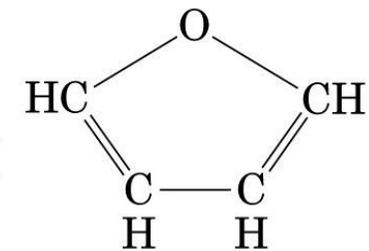
Pyran



α-D-Fructofuranose

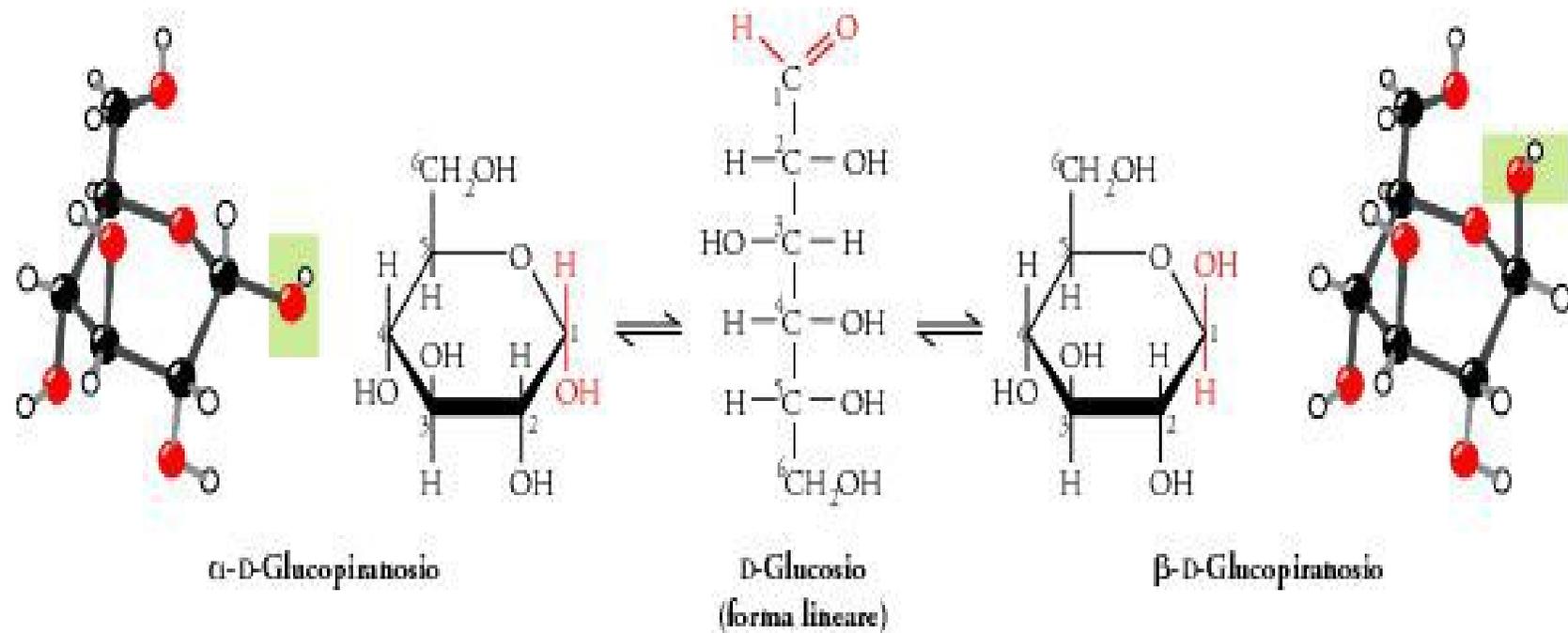


β-D-Fructofuranose



Furan

GLIANOMERI α E β DEL GLUCOSIO



**LE STRUTTURE CICLICHE DEI MONOSACCARIDI
SONO CONVENZIONALMENTE ESPRESSE DA:**

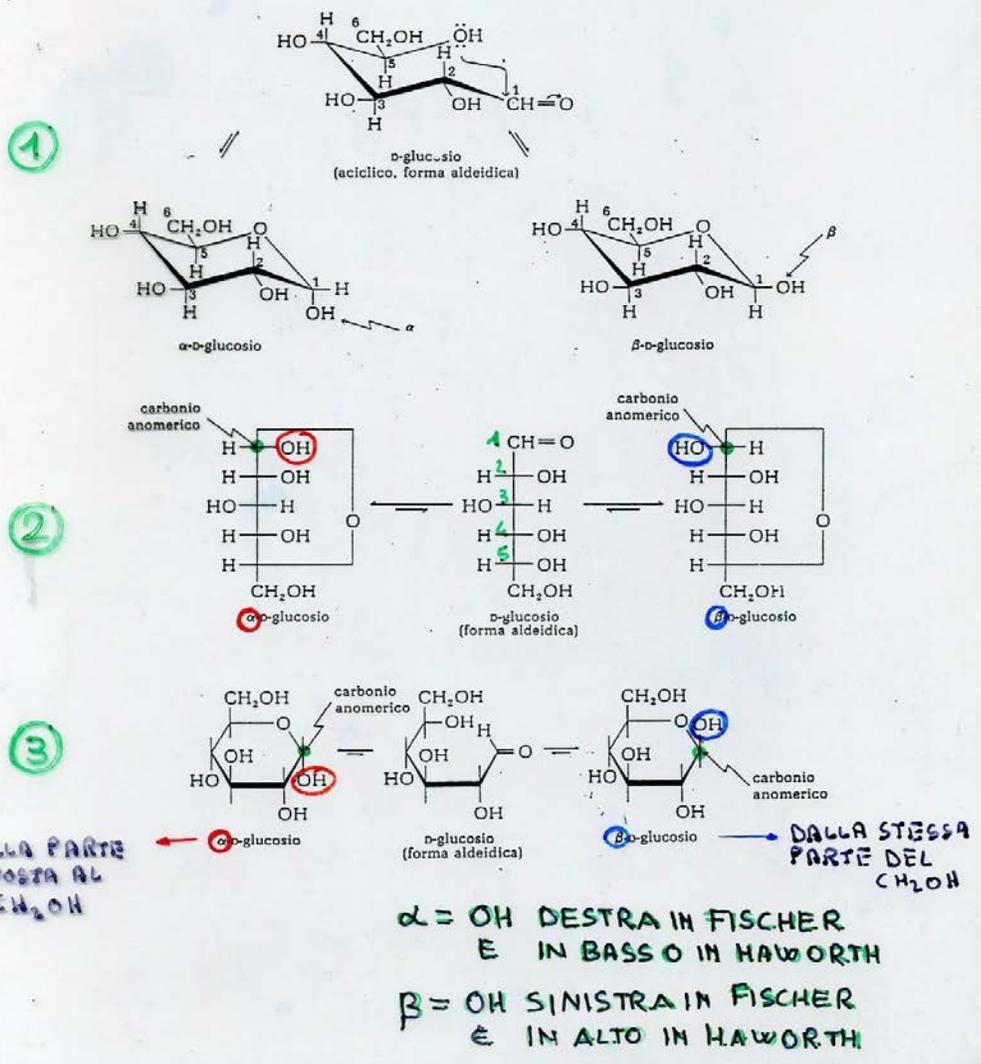
le formule conformazionali,

le proiezioni di Fischer,

le formule di Haworth.

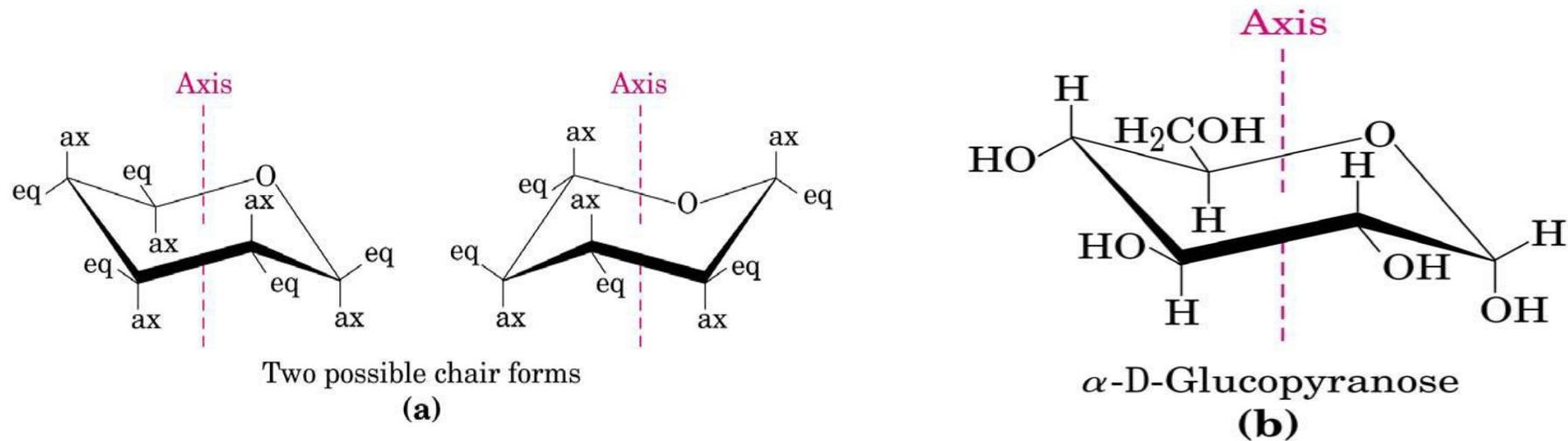
LE CONVENZIONI PER SCRIVERE LE STRUTTURE CICLICHE DEI MONOSACCARIDI

- ① FORMULE CONFORMAZIONALI
- ② PROIEZIONI DI FISCHER
- ③ FORMULE DI HAWORTH



LE FORMULE CONFORMAZIONALI

Esse sono le più fedeli alla realtà.



- **assiali**, che si proiettano quasi parallelamente all'asse verticale che attraversa l'anello,
- **equatoriali**, che si proiettano quasi perpendicolarmente all'asse verticale

LE FORMULE CONFORMAZIONALI

Nelle forme cicliche del **D-glucosio**, l'anello esatomico ha una conformazione a sedia, simile a quella del cicloesano. Il gruppo ossidrilico del **C. anomero** é in posizione assiale nell'anomero α ed in posizione equatoriale nell'anomero β ,

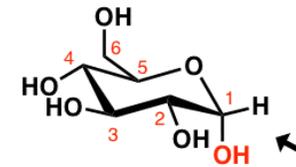
il gruppo più voluminoso presente su tutti gli altri atomi di C dell'anello occupa la posizione equatoriale.

In generale:

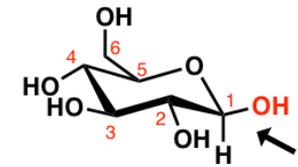
la conformazione preferita é quella in cui i gruppi sostituenti più voluminosi assumono la posizione **equatoriale** che é la più stabile rispetto a quella **assiale**, che crea maggiore affollamento sterico.

Anomer

- two sugars that differ in configuration only at the anomeric carbon (i.e. the carbon bearing a hemiacetal)
- e.g. in glucose, the anomers differ only in configuration at C-1 :

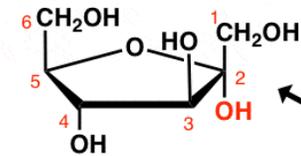


α -D-glucopyranose

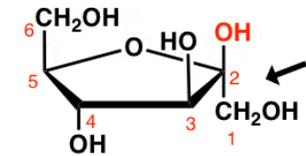


β -D-glucopyranose

In fructose (a ketose) the sugars differ in configuration at C-2 :

