



ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΕΛΑΙΩΝ ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΟΝ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟ ΤΟΥΣ ΜΕ
ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ.**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

ΜΑΡΚΙΔΗ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ- ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΧΙΟΥ ΑΝΤΩΝΙΑ

ΚΑΛΟΓΕΡΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΜΠΟΣΚΟΥ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΑΘΗΝΑ, 2007

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κυρία Χίου Αντωνία, υπεύθυνη καθηγήτρια για την πτυχιακή μου μελέτη, για την πολύτιμη βοήθειά της κατά την συγγραφή αυτής της πτυχιακής εργασίας.

Ξεχωριστά θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Σάλτα Φωτεινή για την πολύτιμη βοήθειά της κατά την διεξαγωγή του πειραματικού μέρους της έρευνας.

Επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου και στους φίλους μου για την ψυχική υποστήριξη που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια της διεξαγωγής και συγγραφής της πτυχιακής μελέτης.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Τίτλος	Σελ.: 1
Ευχαριστίες	Σελ.: 2
Πίνακας περιεχομένων	Σελ.: 3- 4
Περίληψη	Σελ.: 5
Σκοπός	Σελ.: 6
Εισαγωγή	Σελ.: 7- 46
Κεφάλαιο 1^ο :	Σελ.:7- 11
Γενικά	Σελ.:7
Έλαια	Σελ.:7- 8
Σύσταση ελαίων	Σελ.:8
Παράγοντες αλλοίωσης και συνήθειες αλλοιώσεις ελαίων	Σελ.:9- 10
Οξείδωση των ελαίων και μηχανισμός της	Σελ.:10- 11
Κεφάλαιο 2^ο :	Σελ.:12- 30
Αντιοξειδωτικά και έλαια	Σελ.:12
Πολυφαινόλες	Σελ.:13- 22
Βιταμίνη E	Σελ.:23- 30
Κεφάλαιο 3^ο :	Σελ.:31- 38
Φύλλα ελιάς και αντιοξειδωτικά	Σελ.:31- 38
Κεφάλαιο 4^ο :	Σελ.:39-46
Γενικά	Σελ.:39

Εμπλουτισμός ελαίων με αντιοξειδωτικά	Σελ.:40- 46
Μεθοδολογία	Σελ.:47- 55
Αποτελέσματα -Συζήτηση	Σελ.:56- 72
Βιβλιογραφία	Σελ.:73-76

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Φυτικά έλαια διαθέσιμα στο εμπόριο (ελαιόλαδο, ηλιέλαιο και φοινικέλαιο) εμπλουτίστηκαν με φαινολικό εκχύλισμα από τα φύλλα της ελιάς. Προστέθηκε ποσότητα εκχυλίσματος τόση ώστε τα έλαια να εμπλουτιστούν με συγκέντρωση 200 mg πολυφαινολών / Kg. Το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο τόσο των μη εμπλουτισμένων όσο και των εμπλουτισμένων ελαίων υπολογίστηκε με τη μέθοδο Folin- Ciocalteu. Τα είδη των πολυφαινολικών ενώσεων υπολογίστηκαν με τη μέθοδο GC/ MS, η ολευροπαΐνη και η Vit E με τη μέθοδο HPLC. Συμπερασματικά, ο εμπλουτισμός δεν έδειξε να επηρεάζει σημαντικά τα έλαια κατά την διάρκεια της αποθήκευσης σε καμία μορφή της . Ο καλύτερος τρόπος αποθήκευσης των ελαίων είναι η παραμονή τους στο σκοτάδι.

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της έρευνάς μας είναι να μελετήσουμε την σταθερότητα τριών ωμών φυτικών ελαίων (ελαιόλαδο, ηλιέλαιο και φοινικέλαιο) κάτω από διαφορετικές συνθήκες αποθήκευσης (παραμονή στο σκοτάδι, έκθεση στον αέρα και έκθεση στον ήλιο) πριν και μετά τον εμπλουτισμό τους με εκχυλίσματα φυσικών αντιοξειδωτικών που προέρχονται από τα φύλλα του ελαιόδεντρου της *Olea europaea*.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΓΕΝΙΚΑ

Το ελαιόλαδο είναι ένα αναπόσπαστο κομμάτι της διατροφής μας. Στην Ελλάδα η κατανάλωση ελαιόλαδου είναι πολύ μεγάλη. Αυτό οφείλεται βέβαια και στο γεγονός ότι είναι μια Μεσογειακή χώρα, η οποία μάλιστα ανήκει στις τρεις πρώτες παραγωγούς- χώρες ελαιόλαδου στην Ευρώπη. Από αρχαιοτάτων όμως χρόνων το ελαιόδεντρο και ο καρπός του είναι πολύτιμα προϊόντα της ελληνικής γης.

Καθημερινά όλοι μας στα γεύματά μας συμπεριλαμβάνουμε το ελαιόλαδο. Τα τελευταία χρόνια βέβαια έχει παρατηρηθεί αύξηση στην κατανάλωση και άλλων φυτικών ελαίων, σπορέλαιων όπως το ηλιέλαιο, το φοινικέλαιο και άλλα.

Τα έλαια τα χρησιμοποιούμε για τηγάνισμα, στο μαγείρεμα αλλά και ωμά στις διάφορες σαλάτες.

ΕΛΑΙΑ

Τι είναι όμως τα έλαια; Ποια αποκαλούμε φυτικά; Τι είναι το ελαιόλαδο και τα διάφορα σπορέλαια;

Για να απαντήσουμε σε αυτά τα ερωτήματα θα ξεκινήσουμε δίνοντας τον ορισμό των εδώδιμων ελαίων.

Ως εδώδιμα έλαια χαρακτηρίζονται όλα τα κατάλληλα γλυκερίδια των διαφόρων λιπαρών οξέων, φυτικής ή ζωικής προέλευσης, τα οποία περιέχουν και μικρές ποσότητες άλλων λιποειδών όπως φωσφατίδια, στερόλες, ελεύθερα λιπαρά οξέα και άλλα, και τα οποία φέρονται στο εμπόριο και χρησιμοποιούνται προς διατροφή του ανθρώπου σύμφωνα πάντα με τις αγορανομικές διατάξεις. Η σύστασή τους είναι ελαιώδης στους 20°C. (θερμοκρασία δωματίου) (Ανδρικόπουλος Ν.)

Ένας άλλος ορισμός των ελαίων είναι ο ακόλουθος. **Βρώσιμα ή εδώδιμα έλαια** χαρακτηρίζονται όλα τα έλαια, ελαιόλαδα, σπορέλαια κλπ τα οποία έχουν εύληπτους οργανοληπτικούς χαρακτήρες πχ οσμή, γεύση, χρώμα κλπ και πληρούν τους κανόνες υγιεινής και τις αγορανομικές διατάξεις. (Ανδρικόπουλος Ν.)

Φυτικά έλαια είναι τα έλαια που προέρχονται από τα φυτά και τους καρπούς τους.

Ελαιόλαδο είναι το έλαιο της ελιάς δηλαδή του καρπού του ελαιόδεντρου, της ελιάς της ευρωπαϊκής (*Olea europaea*) (Ανδρικόπουλος Ν.)

Σπορέλαια ονομάζονται, υπό την ευρεία έννοια, τα έλαια τα οποία λαμβάνονται με έκθλιψη ή με εκχύλιση των ελαιούχων καρπών και σπερμάτων διαφόρων φυτών, και τα οποία διατίθενται στην κατανάλωση μετά από κατάλληλη επεξεργασία, εξευγενισμό κτλ. (Ανδρικόπουλος Ν.)

Το **ηλιέλαιο**, για παράδειγμα, είναι το έλαιο που παραλαμβάνεται (30- 40%), με ψυχρή πίεση, από τα σπέρματα του ηλίανθου, *Helianthum annum*. (Ανδρικόπουλος Ν.)

ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΛΑΙΩΝ

Τα έλαια έχουν ως κύριο και σχεδόν αποκλειστικό συστατικό σε ποσοστό 95- 99% τα τριγλυκερίδια (TG). Άλλα συστατικά των ελαίων είναι τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, τα οποία συνιστούν και τη φυσική οξύτητα του ελαίου, σε ποσοστό συνήθως 0,5- 5% καθώς και σε μικρότερη αναλογία του 1% διάφορες φαινολικές ενώσεις και η βιταμίνη Ε που δρουν ως αντιοξειδωτικά, φωσφατίδια, φυτοστερόλες και βιταμίνη Α και D σε ποσά που ποικίλουν ανάλογα με το έλαιο. Ακόμα υπάρχουν διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια σε ποσοστό, συνήθως, ανάλογο της οξύτητας του ελαίου.

Τα τριγλυκερίδια των ελαίων είναι μικτοί εστέρες της γλυκερόλης με ανώτερα λιπαρά οξέα. Τα λιπαρά αυτά οξέα έχουν αλυσίδα κυρίως με 14 έως 20 άτομα άνθρακα και μπορεί να είναι κορεσμένα ή ακόρεστα. Τα φυτικά έλαια περιέχουν τριγλυκερίδια κυρίως με λιπαρά οξέα με ευθείες αλυσίδες με 12 έως 18 άτομα άνθρακα. (Ανδρικόπουλος Ν.)

Η φυσική οξύτητα των ελαίων οφείλεται είτε σε ελεύθερα λιπαρά οξέα είτε προκύπτει με απόσπαση μερικών από τα λιπαρά οξέα (RCOOH) που βρίσκονται εστεροποιημένα στα τριγλυκερίδια, με φυσική υδρόλυση των τριγλυκεριδίων, παράγοντας ταυτόχρονα διγλυκερίδια ή/ και μονογλυκερίδια.

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΑΛΛΟΙΩΣΗΣ ΚΑΙ ΣΥΝΗΘΕΙΣ ΑΛΛΟΙΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΕΛΑΙΩΝ

Συχνά γίνεται λόγος για φαινόμενα αλλοίωσης των ελαίων. Αρκετοί είναι οι παράγοντες που οδηγούν σε αυτές. Οι πιο συνηθισμένες χημικές αλλοιώσεις των ελαίων οφείλονται σε **παράγοντες** όπως:

- Η επίδραση του **φωτός**
- Η επίδραση της **μακροχρόνιας παραμονής** πχ κατά την αποθήκευση
- Η επίδραση της **θερμότητας** πχ κατά το μαγείρεμα ή το τηγάνισμα
- Η επίδραση του **εξευγενισμού**

καθώς και σε άλλους παράγοντες. (Ανδρικόπουλος Ν.)

Οι **χημικές** αυτές **αλλοιώσεις** που παρουσιάζονται στα έλαια είναι οι ακόλουθες:

- Η **μεγάλη οξύτητα** είτε λόγω φυσικής προέλευσης είτε λόγω υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων
- Η **τάγγιση**, που οφείλεται κυρίως σε εμφάνιση πλευρικών κετονικών ομάδων λόγω οξείδωσης των αλυσίδων άνθρακα των λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων.

Η οξύτητα και η τάγγιση αυξάνουν κατά την επίδραση φωτός, κατά την παραμονή και κατά την θέρμανση. Αυτές οι δύο αλλοιώσεις συμβαδίζουν συνήθως χωρίς όμως αυτό να είναι πάντα απαραίτητο. Δηλαδή σε ένα έλαιο μπορεί να εμφανιστεί τάγγιση χωρίς να έχει ιδιαίτερα μεγάλη οξύτητα.

Επίσης προκαλούν και αλλοίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του ελαίου όπως η γεύση και η οσμή.

- Η ανάπτυξη **συζυγιακών διπλών δεσμών** λόγω οξείδωσης των αλυσίδων άνθρακα των λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων.

Αυτή η αλλοίωση προκαλείται ή επαυξάνεται κυρίως κατά τον εξευγενισμό (στάδια αποχρωματισμού και απόσμησης) αλλά μπορεί να προκληθεί και φυσιολογικά στα έλαια λόγω της επίδρασης του φωτός.

- Η παραγωγή **πολυμερών** και **πολικών παραπροϊόντων** κυρίως κατά την θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες όπως για παράδειγμα κατά το τηγάνισμα. Τα παραπροϊόντα αυτά ονομάζονται ολικά πολικά συστατικά. (Ανδρικόπουλος Ν.)

Από όλα τα παραπάνω καταλαβαίνουμε ότι για να θεωρήσουμε ότι ένα έλαιο είναι σε καλή φυσική κατάσταση και ότι είναι κατάλληλο για κατανάλωση, θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν περισσότερο αναλλοίωτη δηλαδή ακέραια και άθικτη η μοριακή δομή κυρίως των τριγλυκεριδίων του, αφού τα TG αποτελούν το κύριο συστατικό των ελαίων. Παράλληλα θα πρέπει αναλλοίωτα να είναι και τα υπόλοιπα συστατικά του ελαίου όπως οι φυτοστερόλες, οι

βιταμίνες, τα φωσφατίδια και οι φαινολικές ενώσεις. Επίσης είναι απαραίτητο να έχει χαμηλή οξύτητα και σχεδόν μηδενικό ποσοστό ολικών πολικών συστατικών.

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΩΝ ΕΛΑΙΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ

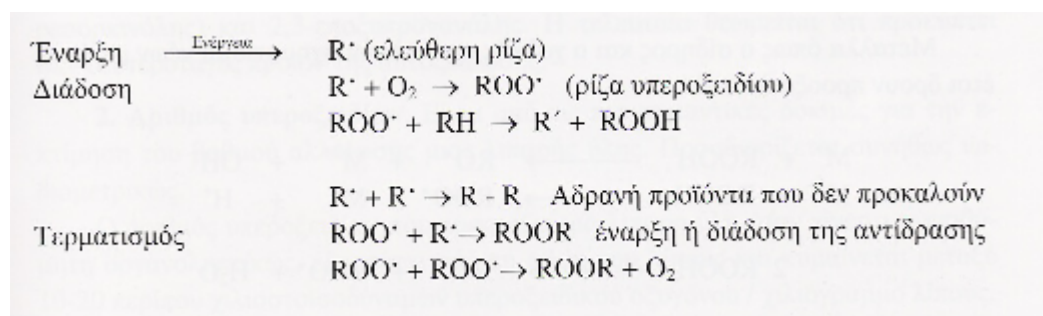
Σε προηγούμενη παράγραφο αναφερθήκαμε στην οξείδωση των ελαίων. Τι είναι οξείδωση και ποιος ο μηχανισμός της;

Αυτοοξείδωση, λοιπόν, των ελαίων καλείται η αντίδρασή τους με το οξυγόνο. Αποτέλεσμα της αντίδρασης αυτής είναι η οξειδωτική τάγγιση του ελαίου. Κυρίως υπεύθυνα για την οξείδωση είναι τα πολυακόρεστα οξέα του ελαίου.

