

CARBOIDRATI

I carboidrati vengono anche definiti "glucid" (dal greco *glucos*, dolce); prendono il nome di "carboidrati" poiché sono idrati del carbonio, cioè sono composti costituiti da C, H e O che conferiscono sapore, consistenza e varietà agli alimenti. Inoltre, i carboidrati come saccarosio e amido rappresentano la fonte principale di energia del nostro organismo e quindi occupano un posto preminente nella dieta dell'uomo. Altri carboidrati come *ribosio* e *2'-deossiribosio* sono costituenti fondamentali degli acidi nucleici e quindi a loro è affidato il nostro patrimonio genetico. Carboidrati più complessi costituiscono la cartilagine, lubrificano le articolazioni ossee, sono coinvolti nel riconoscimento e nell'adesione sulla superficie cellulare. Nelle piante i carboidrati hanno anche funzione strutturale, come il caso della *cellulosa*, visto che costituiscono la parete cellulare delle cellule vegetali e il legno degli alberi.



I carboidrati vengono classificati sulla base delle unità saccaridiche che li costituiscono; si parla infatti di *monosaccaridi*, *oligosaccaridi* (disaccaridi e trisaccaridi) e *polisaccaridi*.

I **monosaccaridi**, a seconda del numero di atomi di carbonio presenti nella molecola, che può andare da 3 a 6, si suddividono in:

- *triosi*: gliceraldeide e diossiacetone.
- *tetrosi*: treosio e eritrosio.
- *pentosi*: ribosio, arabinosio.
- *esosi*: glucosio, galattosio, fruttosio.

Per quanto riguarda gli **oligosaccaridi**, sono molecole che vengono per lo più utilizzate come dolcificanti (molecole più piccole); di questi ne esistono molti di sintesi, che possiedono un potere dolcificante anche centinaia di volte più elevate dei comuni carboidrati "naturali". Si dividono in *disaccaridi* e *trisaccaridi*; i disaccaridi sono:

- *saccarosio*: comunemente chiamato zucchero; è costituito da glucosio e fruttosio legati con legame 1-2 a-glicosidico. Il fatto che il legame avvenga tra i C 1 e 2 significa che i due C anomerici di questi due zuccheri sono implicati nel legame; questo comporta che il saccarosio è uno **zucchero non riducente** a differenza dei seguenti. Questo non vuol dire che il saccarosio non dà RM; infatti, "ridotto" alle sue molecole di costituzione, queste possono dare tale reazione. (In un certo senso è come se il saccarosio desse questa reazione in maniera indiretta).
- *lattosio*: è lo zucchero del latte; è costituito da glucosio e galattosio legati con legame 1-4 a-glicosidico.
- *maltosio*: è costituito da due molecole di glucosio con legame 1-4 a-glicosidico, ripetendosi va a costituire l'amido.
- *cellobiosio*: è costituito da due molecole di glucosio, ma a differenza del maltosio, in questo caso il legame tra le due unità glucosidiche è di tipo 1-4 B-glicosidico; il cellobiosio ripetendosi va a costituire la cellulosa.
- *trisaccaridi*: tra questi troviamo il *raffiniosio*, costituito da galattosio, glucosio e fruttosio.

Come già detto, questi sono tutti zuccheri riducenti ad eccezione del saccarosio. Gli zuccheri riducenti presentano almeno un carbonio anomero libero per poter fare legami. Questo è importante per capire poi quali sono gli zuccheri che possono dar luogo alla reazione di Maillard (reazione di imbrunimento).

I **polisaccaridi** sono responsabili delle caratteristiche fisiche degli alimenti: viscosità, consistenza, (basti pensare a tutti quegli alimenti che "gonfiano" dopo l'assorbimento di acqua). Tutti i polisaccaridi che non vengono digeriti dall'uomo vanno a costituire la così detta **Fibra alimentare**. Sono di diverso tipo e troviamo:

- *amido*: è il polisaccaride di riserva per quanto riguarda le strutture vegetali; è costituito da tante unità di glucosio.

- **glicogeno**: è il polisaccaride di riserva per le specie animali; è costituito da tante unità di glucosio.
- **cellulosa**: è un polisaccaride di sostegno che troviamo ad esempio assieme alla **lignina** nelle pareti cellulari; è costituita da tante unità di glucosio.
- **inulina**: polisaccaride costituito da una ripetizione di molecole di fruttosio.

◆ **Amido e saccarosio** sono le due fonti energetiche principali → max. apporto calorico fornito dalla dieta

◆ **POTERE DOLCIFICANTE:**
 es. saccarosio / β-glucosio / β-fruttosio / Xilitolo
 1 / 0.7 / 1.8 / 0.9

◆ **DIGESTIONE:** l'uomo può digerire solo Amido e Glicogeno (carboidrati di riserva presente nel muscolo e nel fegato)

1° attacco α-amilasi salivare (ptialina)
 2° attacco α-amilasi del duodeno

α-D-glucosio libero è trasferito **ATTIVAMENTE** dal lume intestinale al sistema portale

◆ **FIBRA DIETETICA** → **POLISACCARIDI, LIGNINA, OLIGOSACCARIDI NON DIGERIBILI**

INDICE GLICEMICO (GLICEMIC INDEX)

L'indice glicemico di un alimento è un parametro correlato agli indici glicemici ematici indotti dagli alimenti ad elevato tenore in carboidrati, attraverso il quale è possibile misurare la variazione che comporta l'alimento in questione, sulla **glicemia** (contrazione di glucosio nel sangue). Quando si dà il valore dell'IG, questo non è un valore assoluto, ma viene rapportato alla variazione che comporta l'introduzione di **50g di glucosio** sulla glicemia. Pertanto tutti i valori di indice glicemico che ritroviamo, sono in funzione della misurazione del glucosio. Nel particolare la misurazione ci permette di redigere delle curve su un grafico e viene misurata l'area che sottesa tra la curva disegnata dopo l'introduzione dell'alimento test, rispetto a quella del glucosio (curva di riferimento).

Gli alimenti possono essere divisi in diverse classi in funzione di questo parametro:

- A basso valore glicemico** IG < 55
- A medio valore glicemico** 55 < IG < 70
- Ad alto valore glicemico** 70 < IG < 100

es. sizzopo di glucosio 100

Risulta evidente che misurare l'indice glicemico è fortemente funzione dell'alimento in questione: è chiaro che alimenti di natura vegetale, fortemente ricchi di fibra alimentare, non comporteranno grandi variazioni della glicemia, in quanto la quasi totalità di queste componenti non verranno assorbite; saranno quindi classificabili, in maniera immediata, come alimenti a basso valore glicemico. Per esempio, gli amidi resistenti: carboidrati complessi a basso GI, non sono digeriti nell'intestino tenue ma sono fermentabili nell'intestino crasso. Naturalmente va effettuato il discorso opposto per gli alimenti ricchi di carboidrati: basti pensare alle paste, ai pani e così via, che in funzione delle qualità del grano, delle farine tendono a variare la loro composizione e quindi diversificarsi da caso a caso, comportando un IG differente.

