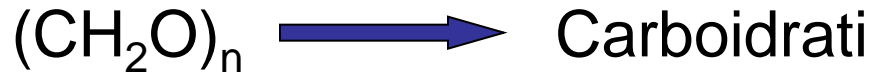


Zuccheri

Formula empirica generale



La presenza di zuccheri è associata al sapore dolce
Sono largamente presenti in alimenti.

Contenuto totale di zuccheri in vari cibi e bevande

<i>Alimento</i>	<i>Zuccheri totali (% in peso)</i>	<i>Alimento</i>	<i>Zuccheri totali (% in peso)</i>
Pane bianco	2,6	Cavolo crudo	4,0
Fiocchi di mais	8,2	Cipolla cruda	5,6
Biscotti secchi	13,6	Mele	11,8
Torta alla frutta	48,8	Banane	20,9
Latte vaccino intero	4,8	Uva	15,4
Latte umano	7,2	Arance	8,5
Formaggio duro	0,1	Uvetta	69,3
Formaggio fuso	0,9	Arachidi	6,2
Yogurt bianco	7,8	Miele	76,4
Yogurt alla frutta	15,7	Confettura	69,0
Gelato (creme)	22,1	Cioccolata fondente	59,5
Sorbetto al limone	34,2	Cola	10,5
Patate novelle	1,3	Birra (amara)	2,3
Fagioli in scatola	5,9	Vino rosso	0,3
Piselli surgelati	2,7	Vino bianco amabile	3,4
Torta al formaggio	22,2	Porto	12,0

Classificazione carboidrati:

Monosaccaridi \longrightarrow spesso indicati come zuccheri

Oligosaccaridi

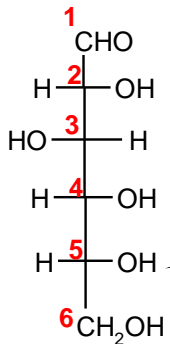
Polisaccaridi

I monosaccaridi

I monosaccaridi di origine naturale appartengono alla serie stereogenica D

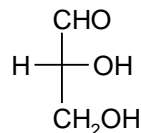
Numero di atomi di carbonio	Tipo di gruppo carbonilico	
	Aldeide	Chetone
3	Triosi	Triulosi
4	Tetrosi	Tetrolusi
5	Pentosi	Pentulosi
6	Esosi	Esulosi
7	Eptosi	Eptulosi
8	Ottosi	Ottulosi
9	Nonosi	Nonulosi

Proiezione di Fischer

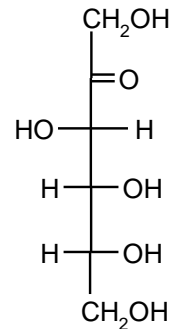


D-Glucosio

Gruppo ossidrilico che determina la serie sterica



D-Gliceraldeide

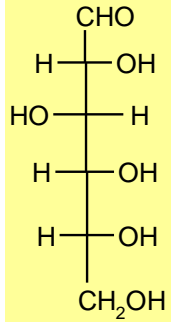


D-Fruttosio

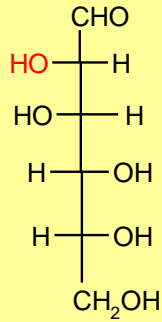
I monosaccaridi più comuni

Aldoesosi

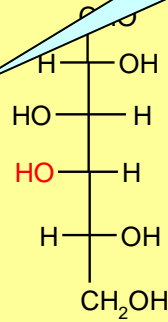
Epimeri del glucosio al C-2 e C-4



D-Glucosio

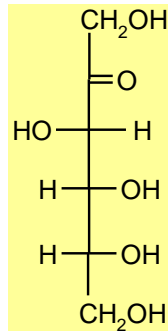


D-Mannosio



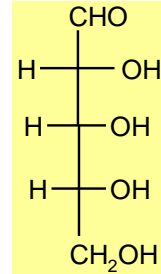
D-Galattosio

Chetoesosi

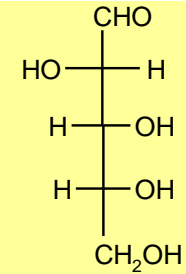


D-Fruttosio

Aldopentosi



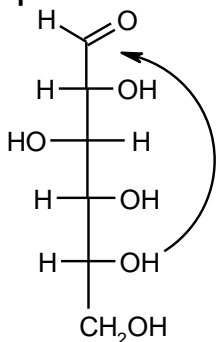
D-Ribosio



D-Arabinosio

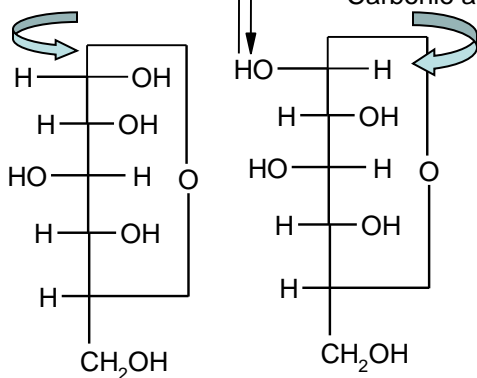
Formazione di anelli piranosici e furanosici

Le forme aperte sono in equilibrio con strutture cicliche emiacetaliche



D-Glucosio

Carbonio anomero (0.02%)



anomero: α - (36%) β - (64%)

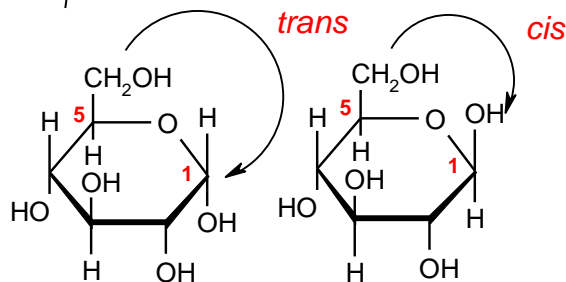
D-Glucopiranosio (aldoso)

Proiezione di Fischer

I gruppi che sono situati sulla destra nella proiezione di Fischer puntano verso il basso nella proiezione di Haworth

Il ciclo a sei termini è disegnato in forma planare ed in prospettiva. L'ossigeno endociclico è disegnato nell'angolo in alto a destra, il carbonio anomero (C-1) sulla destra ed il gruppo alcolico primario in alto a sinistra del ciclo.

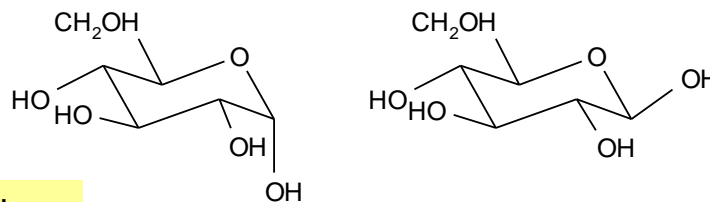
Proiezione di Haworth



α -D-Glucopiranosio β -D-Glucopiranosio

Riassumendo: L'OH in posizione α è sulla destra nella formula prospettica di Fischer, in basso in quella di Haworth ed in assiale nella conformazione a sedia

Le conformazioni a sedia

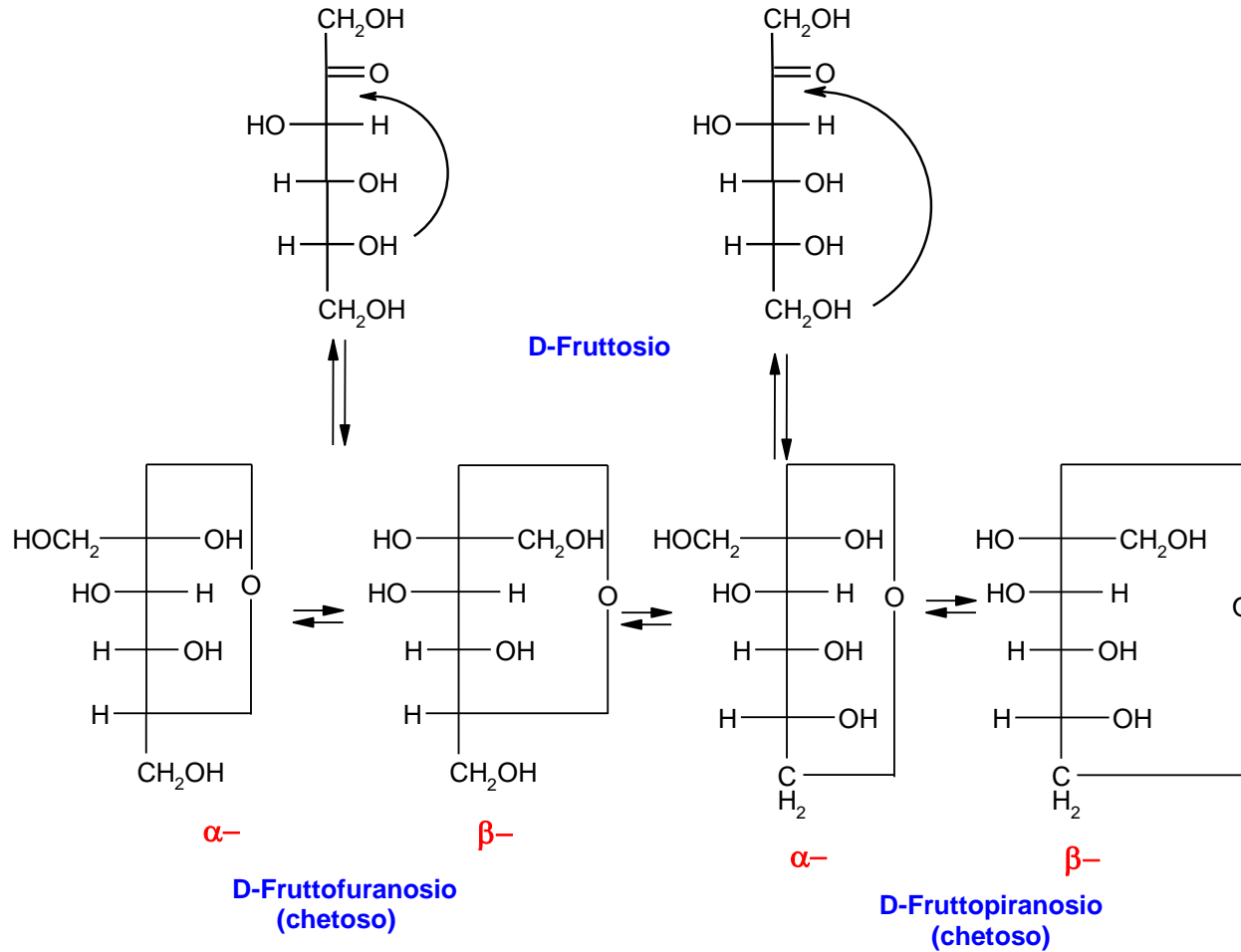


α -D-Glucosio

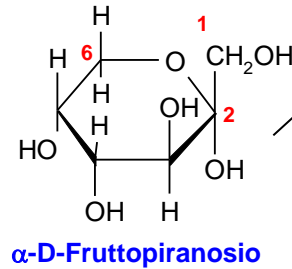
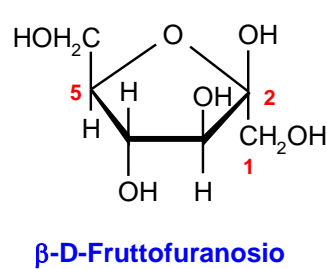
β -D-Glucosio

Utili in particolare per rappresentare i piranosio

Formazione di anelli piranosici e furanosici



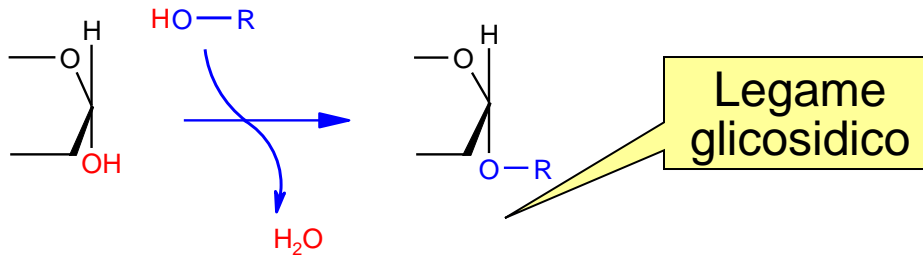
Il carbonio anomero è il C-2 e non il C-1 come negli aldosi.



