



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**  
**ΑΝΟΙΚΤΑ ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΑ ΜΑΘΗΜΑΤΑ**



---

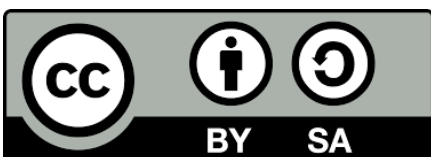
**Τίτλος Μαθήματος:** Χημεία Τροφίμων

**Ενότητα:** Ένζυμα - Βιταμίνες - Ανόργανα συστατικά

**Διδάσκων:** Καθηγητής Μιχάλης Κοντομηνάς

**Τμήμα:** Χημείας

---



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

# ΕΝΖΥΜΑ

### 7.1 Εισαγωγή — Ορισμοί

Τα ένζυμα απαντούν μεταξύ των συστατικών των τροφίμων. Η παρουσία τους μπορεί, ανάλογα με τις συνθήκες, να αποβεί ωφέλιμη ή επιβλαβής. Στους ζωντανούς οργανισμούς (στον άνθρωπο, τα ζώα και τα φυτά) απαντούν χιλιάδες διαφορετικά ένζυμα, από τα οποία πολλά εξακολουθούν να δρουν και μετά τη θανάτωση των ζώων ή τη συγκομιδή των φυτικών τροφίμων. Επίσης οι μικροοργανισμοί παράγουν μεγάλα ποσά ενζύμων.

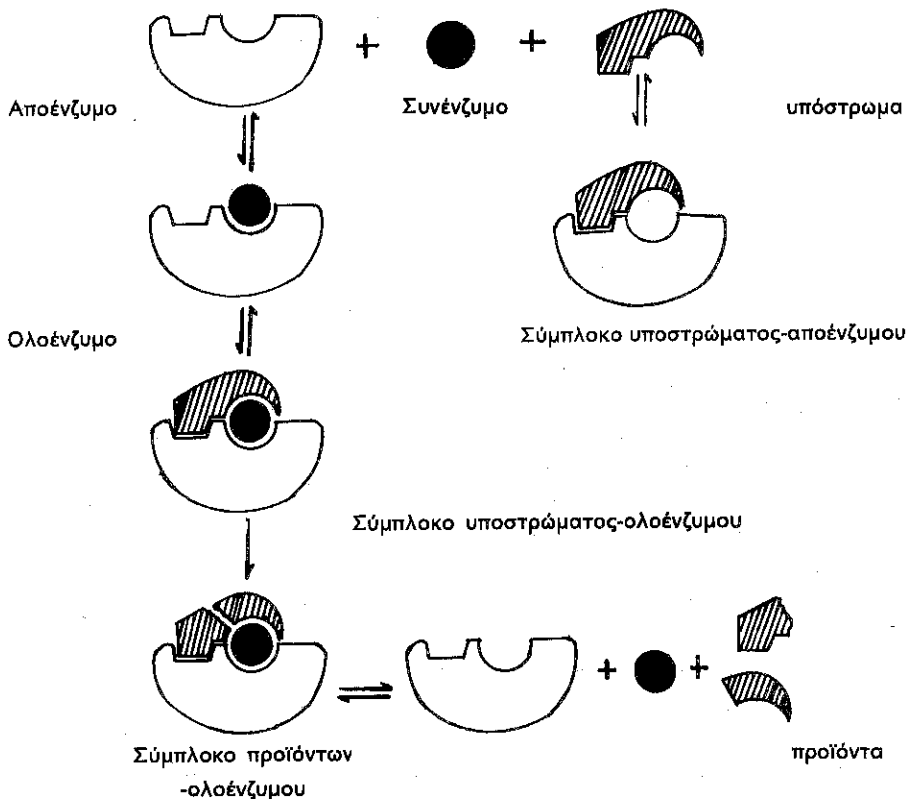
Τα ένζυμα είναι ουσίες πρωτεϊνικής φύσης, οι οποίες έχουν σκοπό να επιταχύνουν διάφορες βιοχημικές αντιδράσεις κατά  $10^{12}$ – $10^{20}$  φορές σε σχέση με τις αντίστοιχες μη καταλυόμενες αντιδράσεις, κάτω από εξαιρετικά ήπιες συνθήκες, χωρίς θέρμανση ή επίδραση δραστικών αντιδραστηρίων. Τα ένζυμα δηλαδή είναι βιολογικοί καταλύτες. Σε αντιδιαστολή με τους ανόργανους καταλύτες, τα ένζυμα: 1) επιταχύνουν πολύ περισσότερο τις αντιδράσεις τις οποίες καταλύουν· 2) παρουσιάζουν πολλαπλάσια δράση στη συγκεκριμένη αντίδραση· και 3) χρησιμοποιούνται συνήθως για την κατάλυση ενός είδους αντίδρασης. Έχουν δηλαδή τα ένζυμα εξειδικευμένη δράση: η αναγωγή, π.χ., του  $H_2O_2$  στους  $37^\circ C$  παρουσία του ενζύμου καταλάσης γίνεται δέκα εκατομμύρια φορές γρηγορότερα απ' ό,τι παρουσία Pt. Ακόμη για την υδρογόνωση των λαδιών και τη μετατροπή τους σε στερεά λίπη απαιτείται ένα μέρος Ni για τη μετατροπή μερικών χιλιάδων μερών λαδιού σε λίπος. Για τη διάσπαση του αμύλου στο πεπτικό σύστημα απαιτείται ένα μέρος παγκρεατικής αμυλάσης για τη μετατροπή τεσσάρων εκατομμυρίων μερών αμύλου στο σάκχαρο μαλτόζη. Όπου η δραστηριότητα των παρασκευαζόμενων από τον άνθρωπο καταλυτών μετριέται σε χιλιάδες, η δραστικότητα των καταλυτών της φύσης μετριέται σε εκατομμύρια.