All'interno di questa tabella è possibile vedere quello che abbiamo appena definito: il pane bianco ha un IG molto elevato, così come la frutta in genere (mele, arance, banana) possiedono un IG mediamente basso.

Ma attenzione: se andiamo a guardare l'IG dell'anguria, questo risulta essere molto elevato, pur essendo comunque un alimento di origine vegetale. Questo accade perché questo alimento è ricco di zuccheri molto biodisponibili che vengono assorbiti velocemente. Quando invece andiamo a parlare di alimenti quali pane e riso **integrali**, è bene distinguerli in funzione del loro "grado" di integralità: infatti se guardiamo il pane integrale in questa tabella possiede un elevato IG, al di là delle aspettative. Probabilmente il motivo va ricercato nelle qualità del grano e in maniera più specifica, nel grado di trasformazione: evidentemente la farina è stata raffinata eccessivamente. Tra gli alimenti che possiedono un elevatissimo IG, ritroviamo le **patate**, in quanto fortemente ricche di **amido**. Quello che è

Tabella 7
Indice glicemico, riferito al glucosio, di alcuni alimenti*

Cereali e derivati	Frutta e derivati	Verdura	Latte e derivati
Pane bianco 75 ± 2	Mela 36 ± 2	Patate bollite 78 ± 4	Latte intero 39 ± 3
Pane integrale 74 ± 2	Arancia 43 ± 3	Purè di patate istantaneo 87 ± 3	Latte scremato 37 ± 4
Pane arzimo 70 ± 5	Banana 51 ± 3	Pataline tritite 63 ± 5	Gelato 51 ± 3
Riso bianco bollito 73 ± 4	Ananas 59 ± 8	Carote bollite 39 ± 4	Yogurt con frutta 41 ± 2
Riso integrale 66 ± 4	Mango 51 ± 5	Patate dolci bollite 63 ± 6	Latte di soia 34 ± 4
Orzo 36 ± 2	Anguria 76 ± 4	Zucca bollita 64 ± 7	Latte di riso 86 ± 7
Mais dolce 52 ± 5	Datteri 42 ± 4	Zuppa di verdure 48 ± 5	
Spaghetti 49 ± 2	Pischie scroppate 43 ± 5		
Spaghetti integrali 45 ± 5	Marmellata di fragole 49 ± 3		
Pasta di riso 53 ± 7	Succo di mela 41 ± 2		
Couscous 65 ± 4	Succo di arancia 50 ± 2		
Cornflake 81 ± 6			
Porridge di avena 55 ± 2			
Porridge di riso 76 ± 9			
	Legumi	Snacks	Zuccheri
Porridge di miglio 67 ± 5	Piselli 26 ± 9	Cioccolato 40 ± 3	Fruttosio 15 ± 4
Muesli 67 ± 2	Fagioli 24 ± 4	Popcorn 65 ± 5	Saccarosio 65 ± 4
	Lenticchie 32 ± 5	Pataline 56 ± 3	Glucosio 103 ± 3
	Sola 16 ± 1	Birbe 59 ± 3	Miele 61 ± 3
		Crackers di riso 67 ± 2	

interessante vedere in questa tabella è che in funzione della tipologia di cottura o di “forma” delle patate, l’IG varia: patate bollite e purè possiedono un elevatissimo IG, mentre le patate fritte ne possiedono uno medio. Quello che succede nel **processo di frittura** che comporta questo forte decremento di IG è che: come abbiamo visto nella lezione dei lipidi, nel processo di frittura si perdono elevate concentrazioni di acqua dall’alimento; in seguito a tale perdita, l’amido all’interno dell’alimento tende a riorganizzarsi e costituisce quello che è noto come **amido resistente** (alle amilasi). La pasta scotta ha IG più alto della pasta al dente perché durante la cottura, cioè la gelatinizzazione, avviene l’idrolisi dell’amido.

Queste tabelle a confronto ci mostrano come normalmente gli alimenti “freschi” possiedano una % minore di zuccheri nella loro composizione, mentre gli alimenti lavorati/trasformati ne contengono % maggiori: nei prodotti a base di cereali, gli zuccheri possono addirittura arrivare al 50% della composizione.

A

CIBI	Zuccheri presenti (%)
Cracker	12
Gelati	18
Cereali	1-50
Torte	36
Succo d'arancia	10

B

FRUTTI	D-glucosio (%)	D-fruttosio (%)	Saccarosio (%)
Mele	1.17	6.04	3.78
Uva	6.86	7.84	2.25
Pere	0.95	6.77	1.61

A: **Alimenti lavorati** (sistemi complessi) o *processing foods* hanno una elevata concentrazione di zuccheri

B: **Alimenti naturali freschi** presentano una più bassa concentrazione di zuccheri semplici

	Glucosio totale (g/kg di alimento)	Fruttosio totale (g/kg di alimento)
FRUTTA		
Arance	29-39	31-33
Banane	42-62	41-62
Fragole	25	20-27
Mandarini	10-11	18-38
Mele	29-32	80
Pere	12.5-16	60
Succo di limone	8-9	9
VERDURA e ORTAGGI		
Aglio	14	8
Carote	23.5	23
Lattuga	2.4-5.1	3.1
Melanzane	13-16	12-16
Peperoni	15-25	13-16
Piselli	2.3-19	2.25-10
Pomodori freschi	13-14	15-19
Zucchine	9.5-11	8-12

GLI ZUCCHERI E LA CARIE

Perché gli zuccheri che rimangono a contatto prolungato con i denti provocano la carie?



Il saccarosio è lo zucchero più **carionico**: quando questo entra in contatto con il Microbiota salivare, per opera di alcune specie presenti (*Streptococcus sanguis* e *Streptococcus mutans*), viene trasformato in glucosio e fruttosio. Il glucosio viene trasformato in **destrani** mentre il fruttosio funge da nutriente per i batteri stessi. I destrani sono molecole lineari che tendono ad organizzarsi a spirale e a porre i gruppi OH verso la porzione interna della spirale stessa e quindi tendono a formare degli aggregati (una sorta di pellicola). Tale pellicola si trova a stretto contatto con lo smalto dei denti e tende a far formare un ambiente di **anaerobiosi** che fa sviluppare alcuni microrganismi

che fermentano gli zuccheri in acidi organici. Si abbassa quindi il pH: il tessuto dentale è per lo più costituito da **idrossiapatite** (sale del calcio), che possiede dei gruppi OH che nell’ambiente acido che si forma, tende a dare una reazione acido-base, cedendo protoni, sgretolando così lo smalto. Esistono alcune forme di carboidrati che non possono essere metabolizzate dagli enzimi batterici e pertanto riducono il rischio: tra questi lo **Xylitolo**. Un altro aspetto che si può attenzionare è quello di utilizzare **ioni Fluoruro**: viene spesso suggerito nei bambini il consumo di questo ione, in quanto questo sembra essere in grado di inibire in parte il metabolismo batterico.

