

“Οίνος και Υγεία”

«Απομόνωση προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας και παρασκευή εκχυλισμάτων από τα υποπροϊόντα της οινοποίησης »

Γ. ΚΑΖΑΝΤΖΟΓΛΟΥ, Π. ΜΑΓΙΑΤΗΣ, Α.Λ. ΣΚΑΛΤΣΟΥΝΗΣ



**Εργαστήριο Φαρμακογνωσίας και Χημείας Φυσικών Προϊόντων
Φαρμακευτικό Τμήμα
Πανεπιστήμιο Αθηνών**

Στέμφυλα: μια αναξιοποίητη στην Ελλάδα πηγή βιοδραστικών ουσιών



Χιλιάδες τόνοι
στέμφυλα
απορρίπτονται
κάθε χρόνο

- Σχεδιάσαμε και αναπτύξαμε σε πιλοτική κλίμακα ένα σύστημα για την επεξεργασία των στερεών αποβλήτων των οινοποιείων με στόχο:

- την ανάκτηση και αξιοποίηση των πολυφαινολών και
- τη μείωση των περιβαλλοντικών προβλημάτων.

- Το σύστημα επεξεργασίας αποτελείται κυρίως από τα τρία ακόλουθα διαδοχικά στάδια:

- Το πρώτο μέρος του συστήματος επεξεργασίας των στεμφύλων περιλαμβάνει την ξήρανση-κονιοποίηση τους και στην συνέχεια την εκχύλιση με αλκοόλη υπό ανάδευση για 12 h.

Ακολούθως το εκχύλισμα αραιώνεται με δεκαπλάσιο όγκο νερού και διηθείται.

- Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας το υγρό απόβλητο/ υπόλειμμα της απόσταξης τσίπουρου

- Το δεύτερο μέρος της επεξεργασίας περιλαμβάνει τη διέλευση του διηθημένου υδατοαλκοολικού εκχυλίσματος (ή του υπολείμματος της απόσταξης) μέσω μιας αλληλουχίας εξειδικευμένων ρητινών προσρόφησης με σκοπό την κατακράτηση των περιεχομένων πολυφαινολών και χρωστικών. Ακολούθως οι ρητίνες εκπλένονται με αλκοόλη και είναι έτοιμες να ξαναχρησιμοποιηθούν

- Το τρίτο μέρος της επεξεργασίας έχει ως στόχο την θερμική εξάτμιση και ανάκτηση της αλκοόλης που χρησιμοποιήθηκε στο δεύτερο στάδιο της έκπλυσης/αναγέννησης των ρητινών και στην παραλαβή των πολυφαινολών.

ΣΥΛΛΟΓΗ ΣΤΕΜΦΥΛΩΝ

ΞΗΡΑΝΣΗ-ΚΟΝΙΟΠΟΙΗΣΗ

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΑΛΚΟΟΛΗ

ΑΡΑΙΩΣΗ Χ10 ΜΕ ΝΕΡΟ-ΔΙΗΘΗΣΗ

**ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΑ
ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ
ΥΓΡΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ
ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ
ΤΣΙΠΟΥΡΟΥ**

**ΠΕΡΑΣΜΑ ΑΠΟ ΣΤΗΛΗ ΜΕ ΡΗΤΙΝΗ
ΧΑΔ-4 ΚΑΙ ΧΑΔ 7**

**ΕΚΠΛΥΣΗ ΡΗΤΙΝΗΣ ΜΕ ΑΛΚΟΟΛΗ /
ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗ ΡΗΤΙΝΗΣ**

**ΕΞΑΤΜΙΣΗ ΑΛΚΟΟΛΙΚΟΥ
ΕΚΛΟΥΣΜΑΤΟΣ
/ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΑΛΚΟΟΛΗΣ/
ΠΑΡΑΛΑΒΗ
ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΩΝ**

Αποξηραμένα στέμφυλα

- Η ξήρανση γίνεται στον αέρα



Εκχύλιση

Το υγρό υπόλειμμα που μένει στον αποστακτήρα μετά την απόσταξη των στεμφύλων πρακτικά είναι ένα υδατοαλκοολικό εκχύλισμα των πολυφαινολών των στεμφύλων.





