

Classificazione e struttura delle antocianine e antocianidine

I pigmenti naturali presenti negli alimenti presentano strutture complesse più differenziate.

Fra i pigmenti naturali si distinguono:

- 1) Flavonoidi;
- 2) Betalaine;
- 3) Carotenoidi;
- 4) Tannini;
- 5) Porfirine;
- 6) Altri pigmenti (chinoni, curcumina ecc.).

1) I Flavonoidi - derivano dalla grande famiglia dei polifenoli; sono prodotti naturali ampiamente distribuiti nelle piante la cui struttura è riconducibile ai tipi di molecole di cui alla figura 1 di pagina 3. Oltre alle loro importanti funzioni legate alle strategie riproduttive, danno colore ai fiori e ai frutti, i flavonoidi sono particolarmente utili all'uomo sia per i loro impieghi in medicina che per i loro effetti sull'ecosistema agricolo. Sono implicati infatti direttamente sulla nutrizione azotata e fosforica delle piante. I flavonoidi assorbono fortemente le radiazioni

ultraviolette e il loro accumulo nell'epidermide delle foglie ne suggerisce una funzione specifica di protezione dal danno che queste radiazioni causano al DNA delle cellule.

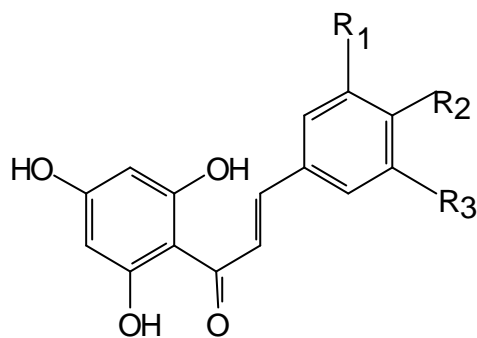
I flavonoidi svolgono innumerevoli attività biologiche : svolgono una interessante attività antibatterica e di protezione contro la fragilità capillare, contrastano le reazioni chimiche provocate da diverse molecole, fra cui l'ossigeno, che è responsabile della formazione dei radicali liberi. Questi ultimi sono sostanze chimiche altamente instabili molto dannose per l'organismo in quanto possono accelerare i processi di invecchiamento cellulare, attivare processi infiammatori , avere effetti cancerogeni e favorire l'arteriosclerosi.

Nell' ambito della famiglia dei flavonoidi è possibile distinguere sei classi principali:

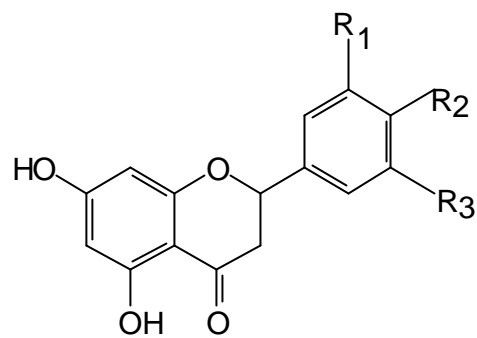
- *antocianidine,*
- *calconi,*
- *flavanoni,*
- *flavoni,*
- *flavonoli,*
- *iso-flavoni.*

Figura 1 - Formule di struttura delle principali classi di flavonoidi.

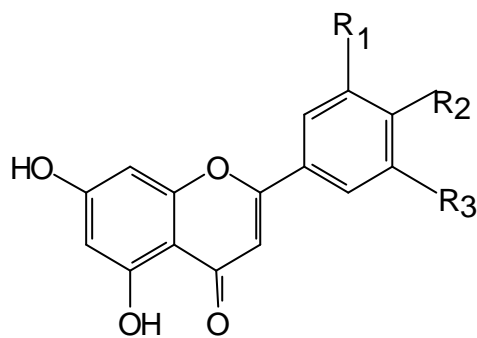
R₁, R₂, R₃ possono essere costituiti da: H, OH, o OCH₃