La forma piranosica predomina nei monosaccaridi, mentre nei disaccaridi è predominante la forma furanosica.

I glicosidi

Presentano una funzione acetalica derivante dalla reazione della funzione emiacetale al C-1 con il gruppo OH di un'altra molecola

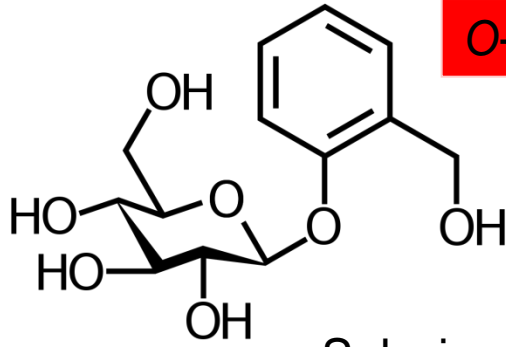


La formazione del legame glicosidico blocca la configurazione (alfa o beta) del carbonio anomero C-1 perché non è più possibile l'equilibrio con la forma aperta. Pertanto **i glicosidi non sono zuccheri riducenti**

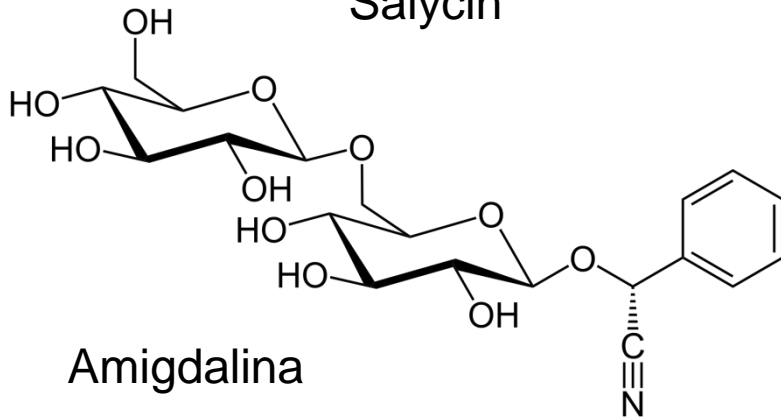
Il legame glicosidico è facilmente idrolizzabile in ambiente acido o in presenza di appropriati enzimi idrolitici

Glicosidi

O-glicosidi

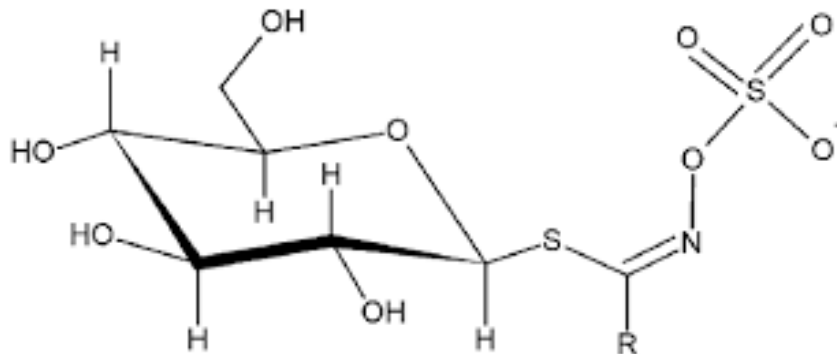


Salicin

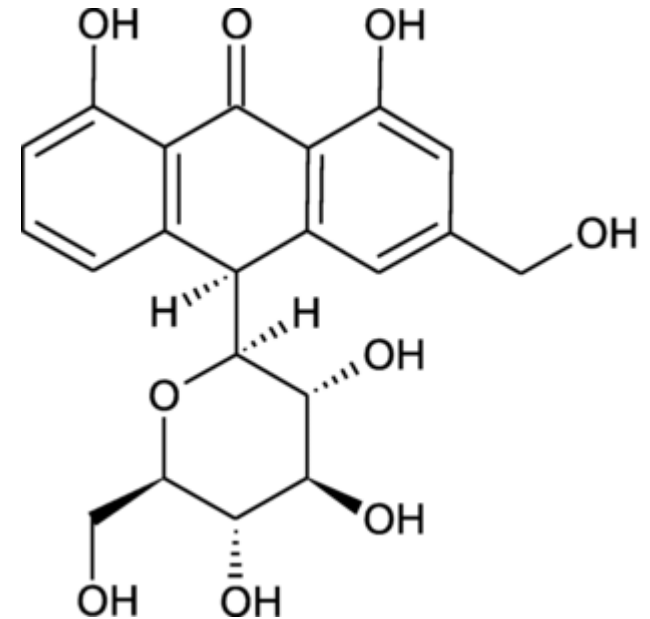


Amigdalina

Un glicoside è un composto in cui uno zucchero è legato attraverso il carbonio anomero ad un altro gruppo attraverso un legame glicosidico. I glicosidi possono essere legati attraverso un ossigeno O- (un *O-glicoside*), un azoto N- (una glicosammina), uno zolfo S- (un tioglicoside), o un C- (un *C-glicoside*)



S-glicoside : glucosinolati

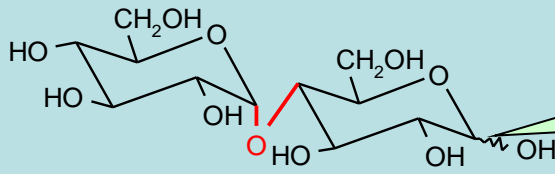


C-glicoside : Aloin A

Oligosaccaridi

Sono costituiti da monosaccaridi legati attraverso **legame glicosidico** tra il gruppo riducente di un monosaccaride ed un ossidrile di un'altra unità monosaccaridica.

Il glucosio può formare diversi disaccaridi per es:



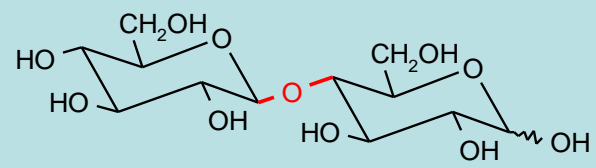
Zucchero riducente

La configurazione di questo carbonio non è specificata

Maltosio

Legame α -1,4-glicosidico

Disaccaride ottenuto dall'idrolisi dell'amido



Disaccaride ottenuto dall'idrolisi della cellulosa

Cellobiosio

Legame β -1,4-glicosidico



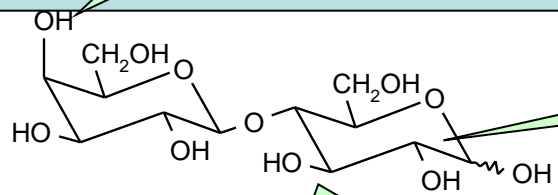
Saccharum officinarum



Beta vulgaris

Galattosio

Glucosio



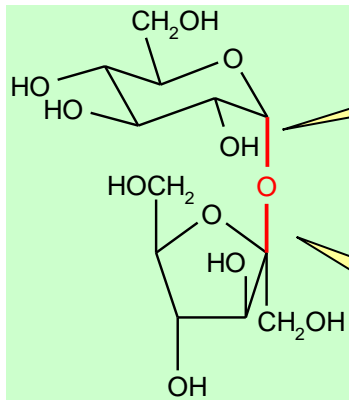
Lattosio

Legame β -1,4-glicosidico

4.5% nel latte vaccino;
6.5% nel latte umano

Intolleranza al lattosio: La perdita temporanea o permanente della lattasi intestinale, l'enzima capace di idrolizzare il legame glicosidico del lattosio, porta a gravi problemi digestivi poiché solo i monosaccaridi possono passare nel circolo sanguigno e il lattosio passa nell'intestino non digerito

Il saccarosio



Legame α al glucosio

Il comune zucchero da tavola estratto dalla barbabietola o dalla canna, presente anche in molti altri vegetali

Legame β al fruttosio

Saccarosio

Zucchero non riducente

α -D- glucopiranosil-(1 \rightarrow 2)- β -D fruttofuranoside

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.

Infatti i valori di rotazione specifica per saccarosio, glucosio e fruttosio sono uguali a $+66.5^\circ$, $+52.7^\circ$ e -92.4° per cui si osserva il passaggio da una soluzione di saccarosio con proprietà destrorotatorie ad una di zucchero invertito con proprietà levorotatorie, con una rotazione specifica data dalla somma algebrica dei contributi dei due monomeri e cioè pari a -39.7° .

Usi nell'industria dolciaria

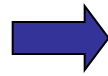
Solubilizzando saccarosio in sciroppo invertito e concentrando la miscela a caldo, si ottiene una struttura vetrosa malleabile che solidifica a temperature più basse.

Questo prodotto che non cristallizza è utilizzato in pasticceria e nelle formulazioni per torte. Nella produzione di caramelle si mescolano aromi e colore e mentre la massa si raffredda viene impastata a macchina e forgiata nella forma finale.