Στήλη με ρητίνη
προσρόφησης για
την κατακράτηση
των πολυφαινολών



Σύστημα θερμικής
επεξεργασίας υπό
κενό
για την εξάτμιση/
ανακύκλωση της
αλκοόλης
και την παραλαβή
του εκχυλίσματος

Το τελικό αποτέλεσμα της παραπάνω διεργασίας είναι:

- Ένα υποκίτρινο υδατικό απόβλητο χωρίς πολυφαινόλες
- Ένα πρώτο εκχύλισμα πλούσιο σε πολυφαινόλες με υψηλή αντιοξειδωτική δράση και υψηλή προστιθέμενη αξία (1 Kg ανά 100 κιλά στέμφυλα)
- Ένα δεύτερο εκχύλισμα που περιέχει όλες τις χρωστικές του σταφυλιού.

ΑΠΟ ΤΟ ΑΡΧΙΚΟ ΠΡΟΣ ΤΟ ΤΕΛΙΚΟ ΠΡΟΙΟΝ
(ΑΡΙΣΤΕΡΑ ΠΡΟΣ ΔΕΞΙΑ)



αρχικό υδατο-
αλκοολικό
εκχύλισμα

απορριπτόμενο
υγρό μετά την έξοδο
από τις ρητίνες

αλκοολικό
εκχύλισμα
πολυφαινολών

1000 Kg ΣΤΑΦΥΛΙΑ



100 Kg ΣΤΕΜΦΥΛΑ



6.5 Kg ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ



**1 Kg ΑΛΚΟΟΛΙΚΟ
ΕΚΛΟΥΣΜΑ ΡΗΤΙΝΗΣ**



1 gr ΡΕΣΒΕΡΑΤΡΟΛΗ

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ

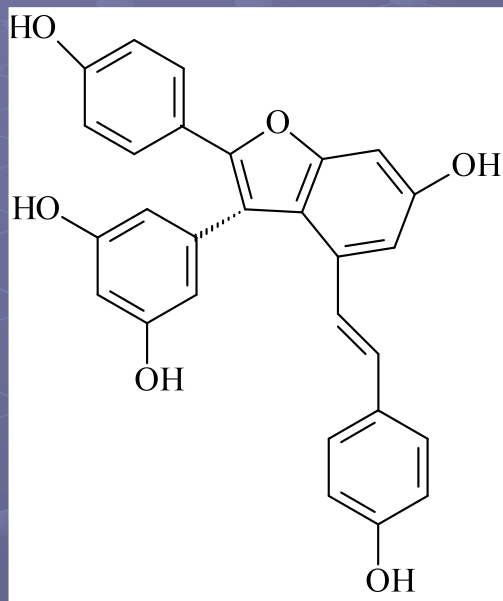
ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ

```
graph TD; A[ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ] --> B[Φυτοχημική ανάλυση]; A --> C[Παρασκευή προϊόντος για κλινικές δοκιμασίες];
```

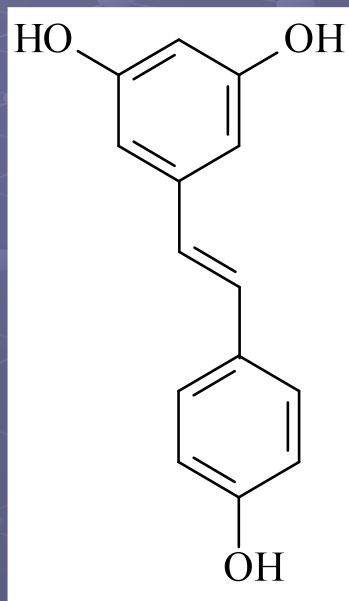
**Φυτοχημική
ανάλυση**

**Παρασκευή προϊόντος
για κλινικές δοκιμασίες**

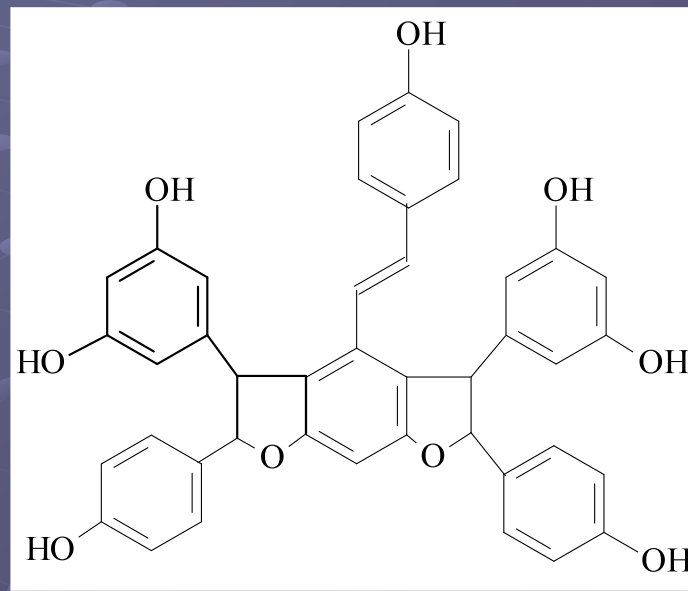
Τα βασικά αντιοξειδωτικά συστατικά των στεμφύλων