Ο μηχανισμός της αυτοοξείδωσης είναι αρκετά πολύπλοκος και μελετάται ακόμα. Γενικά όμως δεχόμαστε ότι η οξείδωση είναι μια αυτοκαταλυόμενη αλυσιδωτή αντίδραση που λαμβάνει χώρα με το μηχανισμό των ελευθέρων ριζών. Αποτελείται από τρία στάδια, την **έναρξη**, τη **διάδοση** και τον **τερματισμό**.

Στο στάδιο της διάδοσης κάθε σχηματιζόμενη ρίζα αντιδρά με ένα ουδέτερο μόριο και δίνει μια νέα ρίζα. Η νέα αυτή ρίζα αντιδρά με κάποιο άλλο μόριο κ.ο.κ.

Η αντίδραση αυτή λοιπόν συνεχίζεται από μόνη της και θα σταματήσει όταν όλες οι ελεύθερες ρίζες αντιδράσουν προς προϊόντα που δεν παρέχουν πλέον νέες ελεύθερες ρίζες. (Μπόσκου Δ.)



Σχήμα : Μηχανισμός ελευθέρων ριζών

Από το παραπάνω σχήμα βλέπουμε ότι η έναρξη της αντίδρασης οφείλεται στον σχηματισμό των πρώτων ελευθέρων ριζών δηλαδή ομάδες με μονήρες ηλεκτρόνιο. Τα κυριότερα από τα αρχικά προϊόντα της αυτοοξείδωσης είναι τα υδροξυ-υπεροξειδία. Αυτά στη συνέχεια δίνουν νέες ρίζες υπεροξειδίων, άλλα υδροξυ- υπεροξειδία και νέες ρίζες από το υδρογονανθρακικό τμήμα του μορίου. Τα νέα προϊόντα συμβάλλουν με τη σειρά τους στην αλυσιδωτή αντίδραση που συνεχίζεται με ταχύτατο ρυθμό. Στο στάδιο της διάδοσης τα υδρογόνα α- ως προς το διπλό δεσμό αφαιρούνται εύκολα και σχηματίζονται δευτεροταγή

υδροξυ- υπεροξειδία στο άτομο άνθρακα α- ως προς το διπλό δεσμό. Από τα υπεροξειδία ή τα άλλα ενδιάμεσα προϊόντα σχηματίζεται ένα πλήθος οργανικών ενώσεων, ορισμένες εκ των οποίων, κυρίως οξέα χαμηλού μοριακού βάρους και αλδευδες συμβάλλουν στην εμφάνιση δυσάρεστης οσμής.

Πως όμως δημιουργούνται οι ρίζες που στη συνέχεια προκαλούν τις αλυσιδωτές αντιδράσεις;

Αυτό το ερώτημα ακόμα ερευνάται. Πιστεύεται πάντως ότι η δημιουργία ελευθέρων ριζών πιθανόν να οφείλεται και σε μοριακό μηχανισμό από το οξυγόνο απλής διεγερμένης κατάστασης, το οποίο σχηματίζεται με τη βοήθεια του φωτός παρουσία ενός φωτοευαισθητοποιητή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΚΑΙ ΕΛΑΙΑ

Στις μέρες μας συχνά γίνεται λόγος για τα αντιοξειδωτικά και για τις δράσεις τους. **Αντιοξειδωτικά** είναι ουσίες που προστίθενται είτε στα έλαια είτε σε τρόφιμα που περιέχουν λιπαρή ύλη για να επιβραδύνουν την οξείδωση και να καταστήσουν έτσι τα τρόφιμα εύληπτα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. (Μπόσκου Δ.)

Ένα αντιοξειδωτικό πρέπει να συνδυάζει τις παρακάτω ιδιότητες:

- ✓ Να είναι αποτελεσματικό σε πολύ μικρή περιεκτικότητα
- ✓ Να μην έχει καμία βλαβερή επίδραση στην υγεία του ανθρώπου
- ✓ Να μην προσδίδει στο τρόφιμο δυσάρεστη γεύση και οσμή
- ✓ Να είναι έστω και ελάχιστα λιποδιαλυτό
- ✓ Να είναι όσο γίνεται σταθερό στα διάφορα στάδια επεξεργασίας του τροφίμου

(Μπόσκου Δ.)

Εκτός όμως από τα πρόσθετα αντιοξειδωτικά που προσθέτουμε στα τρόφιμα, ορισμένα τρόφιμα έχουν και φυσικά.

Στα έλαια υπάρχουν φυσικά αντιοξειδωτικά όπως οι τοκοφερόλες και τα φαινολικά αντιοξειδωτικά. Τα τελευταία δρουν μέσω του μηχανισμού των ελευθέρων ριζών.

Στις επόμενες παραγράφους θα αναφερθούμε εκτενέστατα σε αυτές τις δύο κατηγορίες αντιοξειδωτικών, δηλαδή στις πολυφαινολικές ενώσεις και στις τοκοφερόλες. Θα μιλήσουμε για τη χημική τους δομή, τη βιολογική και αντιοξειδωτική τους δράση καθώς και για τις πηγές τους.

ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΕΣ

ΓΕΝΙΚΑ

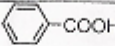
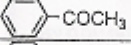
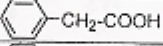
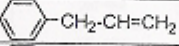
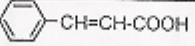
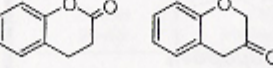
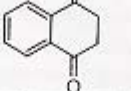
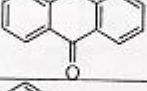
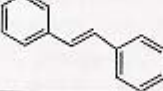
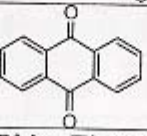
Με τον όρο «πολυφαινόλες », (**polyphenols, PP**), στην διεθνή βιβλιογραφία, νοείται μια μεγάλη ομάδα ενώσεων με ένα ή περισσότερα υδροξύλια απ' ευθείας συνδεδεμένα σε έναν ή περισσότερους αρωματικούς ή και ετεροκυκλικούς δακτυλίους.

Οι PP παράγονται ως προϊόντα του δευτερογενούς μεταβολισμού των φυτών και αποτελούν μια από τις πιο πολυπληθείς και ποικιλόμορφες από άποψης δομής κατηγορίες ενώσεων του φυτικού βασιλείου. Στις μέρες μας είναι γνωστές περισσότερες από 8000 PP.

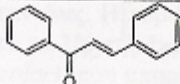
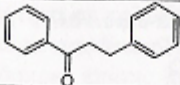
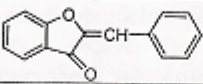
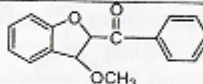
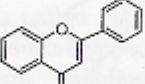
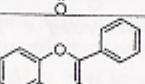
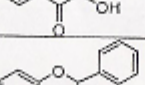
Λόγω της μεγάλης ποικιλομορφίας των PP η δομή τους μπορεί να είναι από απλή (φαινολικά οξέα) έως εξαιρετικά πολύπλοκη, πολυμερή δομή (ταννίνες). Στη φύση συνήθως απαντώνται συζευγμένες με υδατάνθρακες μέσω των υδροξυλίων τους. Οι υδατάνθρακες αυτοί μπορεί να είναι μονοσακχαρίτες, δισακχαρίτες ακόμα και ολιγοσακχαρίτες, με τη γλυκόζη να αποτελεί το πιο κοινό συζευγμένο σάκχαρο. Άλλα σάκχαρα που μπορεί να υπάρχουν συζευγμένα με πολυφαινολικές ενώσεις είναι: γαλακτόζη, ξυλόζη, ραμνόζη, αραβινόζη, γλυκουρονικά και άλλα.

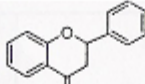
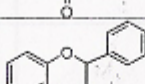
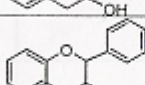
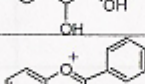
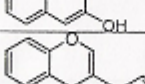
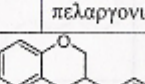
Η σπουδαιότερη κατηγορία των πολυφαινολικών ενώσεων είναι αυτή των φλαβονοειδών η οποία χωρίζεται περαιτέρω σε 13 υποκατηγορίες (κατάταξη κατά Harborne). Χαλκόνες, διυδροχαλκόνες χρυσόνες, φλαβόνες, φλαβονόλες, διυδροφλαβονόλες, φλαβανόνες, φλαβανόλες, φλαβανοδιόλες, ανθοκυανιδίνες, ισοφλαβονοειδή, διφλαβονοειδή, προανθοκυανιδίνες ή συμπυκνωμένες ταννίνες είναι οι υποκατηγορίες των φλαβονοειδών. (Χίου Α.)

Πίνακας : Κύριες τάξεις πολυφαινολικών ενώσεων (Κατάταξη κατά Harborne)

Απλές φαινόλες		Τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη
Βενζοκινόνες		
Φαινολικά οξέα		Γαλλικό, συριγγικό, βανυλικό (αλδεΐδες)
Ακετοφαινόλες		
Φαινυλοξικά οξέα		Λιγότερο συχνά στα φυτά
Φαινυλοπροπανοειδή		
(Υδροξυ)κινναμωμικά οξέα		Φερουλικό, καφεϊκό, σινναπικό, κουμαρικό
Κουμαρίνες, Ισοκουμαρίνες		Συνήθως ως γλυκοζίτες
Χρωμόνες		
Ναφθοκινόνες		
Ξανθόνες		
Στυβένια		
Ανθρακινόνες		Εμοδίνη κλπ
Φλαβονοειδή	Βλέπε Πίνακα 2.	
Λιγνάνες, νεολιγνάνες, λιγνίνες		

Πίνακας : Κατάταξη φλαβονοειδών τροφίμων (Κατάταξη κατά Harborne)

Χαλκόνες		
Διϋδροχαλκόνες		
Χρυσόνες	 	
Φλαβόνες		Απιγενίνη, λουτεολίνη, διωσμητίνη Ο-γλυκοζίτες και C-γλυκοζίτες
Φλαβονόλες		Κερκετίνη, μυρισετίνη. Συνήθως ως Ο-γλυκοζίτες
Διϋδροφλαβονόλες		

Φλαβανόνες		Ναριγγενίνη, εσπεριδίνη
Φλαβανόλες		
Φλαβανοδιόλες		
Ανθοκυανιδίνες		Σημαντικά υδατοδιαλυτά πυγμένα λουλουδιών πελαργονιδίνη, δελφινιδίνη κλπ
Ισοφλαβονοειδή	 	γενιστεΐνη κλπ
Διφλαβονοειδή, Προανθοκυανιδίνες ή συμπυκνωμένες ταννίνες		

ΤΡΟΦΙΜΑ- ΠΗΓΕΣ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΩΝ

Οι πολυφαινόλες, όπως έχει ήδη αναφερθεί, αποτελούν ενώσεις του φυτικού βασιλείου. Αυτό εξηγεί και το γεγονός ότι είναι αρκετά διαδεδομένες στα φυτικά τρόφιμα (λαχανικά, όσπρια, ξηροί καρποί, φρούτα, έλαια κλπ.) καθώς και στα ποτά (κρασί, τσάι, κακάο, χυμός μήλου κλπ.). Μια σημαντική κατηγορία τροφών που περιέχουν σχετικά μεγάλα ποσά πολυφαινολών είναι τα διάφορα ροφήματα που παρασκευάζονται ως αφεψήματα φυτών, βοτάνων και καρπών. Τα πλέον γνωστά από αυτά είναι το <<ευρωπαϊκό τσάι >> ή αλλιώς τσάι Κεϋλάνης, ο καφές καθώς και τα λεγόμενα <<ελληνικά τσάγια >>. <<Ελληνικά τσάγια >> είναι τα ροφήματα που παρασκευάζονται από το φασκόμηλο, το τσάι του βουνού, το χαμομήλι, το δίκταμο και άλλα.

Τα επίπεδα τους όμως παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις ακόμα και όταν αναφερόμαστε σε καλλιέργειες του ίδιου είδους. Αυτό συμβαίνει γιατί η παρουσία των πολυφαινολών στα φυτικά τρόφιμα επηρεάζεται πολύ από γενετικούς παράγοντες αλλά και από διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν, και αυτοί με τη σειρά τους, τη συγκέντρωση των πολυφαινολικών ενώσεων στα φυτά και κατ' επέκταση και στα φυτικά τρόφιμα είναι: ο βαθμός ωρίμανσης , η ποικιλία του φυτού, η επεξεργασία που μπορεί να υποστεί το φυτό ή κάποιο παράγωγό του, η αποθήκευση.

Διάφορες διατροφικές ιδιότητες των φυτικών τροφίμων ευθύνονται εν μέρει στις πολυφαινόλες που περιέχονται σε αυτά. Η στυφή και πικρή γεύση των τροφίμων και των ποτών εξαρτάται από την περιεκτικότητά τους σε πολυφαινόλες. Επίσης η οξείδωση των πολυφαινολών κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας ή της αποθήκευσης μπορεί να αποδώσει στο τρόφιμο είτε ωφέλιμα είτε ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά.

Η περιεκτικότητα των τροφίμων σε πολυφαινόλες μπορεί να κυμαίνεται εντός ευρέων ορίων. Στα όσπρια και στα δημητριακά οι κυριότερες πολυφαινόλες είναι φλαβονοειδή, φαινολικά οξέα και ταννίνες. Τα όσπρια επίσης περιέχουν ισοφλαβόνες, ενώ τα λαχανικά περιέχουν κυρίως φλαβονοειδείς γλυκοζίτες.

Οι πολυφαινόλες στα κουκούτσια της ελιάς βρίσκονται ως φαινολικά οξέα, και το ελαιόλαδο περιέχει και φαινολικά οξέα και υδρολυόμενες ταννίνες (φλαβονοειδή).

Στο ελαιόλαδο η περιεκτικότητα των ολικών PP είναι 50-80mg/Kg, στις ελιές είναι 500-2000mg/Kg. (Χίου Α.)

ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Αρκετά είδη πολυφαινολών που περιέχονται στα φυτά και στα παράγωγά τους έχειδειχθεί ότι έχουν ευεργετική επίδραση στον οργανισμό. Η επωφελής για την υγεία δράση τους εκδηλώνεται κυρίως με προστασία έναντι των καρδιοπαθειών και ορισμένων μορφών καρκίνου. Η προστατευτική δράση των PP, κυρίως όσων έχουν ορθοδιφαινολική, κατεχολική σύνταξη στο μόριό τους, αποδίδεται στην αντιοξειδωτική τους δράση ως «δεσμευτές» ελευθέρων ριζών ή ως αποδομητές αλυσωτών οξειδωτικών αντιδράσεων. Η αντιοξειδωτική τους δράση εκδηλώνεται με προστασία της LDL από οξείδωση αλλά και με δράση έναντι οξειδωτικών παραγόντων του επιθηλιακού ιστού, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι πιθανότητες σχηματισμού αθηρωματικής πλάκας και έτσι να μειώνεται ο κίνδυνος καρδιοπαθειών.