Le reazioni degli zuccheri

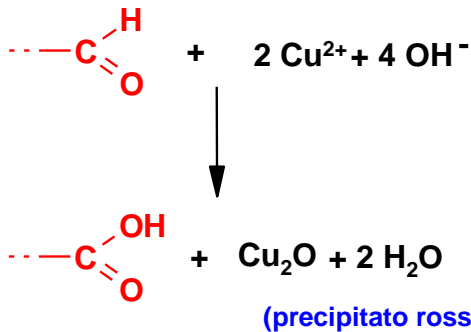
Ossidazioni

Il gruppo carbonilico (aldeide o chetone) può essere facilmente ossidato



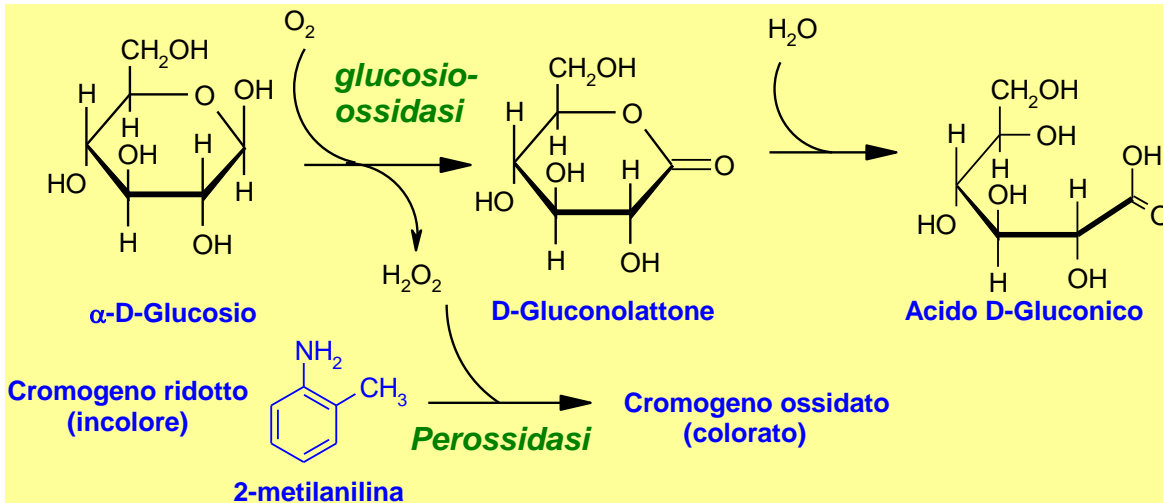
Zuccheri riducenti

Molti saggi di rivelazione degli zuccheri sono basati su questa reazione



Reattivi di Fehling e Benedict

Determinazione quantitativa del glucosio per via enzimatica

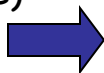


Utilizzata nel dosaggio del glucosio ematico nei pazienti diabetici

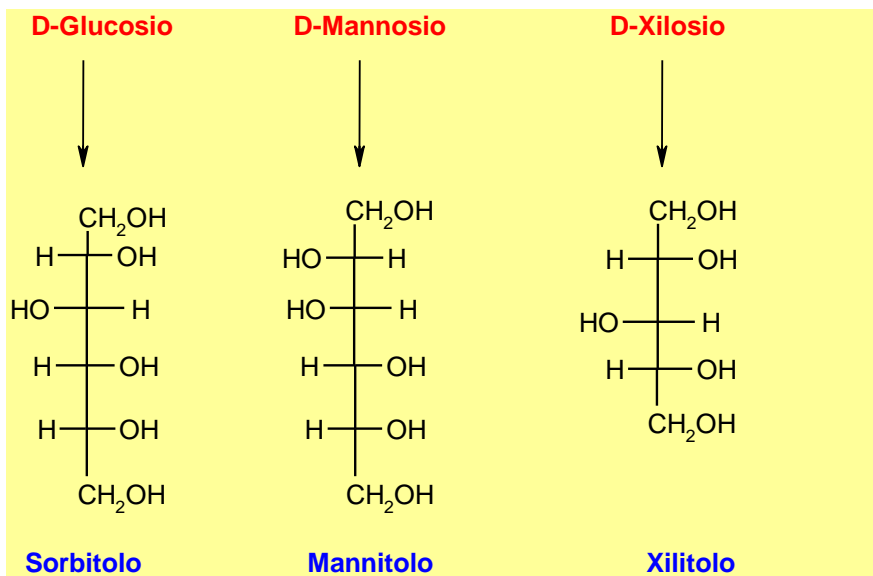
Numerose applicazioni in campo alimentare. Per es per eliminare tracce di glucosio da uova impiegate in pasticceria e limitare la reazione di Maillard.

Riduzioni

Il gruppo carbonilico (aldeide o chetone) può essere facilmente ridotto



Alditoli



Il sorbitolo è presente in piccole quantità in molti frutti



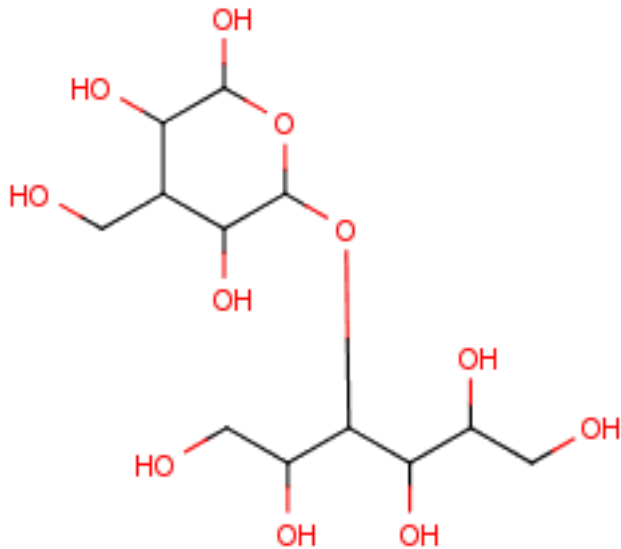
Gli alditoli vengono sintetizzati industrialmente per **idrogenazione catalitica degli aldosi**

Vengono impiegati come alternativa agli zuccheri **in alimenti dietetici o per diabetici**.

Infatti non sono assimilati a livello intestinale e non raggiungono la circolazione sanguigna.



Polioli da disaccaridi



Maltitolo

Prodotto dall'amido di mais per idrogenazione catalitica

Nel cioccolato, chewing gum, caramelle, prodotti da forno, prodotti cosmetici e farmaceutici



DOLCIFICATO
CON
MALTITOLO

TAVOLETTA LATTE SENZA ZUCCHERO



Riduce la formazione della placca dentale ed il rischio di carie

Potere calorico 60%, indice glicemico pari al 53% rispetto al saccarosio.

Più adatto al consumo dei diabetici rispetto ad altri dolcificanti ipocalorici perché ha un metabolismo insulino-dipendente

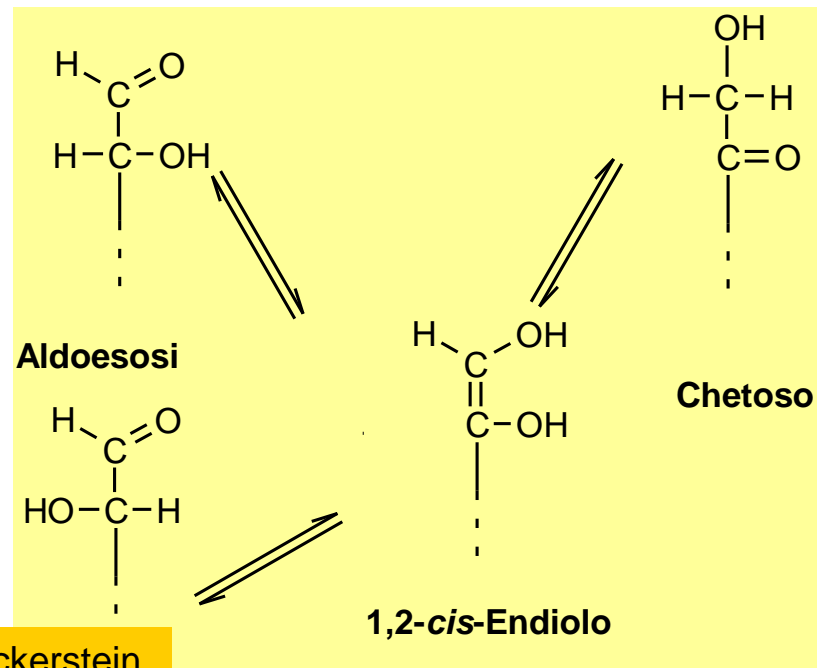
Processi di imbrunimento non enzimatico

Processi termici

A temperature superiori ai 100°C avvengono delle trasformazioni, note come reazioni di caramellizzazione che portano ad una ampia gamma di aromi e pigmenti bruni comunemente associati al caramello

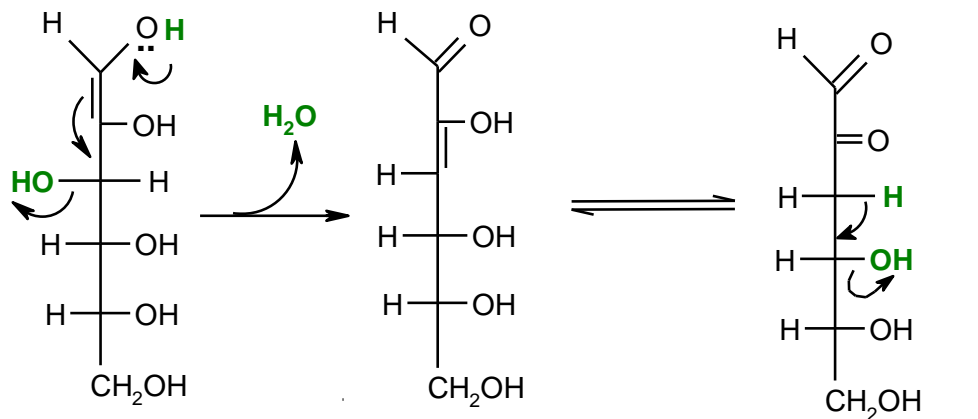


I Stadio.
Isomerizzazione
reversibile con
formazione di un endiolo

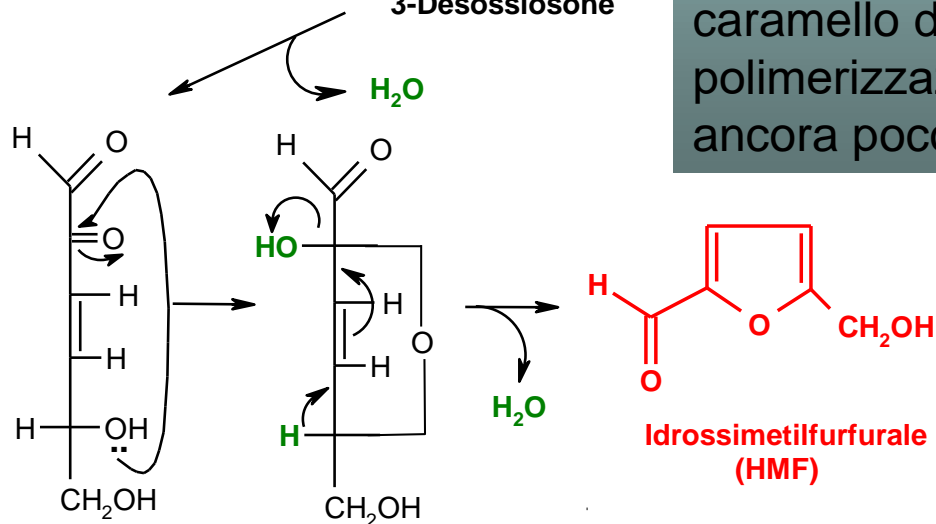


Trasformazione di Lobry de Bruyn-Alberda van Eckerstein

II Stadio. Disidratazione dell'endiolo con formazione di un derivato furanico.