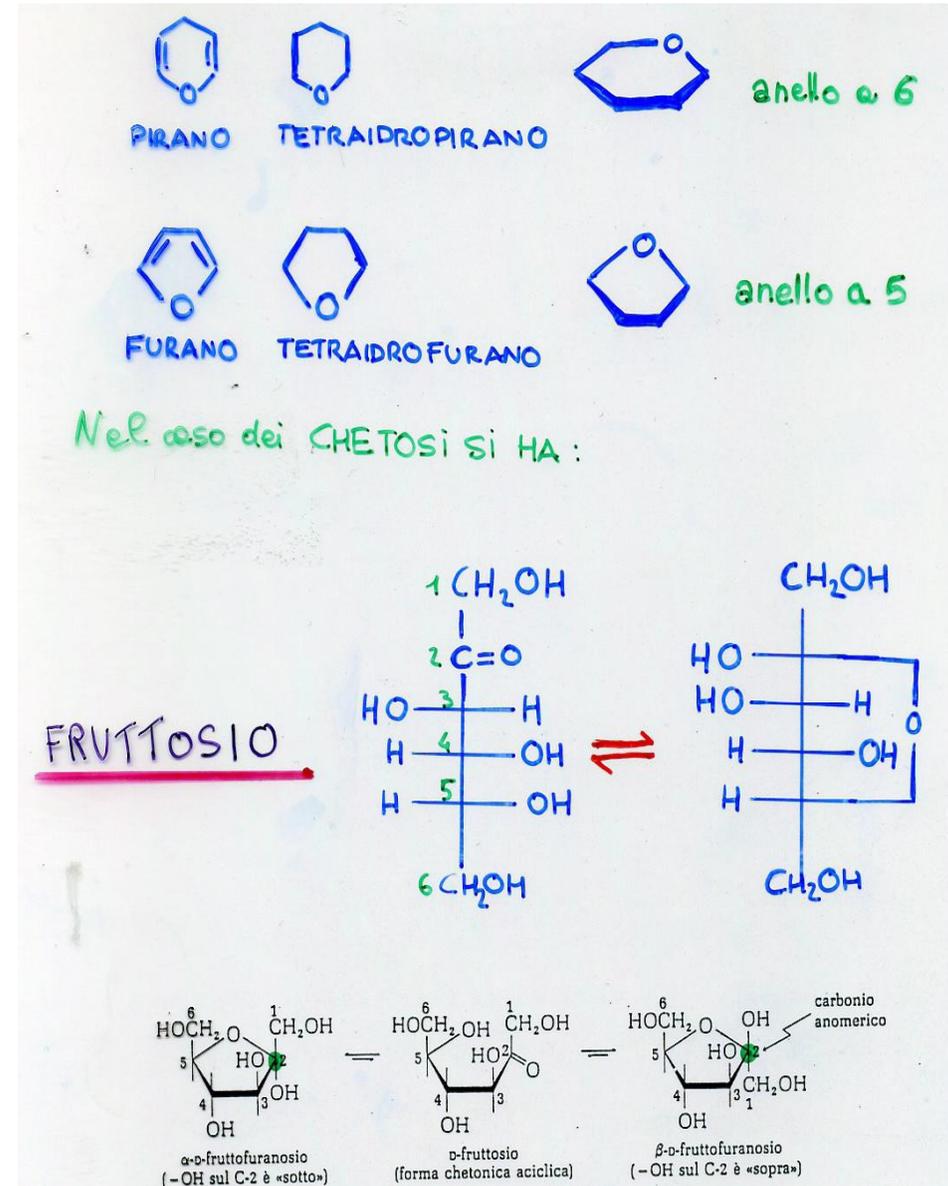


α -D-fructose

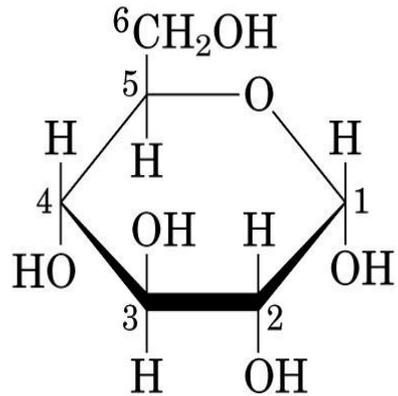


β -D-fructose

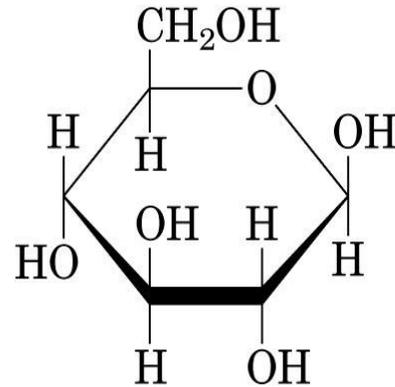
LE STRUTTURE PIRANOSICHE, FURANOSICHE E LE PROIEZIONI DI FISCHER



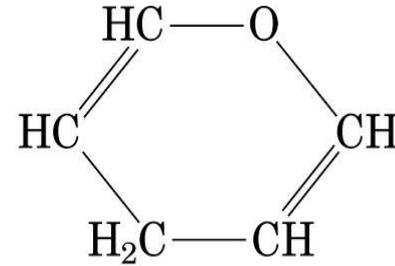
LE FORMULE DI HAWORTH



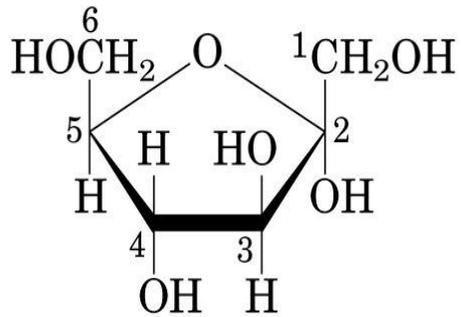
α-D-Glucopyranose



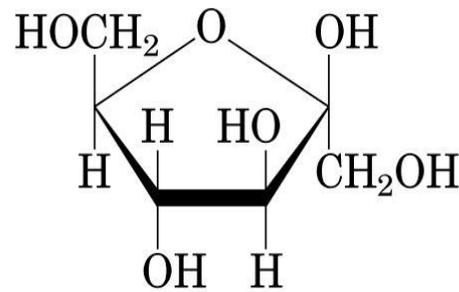
β-D-Glucopyranose



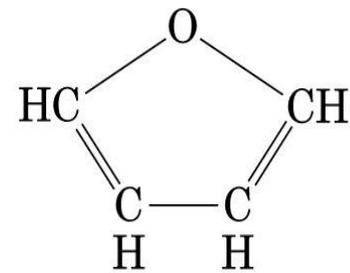
Pyran



α-D-Fructofuranose

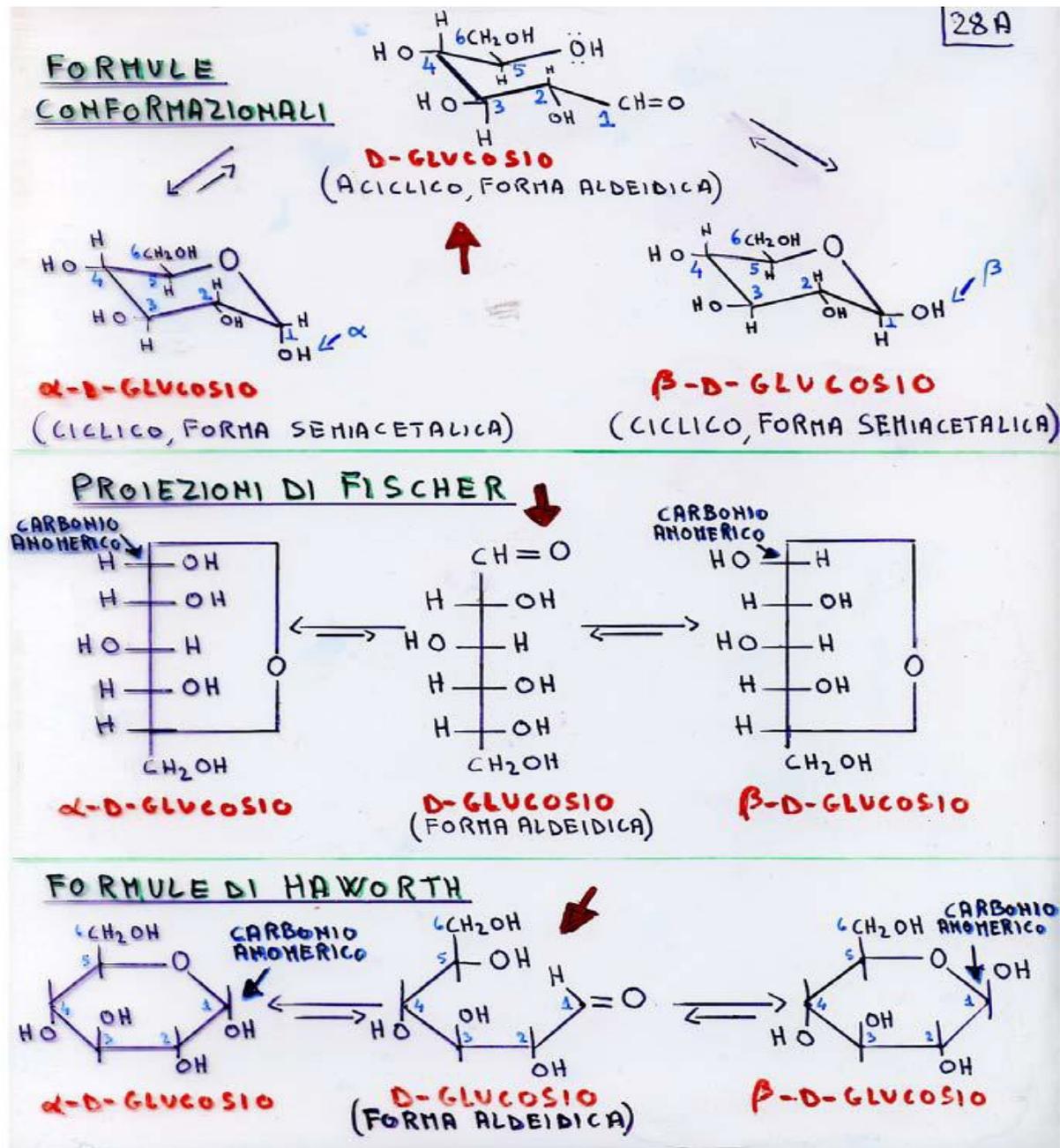


β-D-Fructofuranose



Furan

GLI ANOMERI (α , β) SI POSSONO RAPIDAMENTE CONVERTIRE L'UNO NELL'ALTRO ATTRAVERSO UN COMUNE INTERMEDIO (L'ALDEIDE O IL CHETONE LIBERO).

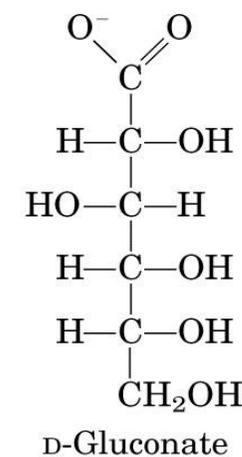
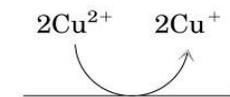
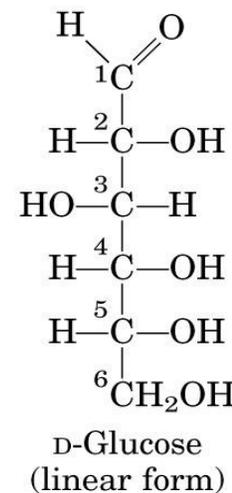
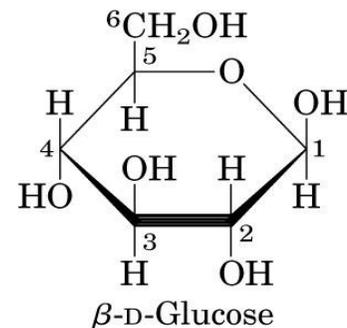


I MONOSACCARIDI SEMPLICI SONO AGENTI RIDUCENTI

I monosaccaridi (gli aldosi) possono essere **ossidati** da agenti ossidanti relativamente blandi come gli ioni ferrico (Fe^{3+}) e rameico (Cu^{2+}),

il carbonio del gruppo aldeidico viene **ossidato** a gruppo carbossilico,

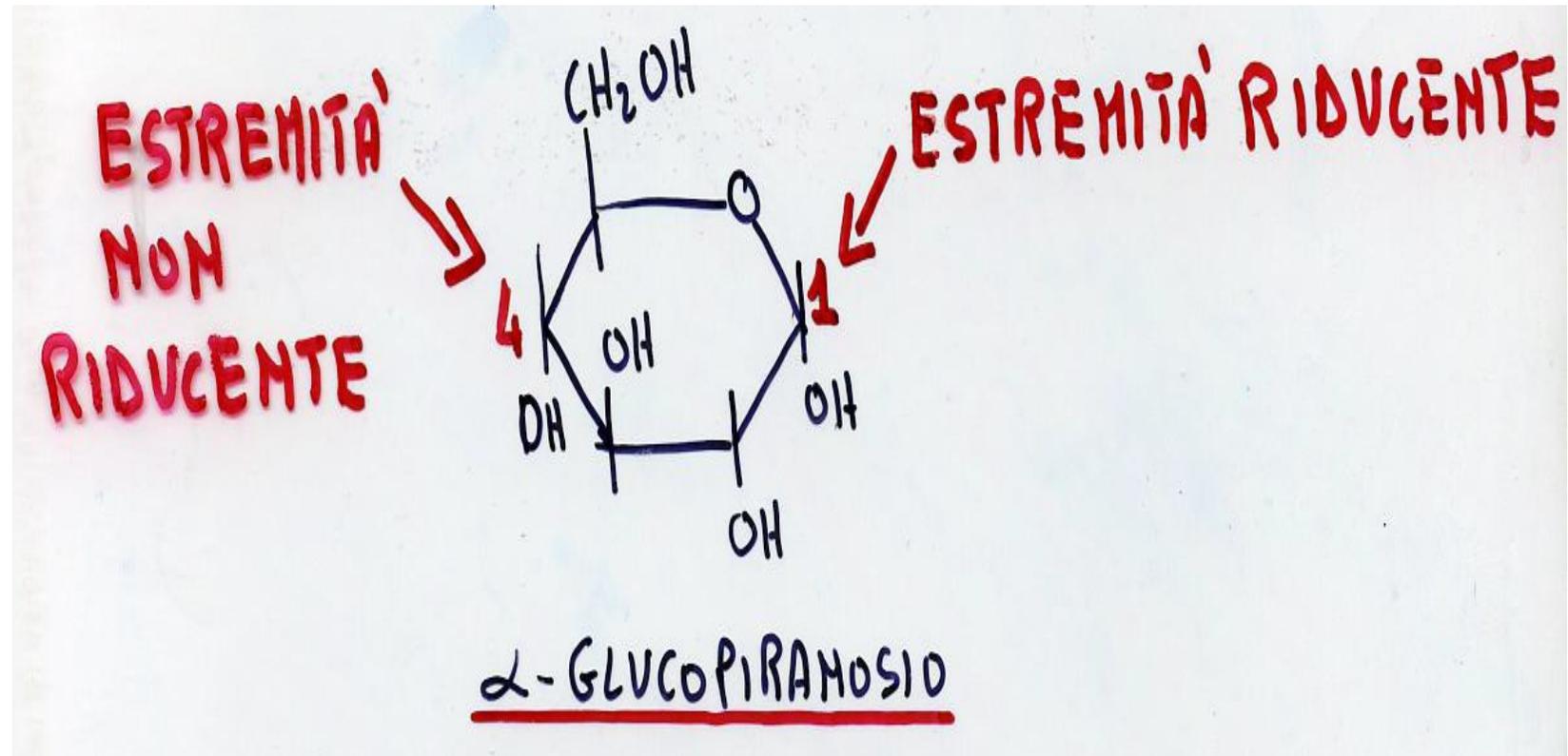
gli zuccheri in grado di ridurre gli ioni Fe^{3+} e Cu^{2+} sono detti “**zuccheri riducenti**” (es. il glucosio).



(a)

L'OSSIDORIDUZIONE DEGLI ZUCCHERI

Le **ESTREMITA' RIDUCENTI** sono le estremità dei gruppi aldeidici e chetonici liberi di uno zucchero in grado di ridurre particolari sostanze (i chetosi possono essere isomerizzati ad aldosi).



IL GRUPPO ALDEIDICO DEGLI ALDOSI (FORMA APERTA) PUÒ ESSERE OSSIDATO A GRUPPO CARBOSSILICO

① FORMULE CONFORMAZIONALI
 ② PROIEZIONI DI FISCHER
 ③ FORMULE DI HAWORTH

① **FORMULE CONFORMAZIONALI**

Diagram showing the cyclic forms of glucose:

- D-glucosio (aciclico, forma aldeidica)**: Open-chain form with aldehyde group at C1.
- α-D-glucosio**: Cyclic form with the anomeric OH group in the α position (pointing down).
- β-D-glucosio**: Cyclic form with the anomeric OH group in the β position (pointing up).

② **PROIEZIONI DI FISCHER**

Diagram showing the Fischer projections and their relationship to the cyclic forms:

- α-D-glucosio**: Fischer-like projection with the anomeric OH group circled in red.
- D-glucosio (forma aldeidica)**: Open-chain Fischer projection.
- β-D-glucosio**: Fischer-like projection with the anomeric OH group circled in blue.

③ **FORMULE DI HAWORTH**

Diagram showing the Haworth projections and their relationship to the Fischer-like projections:

- α-D-glucosio**: Haworth projection with the anomeric OH group circled in red.
- D-glucosio (forma aldeidica)**: Open-chain form.
- β-D-glucosio**: Haworth projection with the anomeric OH group circled in blue.

DALLA PARTE OPPOSTA AL CH₂OH (pointing to the red circle)

DALLA STESSA PARTE DEL CH₂OH (pointing to the blue circle)

α = OH DESTRA IN FISCHER E IN BASSO IN HAWORTH

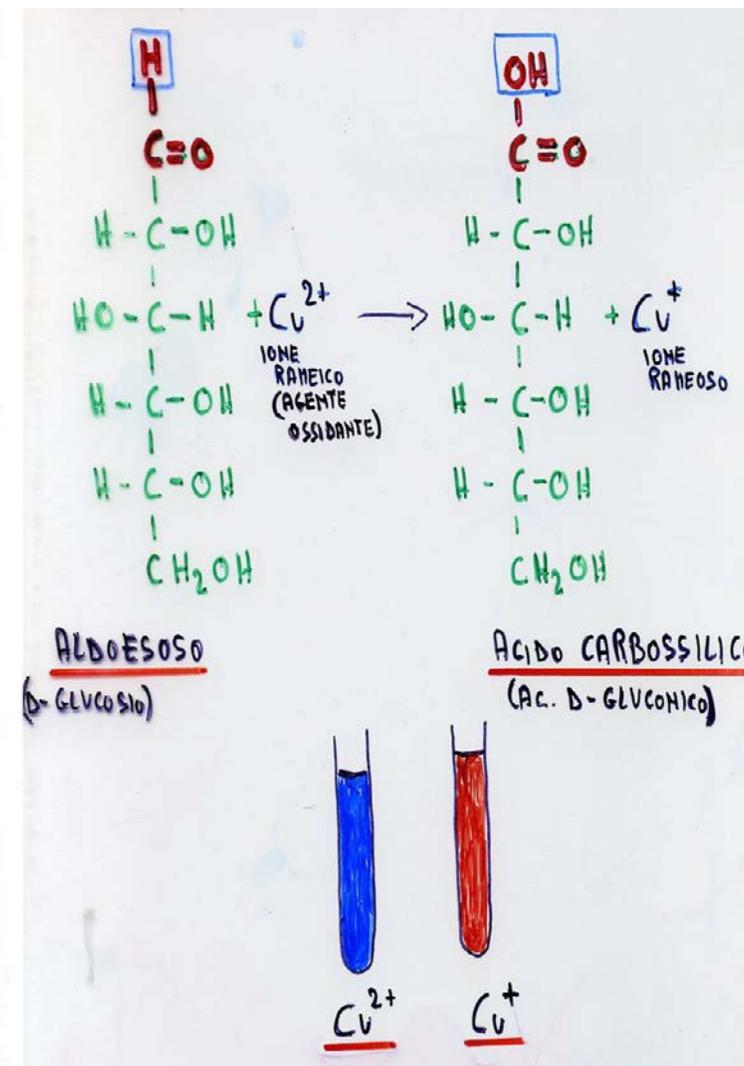
β = OH SINISTRA IN FISCHER E IN ALTO IN HAWORTH

