



Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Διαχείριση και Αξιοποίηση Αγροτικών Υποπροϊόντων & Αποβλήτων

Ενότητα 8^η: Υδατοδιαλυτές χρωστικές & αντιοξειδωτικά

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*
Αναπληρωτής Καθηγητής

dimitrismakris@uth.gr

1. Ανθοκυανίνες

Οι ανθοκυανίνες είναι μια υποκατηγορία φλαβονοειδών, τα οποία χαρακτηρίζονται από τον δομικό σκελετό $C_6-C_3-C_6$. Οι ανθοκυανίνες ανευρίσκονται ευρέως στα φυτά, με εξαίρεση μερικές βοτανικές οικογένειες.

Οι δομική ποικιλομορφία των ανθοκυανινών βασίζεται σε περισσότερες από 30 αγλυκόνες (ανθοκυανιδίνες). Ανάμεσα σ' αυτές τις αγλυκόνες, έξι ενώσεις είναι οι πιο διαδεδομένες – η κυανιδίνη, η δελφινιδίνη, η μαλβιδίνη, η πελαργονιδίνη και η πεονιδίνη.

Αυτές οι αγλυκόνες διαφέρουν στο μοτίβο υδροξυλίωσης και μεθυλίωσης του φλαβονοειδούς σκελετού, το οποίο επηρεάζει την χρωματική χροιά που κυμαίνεται από πορτοκαλί-ερυθρό (πελαργονιδίνη) σε κυανό-βιολετί (δελφινιδίνη).

Γενικά, η υδροξυλίωση προκαλεί βαθυχρωμική μετατόπιση, ενώ η μεθυλίωση υψοχρωμική μετατόπιση. Με μόνο ελάχιστες εξαιρέσεις, οι αγλυκόνες δεν υπάρχουν ελεύθερες, αλλά συσσωρεύονται στους φυτικούς ιστούς ως γλυκοζίτες.



Blackberries



Blueberries



Black Currants



Elderberries



Figs



Purple Grapes



Plums



Prunes



Raisins



Purple Asparagus



Purple Cabbage



Eggplant



Purple Carrots



Purple Pepper



Purple Potatoes



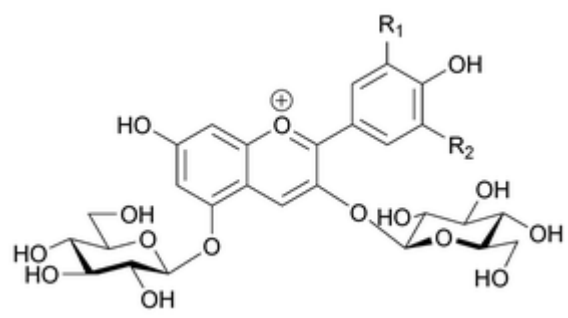
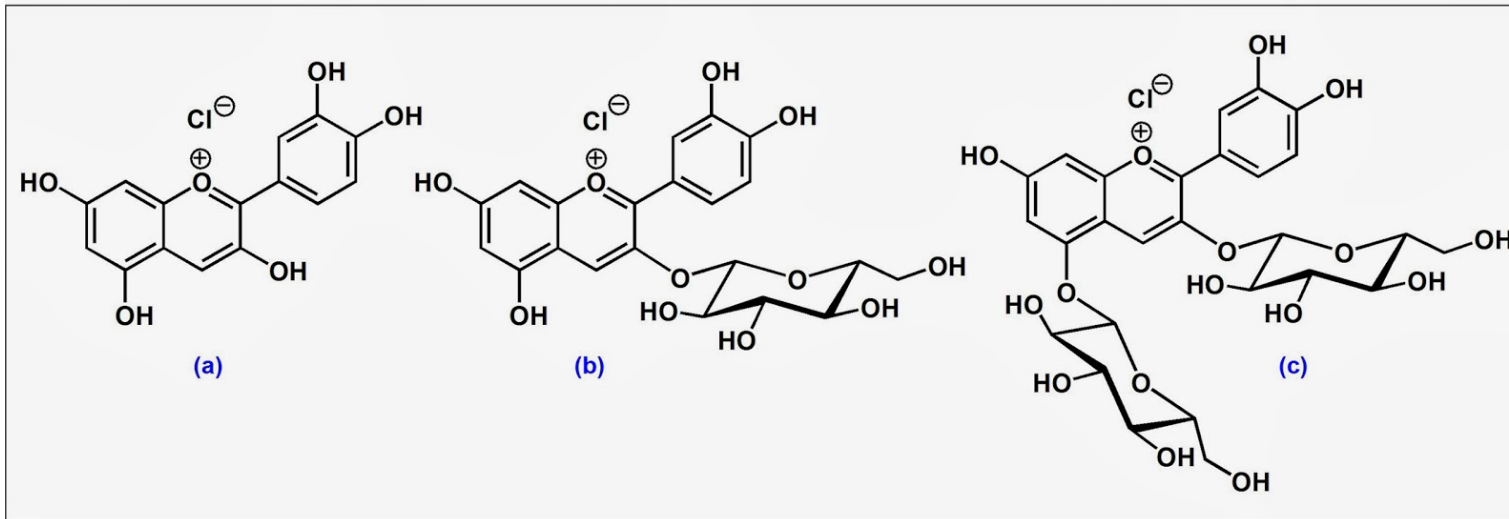
Purple Kohlrabi