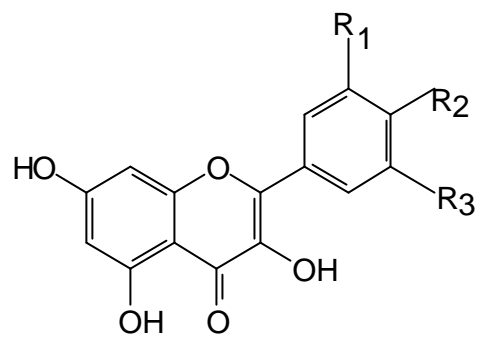
Calconi



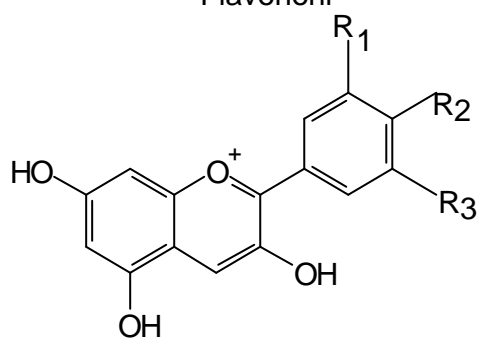
Flavanoni



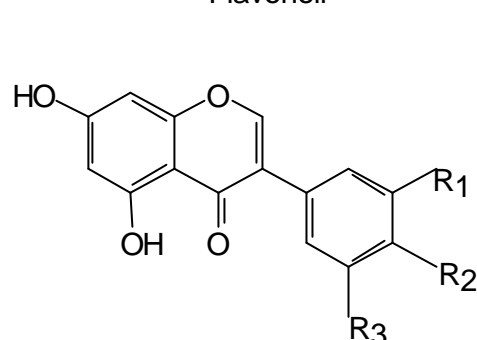
Flavononi



Flavonoli



Antocianidine



Isoflavoni

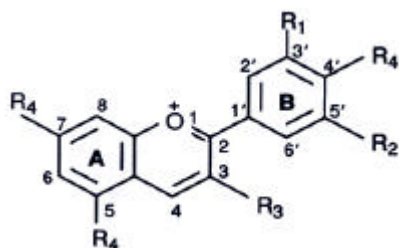
Le antocianine - sono tra i più importanti gruppi di pigmenti presenti nei vegetali. Nel gruppo delle antocianine rientra infatti la maggior parte di coloranti presenti nei petali, nei fiori e nei frutti. Nelle antocianine il monosaccaride o il disaccaride sono per lo più legati attraverso il legame glucosidico all'ossidrile in posizione 3; in alcune un secondo residuo di zucchero compare inoltre legato all'ossidrile in posizione 5. Quest'ultimo ossidrile è in ogni caso unito ad un residuo di zucchero quanto l'antocianidina non presenta l'ossidrile in posizione 3. Alcune antocianine complesse, per idrolisi acida liberano oltre allo zucchero o agli zuccheri e all'antocianidina, una o più molecole di acido malonico o *p*-idrossibenzoico o *p*-idrossicinnammico, che nella molecola dell'antocianina complessa esterificano alcuni ossidrili alcolici degli zuccheri. Nella figura 2 di pagina seguente è riportata la formula di struttura del catione flavilio a cui la struttura delle antocianine è riconducibile.

Figura 2 - Il catione flavilio.

R₁ e R₂ sono H, OH, o OCH₃;

R₃ è un glicosile o H;

R₄ può essere o OH o un glicosile



Le antocianine contenute nei più comuni alimenti del regno vegetale, derivano dai loro rispettivi agliconi (antocianidine). Il loro numero è 15 o 20 volte maggiore rispetto a quello delle antocianidine. Di queste le più presenti nei vegetali sono 6: delphinidina, petunidina, cianidina, malvidina, peonidina e pelargonidina.

