



Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Αξιοποίηση Αγρο-Διατροφικών Αποβλήτων

Μέρος II: Παραλαβή ουσιών υψηλής προστιθέμενης αξίας

Ενότητα II.2: Πολυσακχαρίτες

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

Αναπληρωτής Καθηγητής

dimitrismakris@uth.gr

1. Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη είναι ο πιο άφθονος πολυσακχαρίτης και ετησίως παράγονται περίπου 10^9 τόνοι. Είναι ένα πολυμερές αλυσίδων κελλοβιόζης (D-γλυκοκυρανοσυλ-1,4-D-γλυκοκυρανόζη) με υψηλή διευθέτηση, οι οποίες ενοποιούνται με ισχυρούς διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλίων γειτονικών μορίων, σχηματίζοντας μικροϊνίδια κυτταρίνης.

Τα κυτταρινούχα υλικά παρουσιάζουν κρυσταλλικά τμήματα που διαχωρίζονται από περιοχές μικρότερης διευθέτησης, οι οποίες ονομάζονται άμορφες περιοχές και αποτελούν σημεία χημικής ή βιοχημικής μετατροπής. Τα κρυσταλλικά και άμορφα τμήματα βρίσκονται στις ίνες κυτταρίνης σε διάφορες αναλογίες, ανάλογα με το φυτικό είδος, τις συνθήκες ανάπτυξης ή τον φυτικό ιστό.

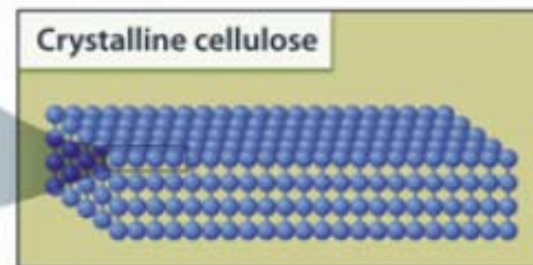
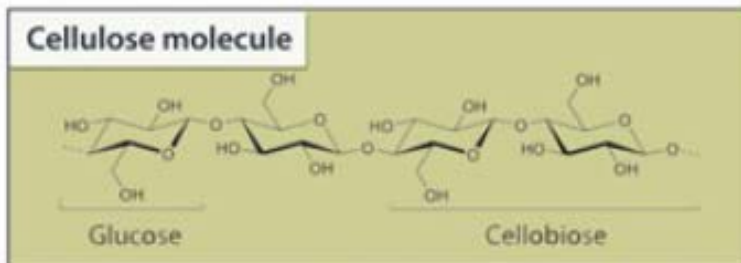
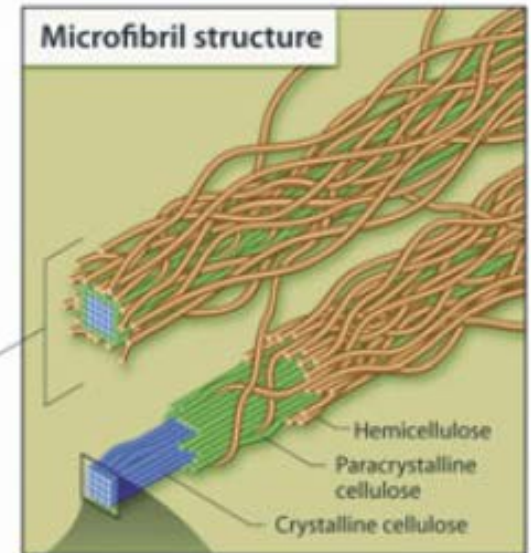
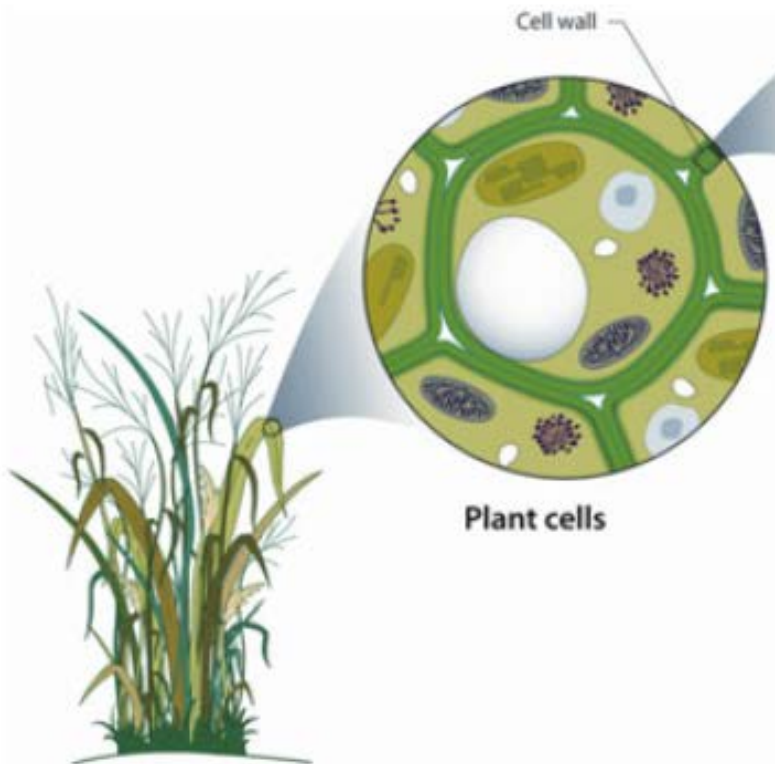
Γι' αυτόν τον λόγο, οι ιδιότητες των νανοκρυστάλλων κυτταρίνης εξαρτώνται από την πηγή προέλευσης. Αν και όλες οι νανοδομές κυτταρίνης αποτελούνται από το ίδιο πολυμερές, η χρήση διαφορετικών πρώτων υλών και μεθόδων εκχύλισης προσδιορίζουν τις ιδιότητες και εφαρμογές της κυτταρίνης.

