



Βιοχημεία Τροφίμων

Φυσικές χρωστικές των τροφίμων

Χλωροφύλλες

Μηχανισμός αποικοδόμησης
Συμπεριφορά κατά την κατεργασία

Καροτενοειδή

Οξειδωση

Μεταβολές κατά την επεξεργασία/αποθήκευση

Φαινολικές ενώσεις

Ανθοκυανίνες, Φλαβονοειδή,
Κατεχίνες, Ταννίνες, Βεταλαΐνες

Χρωστικές τροφίμων

- Φυσικές και τεχνητές
- Σημαντικά πρόσθετα
- Ετερογενής κατηγορία
- Συχνά ασταθείς ενώσεις
- Μερικές προσθέτουν γεύση
- Μερικές είναι σύνθετες ενώσεις
- Μερικές απαγορεύονται

Παράγοντες που επηρεάζουν την αποικοδόμηση των χρωστικών

- Είδος (καραμελοποίηση σακχάρων, αντιδράσεις Maillard μεταξύ σακχάρων και αμινοξέων)
- Θερμοκρασία
- Οξειδοαναγωγικοί παράγοντες (οξυγόνο, ένζυμα)
- Ενεργότητα νερού
- pH
- Φως
- Βαρέα μέταλλα

Αποτέλεσμα: αποχρωματισμός ή δημιουργία ανεπιθύμητου καφέ χρώματος

Φυσικές χρωστικές φυτών-τέσσερις κατηγορίες:

Φυσικές χρωστικές: φυσικά συστατικά κυττάρων και ιστών φυτών και ζώων

A. Χρωστικές της πορφυρίνης: **χλωροφύλλες** [και **χρωστικές κρέατος (αίμη)**]

B. Καροτενοειδή **καροτένια** (καρότα, ροδάκινα, τομάτα)
ξανθοφύλλες

Γ. Φαινολικές ενώσεις **απλές φαινολικές ενώσεις** (σταφύλια, μούρα, σαφράν)
ανθοκυανίνες
λευκοανθοκυανίνες
φλαβονοειδή
κατεχίνες
τανίνες
γκοσσυπόλη

Δ. Βεταλαΐνες (παντζάρι, φραγκόσυκο)

Α. Χλωροφύλλες

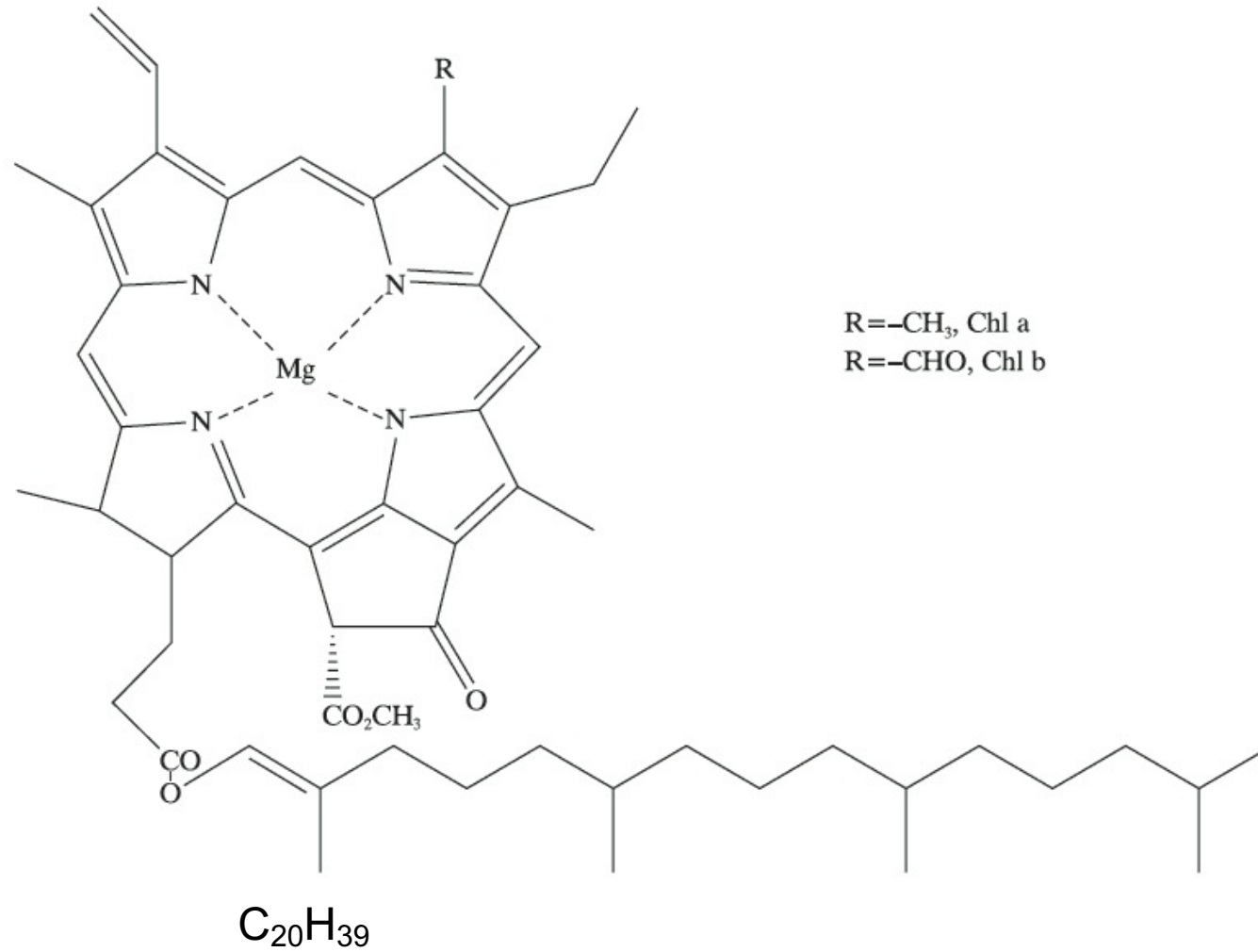


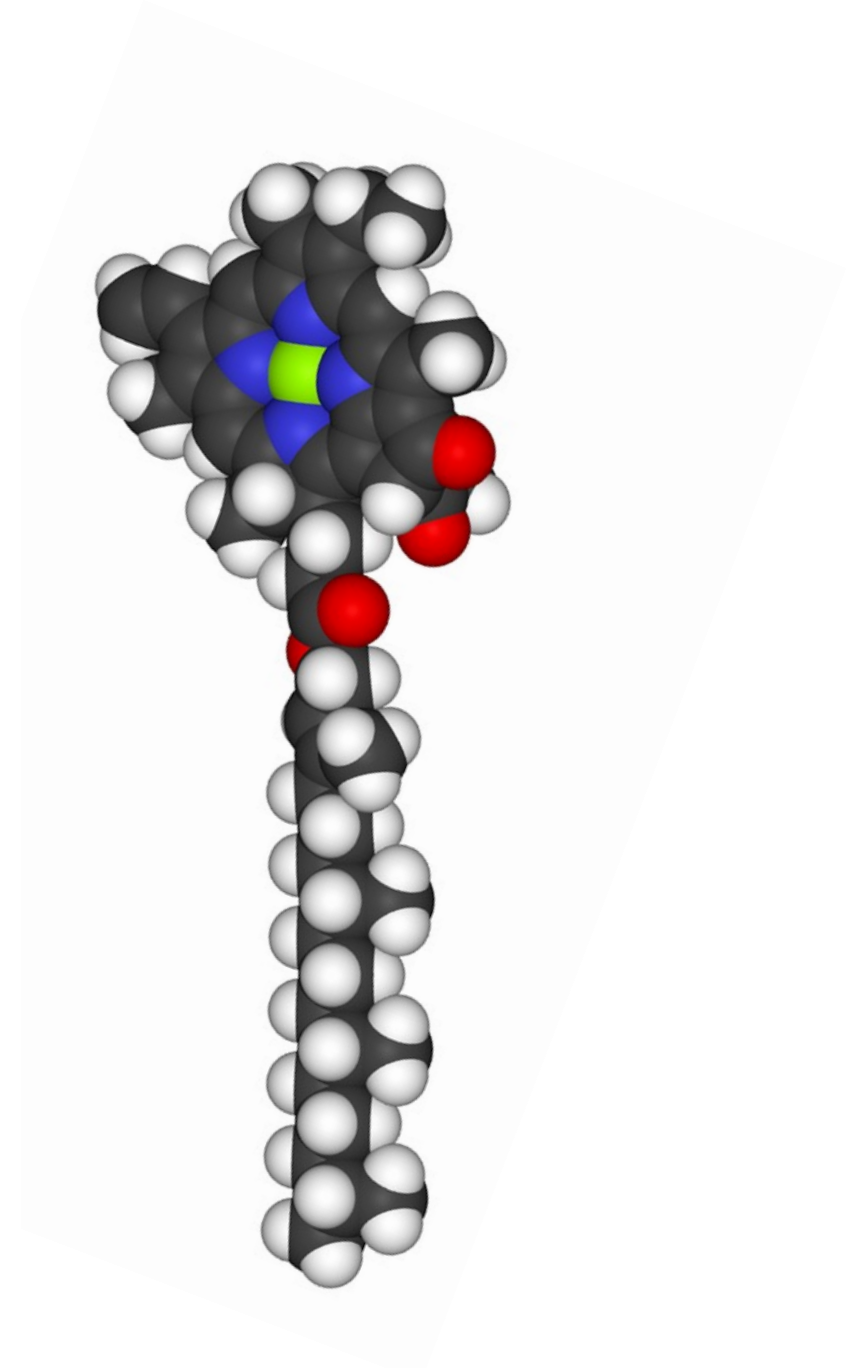
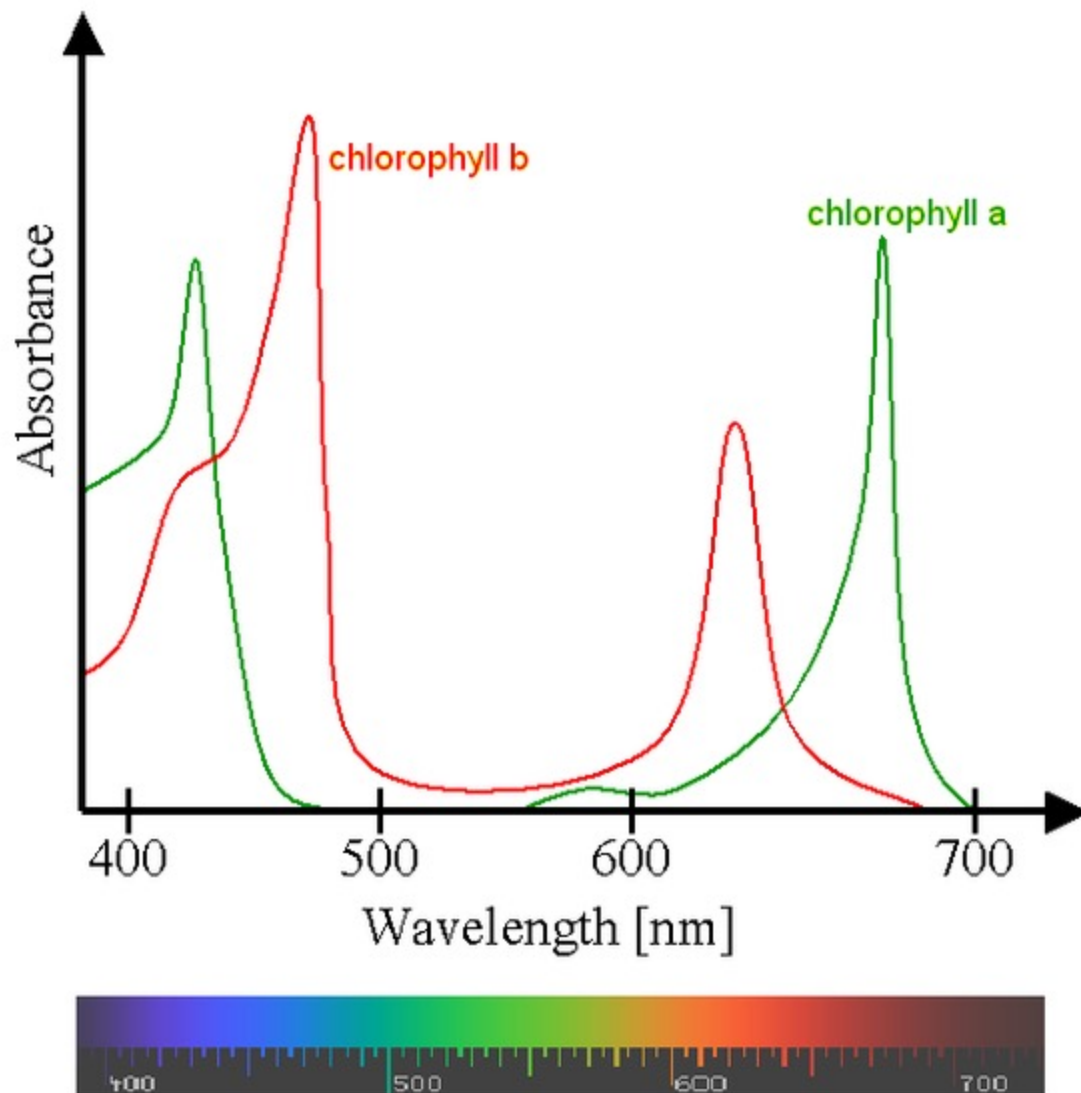
Χλωροφύλλες: Οι **πράσινες** χρωστικές των φυτών

1. Γενικά χαρακτηριστικά

- ✓ **Κύριο** συστατικό των φυτών - Δεσμεύουν την ενέργεια του φωτός ώστε τα φυτά να συνθέτουν υδατάνθρακες από φως, CO_2 και H_2O .
- ✓ Συνοδεύεται από τις κίτρινες χρωστικές, καροτένια & ξανθοφύλλες.
- ✓ Είναι παράγωγο της **πορφυρίνης** (περιέχει φυτόλη).
- ✓ Μορφές: **α- και β-** χλωροφύλλες στα φυτά, αλλά και πολλά άλλα είδη (γ-, δ- κλπ).
- ✓ Σύνδεση τετραπυρρολικού δακτυλίου συζυγών δεσμών με ένα άτομο **Mg²⁺**.
- ✓ Η σύνδεση με το Mg^{2+} είναι σταθερή σε αλκαλικές συνθήκες, σε όξινες διασπάται εύκολα.
- ✓ **Φαιοφυτίνες**: αντίστοιχες ενώσεις χωρίς Mg^{2+} , καστανοπράσινο χρώμα.
- ✓ Χλωροφύλλες & φαιοφυτίνες: αδιάλυτες στο νερό, διαλυτές σε οργανικούς διαλύτες.
- ✓ Απορρόφουν το ορατό φως - Δίνουν χαρακτηριστικά φάσματα απορρόφησης που χρησιμοποιούνται στην ποσοτική τους ανάλυση.