CIANIDINA	3,5,7,3',4'-pentaidrossiflavilio
DELFINIDINA	3,5,7,3',4',5''-esaidrossiflavilio
PELARGONIDINA	3,5,7,4'-tetraidrossiflavilio
MALVIDINA	3,5,7,4'-tetraidrossi-3',5'-dimetossiflavilio
PEONIDINA	3,5,7,4'-tetraidrossi-3'-metossiflavilio
PETUNIDINA	3,5,7,4',5'-pentaidrossi-3'-metossiflavilio

Le formule di struttura sono riportate nella figura 3 di pagina 7.

L'elenco delle antocianine presenti in natura è riportate in tabella 1 di pagine 8 e la tabella 2 di pagina 16 contiene utili riferimenti bibliografici sull'identificazione di varie antocianine.

Uno schema costitutivo delle antocianidine naturali figura invece in tabella 3 di pagina 18.

Nel mondo vegetale ce ne sono alcuni che contengono una sola antocianina, in altri invece sono contenuti in miscele di antocianine tra loro diverse. La loro estrazione dai tessuti vegetali viene in genere condotta con acido cloridrico acquoso o metanolico all'1-2%.

Il colore delle antocianine e quello delle antocianidine dipende dal pH del mezzo: ad es. l'antocianina dei petali del fiordaliso, la cianina, costituisce anche il colore della rosa e di alcune dalie, nelle quali esso assume un diverso colore a causa del pH. Un altro fattore che nei tessuti vegetali provoca notevoli variazioni del colore delle antocianine è la formazione di sali assai stabili con i cationi dei metalli pesanti e ciò si verifica in particolare quando l'antocianina presenta nelle posizioni 3' e 4' una coppia di ossidrili fenolici liberi.

L'uso di matrici alimentari ricche in antocianine viene spesso ricordato in medicina per la cura di disfunzione infiammatoria come l'artite; per la prevenzione e le terapie dei disordini circolatori; quindi, la bio-attività degli antociani si potrebbero riassumere nelle proprietà antiossidanti, antiradicaliche e antiproliferative.

Figura 3 - Struttura e denominazione delle principali antocianidine

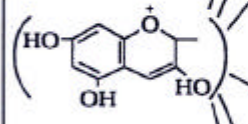
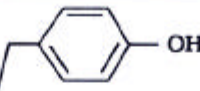
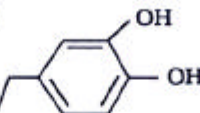
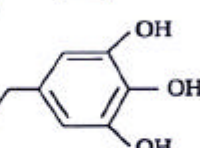
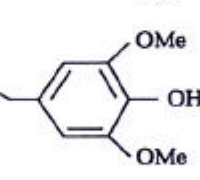
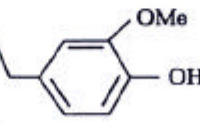
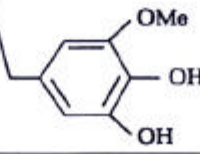
Struttura del catione flavilio	Struttura anello B	Nome
		Pelargonidina
		Cianidina
		Delfinidina
		Malvidina
		Peonidina
		Petunidina

Tabella 1 – Antocianine presenti in natura

Apigeninidin
5-Glucoside (gesnerin)
Adientum [apigenin (?) glycoside]
Dryopteris 1 [apigenin (?) glycoside]
Aurantininidin
3-Sophoroside
3,5-Diglucoside
Capensininidin
3-Rhamnoside
Cyanidin
3-Arabinoside
3-Galactoside
3-Glucoside
3-Rhamnoside
5 -Glucoside
4'-Glucoside
3-Arabinosylgalactoside
3-Arabinosylglucoside
3-Gentiobioside
3-Lathyroside
3-Robinoside
3-Rutinoside
3-Sambubioside
3-Sophoroside
3-Xylosylarabinoside
3-Gentiotrioside
2-(2 ^G -Glucosylrutinoside)
3-Rhamnosyldiglucoside
3-Xylosylglucosylgalactoside
3 -(2 ^G -Xylosylrutinoside)
3-Arabinoside-5- glucoside
3-Rhamnoside-5- glucoside
3,5-Diglucoside
3,7-Diglucoside
3-Glucoside-7-rhamnoside
3,4'-Diglucoside