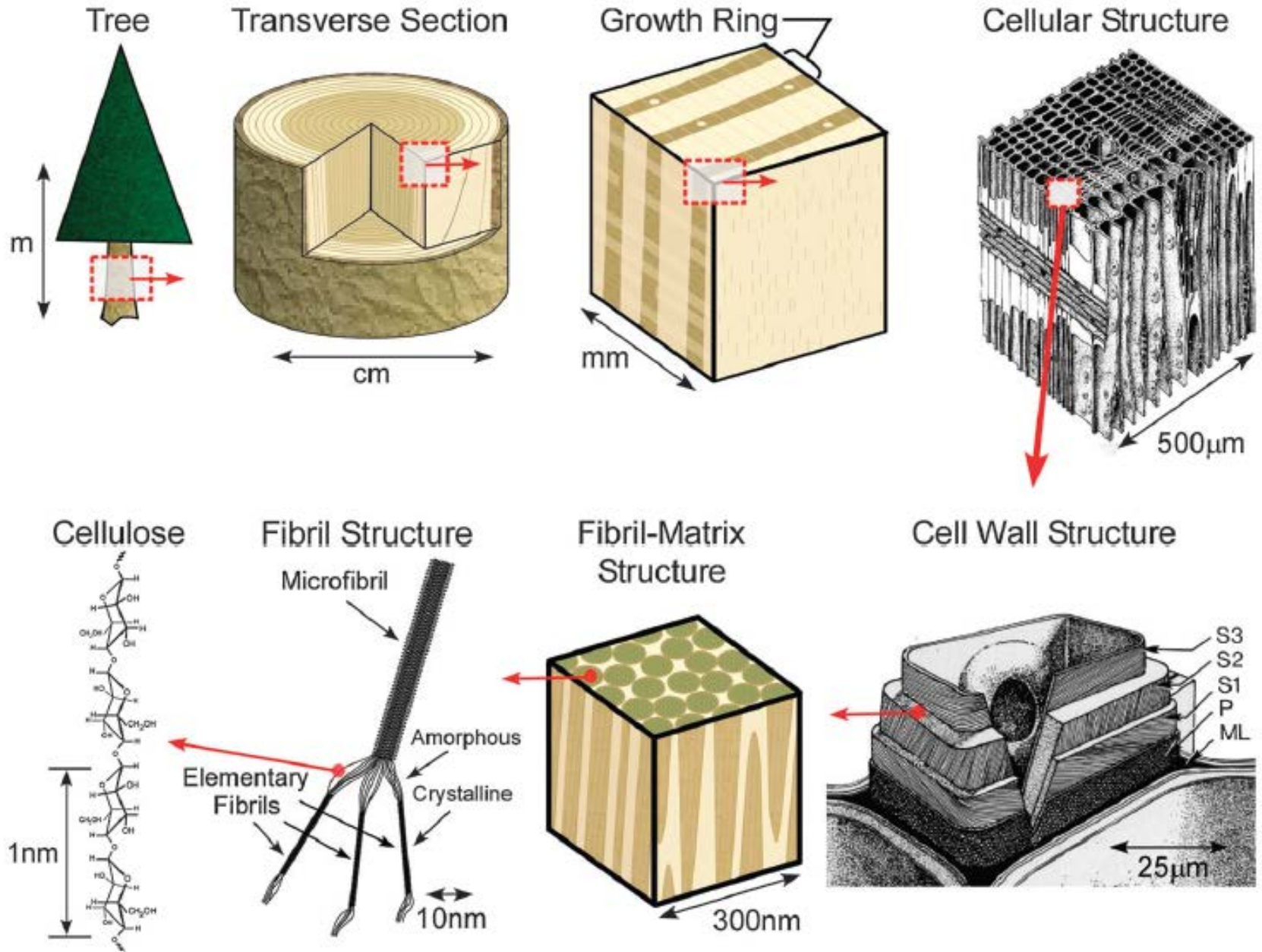
1. Κυτταρίνη

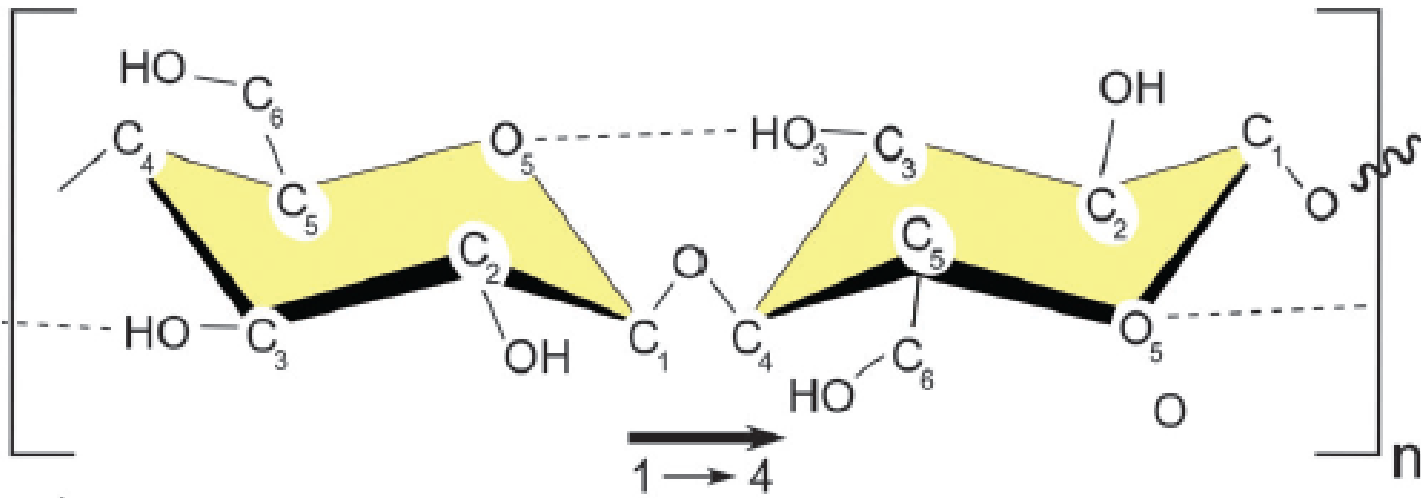
Επομένως, αυτό το ανανεώσιμο υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραλαβή νανοκυτταρίνης παραγμένης για συγκεκριμένους σκοπούς. Βασικά, υπάρχουν δύο κύριες οικογένειες νανομεγέθους κυτταρίνης:

- (i) Νανοκρύσταλλοι κυτταρίνης (cellulose nanocrystals - CNC)
- (ii) Νανοΐνες κυτταρίνης (cellulose nanofibers - CNF)

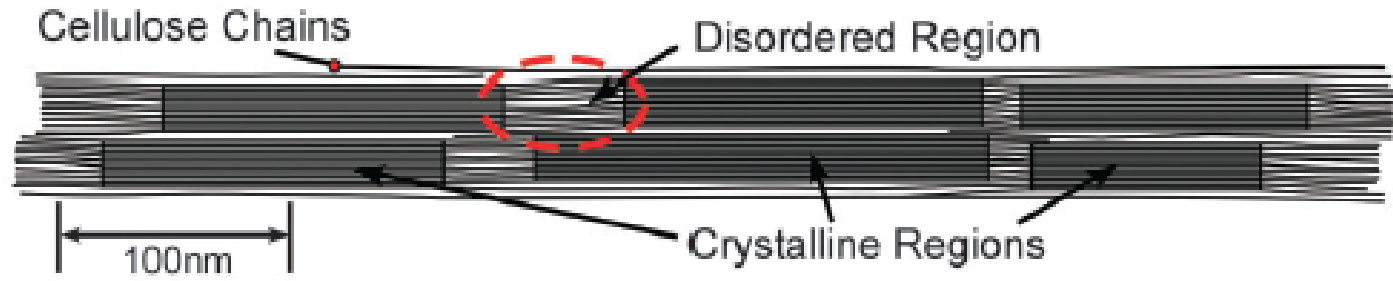
Οι πρώτοι παραλαμβάνονται με όξινη υδρόλυση ενώ οι δεύτερες με μηχανική αποδιοργάνωση. Οι CNFs είναι δίκτυα νανοϊνών σαν σπάγγετι με υψηλό βαθμό διαπλοκής, ενώ αντιθέτως οι CNC είναι ράβδοι υψηλής δυσκαμψίας. Αμφότεροι φέρουν πολλά υδροξύλια στις επιφάνειές τους.







a)



b)



c)

1. Κυτταρίνη

Ανεξάρτητα από την πηγή κυτταρίνης, η παραγωγή σωματιδίων νανοκυτταρίνης απαιτεί προεπεξεργασία της πρώτης ύλης με μια γενικευμένη αλληλουχία:

1. *Απολιγνινοποίηση ή πολτοποίηση (delignification or pulping)* – Γίνεται με σκοπό την αφαίρεση όσο το δυνατόν περισσότερων μη-κυτταρινούχων υλών, όπως π.χ. ημικυτταρίνες, λιγνίνη και πηκτίνες. Αυτό το στάδιο είναι στις περισσότερες των περιπτώσεων υποχρεωτικό και πολύπλοκο.