Μερικές από τις σημαντικότερες βιολογικές δράσεις των πολυφαινολών είναι οι εξής:

- **Αντιοξειδωτική δράση**

Οι πολυφαινόλες προστατεύουν την LDL από την οξείδωση με αποτέλεσμα να έχουμε μειωμένη εναπόθεση χοληστερόλης στους ιστούς και μείωση του σχηματισμού αθηρωματικής πλάκας στα αγγεία. Μέσω αυτής της δράσης μειώνεται ο κίνδυνος εμφάνισης καρδιοπαθειών (π.χ. η ολερωπαΐνη στο ελαιόλαδο)

- **Επίδραση στην πέψη των μακροθρεπτικών συστατικών**

Οι πολυφαινόλες και κυρίως οι εκτενώς πολυμερισμένες ταννίνες συνδέονται και καταβυθίζουν πρωτεΐνες εκ των οποίων και πρωτεΐνες και ένζυμα της πέψης των λιπών και των υδατανθράκων με αποτέλεσμα την καθυστέρηση της απορρόφησης .

- **Επίδραση στην απορρόφηση μεταλλικών κατιόντων**

Κυρίως τα φλαβονοειδή δημιουργούν σύμπλοκα με μεταλλικά κατιόντα με αποτέλεσμα να παρατηρείται μείωση της απορρόφησης Fe, Cu, Zn, Na, Al. Από αυτή τη δράση των πολυφαινολών θετική είναι η παρεμπόδιση των ιόντων που συμβάλλουν στη δημιουργία ελευθέρων ριζών.

- **Οι ταννίνες αυξάνουν τα επίπεδα της HDL και μειώνουν τα επίπεδα της LDL.**

- **Οι ταννίνες και οι PP που βρίσκονται στο ελαιόλαδο μειώνουν τα επίπεδα του σακχάρου και της χοληστερόλης στο αίμα . (Χίου Α.)**

Εκτός όμως από τις παραπάνω δράσεις, οι πολυφαινολικές ενώσεις παρουσιάζουν

- **Προστατευτική δράση στα επιθηλιακά κύτταρα του αναπνευστικού συστήματος.**
- **Αντικαρκινική δράση (στο παχύ έντερο με απόπτωση των καρκινικών κυττάρων).**
- **Αντιμικροβιακή και αντιβακτηριακή δράση.**
- **Αντιαλλεργικές ιδιότητες (παρεμπόδιση συσσώρευσης αιμοπεταλίων).**
- **Αγγειοδιασταλτική δράση διαμέσου της παραγωγής ενδοκυτταρικού NO.**
- **Τέλος προστατεύουν το DNA από ενδοκυτταρικές προσβολές. (Χίου Α.)**

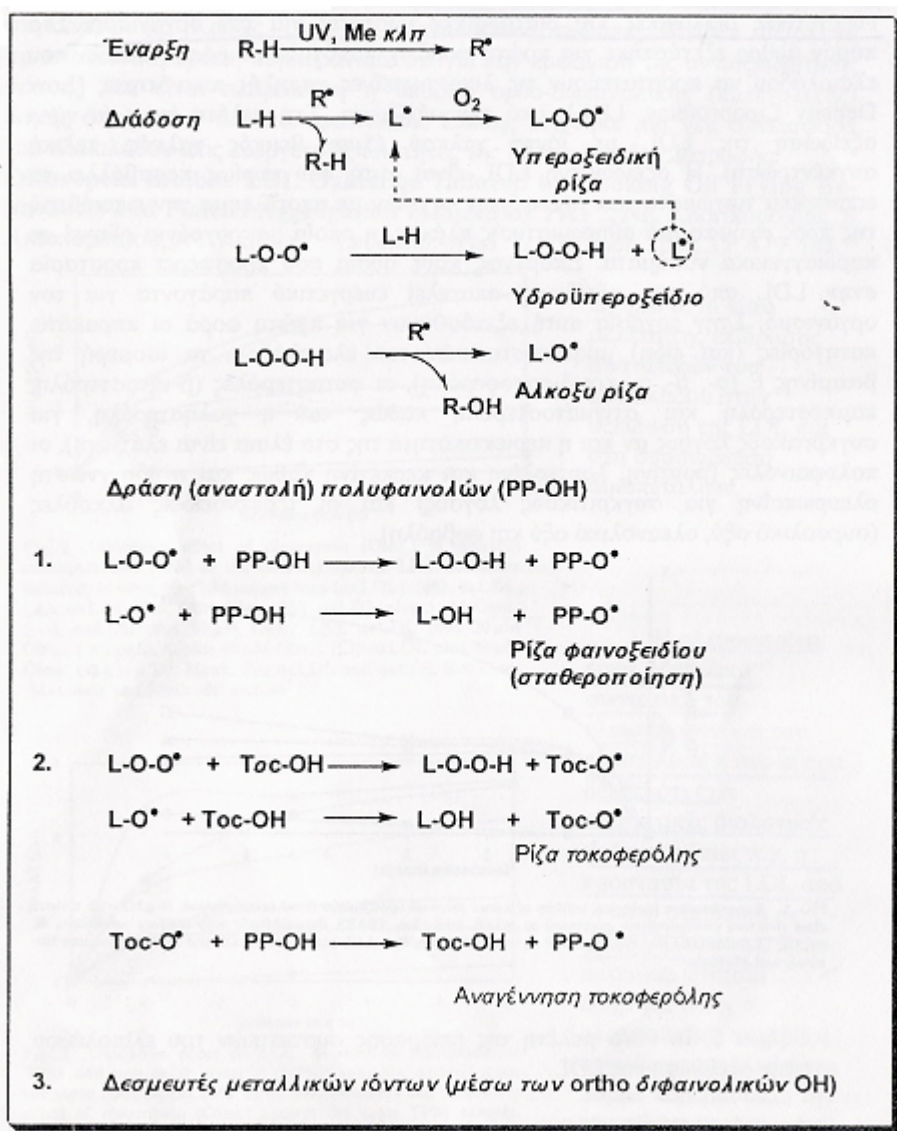
ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΕΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ

Καθώς μιλούσαμε για τις βιολογικές δράσεις των πολυφαινολικών ενώσεων αναφερθήκαμε στις αντιοξειδωτικές δράσεις τους. Αξίζει λοιπόν να ρίξουμε μια πιο εκτενή ματιά σε αυτή τους την ιδιότητα.

Οι πολυφαινόλες έχουν την ικανότητα να δρουν ως «δεσμευτές » ελευθέρων ριζών γεγονός που τις καθιστά ιδιαίτερα σημαντικές για την πρόληψη παθολογικών καταστάσεων όπως του καρκίνου και των καρδιαγγειακών παθήσεων.

Οι πολυφαινόλες παρεμβαίνουν και διακόπτουν ή αναστέλλουν την οξείδωση μέσω των ελευθέρων ριζών με 3 τρόπους. Αυτοί είναι:

1. Αντιδρούν με τις ελεύθερες ρίζες που παράγονται στον οργανισμό και τις εξουδετερώνουν. Μέσα από αυτή την πορεία καθίστανται οι ίδιες ελεύθερες ρίζες, οι οποίες όμως είναι πολύ σταθερές λόγω της δομής τους η οποία σταθεροποιείται σημαντικά μέσω συντονισμού.
2. Δρουν ως δεσμευτές μεταλλικών ιόντων, τα οποία συχνά είναι οι εκκινητές μιας οξείδωσης, μέσω της δημιουργίας ενός χηλικού συμπλόκου με το μεταλλικό ιόν.
3. Αναγεννούν ένα σημαντικό αντιοξειδωτικό του οργανισμού, τη βιταμίνη E. (Χίου Α.)

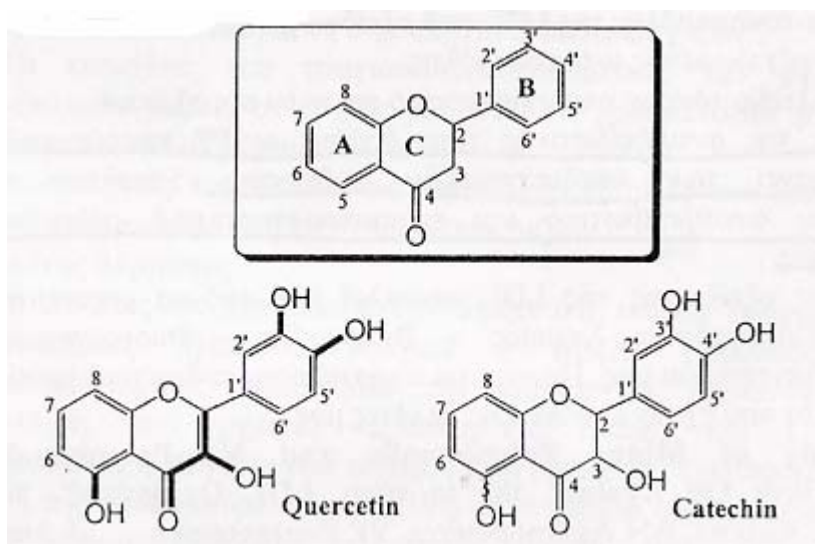


Σχήμα : Μηχανισμός ελευθέρων ριζών και δράση πολυφαινολών

Η αντιοξειδωτική ικανότητα των PP εξαρτάται από τη δομή τους. Η φαινόλη είναι αδρανής ως αντιοξειδωτικό ενώ αντίθετα οι ortho- και para- διφαινολικές ενώσεις έχουν αντιοξειδωτική δράση. Τα φλαβονοειδή συγκαταλέγονται μεταξύ των ισχυρότερων φυτικών αντιοξειδωτικών. Αυτό συμβαίνει επειδή διαθέτουν ένα ή και περισσότερα από τα παρακάτω δομικά χαρακτηριστικά:

- Δομή ortho-κατεχόλης,
- 2-3 συζυγιακός διπλός δεσμός με 4-οξο λειτουργική ομάδα,
- Ομάδες υδροξυλίου σε θέσεις 3,5.

Ένα από τα ισχυρότερα αντιοξειδωτικά είναι η **κερκετίνη**, ένα φλαβονοειδές που συνδυάζει και τα 3 αυτά χαρακτηριστικά.



Σχήμα : Βασική δομή φλαβονοειδών και απαιτήσεις για την αύξηση της αντιοξειδωτικής δράσης

Παράλληλα, η αντιοξειδωτική δράση των φλαβονοειδών αυξάνεται με αύξηση του βαθμού υδροξυλίωσης και μειώνεται με την αύξηση του βαθμού γλυκοζυλίωσης. (Χίου Α.)

ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΩΝ

Η σπουδαιότητα και η σημαντικότητα των PP έχει ήδη αναφερθεί μέσα από τις δράσεις τους. Για να τις επιδείξουν όμως θα πρέπει πρώτα να προσληφθούν από τον οργανισμό. Δηλαδή η διατροφική τους σημασία και οι συστηματικές τους δράσεις εξαρτώνται από τη διαιτητική πρόσληψη και τη βιοδιαθεσιμότητα. Για να κατανοήσουμε λοιπόν την επίδραση των πολυφαινόλων στην υγεία του ανθρώπου θα πρέπει να γνωρίζουμε τη φύση των PP που παίρνουμε από την τροφή μας, τη διαιτητική πηγή για κάθε PP, το προσλαμβανόμενο ποσό PP, τη βιοδιαθεσιμότητα κάθε μιας από αυτές και τους παράγοντες που επιδρούν στη βιοδιαθεσιμότητα PP.

Το κατά πόσον θα απορροφηθεί και θα μεταβολιστεί μια πολυφαινολική ένωση από τον οργανισμό εξαρτάται από παράγοντες όπως:

- ❖ Χημική δομή (επηρεάζεται από βαθμό γλυκοζυλίωσης/ ακυλίωσης)
- ❖ Βασική δομή (βενζολικός ή φλαβονοειδικός πυρήνας)
- ❖ Σύζευξη με άλλες πολυφαινολικές ενώσεις
- ❖ Μοριακό βάρος
- ❖ Βαθμός πολυμερισμού
- ❖ Διαλυτότητα (Χίου Α.)

Από όλα τα παραπάνω βλέπουμε ότι η επιδεκτικότητα σε πέψη και απορρόφηση εξαρτάται από τη χημική δομή και τη διαλυτότητα των PP. Έτσι για διαιτητικούς λόγους οι PP διακρίνονται σε:

- 1) **Εκχυλιζόμενες** οι οποίες είναι χαμηλού και μέσου MB πολυφαινόλες και εκχυλίζονται με διαλύτες όπως MeOH, H₂O κλπ
- 2) **Μη εκχυλιζόμενες** οι οποίες είναι υψηλού MB πολυφαινόλες και είναι συνδεδεμένες σε φυτικές ίνες και πρωτεΐνες. (Χίου Α.)

Οι μη εκχυλιζόμενες PP ανευρίσκονται σε μεγάλο ποσοστό στα κόπρανα, γεγονός που μας δείχνει ότι αυτές οι ενώσεις ανθίστανται στην εντερική πέψη και απορρόφηση. Αντίθετα οι εκχυλιζόμενες απεκκρίνονται σε μικρό ποσοστό που σημαίνει ότι απορροφώνται από το έντερο.

Μετά την απορρόφηση των πολυφαινολικών ενώσεων, αυτές μπορούν να υποστούν μια σειρά μεταβολών μέσα στον οργανισμό. Το κύριο όργανο μεταβολισμού των PP είναι το ήπαρ. Αξίζει βέβαια να σημειωθεί και η σημαντική συμβολή των νεφρών και του εντερικού βλεννογόνου. Τώρα οι πολυφαινόλες που δεν απορροφώνται από το λεπτό έντερο μεταφέρονται στο παχύ έντερο. Επιπλέον οι PP που μεταβολίζονται στο ήπαρ και εκκρίνονται στη χολή ή

οδεύουν από το εντεροκύτταρο πίσω στο λεπτό έντερο φτάνουν τελικώς στο παχύ έντερο. Όταν φτάσουν εκεί υπόκεινται σε μια σειρά αντιδράσεων. Στο παχύ έντερο μεταβολίζεται το σύνολο των ραμνογλυκοζιτών ενώ παράλληλα λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις αποσύνθεσης του πολυφαινολικού σκελετού προς απλούστερες ενώσεις. Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται μόνο στο παχύ έντερο. (Χίου Α.)

ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΩΝ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

Στο ελαιόλαδο όταν μιλάμε για τη βιοδιαθεσιμότητα των πολυφαινολικών ενώσεων αναφερόμαστε κυρίως στην υδροξυτυροσώλη και στην τυροσώλη.

Η υδροξυτυροσώλη απορροφάται με παθητική διάχυση (αμφίδρομη) και έχουμε ποσοτική απορρόφηση σε εντερικό επίπεδο. Αποβάλλεται από τους νεφρούς κυρίως σε συζευγμένη μορφή ενώ σε ελεύθερη μορφή αποβάλλεται περίπου το 6-11%. Στα ούρα η απέκκριση γίνεται μετά από διάσπαση των γλυκοζιτικών δεσμών. Είναι δοσοεξαρτώμενη και ανέρχεται στο 20% επί συνόλου.