1. Ανθοκυανίνες

Οι ανθοκυανιδίνες μπορεί να είναι υποκατεστημένες σε διάφορες θέσεις του σκελετού από ένα ή περισσότερα σάκχαρα, σχηματίζοντας έτσι κυρίως 3-γλυκοζίτες και 3,5-διγλυκοζίτες. Όσον αφορά στους υποκαταστάτες, δεσπόζουν η γλυκόζη, η ραμνόζη, η ξυλόζη, η γαλακτόζη και η αραβονόζη.

Επιπλέον, δισακχαρίτες όπως η ρουτινόζη, η σαμβουβιόζη, η λαθυρόζη και η σοφορόζη υπάρχουν ως υποκαταστάτες σε γλυκοζίτες ανθοκυανιδινών.

Οι υδατανθρακικοί υποκαταστάτες μπορεί να είναι εστεροποιημένοι με αλιφατικά ή αρωματικά οργανικά οξέα. Όσον αφορά στα αλιφατικά, τα πλέον κοινά είναι το οξικό, το μηλονικό, το ηλεκτρικό, το τρυγικό και το μηλικό. Τα πιο κοινά αρωματικά οξέα είναι το p-κουμαρικό, το καφεϊκό, το φερουλικό και το p-υδροξυβενζοϊκό.



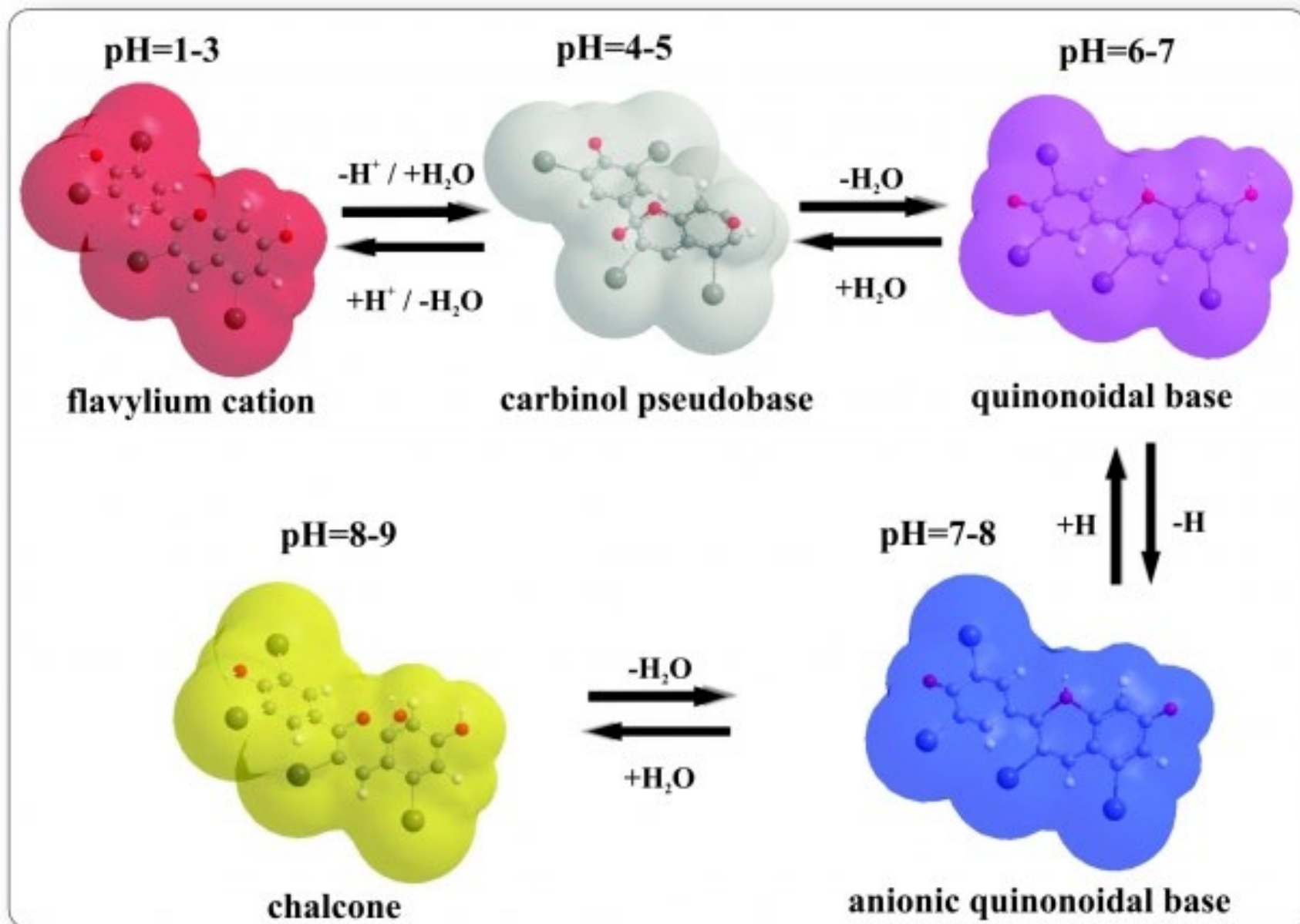
R ₁	R ₂	anthocyanin	aglycon
H	H	pelargonin	pelargonidin
OH	H	cyanin	cyanidin
OCH ₃	H	peonin	peonidin
OH	OH	delphin	delphinidin
OCH ₃	OH	petunin	petunidin
OCH ₃	OCH ₃	malvin	malvidin