Η ιδιότητα των ενζύμων να δρουν κάτω από ήπιες συνθήκες, τα καθιστά σημαντικότερα στα τρόφιμα, τα οποία εύκολα μπορούν να κατεργαστούν σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $20$ – $30^\circ C$ ) χωρίς τον κίνδυνο να αλλοιωθούν ή να καταστραφούν τα θρεπτικά τους συστατικά. Επίσης η εξειδίκευση των ενζύμων μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μέσο για την ανάλυση ορισμένων τροφίμων, όπου η ανάλυση συγκεκριμένου συστατικού απλοποιείται κατά πολύ με τη χρήση μιας των ενζυματικών τεχνικών. Λόγω αυτής της εξειδίκευσης, διατυπώθηκε από τον Emil Fischer η άποψη ότι η σχέση μεταξύ ενζύμου και ουσίας στην οποία ασκείται η καταλυτι-

κή του δράση (του υποστρώματος), είναι ανάλογη με τη σχέση που υπάρχει μεταξύ κλειδαριάς και κλειδιού. Δηλαδή το ένζυμο (κλειδί) δρα μόνο στο ειδικό υπόστρωμα (κλειδαριά).

Τα ένζυμα, πολλές φορές, συνοδεύονται από άλλα μικρού μοριακού βάρους μόρια, π.χ. μόρια του συμπλέγματος των βιταμινών Β, τα οποία χαρακτηρίζονται σαν προσθετικές ομάδες. Στις περιπτώσεις αυτές το πρωτεϊνικό τμήμα του ενζύμου ονομάζεται Αποένζυμο, η προσθετική ομάδα Συνένζυμο και το συνολικό μόριο Ολοένζυμο.

Σε μια ενζυματική αντίδραση το υπόστρωμα συνδυάζεται με το ολοένζυμο και απελευθερώνεται σε τροποποιημένη μορφή, όπως φαίνεται στο σχήμα 7-1. Συνοπτικά επομένως μια ενζυματική αντίδραση περιλαμβάνει τα εξής στάδια:



Σχήμα 7-1 Η φύση των ενζυματικών αντιδράσεων

(Από De Man, 1980)

## 7.2 Ονοματολογία και κατάταξη των ενζύμων

Τα ένζυμα παίρνουν την ονομασία τους από το όνομα του υποστρώματος πάνω στο οποίο δρουν: π.χ. το ένζυμο που δρα στα λίπη λέγεται λιπάση. Γενικά χρησιμοποιείται η κατάληξη *-αση*, υπάρχουν όμως και εξαιρέσεις στα ονόματα των ενζύμων που ήταν γνωστά πριν από την καθιέρωση της ονοματολογίας αυτής, π.χ. η πεψίνη, η θρυψίνη κ.ά.

Τα ένζυμα, ανάλογα με το είδος των αντιδράσεων τις οποίες καταλύουν, κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες:

### A. Υδρολάσες

Χρησιμοποιούνται για την υδρολυτική διάσπαση των δεσμών C-O, C-N, C-C κ.ά.

### B. Οξειδοοξειδοκτάσες

Χρησιμοποιούνται για καταλυτικές οξειδώσεις ή αναγωγές.

### Γ. Ισομεράσες

Χρησιμοποιούνται για την κατάλυση γεωμετρικών ή δομικών ενδομοριακών ανακατατάξεων.

### Δ. Τρανσφεράσες

Καταλύουν τη μεταφορά χαρακτηριστικών ομάδων, όπως π.χ. η τρανσαμινάση.

### E. Συνθετάσες

Καταλύουν την προσθήκη ενός μορίου σε ένα άλλο μόριο.

### ΣΤ. Λυάσες

Καταλύουν τη διάσπαση δεσμών C-C, C-O, C-N, απουσία νερού.

Από τις πιο πάνω κατηγορίες ενζύμων, αυτές που ενδιαφέρουν την επεξεργασία των τροφίμων περισσότερο είναι οι υδρολάσες, οι οξειδοοξειδοκτάσες και οι ισομεράσες. Στον πίνακα 7-1 φαίνονται τα ένζυμα που παρουσιάζουν ενδιαφέρον στα τρόφιμα, η καταλυόμενη από το καθένα αντίδραση και η πιθανή εφαρμογή του καθενός.

## 7.3 Τρόπος δράσης των ενζύμων

Γενικά τα ένζυμα μειώνουν την «ενέργεια ενεργοποίησης» μιας αντίδρασης, π.χ. μια αντίδραση μετατροπής των ουσιών S στα προϊόντα P ξεκινά με προσφορά ενός ποσού ενέργειας, συνήθως υπό μορφή θερμότητας. Για να αντιδράσουν οι ουσίες S και να δώσουν τα προϊόντα P πρέπει να υπερβούν το «όρος» ενέργειας, της πορείας *i* (σχ. 7-2) και για το σκοπό αυτό απαιτείται ένα ποσό ενέργειας  $E_1$ , της «ενέργειας ενεργοποίησης».