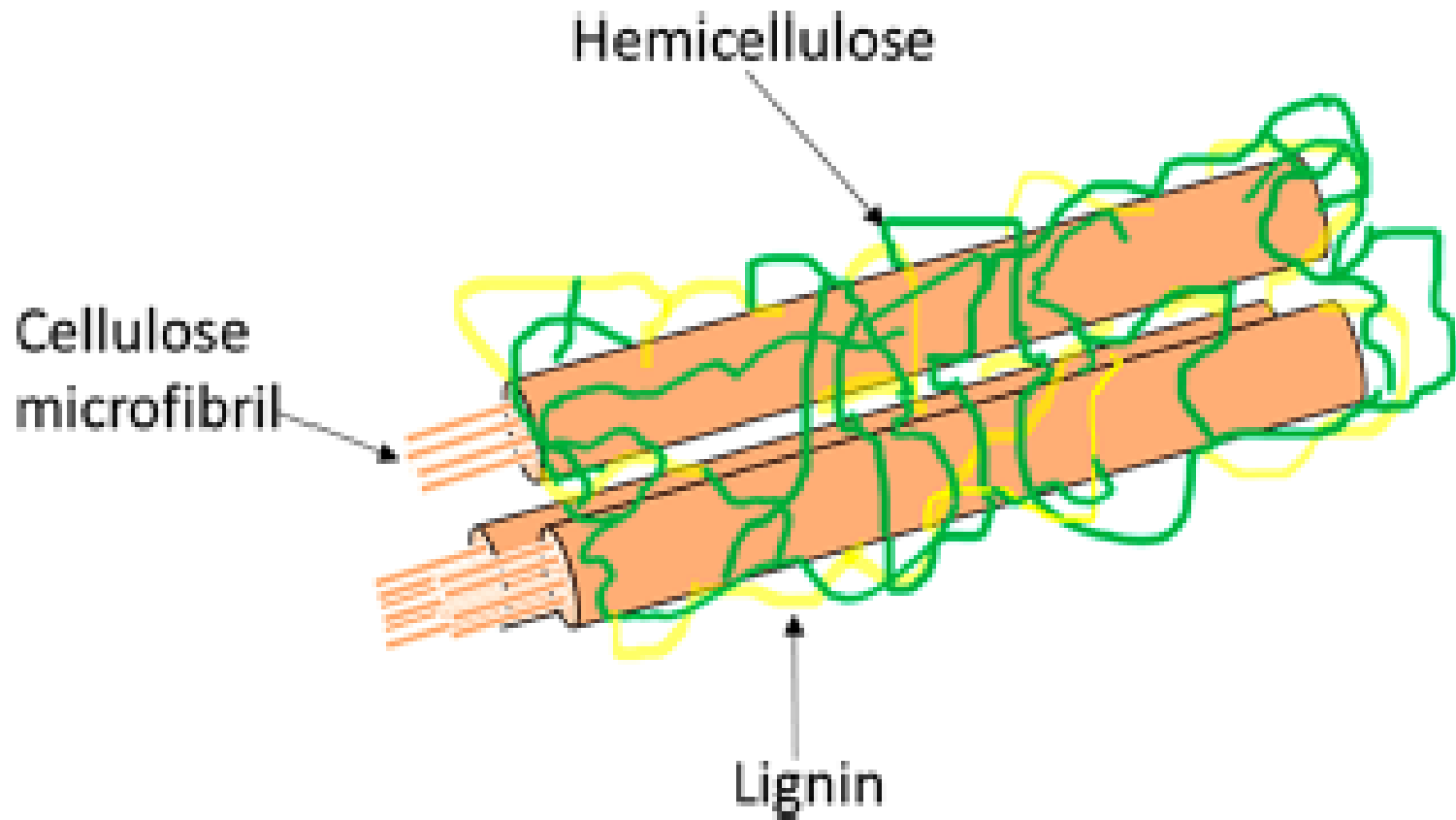
Συνήθως περιλαμβάνει θερμοχημική κατεργασία των κυτταρινούχων ινών με διάφορα χημικά, όπως π.χ. NaOH, KOH, ατμό, οργανικούς διαλύτες, ανόργανα οξέα, και διαφορετική σφοδρότητα (θερμοκρασία και χρόνο). Μπορεί να βοηθηθεί μηχανικά ή να βελτιωθεί χρησιμοποιώντας υπερήχους ή μικροκύματα.

1. Κυτταρίνη

2. *Λεύκανση ή καθαρισμός κυτταρίνης για ακριβή απομάκρυνση λιγνίνης* – Αυτό το στάδιο αποδίδει ένα πιο ομοιογενές τελικό προϊόν. Στις περισσότερες των περιπτώσεων πραγματοποιείται μέσω επεξεργασίας των μη-λευκασμένων ινών με χλώριο ή όξινα μέσα.

Η λεύκανση με χλώριο μπορεί να πραγματοποιηθεί σ' ένα ή περισσότερα βήματα. Ο καθαρισμός των ινών κυτταρίνης όχι μόνο επιτυγχάνει απομάκρυνση της λιγνίνης, αλλά οδηγεί και στην μείωση της διαμέτρου τους και βελτίωση των ιδιοτήτων τους (κρυσταλλικότητα, επιφάνεια, μέγεθος).

Αυτή η διαδικασία είναι συχνά περιβαλλοντικώς μη-αποδεκτή, αλλά μπορούν να εφαρμοστούν εναλλακτικές μέθοδοι, πιο φιλικές προς το περιβάλλον (όζον, υπεροξείδιο του υδρογόνου), αλλά συνήθως λιγότερο αποδοτικές.



1. Κυτταρίνη

Εναλλακτικές πηγές κυτταρίνης – Αγροτοβιομηχανικά απόβλητα

Ο όρος «λιγνινοκυτταρινούχο απόβλητο» (lignocellulosic waste) περιγράφει το κλάσμα της αγροτικής παραγωγής που δεν αποτελεί σοδειά. Τα υπολείμματα από τα δάση και την βιομηχανική επεξεργασία ξύλου και της αγροτικής παραγωγής συμπεριλαμβάνονται σ' αυτήν την κατάταξη.

Αυτά τα υλικά έχουν ποικίλη σύσταση (υγρασία, ιχνοστοιχεία, υδατάνθρακες, λιγνίνη), ανάλογα με την προέλευσή τους. Οι κύριες χρήσεις αυτών των υπολειμμάτων είναι χαμηλής αξίας (π.χ. ζωοτροφές, λιπάσματα, κομπόστα) και δεν καλύπτουν το πραγματικό δυναμικό τους, όσον αφορά στις τεχνολογικές εφαρμογές και την κερδοφορία.

Με βάση τα παραπάνω, αυτά τα υπολείμματα μπορούν να χαρακτηριστούν ως άριστες και ανανεώσιμες πηγές κυτταρίνης, λόγω της υψηλής διαθεσιμότητάς τους.

1. Κυτταρίνη

Εναλλακτικές πηγές κυτταρίνης – Αγροτοβιομηχανικά απόβλητα

Η μερική ή ολική χρήση των αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε ότι αφορά στην περιβαλλοντική προστασία και την κερδοφορία. Η χρήση αυτών των υλικών για την παραγωγή κυτταρίνης ελαχιστοποιεί την απόρριψη αποβλήτων και οδηγεί στην παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Η παραγωγή νανοκυτταρίνης (νανοΐνες ή νανοκρυστάλλους) με την εφαρμογή υπαρχόντων τεχνολογιών μπορεί να μειώσει σημαντικά την παραγωγή αποβλήτων από τις βιομηχανίες τροφίμων και ποτών, εξαφανίζοντας ουσιαστικά τον αρνητικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο, με ένα παράλληλο επιπρόσθετο κέρδος.