1. Ανθοκυανίνες

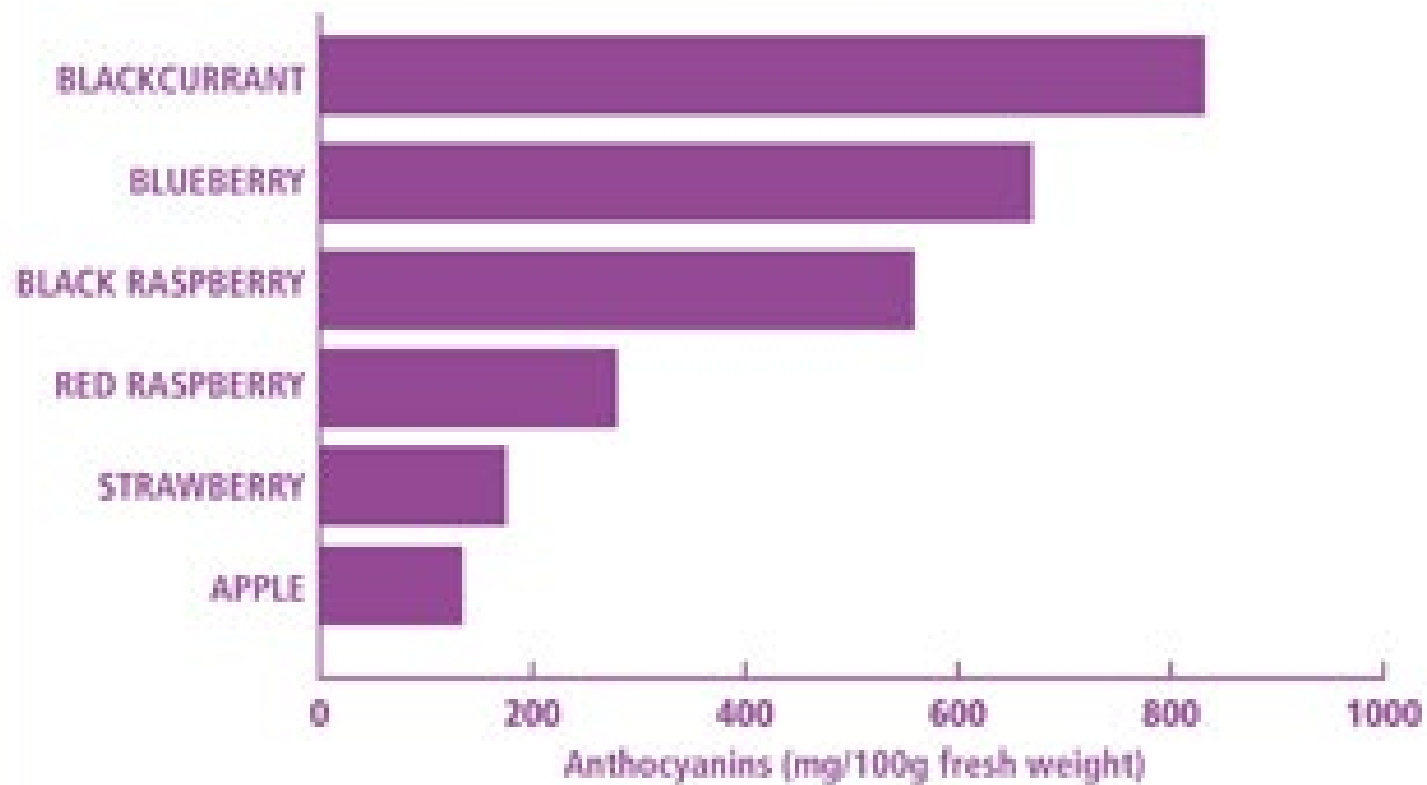
Περισσότερο από το 60% των ανθοκυανινών είναι ακυλιωμένες. Οι ακυλιωμένες ανθοκυανίνες έχουν μεγαλύτερη σταθερότητα όσον αφορά στις αλλαγές χρώματος ανάλογα με το pH, μέσω ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων.