L'OSSIDORIDUZIONE DEGLI ZUCCHERI

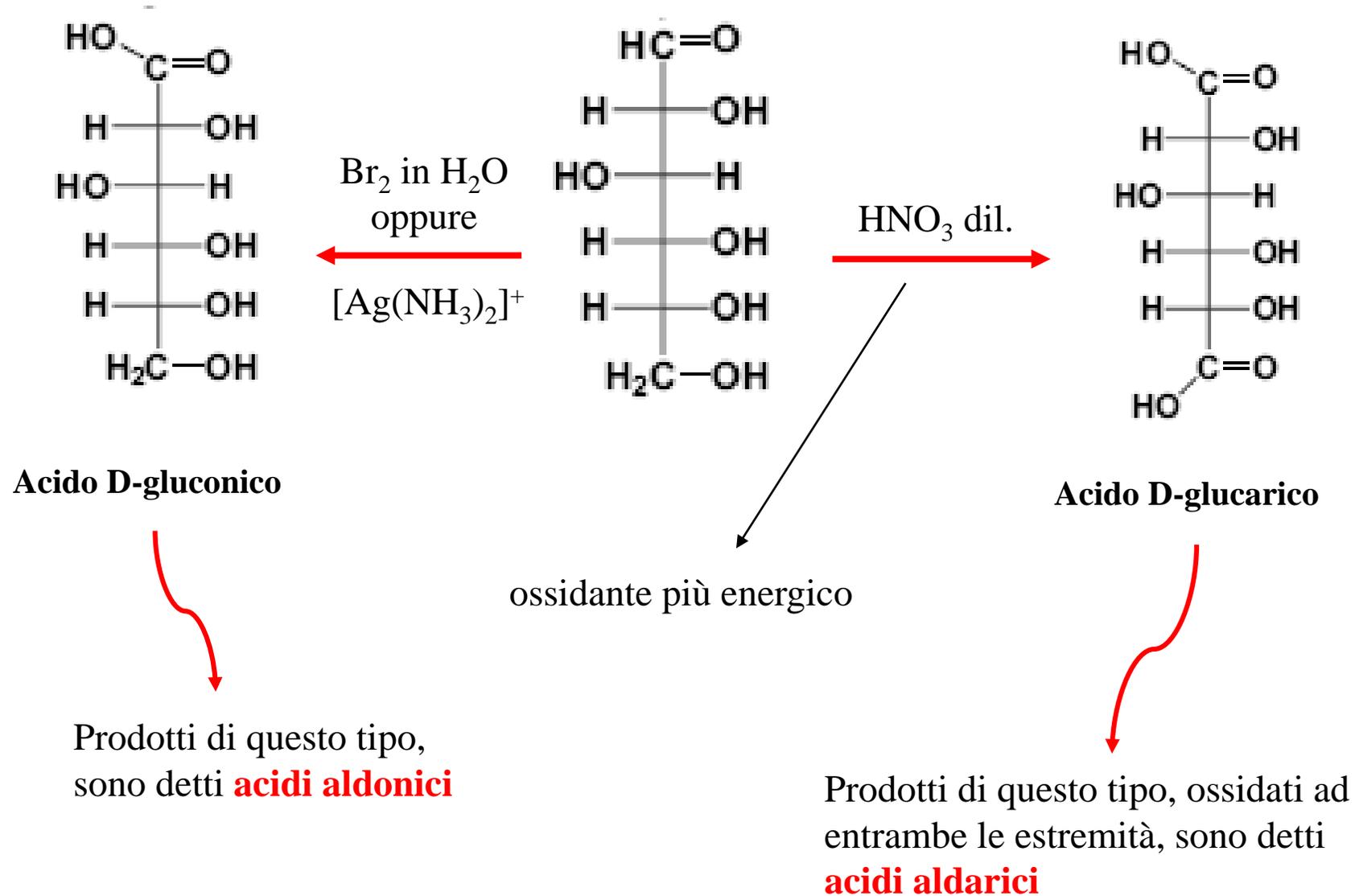
I test di Benedict e di Fehling per gli zuccheri riducenti utilizzano la riduzione da Cu^{2+} a Cu^+ .

Le soluzioni di ioni Cu^{2+} sono **azzurre** mentre quelle di Cu^+ sono **rosso mattone**.

Misurando la quantità di agente ossidante che viene ridotta è possibile **determinare la concentrazione** dello zucchero, poiché i monosaccaridi semplici sono agenti riducenti.

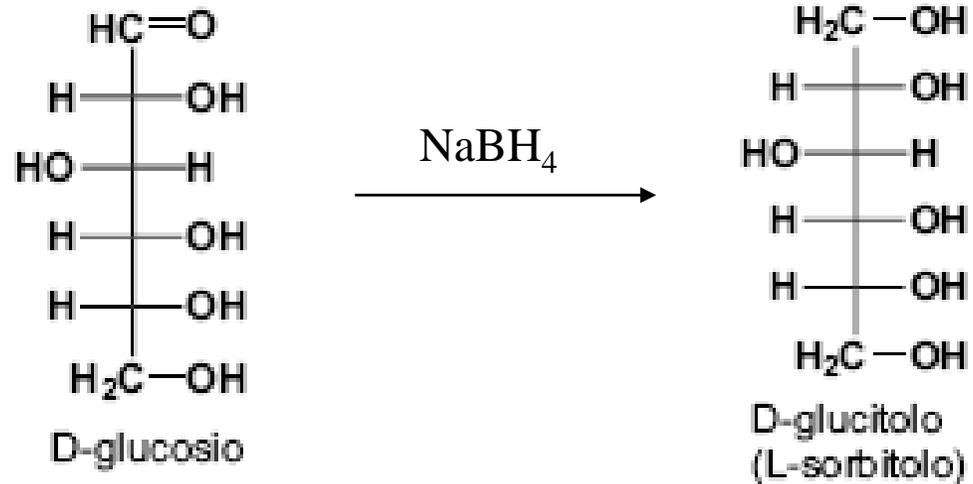


OSSIDAZIONE DEI MONOSACCARIDI



RIDUZIONE DEI MONOSACCARIDI

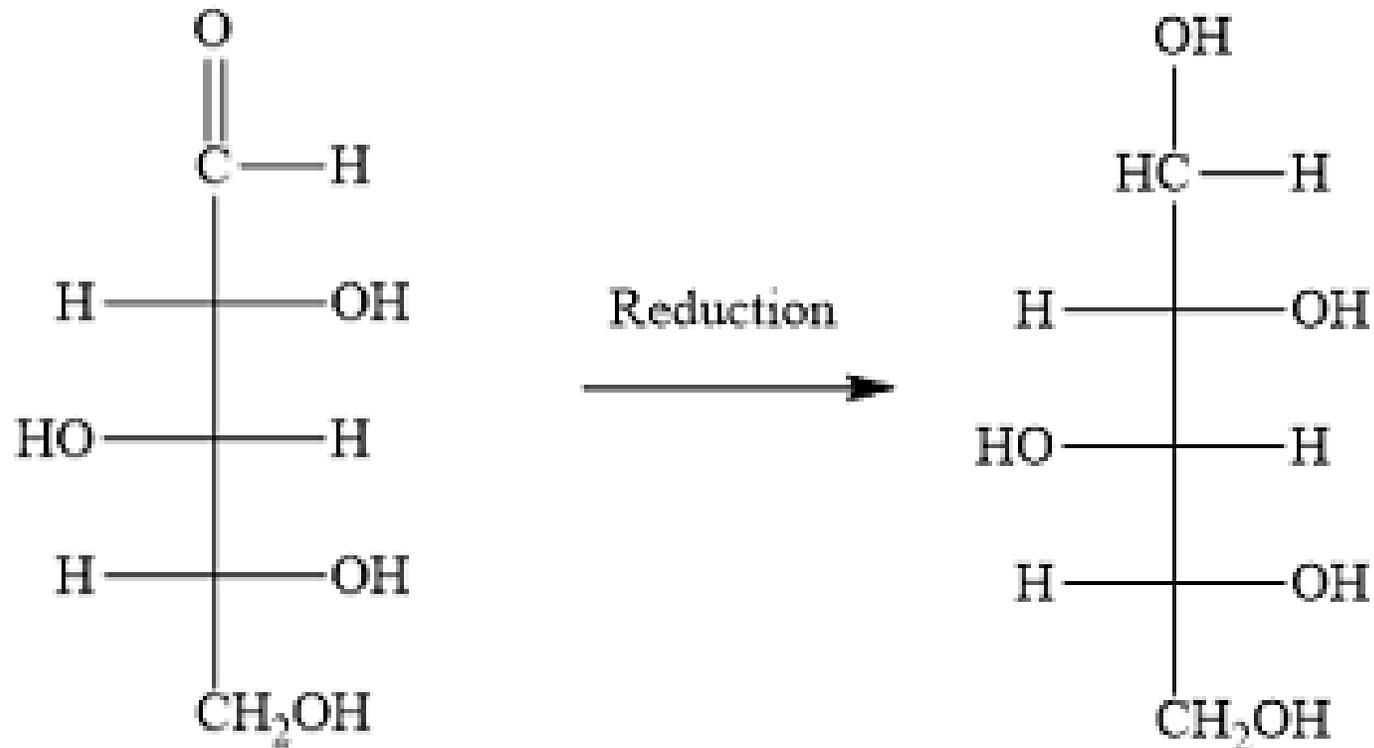
Anche se all'equilibrio la forma aperta è presente in minima quantità, questa è sufficiente a far sì che i monosaccaridi diano le reazioni tipiche della funzione aldeidica, tra cui le riduzioni e le ossidazioni:



Il glucitolo (sorbitolo) è un dolcificante naturale (adatto ai diabetici). E' dolce leggermente più del glucosio.

In generale, i prodotti di riduzione sono chiamati **alditoli**, e sono dei polioli, ossia posseggono molti gruppi OH.

Il gruppo aldeidico può essere ridotto per idrogenazione catalitica o con sodio boroidruro. Ad esempio la riduzione del D-xilosio dà luogo alla formazione del D-xilitolo utilizzato quale dolcificante nelle gomme masticanti “senza zucchero”.



PROPRIETÀ FISICHE DEI MONOSACCARIDI

- ❖ I monosaccaridi hanno molti gruppi OH, sono quindi molecole **polari**
- ❖ Sono solidi cristallini con bassissima **volatilità**
- ❖ Sono solubili in acqua e, al contrario, insolubili in solventi organici poco polari come l'etere etilico o l'acetato di etile (si sciolgono moderatamente in etanolo o metanolo)
- ❖ Sono **dolci**, ma non tutti e non tutti allo stesso modo (gli zuccheri L non sono dolci).
- ❖ Dando valore convenzionale 100 alla dolcezza del saccarosio (lo zucchero di cucina, un disaccaride), abbiamo:
 - D-glucosio: 74
 - D-fruttosio: 174
 - D-galattosio: 0,22

MUTAROTAZIONE

In soluzione acquosa i monosaccaridi sono una miscela all'equilibrio dei due possibili anomeri. Quando li si cristallizza però, a seconda del solvente, tendono a precipitare in forma pura, come uno solo dei due anomeri. Nel caso del glucosio è possibile ottenere sia l' α che il β in forma cristallina pura.

Cosa succede se sciolgo, ad esempio, l'anomero α in acqua e misuro il potere ottico rotatorio?

Inizialmente il valore di $[\alpha]_D$ è pari a + 112

Se continuo ad effettuare misure nel tempo noterò però che il valore muta, diminuendo

Dopo un certo tempo il valore smette di scendere e si stabilizza a + **52.7**

Se invece parto dall'anomero β ?

Inizialmente il valore di $[\alpha]_D$ è pari a + 18.7

Se continuo ad effettuare misure nel tempo noterò però che il valore muta, aumentando

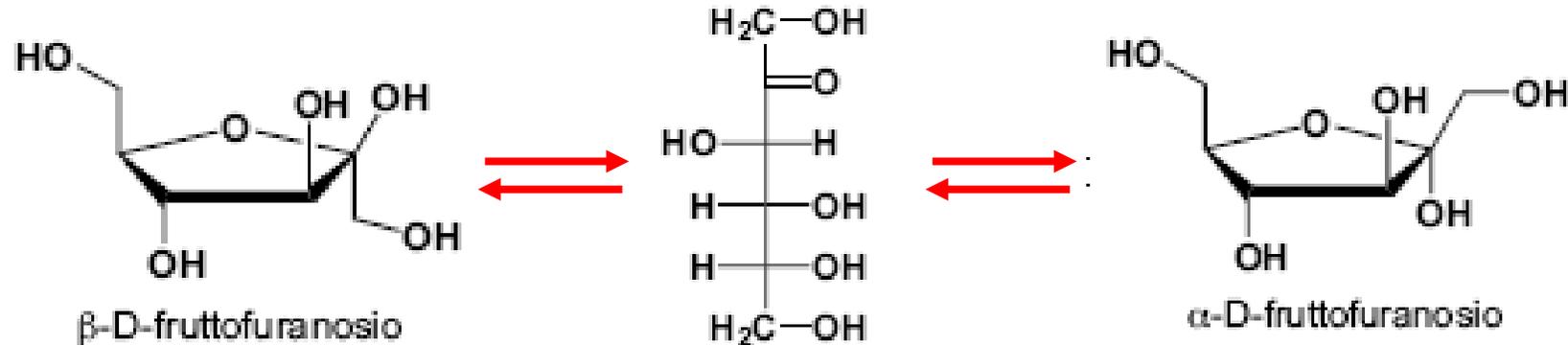
Dopo un certo tempo il valore smette di salire e si stabilizza a + **52.7**

Questo curioso fenomeno è detto “**mutarotazione**”

Il fenomeno della mutarotazione si spiega con il fatto che l'anomero puro iniziale si converte lentamente nell'altro fino a raggiungere una situazione di equilibrio. Il potere ottico specifico finale riflette la percentuale dei due anomeri all'equilibrio:

$$(+ 112 \times 0,37) + (+ 18.7 \times 0,63) = + 52.3$$

Il fenomeno della mutarotazione è caratteristico di tutti i monosaccaridi. Vediamo il caso del frutto-furanosio:



Nel caso del fruttosio i due criteri (preferenza per cicli a 6, preferenza per la ciclizzazione di un alcol secondario) sono in conflitto. Quindi in realtà esistono in soluzione sia le forme **furanosiche** che le forme **piranosiche**. Tuttavia, in molti derivati di interesse biologico (ad es. il saccarosio) prevale la forma furanosica.

I DISACCARIDI

Sono formati da due monosaccaridi, uniti con legame etere (tra 2 OH- con perdita di H₂O) (legame O-glucosidico). I più importanti in biochimica umana sono:

SACCAROSO = GLUCOSO + FRUTTOSO (è lo zucchero di canna)

LATTOSO = GALATTOSO + GLUCOSO (è lo zucchero del latte)

MALTOSIO = GLUCOSO + GLUCOSO (è lo zucchero del malto)

Enzimi idrolitici specifici (idrolasi) situati sull'epitelio intestinale idrolizzano il legame glucosidico e consentono l'assorbimento dei monosaccaridi. Il deficit di lattasi causa **l'intolleranza al lattoso** (diarrea da fermentazione batterica del lattoso non assorbito).