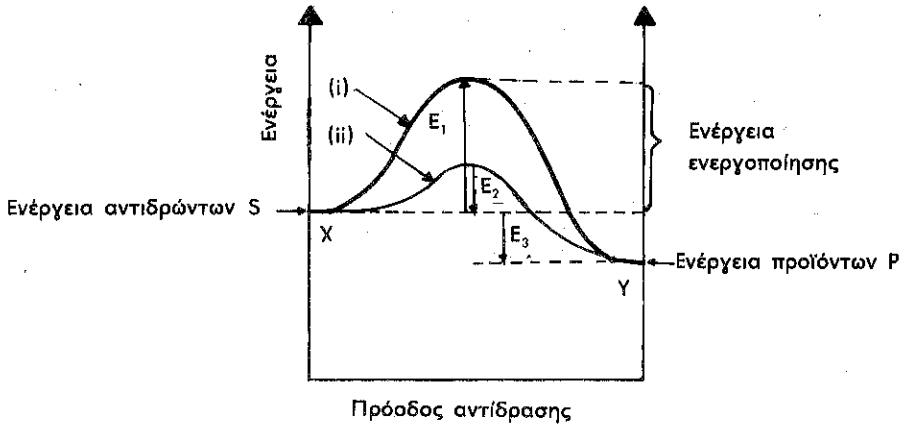
ΠΙΝΑΚΑΣ 7-1  
Ένζυμα σημαντικά για την επεξεργασία των τροφίμων

Ένζυμο:	Αντίδραση	Πιθανή εφαρμογή
Ισομεράσες: γλυκοζο-ισομεράση	D-γλυκόζη → D-φρουκτόζη	Παραγωγή σιροπιών περιεχόντων φρουκτόζη
Τρανσφεράσες: Ο-μεθυλο-τρανσφεράση	Ο-διϋδροξυ-φαινόλες → Ο-μεθοξυ-φαινόλες	Παρεμπόδιση οξειδωσης ο-φαινολών προς αποφυγή αμαύρωσης
Οξειδοοξειδοκτάσες: Λιποξυγενάση	cis, cis-1,4-πενταδιένο- ακόρεστα λιπαρά οξέα +O <sub>2</sub> → υδροϋπεροξειδία λιπαρών οξέων	Βελτίωση γεύσης και οσμής της αρτομέζας και του ψωμιού
Διακετυλ-ρεδοκτάση	διακετύλιο+NADH → ακετόνη	Ελάττωση συγκέντρωσης διακετυλίου στη μπίρα
Γλυκοζο-οξειδάση	β-D-γλυκόζη + O <sub>2</sub> → D-γλυκονο-δ-λακτόνη + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Απομάκρυνση γλυκόζης και οξυγόνου από τα τρόφιμα
Καταλάση	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	Καταστροφή H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> που χρησιμοποιείται στην αποστείρωση Απομάκρυνση H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> από την αντίδραση που καταλύει η γλυκοζο-οξειδάση
Υδρολάσες: α-αμυλάση β-αμυλάση Γλυκο-αμυλάση	υδρόλυση α- 1,4 γλυκοζιτικών δεσμών αμύλου	Διαλυτοποίηση αμύλου παραγωγή μαλτόζης σε ζυμώσεις ψωμιού-σιροπιών Παραγωγή γλυκόζης από άμυλο

Πίνακας 7-1 συνέχεια

Ιμβερτάση	σακχαρόζη + $H_2O \rightarrow \alpha\text{-D-}\gamma\text{λυκόζη} + \beta\text{-D-}\phi\text{ρουκτόζη}$	Παραγωγή ιμβερτοσάκχαρου για γλυκίσματα
Λακτάση	λακτόζη + $H_2O \rightarrow \alpha\text{-D-}\gamma\text{λυκόζη} + \beta\text{-D-}\gamma\text{αλακτόζη}$	Υδρόλυση λακτόζης σε γαλακτοκομικά προϊόντα
Σύμπλοκο σελλουλάσης	υδρόλυση $\beta\text{-1, 4-}\gamma\text{λυκοζιτικών δεσμών κυτταρίνης}$	Μετατροπή κυτταρίνης $\rightarrow$ γλυκόζη
Σύμπλοκο πηκτικών-ενζύμων	υδρόλυση πηκτίνης σε πηκτικό οξύ γαλακτουρονικό οξύ και 4-δεσοξυ-5-κετογαλακτουρονικό οξύ	Διαύγηση χυμών φρούτων και κρασιών. Αποικοδόμηση πολλών φρούτων
Πεντοζανάση	πεντοζάνες $\rightarrow$ D-ξυλόζη + L-αραβινόζη	Καθυστέρηση παλαίωσης ψωμιού
1. Παπαΐνη		
2. Φικίνη		
3. Πρωτεάσες μυκήτων		Οι πρωτεάσες 1,2,3,4 χρησιμοποιούνται για τη τρυφεροποίηση του κρέατος. Οι 5,6, χρησιμοποιούνται για τη θρόμβωση του γάλακτος στη παρασκευή τυριού.
4. Πρωτεάσες βακτηρίων		Οι 5,7 χρησιμοποιούνται στη παρασκευή ενδύρων πρωτεϊνικών συμπλεγμάτων. Οι 1,9,10 χρησιμοποιούνται στη τρυφεροποίηση του συνδετικού ιστού του κρέατος.
5. Πεψίνη		
6. Ρενίνη		
7. Χυμοτροψίνη		
8. Τρυψίνη		
9. Κολλαγενάση		
10. Ελαστάση		
Προγαστρικές εστέραςες	λίπος γάλακτος + $H_2O \rightarrow$ λιπαρά οξέα + γλυκερίνη + γλυκερίδια	Δημιουργία γεύσης στα τυριά και προϊόντα αρτοποιίας
Λιπάσες	τριγλυκερίδια + $H_2O \rightarrow$ λιπαρά οξέα + γλυκερίδια + γλυκερίνη	Καθυστέρηση στη παλαίωση του ψωμιού. Δημιουργία αφριστικών ιδιοτήτων στις πρωτεΐνες του λευκού του αυγού.
Ριβοζουοικλεάσες	ριβοζουοικλεϊνικά οξέα $\rightarrow$ νουκλεοτίδια	5'-νουκλεοτίδια χρησιμοποιούνται σαν ενισχυτές γεύσης