Lo ione fluoruro non può essere utilizzato in maniera eccessiva in quanto può portare alle **Fluorosi**: quello che succede è che può andare a sostituire i gruppi OH- dell’idrossiapatite, comportando dei danni. (Assieme ad altri elementi il fluoruro possiede un **comportamento a “U”**). Tale comportamento ci identifica due zone del grafico in cui gli effetti negativi sulla salute sono maggiori: nel primo tratto infatti, dove la quantità dell’oligoelemento è molto bassa, si hanno appunto dei problemi di **carenza**. Mentre dall’altra parte è possibile assistere a dei fenomeni negativi dovuti all’**eccessivo apporto** dell’oligoelemento. (FLUOROSI in caso del fluoro).

CONCETTI BASE

Concetti base

- **STEREISOMERI**: identica formula di struttura ma diversi arrangiamenti tridimensionali dei rispettivi atomi e gruppi funzionali
- **ENANTIOMERI**: stereoisomeri che presentano immagine speculare uno dell'altro
- **DIASTEROISOMERI**: stereoisomeri non speculari
- **(+) e (-)**: indicano i sensi di rotazione della luce polarizzata
- **D e L**: indicano la disposizione nello spazio dei gruppi OH e H legati al C asimmetrico. Se ci sono più centri chirali appartengono alla serie D tutti quelli che presentano il gruppo OH del C chirale più lontano dal gruppo carbonilico posizionato a destra
- **EPIMERI**: Due isomeri che differiscono tra loro solo per la configurazione di uno solo dei centri chirali
- Es: D- glucosio e D-galattosio sono epimeri al C4
- D-glucosio e D-Mannosio sono epimeri al C2

Per quanto concerne la rappresentazione delle molecole, la struttura acquisisce una forma ciclica con **strutture "a sedia"**. Il legame che lega tra di esse le molecole dei carboidrati è detto **glicosidico** che di per sé non è molto stabile. Esistono diverse forme di questo legame e da questo dipende la digeribilità di queste molecole, infatti se l'ossigeno legato al carbonio anomero si trova perpendicolare rispetto al piano (e quindi in posizione assiale), l'organismo umano è in grado di scinderlo; mentre se si trova parallelo (e quindi in posizione equatoriale), l'organismo umano non è in grado di scindere tale legame poiché non possiede gli enzimi adatti.

Pertanto in funzione della disposizione di questo legame è possibile distinguere due forme anomeriche della stessa molecola: **anomero α** e **anomero β** . Tutti i carboidrati che possiedono legami di tipo β vanno a costituire la Fibra alimentare (indigeribile).

Gli zuccheri presentano al loro interno dei carboni chirali, ed in virtù di questa caratteristica sono in grado di ruotare la luce polarizzata verso destra o verso sinistra (**destrogiro o levogiro**).

L-fruttosio = levogiro;

D-glucosio = destrogiro.

Il saccarosio possiede una serie di centri chirali, ed è possibile definirlo destrogiro (ruota cioè la luce polarizzata verso destra). Tuttavia a seguito dell'idrolisi del legame glicosidico (per opera di **saccarasi** o per via chimica) si porta alla formazione del così detto **zucchero invertito**: cioè, formandosi il D-glucosio ed il L- fruttosio (che costituiscono il saccarosio), che possiedono un potere rotatorio differente (di segno opposto) si nota che nel complesso, in soluzione acquosa, le molecole vanno a ruotare verso sinistra, anziché verso destra (Ha cioè invertito la rotazione della luce polarizzata e per questo si dice invertito). Ovviamente il potere rotatorio che acquisisce la soluzione, non è una differenza (o somma) dei poteri rotatori che le singole molecole possiedono.

ZUCCHERO COMUNE ➔ **SACCAROSIO (+66.5°)**

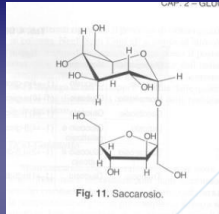



Fig. 11. Saccarosio.

α -D(+) glucopiranoside-
 β -D(-) fruttofuranosio

"ZUCCHERO INVERTITO":
>potere edulcorante del saccarosio



miscela equimolare di glucosio e fruttosio dopo idrolisi chimica o enzimatica (invertasi o saccarasi) del saccarosio (miele; intestino umano)

POTERE ROTATORIO $-39.7^\circ/2=19.9^\circ$

glucosio $+52.7$ 52.7°

fruttosio -92.4°

DOLCIFICANTI

Come **dolcificanti naturali**, oltre al glucosio, si possono utilizzare il **saccarosio**, lo **zucchero di mais**, il **fruttosio**, il **lattosio**, il **maltosio**, oppure altri dolcificanti (polioli) ottenuti per **riduzione del D-glucosio**, come lo xilitolo, maltitolo, sorbitolo questi sono assorbiti lentamente e passivamente nell'intestino. Oppure lo stesso zucchero invertito.

Ci sono poi **dolcificanti sintetici** come la saccarina, l'aspartame e l'acesulfame. Questi possono avere effetti tossici e possono determinare rischi di aumento della probabilità di insorgenza di tumori (es. tumore alla vescica con il consumo della saccarina).

Per quando riguarda l'**aspartame**, questo è un edulcorante dipeptidico (fenilalanina ed acido aspartico uniti sotto forma di estere metilico) che conferisce sensazione di dolce persistente da 130 a 250 volte superiore al saccarosio. I prodotti contenenti aspartame devono riportare in etichetta la dicitura "contiene fonte di fenilalanina", per soggetti affetti da chetonuria (mancanza o difetto della fenilalaninasi che converte la fenilalanina in tirosina).

L'**acesulfame** è chimicamente simile alla saccarina con potere edulcorante circa 200 volte superiore al saccarosio. Non è modificato dall'organismo e viene escreto tal quale.

POLISACCARIDI

I polisaccaridi si suddividono in:

- **polisaccaridi riserva:** sono immagazzinati in granuli all'interno dei vegetali o all'intero di organismi animali; hanno la funzione di accumulare riserve di glucosio che vengono utilizzate per risorse energetiche. In caso di bisogno, di consumo energetico si attinge a questi granuli di riserva. Tra questi si ritrovano: l'amido e il glicogeno, ma anche l'inulina, mannani, xilani e arabani.
- **polisaccaridi di sostegno:** anch'essi quasi in maniera esclusiva gli ritroviamo nel regno vegetale: sono i polisaccaridi che costituiscono la struttura esterna delle pareti cellulari, per questo sono definiti di sostegno; sono la cellulosa, emicellulose, pectine e agar.
- **polisaccaridi complessi:** polisaccaridi con importanti e particolari funzioni, come le glicoproteine (proteine che contengono porzioni glicosidiche) oppure i mucopolisaccaridi e le mucine.

L'**amido** è organizzato in granuli di forma e dimensione diversa (2-100 μm), tanto che forma e dimensione di questo sono caratteristici della specie vegetale. Attraverso un'analisi a microscopio posso osservare le diverse forme e dimensioni dei granuli di amido nelle diverse specie vegetali. L'amido è costituito da:

- **amilosio:** rappresenta circa il 20% della struttura ed è una catena lineare costituita da 50-300 unità di glucosio tenute assieme da legami α -1-4-glicosidici.
- **amilopectina:** rappresenta circa l'80% della struttura, è ramificata e contiene da 300-5000 unità di glucosio tenute assieme da legami α -1-4-glicosidici dove la struttura è lineare e da legami α -1-6-glicosidici dove la struttura si ramifica.