Μερικά παραδείγματα αποτελούν τα απόβλητα της παραγωγής φοινικέλαιου, χυμών πορτοκαλιού, της επεξεργασίας σιτηρών, ζαχαρότευτλων κτλ.

RAW MATERIALS



WOOD
pine, spruce, fir, birch...



NATURAL FIBERS
cotton, jute, sisal, bamboo, miscanthus ...



ALTERNATIVE SOURCES
tunicates, algae, bacteria

Textil,
building,
biofuel,
materials

NON-PROCESSED WASTES

straw, bark, husk,
shells, leaves ...



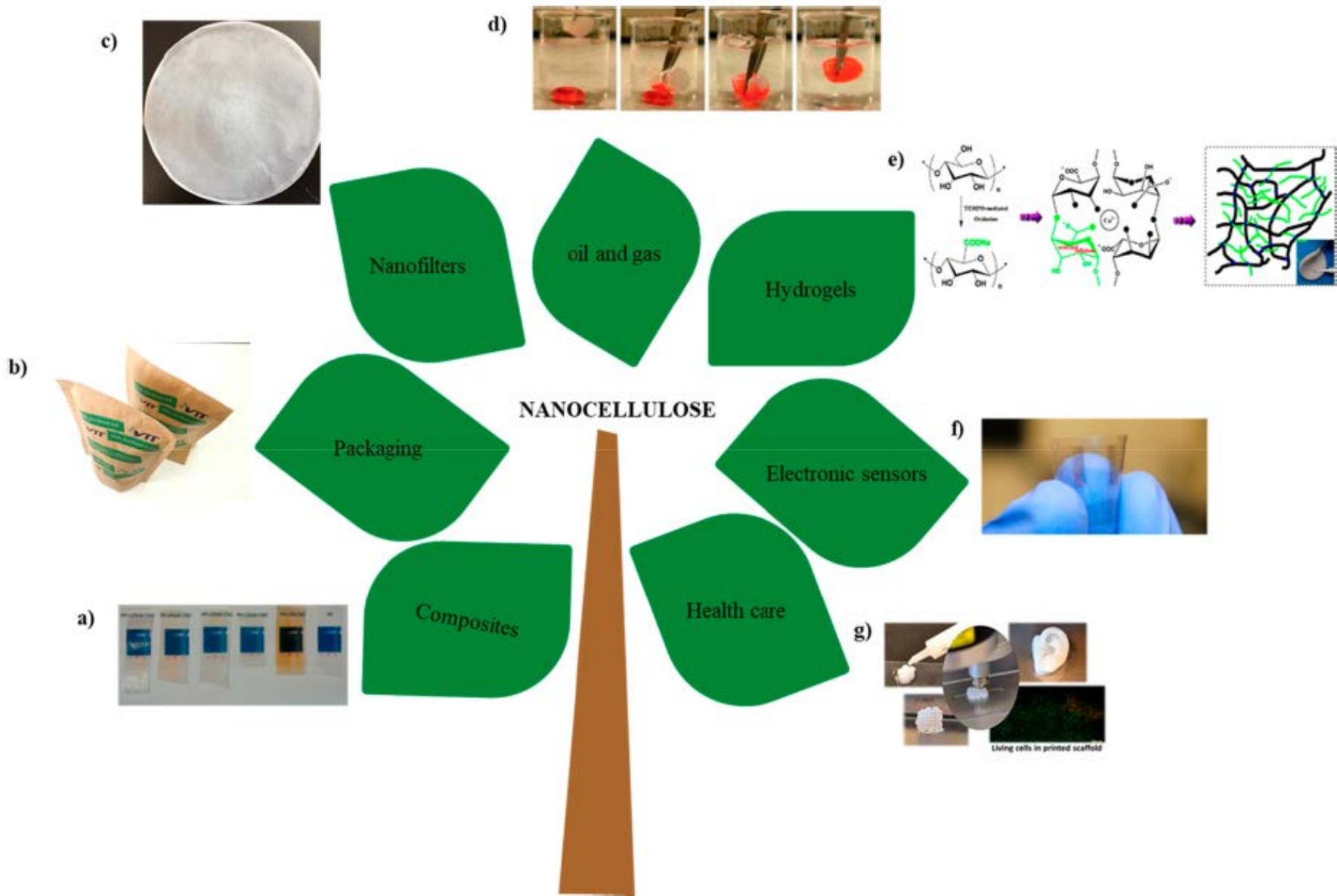
APPLICATIONS

Compost,
livestock feed,
biofuel

PROCESSED WASTES

sugarcane/beet pulp bagasse,
pulp and paper effluents,
processing wastes
from food/beverage industry





2. Πηκτίνες

Η πηκτίνη είναι ένας ετεροπολυσακχαρίτης που αποτελείται από μονάδες γαλακτουρονικού οξέως, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με 1,4-α γλυκοζιτικούς δεσμούς, ή με ραμνόζη με 1,2-α γλυκοζιτικούς δεσμούς, και φέρει διακλαδώσεις είτε με β-D-γαλακτόζη συνδεδεμένη με 1,4 δεσμούς είτε με L-αραβινόζη με 1,5-α δεσμούς.

Επιπρόσθετα, μερικές καρβοξυλομάδες στην θέση C-6 των μονάδων του γαλακτουρονικού οξέως είναι εστεροποιημένες με μεθόξυ ομάδες, ή βρίσκονται υπό την μορφή ουρονικών αλάτων.

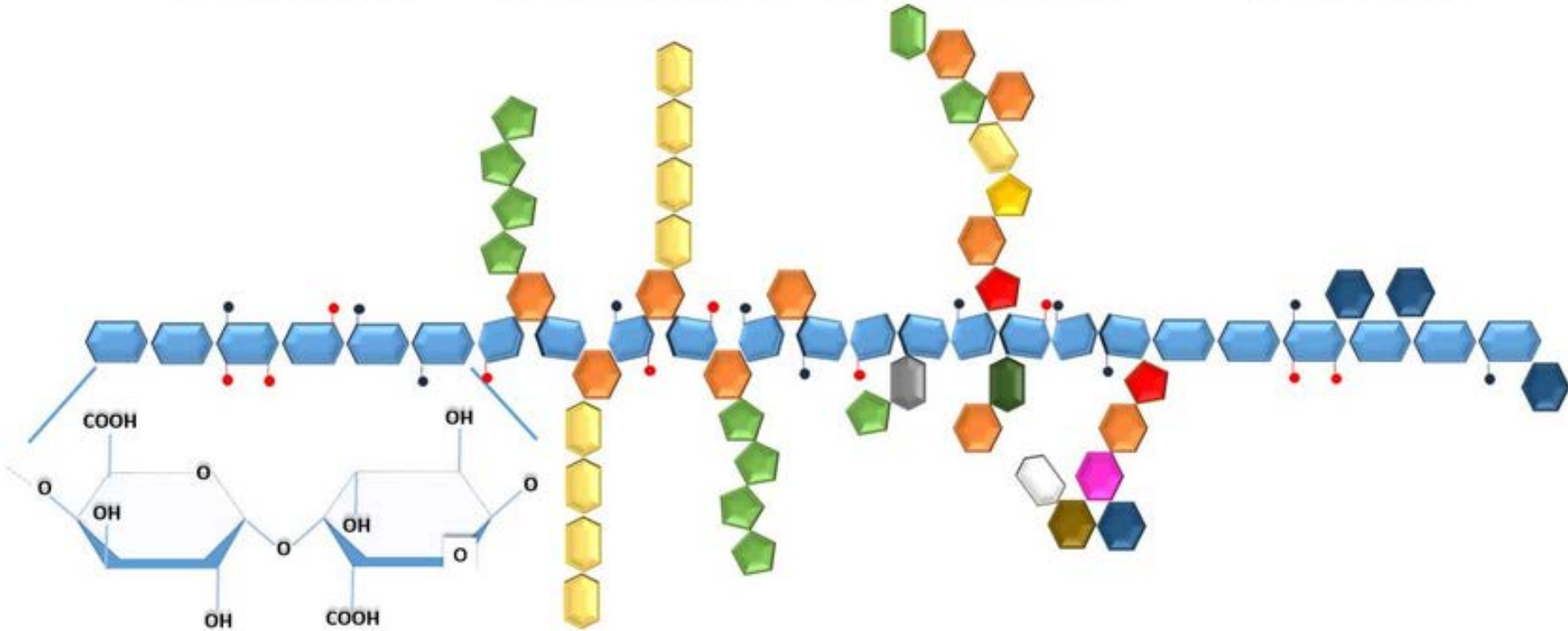
Γενικά, το πολυμερές της πηκτίνης περιέχει μεταξύ 300 και 1000 μονάδων σακχάρου (μοριακό βάρος 150 kDa). Η πηκτίνη είναι η κύρια ουσία των κυτταρικών τοιχωμάτων των μη-ξυλωδών φυτικών κυττάρων και αφθονεί στα περισσότερα φρούτα και λαχανικά, όπου προσδίδει αντοχή και ευελιξία στα κυτταρικά τοιχώματα, ενώ ταυτόχρονα εμπλέκεται και σε άλλες βιοχημικές δραστηριότητες.