Η όλη διαδικασία μπορεί να παρομοιασθεί με την μεταφορά μιας σφαίρας από τη μια πλευρά ενός λόφου στην άλλη, όπως φαίνεται στο σχήμα 7-2.



Σχήμα 7-2. Πορείες αντίδρασης  
(i) μη καταλυτική πορεία  
(ii) καταλυτική πορεία

Η σφαίρα πρέπει να μεταφερθεί από το σημείο X στο σημείο Y. Αν ο μόνος δρόμος μετάβασης είναι μέσω της κορυφής, τότε είναι ανάγκη η σφαίρα με προσφορά ενέργειας  $E_1$  να λάβει ώθηση για να ανέβει στην κορυφή. Στη συνέχεια θα κατεβεί μόνη της και μάλιστα σε κατώτερο από το σημείο εκκίνησης με σύγχρονη απελευθέρωση ενέργειας  $E_3$  η οποία δεν θα μπορούσε να ελευθερωθεί, αν δεν προσφερόταν προηγουμένως η ενέργεια  $E_1$ .

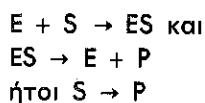
Στα κύτταρα του οργανισμού η «ενέργεια ενεργοποίησης» δεν μπορεί να προσφερθεί με μορφή θερμότητας, η οποία προφανώς θα τα κατάστρεφε.

Η δράση των ενζύμων βασίζεται στην ικανότητά τους να εκκινούν ορισμένες αντιδράσεις με πολύ λιγότερη ενέργεια ενεργοποίησης.

Στο προηγούμενο παράδειγμα αντί της πορείας i ακολουθείται η πορεία ii, που απαιτεί λιγότερη ενέργεια ενεργοποίησης, π.χ. η ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για τη διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε υδρογόνο και οξυγόνο απουσία καταλύτη είναι 18 cal/mole, ενώ παρουσία καταλύτη περιορίζεται σε 2 cal/mole.

Σύμφωνα με τις υπάρχουσες θεωρίες, η δράση αυτή των ενζύμων εξηγείται με την αντικατάσταση του ενός σταδίου αντίδρασης που απαιτεί μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης με δύο ή περισσότερα στάδια, το καθένα

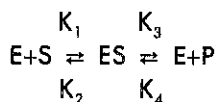
από τα οποία απαιτεί μικρή ενέργεια ενεργοποίησης. Εάν το ένζυμο παρασταθεί με E και το υπόστρωμα με S, τότε:



Εάν τα δύο στάδια απαιτούν λιγότερη ενέργεια, θα ακολουθηθεί η πορεία ii οπότε και η αντίδραση θα είναι γρήγορη (αυθόρμητη) και ο καταλύτης θα αναγεννηθεί. Έτσι δίνεται μια απλή εικόνα της δράσης των ενζύμων ως καταλυτών. Τα ένζυμα, όπως και οι καταλύτες, δεν προσφέρουν ενέργεια σε ένα σύστημα, ούτε μπορούν να μεταβάλλουν τη θέση ισορροπίας μιας αντίδρασης. Απλώς επιταχύνουν την αποκατάσταση της δυναμικής ισορροπίας στο σύστημα.

## 7.4 Κινητική των ενζύμων

Αν υποθεθεί πως η ενζυματική αντίδραση περιλαμβάνει τον αντιστρεπτό σχηματισμό του συμπλόκου ES, με την επίσης αντιστρεπτή διάσπαση του συμπλόκου ES σε E και προϊόν P, τότε οι πιο πάνω αντιδράσεις διαμορφώνονται ως εξής:



Αν επιπλέον υποθεθεί πως μετά την παρέλευση κάποιου χρόνου ο ρυθμός σχηματισμού του συμπλόκου ES ισούται με το ρυθμό αποικοδόμησής του (κατάσταση δυναμικής ισορροπίας), τότε σύμφωνα με το νόμο δράσης των μαζών θα ισχύει:

$$K_1 [E] [S] + K_4 [E] [P] = K_2 [ES] + K_3 [ES] \quad (1)$$

Αν ληφθεί υπόψη μόνο το αρχικό στάδιο της αντίδρασης, όπου η συγκέντρωση [P] είναι σχεδόν σταθερή και περίπου ίση με το 0, ο όρος  $K_4[E][P]$  μπορεί να μηδενιστεί, οπότε λαμβάνεται:

$$K_1[E][S] = [ES] (K_2+K_3) \quad (2) \text{ ή}$$

$$\frac{[E]}{[ES]} = \frac{K_2+K_3}{K_1[S]} \quad (3)$$



Οι σταθερές  $\frac{K_2+K_3}{K_1}$  μπορούν να αντικατασταθούν από μια καινούρια σταθερή την  $K_M$ , που εφεξής θα καλείται σταθερή MICHAELIS - MENTEN. Από την (3) λαμβάνεται:

$$\frac{[E]}{[ES]} = \frac{K_M}{[S]} \quad (4)$$

Το συνολικό ποσόν ενζύμου στην αντίδραση είναι  $E_T = E + ES$  όπου  $E =$  ελεύθερο ένζυμο και  $ES =$  ποσόν ενζύμου παρόν στο σύμπλοκο  $ES$ . Η προηγούμενη σχέση δυνατόν να γραφεί ως εξής:

$$E = E_T - ES \quad (5)$$

Με αντικατάσταση της (5) στην (2) λαμβάνεται:

$$K_1([E_T] - [ES])[S] = K_2[ES] + K_3[ES] \quad (6) \text{ ή}$$

$$K_1[E_T][S] - K_1[ES][S] = K_2[ES] + K_3[ES] \quad (7) \text{ ή}$$

$$K_1[E_T][S] = [ES](K_1[S] + K_2 + K_3) \quad (8) \text{ ή}$$

$$[ES] = \frac{K_1[E_T][S]}{K_1[S] + K_2 + K_3} \quad (9).$$

Αν η (9) διαιρεθεί κατά μέλη με το  $K_1$ , προκύπτει:

$$[ES] = \frac{[E_T][S]}{[S] + \frac{K_2 + K_3}{K_1}} \quad (10)$$

Προφανώς η ταχύτητα σχηματισμού του προϊόντος  $P$  από το σύμπλοκο  $ES$  είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του συμπλόκου  $[ES]$ . Δηλαδή  $V = K_3[ES]$  (11) ή

$$[ES] = \frac{V}{K_3} \quad (12)$$

με αντικατάσταση του  $[ES]$  από την (12) στη (10) λαμβάνεται:

$$V = \frac{K_3[E_T][S]}{[S] + \frac{K_2 + K_3}{K_1}} \quad (13) \text{ ή}$$

$$V = \frac{K_3 [E_T] [S]}{[S] + K_M} \quad (14)$$

Αν  $[S] \gg K_M$  η (14) γράφεται:

$$V_{\max} = K_3 [E_T] \quad (15)$$

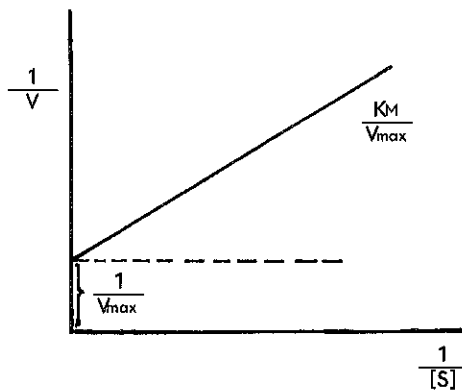
Από τις (15), (14) λαμβάνεται:

$$V = \frac{V_{\max} [S]}{[S] + K_M} \quad (16)$$

Η αντίστροφη εξίσωση της (16) είναι:

$$\frac{1}{V} = \frac{K_M}{V_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}}$$

η οποία είναι της μορφής  $y=ax+\beta$ . Η γραφική παράσταση του  $\frac{1}{V}$  συναρτήσει του  $\frac{1}{[S]}$  φαίνεται στο σχήμα 7-3.



Σχήμα 7-3 γραφική παράσταση για τον υπολογισμό της τιμής  $K_M$

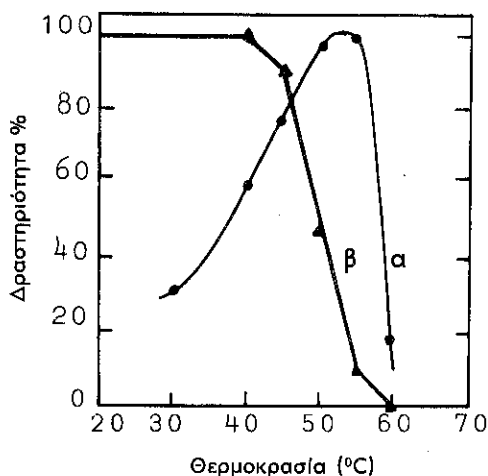
Στην καμπύλη του σχήματος 7-3 η κλίση ισούται με  $K_M/V_{\max}$  και το σημείο τομής της καμπύλης με τον άξονα  $1/V$  δίνει την τιμή  $1/V_{\max}$ . Από την κλίση υπολογίζεται γραφικά η τιμή της  $K_M$  (=σταθεράς MICHAELIS - MENTEN).