Δομή α- και β-χλωροφύλλης. α: X= -CH₃, β: X= -CHO





Οι χλωροφύλλες απορροφούν στο κίτρινο και γαλάζιο, ενώ αντανakλούν στο πράσινο

2. Χρήση της χλωροφύλλης στα τρόφιμα

- ✓ Η χλωροφύλλη θεωρείται πρόσθετο στα τρόφιμα (χρωστική E140).
- ✓ Στη μαγειρική, χρησιμοποιείται για να χρωματιστούν διάφορες τροφές ή ποτά.
- ✓ Η χλωροφύλλη είναι αδιάλυτη στο νερό και πρώτα αναμειγνύεται με φυτικό λάδι.
- ✓ Στην υγρή της μορφή είναι ασταθής και δεν μπορεί να αποθηκευτεί.
- ✓ 1997: οι Frank S. & Lisa Sagliano πραγματοποίησαν κρυοξηρανση/λυοφιλίωση και απομόνωσαν χλωροφύλλη σε σταθερή μορφή σαν σκόνη.

3. Μηχανισμοί αποικοδόμησης της χλωροφύλλης

Τα πιθανά στάδια αποικοδόμησης περιλαμβάνουν:

A. Ενζυμική υδρόλυση

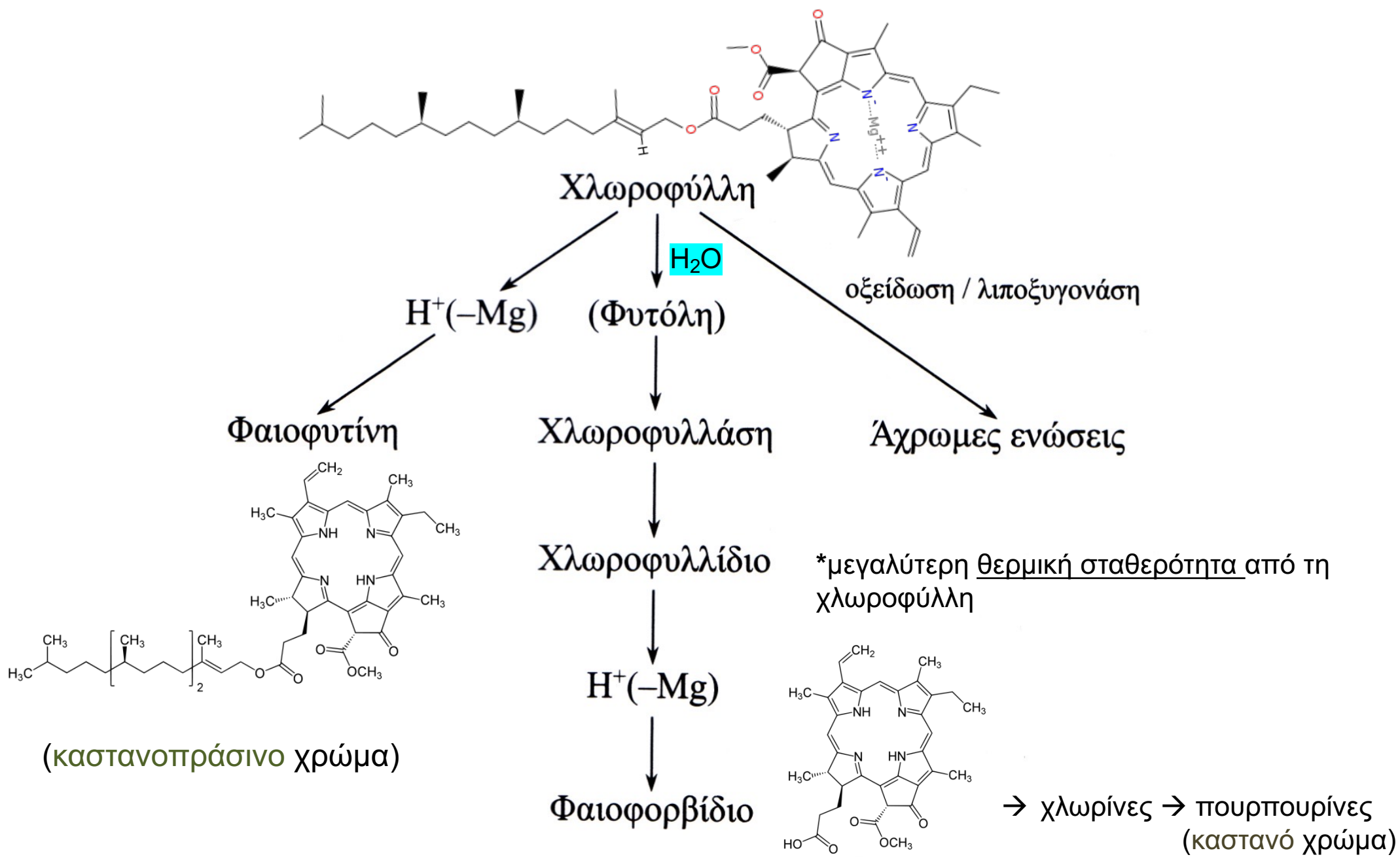
Δράση **χλωροφυλλάσης** παρουσία λιπιδίων (ακόμα και στην κατάψυξη) και παραγωγή χλωροφυλλιδίου και φυτόλης (χωρίς Mg^{2+}).

B. Αποχρωματισμός παρουσία **λιποξυγονάσης, υπεροξειδάσης και καταλάσης**, παρουσία φαινολικών ενώσεων. Τα ένζυμα αυτά καταλύουν την οξείδωση της χλωροφύλλης με αποτέλεσμα την παραγωγή άχρωμων προϊόντων.

Γ. Απομάκρυνση του Mg^{2+} και σχηματισμός φαιοφυτίνης (καστανοπράσινη)
Η φυτόλη και η φαιοφυτίνη μπορούν να οξειδωθούν σε φαιοφορβίδια και κατόπιν σε χλωρίνες και πουργουρίνες (καστανές).

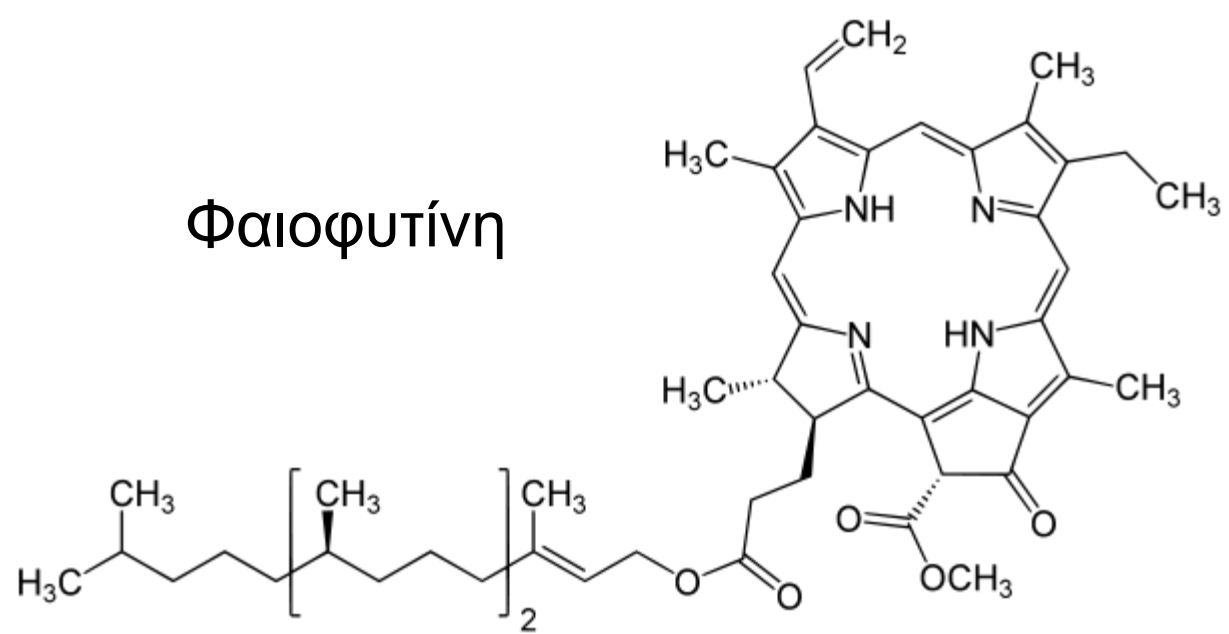
Δ. Φως (φωτοαποικοδόμηση) → μη αντιστρεπτό ξεθώριασμα.

E. Μικροοργανισμοί

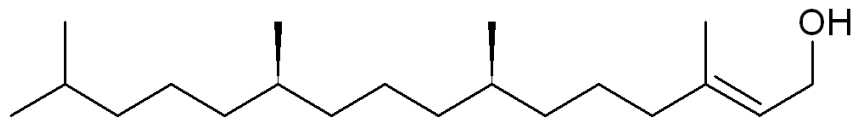


Σχήμα 5.2. Στάδια αποικοδόμηση της χλωροφύλλης.

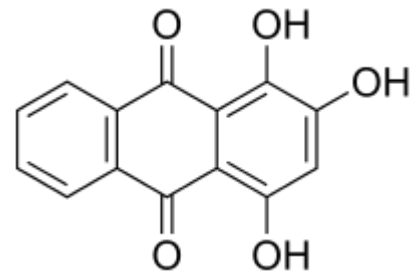
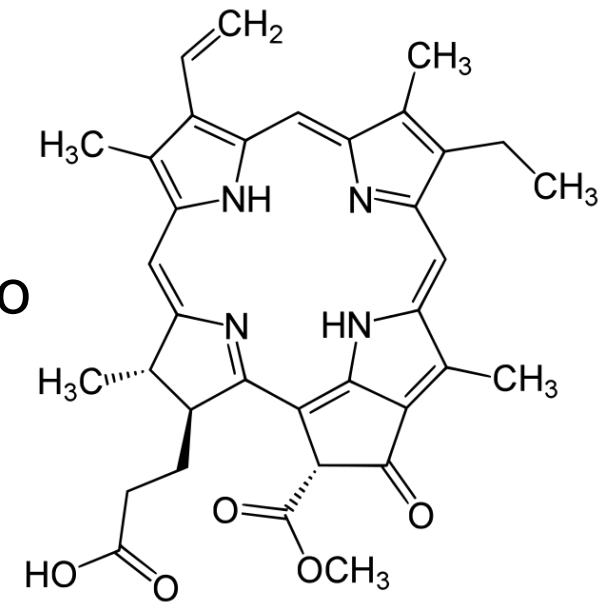
Φαιοφυτίνη



Φυτόλη



Φαιοφορβίδιο



Πουρπουρίνη

4. Συμπεριφορά της χλωροφύλλης κατά την κατεργασία των τροφίμων

Η έκταση της μεταβολής του χρώματος εξαρτάται από το pH, τη θερμοκρασία και το χρόνο θέρμανσης της κατεργασίας.

A. Ρόλος pH

Στο όξινο περιβάλλον των φυτικών ιστών, οι χλωροφύλλες είναι δεσμευμένες με λιποπρωτεΐνες που τις προστατεύουν από τη δράση οξέων. Το Mg^{2+} παραμένει δεσμευμένο.

- pH=5: διατήρηση του φυσιολογικού πράσινου χρώματος
- pH 9,0: μεγάλη σταθερότητα κατά τη διάρκεια θέρμανσης
- pH 3,0: η χλωροφύλλη είναι ασταθής - απώλεια Mg^{2+} , αλλαγή στο ελαιοπράσινο χρώμα της φαιοφυτίνης.

Η μεταβολή της χλωροφύλλης κατά τη θέρμανση ακολουθεί τη διαδοχική ακολουθία:

Χλωροφύλλη → φαιοφυτίνη → πυροφαιοφυτίνη

Πίνακας 5.1. Συγκέντρωση (mg/g ξηρής ουσίας) χλωροφύλλης α και β και πυροφαιοφυτίνης α και β σε νωπό, ζεματισμένο και θερμασμένο στους 121 °C σπανάκι για διαφορετικούς χρόνους.