HOMOGALACTURONAN



RHAMNOGALACTURONAN I

RHAMNOGALACTURONAN II




XYLOGALACTURONAN






 α -(1-4)-linked homogalacturonic units

 O-Acetyl
 O-Methyl

 Arabinose
 Rhamnose
 Galactose

 3-deoxy-D-lyxo-2-heptulosaric acid
 Apiose
 Aceric acid

 2-keto-D-manno-octulosonic acid
 Fucose
 Xylose

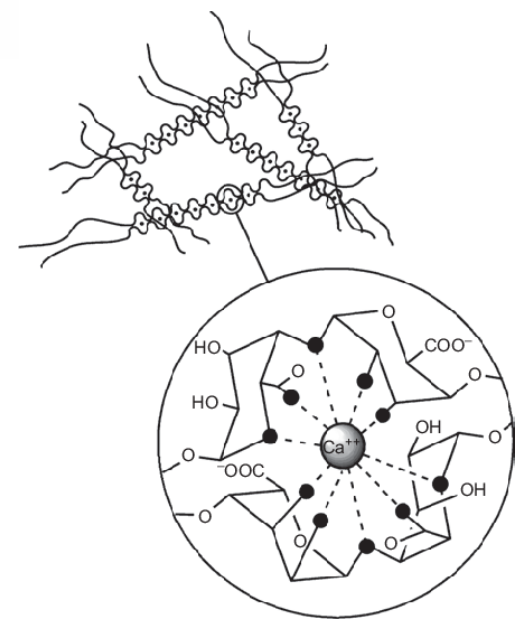
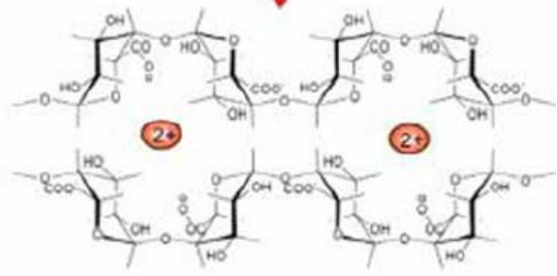
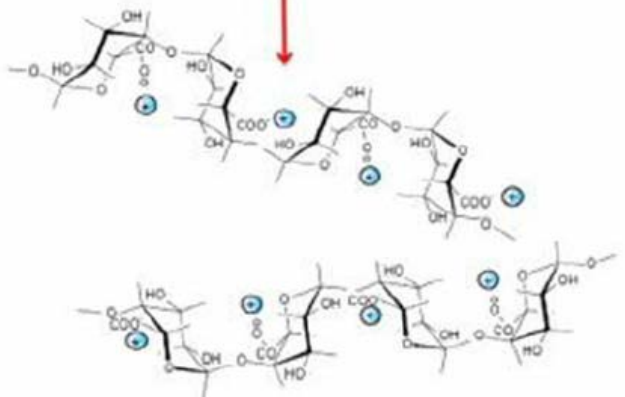
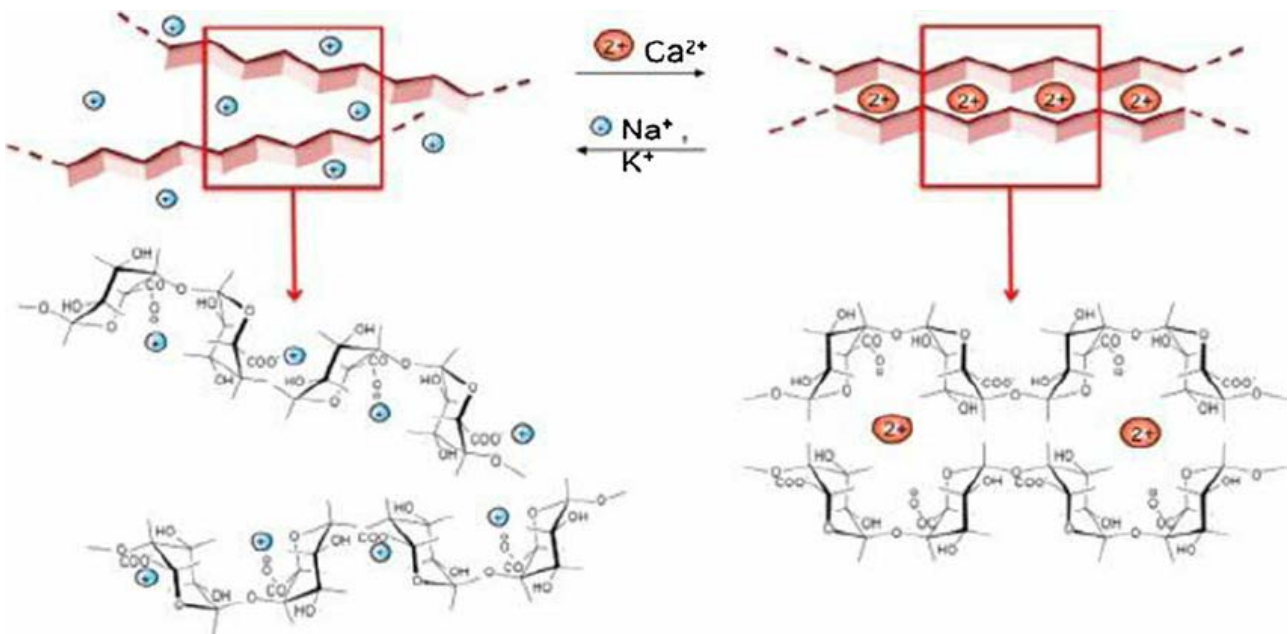
 Glucuronic acid
 Galactose

2. Πηκτίνες

Από λειτουργικής άποψης, η πηκτίνη είναι ένα υδροκολλοειδές, δηλαδή μια ουσία ικανή να εγκλωβίζει νερό και να σχηματίζει γέλες (gels) σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Ούσα διαλυτή στο νερό, και χάρις στις ευεργετικές ιδιότητές της και την μη-τοξικότητα, η πηκτίνη χρησιμοποιείται ευρέως για την διαμόρφωση επιθυμητής υφής σε τρόφιμα και ποτά.