Η  $K_M$  έχει μονάδες συγκέντρωσης (mol/Lt) και προφανώς  $K_M=[S]$ , όταν η ταχύτητα της αντίδρασης γίνει ίση με το  $1/2$  της  $V_{\max}$  (σχέση - 16).

## 7.5 Παράγοντες του περιβάλλοντος που επηρεάζουν την ενζυματική δραστηριότητα.

### A. Η θερμοκρασία

Γενικά τα φυτικά ένζυμα δρουν καλύτερα γύρω στους 25°C, ενώ τα ζωικά γύρω στους 37°C. Αύξηση της θερμοκρασίας στην αρχή ευνοεί τη δραστηριότητα των ενζύμων, αλλά πέρα από τους 45°C προκαλεί την αδρανοποίησή τους, λόγω μετουσίωσης της πρωτεΐνης τους. Στο σχήμα 7-4 φαίνεται η σχέση δραστηριότητας - σταθερότητας για το ένζυμο ενδοπολυγαλακτουρονάση.

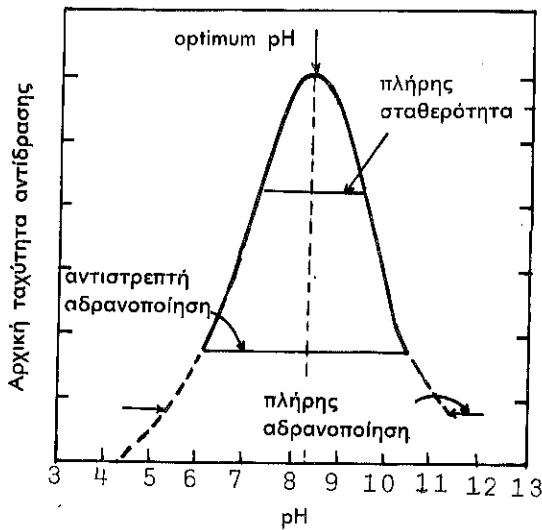


Σχήμα 7-4 Διάγραμμα θερμοκρασίας-δραστηριότητας (α) και θερμικής σταθερότητας (β) για το ένζυμο ενδοπολυγαλακτουρονάση σε pH=4.4 (αντίδραση επί 10' σε κάθε θερμοκρασία). (Από Endo, 1964)

Σε χαμηλές υπό το 0°C θερμοκρασίες, τα περισσότερα ένζυμα διατηρούν τη δραστηριότητά τους κατά τις διεργασίες της κατάψυξης και απόψυξης. Η ταχύτητα κατάψυξης μπορεί να επηρεάσει την ενζυματική δραστηριότητα. Όσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα κατάψυξης, τόσο μικρότερη ζημιά υφίσταται η δραστηριότητα των ενζύμων.

### B. Το pH

Συνήθως η δραστηριότητα των ενζύμων είναι μεγαλύτερη στην περιοχή 6-9, την περιοχή «optimum pH» όπως καλείται. Σε ακραίες τιμές pH τα ένζυμα συνήθως αδρανοποιούνται λόγω μετουσίωσης των πρωτεϊνών. Η σχέση μεταξύ pH και ενζυματικής δραστηριότητας φαίνεται στο σχήμα 7-5.



Σχήμα 7-5 Επίδραση του pH στην ενζυματική δραστηριότητα.

(Από Vogel et al, 1968)

### Γ. Ενεργότητα του νερού ( $A_w$ )

Αν και κάπως υπερβολικό, είναι γεγονός ότι τα ένζυμα έστω και σε αφυδατωμένο περιβάλλον εξακολουθούν να διατηρούν τη δραστηριότητά τους. Αντιδράσεις όπως η λιπόλυση συμβαίνουν ακόμη και σε πολύ χαμηλές τιμές  $A_w$ . Αυτό που πρέπει να τονιστεί είναι πως δεν έχει σημασία η υγρασία του προϊόντος, αλλά η ενεργότητα του νερού που περιέχει. Το μέτρο δηλαδή του κατά πόσο και με ποιο τρόπο είναι δέσμευμένο το νερό στο τρόφιμο (βλ. Κεφ. 2).

### Δ. Παρουσία μεταλλικών ή αμεταλλικών ιόντων

Έχει βρεθεί ότι ορισμένα μεταλλικά ιόντα, όπως ιόντα  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  καθώς και τα αμέταλλα ιόντα, όπως  $Cl^-$ ,  $NH_4^+$  κτλ., αυξάνουν τη δραστηριότητα ορισμένων ενζύμων και ονομάζονται για αυτό «ενεργοποιητές» των ενζύμων αυτών. Βαριά μέταλλα, όπως  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  και  $Ag^+$ , δηλητηριάζουν τα ένζυμα. Επίσης η δράση των ιόντων παικίλλει από ένζυμο σε ένζυμο, δηλαδή ένα ιόν που ενεργοποιεί ένα ένζυμο μπορεί να αδρανοποιεί ένα άλλο ένζυμο. Γενικά, τα ανιόντα έχουν γενική δράση, ενώ τα κατιόντα εξειδικευμένη δράση πάνω σε ορισμένο ένζυμο.