3-Rutinoside-5-glucoside
3-Sambubioside-5-glucoside
3-Sophoroside-5-glucoside
3-Rhamnosylglucoside-7-xyloside
3-Acetylglucoside
3- <i>p</i> -Coumarylglucoside (hyacinthin)
3-Caffeylglucoside
3- <i>p</i> -Coumarylgentiobioside
3-Caffeylgentiobioside
3- <i>p</i> -Coumarylxylosylglucoside
3-Caffeylglucosylarabinoside
3-Ferulylglucosylgalactoside
3-Sinapylglucosylgalactoside
3-Caffeylrhamnosylglucoside
3-Caffeylrhamnosyldiglucoside
3-Ferulylxylglucosylgalactoside
3,5-Diglucoside malonyl ester
3,5-Diglucoside- <i>p</i> -coumaric acid ester (perillanin)
3-(6- <i>p</i> -Coumarylglucoside)-5-glucoside
3-(<i>p</i> -Coumarylrutinoside)-5-glucoside (cyananin)
3-Caffeylglucoside-5-glucoside
3-(<i>p</i> -Coumarylsophoroside)-5-glucoside
3-Malonylsophoroside-5-glucoside
3-Caffeylsophoroside-5-glucoside
3-Ferulylsophoroside-5-glucoside
3-Sinapylsophoroside-5-glucoside
3-(di- <i>p</i> -Coumaryl)sophoroside-5-glucoside
3-(di-Ferulyl)sophoroside-5-glucoside
3-(di-Sinapyl)sophoroside-5-glucoside
3-(<i>p</i> -Coumarylcaffeyl)-sophoroside-5-glucoside
3-Rhamnosylarabinoside
3,3'-Diglucoside
3,5-3'-Triglucoside
3-Rutinoside-3'-glucoside
3-Rutinoside-5, 3'-diglucoside
3, 7, 3'-Triglucoside
3-Glucuronosylglucoside"
3-(Sinapylglucoside)

3-(Ferulylglucoside)
3-(p-Coumarylferuloylglucoside)
3-(6''-p-Coumarylsophoroside)
3-(Caffeylsophoroside)
3-(Dicaffeylsophoroside)
3-(Sinapylxyloxyglucosylgalactoside)
3,7, 3'-(Caffeylglucoside)
3-(6''-Malonylglucoside)
3-(6''-Malylglucoside)
3-(6''-Oxalylglucoside)
3-Dimalonylglucoside
3-(6''-Malonylglucuronosylglucoside)
3 -(6''-Malonylglucoside)-5- glucoside
3,5-di(Malonylglucoside)
3-(6''-Succinylglucoside)-5- glucoside
3-(p-Coumarylglucoside)-5-malonylglucoside
Delphinidin
3 -Arabinoside
3-Galactoside
3 -Glucoside
3-Rhamnoside
3-Rutinoside
3-Sambubioside
7-Galactoside
7-Glucoside
3-Glucosylglucoside
3-Lathyroside
3-Ràamuosylgalactoside
3,5-Digiucoside
3-Rhamnoside-5- glucoside
3-Rutinoside-5- glucoside
3-Acetylglucoside
3-p-Coumarylglucoside
3-Caffeylglucoside
3-(di-p-Coumaryl)glucoside
3,5-Digiucoside malonyl ester
3-(p-Coumarylgincoside) -5- glucoside (awobanin)
3-(p-Coumarylrutinoside)-5- giucoside (delphanin)