Σπανάκι	Χλωροφύλλη		Φαιοφυτίνη		Πυροφαιοφυτίνη		pH
	α	β	α	β	α	β	
Νωπό	6,98	2,49					
Ζεματισμένο	6,78	2,47					7,06
Θερμασμένο							
2 min	5,72	2,46	1,36	0,13			6,90
4	4,59	2,21	2,20	0,29	0,12		6,77
7	2,81	1,75	3,12	0,57	0,35		6,60
15	0,59	0,89	3,32	0,78	1,09	0,27	6,32
30		0,24	2,45	0,66	1,74	0,57	6,00
60			1,01	0,32	3,62	1,24	5,65

Παράγοντες που αναστέλλουν την παραγωγή φαιοφυτινών

Βασικό περιβάλλον

Προσθήκη χλωριούχων αλάτων νατρίου, μαγνησίου ή ασβεστίου μειώνουν την παραγωγή φαιοφυτίνης κατά 47, 70 και 77 % αντίστοιχα, κατά τη θέρμανση στους 90°C

Γιατί; η προσθήκη κατιόντων εξουδετερώνει το επιφανειακό φορτίο των λιπαρών οξέων και πρωτεϊνών που βρίσκονται στη μεμβράνη των χλωροπλαστών.

Κονσερβοποίηση

Σε πράσινους ανώριμους καρπούς (π.χ. ντομάτας) δημιουργείται ερυθροκάστανο χρώμα (παραγωγή φαιοφυτίνης). Αύξηση του pH (π.χ. προσθήκη όξινου ανθρακικού νατρίου: NaHCO_3) εμποδίζει την αλλαγή χρώματος **αλλά**: προβλήματα στο άρωμα, τη δομή (υδρόλυση κυτταρίνης) και τη θρεπτική αξία (καταστροφή ασκορβικού οξέος και θειαμίνης). Το βράσιμο των τροφίμων σε χάλκινα σκεύη δίνει γαλαζοπράσινο χρώμα από την αντικατάσταση του Mg^{2+} της χλωροφύλλης από Cu^{2+} .

Χλωροφυλλάση: υδρόλυση χλωροφύλλης προς παραγωγή χλωροφυλλιδίων και απομάκρυνση φυτόλης. Τα χλωροφυλλίδια είναι διαλυτά στο νερό και έχουν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα από τις πρόδρομες χλωροφύλλες.

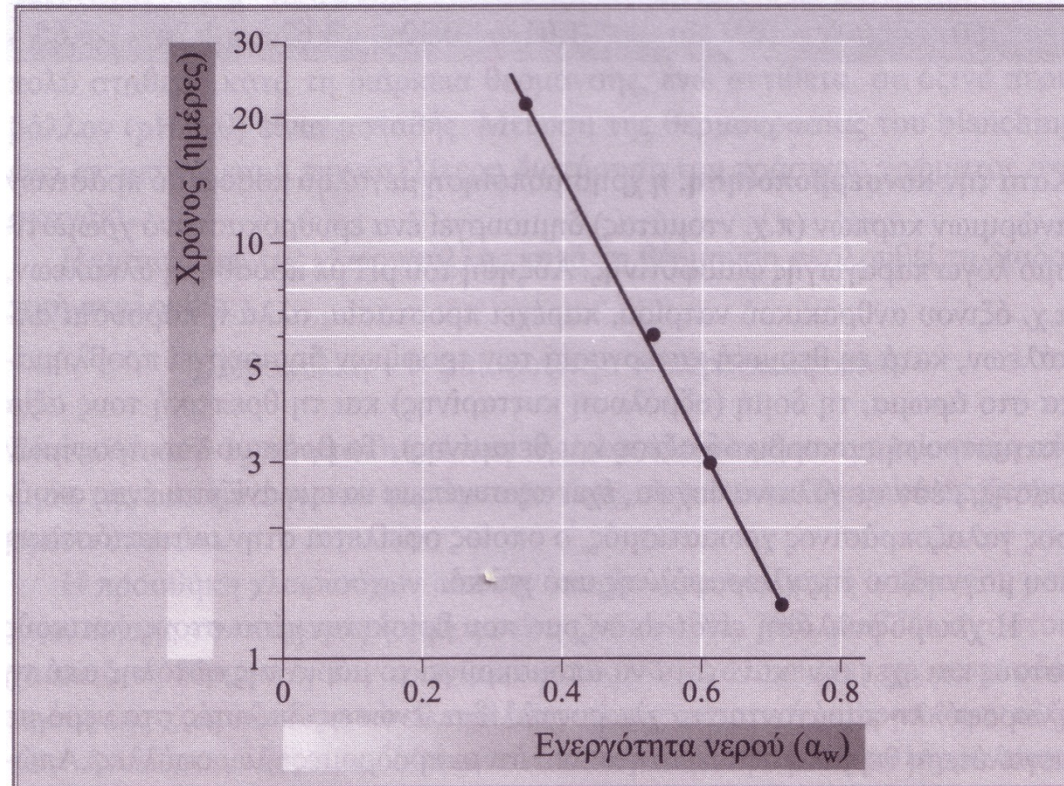
Λιποξυγονάση: απώλεια χλωροφύλλης σε καταψυγμένα και αφυδατωμένα λαχανικά, απαιτεί οξυγόνο. Οσμή χόρτου, απώλεια πρασίνου χρώματος. Προφύλαξη με αντιοξειδωτικά.

Γ. Αποθήκευση

Ταχεία καταστροφή της χλωροφύλλης σε συνθήκες υψηλής υγρασίας και κανονικής θερμοκρασίας.

Κατάψυξη, βράσιμο ή ξήρανση περιορίζουν το φαινόμενο, κατά την αποθήκευση.

Οι πλέον χρησιμοποιούμενες μέθοδοι: **αύξηση pH** και εφαρμογή **HTST** (high temperature-short time) θερμικής κατεργασίας.



Σχήμα 5.3. Απαιτούμενος χρόνος για απώλεια 20% χλωροφύλλης σε σπανάκι, σε διαφορετικές δραστηριότητες νερού (37 °C παρουσία αέρα).

Χλωροφύλλες και υγεία

Η χλωροφυλλίνη (CHL), ένα *υδατοδιαλυτό ημισυνθετικό* παράγωγο της γενικευμένης χλωροφύλλης φυτικής χρωστικής που χρησιμοποιείται ως πρόσθετο τροφίμων, παρέχει ευρύ φάσμα οφελών για την υγεία.

Η διαιτητική CHL έχει ισχυρά αντιμεταλλαξογόνα, αντιοξειδωτικά και αντικαρκινικά αποτελέσματα καθότι μπορεί να δεσμεύει ισχυρά μεταλλαξογόνους παράγοντες.

Πολλές πειραματικές και επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει ότι η διατροφική συμπλήρωση της CHL μειώνει τον κίνδυνο καρκίνου.

Η CHL αναστέλλει την έναρξη και εξέλιξη του καρκίνου με τη στόχευση πολλαπλών μορίων και οδών που εμπλέκονται στο μεταβολισμό των καρκινογόνων, την εξέλιξη του κυτταρικού κύκλου, την απόπτωση, την εισβολή και την αγγειογένεση.

Οι τροποποιητικές επιδράσεις της CHL επί των χαρακτηριστικών γνωρισμάτων του καρκίνου φαίνεται ότι προκαλούνται μέσω της κατάργησης κύριων μονοπατιών ογκογονικής μεταγωγής σήματος όπως του NF-κB, Wnt/β-κατενίνης και της σηματοδότησης της κινάσης της 3-φωσφατιδυλινοσιτόλης/Akt.

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25650669>

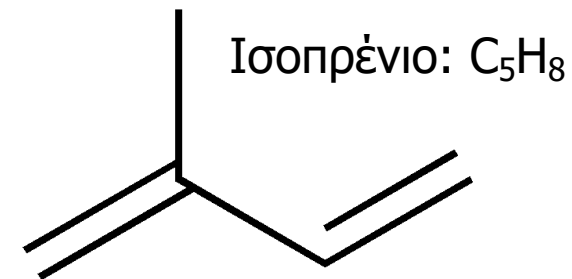
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6051000/>

Β. Καροτενοειδή





Τερπένια: «πολυμερή» ισοπρενίου (C_5H_8)_n



Τα **τετρατερπένια** αποτελούνται από οκτώ μονάδες ισοπρενίου με δομή $C_{40}H_{64}$

Καροτενοειδή: αλυσίδες **τετρατερπενίων** με συζευγμένους διπλούς δεσμούς.

Λιποδιαλυτές, κίτρινου, πορτοκαλί έως πορφυρού χρώματος.

Χρωστικές βακτηρίων, φυκών και ανωτέρων φυτών.

Εκτελούν τρεις λειτουργίες στα φυτά: βοηθητικές χρωστικές για την απορρόφηση του φωτός, παρεμπόδιση ανεπιθύμητης φωτοοξειδωσης και παρέχουν χρωματισμό που προσελκύει τα έντομα (βρίσκονται στα φύλλα μαζί με τη χλωροφύλλη).

1. Καροτένια: τα καροτενοειδή που αποτελούνται αποκλειστικά από υδρογονάνθρακες
Π.χ. λυκοπένιο, η κόκκινη χρωστική της ντομάτας.

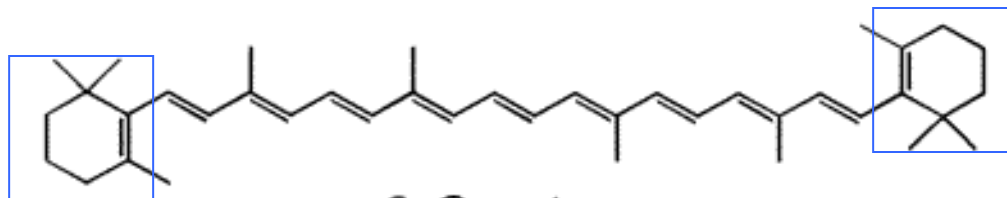
2. Ξανθοφύλλες: υδροξυλιωμένα παράγωγα των καροτενίων, διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες.
Π.χ. κρυπτοξανθίνη (καλαμπόκι, πάπρικα), λουτεΐνη (κρόκος αυγού, κατιφές).



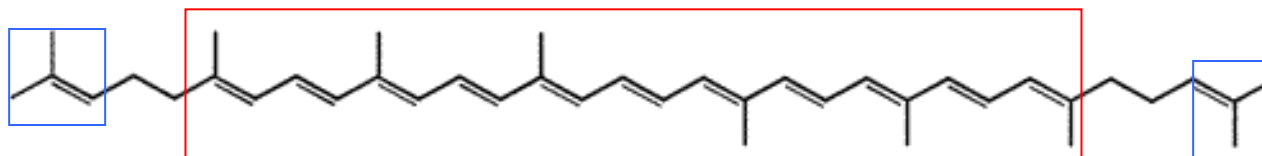
Λυκοπένιο



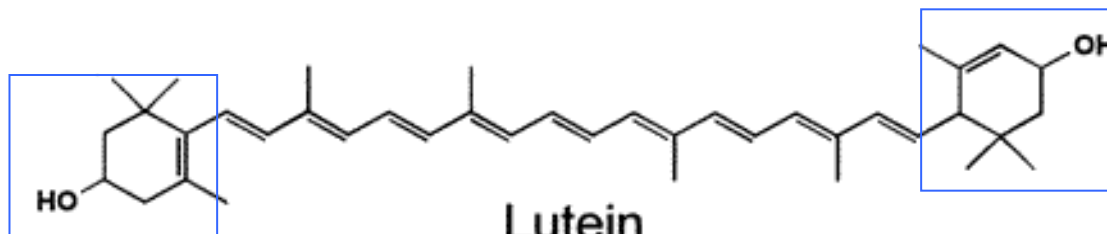
Λουτεΐνη



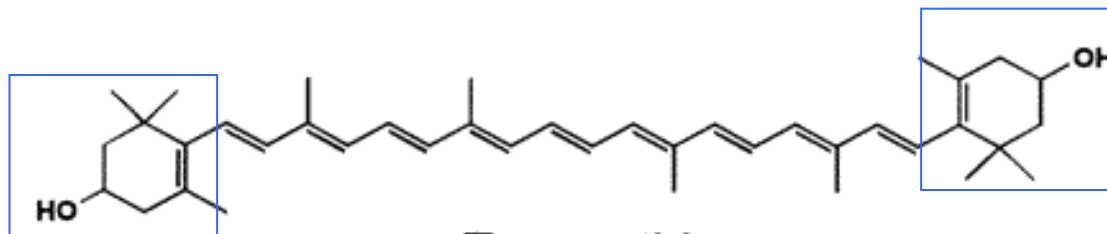
β -Carotene



Lycopene



Lutein



Zeaxanthin

Καροτένια
(υδρογονάνθρακες)

Υδρόξυ-καροτενοειδή
ή
ξανθοφύλλες

Περιεκτικότητα σε λυκοπένιο
σε 100g προϊόντος:

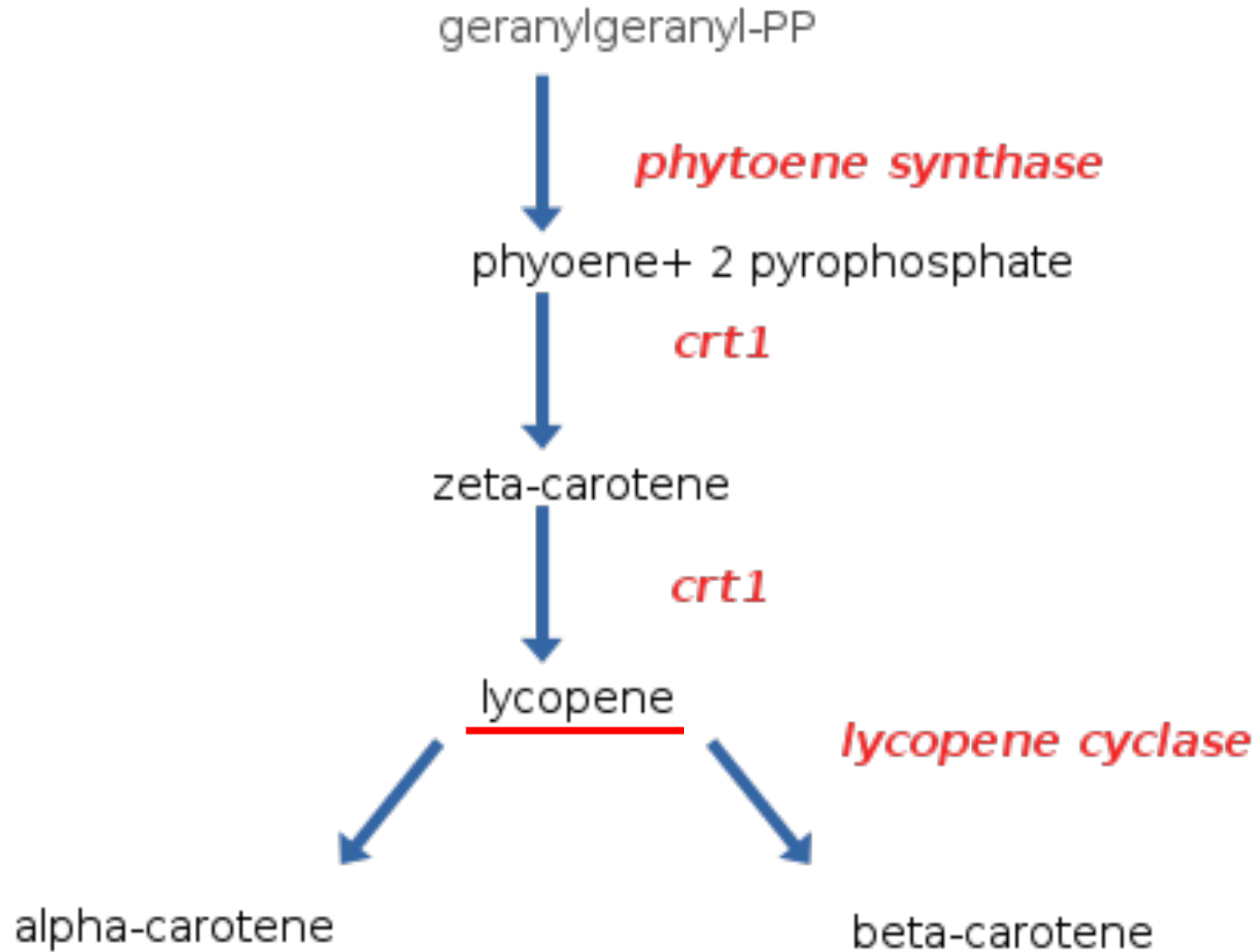
Λιαστές ντομάτες: 45,9 mg

Πελτές ντομάτας: 21,8 mg

Καρπούζι: 4,5 mg

Φρέσκια ντομάτα: 3,0 mg

Ντομάτα σε κονσέρβα: 2,7 mg



Βιοσύνθεση καροτενοειδών

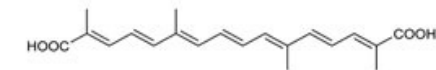
Παράδειγμα καροτενοειδών: Σαφράν (ζαφορά)

Το κόκκινο χρυσάφι

- ✓ Απομόνωση χρωστικής από τα άνθη (στίγμα) του φυτού **Crocus sativus** (Saffron, Σαφράν) – συγκομιδή με το χέρι & ξήρανση
- ✓ Το επίπεδο υγρασίας δεν πρέπει να είναι υψηλότερο από 8 έως 11,5 %
- ✓ Ο κρόκος συγκαταλέγεται στα πιο προσφιλή και πολύτιμα μπαχαρικά των αρχαίων πολιτισμών, για το άρωμα, το χρώμα, τις φαρμακευτικές και αφροδισιακές του ιδιότητες.
- ✓ 28 πτητικές αρωματικές ενώσεις (κετόνες, αλδεΐδες) – σαφρανάλη: η κύρια αρωματική ένωση
- ✓ Μη πτητικές ενώσεις υπεύθυνες για το χαρακτηριστικό χρώμα: **καροτενοειδή** π.χ. ζεαξανθίνη, λυκοπένιο, α- & β-καροτένια, κροκετίνη, κροσεΐνη (γλυκοζίτης)
- ✓ **Βιολογικώς δραστικά συστατικά** - η κροκετίνη απορροφάται ευκολότερα (μικρό μέγεθος, υδατοδιαλυτή)
- ✓ **α-κροκετίνη**: κυρίαρχη για το κίτρινο-πορτοκαλί χρώμα – 8,8,-διαπο-8,8 καροτενοϊκό οξύ
- ✓ Παράγωγο του καροτενοειδούς κροκετίνη
- ✓ **Υδρόφοβο, λιποδιαλυτό, δικαρβοξυλικό οξύ**
- ✓ Προστατευόμενη ονομασία προέλευσης (ΠΟΠ)
- ✓ Εφαρμογές: Μαγειρική (έντονη γεύση και χρώμα), παρασκευή χρωμάτων, βαφή ενδυμάτων

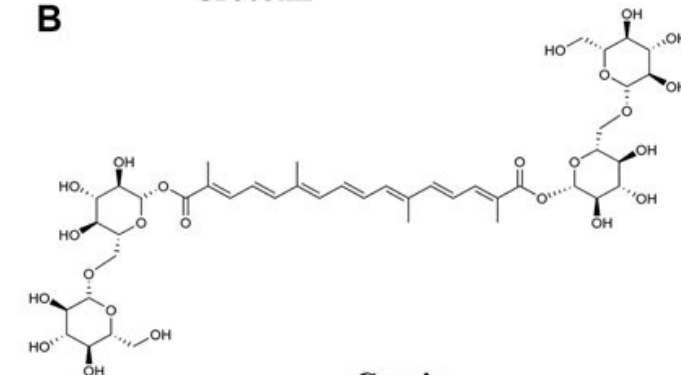


A



B

Crocin



Crocin

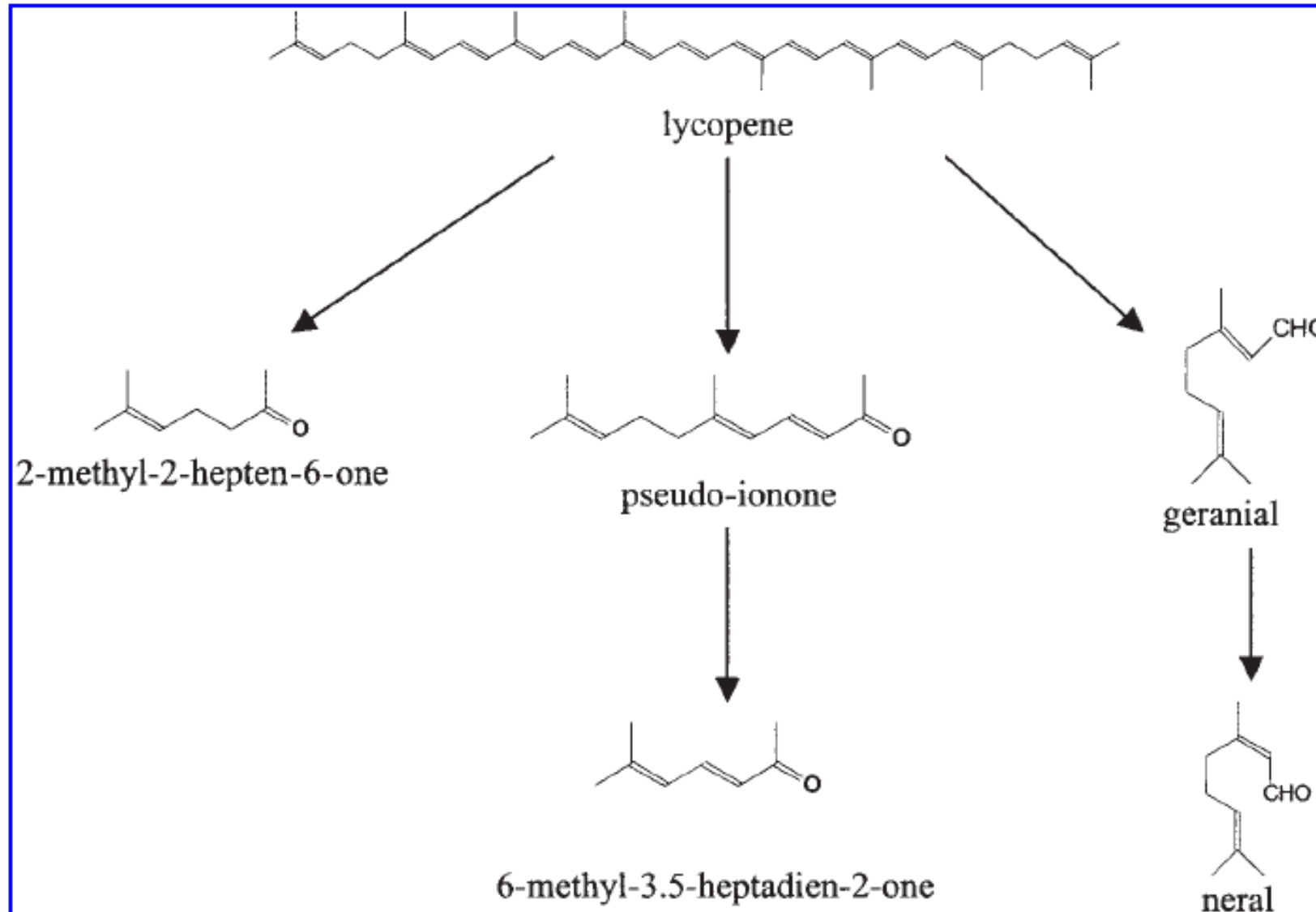
Οξείδωση των καροτενοειδών

Γενικά

- ✓ Κορεσμός διπλών δεσμών με επακόλουθη απώλεια χρώματος.
- ✓ Χημική και ενζυμική οξείδωση.
- ✓ Πιο ανθεκτικά στη οξείδωση σαν μέρος τροφίμων, παρά σε καθαρά διαλύματα.
- ✓ Π.χ. το καθαρό κρυσταλλικό λυκοπένιο αποχρωματίζεται μέσα σε λίγες ώρες, παρουσία αέρα, ενώ η ίδια χρωστική στη φυσική της κατάσταση (π.χ. στις ντομάτες) δείχνει πολύ μεγαλύτερη σταθερότητα
- ✓ Στα τρόφιμα τα καροτενοειδή είναι συνήθως ενωμένα με πρωτεΐνες. Απαντούν και ως προσθετικές ομάδες.

Η **ενζυμική οξείδωση** των καροτενοειδών των φρούτων οφείλεται σε λιποξυγονάσες που καταλύουν την οξείδωση ακορέστων ή πολυακορέστων λιπαρών οξέων παρουσία οξυγόνου ή οξειδωτικών ουσιών, κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας φρούτων.

Οξειδωμένα προϊόντα λυκοπενίου



Οξείδωση των καροτενοειδών

Χημική οξείδωση

Παράγοντες που επηρεάζουν την οξείδωση καροτενοειδών:

α) παρουσία O_2 ή οξειδωτικών, β) υψηλή θερμοκρασία, γ) παρουσία χαλκού, δ) περιεχόμενη υγρασία

✓ π.χ. αποικοδόμηση λυκοπενίου

Απουσία **αέρα** (π.χ. κατά την ξήρανση σε κενό) τα καροτενοειδή μπορούν να αντέξουν σε υψηλές θερμοκρασίες.

Αύξηση της θερμοκρασίας μετουσιώνει τις πρωτεΐνες που είναι συνδεδεμένες με τα καροτενοειδή: οξείδωση και διάσπαση.

Στο λυκοπένιο, ίχνη χαλκού προκαλούν οξείδωση που σχετίζεται με το οξυγόνο και τη θερμοκρασία.

Μείωση της υγρασίας σταθεροποιεί τα καροτένια μέχρι μιας περιεκτικότητας νερού κάτω από την οποία η σταθερότητα μειώνεται ραγδαία.

↪ Η σταθερότητα αυξάνει όταν υπάρχει ένα λεπτό στρώμα νερού που πιθανώς εμποδίζει την ελεύθερη κίνηση οξυγόνου στις χρωστικές.



Παράγοντες που επηρεάζουν την οξείδωση των καρτενοειδών

***Είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν τα λιπίδια**

- Είδος λιπαρών οξέων
- Θερμοκρασία
- Ενεργότητα νερού
- Ιόντα μετάλλων
- Οξυγόνο
- Φως

Μεταβολές των καροτενοειδών κατά την επεξεργασία και αποθήκευση των τροφίμων

Στα τρόφιμα τα καροτενοειδή έχουν μεγάλη σημασία στη διαμόρφωση του τελικού χρώματος φρούτων και λαχανικών. Η απώλειά τους υποβαθμίζει την εμφάνιση και τη γεύση.

Παραδείγματα απώλειας

Ροδάκινα: απώλεια 50 % του χρώματος κατά την κονσερβοποίηση

Βερίκοκα: 2-24 % απώλεια, 50 % αν πολτοποιηθούν.

Συνέπειες

Από την απώλεια και αποικοδόμηση χάνεται το χρώμα και σχηματίζονται οσμές (σανού, βιολέτας), τις περισσότερες φορές ανεπιθύμητες.