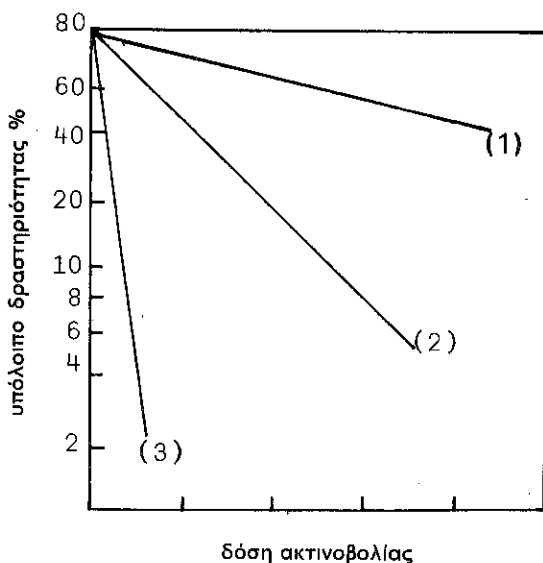
Οι πιθανοί μηχανισμοί ενεργοποίησης των ενζύμων από ιόντα περιλαμβάνουν:

1. Απευθείας προσθήκη στο ενεργό κέντρο του ενζύμου.

2. Δημιουργία δεσμού μεταξύ ενζύμου-υποστρώματος.
3. Μεταβολή στη σταθερά ισορροπίας της ενζυματικής αντίδρασης.
4. Αλλαγή στο επιφανειακό φορτίο του πρωτεϊνικού κλάσματος του ενζύμου.
5. Απομάκρυνση του παράγοντα που δρα ανασταλτικά στη δραστηριότητα του ενζύμου

### Ε. Ιονίζουσες ακτινοβολίες

Ακτινοβολίες όπως οι ακτίνες  $\gamma$ , σε μικρές δόσεις, καταστρέφουν τους μικροοργανισμούς χωρίς να αδρανοποιούν τα ένζυμα. Σε μεγάλες όμως δόσεις προκαλούν αδρανοποίηση των τελευταίων. Η αδρανοποίηση με ακτινοβολία είναι συνάρτηση, εκτός από την ισχύ της ακτινοβολίας, και των συνθηκών του περιβάλλοντος που ήδη αναφέρθηκαν προηγουμένως (βλ. 7.5 Α, Β, Γ, Δ). Στο σχήμα 7-6 φαίνεται η αδρανοποίηση της θρυψίνης με ακτινοβολία κάτω από διάφορες συνθήκες.



Σχήμα 7-6 Αδρανοποίηση της θρυψίνης με ακτινοβολία.

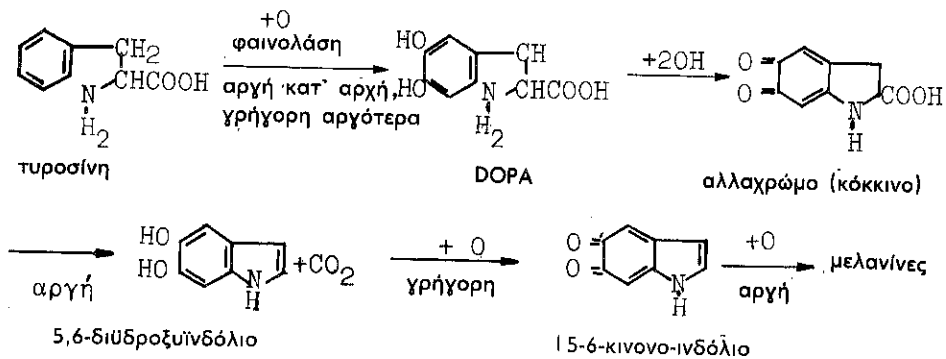
- (1) 80 mg θρυψίνης/ml σε pH=8.0 και Θ περιβάλλοντος
- (2) 80 mg θρυψίνης /ml σε pH=2.7 και Θ περιβάλλοντος.
- (3) 1 mg θρυψίνης/ml σε pH=2.6 και Θ περιβάλλοντος.

(Τροποποιημένο από Kuzin, 1964)

## 7.6 Μεταβολές στα τρόφιμα λόγω παρουσίας ενζύμων

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η δράση των ενζύμων στα τρόφι-

μα μπορεί να είναι ωφέλιμη ή βλαπτική. Παραδείγματα της πρώτης είναι η χρήση ενζύμων για την υδρόλυση του αμύλου, την τρυφεροποίηση του κρέατος, τη διαύγαση του κρασιού, την πήξη του γάλακτος, ενώ της δεύτερης είναι η ενζυματική αμαύρωση των φρούτων και κηπευτικών. Η τελευταία οφείλεται στην οξειδωση των φαινολών προς ο-κινόνες και στη συνέχεια προς σκοτεινόχρωμα πολυμερή και μελανίνες. Το ένζυμο που προκαλεί την οξειδωση αυτή ονομάζεται φαινολάση ή πολυφαινολοξειδάση ή κατεχολάση. Ανήκει στις οξειδοορεδοκτάσες. Με υποστρώμα την τυροσίνη, στην ακόλουθη σειρά αντιδράσεων, φαίνεται ο σχηματισμός ο-κινονών και μελανινών (σχήμ. 7-7).



Σχήμα 7-7 Σχηματισμός ο-κινονών και μελανινών κατά την ενζυματική αμαύρωση στα κηπευτικά.