Λόγω των διαφόρων σακχάρων, των διαφόρων θέσεων γλυκοζιλίωσης και ακυλίωσης, υπάρχει μια πληθώρα δομών που ανευρίσκονται στους φυτικούς ιστούς. Συνήθως όμως ένας συγκεκριμένος φυτικός ιστός περιέχει έναν περιορισμένο αριθμό ανθοκυανινών.

Τα διαφορετικά βοτανικά είδη έχουν διακριτά προφίλ ανθοκυανινών. Η περιεκτικότητα των ανθοκυανινών στα περισσότερα φρούτα και λαχανικά κυμαίνεται από 0.1% έως 1% επί ξηρού βάρους. Οι διαφορές που παρατηρούνται οφείλονται σε περιβαλλοντικούς και γενετικούς παράγοντες, καλλιεργητικές τεχνικές και στάδιο ωριμότητας.



ANTHOCYANINS CONTENT OF FRUIT



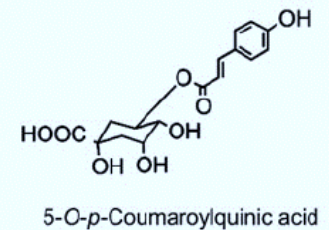
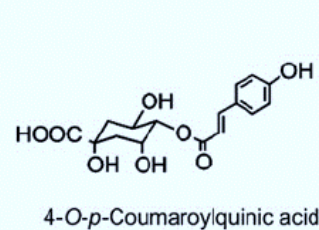
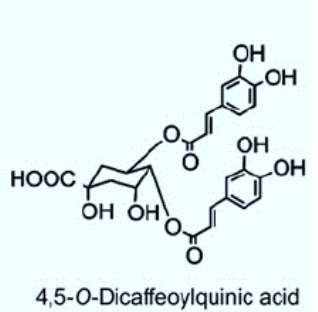
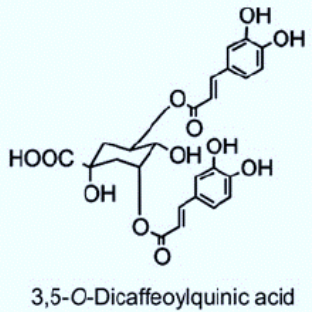
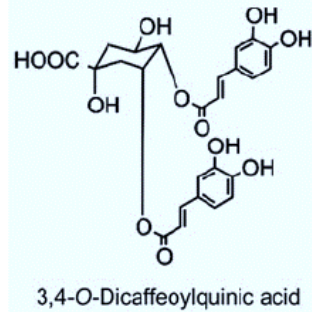
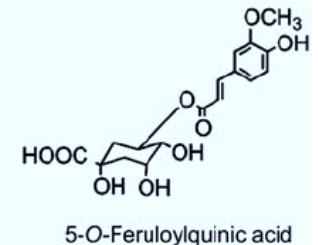
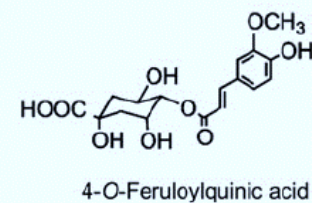
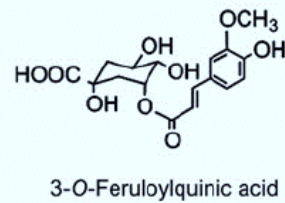
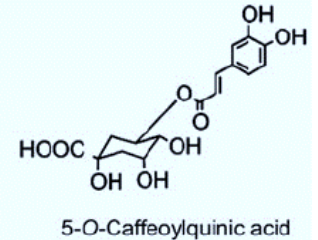
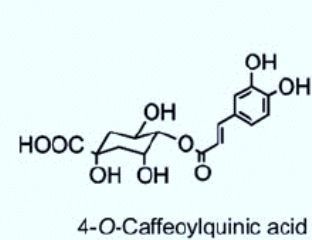
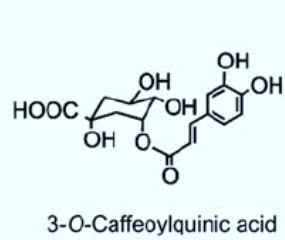
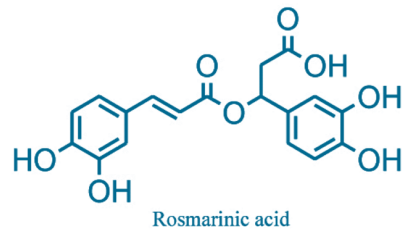
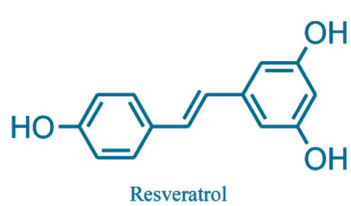
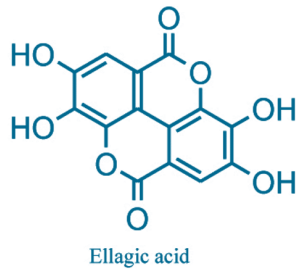
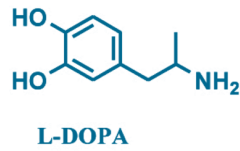
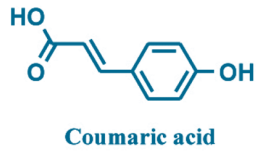
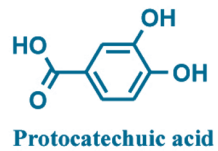
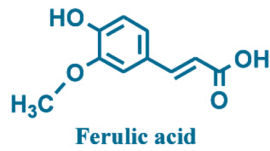
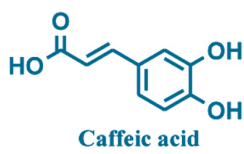
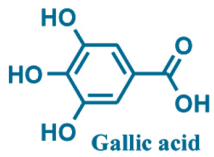
2. Πολυφαινόλες