3-Desossiosone



3,4-Didesossiosone

Oltre all'HMF questi processi danno luogo ad altri intermedi altamente reattivi (per es composti alfa-dicarbonilici).

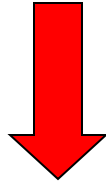
L'HMF è presente in prodotti ad elevato contenuto zuccherino. *E' anche marker di prodotti adulterati come miele addizionato di zucchero invertito.*

La colorazione bruna tipica del caramello deriva da reazioni di polimerizzazione dell'HMF in parte ancora poco note.

Idrossimetilfurfurale (HMF)

Reazione di Maillard

In presenza di composti amminici l'imbrunimento degli zuccheri avviene più rapidamente, in particolare in condizioni neutre o debolmente alcaline, a causa di una serie di processi noti come reazione di Maillard



La reazione è favorita a basse concentrazioni di acqua che permettono alte concentrazioni dei reagenti

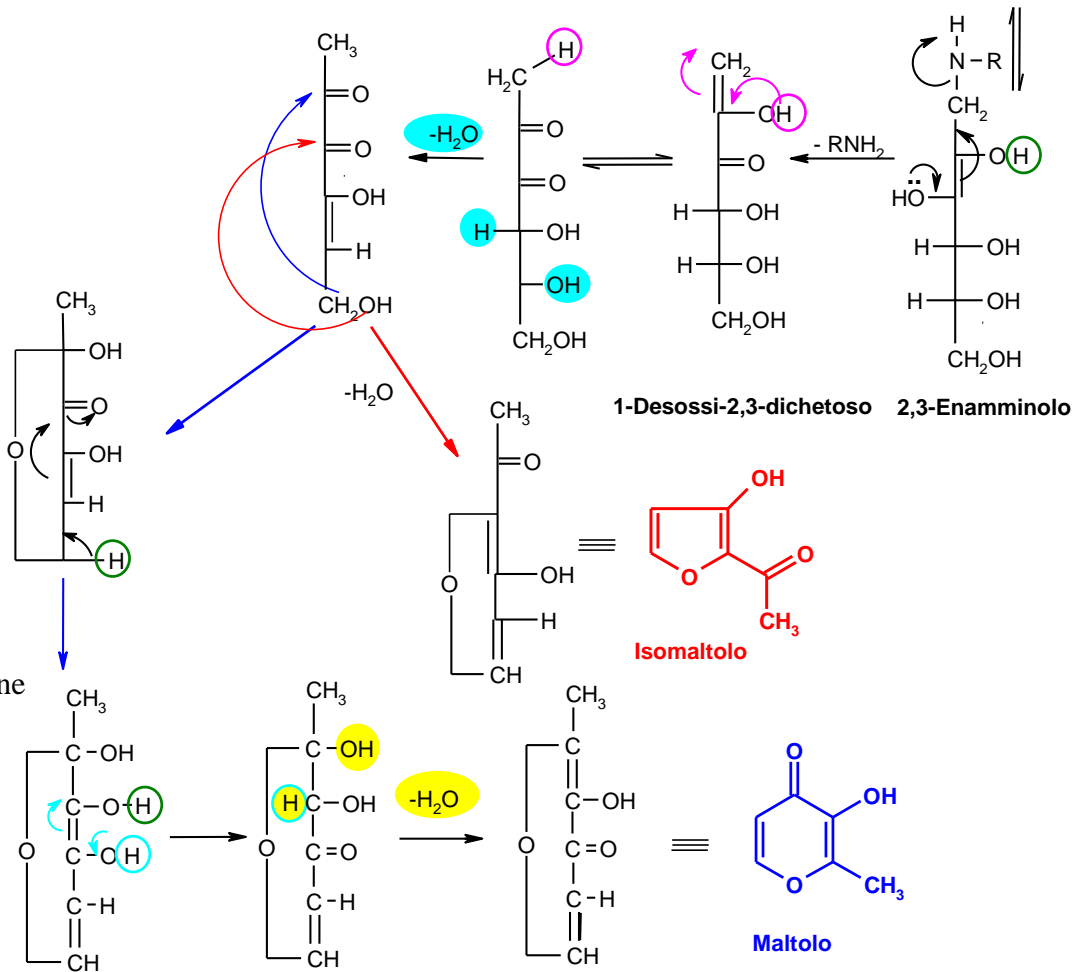
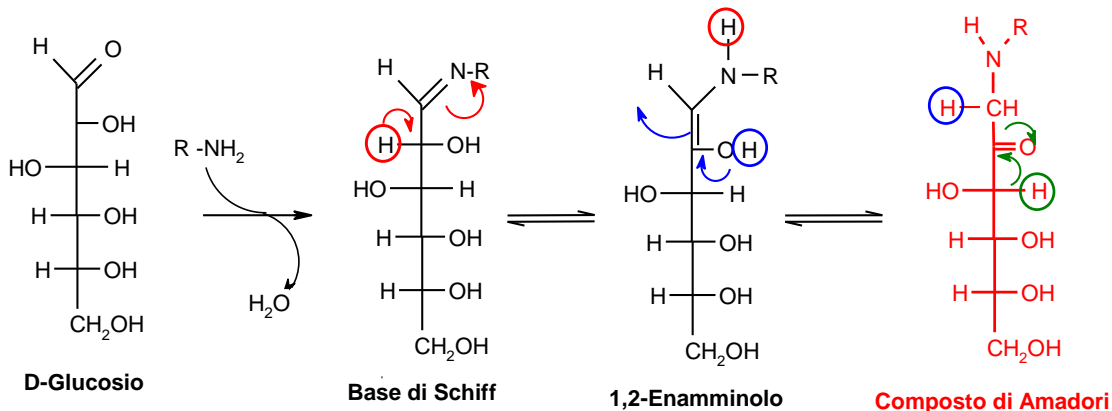
La reazione di Maillard è responsabile dell'incurimento della crosta del pane..



... ma anche di alimenti ad elevato contenuto proteico come latte ed uova . Lisina e istidina sono i residui amminoacidici maggiormente coinvolti in tali reazioni

Reazione di Maillard

Il primo stadio prevede la formazione dei "composti di Amadori" (1-ammino-1-desossi-2-chetosi N sostituiti) che possono dar luogo a composti ciclici

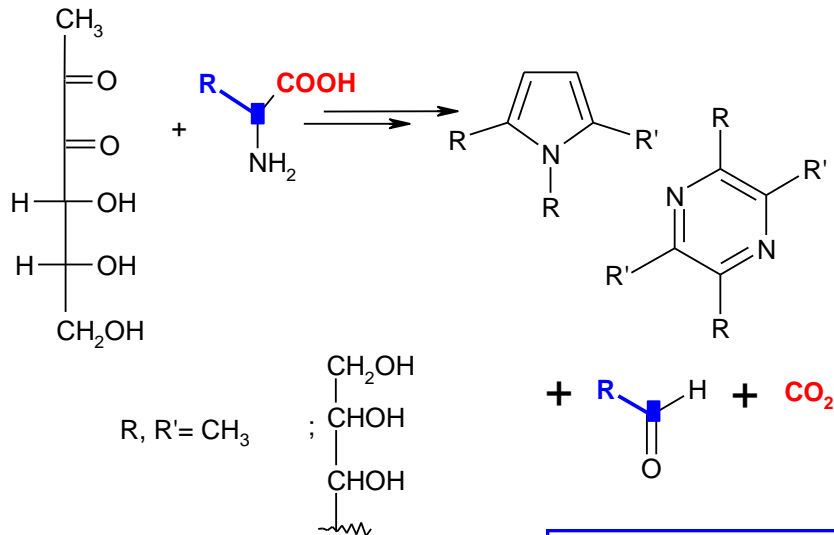


○ Le ellissi vuote e frecce colorate indicano processi di tautomerizzazione

● Le ellissi piene la perdita di acqua

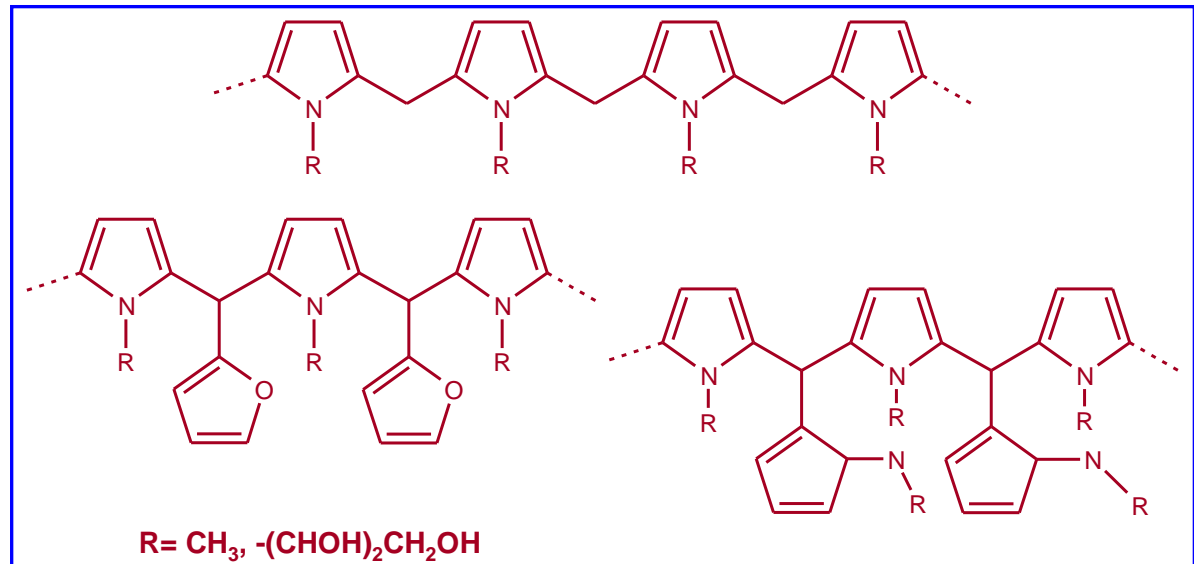
Reazione di Maillard

I composti dicarbonilici generati nella reazione di Maillard possono reagire con altri residui amminoacidici dando luogo a composti amminici eterociclici in particolare pirroli e piridine, pirazine. Questi processi che portano anche all'allontanamento di una aldeide volatile e di anidride carbonica vengono indicati come **degradazione di Strecker**.