3-(p-Coumarylsophoroside)-5-glucoside
3-Caffeylglucoside-5-glucoside
3-(di-Caffeylrutinoside)-5-glucoside
3-Rutinoside-5,3',5'-triglucoside-caffeyl-ferulyl-p-coumaryl ester
3,7-Diglucoside
3-Rhamnosylglucoside-7-xyloside
3,5,3'-Triglucoside
3,7,3'-Triglucoside
3,3',5'-Triglucoside
3,5-di(Malonylglucoside)
3-(p-Coumarylglucoside)-5-malonylglucoside
Cineranin
Ternatins A-F
Lobelin A-B
Gentiodelphin
Europinidin
3-Glucoside
3-Galactoside
Hirsutidin
3,5-Diglucoside
6-Hydroxycyanidin
3-Glucoside
3-Rutinoside
Luteolinidin
5-Glucoside
5-Diglucoside
Adientum 2 [luteolinidin (?) glycoside]
Dryopteris 2 [luteolinidin (?) glycoside]
Malvidin
3-Arabinoside
3-Galactoside
3-Glucoside
3-Rhamnoside
5-Glucoside
3-Gentiobioside
3-Laminaribioside
3-Rutinoside
3,5-Diglucoside

3-Rhamnoside-5- glucoside
3-Rutinoside-5- giucoside
3-Gentiotrioside
3-Arabinosylglucoside-5- gincoside
3-Sophoroside-5- glucoside
3-Acetylglucoside
3-(p-Coumarylglucoside)
3-Caffeylglucoside
3-(di-p-Coumaryl)-glucoside
3,5-Diglucoside acetyl ester
3,5-Digiucoside-p- coumaric acid ester (tibouchinin)
3-(p-Coumarylglucoside)-5- glucoside
3-Caffeylglucoside-5- glucoside
3-(p-Coumarylrutinoside)5- glucoside (negretein)
3-Xyloside-5- glucoside
3,7-Diglucoside
3-(p-Coumarylsambubioside)-5- glucoside
3-(di-p-Coumarylxyloside)-5- glucoside
Pelargonidin
3-Galactoside
3-Glucoside
3-Rhamnoside
5-Glucoside
7-Glucoside
3-Gentiobioside
3-Lathyroside
3-Sambubioside
3-Sophoroside
3-Glucosylxyloside
3 -Rhamnosylgalactoside
3-Rhamnoside-5- glucoside
3-Robinobioside
3-Rutinoside
3-Gentiotrioside
3-(2G- Glucosylrutinoside)
3-Galactoside-5- glucoside
3,5-Diglucoside
3,7-Diglucoside

3- Rutinoside 5- glucoside
3- Sambubioside-5- glucoside
3- Sophoroside-5- glucoside
3 -Sophoroside-7 - glucoside
3-(4''-p Coumarylrhamnoglucoside)
3,5-Diglucoside malonyl ester
3,5-Diglucoside-p-coumaric acid ester (monardein)
3,5-Diglucoside-caffeic acid ester (salvianin)
3-(p-Coumarylglucoside)-5- glucoside
3-(Caffeylglucoside)-5- glucoside
3-(p-Coumarylrutinoside)-5- glucoside
3-(p-Coumarylsophoroside)-5- glucoside
3-(Dicaffeyldiglucoside)-5- glucoside
3- (Ferulylsophoroside)-5- glucoside
3-(p-Coumarylcaffeyldiglucoside)-5- glucoside
3-(p-Coumarylferulylsambubioside)-5- glucoside
3-(Dicaffeyldiglucoside)-5- glucoside
3-(p-Coumaryldicaffeyldiglucoside)-5- glucoside
3-(di-p-Hydroxybenzoylrutinoside)-7- glucoside
3-Diglucoside-5- glucoside-p-coumaric acid ester (raphanusin A)
3-Diglucoside-5- glucoside-ferulic acid ester (raphanusin B)
3-Rhamnoglucoside-5- glucoside-p-coumaric acid ester (pelanin)
3-Xylosylglucoside-5- glucoside-p-coumaric-ferulic acid ester (matthiolanin)
3-(6''-Malonylglucoside)
3-(6''-Malylglucoside)
3-Malonylsophoroside
3-(6''-Malonylglucoside)-5- glucoside
3. 5-di(Malonylglucoside)
3-(6''-Coumarylglucoside)-5-(4'',6''-di- malonylglucoside)
Peonidin
3-Arabinoside
3-Galactoside
3-Glucoside
3-Rhamnoside
5-Glucoside
3-Gentiobioside
3-Lathyroside