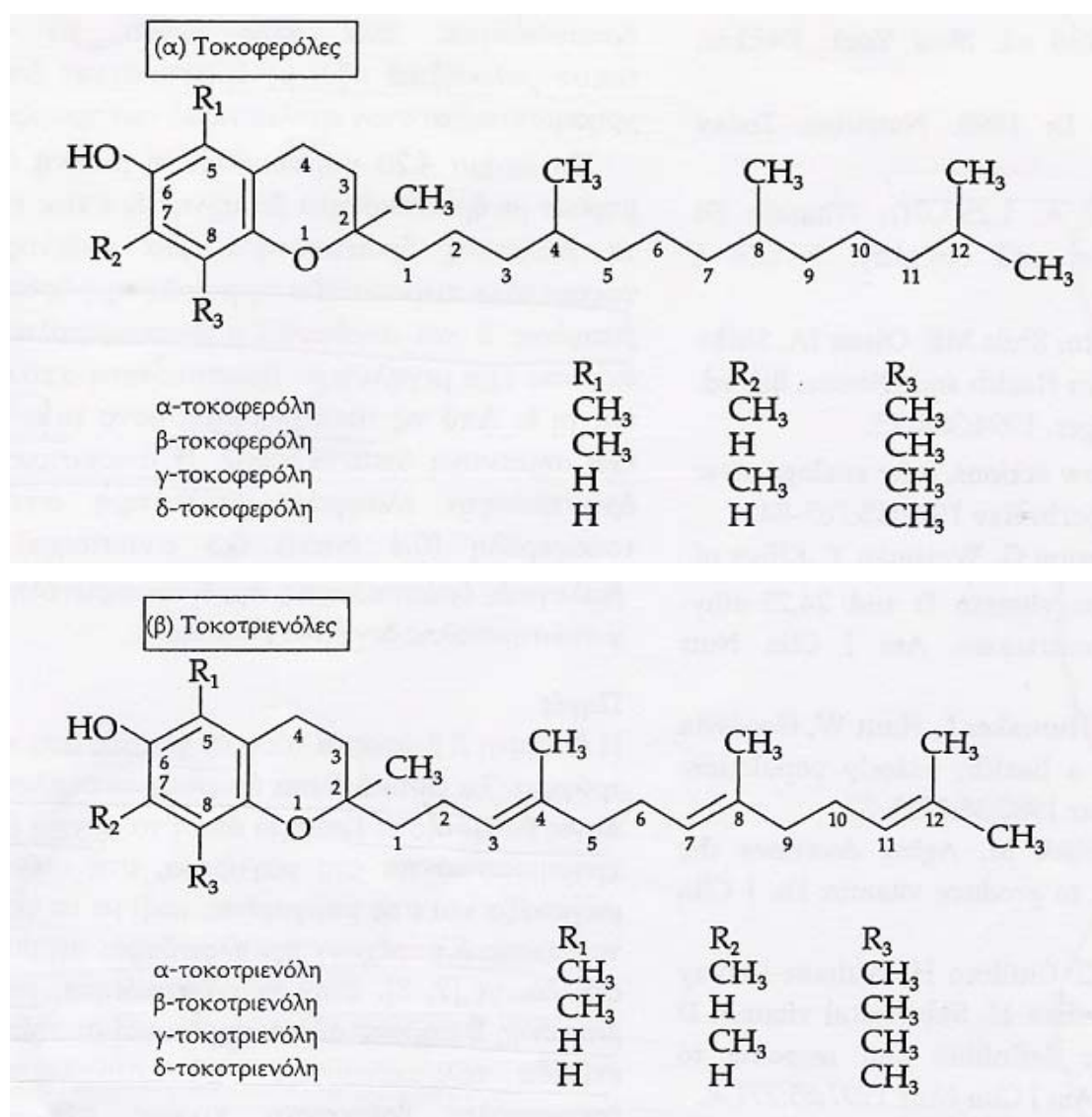
Και για την τυροσώλη ισχύουν τα ανάλογα. (Χίου Α.)

ΒΙΤΑΜΙΝΗ Ε

ΓΕΝΙΚΑ

Με τον όρο **βιταμίνη Ε** αναφερόμαστε σε οκτώ ενώσεις της οικογένειας των τοκοφερολών (κορεσμένες πλευρικές αλυσίδες) και των τοκοτριενολών (ακόρεστες πλευρικές αλυσίδες), ουσιών που συντίθενται από τα φυτά.

Κάθε κατηγορία αποτελείται από τέσσερα βιταμερή, τα οποία διαφέρουν στον αριθμό και τη θέση των μεθυλικών ομάδων στο χρωμανολικό δακτύλιο τους και ονομάζονται ανάλογα με τα προηγούμενα χαρακτηριστικά τους. Έτσι έχουμε α-, β-, γ- και δ- τοκοφερόλη και αντίστοιχα α-, β-, γ- και δ- τοκοτριενόλη.



Σχήμα : Δομή των φυσικών μορφών τοκοφερολών και τοκοτριενολών. (Diplock AT. In: Diplock AT, ed. Fat soluble vitamins. Lancaster, PA: Technomic, 1984:156)

Οι διάφορες μορφές των ουσιών αυτών ποικίλουν ως προς τη βιολογική τους δραστηριότητα. Η πιο δραστική από τις διάφορες μορφές της βιταμίνης E, είναι η α-τοκοφερόλη. Το μεγαλύτερο ποσοστό της βιταμίνης E στα τρόφιμα υπάρχει ως α-τοκοφερόλη.

Η αντιοξειδωτική τους ικανότητα είναι αντίστροφη προς τη βιταμινική ικανότητά τους, δηλαδή η τοκοφερόλη δ είναι ισχυρότερο αντιοξειδωτικό από την α-τοκοφερόλη.

Είναι απαραίτητη για τον άνθρωπο. Το RDA ενηλίκων είναι 15mg/ημέρα α-τοκοφερόλης ή ισοδύναμη ποσότητα άλλων τοκοφερολών. Η έλλειψη στον άνθρωπο είναι ιδιαίτερα σπάνια. Σε έλλειψη βιταμίνης E ιδιαίτερα ευάλωτα είναι τα πρόωρα νεογνά, τα βρέφη με χαμηλό σωματικό βάρος κατά τη γέννηση, άτομα με αθητα-λιποπρωτεϊναιμία και τα άτομα με σύνδρομο δυσαπορρόφησης. Τα συμπτώματα περιλαμβάνουν αιμόλυση, καταστροφή νευρώνων, μυϊκές κράμπες και αδυναμία, εκφυλισμό του αμφιβληστροειδή, συσσώρευση της χρωστικής ceroid, εκφυλιστικά νευρολογικά προβλήματα, εγκεφαλική αταξία, απώλεια της αίσθησης της δόνησης και έλλειψη συντονισμού των άκρων. Επίσης θεωρείται μια από τις λιγότερο τοξικές βιταμίνες. Ωστόσο υπερβάλλουσα πρόσληψή της (>800 mg/ημέρα), έχει σαν αποτέλεσμα την παρακώλυση του φυσιολογικού μεταβολισμού της βιταμίνης K. Άλλα συμπτώματα είναι η μυϊκή αδυναμία, κόπωση, διπλωπία και κυρίως συμπτώματα γαστρεντερικών προβλημάτων, τα οποία περιλαμβάνουν ναυτία, διάρροια και μετεωρισμό.

ΠΗΓΕΣ ΒΙΤΑΜΙΝΗΣ Ε

Η βιταμίνη Ε βρίσκεται τόσο σε φυτικά, όσο και σε ζωικά τρόφιμα. Τα φυτικά έλαια θεωρούνται ως οι πλουσιότερες πηγές βιταμίνης Ε. Τα φυτικά έλαια που χρησιμοποιούνται στη διατροφή μας (στο μαγείρεμα, στις σαλάτες, στη μαγιονέζα και στις μαργαρίνες), μαζί με τα φρούτα και τα λαχανικά παρέχουν την πλειονότητα της βιταμίνης Ε στη διαίτα.

Τα επίπεδα βιταμίνης Ε παρουσιάζουν σημαντική συσχέτιση με τα επίπεδα πολυακόρεστων λιπών στη διατροφή. Οι τοκοφερόλες βρίσκονται κυρίως στα πράσινα φυλλώδη λαχανικά. Τα φύλλα και άλλα πράσινα τμήματα του φυτού περιέχουν κυρίως α-τοκοφερόλη και μικρές ποσότητες γ-τοκοφερόλης, ενώ οι β-, γ-, και δ-τοκοφερόλες βρίσκονται κυρίως στα τμήματα των φυτών που δεν περιέχουν χλωροπλάστες.

Οι τοκοτριενόλες, σε αντίθεση με τις τοκοφερόλες, βρίσκονται στα όσπρια και στους σπόρους των δημητριακών, όπως το σιτάρι, το κριθάρι, το ρύζι και η βρώμη. Το πίτουρο και το φύτρο των δημητριακών είναι ιδιαίτερα πλούσια σε τοκοτριενόλες. Κατά συνέπεια το πίτουρο και το φύτρο του σιταριού αντιπροσωπεύουν την κύρια πηγή τοκοτριενολών.

Στα τρόφιμα ζωικής προέλευσης, η βιταμίνη Ε, κυρίως ως α-τοκοφερόλη, βρίσκεται συγκεντρωμένη στο λιπώδη ιστό των ζώων. Τα ζωικά προϊόντα, όμως, σε σύγκριση με τα φυτικά, αντιπροσωπεύουν μια κατώτερη πηγή βιταμίνης Ε (π.χ. ιχθυέλαια).

Τα φυτικά έλαια και λίπη, το φύτρο των δημητριακών, το αβοκάντο, οι γαρίδες, οι ξηροί καρποί και η γλυκοπατάτα είναι πλούσιες πηγές της βιταμίνης Ε. Αντίθετα τα ιχθυέλαια έχουν πολύ λίγη τοκοφερόλη.

Τα άτομα που μειώνουν την πρόσληψη λίπους, περιορίζουν επίσης και την πρόσληψη βιταμίνης Ε.

Η επεξεργασία και η αποθήκευση των τροφίμων μπορεί να επηρεάσει την περιεκτικότητά τους σε βιταμίνη Ε. Κατά την επεξεργασία των λιπών και ελαίων για τη μετατροπή τους σε εδώδιμα προϊόντα ένα σημαντικό μέρος της βιταμίνης χάνεται. Απώλειες της βιταμίνης παρατηρούνται και με την οξείδωση. Κατά το τηγάνισμα τα έλαια και τα λίπη οξειδώνονται και χάνουν και με αυτό τον τρόπο μέρος της βιταμίνης που περιέχουν. Τα προϊόντα αποσύνθεσης της οξειδωμένης τοκοφερόλης είναι κυρίως πολυμερή, υδροξυ-ενώσεις και κινόνες.

ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΒΙΤΑΜΙΝΗΣ Ε

Η κύρια λειτουργία της βιταμίνης Ε είναι η διατήρηση της ακεραιότητας των μεμβρανών στα σωματικά κύτταρα. Η βιταμίνη Ε μπορεί να παρέχει φυσική σταθερότητα στις μεμβράνες.

Η βιταμίνη Ε αποτελεί το βασικό λιποδιαλυτό μέσο αντιοξειδωτικής άμυνας του οργανισμού. Διαδραματίζει το ρόλο του φυσικού αντιοξειδωτικού γιατί οξειδώνεται εύκολα και εμποδίζει την αυτόματη οξείδωση ευάλωτων λιπιδίων (κυρίως των πολυακόρεστων) και τον σχηματισμό υπεροξειδίων στα λιπίδια των κυτταρικών μεμβρανών. Με αυτόν τον τρόπο προστατεύει τη δομή των κυτταρικών μεμβρανών, παρεμποδίζοντας το σχηματισμό ελευθέρων ριζών. Οι ελεύθερες ρίζες είναι προϊόντα του μεταβολισμού και έχουν ισχυρή οξειδωτική δράση.

Επίσης η βιταμίνη Ε προστατεύει την LDL χοληστερόλη από την οξείδωση καθώς και το DNA του πυρήνα του κυττάρου.

Εκτεταμένες επιδημιολογικές μελέτες έχουν αποδείξει ότι οι υψηλές προσλήψεις βιταμίνης Ε σχετίζονται με χαμηλό κίνδυνο καρδιαγγειακών νοσημάτων, τόσο σε άνδρες, όσο και σε γυναίκες.

Η βιταμίνη Ε έχει προταθεί και για τη θεραπεία ή την πρόληψη άλλων ασθενειών, όπως ο καταρράκτης.

Η βιταμίνη Ε μπορεί επίσης να είναι χρήσιμη στη θεραπεία της τοξικότητας από σίδηρο, η οποία τυπικά οδηγεί στην υπεροξείδωση των λιποειδών, μέσω της παραγωγής ελευθέρων ριζών, και επομένως εκτεταμένων αλλοιώσεων σε διάφορα όργανα, ιδιαίτερα στο ήπαρ.

Ακόμα η βιταμίνη Ε μπορεί να προστατεύσει από την κυτταρική βλάβη που επάγεται από το σίδηρο.

Επίσης τα άτομα με σακχαρώδη διαβήτη μπορεί να επωφεληθούν από τη χορήγηση συμπληρωμάτων βιταμίνης Ε, η οποία φαίνεται να βελτιώνει τη δράση της ινσουλίνης. Χορήγηση συμπληρώματος βιταμίνης Ε σε άτομα με μη ινσουλινοεξαρτώμενο σακχαρώδη διαβήτη οδήγησε σε βελτίωση της μεταβολικής ρύθμισης και αύξησε το λόγο ανηγμένης προς οξειδωμένης γλουταθειόνης, άρα αυξημένη διαθεσιμότητα ανηγμένης γλουταθειόνης. Η βιταμίνη Ε πιστεύεται ότι ίσως βελτιώσει τη δομή της πλασματικής μεμβράνης και τις δράσεις που απαιτούνται για τη μεταφορά της γλυκόζης ή/και το μεταβολισμό της.