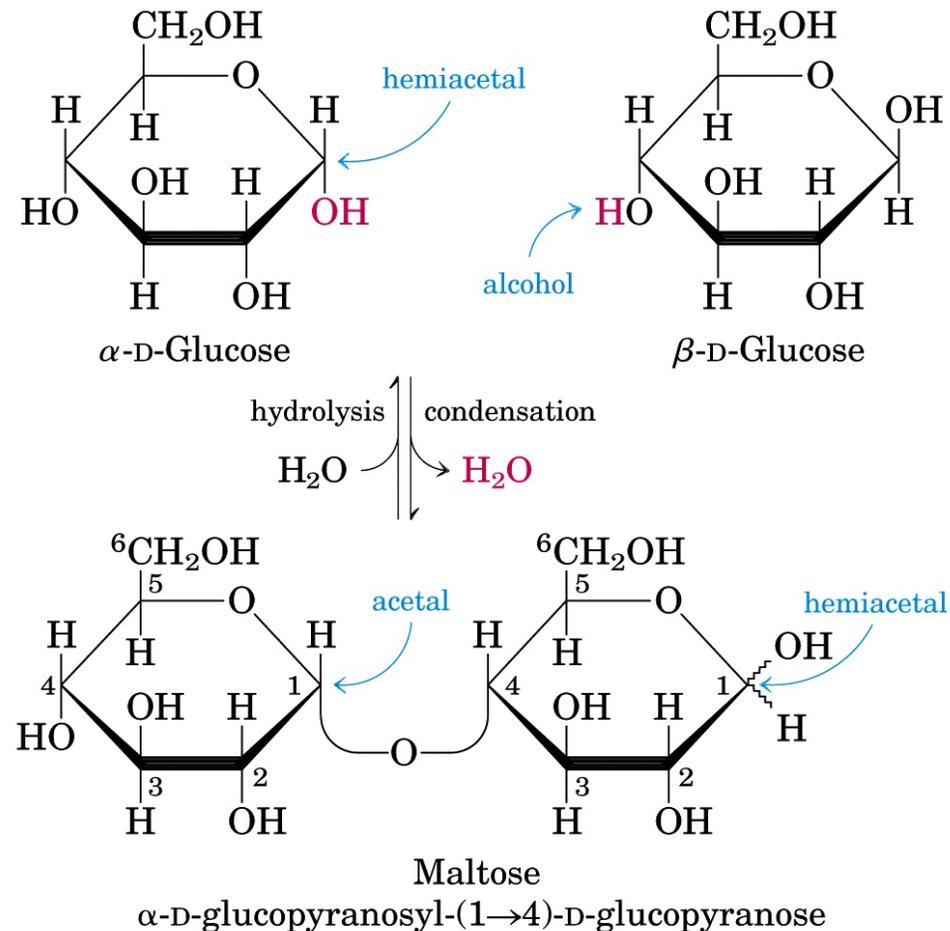
DISACCARIDI

MALTOSIO

Il maltosio è formato da due unità di D-glucosio unite con un **legame glicosidico 1,4** e con **configurazione anomera α**

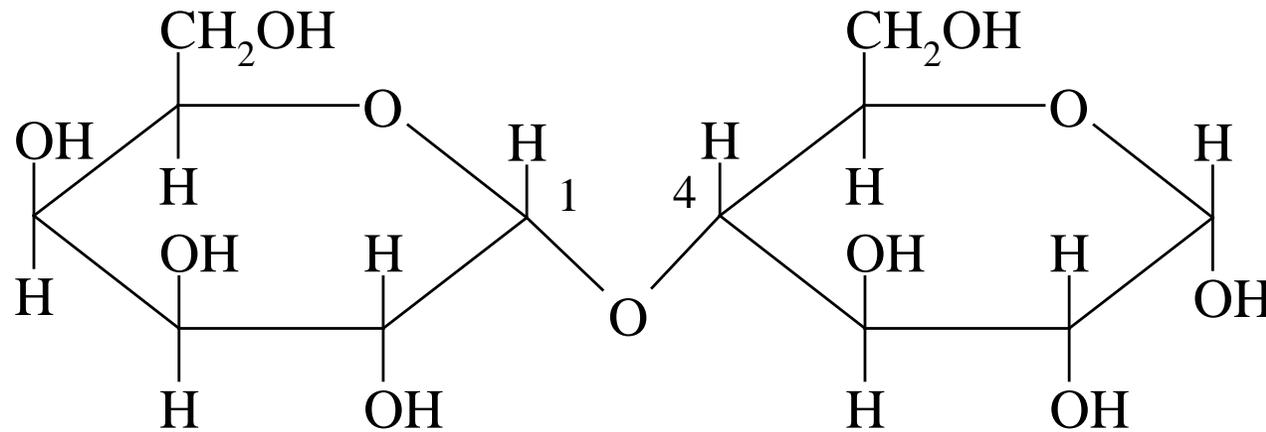
Il maltosio, prodotto di degradazione dell'amido, è un disaccaride formato da due unità di glucosio legate da un legame $\alpha(1\rightarrow4)$ glicosidico tra l'OH in C₁ di una molecola di glucosio e l'OH in C₄ di un'altra, con l'eliminazione di acqua e formazione del legame *O*-glicosidico.

L'inverso di questa reazione è l'idrolisi, cioè l'attacco di acqua sul legame glicosidico.



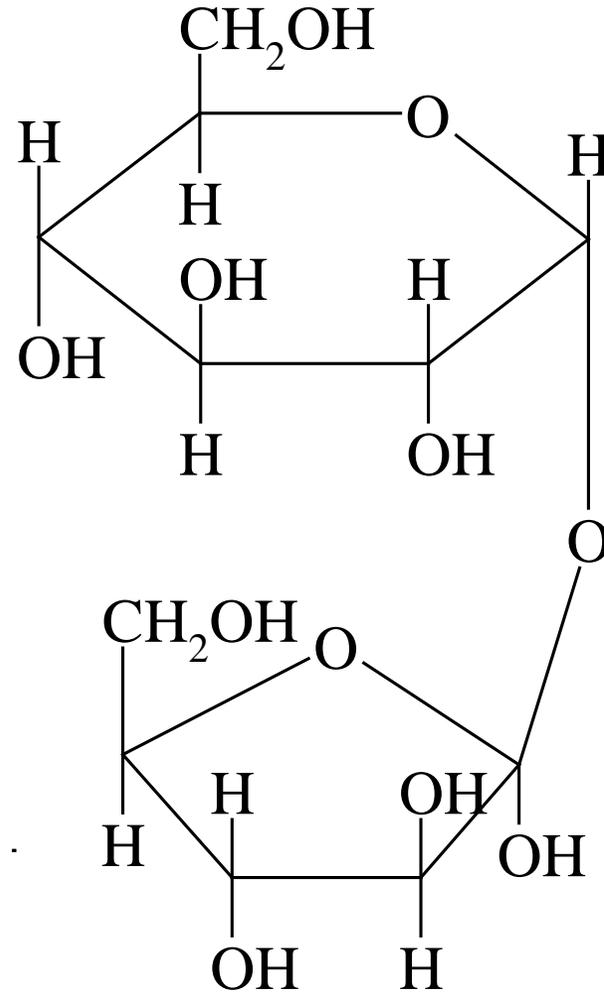
LATTOSIO

Zucchero del latte, è un disaccaride formato da una unità di glucosio e una di galattosio legate da un legame $\alpha(1 \rightarrow 4)$ glicosidico tra l'OH in C₁ della molecola di galattosio e l'OH in C₄ del glucosio:



SACCAROSIO

Lo zucchero di canna è un eterodisaccaride formato da una unità di glucosio ed una di fruttosio connessi da un legame diglicosidico $\alpha(1 \rightarrow 2)\beta$



I DISACCARIDI

Essi sono costituiti da **due** unità saccaridiche legate tra loro da un **legame glicosidico**,

il composto viene scritto con **l'estremità non riducente** a sinistra, La lettera **O** precede il nome della prima unità monosaccaridica (O = atomo di ossigeno che lega i due zuccheri),

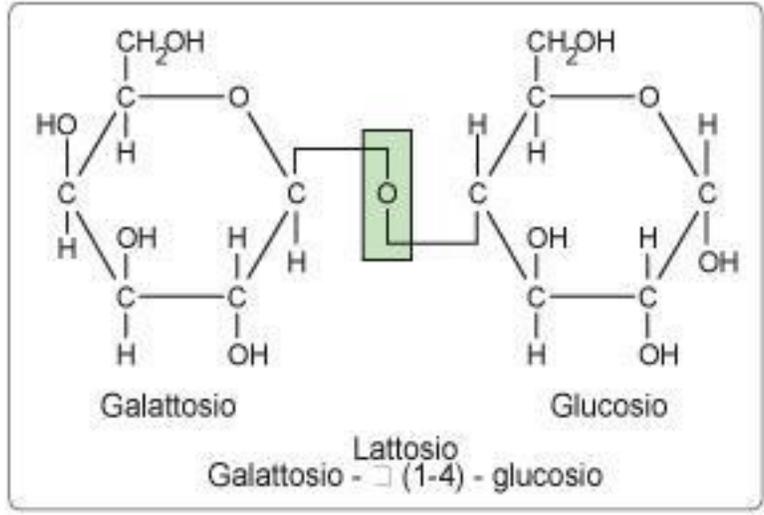
la configurazione a livello dell'atomo di carbonio anomero che congiunge il primo zucchero al secondo viene indicata con **α** o **β** .

I DISACCARIDI

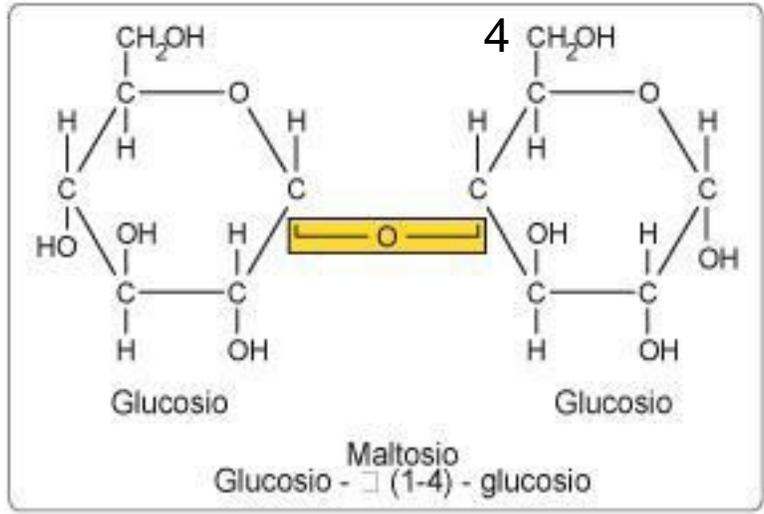
Le strutture ad anello del primo zucchero sono chiamate **furanosil** o **piranosil**,

i due atomi di carbonio uniti dal legame glicosidico sono indicati tra parentesi, con una freccia interposta [es. (**1→4**)],

le strutture ad anello del secondo zucchero sono chiamate **furanosio** o **piranosio**.



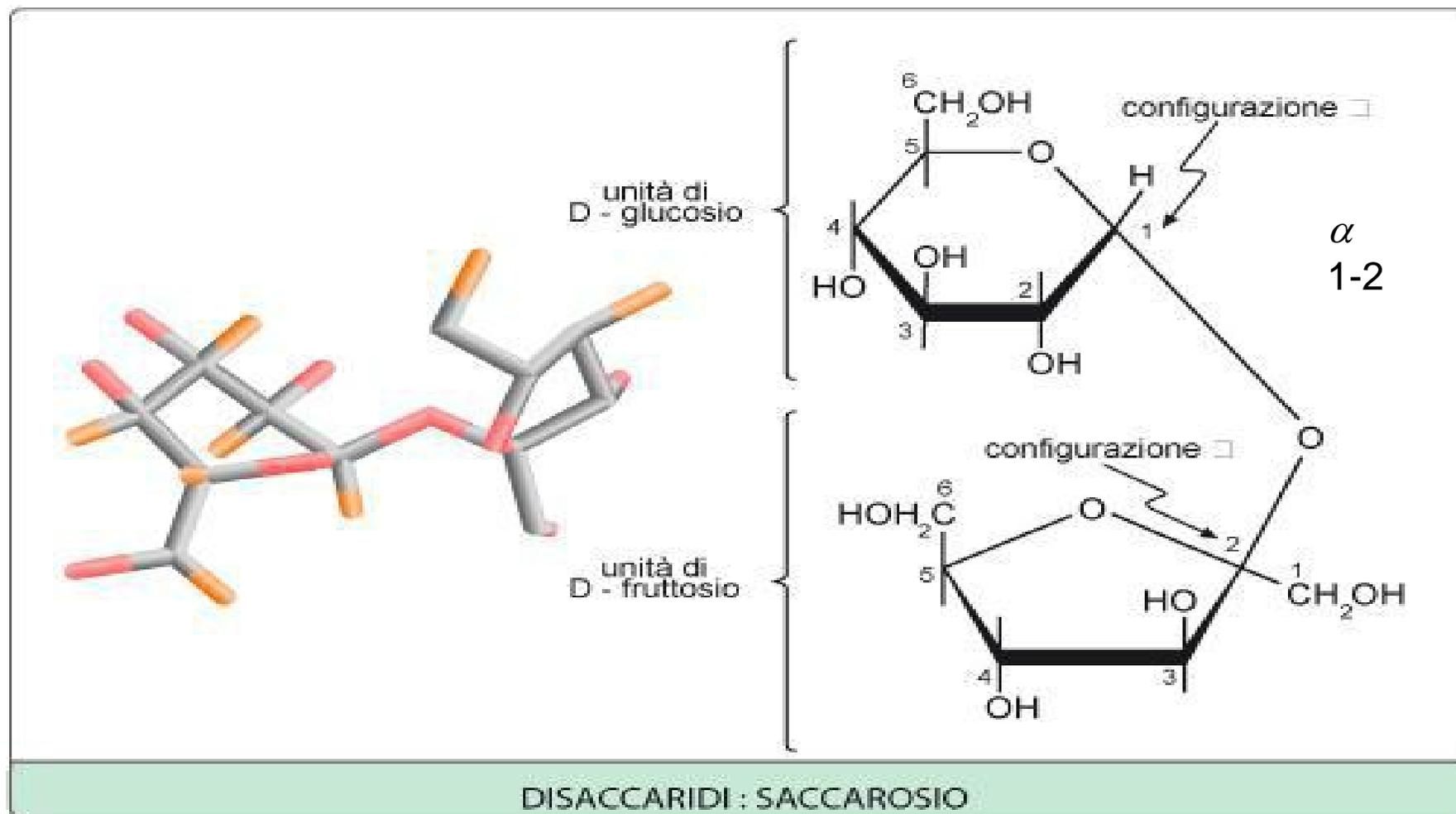
β
1-4



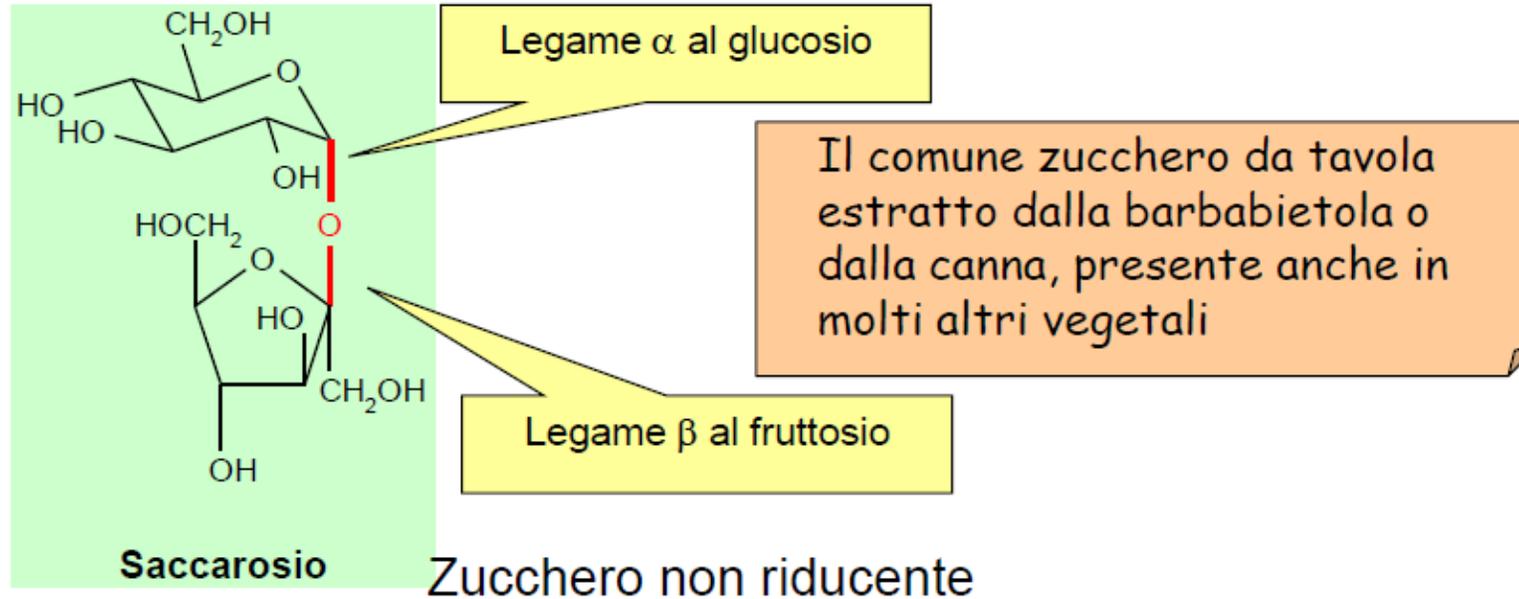
α
1-4

LATTOSIO E MALTOSIO

Zucchero da cucina



Il saccarosio



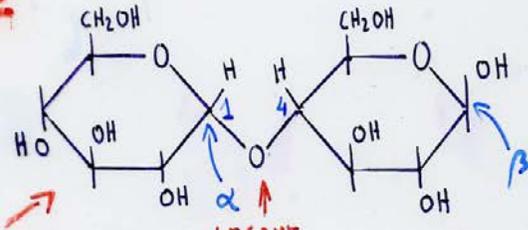
Lo zucchero invertito

In ambiente debolmente acido (industrialmente si usa l'acido citrico) o per azione dell'enzima invertasi il saccarosio si idrolizza prontamente nei due monosaccaridi che lo costituiscono.