Το 2010, η Ευρωπαϊκή Υπηρεσία Ασφάλειας αναγνώρισε την επιστημονική αξιοπιστία των αξιώσεων σχετικά με τον ρόλο της πηκτίνης ως συμπλήρωμα διατροφής που συνεισφέρει στην μείωση του γλυκαιμικού δείκτη μετά από γεύματα και στην διατήρηση φυσιολογικών επιπέδων χοληστερόλης στο αίμα.

Η πηκτίνη εκχυλίζεται κυρίως από φλοιούς εσπεριδοειδών (πορτοκάλια) και σήμερα αποτελεί ένα φυσικό προϊόν αύξουσας σημασίας, του οποίου η παραγωγή και χρήσεις μεγεθύνονται.



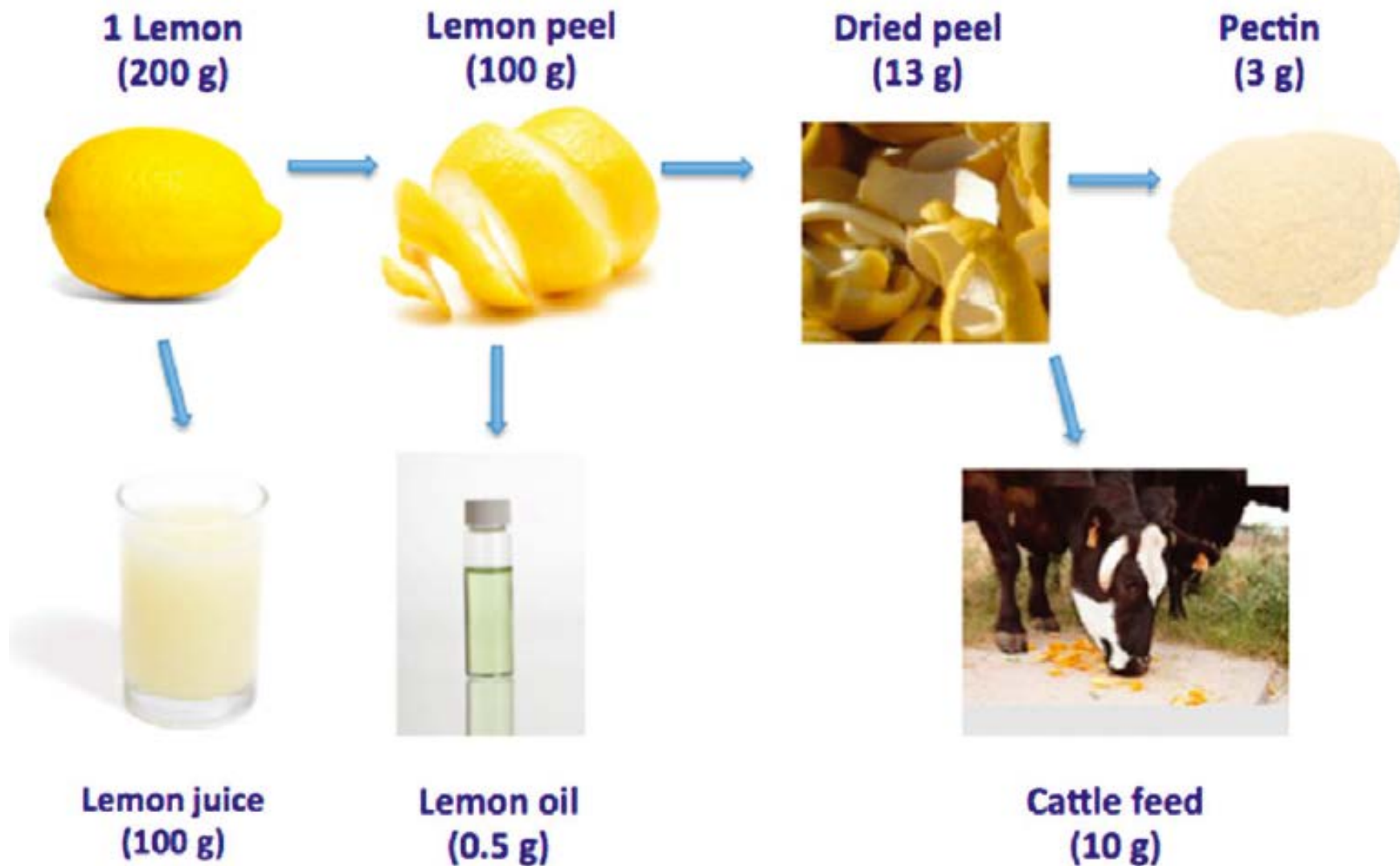
2. Πηκτίνες

Η πηκτίνη παράγεται από φλοιούς πορτοκαλιού και υποπροϊόντα επεξεργασίας μήλων, αλλά ένα μικρό μέρος μπορεί να προέρχεται και από ζαχαρότευτλα. Πριν την εκχύλιση της πηκτίνης με αραιά διαλύματα ανόργανων οξέων, οι φλοιοί πορτοκαλιών θα πρέπει να ξηραθούν, έτσι ώστε η υγρασία να μειωθεί από 82% σε 10–12%.

Ανεξάρτητα από την πρώτη ύλη, η επεξεργασία βασίζεται στην εκχύλιση μέσω όξινης υδρόλυσης σε θερμό νερό. Χρησιμοποιούνται συνήθως αραιά διαλύματα HCl ή HNO_3 ή H_2SO_4 μεταξύ 50 και 100 °C και pH 2–3, για αρκετές ώρες, έτσι ώστε να διαλυθεί η πρωτοπηκτίνη.

Όταν η πηκτίνη εκχυλιστεί, πολλές από τις πλευρικές αλυσίδες καταστρέφονται, αφήνοντας μόνο την κύρια αλυσίδα γαλακτουρονικού οξέως με λίγα κατάλοιπα ουδέτερων σακχάρων επικολλημένα σ' αυτήν.

Οι συνήθεις αποδόσεις σε πηκτίνη είναι ~ 3% του βάρους του φλοιού. Τελικώς, από ένα λεμόνι (200 g) που αποδίδει 100 g νωπού φλοιού και 13 g ξηρού φλοιού, παραλαμβάνονται 3 g πηκτίνης.



2. Πηκτίνες

Τα χημικά χαρακτηριστικά της πηκτίνης εξαρτώνται από τις συνθήκες εκχύλισης και την πρώτη ύλη. Η πηκτίνη που προορίζεται για πρόσθετο στα τρόφιμα έχει τουλάχιστον 65% μονάδες γαλακτουρονικού οξέος.

Οι πηκτίνες χαρακτηρίζονται ως υψηλής και χαμηλής μεθυλίωσης, όταν ο βαθμός εστεροποίησης είναι $>50\%$ και $<50\%$, αντίστοιχα. Ο βαθμός εστεροποίησης προσδιορίζει τον βαθμό δραστηριότητας με ασβέστιο και άλλα κατιόντα.

Η πηκτίνη είναι GRAS για την Ευρωπαϊκή Ένωση και έχει εγκριθεί ως πρόσθετο με τον κωδικό E440a (χαμηλής και υψηλής μεθυλίωσης) ή E440b (αμιδιωμένες πηκτίνες). Ούσα μη-πέψιμη διαλυτή ίνα, η περιεκτικότητά της περιορίζεται σε 0.5 - 1.0%.