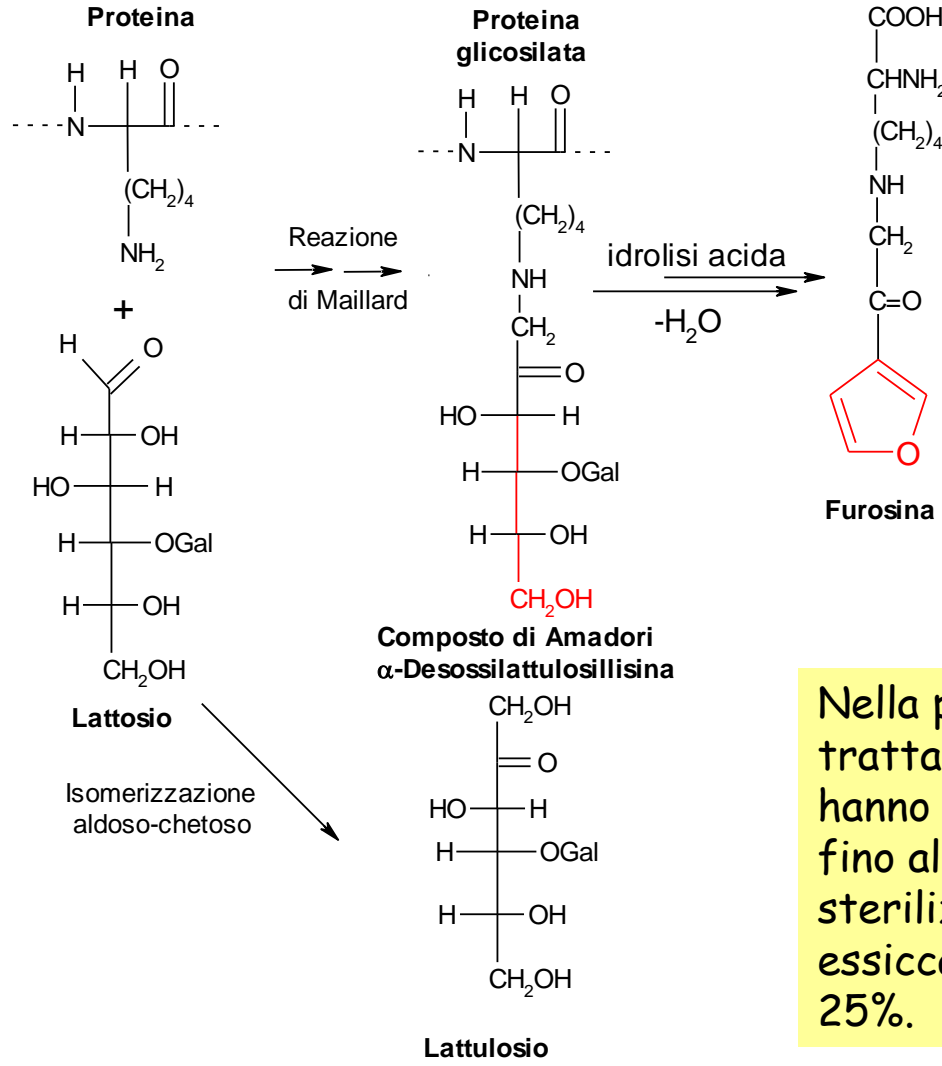
Le melanoidine

Questi sono i precursori delle melanoidine i pigmenti responsabili dell'imbrunimento associato alle reazioni di Maillard



Reazione di Maillard

Conseguenze nutrizionali: Le proteine in cui numerosi residui amminoacidici (in particolare **lisina**, **arginina**, **triptofano**, **istidina**) sono stati coinvolti nelle reazioni con zuccheri, **proteine glicosilate**, non sono riconosciute dagli enzimi proteolitici e non possono essere digerite. Questo non permette al nostro organismo di disporre di questi amminoacidi che sono essenziali ovvero devono essere assunti con l'alimentazione.



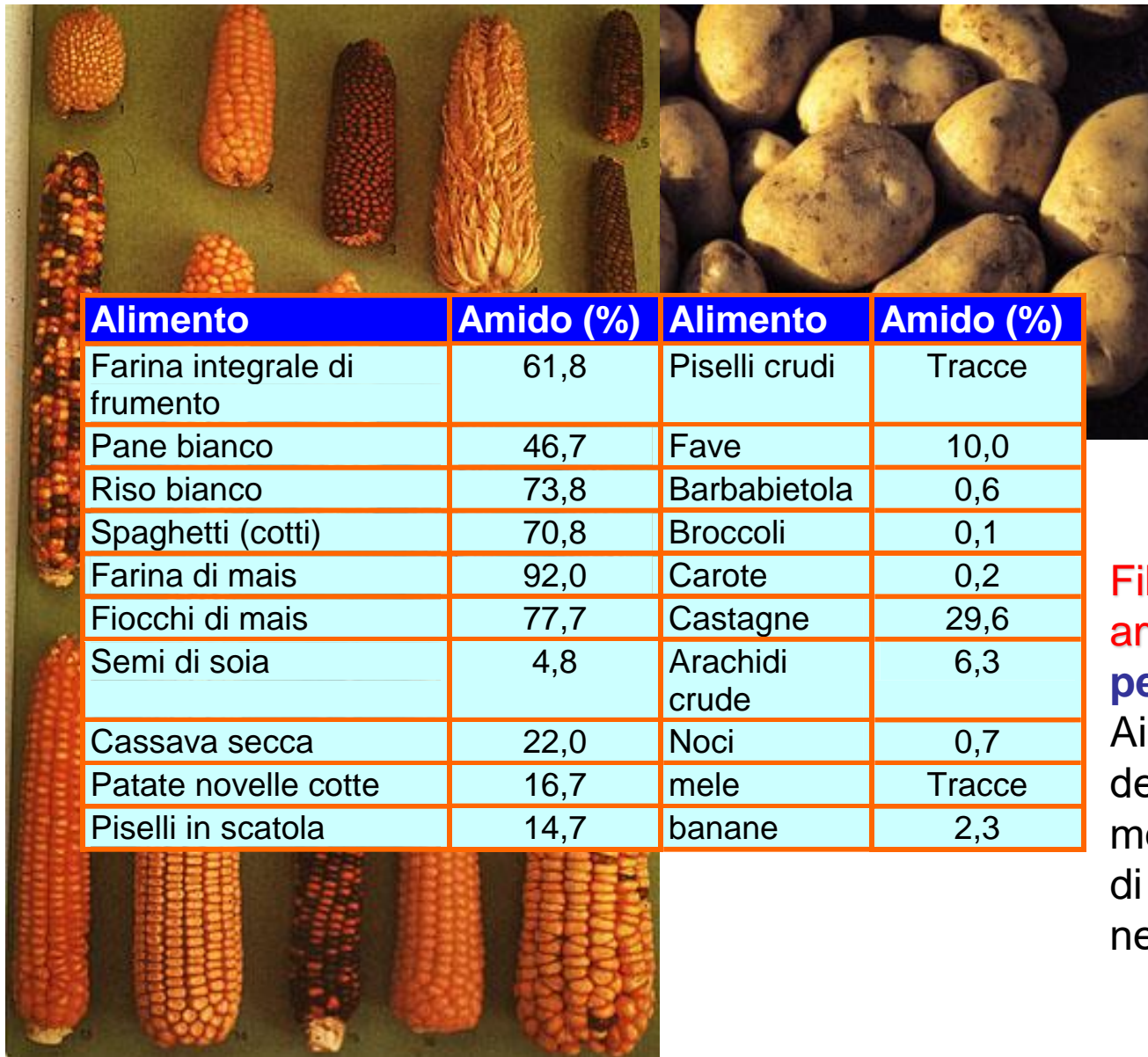
Dosata per determinare il grado di glicosilazione di una proteina in un alimento

Nella pastorizzazione ed trattamento UHT si hanno perdite di lisina fino al 2%, ma nella sterilizzazione o essiccazione fino al 25%.



I polisaccaridi negli alimenti

Amido: fonte di energia, principalmente in semi e tuberi



Alimento	Amido (%)	Alimento	Amido (%)
Farina integrale di frumento	61,8	Piselli crudi	Tracce
Pane bianco	46,7	Fave	10,0
Riso bianco	73,8	Barbabietola	0,6
Spaghetti (cotti)	70,8	Broccoli	0,1
Farina di mais	92,0	Carote	0,2
Fiocchi di mais	77,7	Castagne	29,6
Semi di soia	4,8	Arachidi crude	6,3
Cassava secca	22,0	Noci	0,7
Patate novelle cotte	16,7	mele	Tracce
Piselli in scatola	14,7	banane	2,3



Fibre o carboidrati non amilacei : cellulosa, pectina

Aiutano il funzionamento dell'intestino crasso e moderano l'assorbimento di sostanze nutritive nell'intestino tenue.

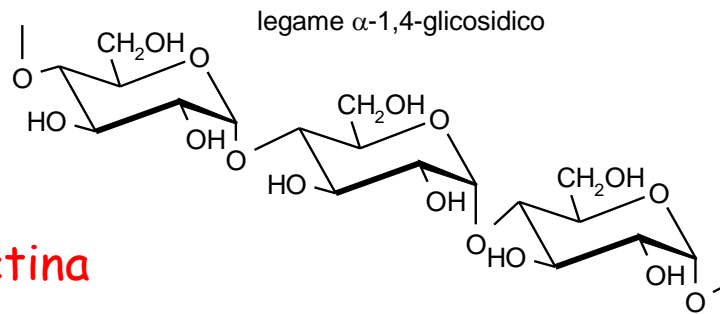
Amido

E' una miscela di due polimeri del glucosio

Amilosio

p.m. medio 10^5-10^6

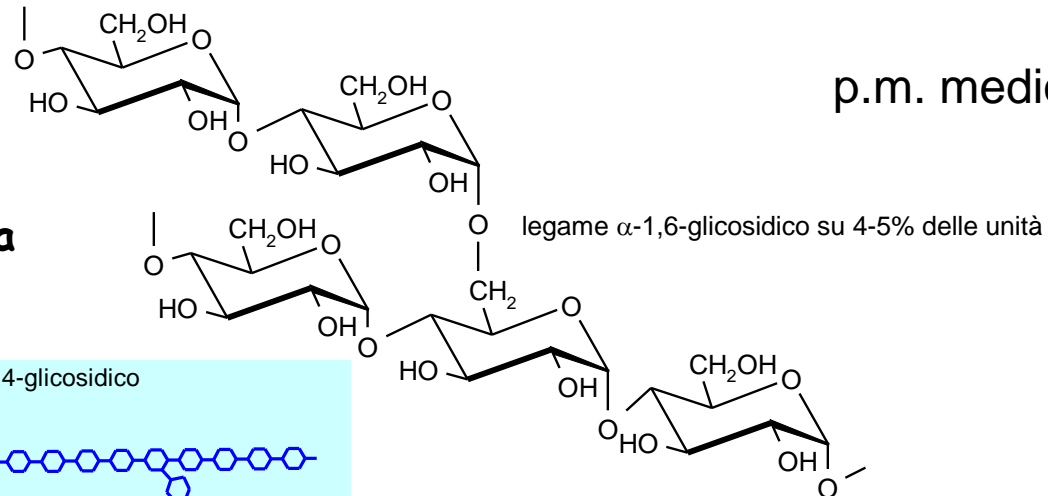
20-25%



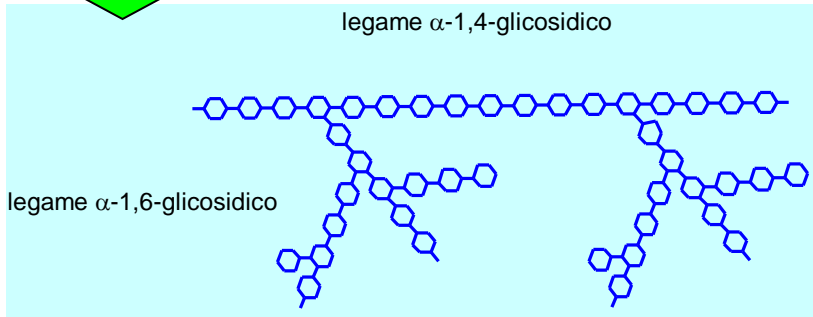
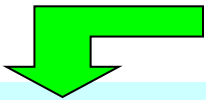
Amilopectina

p.m. medio 10^8

75-80%



Modello di amilopectina



Amido

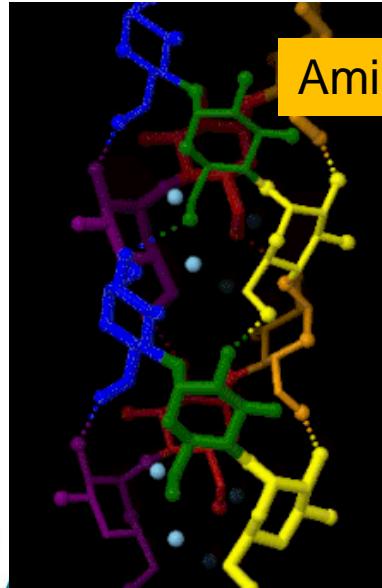
Doppia elica: ciascuna catena forma un giro completo ogni sei unità di glucosio