ε-βινιφερίνη

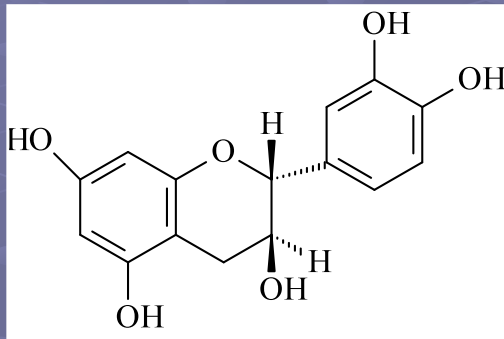


trans-ρεσβερατρόλη

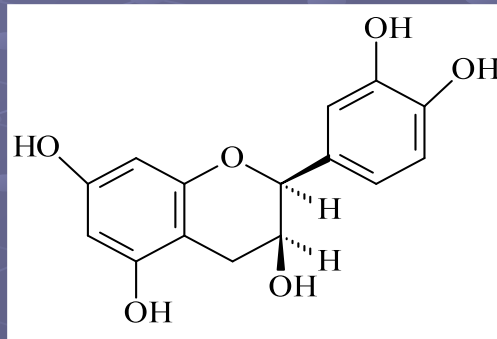


γενετίνη-Η

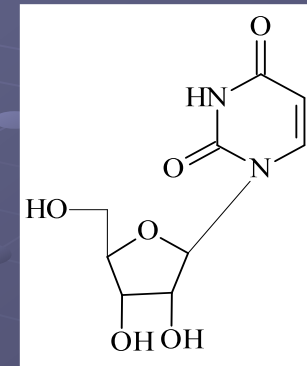
Τα βασικά αντιοξειδωτικά συστατικά των στεμφύλων



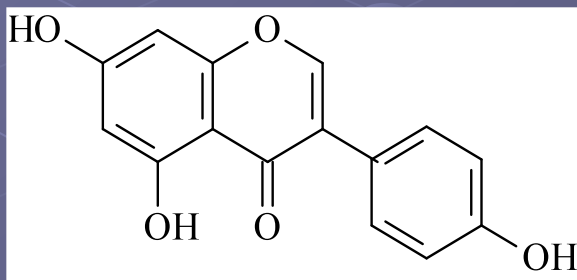
κατεχίνη



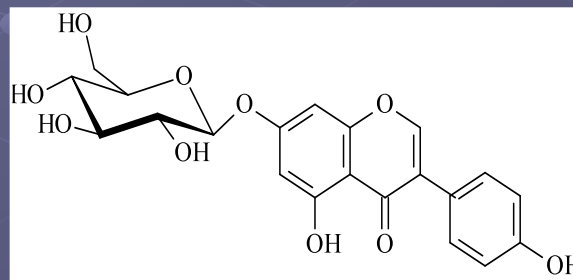
επικατεχίνη



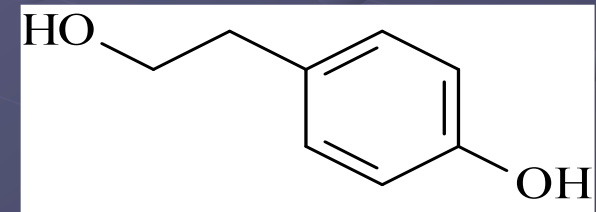
ουριδίνη



γενιστεΐνη

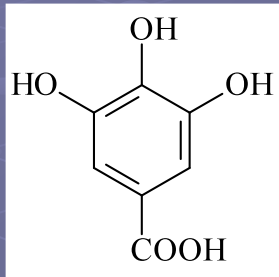


γενιστίνη

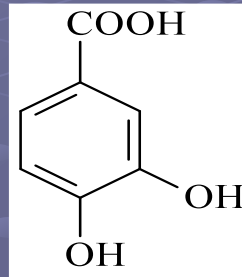


τυροσόλη

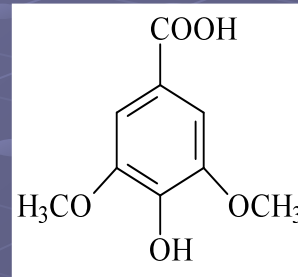
Τα βασικά αντιοξειδωτικά συστατικά των στεμφύλων