Σημαντικό ρόλο η βιταμίνη Ε παίζει και στην απενεργοποίηση του μονήρους οξυγόνου. Το μονήρες μοριακό οξυγόνο, που παράγεται κυρίως από την υπεροξείδωση των λιποειδών των μεμβρανών, από τη μεταφορά ενέργειας από το φως ή και την αναπνευστική έκρηξη που συμβαίνει στα ουδετερόφιλα είναι ένα άλλο πολύ ενεργό και καταστροφικό μόριο που μπορεί να σχηματιστεί στο σώμα. Το μονήρες μοριακό οξυγόνο αντιδρά εύκολα με οργανικά μόρια όπως

οι πρωτεΐνες, τα λιποειδή και το DNA και κατ' αυτόν τον τρόπο, μπορεί να καταστρέψει κυτταρικά συστατικά, εκτός και αν αυτό απομακρυνθεί έγκαιρα. Η α-τοκοφερόλη έχει βρεθεί ότι είναι το ίδιο ή περισσότερο αποτελεσματική στη φυσική απενεργοποίηση του μονήρους μοριακού οξυγόνου από ότι η β-τοκοφερόλη, ακολουθούμενη κατά φθίνουσα σειρά από τη γ-τοκοφερόλη, και μετά από τη δ-τοκοφερόλη. Η φυσική απενεργοποίηση πραγματοποιείται όταν το διεγερμένο μονήρες οξυγόνο απενεργοποιείται χωρίς την παρουσία φωτός και γενικά εμπλέκει την ενεργειακή μεταφορά ηλεκτρονίων. Η ικανότητα της βιταμίνης E να απενεργοποιεί με φυσικό τρόπο το μονήρες οξυγόνο οφείλεται στις ελεύθερες υδροξυλικές ομάδες στη θέση 6 του χρωμανολικού δακτυλίου. Η χημική απενεργοποίηση του μονήρους οξυγόνου οδηγεί στην παραγωγή μιας ποικιλίας οξειδωτικών προϊόντων και φαίνεται να είναι υψηλότερη για την α-τοκοφερόλη.

ΒΙΤΑΜΙΝΗ Ε ΚΑΙ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ

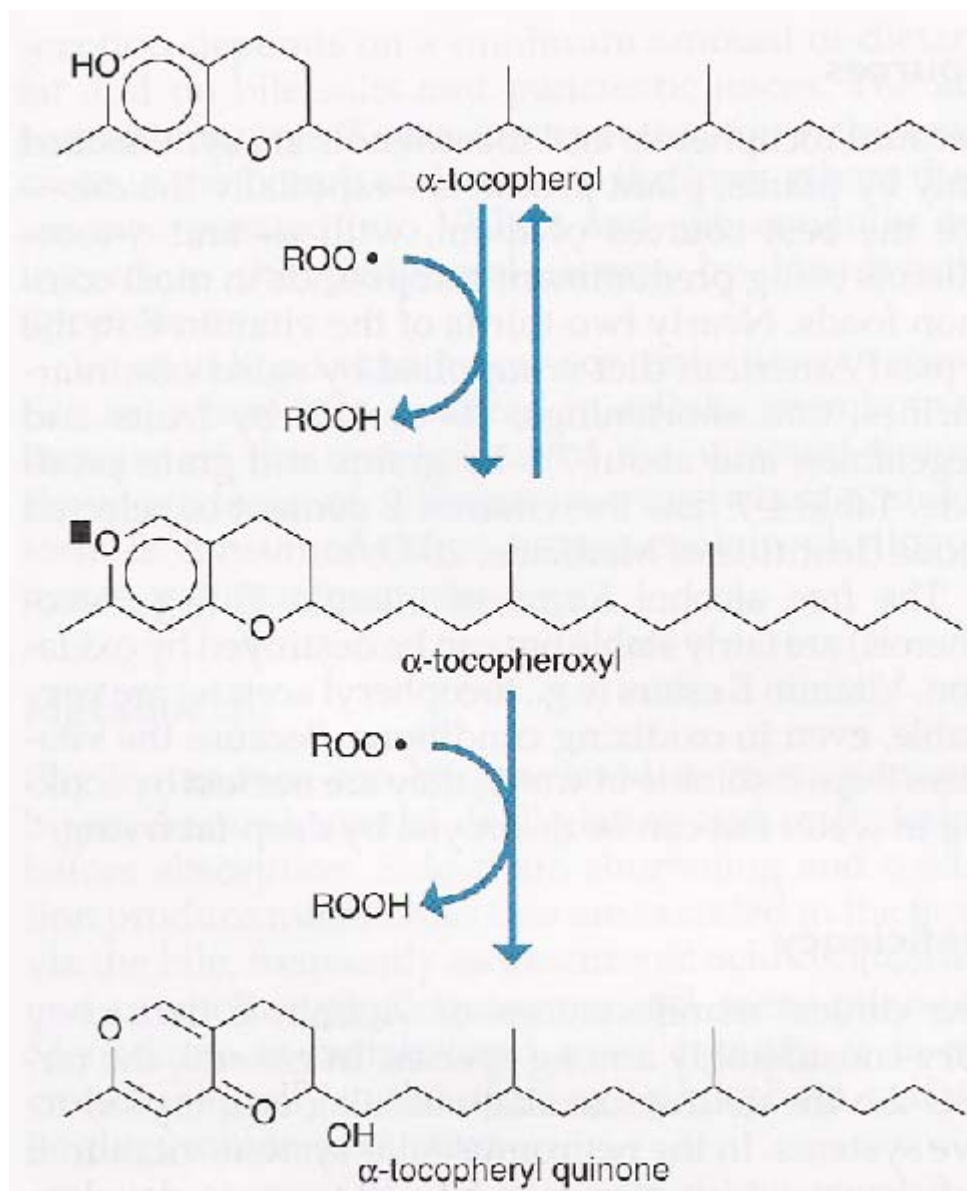
Ο κύριος ρόλος των τοκοφερολών στα τρόφιμα είναι η προστασία των οξέων των τριγλυκεριδίων από την οξειδωση. Αυτό γίνεται γιατί όταν κάποιο οξειδωτικό μέσο (π.χ. φως, θέρμανση και άλλα) προσβάλλει ένα έλαιο τότε οξειδώνεται πρώτα κατά προτίμηση η πλευρική αλυσίδα ατόμων άνθρακα των τοκοφερολών.

Η βιταμίνη Ε στο ανθρώπινο σώμα αντιδρά αποτελεσματικά και εξουδετερώνει τις ρίζες με κεντρικό άτομο τον άνθρακα. Οι ρίζες αυτές μπορούν να παραχθούν στο σώμα από αντιδράσεις μεταξύ οργανικών μορίων και άλλων ριζών, ειδικότερα ριζών υδροξυλίου. Εάν το οργανικό μόριο είναι ένα πολυακόρεστο λιπαρό οξύ που βρίσκεται στο φωσφολιποειδικό τμήμα της κυτταρικής μεμβράνης, τότε παρατηρείται βλάβη της μεμβράνης. Η οξειδωση των λιποειδών της μεμβράνης φαίνεται να αντιπροσωπεύει το κύριο φαινόμενο κατά την οξειδωτική κυτταρική βλάβη. Η πρόληψη της καταστροφής από τις ρίζες του οξυγόνου εξαρτάται από ένα πολύπλοκο προστατευτικό σύστημα, του οποίου μέρος είναι και η βιταμίνη Ε.

Η βιταμίνη Ε που εντοπίζεται μέσα ή κοντά στις κυτταρικές μεμβράνες μπορεί να αντιδράσει με τις μη λιποειδικές ρίζες υπεροξειδίου, πριν αυτές αλληλεπιδράσουν με τις κυτταρικές μεμβράνες. Η βιταμίνη Ε μπορεί επίσης να διακόψει την αλυσίδα των επιθέσεων των ριζών, αντιδρώντας με τις λιπουπεροξειδικές ρίζες και προλαμβάνοντας περαιτέρω αφαίρεση ατόμων υδρογόνου από τα λιπαρά οξέα ή άλλα οργανικά μόρια. Έτσι, η βιταμίνη Ε τερματίζει τις αλυσιδωτές αντιδράσεις μετάδοσης. Παρ' όλα αυτά, η βιταμίνη Ε είναι λιγότερο αποτελεσματική στον τερματισμό της υπεροξειδωσης που παράγει ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου, ή τις ρίζες αλκοξειδίου.

Η βιταμίνη Ε μπορεί να παρέχει ένα άτομο υδρογόνου για την αναγωγή των μη λιποειδικών ριζών υπεροξειδίου ή αντιδρά με τις λιπο-υπεροξειδικές ρίζες. Η διαδικασία αυτή αναφέρεται και ως <<εκκαθάριση ελευθέρων ριζών >>. Ο τερματισμός των αντιδράσεων αυτών επιτυγχάνεται όταν δύο ελεύθερες ρίζες συνδυάζονται για να σχηματίσουν ένα μόριο, το οποίο δεν είναι ελεύθερη ρίζα και δεν μπορεί να συνεχίσει την αντίδραση. Η οξειδωμένη βιταμίνη Ε θα πρέπει να αναγεννηθεί, κάτι που επιτυγχάνεται με την παρουσία της βιταμίνης C, της ανηγμένης γλουταθειόνης και NADPH.

Η αντιοξειδωτική τους ικανότητα είναι αντίστροφη προς τη βιταμινική τους, δηλαδή η τοκοφερόλη δ είναι ισχυρότερο αντιοξειδωτικό από την α-τοκοφερόλη.



Σχήμα : Μηχανισμός εκκαθάρισης ελευθέρων ριζών με κεντρικό άτομο το οξυγόνο από την βιταμίνη E (Combs GF: The vitamins: fundamental aspects in nutrition and health, ed 2, Orlando, 1998, Academic Press)

ΜΗ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΕΣ ΤΗΣ ΒΙΤΑΜΙΝΗΣ Ε

Εκτός από τις αντιοξειδωτικές δράσεις της βιταμίνης Ε, έχουν αποδειχθεί και κάποιες μη αντιοξειδωτικές λειτουργίες για τις τοκοτριενόλες. Οι τοκοτριενόλες φαίνεται να επηρεάζουν το μεταβολισμό της χοληστερόλης. Από παρατηρήσεις που έχουν γίνει σε ζώα και σε ανθρώπους έχει αποδειχθεί ότι οι τοκοτριενόλες μειώνουν τη συγκέντρωση της χοληστερόλης του πλάσματος. Οι τοκοτριενόλες μπορούν επίσης να καταστέλλουν την ανάπτυξη των όγκων και τον κυτταρικό πολλαπλασιασμό, αν και δίαιτες πλούσιες σε βιταμίνη Ε δεν σχετίζονται με χαμηλό κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου. Η α-τοκοφερόλη μπορεί να αναστείλει την πρωτεϊνική κινάση C, η οποία είναι σημαντική ως μοριακό σήμα για την κυτταρική ανάπτυξη και διαφοροποίηση.

Η παρουσία των τοκοφερολών στα τρόφιμα είναι ευεργετική γιατί ως αντιοξειδωτικά προστατεύουν πολύτιμα συστατικά, όπως τα πολυακόρεστα οξέα, τα καροτένια και το ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΦΥΛΛΑ ΕΛΙΑΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ

Το ελαιόδεντρο (*Olea Europaea*, *Oleaceae*) είναι ένα από τα σημαντικότερα καρποφόρα δέντρα στις Μεσογειακές χώρες. Πολλά στοιχεία για τις πολυφαινόλες των καρπών της ελιάς και του ελαιόλαδου έχουν παρουσιαστεί, αλλά λίγες μελέτες έχουν δημοσιευτεί για τις πολυφαινόλες των φύλλων του ελαιόδεντρου.

Λίγες έρευνες έχουν εστιάσει στην απομόνωση, την ταυτοποίηση και την ενδεχόμενη αντιοξειδωτική δράση ορισμένων ενώσεων που έχουν βρεθεί στα φύλλα του ελαιόδεντρου.

Ωστόσο, στην σύγχρονη ιατρική και στην φυτοθεραπεία χρησιμοποιούν τα φύλλα της ελιάς για να θεραπεύσουν και να προλαμβάνουν την υπέρταση.

Ιστορικά, τα φύλλα ελιάς έχουν χρησιμοποιηθεί ως παραδοσιακή θεραπεία για επίμονους πυρετούς και άλλες ασθένειες, όπως η ελονοσία.

Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι τα εκχυλίσματα από τα φύλλα της ελιάς έχουν την ικανότητα να μειώνουν την πίεση του αίματος στα ζώα και να αυξάνουν τη ροή του αίματος στις στεφανιαίες αρτηρίες, να απαλλάσσουν από την αρρυθμία και να αποτρέπουν τους μυϊκούς σπασμούς του εντέρου.

Η πικρή ένωση ολευροπαΐνη, το σημαντικότερο συστατικό της οικογένειας των secoiridoid στα ελαιόδεντρα, έχειδειχθεί ότι είναι ένα ισχυρό αντιοξειδωτικό προικισμένο με αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες.

Η ολευροπαΐνη είναι γνωστή για την αντιοξειδωτική της δράση και η υδρόλυσή της οδηγεί σε αντιμικροβιακές ενώσεις. Η υδροξυτυροσώλη είναι το κυριότερο προϊόν της υποβάθμισης της ολευροπαΐνης. Είναι προικισμένη με αρκετές βιολογικές δραστηριότητες όπως αντιοξειδωτικές ιδιότητες και δεν είναι διαθέσιμη στο εμπόριο. Τα φύλλα ελιάς μπορεί να είναι χρήσιμες πηγές για εξαγωγή ολευροπαΐνης.