Η αλλοίωση κατά την αποθήκευση εξαρτάται από το είδος του τροφίμου, τη θερμοκρασία και το χρόνο αποθήκευσης.

Περιορισμός αλλοιώσεων

Η αλλοίωση μπορεί να περιοριστεί με αδιαφανή συσκευασία σε ατμόσφαιρα N_2 και με επικάλυψη αφυδατωμένων καρότων με λεπτό στρώμα αμύλου (στα αφυδατωμένα καρότα).

Μεταβολές των καροτενοειδών κατά την επεξεργασία και αποθήκευση των τροφίμων

Πρόσθετα καροτενοειδή (φυσικά ή συνθετικά) στα τρόφιμα

Τα καροτενοειδή παρουσιάζουν μεγάλη αστάθεια κατά τις επεξεργασίες τροφίμων. Φυσικά εκχυλίσματα (από τομάτες, πιπεριές) και συνθετικά προϊόντα (π.χ. β-καροτένιο, ασταξανθίνη) προστίθενται σε κονσερβοποιημένα τρόφιμα (σολομός, αστακός, γαρίδες κλπ.) για την απόδοση φυσικού χρώματος.

Προσθήκη αυτουσίων καροτενοειδών σε λιπαρές ουσίες (π.χ. βούτυρο, μαργαρίνη)

Σε υδατικά διαλύματα (για χρώση ποτών, ζυμαρικών), η προσθήκη των καροτενοειδών γίνεται υπό τη μορφή γαλακτωμάτων ή κολλοειδών εναιωρημάτων.

Ο χρωματισμός των καροτενοειδών μπορεί να είναι ανεπιθύμητος, όπως στο σιτάρι. Γίνεται λεύκανση με αποθήκευση παρουσία αέρα είτε με προσθήκη ισχυρών οξειδωτικών (π.χ. βενζοϋπεροξειδίο).

Το μαύρο χρώμα μη εξευγενισμένων ελαίων οφείλεται και στην παρουσία καροτενοειδών. Απομακρύνεται με προσρόφηση σε ειδική άργιλο.

Γ. Φαινολικές ενώσεις

- ↳ απλές φαινολικές ενώσεις
- ↳ ανθοκυανίνες
- ↳ λευκοανθοκυανίνες
- ↳ φλαβονοειδή
- ↳ κατεχίνες
- ↳ τανίνες
- ↳ γκοσσιπόλη

Γ. Φαινολικές ενώσεις

Γενικά

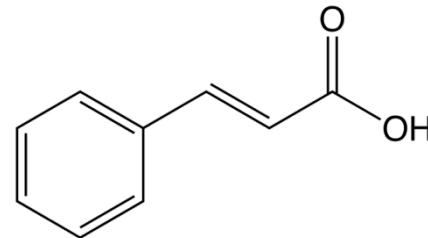
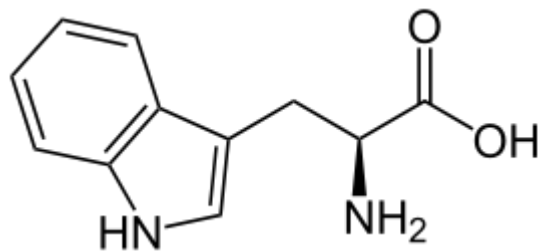
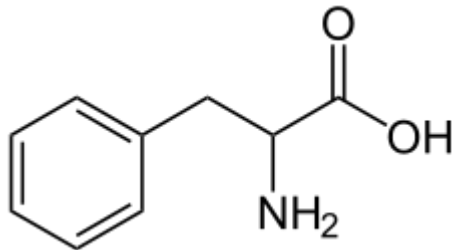
Μεγάλος αριθμός φαινολικών και πολυφαινολικών ενώσεων στα φυτά.

Τα φαινολικά συστατικά των φρούτων αποτελούν υποστρώματα για την *ενζυμική αμαύρωση* των τροφίμων.

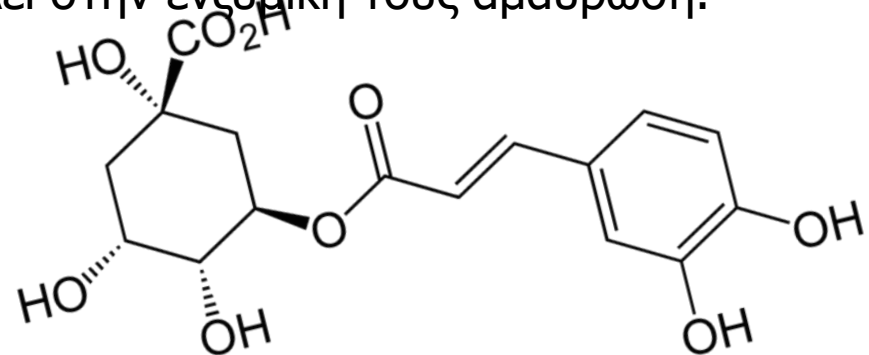
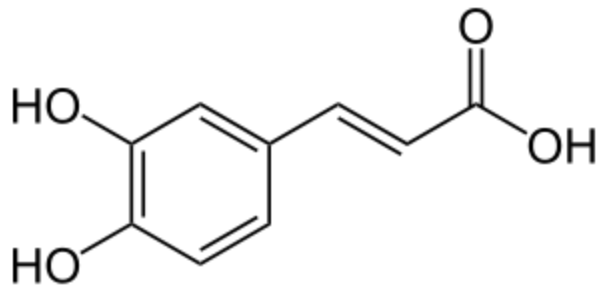
Η σταθερότητα της ποιότητας πολλών τροφίμων εξαρτάται από την παρουσία φαινολικών ενώσεων που δρουν ως αντιοξειδωτικά.

Γ.1. Απλές φαινολικές ενώσεις

Ενώσεις με απλό φαινολικό δακτύλιο: τυροσίνη, **φαινυλαλανίνη**, **τρυπτοφάνη** **κινναμικό οξύ** και η αλδεΐδη του, η κινναμυλική αλδεΐδη έχει βρεθεί στην κανέλλα.



Το **καφεϊκό οξύ** με το κουινικό οξύ στους σπόρους του καφέ σχηματίζουν το **χλωρογενικό οξύ**, ένα συστατικό φρούτων και λαχανικών που συντελεί στην ενζυμική τους αμαύρωση.



Γ.2. Ανθοκυανίνες

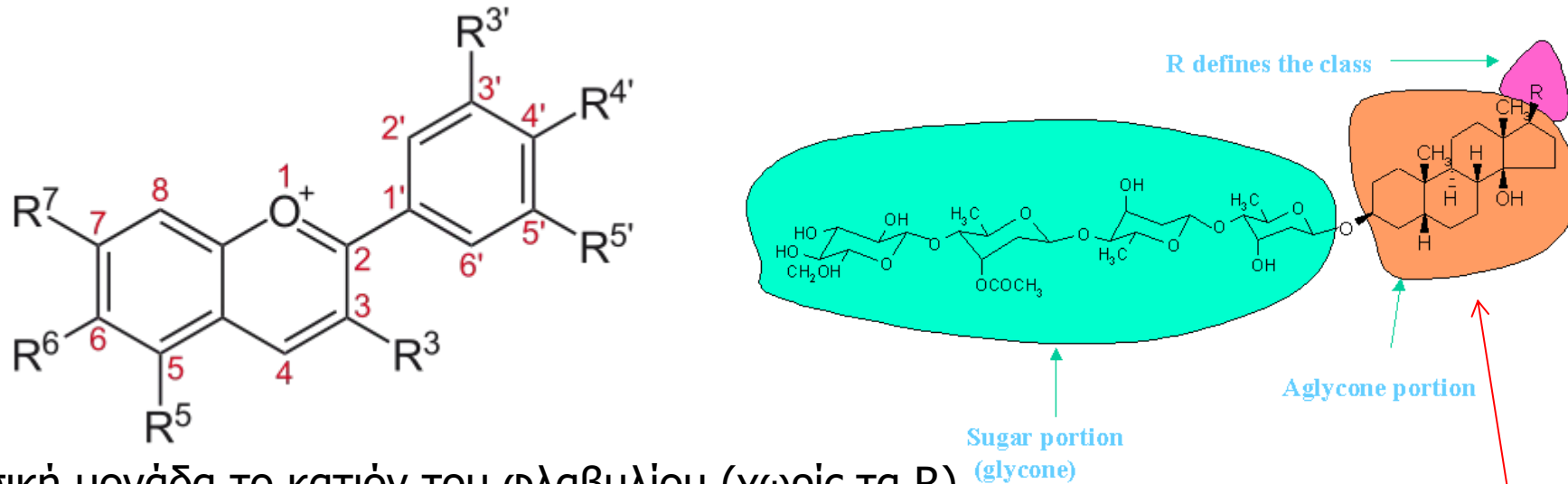


Ανθοκυανίνες

Γ.2.1. Γενικά χαρακτηριστικά

Υδατοδιαλυτές χρωστικές, χρώματος μπλε, κόκκινου, πορφυρού κλπ.

Γλυκοζίτες που μετά από υδρόλυση παράγουν ένα **σάκχαρο** (γλυκόζη, ραμνόζη, γαλακτόζη, ξυλόζη, αραβινόζη) και την **ανθοκυανιδίνη (αγλυκόνη)**.

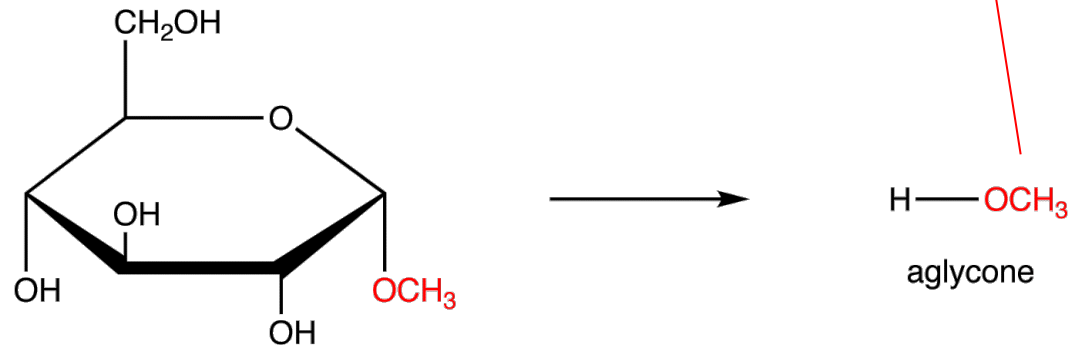


Βασική μονάδα το κατιόν του φλαβυλίου (χωρίς τα R)

Παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα από τις λιποδιαλυτές χλωροφύλλες και τα καροτενοειδή

Υποβοηθητικά φωτοσύνθεσης

Γενική μορφή **αγλυκόνης**:





Τροφή

mg ανθοκυανίνης ανά 100 g

Μελιτζάνα

750

◀ Μαύρο ριβήσιο

130-400

Βατόμουρο ▶

83-326



◀ Μύρτιλλο

25-497

Κεράσι

350-400

Αρώνια

200-1000



◀ Οξύκοκκος

60-200

Ζαμπούκος ▶

450

Πορτοκάλι

~200



◀ Ρεπάνι

11-60

Σμέουρο ▶

10-60

◀ Κόκκινο ριβήσιο

80-420

Κόκκινο σταφύλι

30-750

Κόκκινο κρεμμύδι

7-21

Ερυθρός οίνος

24-35

Φράουλα

15-35



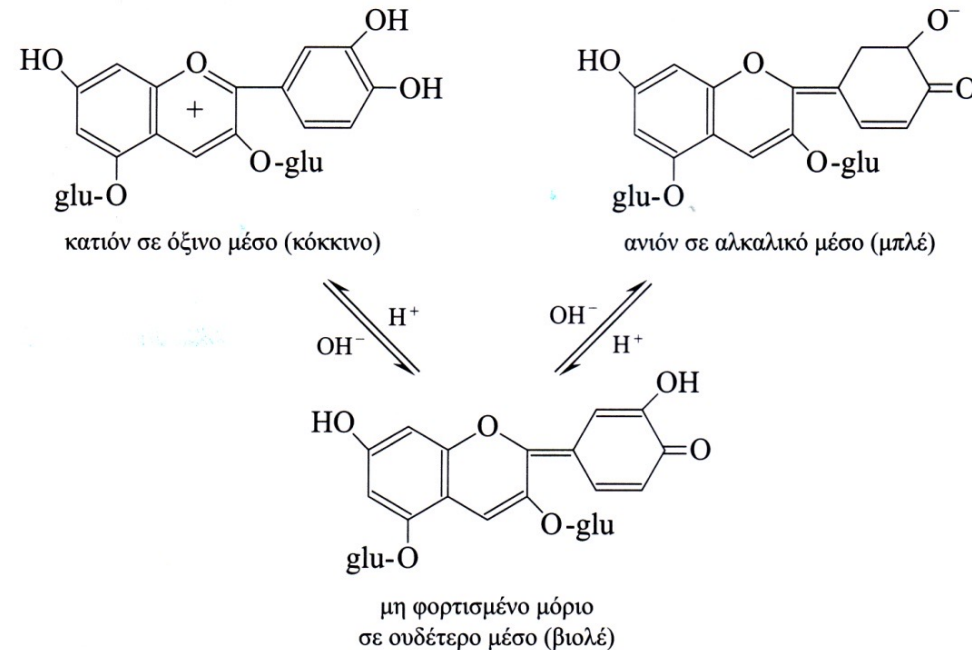
Γ.2.3. Παράγοντες που μεταβάλλουν το χρώμα των ανθοκυανινών

1. Επίδραση του pH

Η αγκυκόνη παρουσιάζει μικρότερη σταθερότητα στις μεταβολές του pH

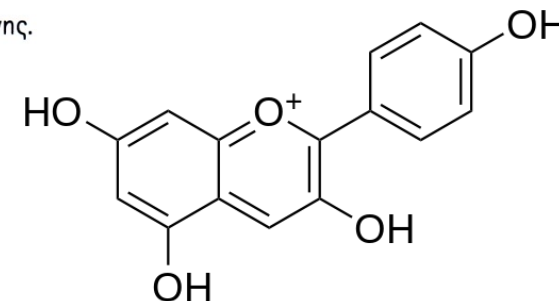
Πιο ευπαθής στη διάσπαση σαν κατιονικά μόρια (+)

Οι αλλαγές στο χρώμα σχετίζονται με τη μεταβολή στη θέση των διπλών δεσμών τους



Σχήμα 5.5. Επίδραση του pH στο χρώμα της κυανιδίνης.