All'interno del granulo, l'amido si organizza in una struttura definita "semicristallina", poiché è costituita da zone cristalline in cui le catene lineari (dell'amilosio) sono strettamente connesse tra loro e da zone amorfe che presentano le ramificazioni (dell'amilopectina); si ha quindi una copresenza di struttura cristallina e struttura semicristallina. (L'acqua tende a legarsi con più facilità nelle regioni ramificate). Questo è importante perché spiega il processo di gelatinizzazione e di retrogradazione che determina l'ottenimento dell'amido resistente.

Una domanda che potrebbe essere posta è la seguente: **quale tra le due strutture è più solubile in acqua?** La risposta è l'**amilosio**. Ma perché? La risposta va cercata anche nel peso molecolare delle molecole: l'amilosio è quasi 10 volte più piccolo dell'amilopectina e questo ne comporta una maggiore solubilità in quanto questa diminuirebbe se la molecola lineare fosse più grande. Analogamente la solubilità di una struttura ramificata aumenta al diminuire del peso molecolare.

Le caratteristiche chimico-fisiche dei polisaccaridi li rendono degli ottimi additivi alimentari, ma in particolare sono degli ottimi agenti addensanti: in un certo senso danno stabilità. Questa caratteristica gli è data dalla capacità di assorbire acqua e formare dei veri e propri **gel** che hanno naturalmente una viscosità maggiore rispetto all'amido tale e quale.

Il glutine della pasta forma una specie di barriera che ostacola il rilascio di componenti di amilosio nell'acqua di cottura; il riso, non avendo il glutine, rilascia più amido nell'acqua di cottura.

GELATINIZZAZIONE

La gelatinizzazione consiste nella rottura irreversibile della struttura ordinata e semicristallina dei granuli di amido, ottenendo una struttura disordinata con le caratteristiche di un gel. Questo processo fisico avviene quando una sospensione acquosa di granuli di amido viene riscaldata ad una temperatura superiore ai 60°C. La gelatinizzazione provoca la rottura del legame idrogeno delle zone cristalline; questo fenomeno determina un grande assorbimento d'acqua e una successiva *lisciviazione* (processo consistente nella separazione di uno o più componenti da una massa solida mediante un solvente), che consiste in una perdita di macromolecole di basso peso molecolare (amilosio). Si ha quindi una dispersione di materiale amidaceo nella fase acquosa (saldatura d'amido). Durante la cottura del riso, ad esempio, l'acqua di cottura è bianca e quel bianco è dovuto proprio al fenomeno di lisciviazione, cioè al rilascio di amilosio all'interno dell'acqua. Questo perché il riscaldamento porta al rigonfiamento dell'amido, l'acqua penetra all'interno, si rompono i legami idrogeno e si rilascia amilosio nella fase acquosa.

Il fenomeno della gelatinizzazione avviene rapidamente durante la cottura in acqua di farine e semole (ad es. preparazione di semolini e polenta) o durante la cottura in forno di impasti a base di farina, ad alto contenuto

di umidità (panificazione tradizionale). La gelatinizzazione avviene anche durante la cottura di pasta e riso in acqua. Il fenomeno inizia da una zona periferica del prodotto verso l'interno, in questi casi la velocità di avanzamento (che corrisponde alla velocità di cottura) dipende dall'interazione tra amido e acqua che avviene all'interfaccia di separazione tra le due zone: si possono così ottenere pasta o riso più o meno al dente.

Nella cottura di prodotti meno umidi, come i biscotti, è possibile nel prodotto finito una parziale conservazione dei granuli di amido allo stato nativo, cioè non alterato; ciò è dovuto al fatto che la maggior parte dell'amido non gelatinizza a causa del basso contenuto d'acqua del sistema e quindi si forma una struttura rigida e friabile, sostenuta da un film proteico sviluppato solo parzialmente e legato a granuli di amido disidratati, zuccheri e lipidi.

La nuova struttura che si viene a formare ha consistenza caratteristica: la pasta e il riso cotti sono morbidi, semolino e polenta sono gelatinosi, nel pan cotto, invece, la struttura gelatinizzata umida si disidrata e si forma una fase leggera e porosa che ingloba anidride carbonica e aria prodotte durante la lievitazione: la mollica!

La gelatinizzazione è molto importante perché favorisce l'idrolisi dell'amido e quindi la successiva utilizzazione metabolica del glucosio da parte del nostro organismo, garantendogli energia di pronta utilizzazione.

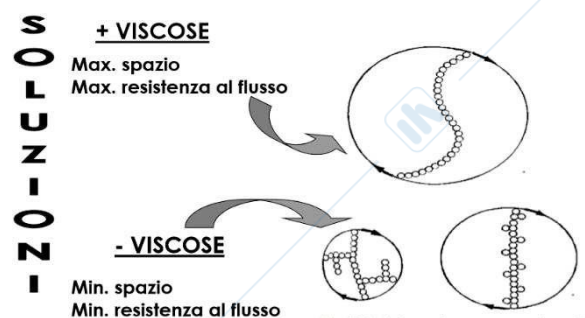
RETROGRADAZIONE

La retrogradazione avviene una volta effettuata la gelatinizzazione. Con questo termine si intende il fenomeno di precipitazione di gruppi di catene lineari agglomerate a formare zone di giunzione. La conseguente riduzione delle molecole di H_2O di solvatazione è definito "SYNERESIS".

Il fenomeno della retrogradazione è una reazione che interessa l'amido dopo che ha subito un processo ad elevate temperature: l'amilosio e l'amilopectina tendono a riorganizzarsi nello spazio, andando a variare quella che era la loro disposizione iniziale (andando ovviamente a variare la consistenza dell'alimento). Quando l'amido subisce questa reazione, diventa **amido retrogradato** o amido resistente: definito in questo modo poiché è più resistente alla digestione rispetto a quello di partenza. È un amido che non è indigeribile e non fa parte, infatti, della fibra perché i legami sono comunque di tipo α , ma avendo una struttura semicristallina diversa rispetto a quella di partenza impiega più tempo ad essere digerito, agisce come una fibra solubile e ha indice glicemico più basso. Due sono gli aspetti da sottolineare:

- 1) **Variazione di temperatura:** ovviamente il pane tende a diventare raffermo nel momento in cui si raffredda (in sostanza la temperatura è più bassa di quella del processo di trasformazione).
- 2) **Disidratazione:** il pane è esposto all'aria e pertanto per fenomeni di evaporazione tende a perdere acqua. Adesso l'aria tende a riassetarsi all'interno del prodotto, provocando un avvicinamento delle molecole di amido (zone più compatte che rendono impossibile l'attività enzimatica).