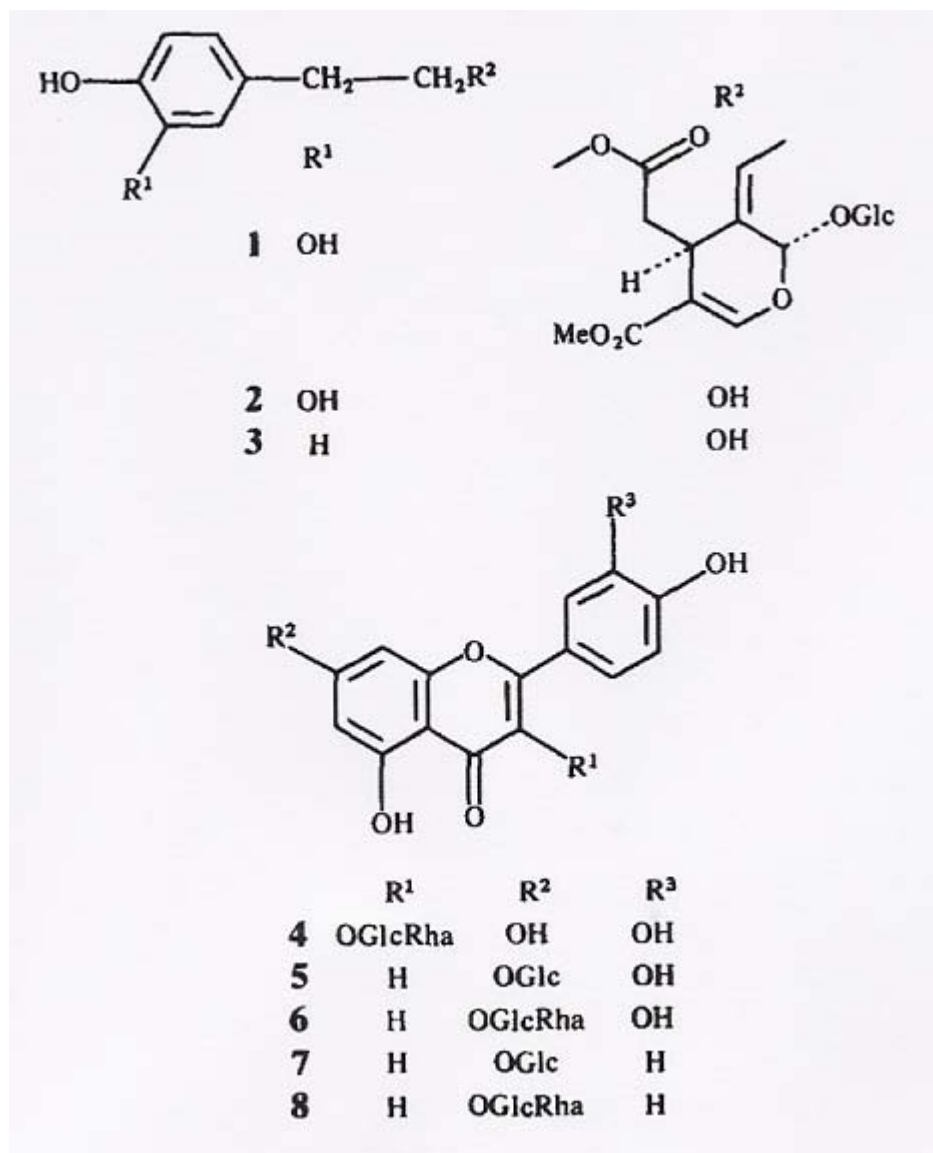
Ποιες αντιοξειδωτικές ουσίες περιέχουν τελικά τα φύλλα της ελιάς;

Τα φύλλα της *Olea Europaea* χαρακτηρίζονται από υψηλή συγκέντρωση **(1) ολευροπαΐνης**, έναν γλυκοζιτικό εστέρα του ελενολικού οξέος και **(2) υδροξυτυροσώλη** (3,4 διυδροξυφαινυλαιθανόλη).

Αρκετοί άλλοι 3,4 διυδροξυφαινυλαιθελικοί εστέρες υπάρχουν ακόμα σε μικρά ποσά :

Διμεθυλολευροπαΐνη, non-glycosidic secoiridoids, oleuroside και verbascoside, ένας εστέρας του καφεϊκού οξέος. Επίσης έχουν ταυτοποιηθεί ligstroside, ένας γλυκοζιτικός εστέρας του ελενολικού οξέος και **(3) τυροσώλη**.

Εκτός από τις παραπάνω ενώσεις, γλυκοζιωμένα φλαβονοειδή συχνά ανιχνεύονται στα φύλλα ελιάς της *Olea Europaea*. Κυρίως **(4) ρουτίνη**, γλυκοζίτες της λουτεολίνης (**λουτεολίνη 7-glucoside (5)**), **λουτεολίνη 7-rutinoside (6)**, λουτεολίνη 4'- glucoside), και γλυκοζίτες της απιγενίνης (**απιγενίνη 7-glucoside (7)**), **(8) απιγενίνη 7-rutinoside**).



Σχήμα : Δομές φαινολικών ενώσεων στα φύλλα της *Olea Europaea*.

Οι έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί για την απομόνωση και την ταυτοποίηση των αντιοξειδωτικών ενώσεων στα φύλλα του ελαιόδεντρου της *Olea Europaea* έχουν γίνει σε διάφορες ποικιλίες και καλλιέργειες της ελιάς. Όπως ξέρουμε οι πολυφαινόλες παρουσιάζουν διακυμάνσεις στα επίπεδά τους ακόμα και όταν μελετάμε καλλιέργειες του ίδιου είδους.

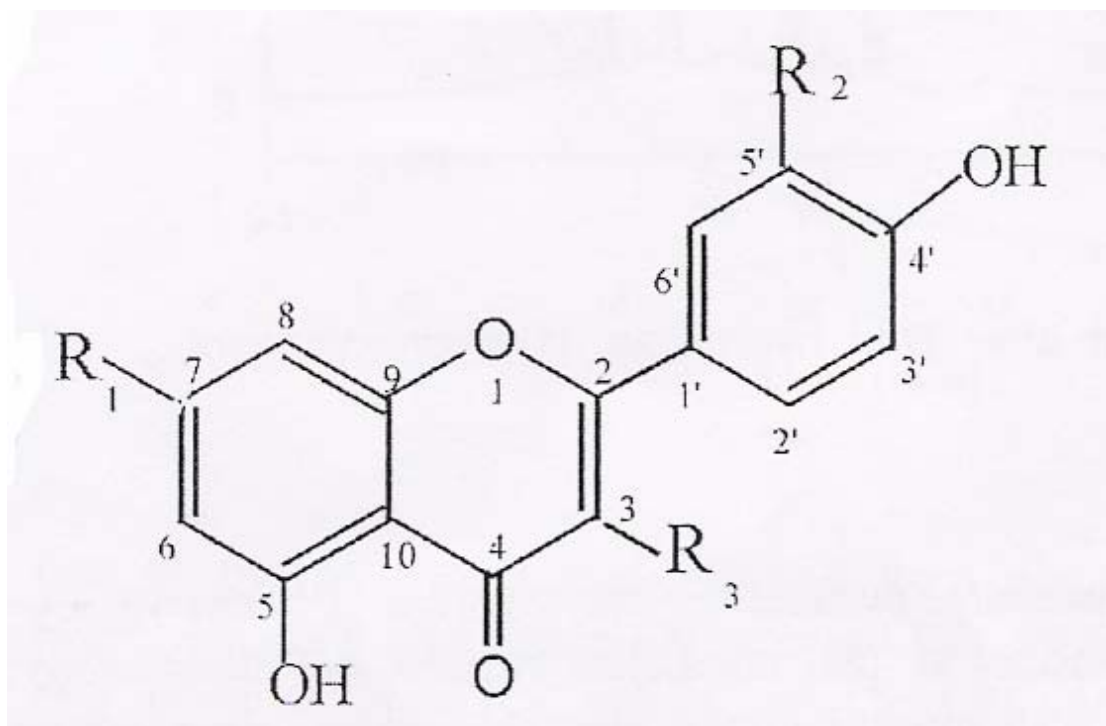
Οι **Mohamed Bouaziz** και **Sami Sayadi** στην έρευνά τους χρησιμοποίησαν φύλλα ελιάς από την ποικιλία *Chemlali* της *Olea europaea*, που συνήθως καλλιεργείται στην Τυνησία. Μαζεύτηκαν 9 δείγματα από φρέσκα πράσινα φύλλα από την αρχή του σχηματισμού του καρπού του ελαιόδεντρου (Ιούλιος 2003) μέχρι το Μάρτιο του 2004. Χρησιμοποίησαν διάφορα μίγματα διαλυτών για την εκχύλιση και την ταυτοποίηση της ολευροπαΐνης.

Τελικά το υψηλότερο ποσοστό **ολευροπαΐνης** αποκτήθηκε χρησιμοποιώντας μεθανόλη/ νερό σε αναλογία 8:2 v/v ως εκχυλιστικό μίγμα. Η συγκέντρωση της ολευροπαΐνης στα φύλλα υπολογίστηκε για κάθε συγκομιδή. Τα αποτελέσματα έδειξαν χαμηλές αποκλίσεις της συγκέντρωσης της ολευροπαΐνης καθ' όλη τη διάρκεια της συγκομιδής. Κυμαινόταν από 12,4 μέχρι 14,2% και ήταν σε περίσσεια σε σύγκριση με τις άλλες φαινολικές ενώσεις. Δηλαδή η ολευροπαΐνη ήταν πάντα το κυρίαρχο συστατικό των φύλλων της ελιάς σε αντίθεση με τις μονομερείς φαινόλες οι οποίες αποτελούσαν τα δευτερεύοντα συστατικά. Η συγκέντρωση της υδροξυτυροσόλης υπολογίστηκε είτε ζυγίζοντας την καθαρή υδροξυτυροσόλη που ανακτήθηκε ή με τη μέθοδο HPLC. Η υδροξυτυροσόλη ανακτήθηκε με υδρόλυση από την ολευροπαΐνη και από άλλα συστατικά του εκχυλίσματος που περιέχουν υδροξυτυροσόλη μετά από επεξεργασία με οξύ.

Οι φαινολικές ενώσεις που επίσης ταυτοποιήθηκαν στα φύλλα ελιάς της ποικιλίας *Chemlali* ήταν οι φλαβόνες:

1. λουτεολίνη 7- o- glucoside
 2. λουτεολίνη 7- o- rutinoside
 3. απιγενίνη 7- o- glucoside
 4. λουτεολίνη
 5. απιγενίνη
- και μία φλαβονόλη η 6. ρουτίνη

Τα κυρίαρχα φλαβονοειδή στα φύλλα ελιάς της ποικιλίας *Chemlali* ήταν γλυκοζίτες φλαβονοειδών. *(flavonoid glycosides) *



Σχήμα : Δομές των φλαβονοειδών που ταυτοποιήθηκαν στα φύλλα ελιάς της ποικιλίας **Chemlali**. (1) Λουτεολίνη 7-O-glucoside, $R_1 = \text{O-γλυκόζη}$, $R_2 = \text{OH}$, $R_3 = \text{H}$. (2) Λουτεολίνη 7-O-rutinoside, $R_1 = \text{O-rutinoside}$, $R_2 = \text{OH}$, $R_3 = \text{H}$. (3) Ρουτίνη, $R_1 = \text{OH}$, $R_2 = \text{OH}$, $R_3 = \text{O-rutinoside}$. (4) Απιγενίνη 7-O-glucoside, $R_1 = \text{O-γλυκόζη}$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{H}$. (5) Λουτεολίνη, $R_1 = \text{OH}$, $R_2 = \text{OH}$, $R_3 = \text{H}$. (6) Απιγενίνη, $R_1 = \text{OH}$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{H}$.

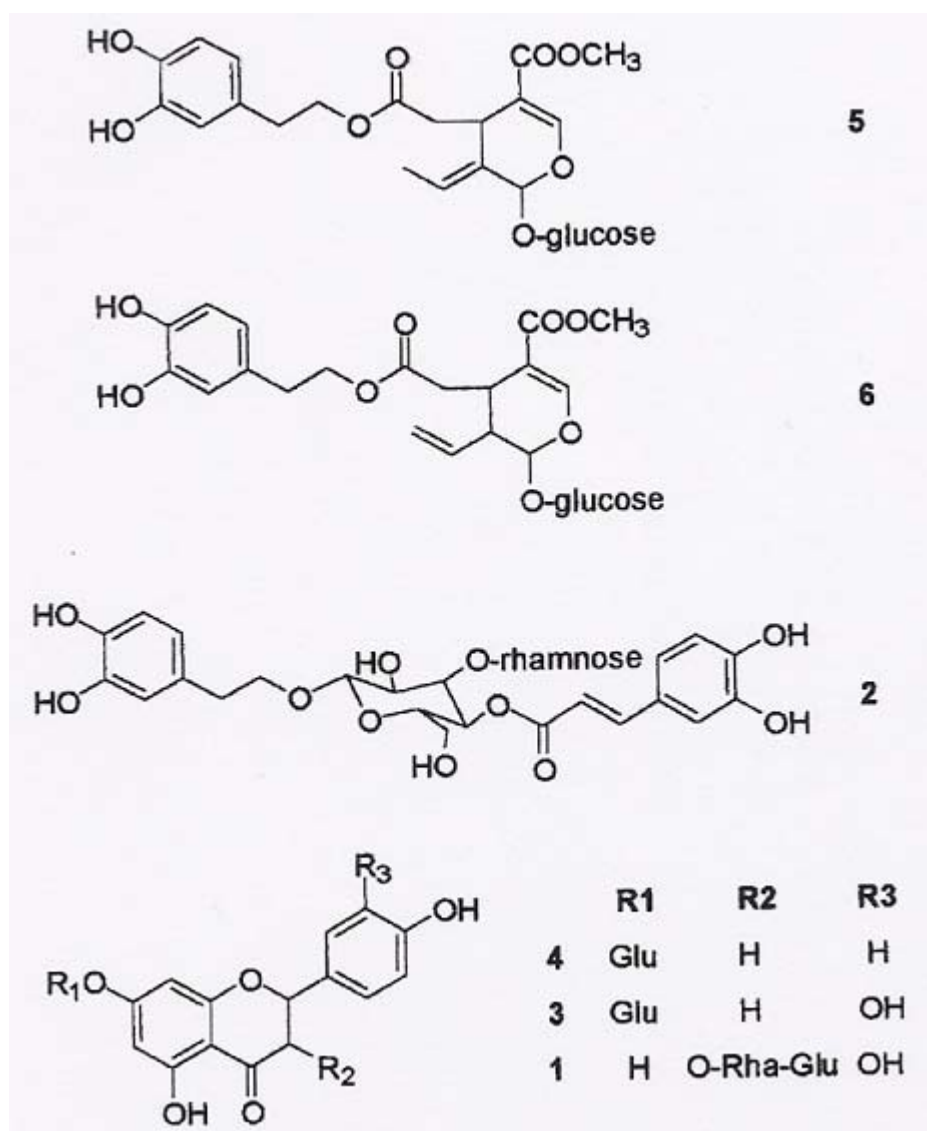
Οι **Raffaella Briante** και συνεργάτες χρησιμοποίησαν για την έρευνά τους φύλλα από την ποικιλία Moraiolo της περιοχής Umbria της Ιταλίας. Τα δείγματα εκχυλίστηκαν με διαλύτη αιθανόλη/ νερό σε αναλογία 1: 1 v/ v. Η ανάλυση του εκχυλίσματος με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας έδειξε την παρουσία **τυροσόλης, υδροξυτυροσόλης, συριγγικού οξέος, ολευροπαΐνης και ολευροπαΐνης aglycon**. Επίσης παρατηρήθηκε η ύπαρξη σε ίχνη **γαλλικού οξέος** και **φερουλικού οξέος**.

Οι **Savournin** και συνεργάτες εξέτασαν το φαινολικό περιεχόμενο των φύλλων ελιάς 14 ποικιλιών της *Olea europaea*. Η έρευνα έγινε σε 11 γαλλικές ποικιλίες (Aglandau, Cailletier, Cayet Rouge, Cayon, Grossanne, Lucques, Picholine, Picholine Noire, Tanche, Verdale de l' Hérault, Verdale- Picholine hybrid) και 3 ποικιλίες που συνήθως καλλιεργούνται στην Τυνησία (Bid el Haman, Chemlali και Meski). Τα φύλλα ελιάς μαζεύτηκαν από τις 7 μέχρι τις 11 Φεβρουαρίου 1998 στο Εθνικό Βοτανικό Θερμοκήπιο της Γαλλίας.