Φαινολικά οξέα

Τα φαινολικά οξέα αποτελούν περίπου το 1/3 των πολυφαινολών που υπάρχουν σε εδώδιμους φυτικούς ιστούς. Διακρίνονται κυρίως σε δύο υποομάδες, τα υδροξυβενζοϊκά και τα υδροξυκιναμμωνικά οξέα.

Τα υδροξυκιναμμωνικά αφθονούν περισσότερο στα φρούτα. Είναι αρωματικές ουσίες με πλευρική αλυσίδα τριών ατόμων άνθρακα και οι κύριοι αντιπρόσωποι είναι το καφεϊκό, το φερουλικό και το π-κουμαρικό οξύ.

Τα υδροξυβενζοϊκά οξέα βρίσκονται κυρίως υπό την μορφή γλυκοζιτών και οι πλέον δεσπόζουσες μορφές είναι το π-υδροξυβενζοϊκό, το βανιλλικό και το πρωτοκατεχικό οξύ.



2. Πολυφαινόλες

Φαινολικά οξέα

Τα φαινολικά οξέα έχουν πολλές βιολογικές ιδιότητες. Παρουσιάζουν σημαντική αντιοξειδωτική ικανότητα και συνήθως τα υδροξυκιναμμωνικά οξέα είναι πιο δραστικά από τα αντίστοιχα υδροξυβενζοϊκά.

Επίσης, τα φαινολικά οξέα επιδεικνύουν αντιβακτηριακή, αντικαρκινική και αντιφλεγμονώδη δραστηριότητα.

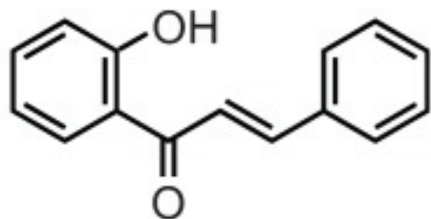
2. Πολυφαινόλες

Φλαβονοειδή

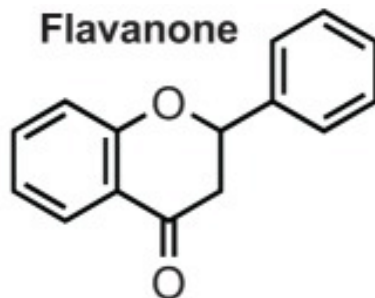
Τα φλαβονοειδή είναι σημαντικά φυσικά αντιοξειδωτικά και μπορούν να δρουν ως αναγωγικές ουσίες, δότες υδρογόνου και αποσβέστες ελευθέρων ριζών και οξυγόνου. Αποτελούνται από δύο βενζολικούς δακτυλίους που ενώνονται μ' έναν ενδιάμεσο δακτύλιο τριών ανθράκων.

Πολλαπλοί συνδυασμοί υδροξυλίων, σακχάρων, οξυγόνου και μεθυλομάδων δημιουργούν μια πληθώρα δομών που κατηγοριοποιούνται σε διάφορες υποομάδες (φλαβονόλες, φλαβόνες, φλαβανόνες, ισοφλαβόνες, ανθοκυανιδίνες κτλ.) Οι φλαβονόλες, οι φλαβόνες και οι φλαβανόνες είναι από τις σημαντικότερες κατηγορίες.