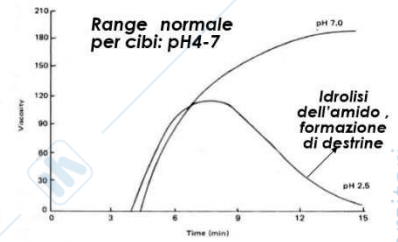
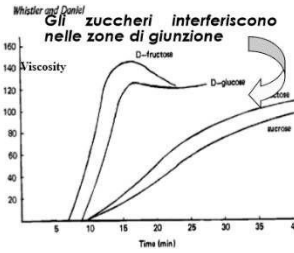
Queste molecole vengono utilizzate come additivo alimentare ed in particolare come **addensanti**: tendono a far variare la **viscosità** dell'alimento in cui vengono aggiunti. È stato visto che al variare della disposizione nello spazio di queste catene (del grado di ramificazione e del peso molecolare del polisaccaride), variano le capacità di comportarsi come agente viscosizzante: più è elevato il grado di ramificazione, meno sarà viscoso il sistema, in quanto la struttura non lineare, rispetto a quella lineare, va ad occupare uno spazio inferiore.



Le zone amorfe e le zone cristalline hanno solubilità diversa, le prime sono più facilmente solubili e più fortemente idratate, mentre le zone cristalline sono definite “zipperlike”, cioè simili a una zip e formano agglomerati che hanno una tendenza a precipitare.

La **viscosità** dell'amido può essere modificata in funzione dell'ambiente; nel particolare se si presentano due casi:

- **presenza di Sali e zuccheri semplici** che riducono l' a_w (attività dell'acqua), quindi bassa a_w determina un basso grado di gelificazione. Nel grafico a destra è possibile vedere come la presenza di monosaccaridi (fruttosio e glucosio) e disaccaridi (lattosio e saccarosio) possano provocare delle variazioni della viscosità. Quello che si nota è che la presenza di monosaccaridi comporta un immediato aumento esponenziale della viscosità, mentre attraverso l'aggiunta di disaccaridi, non viene raggiunto il picco e la viscosità aumenta gradualmente (effetto minore e tempi più lunghi).
- **variazioni di pH** (a pH acidi si ha idrolisi): nel grafico sono rappresentate due curve che identificano un alimento in condizioni di pH differenti (2,5 e 7). Ricordando che il pH “normale” degli alimenti si aggira intorno a valori di 4-7, è possibile vedere come a pH neutro, se si riscalda l'alimento, viene quasi rapidamente raggiunto il massimo della viscosità, mentre a pH acido dapprima si nota un aumento della viscosità ma successivamente c'è un crollo della stessa. Perché? Il legame glicosidico, ricordiamo essere abbastanza debole; una volta spezzato per la variazione di temperatura, a questi valori di pH, le molecole tendono a protonarsi e a portare alla formazione di piccoli oligosaccaridi, che ovviamente non possiedono la capacità di legare l'acqua come un polisaccaride e quindi si perde totalmente la viscosità.



Gli amidi presenti in commercio sono l'**amido normale**, che ha un rapporto 1:3 di amilosio /amilopectina e l'**amido waxy** (amido di mais ceroso) di origine cinese, composto tra il 98 e il 100% da amilopectina. Questo naturalmente va a modificare le normali caratteristiche del gel ottenuto dopo il contatto con l'acqua (si dice che questo tipo di amido non vada in contro a retrogradazione): tendono anche in questo caso a formarsi delle maglie di amilopectina, ma non essendoci amilosio, queste rimangono più salde. Quindi, nonostante l'amilopectina risulti un polimero del glucosio più facilmente digeribile, l'amido di mais ceroso è risultato nei vari studi un carboidrato a basso indice glicemico. Abbiamo poi l'**amido pregelatinizzato** che si utilizza nella formulazione di alimenti che non sono sottoposti a cottura; si ottiene per *spray-drying* da gel e si reidrata velocemente in H_2O .

TIPO	Amilosio/ amilopectina	T di gelatinizzazione	Proprietà
Normale	1:3	62-72	bassa stabilità durante scongelo
Waxy	0:1	63-72	Minima retrogradazione

LE REAZIONI DEI CARBOIDRATI

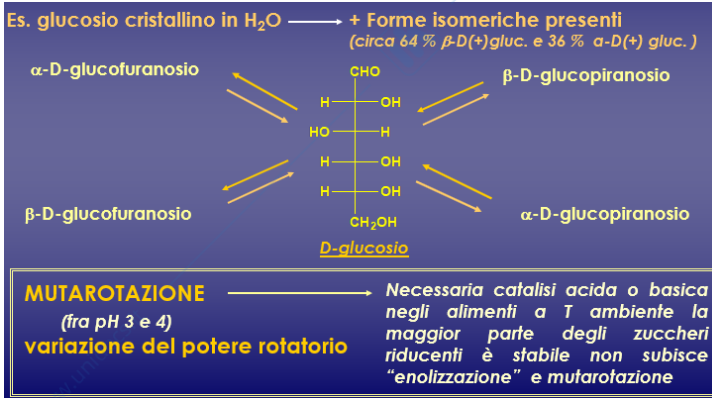
1) IDROLISI

Come già specificato precedentemente il legame glicosidico non è un legame forte e pertanto può spezzarsi con molta facilità. La reazione che prevede la rottura di questo legame viene definita Idrolisi, ed è **catalizzata da acidi**. (Anche le variazioni di temperatura possono favorire la rottura del legame).

A partire dall'**amido**, attraverso l'idrolisi dei legami glicosidici per azione enzimatica, è possibile ottenere una serie di “sciroppi” ad alto potere dolcificante, ottenuti con costi abbastanza bassi. Questi sciroppi ottenuti conservano in parte le proprietà dell'amido, in quanto non tutta la % di amido viene idrolizzata (idrolisi parziale): infatti possiedono ancora la capacità di rigonfiarsi assorbendo acqua, e allo stesso tempo è dato dal glucosio un potere dolcificante maggiore rispetto al normale. Il **saccarosio** è facilmente idrolizzabile, perciò, sono necessarie condizioni blande di pH e temperatura negli alimenti lavorati.

2) APERTURA DEI CICLI piranosidico e furanosidico

Come specificato nell'introduzione di questa parte, gli zuccheri tendono a formare delle strutture cicliche più stabili (vedi struttura a sedia). È stato visto che in soluzione queste strutture possono riaprirsi e dare origine a ben 5 strutture differenti all'equilibrio, seppur in percentuali differenti. La possibilità di dare questa reazione è data appunto dalla da questa caratteristica che possiedono gli zuccheri e che viene definita **Mutarotazione**.