Questo processo viene detto "inversione" e la miscela che si ottiene zucchero invertito a causa dell'effetto dell'idrolisi sulle proprietà di rotazione ottica della soluzione.

MALTOSIO

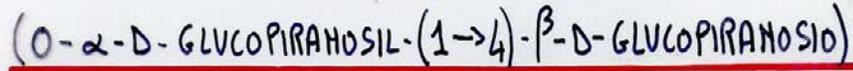
(ZUCCHERO
RIDUCENTE)



α -D-GLUCOPIRANOSIO

LEGAME
ACETALICO
(GLUCOSIDICO)
 α 1 \rightarrow 4

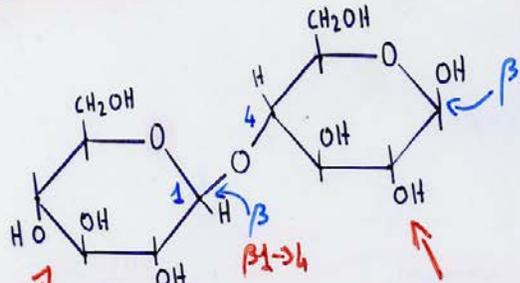
β -D-GLUCOPIRANOSIO



E' UN PRODOTTO DELLA DEGRADAZIONE DELL'AMIDO
(MALTO DEI CEREALI IN GERMINAZIONE-TRATTO DIGESTIVO)

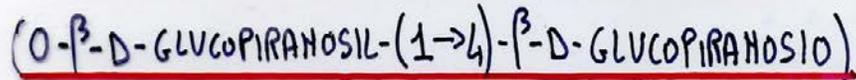
CELLO BIOSIO

(ZUCCHERO
RIDUCENTE)



β -D-GLUCOPIRANOSIO

β -D-GLUCOPIRANOSIO

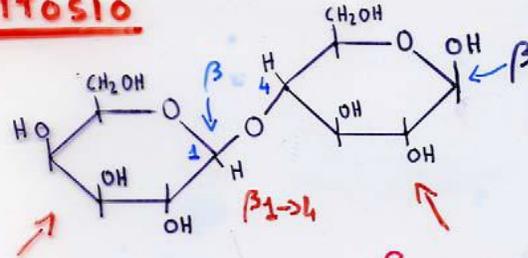


SI OTTIENE PER IDROLISI PARZIALE DELLA CELLULOSA

LATTOSIO

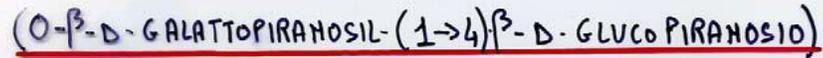
(ZUCCHERO
RIDUCENTE)

54



β -D-GALATTOPIRANOSIO

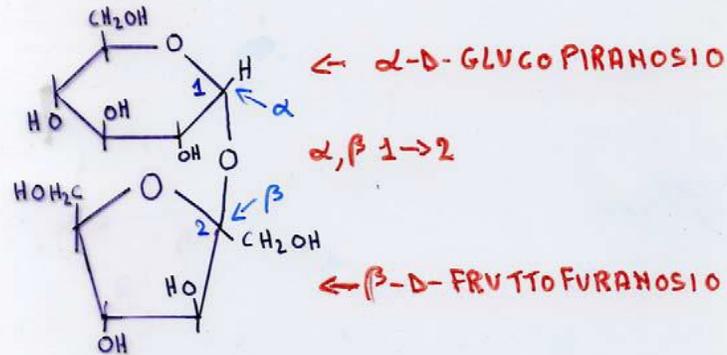
β -D-GLUCOPIRANOSIO



E' IL PRINCIPALE ZUCCHERO PRESENTE NEL LATTE UMANO (>5%)
ED IN QUELLO DI MUCCA (5%)

SACCAROSIO

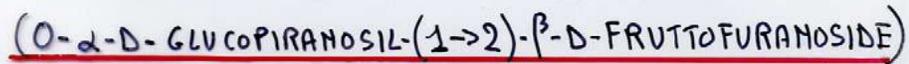
(ZUCCHERO
NON RIDUCENTE)



α -D-GLUCOPIRANOSIO

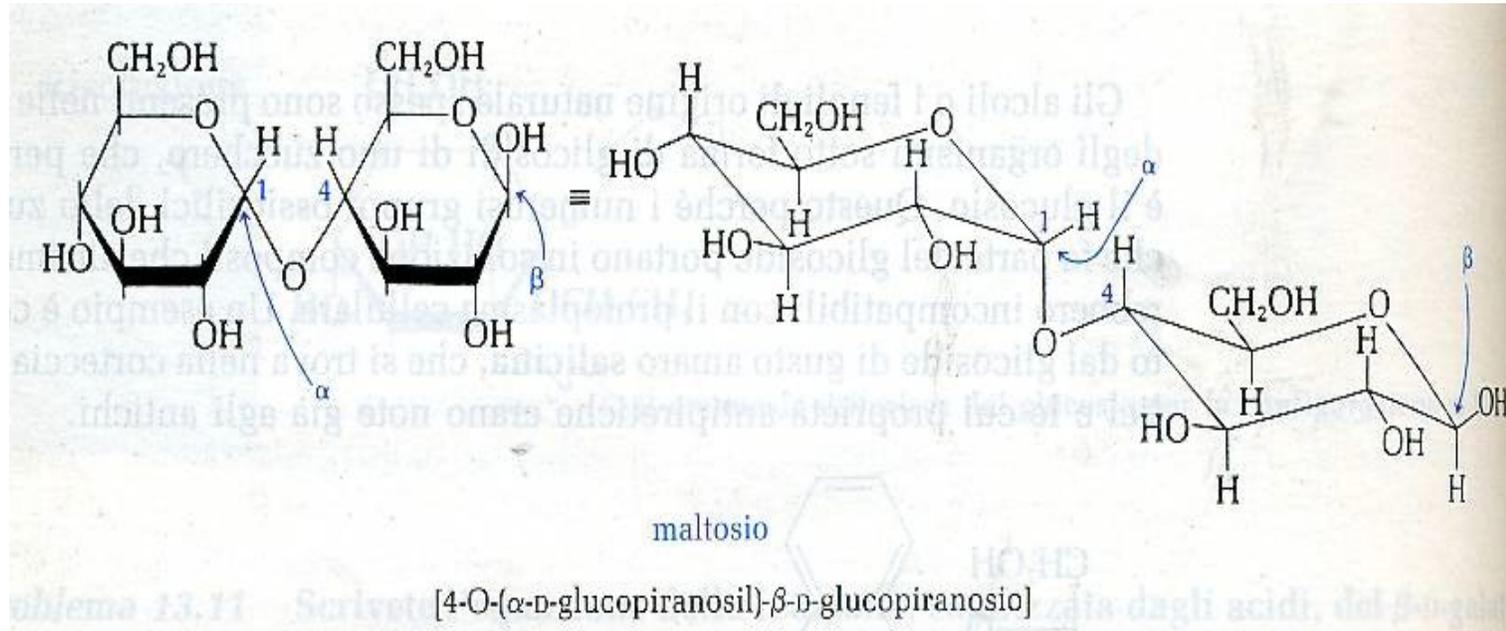
α, β 1 \rightarrow 2

β -D-FRUTTOFURANOSIO

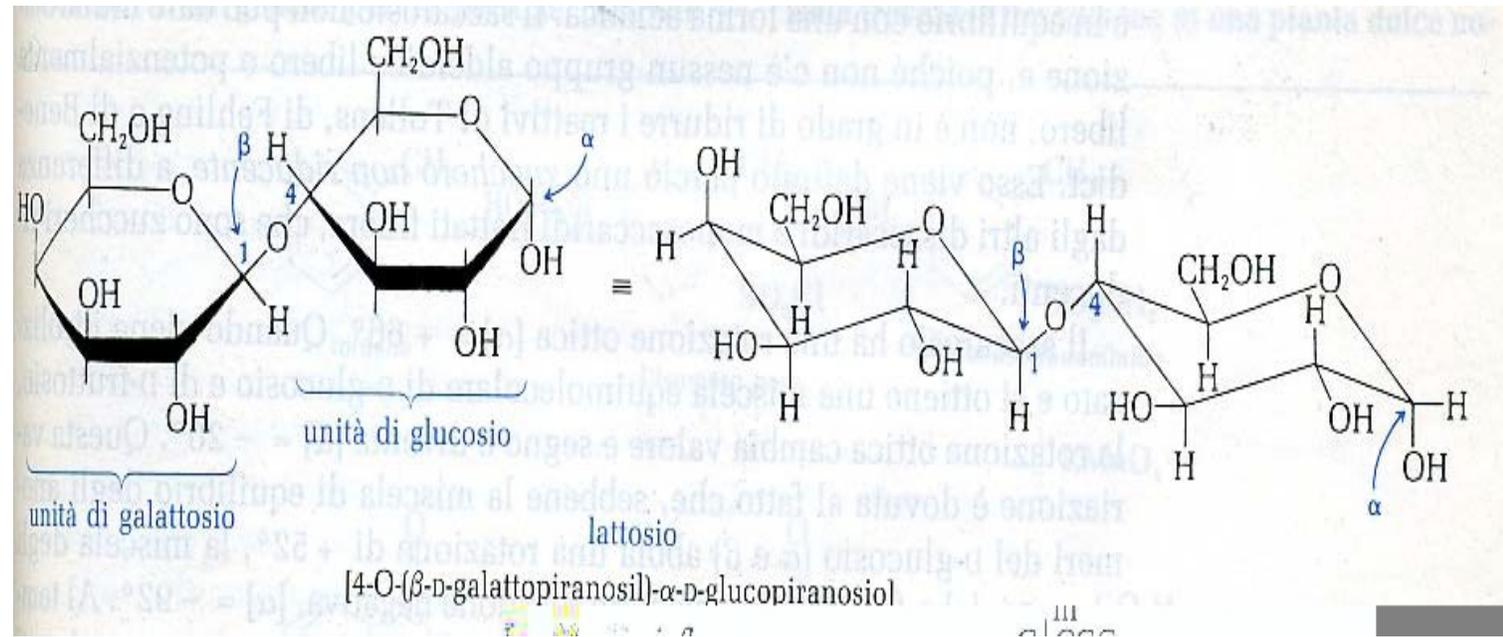


(O- β -D-FRUTTOFURANOSIL-(2 \rightarrow 1)- α -D-GLUCOPIRANOSIDE)
E' PRESENTE NELLE PIANTE, NEL NETTARE DEI FIORI

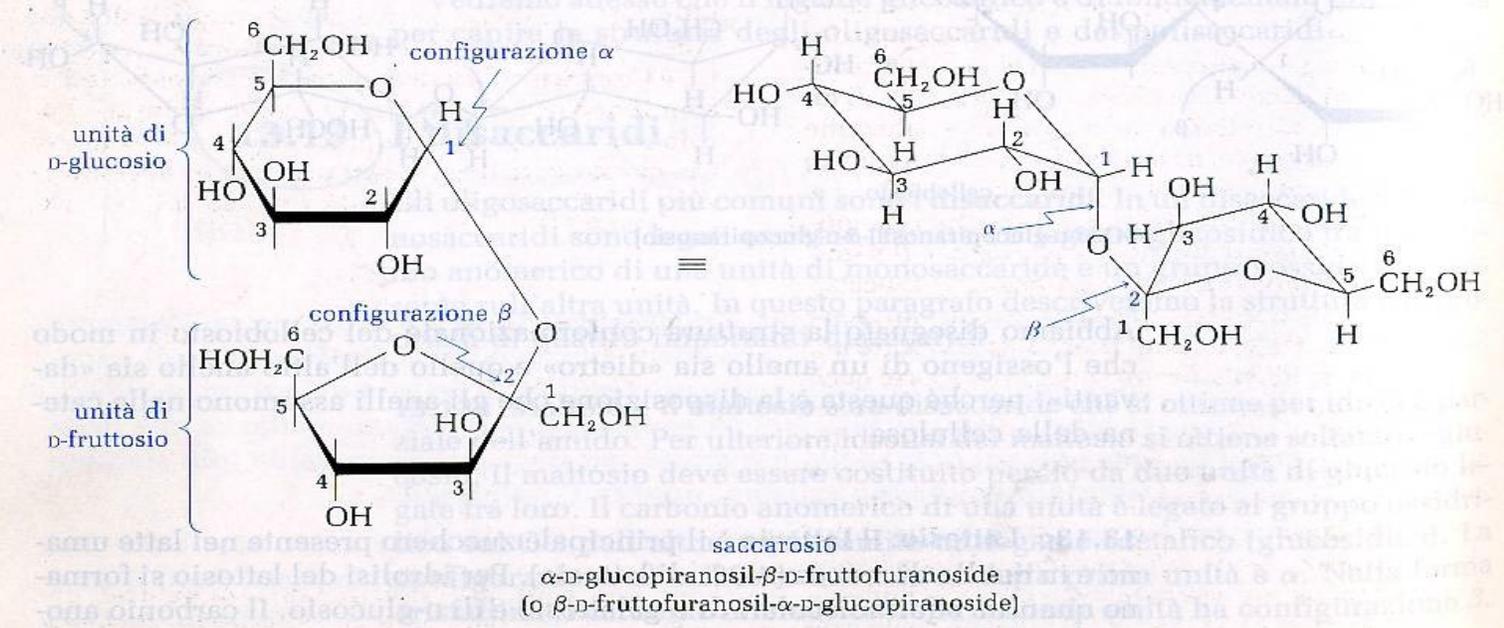
IL MALTOSIO



IL LATTOSIO

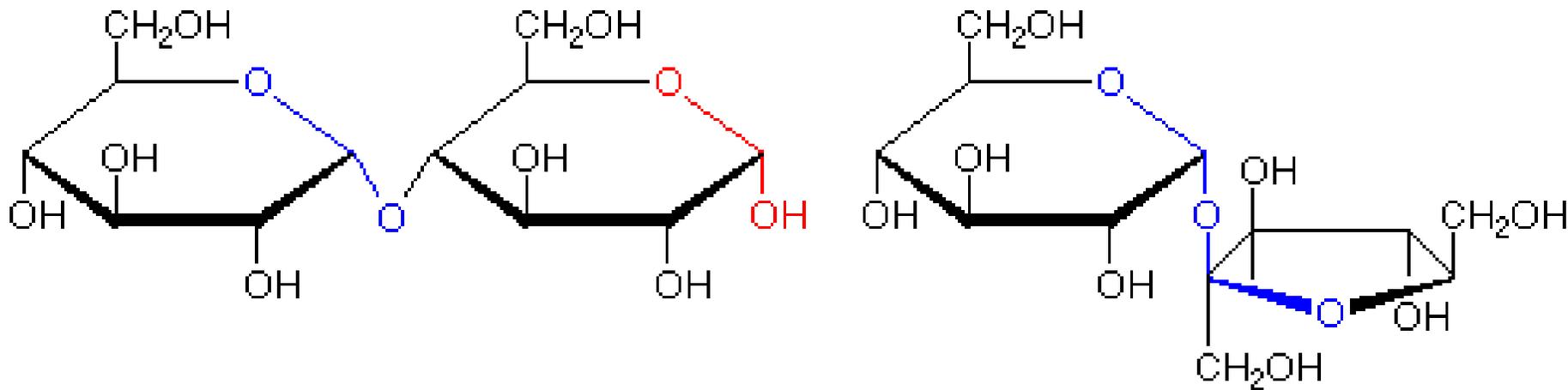


IL SACCAROSIO



I disaccaridi **riducenti** hanno solo uno dei loro due carboni anomeriche coinvolti nel legame glicosidico, mentre l'altro è libero e può convertirsi in una forma a catena aperta con un gruppo aldeidico. **Il gruppo funzionale aldeidico consente allo zucchero di agire come agente riducente**

Il Maltosio ha una gruppo funzionale emiacetale riducente (in rosso). Nel saccarosio entrambi i carboni anomeriche sono in forma acetalica non riducente (in blu)



maltose (contains **hemiacetal**) reducing

Sucrose (**acetal** only) non-reducing

Le forme emiacetaliche cicliche degli aldosi possono aprirsi e dare un'aldeide e alcuni chetosi possono tautomerizzare e trasformarsi in aldosi. Tuttavia, gli acetali, compresi quelli che si trovano nei legami polisaccaridici, non possono diventare facilmente aldeidi libere!!