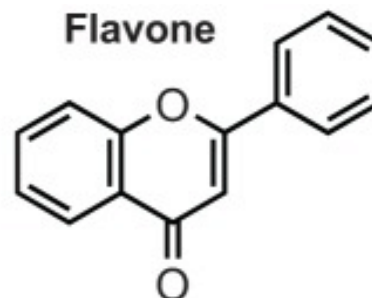
Chalcone



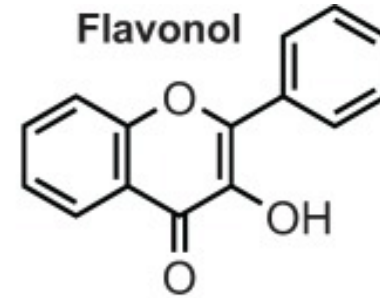
Flavanone



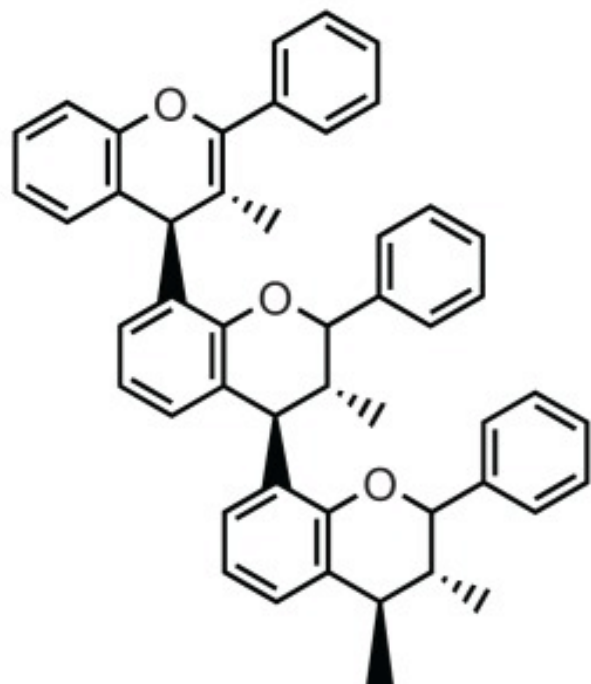
Flavone



Flavonol



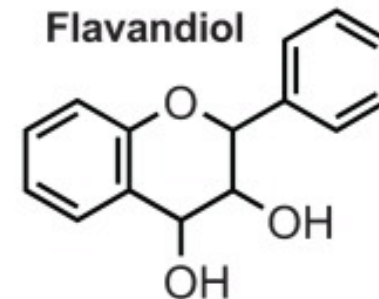
Proanthocyanidin



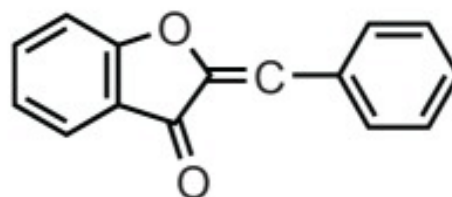
Anthocyanidin



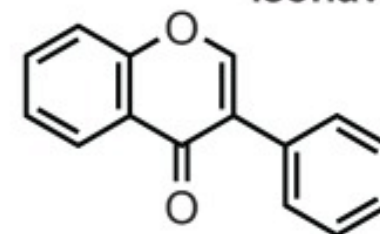
Flavandiol



Aurone



Isoflavone



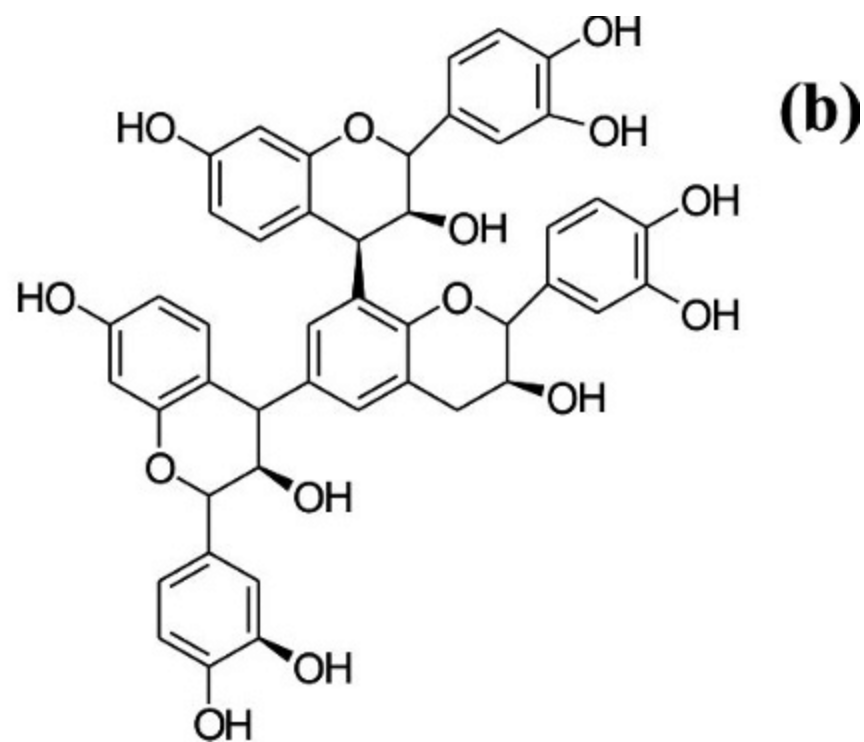
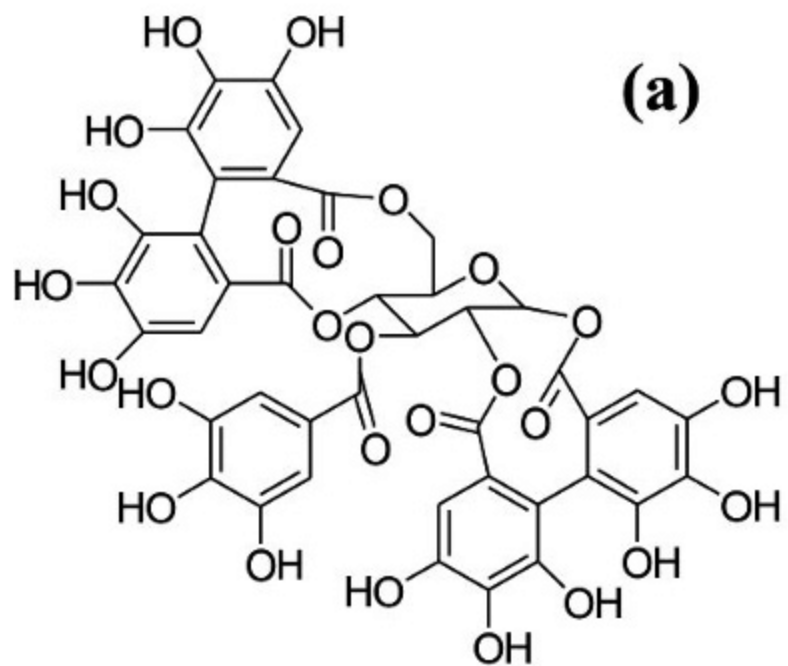
2. Πολυφαινόλες