(Από Lerner et al, 1950)

Οι μελανίνες αντιδρούν με τις πρωτεΐνες και σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα. Οι μέθοδοι αναστολής της ενζυματικής αμαύρωσης συνίστανται στην απομάκρυνση από το περιβάλλον της αντίδρασης ενός από τους ακόλουθους παράγοντες:

- A. Του οξυγόνου
- B. Του ενζύμου
- Γ. Των μεταλλικών ιόντων όπως π.χ.  $Cu^{2+}$
- Δ. Του υποστρώματος

Η φαινολάση αδρανοποιείται με την προσθήκη  $SO_2$  ή με θερμική κατεργασία του προϊόντος γνωστή ως blanching. Το οξυγόνο απομακρύνεται με τη δημιουργία κενού. Άλλες μεταβολές στα τρόφιμα με την προσθήκη ενζύμων, φαίνονται στο πίνακα 7-1.

## 7.7 Δεσμευμένα ένζυμα (ακινητοποιημένα)

Πολλές φορές μετά τη συνηθισμένη κατεργασία στα τρόφιμα προστίθε-

ται ποσότητα διαλυτών ενζύμων για την επίτευξη συγκεκριμένων μεταβολών στις ιδιότητες των τροφίμων, όπως τη δημιουργία επιθυμητής γεύσης, αρώματος, υφής κ.ά. Τα προστιθέμενα αυτά ένζυμα «δεσμεύονται» στη μάζα του τροφίμου, φυσικά ή χημικά. Με τη δέσμευση αυτή είναι δυνατό να επαναχρησιμοποιηθεί αλλού το ένζυμο, να τερματιστεί ακαριαία κάποια αντίδραση ή και να μεταβληθούν κατά επιθυμητό τρόπο και αυτές ακόμη οι ιδιότητες του ενζύμου. Οι χημικές μέθοδοι δέσμευσης περιλαμβάνουν το σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ του ενζύμου και του υποστρώματος. Η δέσμευση αυτού του είδους είναι μη αντιστρεπτή. Οι φυσικές μέθοδοι περιλαμβάνουν συνήθως προσρόφηση των ενζύμων σε αδιάλυτα πλέγματα ουσιών, παγίδευση των ενζύμων σε πήγματα ή ακόμη σε ημιδιαπερατές μεμβράνες. Η δέσμευση αυτού του είδους είναι αντιστρεπτή.

## 7.8 Απομόνωση των ενζύμων

Κατά την απομόνωση επιλέγεται το πλουσιότερο σε ένζυμα τμήμα του τροφίμου, το οποίο τεμαχίζεται και εκχυλίζεται με τον κατάλληλο διαλύτη. Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στις συνθήκες εκχύλισης, οι οποίες πρέπει, κατά το δυνατόν, να είναι ήπιες. Ο διαχωρισμός των ενζύμων γίνεται με μια από τις εξής τεχνικές:

- A. Ηλεκτροφόρηση: ο διαχωρισμός γίνεται στο ισοηλεκτρικό σημείο.
- B. Χρωματογραφία στήλης.
- Γ. Χρωματογραφία εξ ιονανταλλαγής.

### Βιβλιογραφία

1. J. R. Whitaker (edit.): Advances in Chemistry Series 136, Am. Chem. Soc., Washington D.C. (1974).
2. J.R. Whitaker.: Principles of Enzymology for the Food Sciences, Marcel Dekker, New York (1972).
3. M. Dixon.: Production and Application of Enzyme Preparations in Food Manufacture, S.-C.I Monograph No. 11, Soc. Chem. Ind., London (1961).
4. M. Florkin and E.H. Stotz (eds.): Comprehensive Biochemistry, Vol. 13, Elsevier Publ. Co, New York (1964).
5. G. Reed.: Enzymes in Food Processing, Academic Press, New York (1966).
6. H.W. Shultz.: Food Enzymes, AVI Publ. Co. Inc., Westport (1960).
7. S. Bernhard.: The Structure and Function of Enzymes, W. A. Benjamin, New York (1968).
8. W.B. Jakoby (edit): Methods in Enzymology, Academic Press, New York (1971).
9. H.N. Christensen and G.A. Palmer.: Enzyme Kinetics, W.B. Saunders, Phila. (1967).
10. G.G. Guilbault.: Enzymatic Methods of Analysis, Pergamon Press, New York (1970).
11. H. Wieland.: Enzymes in Food Processing and Products, Noyes Data Corp., Park Ridge N.J. (1972).
12. O. Zaborky.: Immobilized Enzymes, Chemical Rubber Co., Cleveland (1973).

**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα  
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων**

**Τέλος Ενότητας**



# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



## Σημειώματα

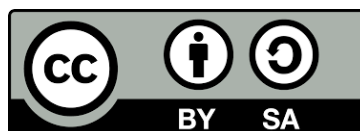
### Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Διδάσκων: Καθηγητής Μιχάλης Κοντομηνάς. «Χημεία Τροφίμων. Ένζυμα - Βιταμίνες - Ανόργανα συστατικά». Έκδοση: 1.0. Ιωάννινα 2014.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <http://ecourse.uoi.gr/course/view.php?id=1312>.

### Σημείωμα Αδειοδότησης

- Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά Δημιουργού - Παρόμοια Διανομή, Διεθνής Έκδοση 4.0 [1] ή μεταγενέστερη.



[1] <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>.