Πελαργονιδίνη: κόκκινο χρώμα, κύρια ανθοκυανίνη φράουλας, παντοειδών μούρων) Υδρόλυση του πυριλικού δακτυλίου, διάσπαση κετόνης, καφέ ίζημα



2. Επίδραση θερμοκρασίας και οξυγόνου

Υψηλές θερμοκρασίες και έκθεση σε οξυγόνο (κενό πάνω μέρος κουτιών) ⇒ γρήγορη υποβάθμιση ανθοκυανών.

Πχ: αποθήκευση κονσερβοποιημένων βατόμουρων σε ζέστη παρουσία οξυγόνου.

Ενδείκνυται αποθήκευση σε ατμόσφαιρα αζώτου, χαμηλή θερμοκρασία (πελαργονιδίνη).

3. Επίδραση προσθετικών αντιοξειδωτικών

Ελάχιστες ενώσεις μπορούν να προστατέψουν τις ανθοκυανίνες από ανεπιθύμητες αλλοιώσεις: θειουρία, προπυλεστέρας του γαλλικού οξέως και η κερσετίνη.

Αποχρωματισμός από: ασκορβικό οξύ, σάκχαρα, αμινοξέα, SO₂. Απομάκρυνση του SO₂, αποκαθιστά μερικώς το χρώμα.

4. Επίδραση υλικών συσκευασίας

Εμφάνιση πορφυρού σχηματισμού από αντίδραση με ιόντα κασσιτέρου και σιδήρου που σχηματίζονται κατά τη διάβρωση της συσκευασίας (κονσέρβα).

Αποχρωματοποίηση ανθοκυανών από κεράσια και φράουλες συσκευασμένες σε αλακάριστα δοχεία.

5. Επίδραση ενζυμικών συστημάτων

Τα ενζυμικά συστήματα μυκήτων και φυτών μπορεί να προκαλέσουν αποχρωματισμό της ανθοκυανίνης.

Προσβολή ανθοκυανινών από γλυκοζιδάσες, υδρόλυση γλυκοζιδικού δεσμού, μερική αποικοδόμηση αγλυκόνης → αποχρωματισμός ανθοκυανίνης.

Γ.2.4. Ενίσχυση του χρώματος των ανθοκυανινών διότι:

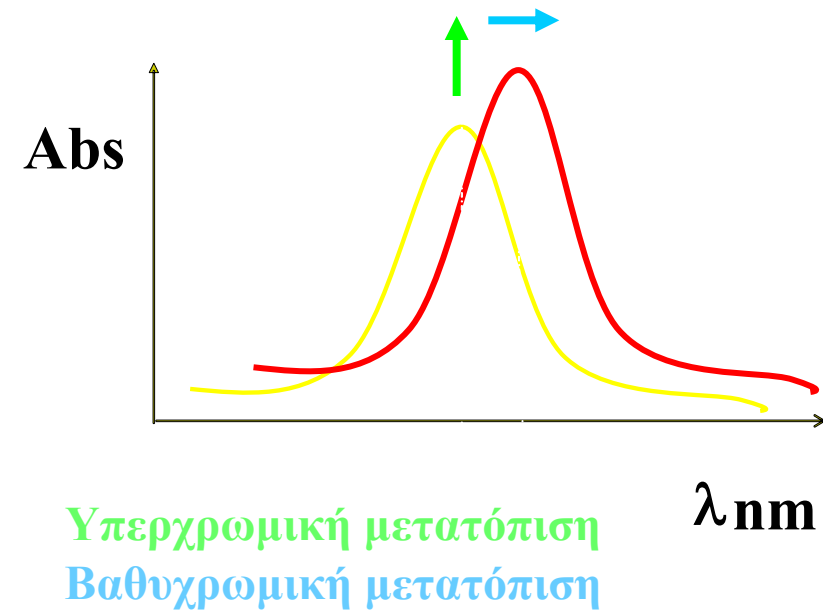
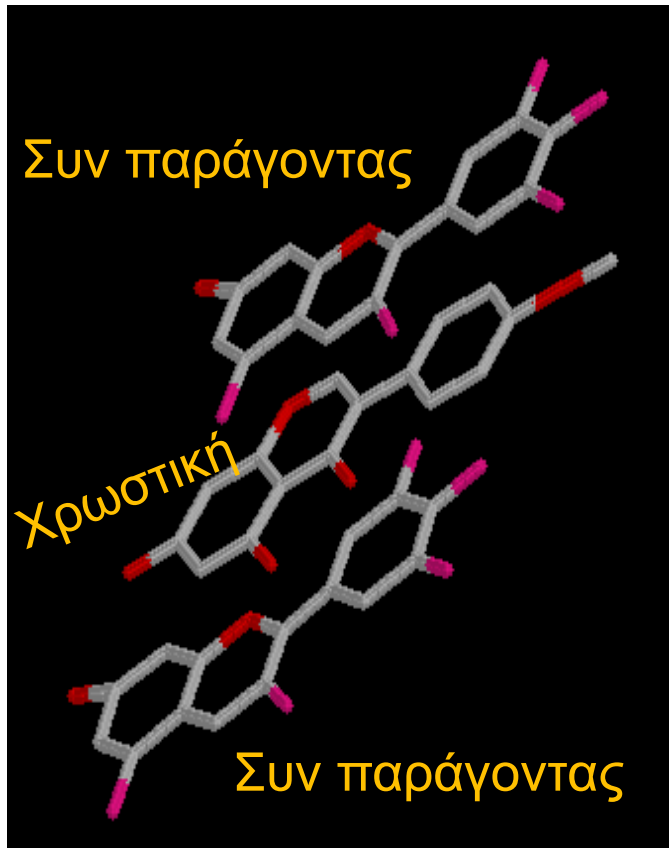
- Οι φυσικές χρωστικές είναι ασταθείς σε σύγκριση με τις συνθετικές (Red 40).
- Οι εφαρμογές στα τρόφιμα περιορίζονται από το pH, θερμοκρασία και συμπλοκοποιητές.
- Κόστος

Τρόποι ενίσχυσης χρώματος:

Ενδομοριακή και διαμοριακή συνχρωμάτωση

- Βασίζονται στη συμπλοκοποίηση (επιστοίβαση) με άλλες ενώσεις, συνήθως φαινολικές
- Ισχυροποίηση του χρώματος
- Αντιοξειδωτικές ιδιότητες, σταθερότητα

Γενική αρχή: επιστοίβαξη συνχρωστικών



Οφέλη:

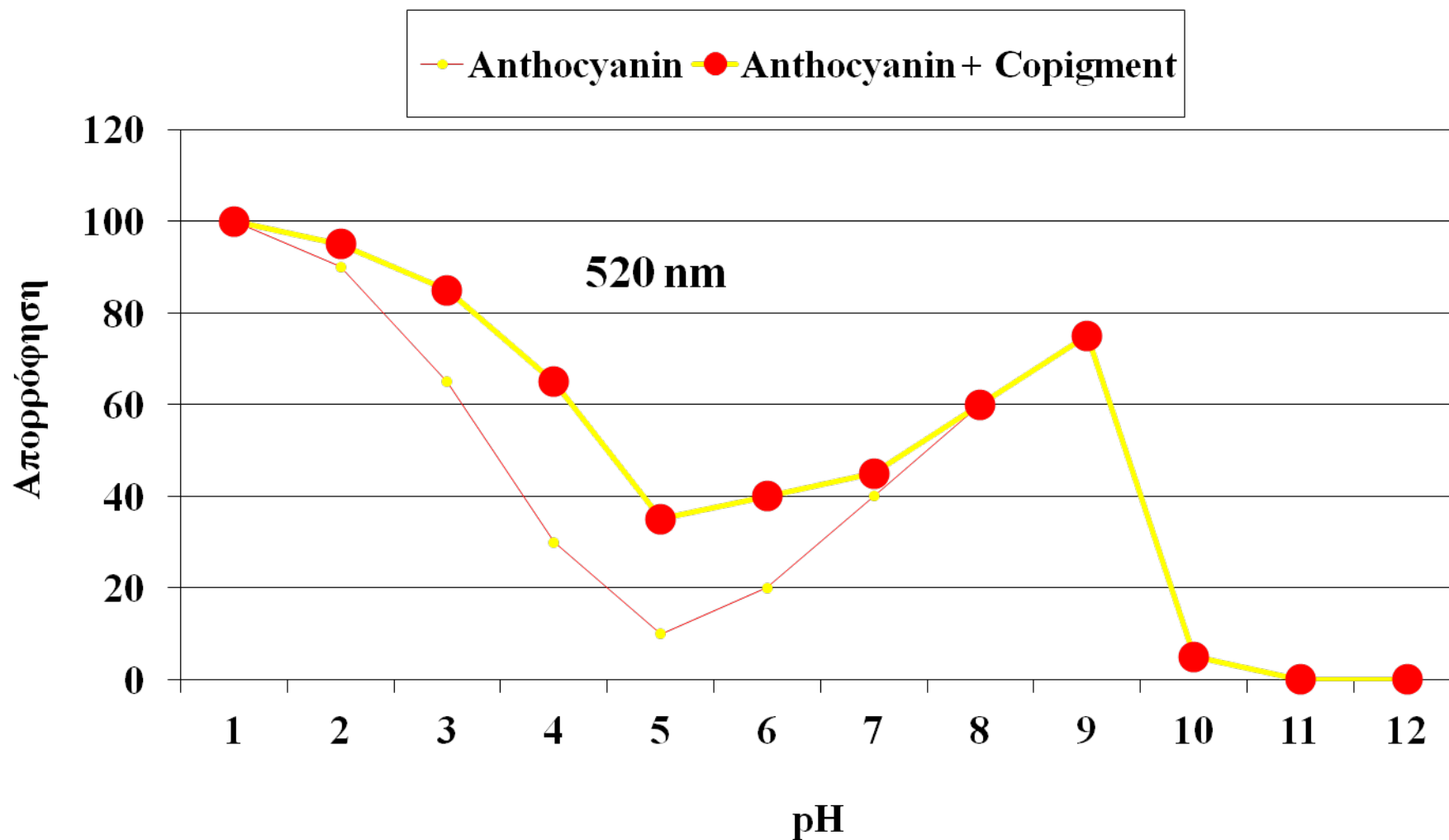
Περισσότερο κόκκινο χρώμα σε υψηλότερα pH.

Μεγαλύτερο εύρος εφαρμογής στα τρόφιμα.

Ενισχυμένη αντιοξειδωτική ικανότητα → οφέλη

για την υγεία.

Μεταβολή στο φάσμα απορρόφησης ανθοκυανίνης παρουσία συνχρωστικής



Γ.2.5. Ανθοκυανίνες και υγεία

<http://www.naturallivingideas.com/7-reasons-to-eat-more-anthocyanins-and-top-foods/>

- ⊃ Ενίσχυση τη γνωστικής λειτουργίας
- ⊃ Υγεία του ήπατος
- ⊃ Πρόληψη του καρκίνου
- ⊃ Μείωση επιπέδων χοληστερόλης
- ⊃ Υγεία της καρδιάς
- ⊃ Καταπολέμηση της παχυσαρκίας
- ⊃ Βελτίωση της όρασης

Γ.2.5. Ανθοκυανίνες και υγεία

Cherry Anthocyanins Regulate NAFLD by Promoting Autophagy Pathway

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6410467/>

Παρεμπόδιση λιπώδους ήπατος.

Phytoestrogenic Effects of Blackcurrant Anthocyanins Increased Endothelial Nitric Oxide Synthase (eNOS) Expression in Human Endothelial Cells and Ovariectomized Rats.

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30935162>

Μηχανισμός ελάττωσης πίεσης σε επίμυες.

Usual dietary anthocyanin intake, sources and their association with blood pressure in a representative sample of Australian adults.

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30916431>

Ελάττωση συστολικής πίεσης σε ανθρώπους.

Health Benefits of Polyphenols and Carotenoids in Age-Related Eye Diseases

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30891116>

Περιορισμός φλεγμονώδους απόκρισης.

Effects on intestinal cellular bioaccessibility of carotenoids and cellular biological activity as a consequence of co-ingestion of anthocyanin- and carotenoid-rich vegetables.

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30827663>

Καλύτερη απορρόφηση καροτενοειδών από το έντερο.