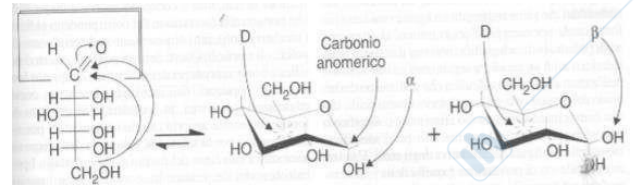


In soluzione all'equilibrio si ritrovano:

- la forma "aperta" dello zucchero D-glucosio;
 - due forme furanosiliche: α o β (a 5 termini);
 - due forme piranosiliche: α o β (a 6 termini).
- La forma anomeric α e quella β si distinguono per la posizione del gruppo ossidrilico OH, sul carbonio anomero: può ritrovarsi in posizione equatoriale o in posizione assiale. Negli esosi sono tuttavia favorite le forme ad anello a sei termini: infatti nel caso del glucosio (6 atomi di C), le forme maggiormente ritrovate in soluzione sono l'α-

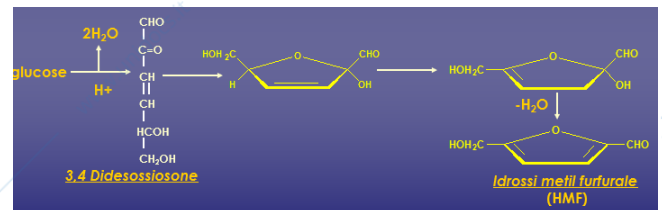
D-glucopiranosio (36%) e il β-D-glucopiranosio (64%) [ALL'EQUILIBRIO].

La reazione di formazione del ciclo prevede che l'ossigeno sul C5 vada ad attaccare il carbonio del gruppo aldeidico (C1), provocando una rottura del doppio legame con l'ossigeno e la formazione di un ponte tra il C1 ed il C5 che quindi ciclizzeranno, comportando la formazione dell'anello.



3) DISIDRATAZIONE (degradazione termica)

Gli zuccheri possono anche dare reazione di disidratazione (reazione che prevede l'eliminazione di H₂O). Tale reazione è favorita in alimenti che non presentano grandi concentrazioni di acqua: può anche interessare alimenti in polvere. A seguito di questa reazione tendono a formarsi tutta una serie di composti fortemente instabili che terminano con la formazione di **HMF** (in seguito a riscaldamento e se si parte da zuccheri esosi per β-eliminazione) o **2-Furaldeide** (più reattiva e potenzialmente più tossica di HMF e se si parte da zuccheri pentosi) e di prodotti **volatili aromatici**. (Nel complesso vengono definiti **prodotti di disidratazione**). Queste due molecole sono fortemente reattive (in quanto aldeidi) ed è meglio che si formino in concentrazioni molto basse.



PRODOTTI DELLA RIDUZIONE DEGLI ZUCCHERI E LORO CARATTERISTICHE

Zucchero	Alcol	Caratteristiche
Glucosio	Sorbitolo o glucitolo	Usato come succedaneo del saccarosio
Mannosio	Mannitolo	Si ritrova nelle olive, nelle cipolle, nei funghi e nella manna, un essudato del <i>Fraxinus ornus</i>
Fruttosio	Sorbitolo Mannitolo	Si ottiene una mescolanza di due stereoisomeri in quanto, in seguito a riduzione, il C ₂ del fruttosio diventa un centro chirale
Galattosio	Galattitolo	Nella galattosemia è una delle sostanze che si accumulano nell'organismo svolgendo azione tossica: alti livelli nel cristallino provocano cataratta
Ribosio	Rubitolo	Costituente degli acidi teicoici, presenti nelle pareti cellulari dei Gram +

In alcuni alimenti è possibile ritrovare i carboidrati in forme "differenti", tra queste ricordiamo alcune forme ridotte parzialmente, quali sono i **polialcoli**:

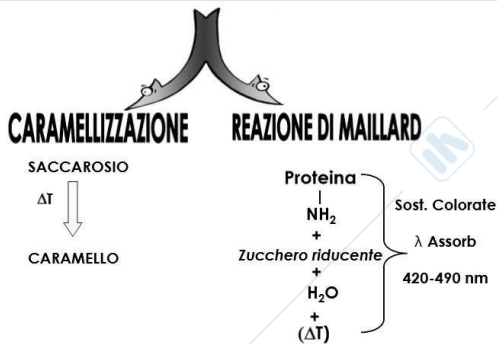
Il **sorbitolo** non viene assorbito attivamente come il glucosio, ed è utilizzato come dolcificante; assieme al **Mannitolo**, se assunti in quantità troppo elevate, possono determinare piccoli problemi a livello intestinale (diarrea, in quanto tendono a richiamare acqua).

Il **galattosio** è attivamente assorbito a livello intestinale. Nel caso in cui non siano presenti gli enzimi specifici, questo viene trasformato in **galattitolo**, che risulta essere tossico per questi soggetti,

provocando la cataratta (in quanto si deposita a livello dell'occhio).

IMBRUNIMENTO NON ENZIMATICO

IMBRUNIMENTO NON ENZIMATICO



Gli alimenti vanno in contro a fenomeni di imbrunimento, cioè a variazioni di colore via via tendenti al bruno (es. pane). Tale reazione può essere attuata sia per via enzimatica (tendenzialmente “a freddo”; basti pensare alle **polifenolossidasi** della frutta dopo il taglio), oppure “a caldo” anche se le temperature possono non essere estremamente elevate. Questi fenomeni appena descritti rientrano all’interno della classe degli “imbrunimenti non enzimatici”. Le due reazioni che avvengono a carico degli zuccheri sono: la **reazione di caramellizzazione** e la **reazione di Maillard**. Quest’ultima è molto più diffusa, mentre la reazione di caramellizzazione interessa solo il saccarosio che a seguito di una esposizione al calore viene trasformato in caramello. Quest’ultimo

rientra tra gli additivi alimentari e i coloranti alimentari che vengono frequentemente utilizzati in diversi prodotti (es. Coca-Cola, Pepsi).

Affinché negli alimenti possa avvenire la reazione di Maillard, alcune proprietà devono essere riscontrate:

- È necessario che sia presente uno **zucchero riducente**; (mono e disaccaridi eccetto il saccarosio)
- È necessaria la **presenza di residui amminoacidici basici**;
- È necessaria la **presenza di una modesta quantità di acqua**;
- È necessario che vi sia una **fonte di calore che riscaldi l’alimento** (anche se non si deve necessariamente arrivare ad elevatissime temperature, è stato visto che già a 37°C, la RM avviene).