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των φαινολικών ενώσεων με τη μέθοδο HPLC ήταν εκχυλίσματα από τα φύλλα σε 60% υδατική μεθανόλη. Τα χρωματογραφικά προφίλ των διαφόρων ποικιλιών που μελετήθηκαν δεν έδειξαν καμία διαφορά στην ποιοτική τους σύνθεση.

Οι σημαντικότερες ενώσεις που εκχυλίζονται από τα φύλλα της ελιάς είναι secoiridoids, φλαβονοειδή και verbascoside.

Οι κύριες ενώσεις που ανιχνεύτηκαν με την υγρή χρωματογραφία (HPLC) ήταν η **ρουτίνη**, **verbascoside**, **λουτεολίνη 7-glucoside**, **απιγενίνη 7-glucoside**, **ολευροπαΐνη και oleuroside**. Η διμεθυλολευροπαΐνη δεν ανιχνεύτηκε στα εκχυλίσματα των φύλλων σε καμία από τις 14 ποικιλίες ελαιόδεντρου που μελετήθηκαν. Η συγκέντρωση της ολευροπαΐνης υπολογίστηκε για κάθε ποικιλία και υπήρχαν σημαντικές διακυμάνσεις.



Σχήμα : Δομές των φαινολικών ενώσεων των φύλλων ελιάς της *Olea europaea*: 1.ρουτίνη, 2.verbascoside, 3.λουμεολίνη 7-glucoside, 4.απιγενίνη 7-glucoside, 5.ολευροπαΐνη, 6.oleurosides.

Οι **Benavente-Garcia** και συνεργάτες μελέτησαν 5 ποικιλίες ελιάς της *Olea europaea* ως προς το φαινολικό περιεχόμενο των φύλλων τους. Οι ποικιλίες προέρχονταν από τις περιοχές της Ανδαλουσίας και της Μούρθιας στη νότια Ισπανία και ήταν οι εξής: Villalonga, Alfafarenca, Picual, Cornicabra και Blanqueta.

5 κατηγορίες φαινολικών ενώσεων βρίσκονται κυρίως στα φύλλα.

- Oleuropeosides (ολευροπαΐνη και verbascoside)
- Φλαβόνες (λουτεολίνη 7-glucoside, απιγενίνη 7-glucoside, διοσμιτίνη 7-glucoside, λουτεολίνη, διοσμιτίνη)
- Φλαβονόλες (ρουτίνη)
- Φλαβανόλες (κατεχίνη)
- Substituted φαινόλες (τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη, βανιλίνη, βανιλλικό οξύ, καφεϊκό οξύ)

Η πιο άφθονη ένωση στα φύλλα ελιάς είναι η ολευροπαΐνη, ακολουθεί η υδροξυτυροσόλη, οι φλαβόνες 7-γλυκοζίτες της λουτεολίνης και της απιγενίνης και verbascoside. Verbascoside είναι ένας συζευγμένος γλυκοζίτης υδροξυτυροσόλης και καφεϊκού οξέος.

Phenolic compound	Chemical formula
Oleuropein	
Hydroxytyrosol	
Verbascoside	
Apigenin-7-glucoside	
Luteolin-7-glucoside	

Σχήμα : Χημικές δομές των πιο άφθονων φαινολικών ενώσεων στα φύλλα ελιάς *Olea europaea*.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΓΕΝΙΚΑ

Μια από τις κυριότερες αιτίες υποβάθμισης της ποιότητας του φαγητού είναι η οξείδωση των ακόρεστων λιπιδίων που αρχίζει με τις ελεύθερες ρίζες. Όταν τα λιπίδια εκτίθενται σε περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως αέρας, φως και θερμοκρασία, οι αντιδράσεις της οξείδωσης αρχίζουν να παράγουν ανεπιθύμητες γεύσεις, ταγγίλα, οσμές, αποχρωματισμό και άλλες μορφές καταστροφής του τροφίμου. Τα πρωταρχικά προϊόντα της αυτοοξείδωσης είναι υδροπεροξειδία, τα οποία δεν έχουν ούτε γεύση ούτε άρωμα, αλλά τα προϊόντα υποβάθμισής τους (π.χ. αλδεΐδες, κετόνες) είναι ισχυροί τροποποιητές της γεύσης και του αρώματος.

Για να καθυστερήσουμε ή να προλάβουμε την οξειδωτική υποβάθμιση προστίθενται στα φαγητά αντιοξειδωτικά. Τα προστιθέμενα αντιοξειδωτικά διατηρούν την ποιότητα και παρατείνουν την διάρκεια ζωής πολλών τροφικών προϊόντων.

Τα αντιοξειδωτικά μπορούν να είναι είτε συνθετικής είτε φυσικής προέλευσης. Η χρήση των συνθετικών αντιοξειδωτικών είναι περιορισμένη σε αρκετές χώρες, εξαιτίας των ανεπιθύμητων συνεπειών στην ανθρώπινη υγεία (Branen, 1975; Chen, Shi και Ho, 1992; Kahl και Kappus, 1993). Ως αποτέλεσμα αυτού, υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον στην απόκτηση και χρησιμοποίηση των αντιοξειδωτικών από τις φυσικές πηγές γιατί θεωρούνται ασφαλή μιας και προέρχονται από φυτά.

Από τεχνολογικής απόψεως, τα πιο σημαντικά φυσικά αντιοξειδωτικά στις μέρες μας είναι το ασκορβικό και το κιτρικό οξύ καθώς και τα άλατά τους, οι τοκοφερόλες και τα εκχυλίσματα των μπαχαρικών.

Τα φυσικά αντιοξειδωτικά από τα βότανα και τα μπαχαρικά έχουν μελετηθεί εκτεταμένα για την αντιοξειδωτική τους δράση (Che Man και Tan, 1999; Chipault, Mizuno, Hawkins και Lundberg, 1952; Economou, Oreopoulou και Thomopoulos, 1991; Madsen, Sorensen, Skibsted και Bertelsen, 1998).

ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΕΛΑΙΩΝ ΜΕ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ

Αρκετές έρευνες έχουν διεξαχθεί με σκοπό την μελέτη της αντιοξειδωτικής δράσης κάποιου εκχυλίσματος στην σταθεροποίηση των εδωδιμων ελαίων. Σε αυτές τις έρευνες έχει γίνει εμπλουτισμός των ελαίων με διάφορα φυσικά αντιοξειδωτικά, των οποίων η προέλευση ποικίλει.

Οι **Φ. Σάλτα** και συνεργάτες χρησιμοποίησαν στην έρευνά τους φύλλα ελιάς ως πηγή φυσικών πολυφαινολικών αντιοξειδωτικών για τον εμπλουτισμό φυτικών ελαίων που καταναλώνονται ευρέως για σκοπούς catering. Προσδιορίστηκαν οι ολικές πολυφαινόλες και τα είδη πολυφαινολικών ενώσεων στα φύλλα ελιάς καθώς και στα έλαια του εμπορίου και στα εμπλουτισμένα έλαια. Τα εμπλουτισμένα έλαια και τα έλαια του εμπορίου εκτιμήθηκαν για την οξειδωτική τους σταθερότητα και την αντιοξειδωτική ικανότητα με την μέθοδο Rancimat και με την μέθοδο DPPH αντίστοιχα. Στην μελέτη τα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ελαιόλαδο, ηλιέλαιο, φοινικέλαιο, βαμβακέλαιο και ένα φυτικό μίγμα που περιλάμβανε ηλιέλαιο, φοινικέλαιο και βαμβακέλαιο. Τα φύλλα ελιάς μαζεύτηκαν την άνοιξη από την περιοχή της Φθιώτιδας (Ελλάδα) και προέρχονταν από την ποικιλία ελιάς Καλαμών. Για τον εμπλουτισμό των ελαίων χρησιμοποιήθηκε μεθανολικό διάλυμα πολυφαινολικών αντιοξειδωτικών από τα φύλλα ελιάς.

Οι ολικές πολυφαινόλες στο εκχύλισμα των φύλλων ελιάς, στα έλαια του εμπορίου καθώς και στα εμπλουτισμένα έλαια εκτιμήθηκαν με τη μέθοδο Folin- Ciocalteu. Η λήψη των πολυφαινολών από τα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν στην έρευνα μετά από εμπλουτισμό με 195 mg/Kg έδειξε μια σημαντική παρουσία πολυφαινολών: 80% στο ηλιέλαιο, 90% στο βαμβακέλαιο, 81% στο φοινικέλαιο και 90% στο μίγμα φυτικών ελαίων.

Η ταυτοποίηση και η ποσοτικοποίηση της ολευροπαΐνης έγινε με τη μέθοδο HPLC. Δεν ανιχνεύτηκε ολευροπαΐνη σε κανένα από τα εκχυλίσματα των ελαίων πριν τον εμπλουτισμό, ούτε καν στο ελαιόλαδο. Μετά τον εμπλουτισμό ολευροπαΐνη ανιχνεύτηκε σε όλα τα έλαια σε συγκεντρώσεις από 74,9 έως 116 mg/Kg ελαίων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η ανάκτηση ολευροπαΐνης με τον εμπλουτισμό ήταν 63% για το ελαιόλαδο, 41% για το ηλιέλαιο, 60% για το βαμβακέλαιο, 50% για το φοινικέλαιο και 60% για το μίγμα φυτικών ελαίων. Οι άλλες πολυφαινολικές ενώσεις ανιχνεύτηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν με τη μέθοδο GC/ MS από τα εκχυλίσματα των ελαίων.

Η αντιοξειδωτική ικανότητα των ελαίων εκτιμήθηκε με τη μέθοδο DPPH. Η ολική αντιοξειδωτική ικανότητα πριν τον εμπλουτισμό ακολουθούσε τη φθίνουσα σειρά: βαμβακέλαιο> φοινικέλαιο> μίγμα φυτικών ελαίων> ηλιέλαιο> ελαιόλαδο. Μετά τον εμπλουτισμό η σειρά της αντιοξειδωτικής ικανότητας παρέμεινε η ίδια. Παρατηρήθηκε ωστόσο

αύξηση στην αντιοξειδωτική ικανότητα σε όλες τις περιπτώσεις η οποία οφείλεται στις πολυφαινόλες του εκχυλίσματος των φύλλων ελιάς . η αύξηση % της αντιοξειδωτικής ικανότητας ήταν υψηλή για το ελαιόλαδο, για το μίγμα φυτικών ελαίων και το ηλιέλαιο, μέτρια για το φοινικέλαιο και χαμηλή για το βαμβακέλαιο.

Η οξειδωτική σταθερότητα των ελαίων εκτιμήθηκε με τη μέθοδο Rancimat. Σε όλα τα δείγματα ανιχνεύτηκε αύξηση στο χρόνο επαγωγής μετά τον εμπλουτισμό σε ποσοστά που είχαν εύρος από 8 έως 54% πιθανόν εξαιτίας των πολυφαινολών που προστέθηκαν στα έλαια. Η μεγαλύτερη αύξηση του χρόνου επαγωγής παρατηρήθηκε στο ηλιέλαιο και η μικρότερη στο βαμβακέλαιο. Όσο αφορά τον παράγοντα προστασίας η υψηλότερη τιμή παρατηρήθηκε στο ηλιέλαιο. Οι διαφορές στον προστατευτικό παράγοντα όσο αφορά τα έλαια που ελέγχθηκαν μπορεί να οφείλονται στον τύπο και στην ποιότητα του ελαίου. Συνεπώς, το εκχύλισμα φύλλων ελιάς μπορεί να αυξήσει σημαντικά την οξειδωτική σταθερότητα του ελαίου που εξετάστηκε και συγκρινόμενο με άλλα εκχυλίσματα παρέχει υψηλή προστασία.

Ο Warner K. διεξήγαγε στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής μια έρευνα εμπλουτισμού ελαίων με φυσικά αντιοξειδωτικά. Συγκεκριμένα, οι επιδράσεις των τοκοφερολών στην οξειδωτική σταθερότητα των stripped φυτικών ελαίων εξετάστηκαν με την προσθήκη καθαρών τοκοφερολών (άλφα, βήτα, γάμμα και δέλτα), στη φυσική τους αναλογία που περιέχονται στο σογιέλαιο και στο ηλιέλαιο, στα τριγλυκερίδια του σογιέλαιου και του ηλιέλαιου. Το σογιέλαιο και το ηλιέλαιο εξευγενίστηκαν αφαιρώντας όλα τα συστατικά που βρίσκονταν σε μικρές συγκεντρώσεις, αφήνοντας τα τριγλυκερίδια. Καθαρές τοκοφερόλες στην τυπική αναλογία του ηλιέλαιου, δηλαδή υψηλή άλφα, χαμηλή γάμμα και χαμηλή δέλτα, προστέθηκαν σε εξευγενισμένο ηλιέλαιο και σε εξευγενισμένο σογιέλαιο. Καθαρές τοκοφερόλες στην τυπική αναλογία του σογιέλαιου, δηλαδή χαμηλή άλφα, υψηλή γάμμα και υψηλή δέλτα, προστέθηκαν στα εξευγενισμένα έλαια. Τα έλαια εκτέθηκαν σε επιταχυνόμενη αυτοοξείδωση χρησιμοποιώντας αποθήκευση σε φούρνο στους 60° C στο σκοτάδι και επιταχυνόμενη φωτοοξείδωση στους 7500 lx ένταση φωτός στους 30° C. Τα επίπεδα της οξείδωσης στα πεπαλαιωμένα έλαια μετρήθηκαν με το σχηματισμό τόσο των περοξειδίων όσο και των πτητικών ενώσεων, καθώς και με ανάλυση flavon (γεύσης ή οσμής)

Τα αποτελέσματα από την αντικατάσταση του προφίλ των τοκοφερολών από τον ένα τύπο ελαίου στον άλλο ποικίλλουν ανάλογα με το αν οξειδώθηκαν στο σκοτάδι ή στο φως. Για παράδειγμα, κατά τη διάρκεια της αυτοοξείδωσης στο σκοτάδι, το σογιέλαιο με το τυπικό προφίλ τοκοφερολών του σογιέλαιου είχε το χαμηλότερο ποσοστό περοξειδίων και ολικών πτητικών ενώσεων, ενώ το ηλιέλαιο με το τυπικό προφίλ τοκοφερολών του ηλιέλαιου είχε το

υψηλότερο ποσοστό. Στην ανάλυση flavor των ίδιων ελαιών, το ηλιέλαιο με το προφίλ τοκοφερολών του σογιέλαιου ήταν το πιο σταθερό. Το σογιέλαιο με το προφίλ των τοκοφερολών του ηλιέλαιου ήταν το λιγότερο σταθερό στην οξειδωση στο σκοτάδι. Σε αντίθεση με τα δεδομένα από την αυτοοξειδωση στο σκοτάδι, προσθήκη τοκοφερολών στην τυπική αναλογία του ηλιέλαιου βελτίωσε σημαντικά την σταθερότητα στο φως και των δύο τύπων ελαίου σε σύγκριση με την προσθήκη τοκοφερολών του σογιέλαιου στο ηλιέλαιο. Το τυπικό προφίλ τοκοφερολών του σογιέλαιου ήταν σημαντικά πιο αποτελεσματικό στην αναστολή της αυτοοξειδωσης στο σκοτάδι, ωστόσο το τυπικό προφίλ τοκοφερολών του ηλιέλαιου ανέστειλε σημαντικά την οξειδωση στο φως, περισσότερο από το προφίλ τοκοφερολών του σογιέλαιου.