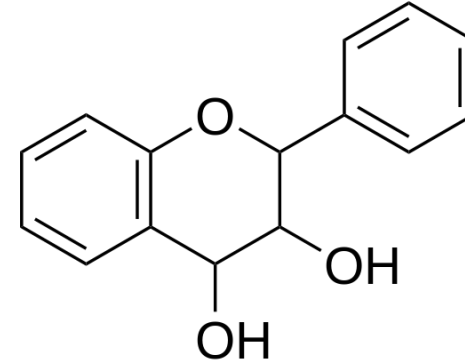
Purple Sweet Potato Color Attenuates Kidney Damage by Blocking VEGFR2/ROS/NLRP3 Signaling in High-Fat Diet-Treated Mice

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30805082>

Γ.3. Λευκοανθοκυανίνες

Άχρωμες ενώσεις. Απομονώθηκαν πρώτη φορά από σταφύλια. Παράγουν ανθοκυανίνες όταν κατεργαστούν με ζέον υδροχλωρικό οξύ. Οι ενώσεις αυτές και τα πολυμερή τους είναι διαδεδομένες στα ξυλώδη φυτά.

Εμφανίζονται σαν ρόδινο χρώμα σε κονσερβοποιημένα φρούτα σε κονσέρβες: δίνουν ανθοκυανίνες (χρώμα!) μετά από θέρμανση και όξινες συνθήκες.



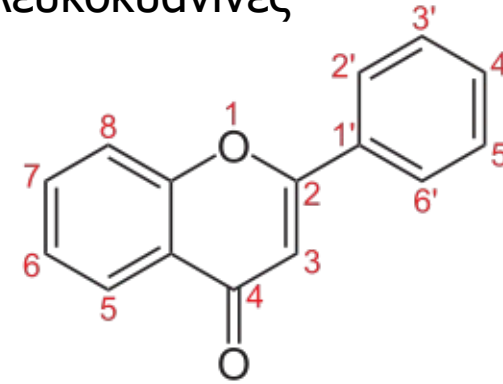
Η υπερβολική θέρμανση, η αργή ψύξη, η ωριμότητα του φρούτου, η έκθεση στο ηλιακό φως κατά την ωρίμανση, το χαμηλό pH, η υψηλή συγκέντρωση λευκοανθοκυανών, η παρουσία οξυγόνου, ευνοούν το ρόδινο χρώμα.

Παρεμπόδιση φαινομένου: προσθήκη SO₂ ή αιθύλενο διάμινο τετραοξικό νάτριο πριν την κατεργασία.

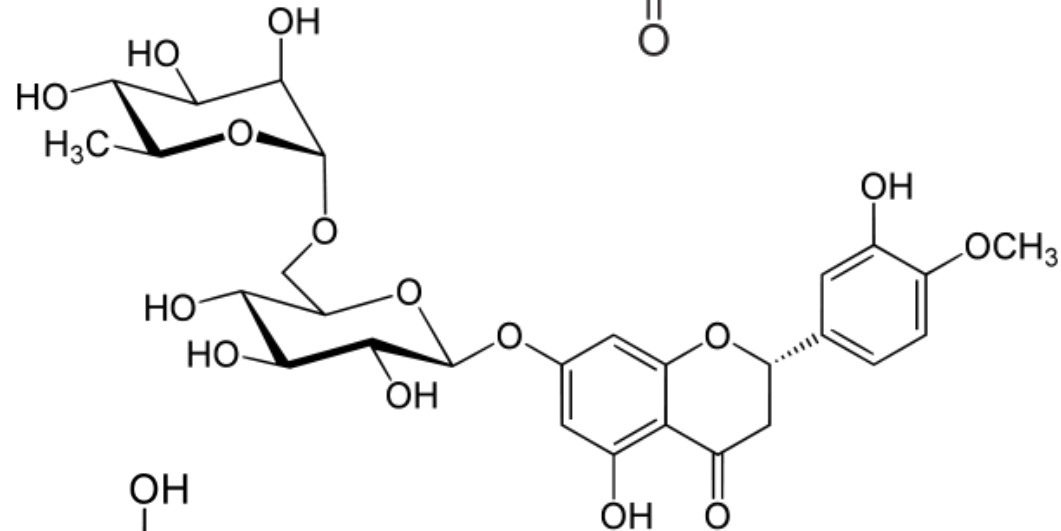
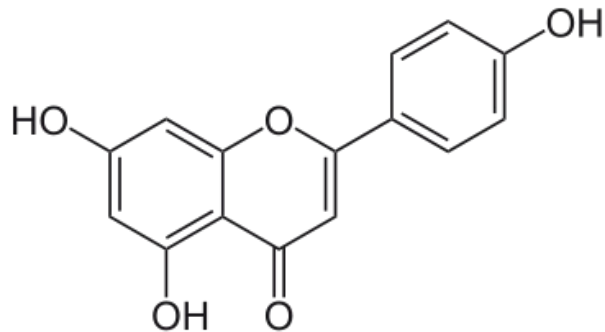
Το ρόδινο χρώμα είναι επιθυμητό σε κονσερβοποιημένα κυδώνια: υψηλή θερμοκρασία για μεγάλο διάστημα, αργή ψύξη των κονσερβών στον αέρα .

Γ.4. Φλαβονοειδή

Κίτρινες χρωστικές ανάλογες στη δομή με τις κυανίνες και λευκοκυανίνες
Διαφέρουν στο βαθμό οξείδωσης στις θέσεις 6, 3 και 8.

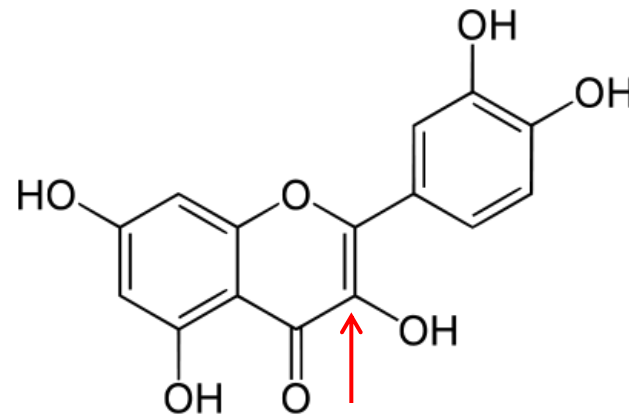


Απιγενίνη (φλαβόνη)
αγλυκόνη πολλών γλυκοζιδίων



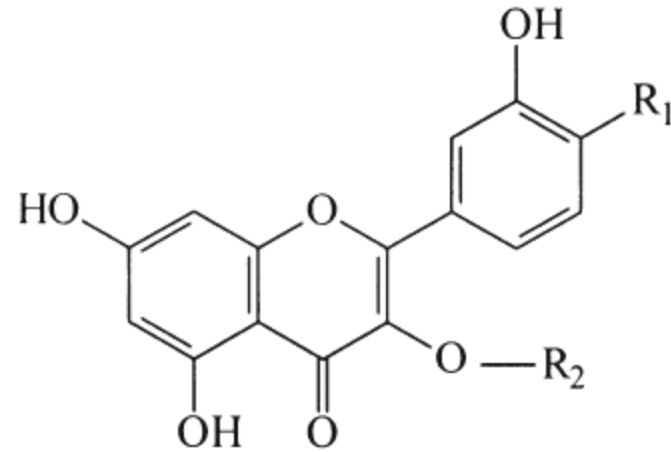
εσπεριδίνη (φλαβονόνη)
καρποί εσπεριδοειδών

Κερκετίνη (φλαβονόλη)
τσάι



Φλαβονοειδή

Φλαβονόλες: κερκετίνη και καιμπφαιρόλη, στυφή γεύση στο τσάι



Flavonol	R ₁	R ₂
Rutin	OH	Rutinose
Quercitrin	OH	Rhamnose
Quercetin	OH	H
Kaempferol	H	H
Isorhamnetin	OCH ₃	H

Φλαβονοειδή

Φλαβονόνες: εσπεριδίνη και ναριγκίνη, ανώριμοι καρποί εσπεριδοειδών

Εσπεριδίνη: κρυσταλλώνεται (ανεπιθύμητα) κατά τη διάρκεια επεξεργασίας του πορτοκαλοχυμού, οπότε πρέπει η συγκέντρωσή της νάναι ελάχιστη κατά τη διάρκεια επεξεργασίας του πορτοκαλοχυμού.

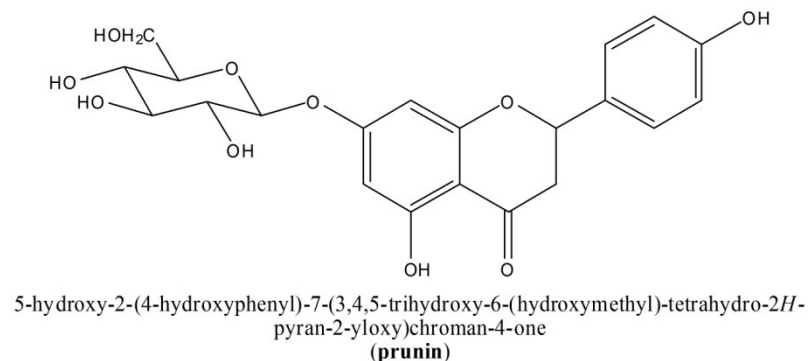
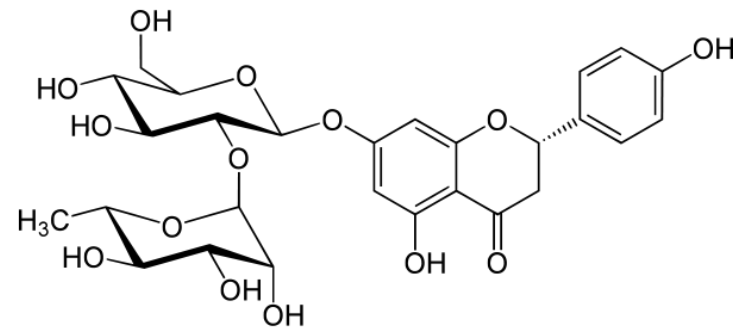
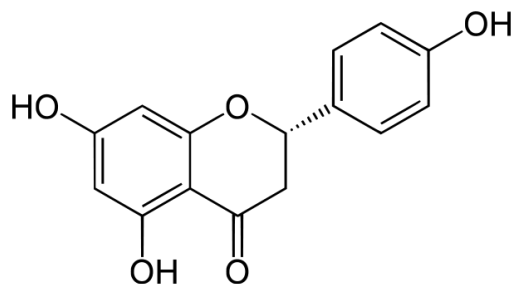
Πρόβλημα και για τις γραμμές επεξεργασίας λόγω καταβύθισης.

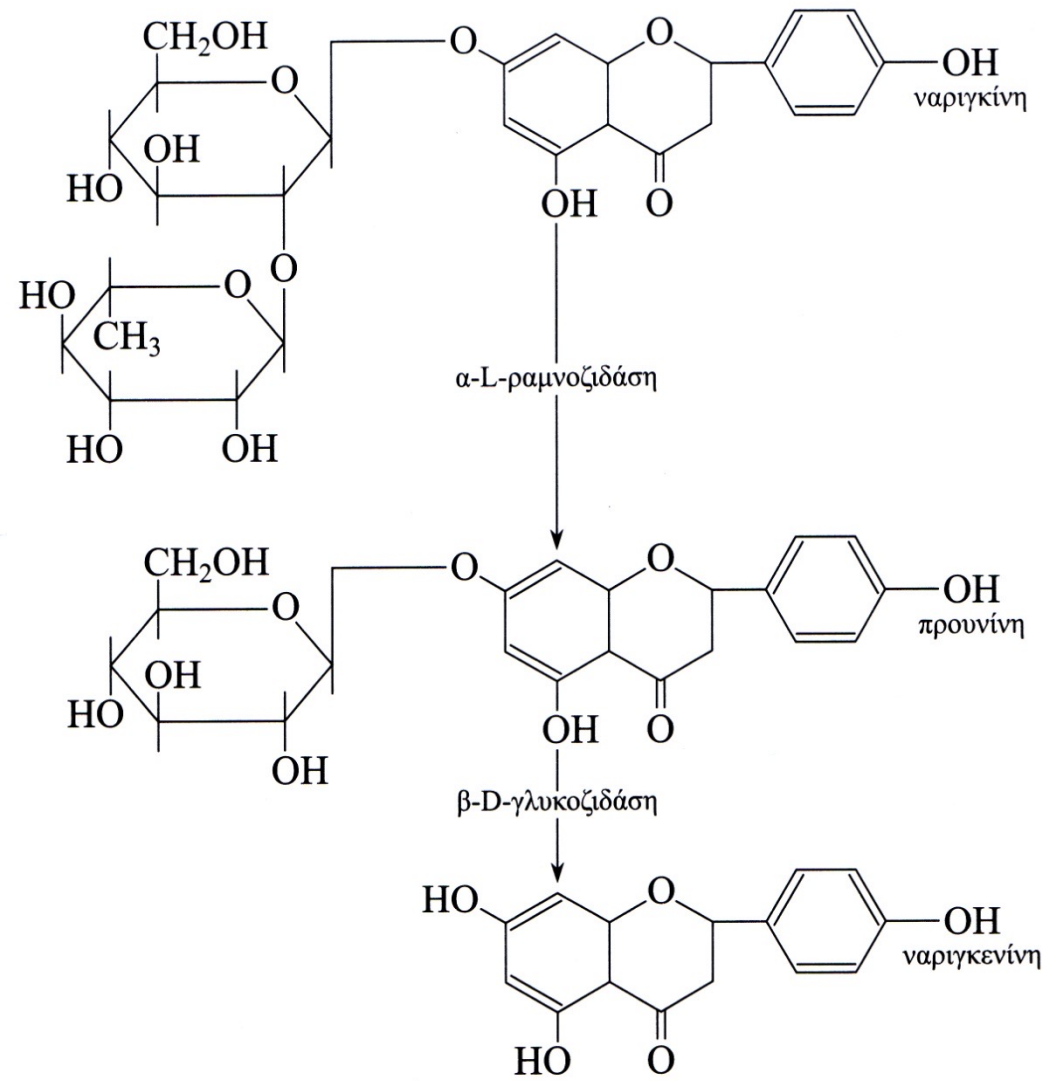
Απομάκρυνση με τη δράση του ενζύμου α -L-ραμνοζιδάση, δίνει το γλυκοζίτη με γλυκιά γεύση.