Ταννίνες

Οι ταννίνες είναι ενώσεις μέσου έως υψηλού μοριακού βάρους και αποτελούνται από ολιγο- και πολυμερή πολυφαινολών. Φέρουν πολλές υδροξυλικές ομάδες στο μόριό τους και γι' αυτό μπορούν να σχηματίζουν αδιάλυτα σύμπλοκα με πολυσακχαρίτες και πρωτεΐνες.

Οι ταννίνες που ανευρίσκονται στα τρόφιμα φυτικής προέλευσης κατατάσσονται σε δύο κύριες ομάδες: τις υδρολυόμενες ταννίνες και τις συμπυκνωμένες ταννίνες.

Οι υδρολυόμενες ταννίνες είναι ενώσεις γλυκόζης, η οποία είναι εστεροποιημένη με γαλλικό οξύ (γαλλοταννίνες) ή ελλαγικό οξύ (ελλαγιταννίνες). Οι συμπυκνωμένες ταννίνες είναι ολιγομερή ή πολυμερή των φλαβανολών (κατεχινών). Είναι γνωστές και ως προανθοκυανιδίνες.



2. Πολυφαινόλες

Εκχύλιση

Όσον αφορά στην εκχύλιση, θα πρέπει αρχικά να επιλεγεί η κατάλληλη μεθοδολογία. Η απόφαση στηρίζεται στην χημική φύση των προς εκχύλιση ουσιών, το μέγεθος των σωματιδίων του στερεού υλικού και την παρουσία ανεπιθύμητων ενώσεων.

Ο χρόνος εκχύλισης, η θερμοκρασία, ο λόγος υγρού προς στερεό και ο διαλύτης εκχύλισης είναι καθοριστικοί παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση. Η διαλυτότητα επηρεάζεται από αμφότερα τον χρόνο και την θερμοκρασία.

Υψηλότερες θερμοκρασίες αυξάνουν ταυτόχρονα την διαλυτότητα και την ταχύτητα μεταφοράς μάζας, συνεισφέροντας έτσι σε υψηλότερους ρυθμούς εκχύλισης.

2. Πολυφαινόλες

Εκχύλιση

Τα φαινολικά μπορούν να εκχυλιστούν είτε από νωπούς είτε από αποξηραμένους ιστούς. Πριν την εκχύλιση, το υλικό κονιορτοποιείται και ομογενοποιείται. Η μέθοδος αποξήρανσης επίσης, επηρεάζει και την πολυφαινολική σύσταση ενός ιστού.

Παρά τα μειονεκτήματα που παρουσιάζει η εκχύλιση υγρού-στερεού, αποτελεί μια από τις πλέον χρησιμοποιούμενες μεθοδολογίες. Οι συμβατικές μέθοδοι εκχύλισης είναι εύκολες, αποδοτικές και έχουν μεγάλο εύρος εφαρμογών.

Τέτοιες διεργασίες περιλαμβάνουν την χρήση συμβατικών διαλυτών (μεθανόλη, αιθανόλη) και μίγματά τους με νερό. Τα μειονεκτήματα αυτών των μεθόδων είναι πιθανές βλάβες στην υγεία και κατάλοιπα στο τελικό προϊόν.