3-Rutinoside
3-Galactoside-5- glucoside
3,5-Diglucoside
3-Rhamnoside-5- glucoside
3-Rutinoside-5- glucoside
3-Gentiotrioside
3-Glucosylrhamnosylglucoside (?)
3-Acetylglucoside
3-p-Coumarylglucoside
3-Caffeylglucoside
3-p-Coumarylgentiobioside
3-Caffeylgentiobioside
3 -(p-Coumarylglucoside)-5- glucoside
3-(p-Coumarylrutinosides)-5- glucoside(peonanin)
3-(p-Coumarylsophorosides)-5- glucoside
3-(di-p-Coumaryl)glucoside
3-(di-Caffeylsophoroside)-5- glucoside
3 -(p-Coumarylcaffeylsophoroside)-5- glucoside
3 -Arabinoside- 5 -glucoside
3-Sophoroside-5- glucoside (caffeylglucose) ester (HBA)
3, 5-(Malonyl-p-coumaryldiglucoside)
Petunidin
3-Arabinoside
3-Galactoside
3-Glucoside
3-Rhamnoside
3-Rutinoside
5-Glucoside
3-Gentiobioside
3-Sophoroside
3,5-Diglucoside
3-Rhamnoside-5- glucoside
3-Rutinoside-5- glicoside
3-Gentiotrioside
3-Acetylglucoside
3-(p-Coumarylglucoside)
3-Caffeylglucoside
3 -(Dicaffeyl)- glucoside

3-(p-Coumarylglucoside)-5-glicoside
3-(p-Coumarylrutinoside)-5 -glucoside (petanin)
3-(di-p-Coumaryl)rutinoside (guineesin)
3-(2G-Glucosylrutinoside)-5-glucoside
Pulchellidin
3-Glucoside
Rosinidin
3,5-Diglucoside
Tricetinidin
5-(?)Glucoside
3,5-Diglucoside

Tabella 2 – Riferimenti a lavori svolti da vari Autori in singole Antocianine a valori di λ di assorbimento analizzati

Antocianina	Solvente utilizzato	vis λ_{\max} nm	Riferimenti bibliografici
cianidina 3-arabioside	B	528	Zapsalis e Francis, 1965
	D	515	Hong e Wrolstad, 1990
	C	520	Andersen, 1985
cianidina 3-galactoside	B	526	Zapsalis e Francis, 1965
	D	515	Hong e Wrolstad, 1990
	C	520	Andersen, 1985
cianidina 3-glucoside	A	525	Harborne, 1958
	D	515	Hong e Wrolstad, 1990
	C	520	Andersen, 1985
cianidina 3-sophoroside	E	516	Versari, Barbanti, Biesenbruch, Farnell, 1997
cianidina 3-sambubio side cianidina 3-glucoside - galactoside, e - arabioside	D	517	Hong e Wrolstad, 1990
	A	528	Du and Francis, 1973
	C	516	Andersen, 1987
cianidina 3-glucoside - rutinoside	E	520	Versari, Barbanti, Biesenbruch e Farnell, 1997
cianidina 3-xylorutinoside	E	520	Versari, Barbanti, Biesenbruch e Farnell, 1997
cianidina 3-rutinoside	E	520	Versari, Barbanti, Biesenbruch e Farnell, 1997
peonidina 3-arabioside	D	515	Hong e Wrolstad, 1990
	B	527	Zapsalis e Francis, 1965
peonidina 3-galactoside	D	515	Hong e Wrolstad, 1990
	B	524	Zapsalis e Francis, 1965
peonidina 3-glucoside	D	515	Hong e Wrolstad, 1990
	A	523	Harborne, 1958
	A	523	Sakellariades e Luh, 1974
	C	518	Andersen, 1987
delfinidina 3-glucoside	D	520	Hong e Wrolstad, 1990
	A	535	Harborne, 1958
	A	541	Du and Francis, 1973