2. Πηκτίνες

Χρήσεις πηκτινών

Παραδοσιακά, η πηκτίνη χρησιμοποιείται για την παραγωγή μαρμελάδων και gel, καθώς και σε προϊόντα όπου είναι επιθυμητό μια πλούσια στοματική αίσθηση. Πηκτίνη υψηλής πυκνότητας χρησιμοποιείται στην ζαχαροπλαστική, ενώ μέτριας και χαμηλής πυκνότητας σε γιαούρτια και χυμούς φρούτων.

Η πηκτίνη χρησιμοποιείται επίσης σε διάφορα τρόφιμα ως μιμητικό γεύσης σακχάρων και λιπαρών και ως υποκατάστατο αυτών των ουσιών. Σε γιαούρτια με χαμηλά λιπαρά η πηκτίνη λειτουργεί και ως σταθεροποιητής των πρωτεϊνών.

Ως ένα φυσικό, ασφαλές υδροκολλοειδές, η πηκτίνη χρησιμοποιείται επίσης και σε καλλυντικά και φάρμακα, για να προσδώσει όγκο και σταθερότητα.

3. Χιτίνη και χιτοσάνη

Η χιτίνη είναι ο δεύτερος πιο άφθονος πολυσακχαρίτης μετά την κυτταρίνη. Είναι μια ουσία που υπάρχει ευρέως και παράγεται από πολλούς οργανισμούς: μύκητες, άλγη (κυτταρικά τοιχώματα), έντομα (εξωτερικός σκελετός), μαλάκια (εσωτερικός σκελετός) και μαλακόστρακα (κέλυφος).

Υπάρχει η εκτίμηση ότι ετησίως παράγονται πάνω από 10^{10} - 10^{11} τόνοι χιτίνης από ζωντανούς οργανισμούς. Εντούτοις, η εμπορικώς διαθέσιμη χιτίνη ανακτάται κυρίως από θαλάσσιες πηγές, π.χ. επεξεργασία μαλακόστρακων. Πάνω από 10,000 τόνοι είναι διαθέσιμοι κάθε χρόνο από τα απόβλητα οστρακόδερμων, οι οποίοι αποτελούν μια επαρκή μάζα πρώτης ύλης.

Η χιτίνη παραλαμβάνεται από τον εξωτερικό σκελετό των μαλακόστρακων κατόπιν επεξεργασιών απομάκρυνσης ιχνοστοιχείων και πρωτεϊνών. Όμως, ένας περιορισμός χρήσης αυτού του βιοπολυμερούς σε μεγάλη κλίματα είναι η μη-διαλυτότητά του σε νερό. Γι' αυτόν τον λόγο παράγονται υδατοδιαλυτά παράγωγά της.

3. Χιτίνη και χιτοσάνη

Η χιτοσάνη είναι το πιο σημαντικό παράγωγο της χιτίνης. Παραλαμβάνεται κατόπιν απακετυλίωσης της χιτίνης και είναι ο μοναδικός φυσικός κατιονικός πολυσακχαρίτης.

Η χιτίνη και τα παράγωγά της είναι ανανεώσιμες ουσίες, βιο-συμβατές, βιο-αποικοδομίσιμες και μη-τοξικές και έχουν σημαντικές βιολογικές ιδιότητες, όπως αντικαρκινική δράση, αντιοξειδωτική ικανότητα, αντιμικροβιακή δράση κτλ.

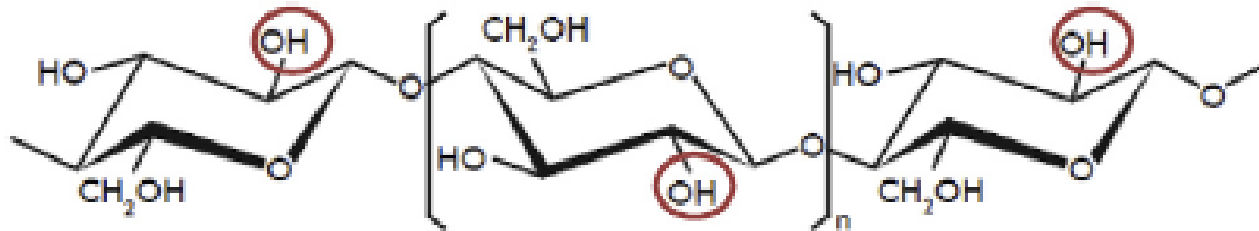
Επιπλέον, χρησιμοποιούνται ως βιοϋλικά σ' ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, όπως π.χ. τεχνητό δέρμα, τεχνητά οστά κτλ. Στην βιομηχανία τροφίμων χρησιμοποιούνται στην συντήρηση των τροφίμων (εδώδιμες μεμβράνες) και στην φαρμακευτική για την ενθυλάκωση φαρμάκων.

3. Χιτίνη και χιτοσάνη

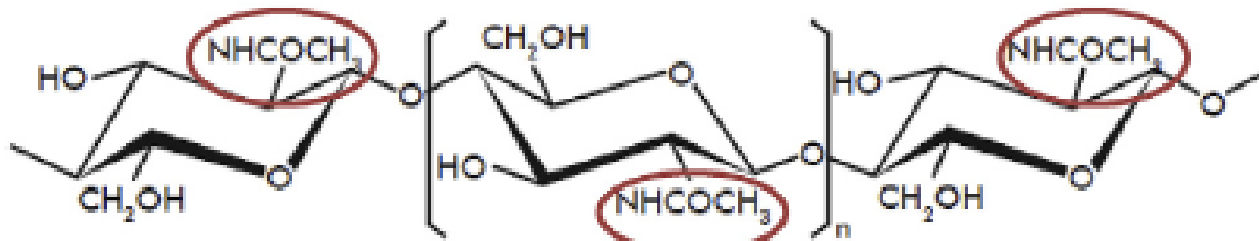
Περίπου το 75% του συνολικού βάρους των μαλακόστρακων που υπόκεινται σε επεξεργασία (γαρίδες, καβούρια, αστακοί κτλ.) καταλήγει ως υποπροϊόν, ενώ δεν υπάρχει μια συγκεκριμένη στρατηγική επεξεργασίας αυτών των υποπροϊόντων, τα οποία αποτελούν εν δυνάμει περιβαλλοντικό κίνδυνο.

Συνήθως, αυτά τα υποπροϊόντα απορρίπτονται στην θάλασσα ή αποτεφρώνονται. Επομένως, η εκχύλιση της χιτίνης από μαλακόστρακα και η περαιτέρω χρήση της είναι μια μέθοδος μείωσης των υποπροϊόντων και παραγωγής ουσιών υψηλής προστιθέμενης αξίας με εξαιρετικές βιολογικές ιδιότητες.

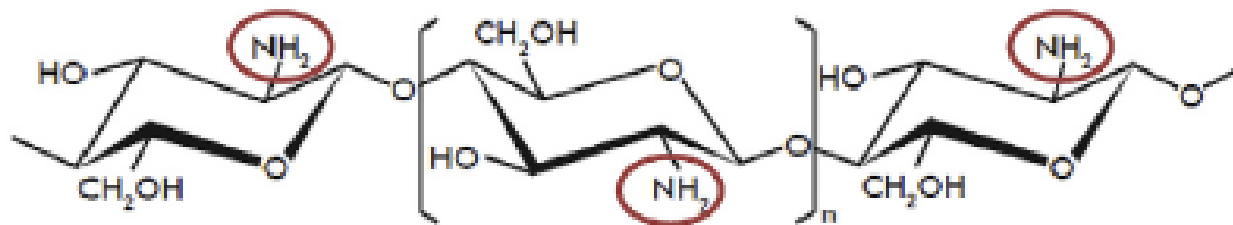
Η χιτίνη είναι ένας πολυσακχαρίτης όμοιος με την κυτταρίνη και αποτελείται από γραμμικώς πολυμερισμένη β -(1,4)-*N*-ακετυλ-D-γλυκοζαμίνη. Η χιτίνη υπάρχει στην φύση ως διατεταγμένα κρυσταλλικά μικροϊνίδια. Ανευρίσκεται σε τρεις πολυμορφικούς τύπους, α -χιτίνη, β -χιτίνη και γ -χιτίνη. Η α -χιτίνη είναι η πιο σταθερή μορφή και διατάσσεται σε αντιπαράλληλες έλικες.