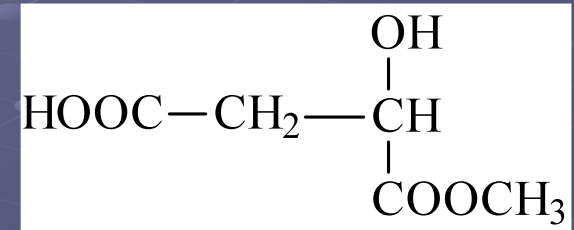
γαλλικό οξύ



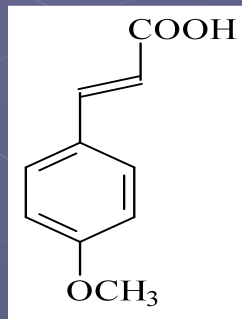
πρωτοκατεχικό οξύ



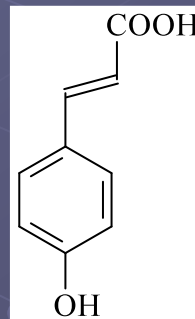
συριγικό οξύ



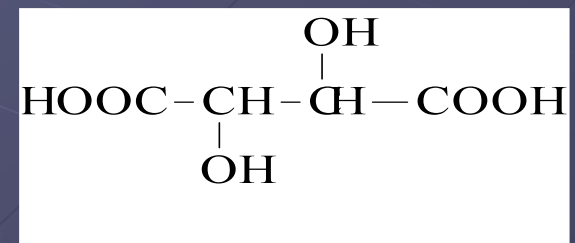
μηλικό οξύ



π-μεθόξικουμαρικό
οξύ



π-κουμαρικό οξύ



τρυγικό οξύ

Απομόνωση Ρεσβερατρόλης με την χρήση FCPC

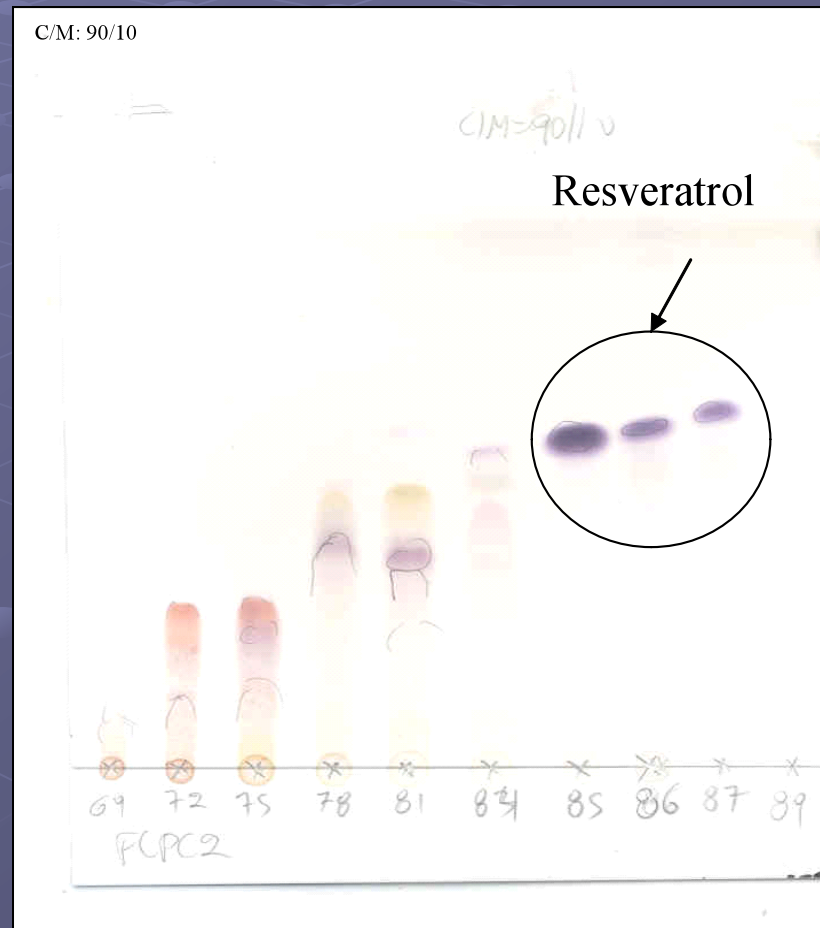


Με την τεχνική αυτή
επιτυγχάνεται εύκολα η
απομόνωση καθαρών
συστατικών
και ιδιαίτερα της
trans-ρεσβερατρόλης
100 mg = 200 euro