REAZIONE DI MAILLARD

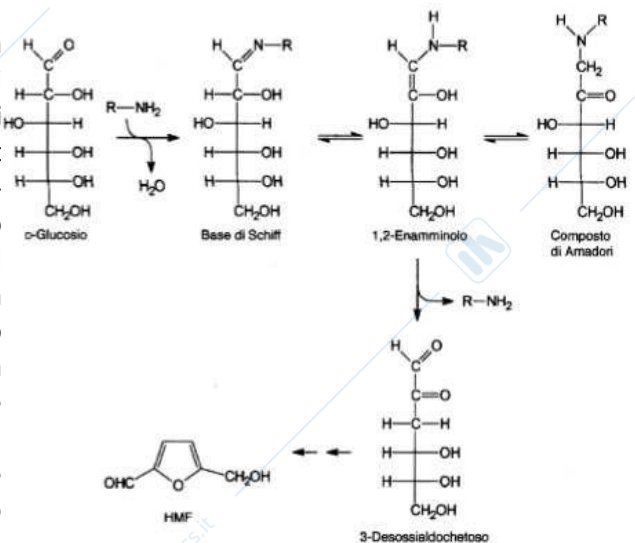
Avviene in seguito a processi di **COTTURA, TOSTATURA e RISANAMENTO TERMICO**

- **EVITATA** durante : Sterilizzazione, Pastorizzazione, Essiccamento
- **DESIDERATA** per Prodotti da Forno, Cacao, Birra e Caffè etc
- Può essere suddivisa in tre **STADI**:
 - **INIZIALE** si ha la formazione di sostanze incolori (Latte UHT e latte sterilizzato- composti dicarbonilici e di Amadori)
 - **INTERMEDIO**: si ha la formazione di prodotti colorati in rosso-bruno con colorazione stabile anche dopo HSO_3^- (Birra chiara e pasta—Sostanza azotate, HMF)
 - **AVANZATO** prodotti a polimerizzazione spinta che determinano l’aroma simil caramello. (Prodotti da forno, cacao, carne arrostita—pirazine, amine eterocicliche, melanoidine)
- **RISCHIO MAGGIORE** perdita in valore nutritivo.

Con la spettrofotometria è possibile valutare la presenza delle molecole che provocano la variazione di colore, tipica della reazione di Maillard, dopo aver disperso in soluzione l’alimento e dopo filtraggio. Oltre che da un punto di vista di colorazione, la reazione di Maillard comporta la produzione di tutta una serie di molecole fortemente volatili che quindi vanno a costituire quello che è il **flavour** dell’alimento.

LA REAZIONE

La reazione inizia con uno **zucchero riducente** che in presenza di un residuo amminoacidico basico e, attraverso la perdita di una molecola d’acqua, porta alla formazione di una **Base di Schiff**. (Si sostituisce l’N-R all’O). Attraverso due shift consecutivi (e nel secondo attraverso una tautomeria cheto-enolica) dei doppi legami, si arriva a quello che è il composto iniziale della reazione di Maillard: il **composto di Amadori**. Nel caso in cui lo zucchero di partenza è un chetoso, si arriva alla produzione dell’analogo del composto di Amadori, che è noto come **composto di Heyns**. Nel caso in cui il tempo o la temperatura del processo non sono sufficientemente lunghi/alte, la reazione può arrestarsi a questo punto, senza provocare pertanto fenomeni di imbrunimento. Un esempio è quello del risanamento latte: all’interno di questo alimento avviene la reazione di Maillard, ma siccome i tempi sono fortemente ristretti, non avverrà una variazione del colore a carico dell’alimento.



Inoltre, è stato visto che in funzione dell'ambiente in cui la reazione avviene, dall'**1,2-Enamminolo**, attraverso la perdita del gruppo R-NH₂ cioè deaminazione, si forma il **3-Desossialdochetoso** (derivato α-dicarbonilico), fortemente reattivo e che porta alla formazione di HMF (prodotto di disidratazione degli zuccheri).

Trasformazione del. Prod. Di Amadori

I *composti di Amadori* (1-amino-1-desossi-2-chetosi N sostituiti), possono anche isomerizzare non solo nella forma 1,2-enamminolo, ma anche nella forma **2,3-enamminolo** e successivamente per deaminazione ossidativa, disidratazione, ciclizzazione possono dare origine a composti come il **maltolo** e l'**isomaltolo**, acetilformoino e sotolone (4,5-dimetil-3-idrossifuranone), che sono proprio quei composti che conferiscono l'aroma di tostato all'alimento sottoposto al processo. Il processo di tostatura, infatti, viene fatto proprio per ottenere queste molecole, tipiche dell'aroma tostato. A partire dal composto di Amadori, in funzione dell'ambiente (acido, neutro o basico), si possono distinguere due vie, anche se negli alimenti è verificata solo quella in ambiente acido: se il pH è acido può dare origine al **3-desossiesone** (comunque composti dicarbonilici), oppure a pH basici può dare la formazione dell'**1-metil-2,3-dicarbonile**. Quindi si possono avere trasformazioni diverse anche sulla base del pH dell'alimento.

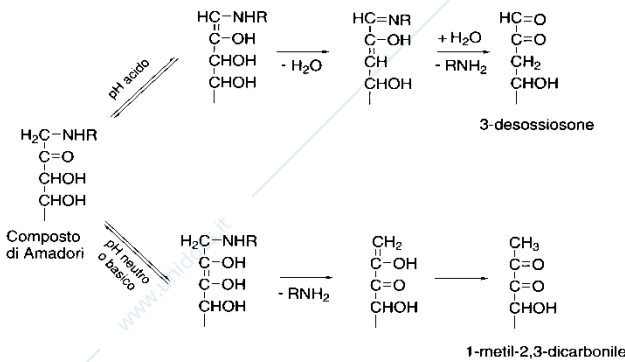
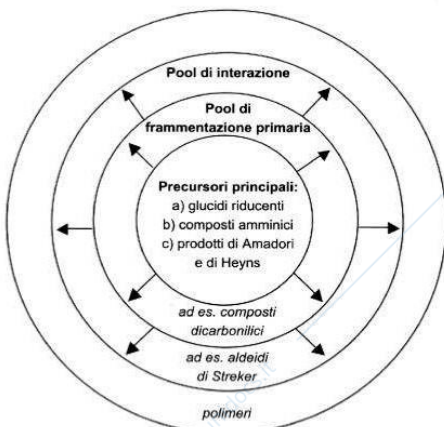
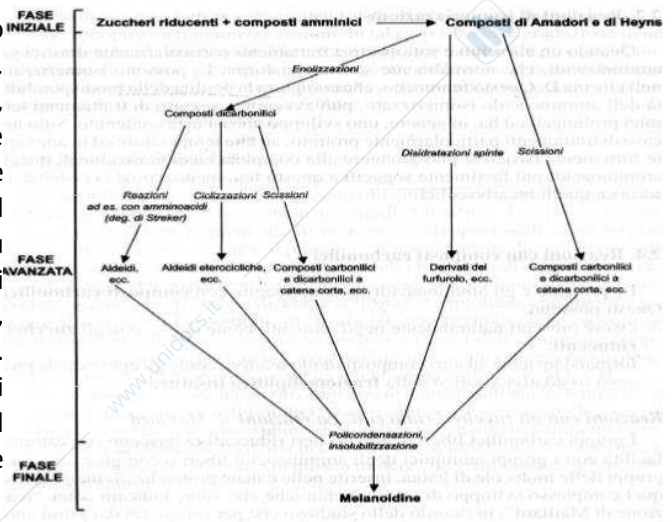


Figura 14

La decomposizione del composto di Amadori attraverso due diverse enolizzazioni, con formazione di due tipi di α-dicarbonili.