Starch

Nei vegetali

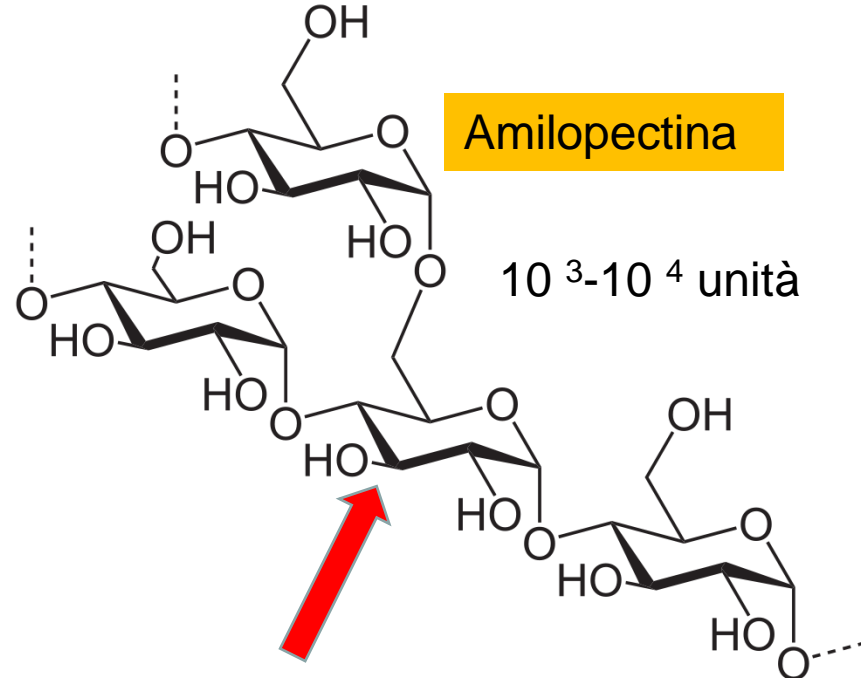
Legami $\alpha(1\rightarrow4)$

10^2-10^3 unità



Amylose

Legami $\alpha(1\rightarrow4)$ e $\alpha(1\rightarrow6)$



Amylopectina

10^3-10^4 unità

Una ramificazione ogni 24-30 unità

Glicogeno

Nel fegato e muscoli animali

Una ramificazione ogni 8-10 unità

Modello a grappolo

Centro del granulo

Estremità riducente

Diametro medio 100 microm

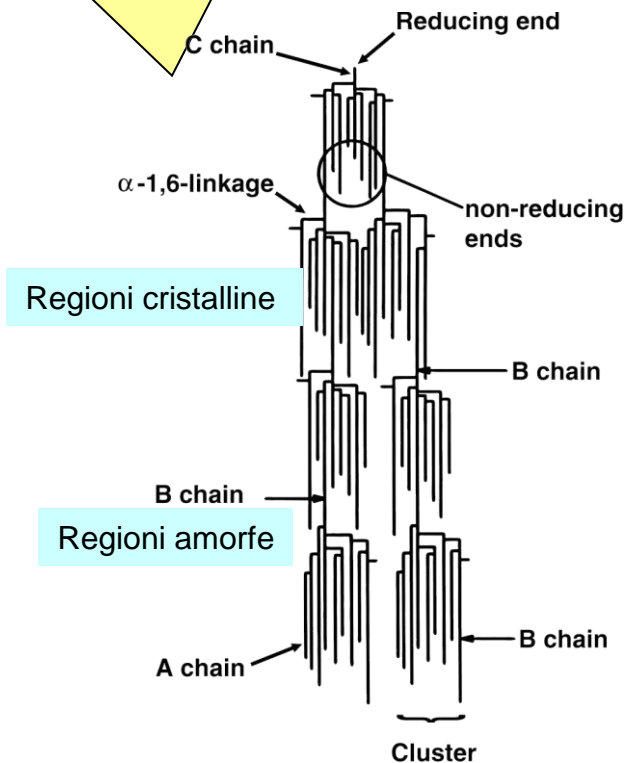
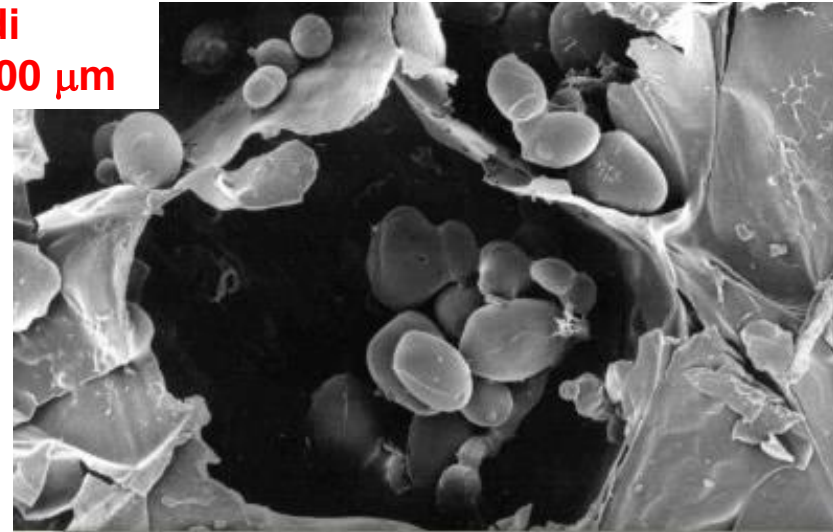


Granuli di amido in cellule di patata

Amido

L'amido si presenta in forma di granuli di dimensioni tra 2 e 100 μm

Il granulo presenta delle regioni cristalline e delle regioni amorfe



Nelle regioni cristalline le catene vicine a coppie danno origine a brevi tratti di doppia elica formando per ogni catena un giro completo ogni sei residui di glucosio

Nelle regioni amorfe sono localizzati la maggior parte dei punti di ramificazione α 1-6

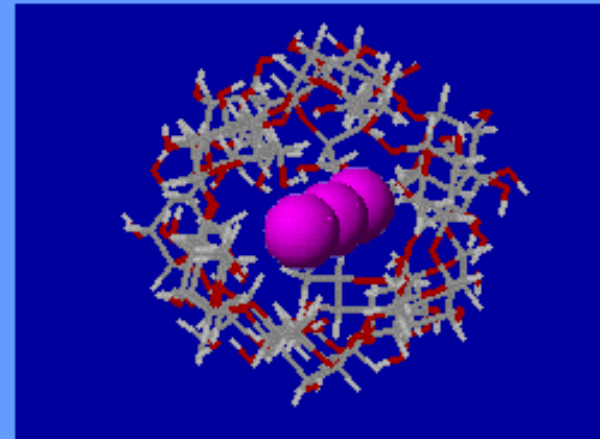
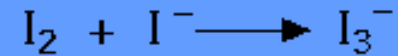
Modello a grappolo proposto da Robin nel 1974

La reazione con lo iodio

Soluzioni acquose di KI/I₂ colorano in blu la superficie dei granuli di amido, ma la reazione è più evidente con l'amilosio derivante dall'amido disciolto, perché in queste condizioni le catene di amilosio si stabilizzano in forma di elica e le molecole di iodio sono complessate lungo l'asse dell'elica.

La colorazione blu del complesso dipende dalla lunghezza della catena: con 100 residui si ha massimo di assorbanza a 700 nm, ma con 25 residui il massimo è a 550 nm (colorazioni rosso-brune).

Starch - Iodine Complex



Iodine slides into starch coil
to give a blue-black color

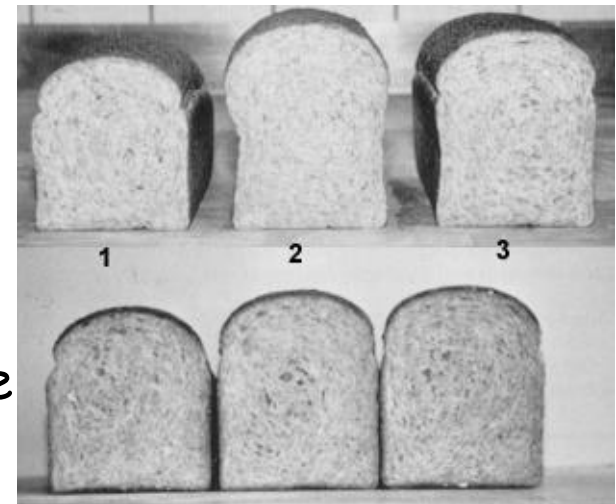
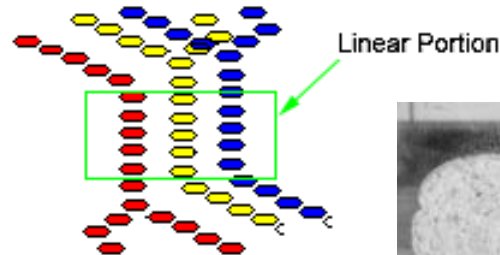
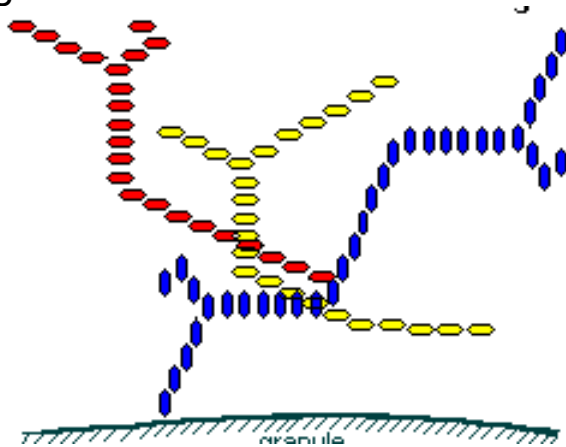
Proprietà dell' amido

I granuli di amido integri sono insolubili in acqua fredda per la forza dei legami idrogeno che uniscono le catene tra di loro, ma si inibiscono a temperature tra 55 e 70°C. Questa temperatura è detta **temperatura iniziale di gelatinizzazione**

Retrogradazione dell'amido

Dopo alcune ore le soluzioni di amido cambiano le loro proprietà reologiche. Le soluzioni diluite diminuiscono la loro viscosità, mentre le sospensioni concentrate ed i gel acquisiscono una consistenza gommosa ed eliminano acqua sotto forma di essudato.