Σύστημα FCPC για τον καθαρισμό των δραστικών συστατικών από το εκχύλισμα

- 18g από το κλάσμα που προέρχεται από την στήλη με την ρητίνη XAD-4
- Διάλυση σε 1L H₂O και εκχύλιση με 1L EtOAc
- Παραλαβή του EtOAc κλάσματος και εξάτμιση του διαλύτη → 5,2g ξηρού υπολείμματος
- Διάλυση ξηρού υπολείμματος σε 30ml H₂O
- Εισαγωγή δείγματος στη συσκευή
- Χρήση 1L μίγματος CHCl₃/MeOH/ H₂O : 10/10/6
- Εναλλαγή κινητής/στατικής φάσης
- Απομόνωση 17mg ρεσβερατρόλης

Απομόνωση Ρεσβερατρόλης με την χρήση FCPC



Μορφοποίηση εκχυλίσματος από ρητίνες

- Το τελικό εκχυλίσμα αναμιγνύεται με μαλτοδεξτρίνη και παίρνει την μορφή μιας κόκκινης σκόνης διαλυτής στο νερό.
- 0.6 γραμμάρια από αυτή τη σκόνη αντιστοιχεί σε 1 κιλό σταφύλια (με βάση την πρόσληψη ρεσβερατρόλης)
- In vitro πειράματα
- Χορήγηση σε ασθενείς

Συστατικό	mg/g
Επικατεχίνη	4.32
Κατεχίνη	2.72
Γαλλικό οξύ	2.07
<i>Trans</i> -ρεσβερατρόλη	0.9
Ρουτίνη	0.47
ε-Βινιφερίνη	0.42
<i>p</i> -κουμαρικό οξύ	0.28
φερουλικό οξύ	0.14
Κερκετίνη	0.04



Κλινικές Δοκιμές

- Χορήγηση μορφοποιημένου προϊόντος σε ασθενείς με στεφανιαία νόσο
- 15 άτομα έλαβαν το προϊόν, ενώ σε άλλα 15 έγινε placebo χορήγηση
- Ευεργετικά αποτελέσματα στη λειτουργία του ενδοθηλίου και στη ροή του αίματος
- Η έρευνα πραγματοποιήθηκε στην Καρδιολογική κλινική του Αττικού Νοσοκομείου από την ερευνητική ομάδα του καθηγητη Καρδιολογίας κ. Λεκάκη

ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΜΠΕΛΟΚΟΜΙΚΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ

D. Σκεύασμα από εκχύλισμα ποικιλίας κόκκινων στεμφύλων βελτιώνει την κλινική εικόνα ασθενών με καρδιαγγειακά νοσήματα: Βελτίωση λειτουργίας του ενδοθηλίου με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η ροή του αίματος

	0 min	30 min	60 min	120 min
	ingestion of red grape extract			
Diameter size at rest (mm)	4,78 ± 0,5	4,67 ± 0,45	4,7 ± 0,44	4,71 ± 0,48
Flow at rest	152,6 ± 51	135 ± 62	151 ± 68	139 ± 54
Hyperemia (%)	190 ± 96	235 ± 105	225 ± 110	235 ± 141
FMD (%)	2,6 ± 1,5	3,73 ± 2,1	4,52 ± 1,34	4,1 ± 2,34
	ingestion of placebo (n=15)			
Diameter size at rest (mm)	4,5 ± 0,28	4,6 ± 0,28	4,58 ± 0,3	4,5 ± 0,37
Flow at rest	107 ± 67	109 ± 57	114 ± 59	140 ± 78
Hyperemia (%)	257 ± 76	278 ± 107	274 ± 123	248 ± 123
FMD (%)	2,75 ± 1,85	2,65 ± 1,65	2,64 ± 1,85	2,74 ± 1,8

FMD (Flow Mediated Dilatation) = Αγγειοδιαστολή μέσω ροής της βραχιόνιας αρτηρίας