(a)

Conventional Extraction Methods

MACERATION



Powdered crude sample mixed with solvent

INFUSION



Powdered crude sample mixed with cold or boiling water

DIGESTION



Powdered crude sample mixed with solvent and macerated with gentle heat

DECOCTION



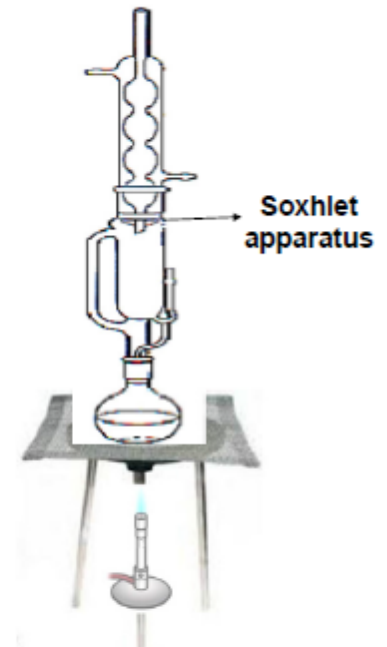
Powdered crude sample mixed with water and boiled

PERCOLATION



Powdered crude sample mixed with solvent is extracted in a percolator

SOXHLET



Powdered crude sample mixed with solvent and heated inside the apparatus for a specific period of time

2. Πολυφαινόλες

Εκχύλιση

Η απόδοση και η ταχύτητα εκχύλισης των πολυφαινολών σχετίζεται άμεσα με την φύση του διαλύτη. Η χρήση καθαρών οργανικών διαλυτών δεν ευνοεί την πλήρη εκχύλιση πολικών πολυφαινολών. Σ' αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιούνται μίγματα με νερό.

Η μεθανόλη είναι καταλληλότερη για χαμηλού μοριακού βάρους φαινολικά, ενώ υδατικά μίγματα ακετόνης είναι πιο επαρκή για την εκχύλιση υψηλού μοριακού βάρους ταννινών.

Επίσης, πολλές φαινολικές ενώσεις αποικοδομούνται ή οξειδώνονται κατά την διάρκεια της εκχύλισης και αυτό μειώνει την απόδοση σημαντικά. Πολύ υψηλές θερμοκρασίες θα πρέπει επομένως ν' αποφεύγονται.

2. Πολυφαινόλες

Εκχύλιση

Οι συμβατικές εκχυλίσεις πραγματοποιούνται συνήθως στους 20 - 50 °C. Θερμοκρασίες υψηλότερες από 70 °C οδηγούν σε ταχεία διάσπαση των ανθοκυανινών.

Επίσης, μεγάλοι χρόνοι εκχύλισης είναι εξίσου ανεπιθύμητοι, γιατί αυξάνουν την διάρκεια και το κόστος της διεργασίας και οδηγούν σε μειωμένες αποδόσεις. Επιπλέον, εκχυλίσεις με την μέθοδο Soxhlet δεν προτιμώνται, γιατί έχουν υψηλές απαιτήσεις σε πτητικούς και τοξικούς διαλύτες.

Το pH είναι ένας άλλος κρίσιμος παράγοντας. Οι πολυφαινόλες δεν είναι σταθερές σε αλκαλικά pH. Συνήθως ένα pH 4–5 συνεισφέρει σε υψηλές αποδόσεις, χωρίς να υπάρχει κίνδυνος απώλειας πολυφαινολών λόγω οξείδωσης.

2. Πολυφαινόλες

Εκχύλιση

Το κλάσμα διαλύτης-προς-στερεά επίσης έχει θετική επίδραση στην αύξηση της απόδοσης ανάκτησης πολυφαινολικών ουσιών. Σ' αυτήν την περίπτωση όμως δεν θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένα μεγάλο κλάσμα διαλύτη-προς-στερεά, γιατί αυξάνει η ποσότητα διαλύτη, με συνέπεια την αύξηση του κόστους και των υγρών αποβλήτων.

Όταν χρησιμοποιείται μια από τις αλκοόλες, έχει βρεθεί ότι σημαντικό ρόλο στο βαθμό ανάκτησης παίζει και ο χρόνος, ενώ αυτός ο παράγοντας δεν είναι σημαντικός όταν χρησιμοποιείται το νερό.

Βιβλιογραφία

Babbar N., Oberoi H.S., Sandhu S.K., **2015**. Therapeutic and nutraceutical potential of bioactive compounds extracted from fruit residues. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 55, 319–337.

Kammerer D.R., **2016**. Anthocyanins. In “**Handbook on Natural Pigments in Food and Beverages**”, Elsevier Ltd.

Mojzer E.B., Hrnčič M.K., Škerget M., Knez Z., Bren U., **2016**. Polyphenols: extraction methods, antioxidative action, bioavailability and anticarcinogenic effects. **Molecules**, 21, 901.