Queste modificazioni sono dette retrogradazione dell'amido. Tale fenomeno è dovuto all'addensarsi delle molecole di amilosio che provoca il crollo della struttura espansa dell'amilopectina del granulo.



Tale fenomeno è responsabile
raffermarsi del pane

Amidi modificati

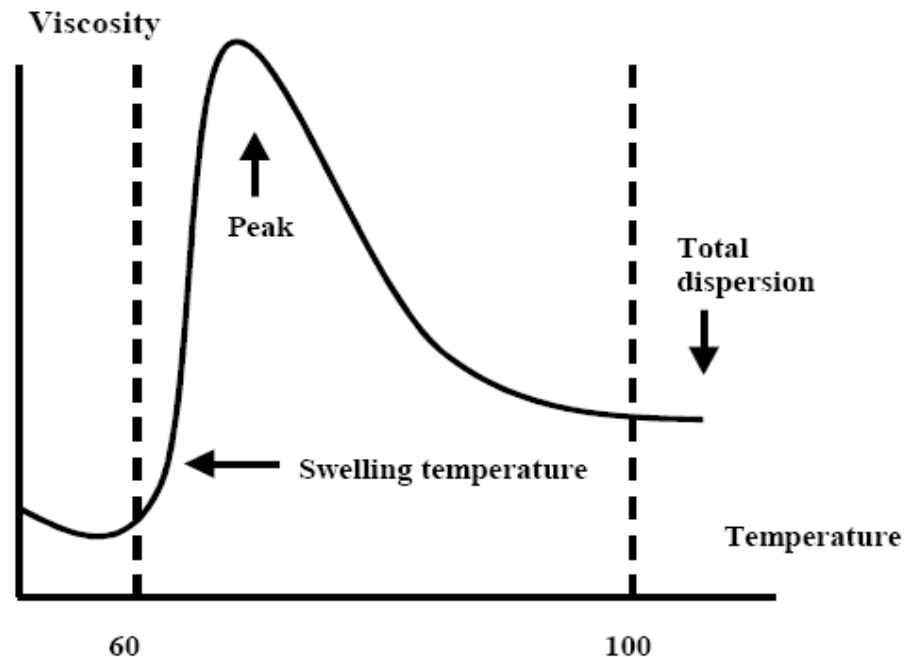
Gli amidi modificati hanno **proprietà funzionali** che gli amidi naturali non posseggono. Essi trovano impiego nella produzione industriale in quanto:

- Impartiscono ai cibi proprietà di consistenza non ottenibili con gli amidi naturali;
- Resistono alle condizioni drastiche dei processi industriali;
- Forniscono prodotti stabili nel tempo.

Vengono utilizzati in prodotti congelati, budini, creme, dessert a base di latte.



Cosa si intende: Amidi che sono stati sottoposti a trattamenti fisici o chimici per modificarne le proprietà chimico fisiche fondamentali.



La modifica degli amidi produce una **variazione del profilo di viscosità**. Viscosità costante in un intervallo di temperature più ampio.

Amidi modificati

Principali processi di modifica degli amidi:

Depolimerizzazione

Derivatizzazione

Cross linking

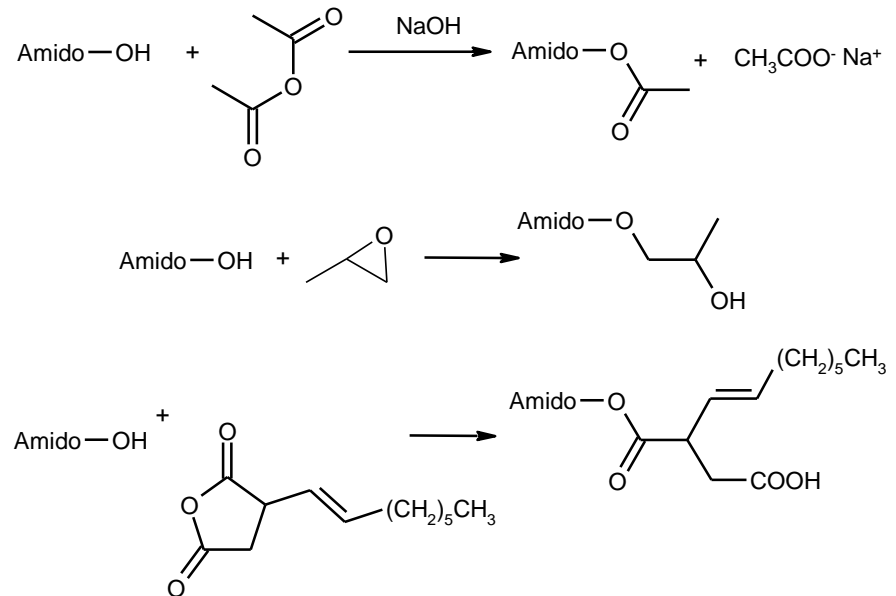
Depolimerizzazione:

Trattamento con HCl che attacca una piccola percentuale di legami glicosidici soprattutto dell'amilopectina con perdita della struttura del granulo. Si ottengono amidi che danno gel più limpidi e solidi usati principalmente nelle gelatine di frutta.



Derivatizzazione:

L'esterificazione con acidi organici e fosfati su piccole percentuali di unità di glucosio (1%) porta ad amidi molto stabili. Fosfati: elevata viscosità. Esteri idrossipropilici o acetilici: resistenza alla retrogradazione. Ottenili succinati : alta capacità emulsionante.

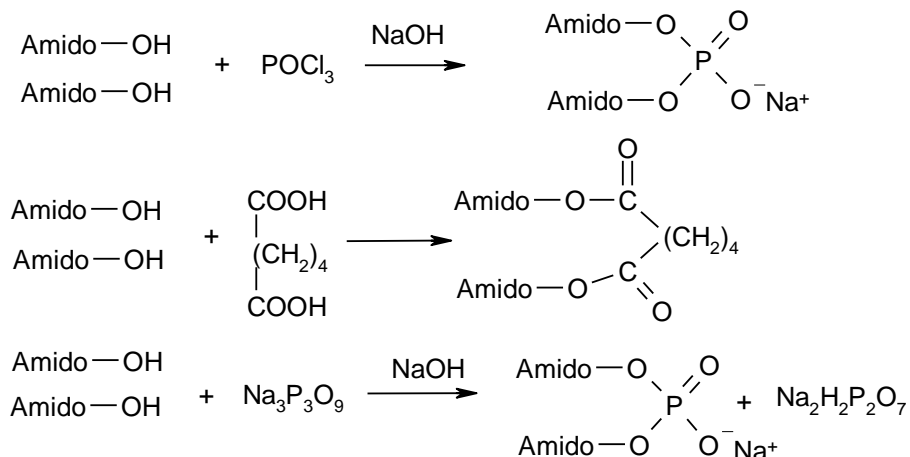


Amidi modificati

Cross linking:

La formazione di un legame reticolante ogni 1000 unità porta a granuli di struttura rinforzata capaci di dare paste molto elastiche che richiedono cotture prolungate per raggiungere la gelificazione. Usati per cibi in scatola

Amido waxy ottenuto dalle varietà di mais waxy (dalla consistenza cerosa) contenente solo amilopectina. Presenta una elevata resistenza alla retrogradazione nei processi di congelamento/scongelamento.



Amidi pregelatinizzati

Hanno subito riscaldamento in acqua, gelatinizzazione e sono stati essiccati. Aggiunti in polvere a liquidi freddi o caldi, formano istantaneamente dei gel divenendo viscosi senza necessitare di ulteriore riscaldamento. Usati nella preparazione di budini.

I polisaccaridi non amilacei e la fibra alimentare

La fibra alimentare è la parte commestibile di piante che non è attaccata dagli enzimi digestivi, non è assorbita nell'intestino tenue dell'uomo, ma nell'intestino crasso subisce una completa o parziale fermentazione ad opera della microflora residente.



Questo produce una serie di sottoprodotti tra cui acidi grassi a corta catena (acetico, propionico, butirrico), acido lattico, etanolo, che, riassorbiti dal colon, contribuiscono al bilancio energetico

Ricadono in questa categoria cellulosa, gomme, polisaccaridi da alghe, pectine definiti anche come **polisaccaridi non amilacei**.

Distinguiamo inoltre :

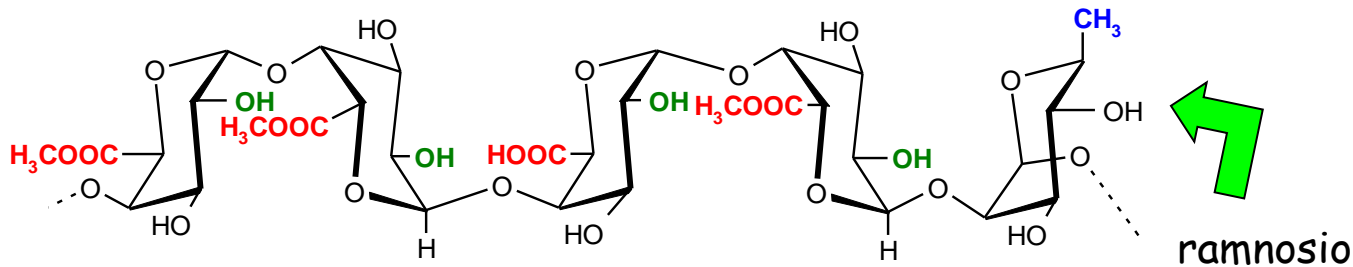
Fibre solubili: es pectina

Fibre insolubili: es. cellulosa

Pectine

In tessuti vegetali e soprattutto frutti

Polimeri dell'acido α -D-galatturonico legate attraverso legami 1-4 glicosidici e con parte dei gruppi carbossilici esterificati con metanolo



P.m. medio 100 KDa

Le pectine contengono anche unità di ramnosio, glucosio, galattosio, arabinosio e xilosio (20% complessivo)

Hanno un ruolo fondamentale nello stabilizzare i gel alla base delle confetture e conserve di frutta.



Durante la maturazione della frutta si osserva una demolizione delle pectine ad opera di enzimi idrolitici detti **pectinasi**.