POLISACCARIDI

Negli organismi i polisaccaridi hanno varie funzioni:

Deposito dei monosaccaridi:

Amiloso e amilopectina (amido), Glicogeno

Strutturale

Cellulosa, Mucopolisaccaridi

Adesione e riconoscimento

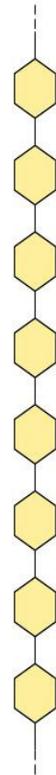
Eparansolfato, eparina

Proteoglicani e glicoproteine

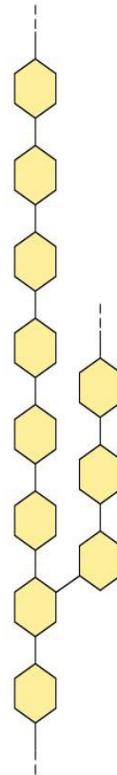
I POLISACCARIDI

Homopolysaccharides

Unbranched



Branched

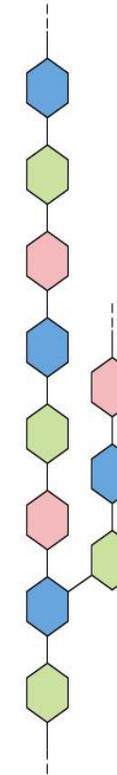


Heteropolysaccharides

Two monomer types, unbranched



Multiple monomer types, branched



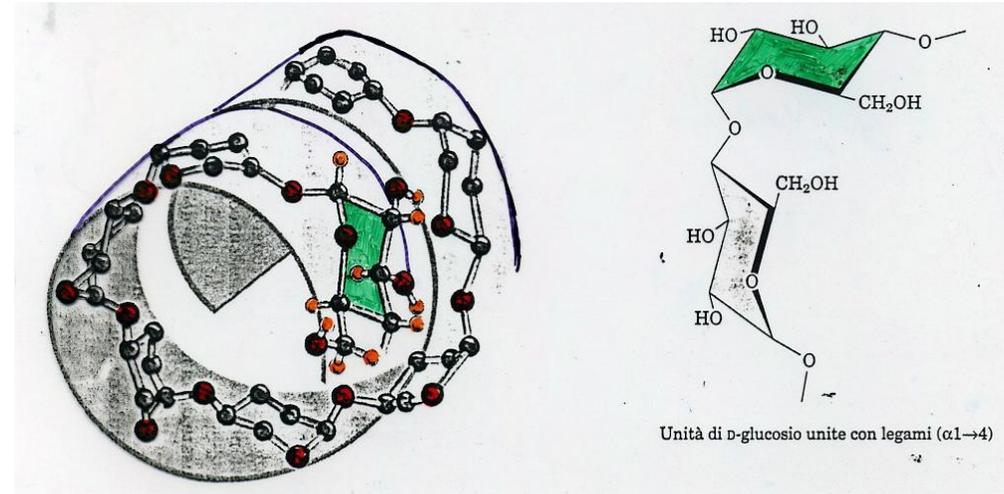
**ESSI HANNO
CATENE
CONTINUE O
RAMIFICATE.**

I POLISACCARIDI

- **L'Amido** è una riserva vegetale di glucosio.
 - È costituito da:

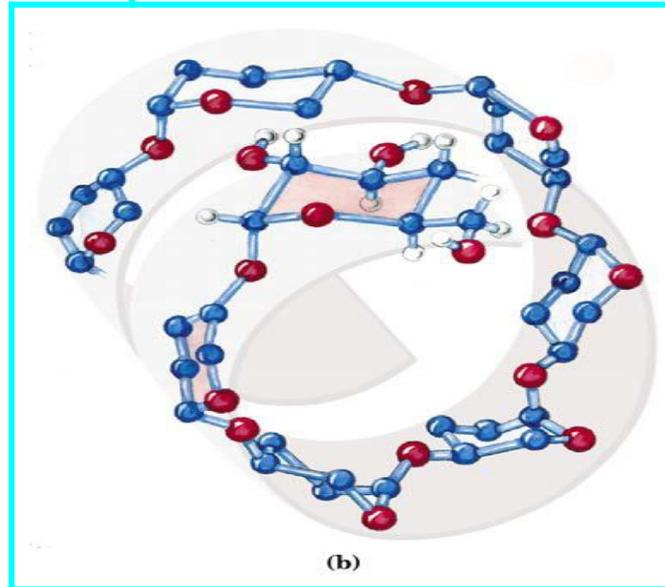
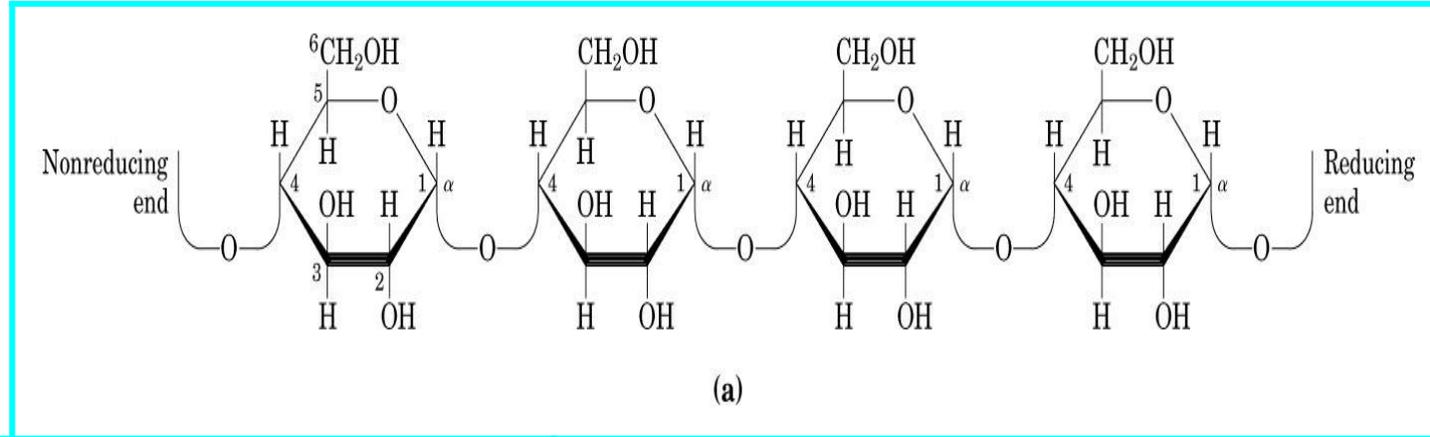
1) amilosio (20%)

2) amilopectina (80%).



L'AMIDO

L'**amilosio** è costituito da 50-300 residui di glucosio con legami del tipo **1-4 α**

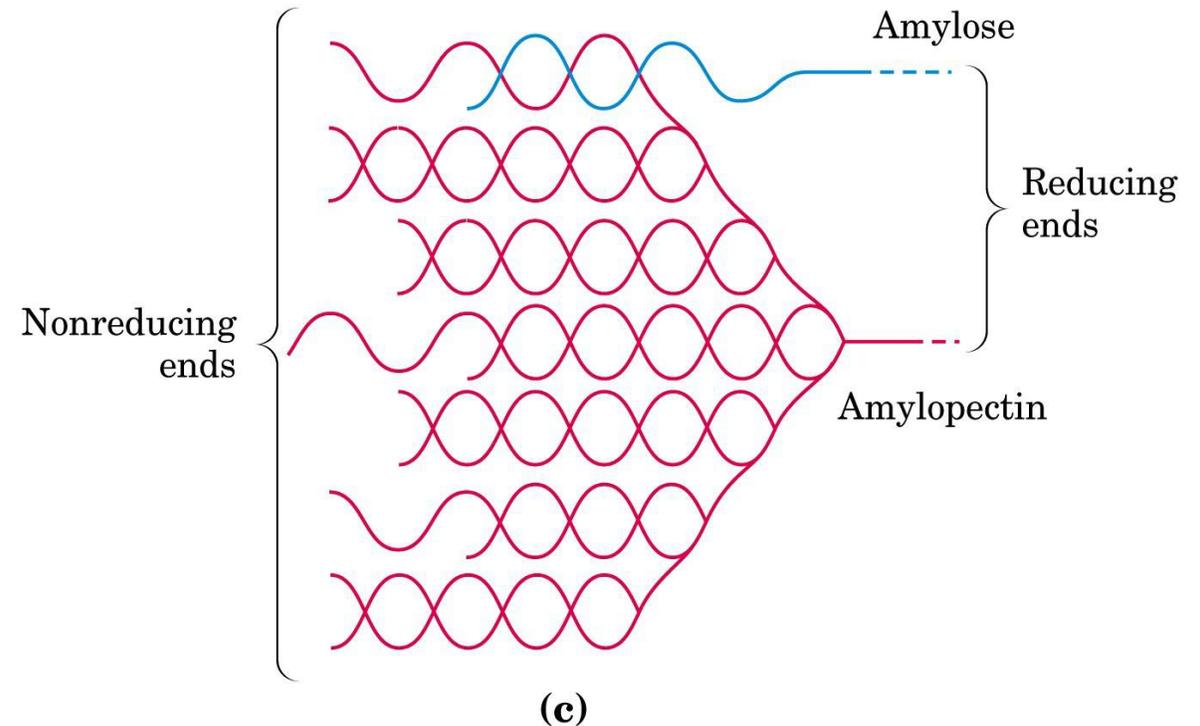
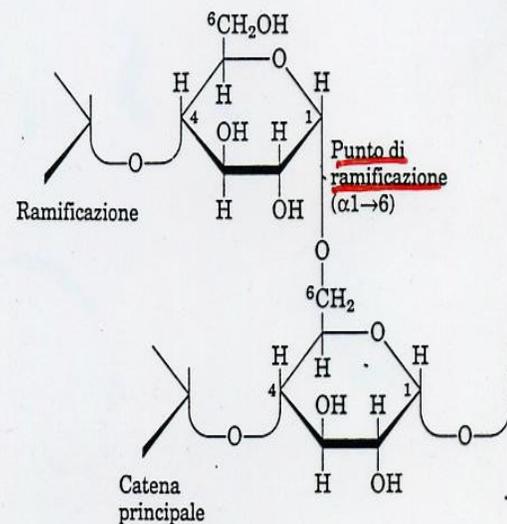
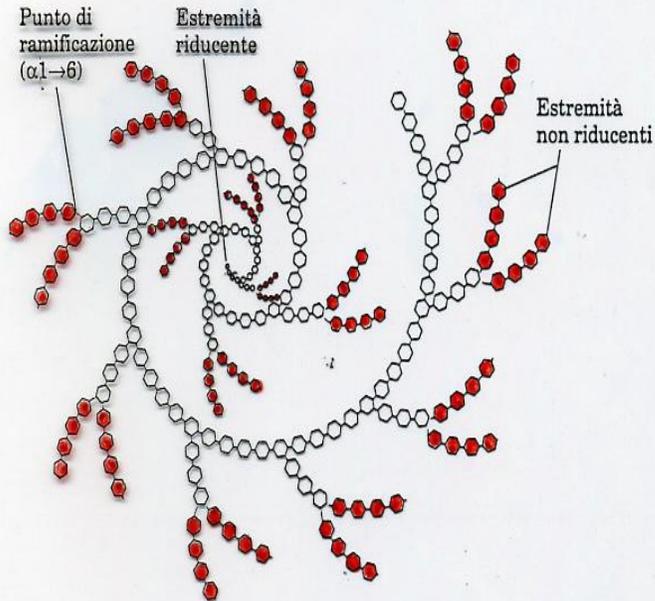


Il ripiegamento del **legame 1,4- α** genera un'elica con 6 unità per giro, in soluzione.

L'AMIDO

L'amilopectina è costituita da 300-500 residui di glucosio uniti da legami del tipo **1,4- α** e **1,6- α**

Presenta una ramificazione ogni 25-30 residui.



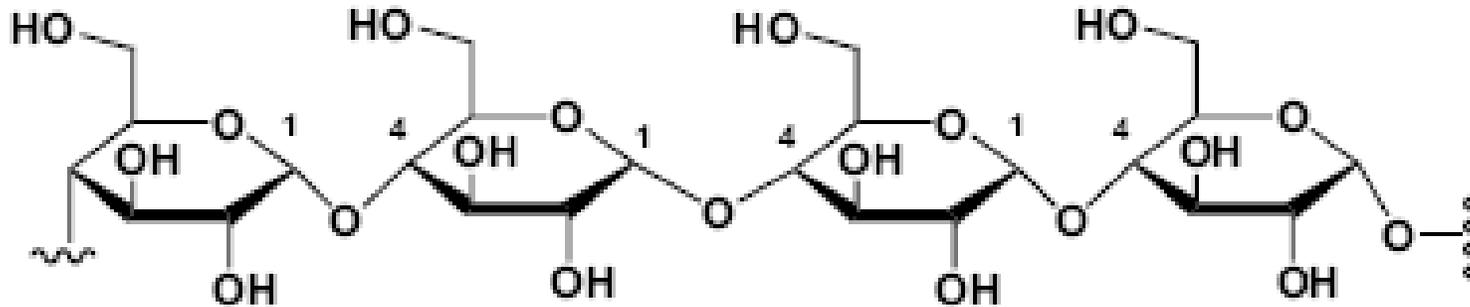
AMILOSIO-AMILOPECTINA-GLICOGENO

Questi tre polisaccaridi hanno molti punti in comune:

- ❖ Sono tutti polimeri del D-glucosio
- ❖ In tutti i casi la catena principale è formata da molecole di glucosio unite con **legami α 1,4-glicosidici** (come nel maltosio)
- ❖ Sono tutti e tre digeribili dall'uomo e quindi trasformabili in glucosio monomerico

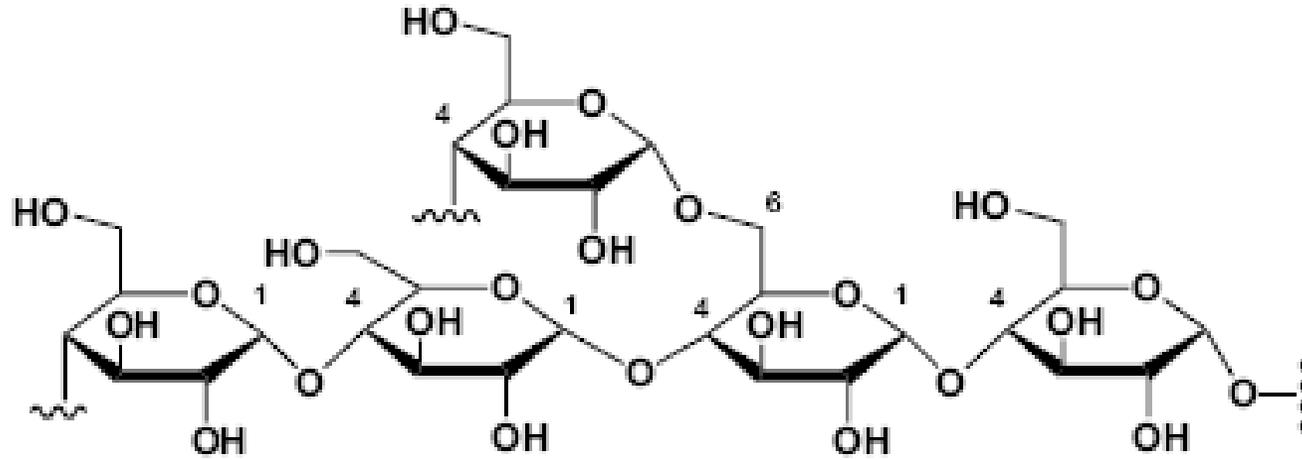
La differenza è la presenza di ramificazioni

L'**amilosio** è un polimero lineare, privo di ramificazioni:



Vi sono fino a 4000 unità di glucosio per ogni molecola di polimero

Nell'**amilopectina** sono invece presenti ramificazioni, ottenute tramite **legami α 1,6-glicosidici**:



Inoltre, l'amilopectina è un polimero più piccolo (meno unità monomeriche).

Il **glicogeno** è ancora più ramificato dell'amilopectina ed ha molecole molto grandi (fino a 100.000 unità di glucosio).