Ναριγκίνη: κύριο φλαβονοειδές γκρέιπ φρούτ και πολλών πορτοκαλιών, πικρή, αισθητή σε ελάχιστες συγκεντρώσεις.

Αποπίκραση επιτυγχάνεται με L-ραμνοζιδάση και δίνει προυνίνη (άπικρη).

Με β -D-γλυκοζιδάση παράγεται η **ναριγκενίνη** (αγλυκόνη της ναριγκίνης), που δεν είναι πικρή.

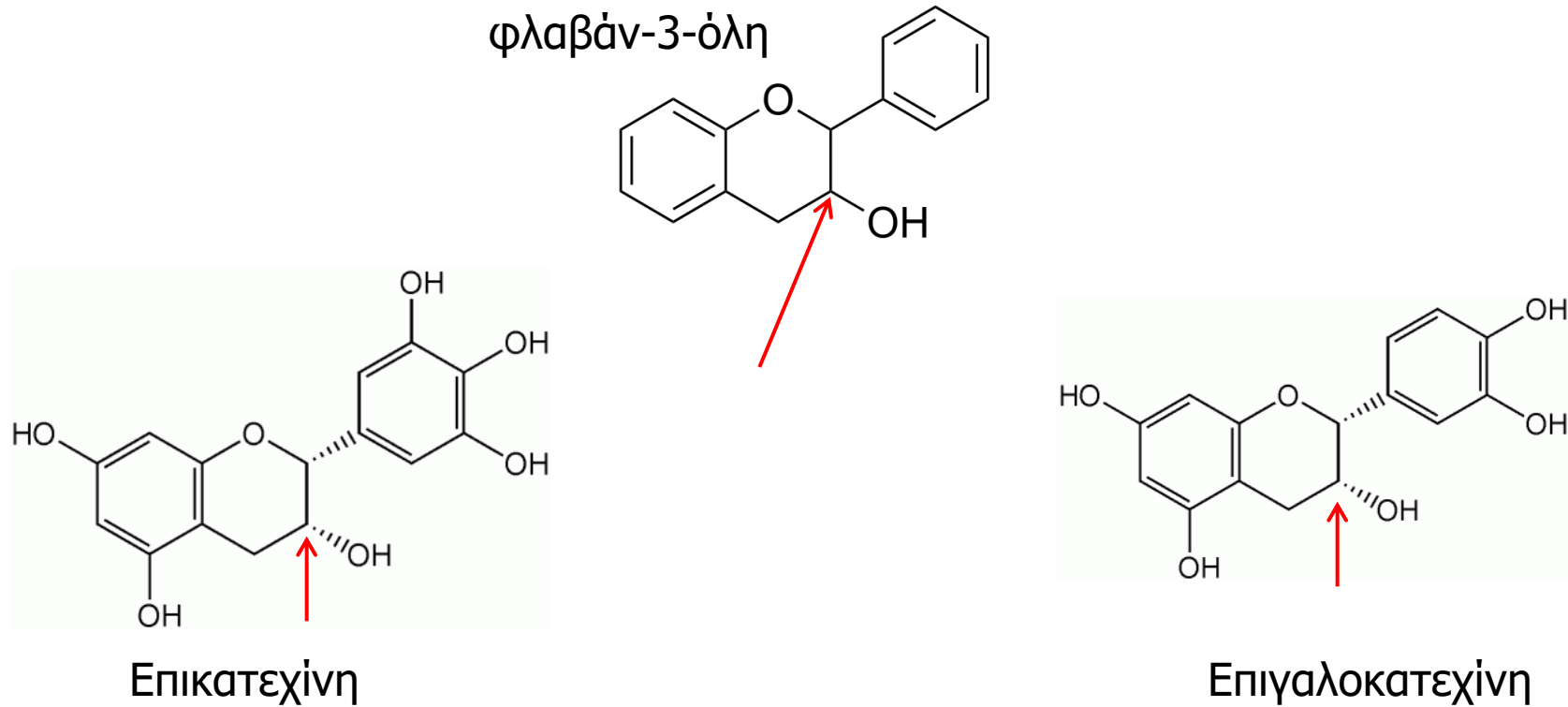




Σχήμα 5.6. Αποπίκνωση της ναριγκίνης

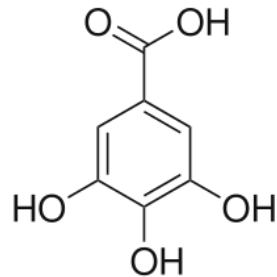
Γ.5. Κατεχίνες

Προϊόντα αναγωγής των φλαβονών με παρουσία υδροξυλομάδας στη **θέση 3**.

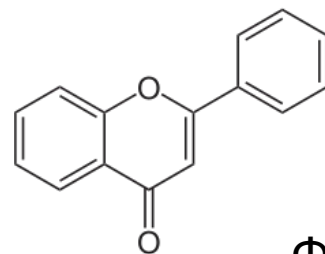
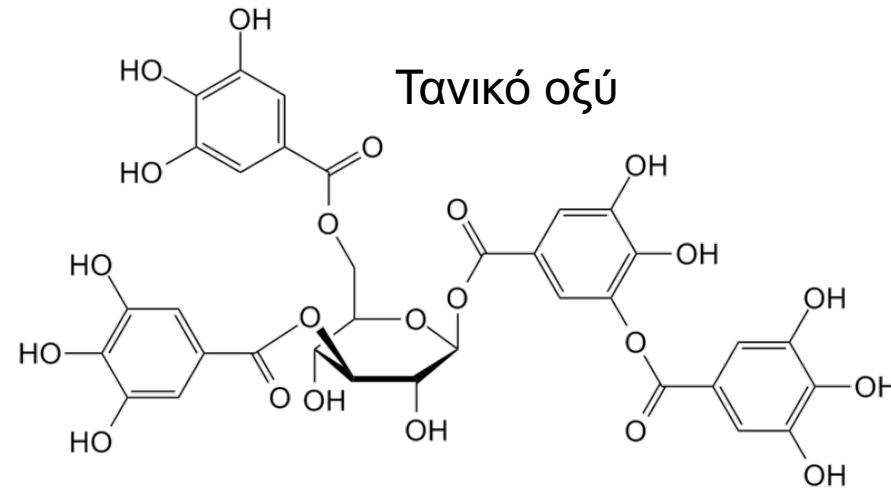


Συμμετέχουν στην ενζυμική αμαύρωση πολλών τροφίμων.
Αποτελούν μαζί με τις ανθοκυανίνες τα δομικά στοιχεία των τανινών.

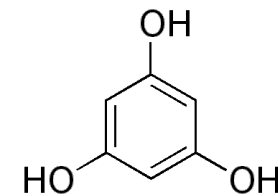
Γ.6. Ταννίνες: πολυφαινολικές ενώσεις



Γαλλικό οξύ
μονομερές υδρολυώμενων τανινών



Φλαβόνη
μονάδα μη υδρολυώμενων τανινών



Φθοριογλουκινόλη
μονάδα φθοριοτανινών

Ταννίνες: πολυφαινολικές ενώσεις

Πολυφαινόλες με MB 500-3000.

Υπεύθυνες για το μαύρο χρώμα και τη στυφή γεύση πολλών φρούτων.

Στυφή γεύση: άμεση συσχέτιση με τη στυπτικότητα και το βαθμό πολυμερισμού.

Όσο περισσότερες και μεγαλύτερες ταννίνες, τόσο περισσότερη η στηπτικότητα
Κατά την ωρίμανση των φρούτων συμβαίνει συμπύκνωση σε μεγαλύτερα μοριακά βάρη (>3000) με αποτέλεσμα την ελάττωση της διαλυτότητας λόγω στενής σύνδεσης με άλλα κυτταρικά συστατικά.

Απομάκρυνση των ταννινών μπορεί να γίνει με προσρόφηση σε υλικά που περιέχουν πεπτιδικές ομάδες (πχ ζελατίνη) ή σε τεχνικά πεπτιδικά πολυμερή (πχ νάιλον).
Προσθήκη πηκτολυτικών ενζύμων (πχ στο χυμό μήλων) μπορεί να προκαλέσει καταβύθιση (και μετέπειτα απομάκρυνση) του συμπλόκου πηκτίνης-τανίνης-πρωτεΐνης.

Οι ταννίνες διασπείρονται στο ζεστό νερό και δίνουν κολλοειδή διαλύματα, πχ κατά την εκχύλιση τσαγιού, καφέ, σύνθλιψη φρούτων για παρασκευή ποτών. Παρουσία μεταλλικών ιόντων (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) δίνουν σκούρα χρώματα (τσάι, καφές, αλλά και σε πάστα τομάτας (άλας ταννινών με τρισθενή σίδηρο)).

Το χρώμα όταν είναι ανεπιθύμητο μπορεί να περιοριστεί με απαέρωση, χρήση ανοξειδωτων υλικών συσκευασίας, έλεγχο της ατμόσφαιρας συσκευασίας.

Δεσφική ικανότητα: σύνδεση ταννινών με μόρια κολλαγόνου-ανθεκτικότητα κατεργασμένου δέρματος σε μικρόβια, υγρασία. Καταβύθιση πρωτεϊνών σε διαλύματα.

Δ. Βεταλαΐνες



Φραγκόσυκο (desert pear)



Παντζάρι



Οικογένεια *Caryophyllales*
(γαρυφαλλιά)



Amaranthus caudatus

Βεταλαΐνες: Βεταξανθίνες + Βετακυανίνες

Οι βεταλαΐνες αποτελούνται από τις:

1. **βετακυανίνες** που περιλαμβάνουν τις κόκκινες και βιολετί χρωστικές.

Π.χ. βετανίνη, ισοβετανίνη, προβετανίνη, νεοβετανίνη κ.ά.

2. **βεταξανθίνες** που περιλαμβάνουν κίτρινες και πορτοκαλί χρωστικές.

Π.χ. βουλγαξανθίνη, μιραξανθίνη, πορτουλαξανθίνη, ινδικαξανθίνη.

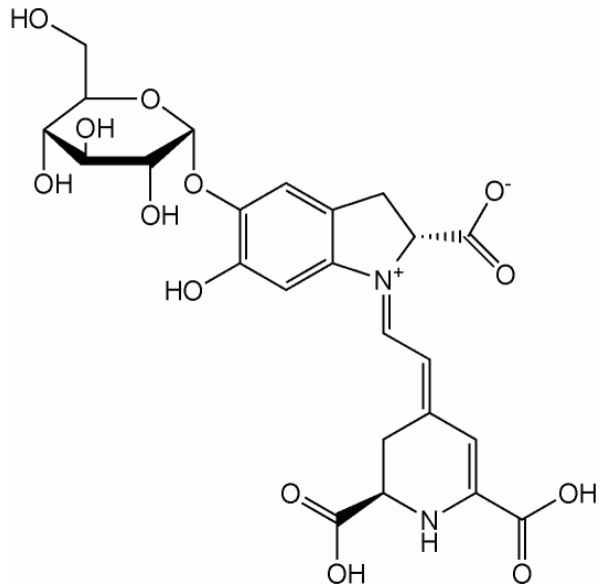
- ✓ **Χρησιμοποιούνται** κυρίως σε γαλακτοκομικά προϊόντα όπως το γιαούρτι και το παγωμένο γιαούρτι (frozen yoghurt), επειδή είναι σταθερά σε ένα ευρύ φάσμα pH που κυμαίνεται από pH 3 έως pH 7 χρωστική
- ✓ Εικάζεται ότι οι βεταλαΐνες προστατεύουν τα φυτά από μύκητες
- ✓ Διαφέρουν από τις ανθοκυανίνες και ποτέ δεν έχουν βρεθεί μαζί στο ίδιο φυτό. Δεν έχουν χημική συγγένεια με τις ανθοκυανίνες ή τα φλαβονοειδή.
- ✓ Κάθε βεταλαΐνη είναι ένα γλυκοσίδιο. Αποτελούνται από ένα σάκχαρο και μια χρωστική. Η σύνθεση τους εξαρτάται από το φως.



Κίτρινο σέσκουλο (sweet chard)

Βετανίνη

- Η πλέον μελετημένη βεταλαΐνη που ονομάζεται και beetroot red (ερυθρό του τεύτλου) καθώς έχει απομονωθεί από το παντζάρι
- Εμπορικά διαθέσιμη φυσική χρωστική τροφίμων – το χρώμα είναι ευαίσθητο σε μεταβολή pH
- Μπορεί να προκαλέσει βετουρία (κόκκινα ούρα) και κόκκινα κόπρανα σε ορισμένα άτομα που δεν μπορούν να τα διασπάσουν.
- Πιθανή αντιοξειδωτική δράση - Προστατεύουν *in vitro* την οξείδωση της LDL
- Σύμπλοκα βετανίνης-ευρωπίου (III) μπορούν να χρωματίσουν το δικοπιλινικό ασβέστιο των *Bacillus anthracis* και *Bacillus cereus* και να εντοπίσουν τα είδη βακτηριακών σπορίων



Δομικά χαρακτηριστικά βετανίνης

- ✓ Πρόκειται για γλυκοζίτη που υδρολύεται σε γλυκόζη και βετανιδίνη