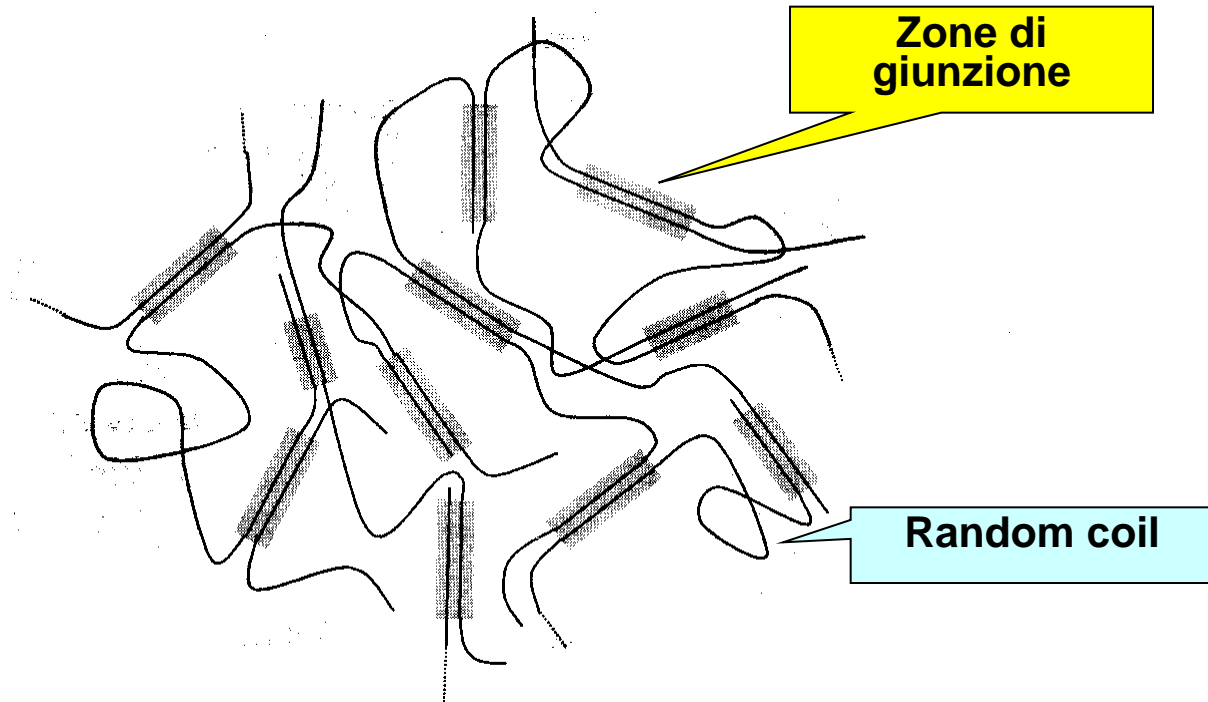
Enzimi pectinolitici sono usati industrialmente per eliminare l'albedo dagli spicchi di agrumi o per pelatura di pesche ed albicocche.



Stabilità dei gel

Affinchè un gel sia stabile è necessaria la presenza di un reticolo tridimensionale costituito dalle catene polimeriche che trattenga nei propri interstizi acqua, soluti e particelle solide in sospensione. La formazione di legami idrogeno tra catene vicine che si formano e si rompono migliaia di volte al secondo permette di spiegare la viscosità, ma non la struttura dei gel.

Modello di gel da polisaccaride proposto da Rees



Si possono individuare delle **zone di giunzione** in cui le catene del polimero interagiscono per lunghe porzioni in regioni caratterizzate da una struttura ordinata e delle regioni tra le giunzioni in cui le catene del polimero si dispongono con orientazione irregolare dette **random coil**.

Polisaccaridi delle alghe

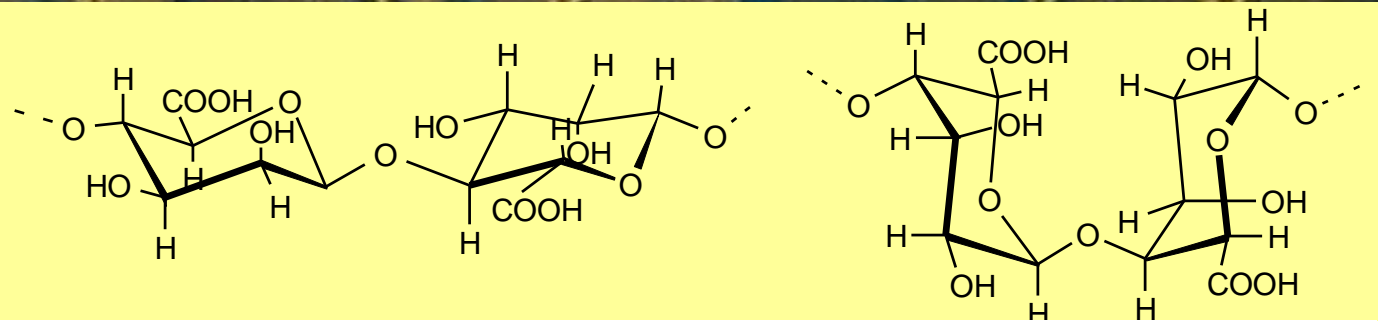
Alginati (da alghe brune, *Phaeophyceae*) sono polimeri lineari di acido β -D-mannuronico e/o acido α -L-guluronico con legami 1,4-glicosidici, con sequenze di tipo

M-M-M-M-M-

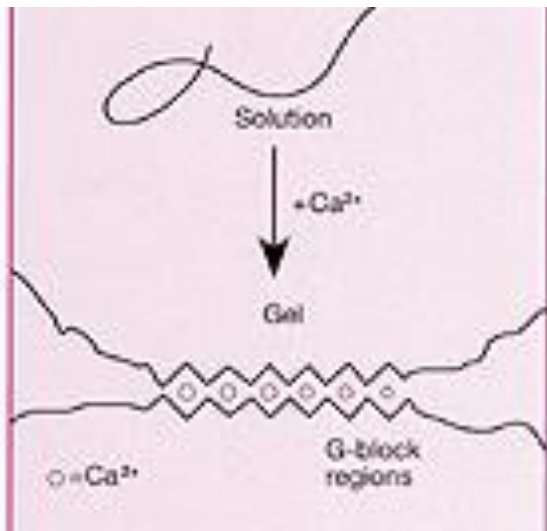
-G-G-G-G-G-

-M-G-M-G-M-G-

Nella struttura piranosica i gruppi carbossilici ingombranti sono equatoriali.



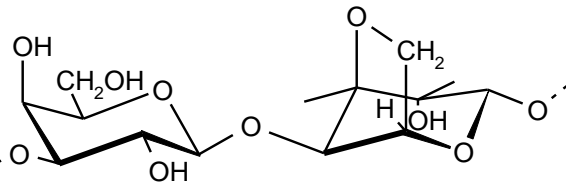
L'acido alginico è insolubile, ma sono solubili i suoi sali con metalli alcalini. In presenza di ioni Ca^{2+} si formano rapidamente dei gel. La stabilità dei gel è dovuta a zone di giunzione in cui uno ione calcio è complessato da quattro residui di acido mannuronico.



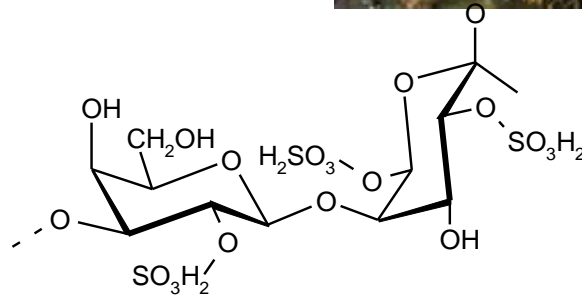
Modello "a scatola d'uova"

Polisaccaridi delle alghe

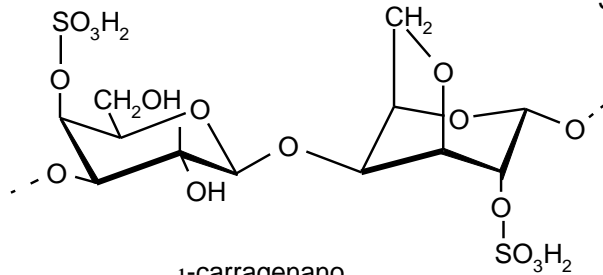
Agar e carragenani (da alghe rosse, *Rhodophyceae*) sono costituiti da catene lineari di derivati del galattosio per es:



Agarosio



λ -carragenano



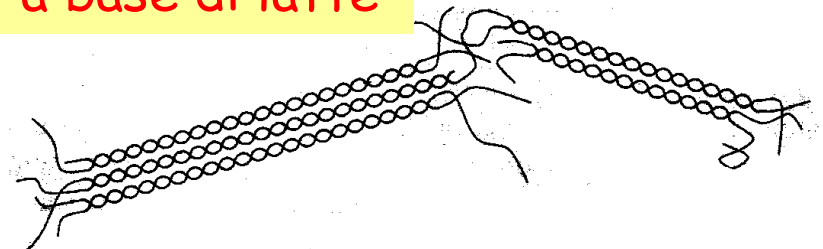
ι -carragenano

Il ponte anidro mantiene il solfato in posizione assiale sfavorita

Perché si possano formare delle zone di giunzione che stabilizzano i gel è necessario che le cariche negative presenti siano neutralizzate da cationi come K^+ e Ca^{2+} .

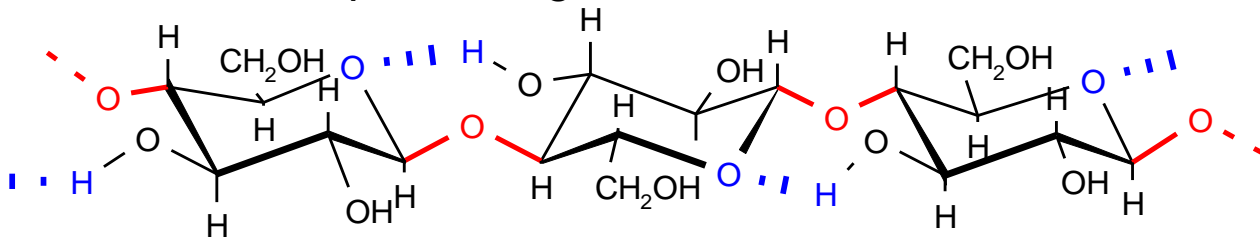
Utilizzati come gelificanti di dessert a base di latte

Nel corso del processo di gelificazione si formano doppie eliche tra catene di galattano, che si attorcigliano tra loro a dare delle supergiunzioni



Cellulosa

È costituita da catene lineari formate da almeno 3000 unità di glucopiranosio unite tramite un legame β 1-4 che determina un **arrangiamento a nastro** stabilizzato da ponti idrogeno intramolecolari



Legame β 1,4-glicosidico

Legami idrogeno

Nei tessuti vegetali le molecole di cellulosa sono allineate a formare delle microfibrille. Questa organizzazione rende la cellulosa insolubile in qualsiasi solvente e conferisce notevole resistenza meccanica alle microfibrille.

Gli erbivori ed in particolare i ruminanti sono in grado di utilizzare la cellulosa grazie a microorganismi presenti nell'apparato digerente che possiedono **enzimi cellulolitici**. In questo modo liberano glucosio che fornisce loro energia mediante trasformazione ad acidi grassi che sono poi assorbiti ed utilizzati dagli animali ospiti.