Schema generale

Da un punto di vista schematico, la reazione di Maillard può essere rappresentata come in questo grafico a destra. Possono essere riscontrate tre principali fasi: una **iniziale**, una **avanzata** ed una **finale**. All'interno della fase iniziale riscontriamo la parte di cui abbiamo appena parlato, che comprende la parte di reazione fino alla formazione del composto di Amadori e di Heyns. Nella fase avanzata (la più complessa) è possibile assistere a tutta una serie di reazioni che avvengono a partire dal composto di Amadori, attraverso delle "enolizzazioni", disidratazioni, scissioni. Arrivati ad un certo punto, le molecole tendono a formarsi dei **polimeri**, per condensazione, che portano nel complesso il nome di **melanoidine**: composti colorati, che vanno appunto a definire l'imbrunimento.



Un altro modo di rappresentare la reazione di Maillard è questo accanto, con i cerchi. Nella parte centrale si ritrovano i primi stadi, mentre via via, strato per strato, si vanno a rappresentare gli insiemi dei "pool" che avvengono successivamente. Si distingue un **pool di frammentazione primaria**, che è quello che interessa le principali reazioni e successivamente il **pool di interazione**, che porta alla formazione dei polimeri. È chiaro che la rappresentazione in esame è più qualitativa dell'altra, che invece tende a mostrare ogni molecola che si forma dall'inizio alla fine; in un certo senso questa ci dà la possibilità di capire come si "propaga" la reazione.

Degradazione di Strecker

La **reazione di Strecker** è una reazione collaterale (non partecipa al processo di imbrunimento) che avviene tra i composti α-dicarbonilici (formati nella RM) e gli amminoacidi e

che porta alla formazione di sostanze azotate eterocicliche (pirazine), non particolarmente gradite negli alimenti. Questa degradazione non determina un imbrunimento ma porta comunque ad una perdita del valore nutrizionale e avviene in alimenti con elevate concentrazioni di amminoacidi liberi o in condizioni drastiche (elevate temperature). Nella tostatura del cioccolato e nella carne arrostita ad esempio si formano questi prodotti derivati pirazinici che influenzano fortemente l'aroma dell'alimento.

Non sempre la RM è desiderata negli alimenti, pertanto è bene conoscere tutti i fattori che ci possono permettere di gestirla.

La **natura dei reagenti** è un altro fattore che influenza la reazione, cioè se i reagenti sono aldosi piuttosto che chetosi; gli aldosi sono più reattivi dei chetosi, gli amminoacidi basici sono più reattivi.

Struttura dello zucchero (e degli amminoacidi): è chiaro che tutto è funzione della reattività delle molecole iniziatrici; per esempio, gli zuccheri aldosi sono più reattivi dei chetosi; o ancora la Lisina, tra gli altri amminoacidi, è molto reattiva.

La percentuale di acqua: la presenza dell'acqua negli alimenti, in quantità differenti, fa variare il "grado" di imbrunimento degli alimenti. Più un alimento è ricco di acqua, più lentamente avverrà la reazione, e nei cibi secchi l'imbrunimento avverrà più velocemente.

Presenza di metalli: i metalli sono per loro natura degli ottimi catalizzatori, pertanto una loro elevata concentrazione va a favorire la reazione accelerandola.

pH: il pH gioca un ruolo fondamentale nella RM, come abbiamo già visto, si può decidere di variarlo per favorire o meno la produzione di determinate molecole piuttosto che di altre. Aumentando il pH aumenta anche la velocità della reazione.

Tempo e temperatura: ovviamente sono anch'essi aspetti fondamentali, fortemente inter-correlati. Gli effetti della temperatura, infatti, sono maggiori se è il tempo è più lungo. Infatti nel caso del latte esplicitato prima, la RM non avviene in quanto i tempi sono molto ristretti (pochi secondi), anche se le temperature sono elevatissime (fino a 140°C).

Chiaramente questo imbrunimento non enzimatico deve essere controllato, perché è vero che per alcuni alimenti è un processo fatto apposta, desiderato, ma allo stesso tempo per altri alimenti è un processo indesiderato. Il controllo avviene attraverso bassi valori di pH, basse temperature, aggiunta di acqua, aggiunta di H₂SO₃; o i suoi Sali; quest'ultimo fattore infatti determina un meccanismo per cui si va a legare alla struttura dell'aldeide impedendo la produzione di pigmenti melanoidinici.

EFFETTI DELLA REAZIONE DI MAILLARD

Tra gli effetti positivi abbiamo:

- formazione di aromi piacevoli (del pane tostato, del caffè tostato, della carne arrostita);
- produzione di *melanoidine*, che sono pigmenti/polimeri che contengono strutture antiossidanti;
- aumento della capacità di assorbimento di ioni metallici che possono essere chelati dalle melanoidine.

Gli effetti negativi invece:

- in alcuni alimenti come ad esempio il latte sterilizzato, la reazione fa assumere al latte una colorazione giallastra e un sapore un po' di cotto.
- la lisina viene degradata durante le prime fasi della reazione e quindi non è più assimilabile dall'organismo (riduzione del valore nutrizionale).
- superati i 180°C si possono formare composti tossici e/o cancerogeni.
- riduzione della capacità di assorbimento degli ioni metallici liberi.

Le **melanoidine** sono polimeri di colore giallo-bruno con importanti proprietà. Questi hanno un'**attività antimicrobica** e un'**attività antiossidante**; le melanoidine hanno la capacità di ridurre la concentrazione di ossigeno e di catturare ioni metallici come il Fe, quindi bloccare la circolazione di radicali liberi (funzionano un po' come *scavengers*) la deidrogenazione dei substrati, e prevenire. Inoltre, un'altra proprietà è rappresentata dalla capacità di chelare ioni metallici introdotti dalla dieta.

Parlando però degli effetti negativi abbiamo detto che se si superano certe temperature si può avere la formazione di sostanze tossiche. Tra questi abbiamo:

- **acrilammide:** è la corrispondente amide dell'acido acrilico, è un'aldeide che si forma per reazione della Reazione di Maillard con l'asparagina libera. Le patate, ma anche gli strati esterni dei chicchi di cereali, di caffè, di cacao e la frutta secca, sono ricchi di asparagina libera; quindi, se sottoposti a trattamenti con temperature molto elevate possono produrre questo composto tossico. La concentrazione di acrilammide deve essere fortemente controllata nella tostatura del caffè. È un composto mutageno, cancerogeno, con tossicità sistemica ma preferenziale per il sistema nervoso, sia centrale che periferico, e per quello riproduttivo.
- **ammine eterocicliche:** come prodotto diretto della reazione di Maillard.
- **furano:** conseguenza dell'utilizzo di alte temperature.

L'*acrilammide* è la corrispondente amide dell'acido acrilico. È un'aldeide che si forma attraverso la RM in presenza di asparagina libera. Le patate, ma anche gli strati esterni dei chicchi di cereali, i chicchi di caffè, il cacao e la frutta secca, sono ricchi di asparagina libera e quindi se sottoposti a trattamenti che stimolano la RM produrranno molta acrilammide. L'*acrilammide* è un composto mutageno e cancerogeno, con tossicità sistemica ma preferenziale per il sistema nervoso sia centrale che periferico e per quello riproduttivo.