	B	528	Andersen, 1985
delfinidina 3-galactoside	E	525	Versari, Barbanti, Biesenbruch e Farnell, 1997
delfinidina 3-rutinoside	E	526	Versari, Barbanti, Biesenbruch e Farnell, 1997
delfinidina 3-sambubioside	D	523	Hong e Wrolstad, 1990
delfinidina 3-arabinoside, - glucoside, e -galactoside	A	542	Du e Francis, 1973
	C	524	Andersen, 1987
petunidina 3-glucoside	A	535	Harborne, 1958
petunidina 3-galactoside, - glucoside, e -arabinoside	C	524-526	Andersen, 1987
malvidina 3-galactoside	E	528	Versari, Barbanti, Biesenbruch e Farnell, 1997
malvidina 3-arabinoside	E	528	Versari, Barbanti, Biesenbruch e Farnell, 1997
malvidina 3-glucoside	A	535	Harborne, 1958
malvidina 3,5-diglucoside	A	533	Harborne, 1958
malvidina 3-galactoside, - glucoside, e -arabinoside	C	526	Andersen, 1987
pelargonidina 3-glucoside	A	506	Harborne, 1958
pelargonidina 3-rutinoside	E	502	Versari, Barbanti, Biesenbruch e Farnell, 1997

Solventi utilizzati: A) = 0,01% HCl in MeOH; B) = 0,1% HCl in MeOH; C) = solventi per HPLC, acido formico/acqua/metanolo; D) = solventi per HPLC, acido fosforico/acqua/acetonitrile; E) = solventi per HPLC, acido formico/acetonitrile.

Tabella 3 - Antocianidine presenti in natura

Nome	Gruppi sostitutivo							Colore
	3	5	6	7	3'	4'	5'	
Apigenidina (Ap)	H	OH	H	OH	H	OH	H	Arancione
Aurantidinina (Au)	OH	OH	OH	OH	H	OH	H	Arancione
Capensinidina (Cp)	OH	OMe	H	OH	OMe	OH	OMe	Bluastro-rosso
Cyanidin (Cy)	OH	OH	H	OH	OH	OH	H	Arancione-rosso
Delfinidina (Dp)	OH	OH	H	OH	OH	OH	OH	Bluastro-rosso
Europinidina (Eu)	OH	OMe	H	OH	OMe	OH	OH	Bluastro-rosso
Hirsutidina (Hs)	OH	OH	H	OMe	OMe	OH	OMe	Bluastro-rosso
6-Idrossicianidina (6 OHCy)	OH	OH	OH	OH	OH	H		Rosso
Luteolinidina (Lt)	H	OH	H	OH	OH	OH	H	Arancione
Malvidina (Mv)	OH	OH	H	OH	OMe	OMe	OMe	Bluastro-rosso
5-Metilcianidina (5-Mcy)	OH	OMe	H	OH	OH	H		Arancione-rosso
Pelargonida (Pg)	OH	OH	H	OH	H	OH	H	Arancione
Peonidina (Pn)	OH	OH	H	OH	OMe	OH	H	Arancione-rosso
Petunidina (Pt)	OH	OH	H	OH	OMe	OH	OH	Bluastro-rosso
Pulchellidina (Pl)	OH	OMe	H	OH	OH	OH	OH	Bluastro-rosso
Rosinidina (Rs)	OH	OH	H	OMe	OMe	OH	H	Rosso
Tricetinidina (Tr)	H	OH	H	OH	OH	OH	OH	Rosso