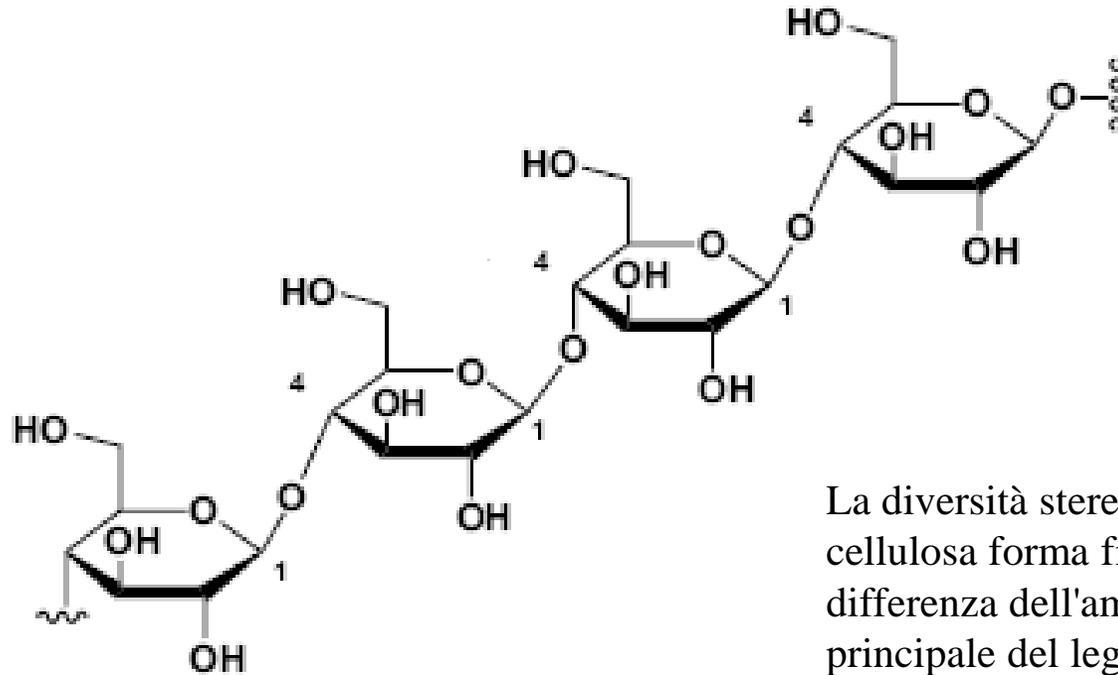
Amilosio (20-25%) e **amilopectina** (75-80%) sono i componenti dell'amido, il principale nutrimento per l'uomo (pane, pasta, riso, patate, polenta etc.).

L'amilosio è insolubile in acqua fredda, ma l'amilopectina è solubile. L'amido solubile è formato esclusivamente da amilopectina.

Il **glicogeno** è la nostra riserva di glucosio (ne abbiamo circa 350 g). E' contenuto per metà nel fegato (che lo idrolizza quando serve mandare glucosio nel sangue e lo sintetizza quando c'è abbondanza di glucosio) e per metà nei muscoli.

CELLULOSA

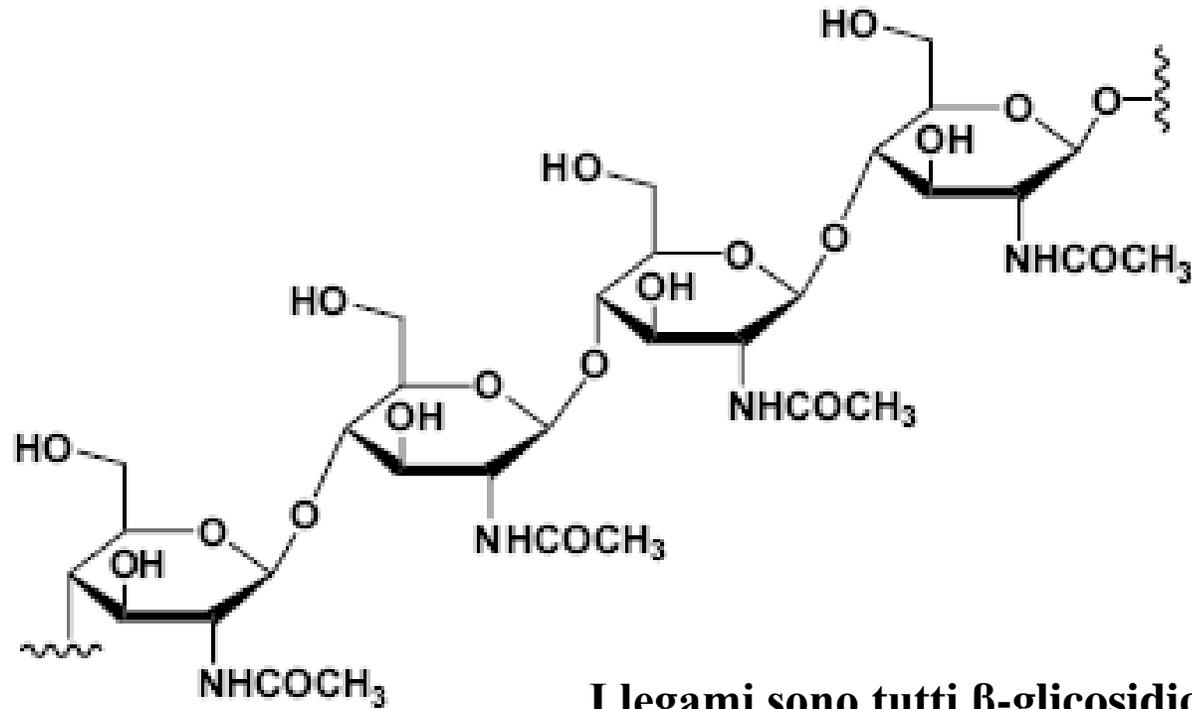
La cellulosa è simile all'amilosio (è lineare), ma i **legami glicosidici sono tutti β**



La diversità stereochimica è fondamentale: la cellulosa forma fibre molto resistenti (cotone) a differenza dell'amilosio. E' il componente principale del legno, della carta, delle foglie etc.

CHITINA

Assomiglia alla cellulosa, ma al posto del glucosio, c'è la **N-acetilglucosammina**. La chitina è ancora più rigida della cellulosa. La chitina è il polisaccaride strutturale del guscio dei crostacei (gamberi, aragoste etc.) e di molti insetti.



Il potere dolcificante

Gli zuccheri hanno un sapore dolce perché si legano ai recettori del «dolce» presenti sulla lingua.

ingrediente	potere dolcificante	origine	numero E
Acesulfame K	200	sintesi	E950
Aspartame	160-200	sintesi	E951
Ciclammati	30-140	sintesi	E954
Destrosio	0,5-0,6	naturale	-
Eritritolo	0,6-0,8	naturale	E968
Fruttosio	1,7-1,8	naturale	-
Glicerolo	0,7-0,8	naturale	-
HFCS 55% fruttosio	1	naturale	-
Isomalto	0,45	naturale	E953
Lactitolo	0,35	naturale	E966
Lattosio	0,15-0,2	naturale	-
Maltitolo	0,9	naturale	E965i
Maltosio	0,4-0,5	naturale	-
Mannitolo	0,6	naturale	E421
Miele	0,7-0,8	naturale	-
Neotame	7000-13000	sintesi	E961
Saccarina	300-500	sintesi	E954
Saccarosio	1	naturale	-
Sciroppo di glucosio 42DE	0,3	naturale	-
Sciroppo di maltitolo	0,8-0,9	naturale	E965ii
Sorbitolo	0,6	naturale	E420
Stevioside	300	naturale	E960
Sucralosio	400-800	naturale	E955
Tagatosio	0,9	naturale	-
Taumatina	1500-2500	naturale	E957
Xilitolo	1	naturale	E967
Zucchero invertito	1,1	naturale	-

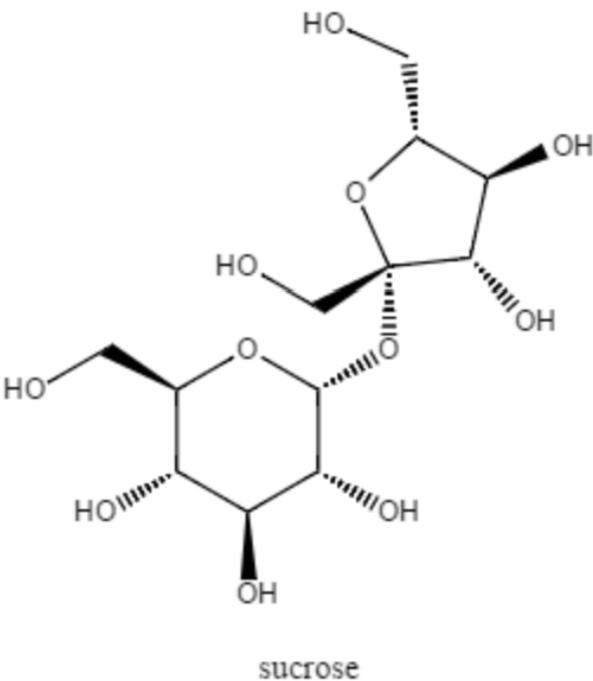
Table 4.1. Occurrence of aldoses

Name, structure	Occurrence
<i>Pentoses</i>	
D-Apiose (3-C-Hydroxy-methyl-D-glycero-tetrose)	Parsley, celery seed
L-Arabinose	Plant gums, hemicelluloses, pectins, glycosides
2-Deoxy-D-ribose	Deoxyribonucleic acid
D-Lyxose	Yeast-nucleic acid
2-O-Methyl-D-xylose	Hemicelluloses
D-Ribose	Ribonucleic acid
D-Xylose	Xylanes, hemicelluloses, plant gums, glycosides
<i>Hexoses</i>	
L-Fucose (6-Deoxy-L-galactose)	Human milk, seaweed (algae), plant gums and mucilage
D-Galactose	Widespread in oligo- and polysaccharides
D-Glucose	Widespread in plants and animals
D-Mannose	Widespread as polysaccharide building blocks
L-Rhamnose (6-Deoxy-L-mannose)	Plant gums and mucilage, glycosides

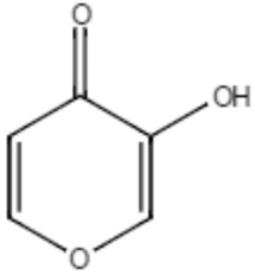
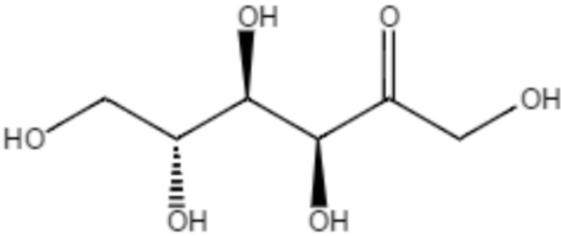
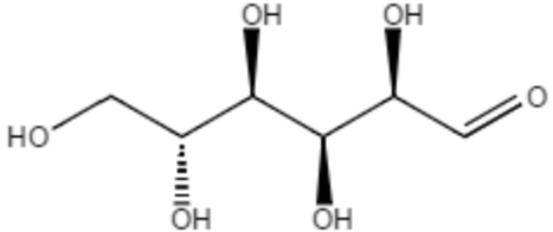
Table 4.2. Occurrence of ketoses

Name, structure	Occurrence
<i>Hexulose</i>	
D-Fructose	Present in plants and honey
D- Psicose	Found in residue of fermented molasses
<i>Heptulose</i>	
D-manno-2-Heptulose	Avocado fruit
<i>Octulose</i>	
D-glycero-D-manno-2-Octulose	Avocado fruit
<i>Nonulose</i>	
D-erythro-L-gluco-2-Nonulose	Avocado fruit

Esempio di caramellizzazione dello zucchero da tavola (saccarosio) che si trasforma in una sostanza aromatica di nocciola (furano e maltolo)

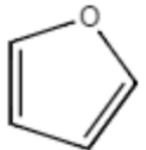


Heat



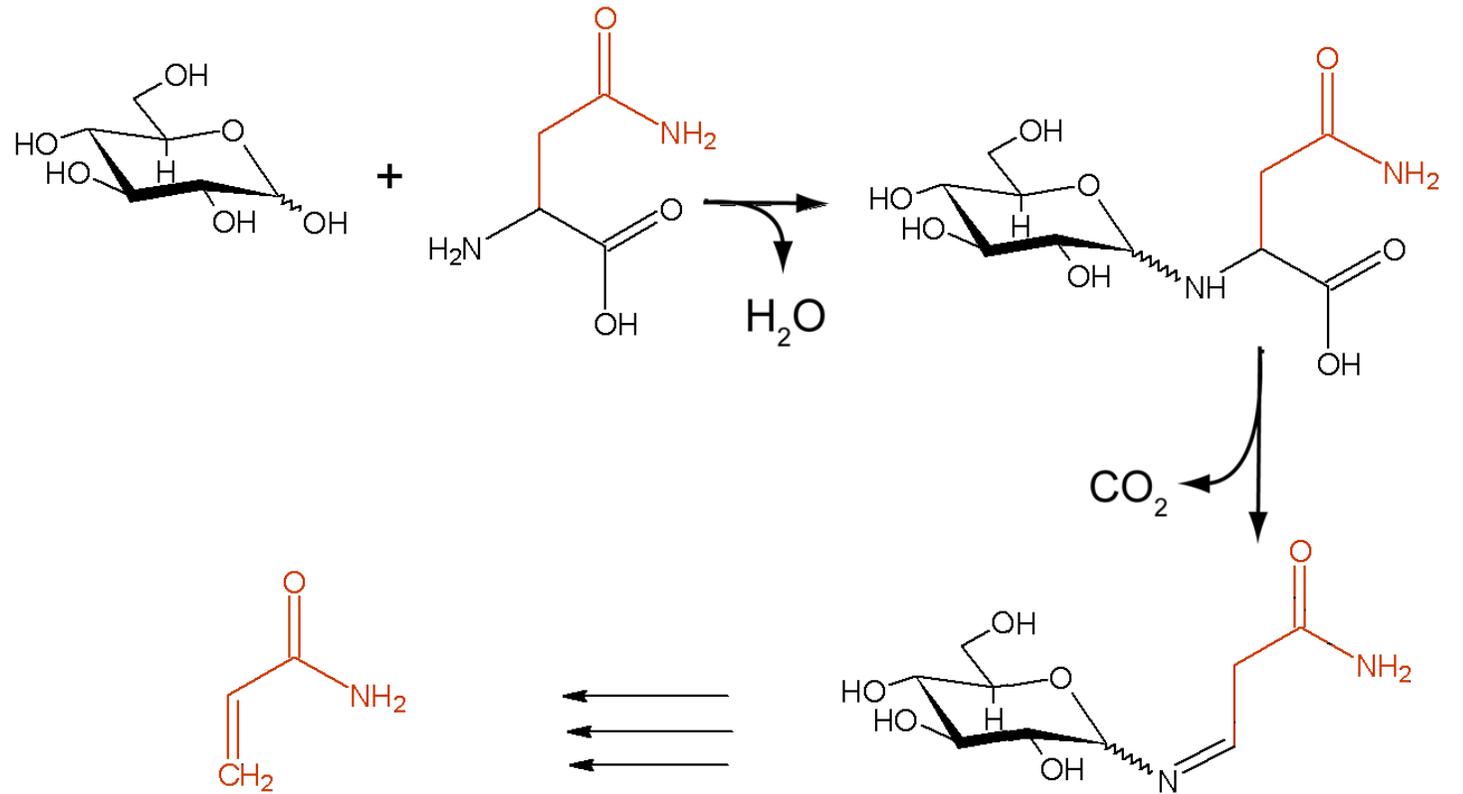
Maltol (Caramel Taste)

+



Furan (nutty flavor)

Panoramica del meccanismo della reazione di Maillard. La base di schiff perde una molecola di CO_2 e si aggiunge all'acqua. Notare l'interazione tra il gruppo amminico dell'amminoacido (asparagina) e il carbonio carbonilico dello zucchero (glucosio). Il prodotto finale è l'acrilammide.