Cellulose



Chitin



Chitosan

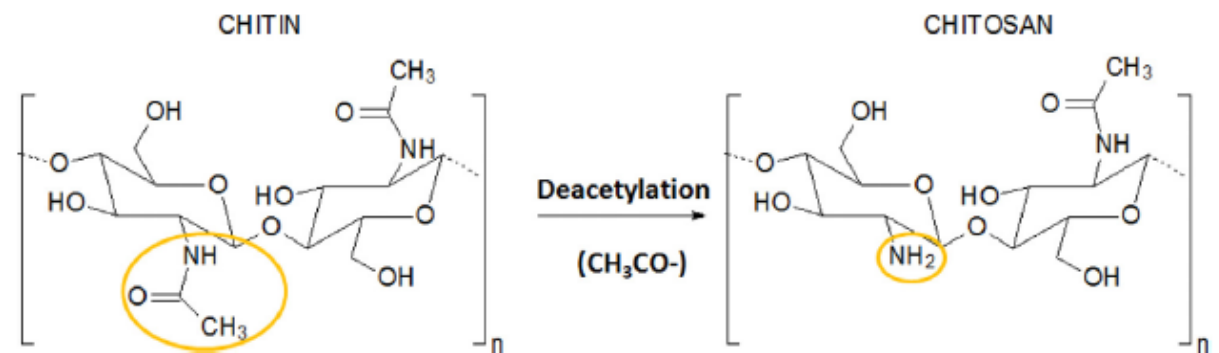
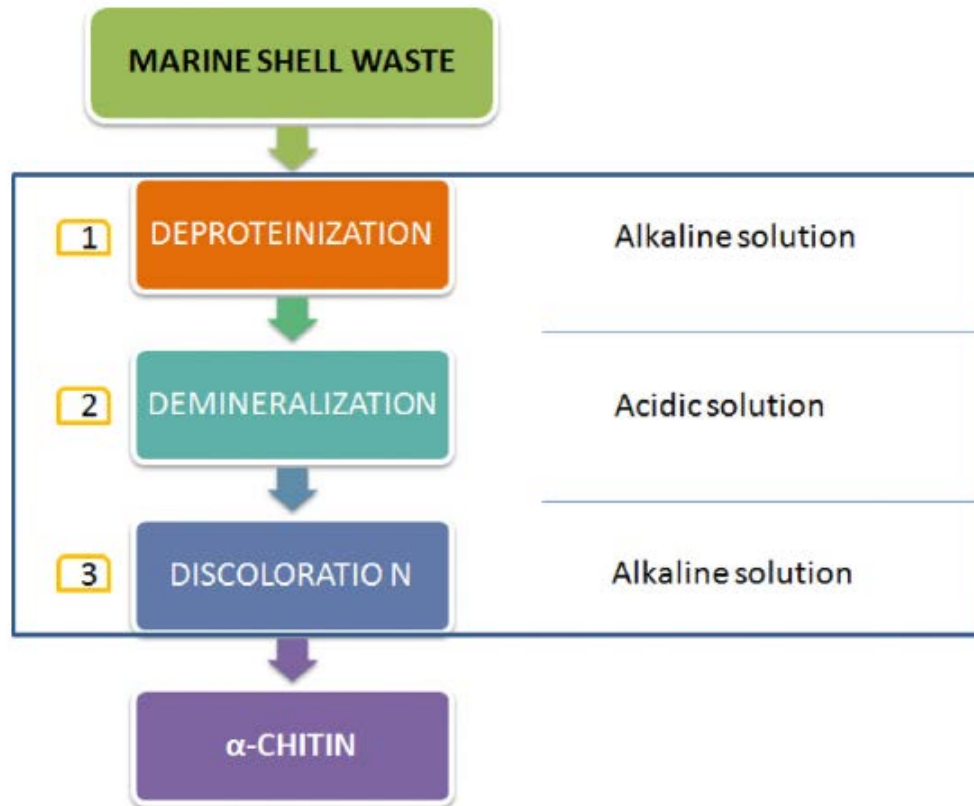
3. Χιτίνη και χιτοσάνη

Η χιτίνη στην καθαρή της μορφή είναι λευκή ή κιτρινοπή. Είναι επίσης άοσμη και άγευστη, ενώ είναι βιοσυμβατή και βιοαποικοδομίσιμη. Η χιτίνη είναι πολύ υδρόφοβη και επομένως αδιάλυτη στο νερό και στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες.

Χημική εκχύλιση πηκτίνης

Τα όστρακα από διάφορες πηγές εκπλύονται, ξηραίνονται και κονιορτοποιούνται. Η παραδοσιακή χημική μέθοδος εκχύλισης περιλαμβάνει τρία στάδια: αφαλάτωση, αποπρωτεΐνωση και αποχρωματισμό.

Το πρώτο στάδιο γίνεται με HCl για την αφαίρεση κυρίως ανθρακικού ασβεστίου και φωσφορικού ασβεστίου. Η αποπρωτεΐνωση γίνεται με NaOH, ενώ ο αποχρωματισμός με ακετόνη ή άλλους οργανικούς διαλύτες για την αφαίρεση χρωστικών, όπως π.χ. τα καροτενοειδή.



3. Χιτίνη και χιτοσάνη

Βιολογική εκχύλιση πηκτίνης

Για την αποφυγή οξέων και βάσεων χρησιμοποιείται εναλλακτικά η βιολογική επεξεργασία για την εκχύλιση της χιτίνης από όστρακα. Τα γαλακτικά βακτήρια έχουν χρησιμοποιηθεί για την αφαλάτωση.

Το γαλακτικό οξύ που παράγεται από τα βακτήρια δημιουργεί γαλακτικό ασβέστιο με αντίδραση με ανθρακικό ασβέστιο, το οποίο στην συνέχεια καθιζάνει.

Οι πρωτεΐνες απομακρύνονται μέσω της δράσης των πρωτεασών. Γι' αυτόν τον λόγο γίνεται ζύμωση του αποβλήτου με γαλακτικά και άλλα βακτήρια.

Βιβλιογραφία

Ciriminna R., Chavarría-Hernández N., Rodríguez Hernández A.I., Pagliaro M., **2015**. Pectin: A new perspective from the biorefinery standpoint. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, 9(4), 368-377.

García A., Gandini A., Labidi J., Belgacem N., Bras J., **2016**. Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. **Industrial Crops & Products**, 93, 26-38.

Hamed I., Özogul F, Regenstein J.M., **2016**. Industrial applications of crustacean by-products (chitin, chitosan, and chitooligosaccharides): A review. **Trends in Food Science & Technology**, 48, 40-50.

Rajinipriya M., Nagalakshmaiah M., Robert M., Elkoun S., **2018**. Importance of agricultural and industrial waste in the field of nanocellulose and recent industrial developments of wood based nanocellulose: a review. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 6(3), 2807–2828.