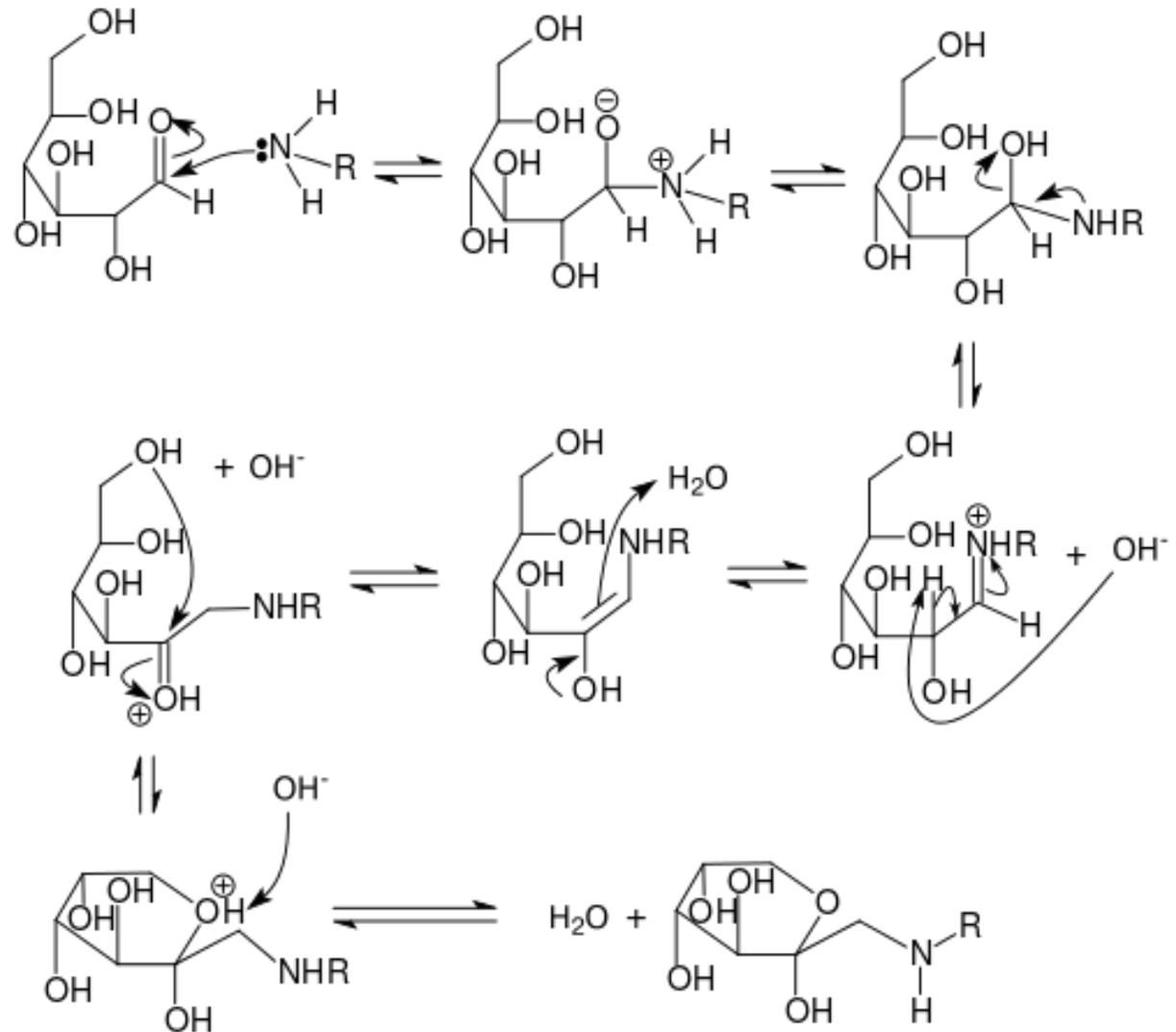
Gli zuccheri riducenti reagiscono con gli amminoacidi nella reazione di Maillard, una serie di reazioni che si verificano durante la cottura di cibi ad alte temperature e che è importante per determinare il sapore del cibo.

Meccanismo chimico della reazione di Maillard:

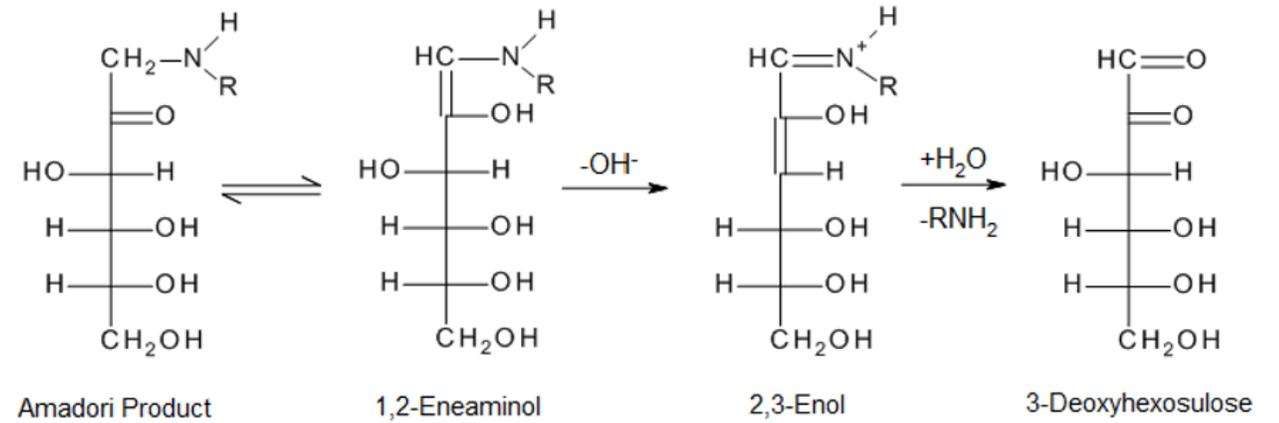
1. Il gruppo carbonile dello zucchero reagisce con il gruppo amminico dell'amminoacido, producendo glicosilammina N-sostituita e acqua
2. La glicosilammina instabile subisce un riarrangiamento di Amadori, formando chetosammine

Sono noti diversi modi in cui le chetosammine reagiscono ulteriormente:

1. Produce due molecole d'acqua e riduttori
2. Si possono formare diacetile, piruvaldeide e altri prodotti di fissione idrolitica a catena corta.
3. Produce polimeri azotati marroni e melanoidine



I prodotti Amadori a catena aperta subiscono ulteriore disidratazione e deaminazione per produrre dicarbonili. Questo è un intermedio cruciale.



I dicarbonili reagiscono con le ammine per produrre aldeidi di Strecker attraverso la degradazione di Strecker.

L'acrilammide, un possibile cancerogeno per l'uomo, può essere generato come sottoprodotto della reazione di Maillard tra zuccheri riducenti e amminoacidi, in particolare l'asparagina, entrambi presenti nella maggior parte dei prodotti alimentari.

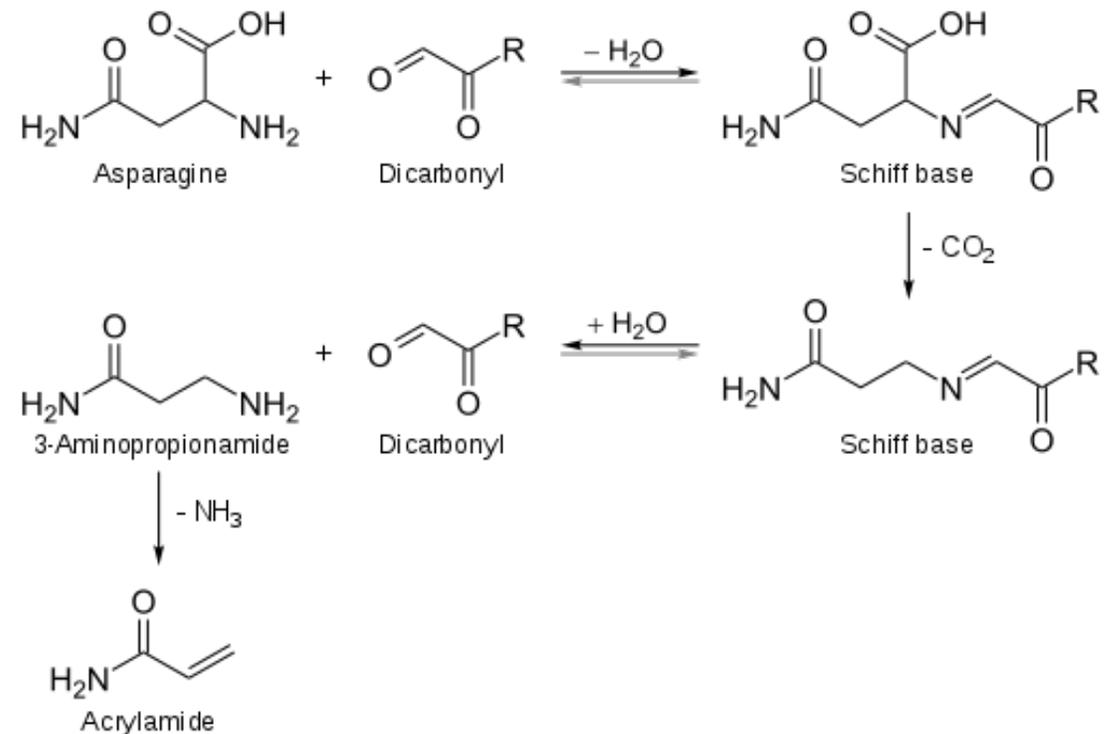


Table 4.18. Structure and occurrence of oligosaccharides

Name	Structure	Occurrence
<i>Disaccharides</i>		
Cellobiose	O-β-D-Glcp-(1 → 4)-D-Glcp	Building block of cellulose
Gentiobiose	O-β-D-Glcp-(1 → 6)-D-Glcp	Glycosides (amygdalin)
Isomaltose	O-α-D-Glcp-(1 → 6)-D-Glcp	Found in mother liquor during glucose production from starch
Lactose	O-β-D-Galp-(1 → 4)-D-Glcp	Milk
Lactulose	O-β-D-Galp-(1 → 4)-D-Fruf	Conversion product of lactose
Maltose	O-α-D-Glcp-(1 → 4)-D-Glcp	Building block of starch, sugar beet, honey
Maltulose	O-α-D-Glcp-(1 → 4)-D-Fruf	Conversion product of maltose, honey, beer
Melibiose	O-α-D-Galp-(1 → 6)-D-Glcp	Cacao beans
Neohesperidose	O-α-L-Rhap-(1 → 2)-D-Glcp	Glycosides (naringin, neohesperidin)
Neotrehalose	O-α-D-Glcp-(1 → 1)-β-D-Glcp	Koji extract
Nigerose	O-α-D-Glcp-(1 → 3)-D-Glcp	Honey, beer
Palatinose	O-α-D-Glcp-(1 → 6)-D-Fruf	Microbial product of saccharose
Rutinose	O-α-L-Rhap-(1 → 6)-D-Glcp	Glycosides (hesperidin)
Saccharose	O-β-D-Fruf-(2 → 1)-α-D-Glcp	Sugar beet, sugar cane, spread widely in plants
Sophorose	O-β-D-Glcp-(1 → 2)-D-Glcp	Legumes
Trehalose	O-α-D-Glcp-(1 → 1)-α-D-Glcp	Ergot (<i>Claviceps purpurea</i>), young mushrooms
<i>Trisaccharides</i>		
Fucosidolactose	O-α-D-Fucp-(1 → 2)-O-β-α-Galp-(1 → 4)-D-Galp	Human milk
Gentianose	O-β-D-Glcp-(1 → 6)-O-α-D-Glcp-(1 → 2)-β-D-Fruf	Gentian rhizome
Isokestose (1-Kestose)	O-α-D-Glcp-(1 → 2)-O-β-D-Fruf-(1 → 2)-β-D-Fruf	Product of saccharase action on saccharose as a substrate
Kestose (6-Kestose)	O-α-D-Glcp-(1 → 2)-O-β-D-Fruf-(6 → 2)-β-D-Fruf	Saccharose subjected to yeast saccharase activity, honey
Maltotriose	O-α-D-Glcp-(1 → 4)-O-α-D-Glcp-(1 → 4)-D-Glcp	Degradation product of starch, starch syrup
Manninotriose	O-α-D-Galp-(1 → 6)-O-α-D-Galp-(1 → 6)-D-Glcp	Manna
Melezitose	O-α-D-Glcp-(1 → 3)-O-β-D-Fruf-(2 → 1)-α-D-Glcp	Manna, nectar
Neokestose	O-β-D-Fruf-(2 → 6)-O-α-D-Glcp-(1 → 2)-β-D-Fruf	Product of saccharase action on saccharose as a substrate
Panose	O-α-D-Glcp-(1 → 6)-O-α-D-Glcp-(1 → 4)-D-Glcp	Degradation product of amylopectin, honey
Raffinose	O-α-D-Galp-(1 → 6)-O-α-D-Glcp-(1 → 2)-β-D-Fruf	Sugar beet, sugar cane, widely distributed in plants
Umbelliferose	O-α-D-Galp-(1 → 2)-O-α-D-Glcp-(1 → 2)-β-D-Fruf	Umbelliferae roots
<i>Tetrasaccharides</i>		
Maltotetraose	O-α-D-Glcp-(1 → 4)-O-α-D-Glcp-(1 → 4)- O-α-D-Glcp-(1 → 4)-D-Glcp	Starch syrup
Stachyose	O-α-D-Galp-(1 → 6)-O-α-D-Galp-(1 → 6)- O-α-D-Glcp-(1 → 2)-β-D-Fruf	Widespread in plants (artichoke, soybean)
<i>Higher oligosaccharides</i>		
Maltopentaose	[O-α-D-Glcp-(1 → 4)] ₄ -D-Glcp	Starch syrup
α-Schardinger-Dextrin, Cyclohexaglucan (α, 1 → 4)		Growth of
β-Schardinger-Dextrin, Cycloheptaglucan (α, 1 → 4)		<i>Bacillus macerans</i>
γ-Schardinger-Dextrin, Cyclooctaglucan (α, 1 → 4)		on starch syrup

Table 4.19. Examples of uses of polysaccharides in foods

Area of application/food	Suitable polysaccharides
Stabilization of emulsions/suspensions in condensed milk and chocolate milk	Carrageenan, algin, pectin, carboxymethylcellulose
Stabilization of emulsions in coffee whiteners, low-fat margarines	Carrageenan
Stabilization of ice cream against ice crystal formation, melting, phase separation; improvement of consistency (smoothness)	Algin, carrageenan, agar, gum arabic, gum tragacanth, xanthan gum, guaran gum, locust bean flour, modified starches, carboxymethylcellulose, methylcellulose
Water binding, improvement of consistency, yield increase of soft cheese, cream cheese, cheese preparations	Carrageenan, agar, gum tragacanth, karaya gum, guaran gum, locust bean flour, algin, carboxymethylcellulose
Thickening and gelation of milk in puddings made with and without heating, creams; improvement of consistency	Pectin, algin, carrageenan, guaran gum, locust bean flour, carboxymethylcellulose, modified starches
Water binding, stabilization of emulsions in meat products (corned beef, sausage)	Agar, karaya gum, guaran gum, locust bean flour
Jellies for meat, fish, and vegetable products	Algin, carrageenan, agar
Stabilization and thickening, prevention of syneresis, freeze-thaw stability of soups, sauces, salad dressing, mayonnaise, ketchup; obtaining “body” in low-fat and low-starch products	Gum tragacanth, algin, karaya gum, xanthan gum, guaran gum, locust bean flour, carboxymethylcellulose, propylene glycol alginate, modified starches
Stabilization of protein foam in beer, whipped cream, meringues, chocolate marshmallows	Algin, carrageenan, agar, gum arabic, karaya gum, xanthan gum
Prevention of starch retrogradation in bread and cakes, water binding in dough	Agar, guaran gum, locust bean flour, carrageenan, xanthan gum
Thickening and gelation of fruit pulp (confiture, jams, jellies, fruit pulp for ice cream and yoghurt)	Pectin, algin
Gelation of jelly candies, jelly beans, glaze, icing, water-dessert jellies	Pectin, algin, carrageenan, agar, gum arabic, modified starches
Sediment stabilization in fruit juices, obtaining “body” in beverage powders	Algin, pectin, propylene glycol alginate, gum arabic, xanthan gum, guaran gum, methylcellulose
Stabilization of powdery aroma emulsions, encapsulation of aroma substances	Gum arabic, gum ghatti, xanthan gum