Οι **Donata Bandoniene** και συνεργάτες πραγματοποίησαν μια έρευνα που αφορούσε τον προσδιορισμό και τη σύγκριση των αντιοξειδωτικών ικανοτήτων των acetone oleoresins και των deodorized acetone εκχυλισμάτων των φύλλων της φασκομηλιάς, της θρούμπης και του βόραγον στο έλαιο της ελαιοκράμβης χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους. Η φασκομηλιά, η θρούμπη και το βόραγον μαζεύτηκαν κατά τη διάρκεια της περιόδου της πλήρης άνθισης και από αυτά συλλέξανε τα φύλλα τους. Χρησιμοποιήθηκε φρέσκο, πλήρως ραφινρισμένο, bleached, deodorised έλαιο ελαιοκράμβης χωρίς συνθετικά αντιοξειδωτικά. Τα εκχυλίσματα των βοτάνων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν acetone oleoresins (AcO) και deodorized acetone (DAE) όπου στο δεύτερο τα απαραίτητα έλαια είχαν απομακρυνθεί. Η σταθερότητα του ελαίου της ελαιοκράμβης και συνεπώς η αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων προσδιορίστηκαν εφαρμόζοντας τη μέθοδο Schaal Oven Test και τη μέθοδο ανάκτησης βάρους. Τα δείγματα αποθηκεύτηκαν στους 80° C στο σκοτάδι. Το εκχύλισμα προστέθηκε στο έλαιο και η συγκέντρωση του ήταν 1000 ppm. Για λόγους σύγκρισης χρησιμοποιήθηκαν BHT (200ppm) και oleoresin φασκόμηλου (AcO).επίσης χρησιμοποιήθηκε λευκό δείγμα χωρίς κανένα πρόσθετο. Όσο αφορά τη μέθοδο Schaal Oven Test τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φούρνο αέρα με θερμοστάτη στους 80° C για 85 h ενώ στη μέθοδο ανάκτησης βάρους τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φούρνο αέρα με θερμοστάτη στους 80° C για 150,5 h. Η αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων εκτιμήθηκε επίσης με τη μέθοδο Rancimat στους 120° C. Συμπερασματικά τα φυτικά oleoresins και τα εκχυλίσματα deodorized της φασκομηλιάς, της θρούμπης και του βόραγον σε συγκέντρωση 0,1 % ήταν αποτελεσματικά στη σταθεροποίηση του ελαίου της ελαιοκράμβης κατά την αποθήκευση στους 80° C. Η αποτελεσματικότητα της αντιοξειδωτικής δράσης των βοτάνων ήταν μικρότερης σημασίας όταν το έλαιο αναλύθηκε με τη μέθοδο Rancimat στους 120° C. Οι διαφορές στην αντιοξειδωτική δράση μεταξύ των AcO και DAE που λάβαμε από το ίδιο βότανο ήταν καθοριστικές και στην περίπτωση της θρούμπης το DAE ήταν πιο

αποτελεσματικό αντιοξειδωτικό σε σχέση με το AcO. Φαίνεται ότι για πρακτικές εφαρμογές πιθανή απόσπηση των βοτάνων με αφαίρεση των πτητικών ελαίων μπορεί να ληφθεί υπόψη. Πρώτη φορά γίνεται αναφορά ισχυρής αντιοξειδωτικής δράσης ακετονικών εκχυλισμάτων από φύλλα βόραγον.

Οι **Andreja Rizner Hras** και συνεργάτες πραγματοποίησαν μια έρευνα που συγκρίνει την αποτελεσματικότητα του εκχυλίσματος δεντρολίβανου, α- τοκοφερόλης, ascorbyl palmitate και κιτρικού οξέος στο ηλιέλαιο. Η ικανότητα της α- τοκοφερόλης, του ascorbyl palmitate και του κιτρικού οξέος όσο αφορά τη βελτίωση της αντιοξειδωτικής δράσης του εκχυλίσματος του δεντρολίβανου εξετάστηκε επίσης κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες με τη χρησιμοποίηση μιγμάτων αυτών των αντιοξειδωτικών με το εκχύλισμα δεντρολίβανου. Τα δείγματα αποθηκεύτηκαν στους 60° C για 11 ημέρες. Τα προϊόντα της πρωταρχικής οξείδωσης μετρήθηκαν με τη μέθοδο iodometric peroxide value και τα προϊόντα της δευτερογενούς οξείδωσης μετρήθηκαν με τη μέθοδο P- anisidine value. Το ηλιέλαιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν ελεύθερο α-τοκοφερόλης. Τα δείγματα αποθηκεύτηκαν σε φούρνο στους 60° C για μελέτη επιταχυνόμενης αποθήκευσης για χρονικό διάστημα 11 ημερών. Το δείγμα ελέγχου που χρησιμοποιήθηκε δεν περιείχε πρόσθετα αντιοξειδωτικά. Η οξειδωτική σταθερότητα υπολογιζόταν μετρώντας τις τιμές του peroxide και του P- anisidine κάθε 24 h. Η αποτελεσματικότητα όλων των εξεταζόμενων αντιοξειδωτικών και των μιγμάτων εκφράστηκε ως παράγοντας σταθεροποίησης: $F = IP_{inh} / IP_0$ (όπου IP_{inh} είναι η περίοδος επαγωγής για έναν αναστολέα και IP_0 είναι η περίοδος επαγωγής για ένα σύστημα χωρίς αναστολέα).

Συμπερασματικά, το εκχύλισμα δεντρολίβανου (ROS.CON) καθυστέρησε το σχηματισμό υδροπεροξειδίων σημαντικά. Η προσθήκη του ROS.CON μείωσε την τελική τιμή peroxide μετά από 11 ημέρες. Το ascorbyl palmitate επίσης έδειξε κάποια σταθεροποιητική δράση η οποία όμως δεν ήταν σημαντική. Το κιτρικό οξύ έδειξε μικρή αντιοξειδωτική δράση όσο αφορά την οξειδωτική σταθερότητα του ηλιέλαιου. Η α- τοκοφερόλη έδειξε προοξειδωτική δράση. Μετά από 9 μέρες αποθήκευσης στους 60° C η τιμή peroxide των δειγμάτων στα οποία προστέθηκε α- τοκοφερόλη άρχισε να μειώνεται. Ο σχηματισμός υδροπεροξειδίων σε αυτή τη φάση καθυστέρησε εξαιτίας της μετατροπής τους σε δευτερεύοντα προϊόντα. Τα προϊόντα δευτερογενούς οξείδωσης που προσδιορίστηκαν σαν τιμές anisidine έδειξαν παρόμοια

ανάπτυξη. Ο σχηματισμός δευτερευόντων προϊόντων ξεκίνησε με καθυστέρηση μέχρι και 4 ημέρες. Οι διαφορές ήταν προφανείς αλλά όχι στατιστικά σημαντικές. Η τιμή του anisidine του δείγματος ελέγχου έφτασε το 33, ενώ του δείγματος που περιείχε εκχύλισμα δεντρολίβανου έφτασε το 25.

Ο ρυθμός οξειδωσης μειώθηκε και με τα τρία αντιοξειδωτικά μίγματα. Συμπερασματικά στο ηλιέλαιο στους 60° C συνδυασμοί εκχυλίσματος δεντρολίβανου με κιτρικό οξύ, και ειδικά με ascorbyl palmitate έχουν συνεργιστική δράση στην πρόληψη σχηματισμού περοξειδίων σε σύγκριση με το εκχύλισμα δεντρολίβανου. Η επίδραση του μίγματος δεντρολίβανου με ascorbyl palmitate ήταν σημαντικά καλύτερη συγκρινόμενη με την επίδραση του δεντρολίβανου. Μίγμα εκχυλίσματος δεντρολίβανου με κιτρικό οξύ έδειξε μικρή συνεργιστική δραστηριότητα. Η α-τοκοφερόλη μείωσε την αντιοξειδωτική δράση του εκχυλίσματος δεντρολίβανου, ωστόσο το εκχύλισμα δεντρολίβανου αύξησε τη σταθερότητα της α-τοκοφερόλης.

Μίγμα εκχυλίσματος δεντρολίβανου και κιτρικού οξέος έδειξε υψηλότερο σχηματισμό δευτερευόντων προϊόντων στις πρώτες 5 μέρες αποθήκευσης στους 60° c και μετά τις 5 μέρες αυτός ο σχηματισμός καθυστερεί από το εκχύλισμα δεντρολίβανου. Το ηλιέλαιο στο οποίο προστέθηκε μίγμα δεντρολίβανου και κιτρικού οξέος και μίγμα δεντρολίβανου και ascorbyl palmitate είχε σημαντικά χαμηλότερο επίπεδο δευτερευόντων προϊόντων σε σύγκριση με το δείγμα ελέγχου. Ο υψηλότερος παράγοντας σταθεροποίησης παρατηρήθηκε στο δείγμα που είχε προστεθεί εκχύλισμα δεντρολίβανου και ascorbyl palmitate και ο χαμηλότερος στο δείγμα που προστέθηκε α-τοκοφερόλη. Την υψηλότερη αντιοξειδωτική δραστηριότητα μεταξύ των αντιοξειδωτικών και των μιγμάτων τους που εξετάστηκαν την επέδειξε το μίγμα εκχυλίσματος δεντρολίβανου και ascorbyl palmitate. Αυτό το μίγμα παράτεινε την περίοδο επαγωγής του ηλιελαίου αντίθετα με το εκχύλισμα δεντρολίβανου από μόνο του ή το ascorbyl palmitate από μόνο του, επιδεικνύοντας ισχυρή συνεργεία. Τελικά σύμφωνα με τις μετρήσεις και τον παράγοντα σταθεροποίησης η σειρά της αντιοξειδωτικής δραστηριότητας ήταν: μίγμα δεντρολίβανου και ascorbyl palmitate > μίγμα δεντρολίβανου και κιτρικό οξύ > δεντρολίβανο > ascorbyl palmitate > μίγμα δεντρολίβανου και α-τοκοφερόλη > κιτρικό οξύ > α-τοκοφερόλη.

Οι **Ahmed E. Abdalla** και **Jacques P. Roozen** πραγματοποίησαν μια έρευνα που είχε ως σκοπό την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής αποτελεσματικότητας ορισμένων φυτικών εκχυλισμάτων κατά τη διάρκεια της οξειδωσης του ηλιελαίου καθώς και γαλακτωμάτων αυτού. Το έλαιο που χρησιμοποίησαν για την μελέτη τους ήταν παραδοσιακό ηλιέλαιο που περιείχε 570 ppm φυσική α-τοκοφερόλη και χωρίς προσθήκη συνθετικών αντιοξειδωτικών. Τα γαλακτώματα

ήταν 20% έλαιο σε νερό. Το ηλιέλαιο και τα γαλακτώματα εμπλουτίστηκαν με εκχυλίσματα από έξι φυτά ως διαλύματα σε απόλυτη αιθανόλη (catnip: *Nepeta cataria* L., hyssop: *Hyssopus officinalis* L., γλυκολέμονο: *Melissa officinalis* L., ρίγανη: *Origanum vulgare* L., φασκόμηλο: *Salvia officinalis* L. και θυμάρι: *Thymus vulgaris* L.) σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις (600 και 1200 ppm). Τα δείγματα των ελαίων και των γαλακτωμάτων υπέστησαν οξείδωση στο σκοτάδι στους 60 °C σε φούρνο (Gallenkamp, Germany). Η διάρκεια αποθήκευσης στο σκοτάδι στους 60 °C για τα έλαια ήταν 25 μέρες ενώ στα γαλακτώματα η διάρκεια αποθήκευσης ήταν 8 μέρες. Η επίδραση καθενός από τα φυτικά εκχυλίσματα ξεχωριστά στην οξειδωτική σταθερότητα του ηλιέλαιου, το οποίο είναι πολύ πλούσιο σε λινολενικά τριγλυκερίδια, εκτιμήθηκε με τη μέτρηση των πρωταρχικών (υδροπεροξειδία) και δευτερευόντων (πηκτικές ενώσεις: Hexanal και Pentanal) προϊόντων της οξείδωσης.

Συμπερασματικά, το εκχύλισμα του φασκόμηλου έδειξε υψηλότερη αντιοξειδωτική δραστηριότητα κατά τη διάρκεια της πρωταρχικής και της δευτερεύουσας οξείδωσης τόσο στο παραδοσιακό ηλιέλαιο, το οποίο περιέχει 570 ppm φυσικής α-τοκοφερόλης όσο και στο γαλάκτωμά του (20% έλαιο σε νερό) στο σκοτάδι στους 60 °C. Τα εκχυλίσματα του θυμαριού και του γλυκολέμονου αναστέλλουν την παραγωγή hexanal και pentanal περισσότερο από το σχηματισμό συζευγμένων διενίων τόσο στο ηλιέλαιο όσο και στα γαλακτώματά του. Το εκχύλισμα της ρίγανης ήταν πιο δραστικό στο έλαιο σε σχέση με το γαλάκτωμα. Το εκχύλισμα catnip έδειξε προοξειδωτικές επιδράσεις στο ηλιέλαιο κατά την διάρκεια της επώασης , ωστόσο, στο γαλάκτωμα ο σχηματισμός των υδροπεροξειδίων αναστάλθηκε στην αρχή της οξείδωσης. Το εκχύλισμα hyssop έδειξε μικρή αντιοξειδωτική επίδραση και στο γαλακτώμα και στο έλαιο.

Οι **R. S. Farag** και συνεργάτες πραγματοποίησαν μια έρευνα εμπλουτισμού του ηλιελαίου με σκοπό τη μελέτη της αντιοξειδωτικής τους δράσης στην οξειδωτική σταθερότητά του. Εκχυλίστηκαν οι καρποί και τα φύλλα ελιάς των ποικιλιών Kropakii και Picual. Το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο των εκχυλισμάτων υπολογίστηκε και η ικανότητά τους να μειώνουν την οξείδωση του ηλιελαίου δοκιμάστηκε στους 100° C χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Rancimat. Το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο σε κάθε περίπτωση, χωρίστηκε σε 3 μεγάλα κλάσματα: ελεύθερα φαινολικά οξέα, φαινολικά οξέα από διαλυτούς εστέρες και αδιάλυτα δεσμευμένα φαινολικά οξέα. Διαφορετικές συγκεντρώσεις ολικών, ελεύθερων, εστεροποιημένων και αδιάλυτων φαινολικών ενώσεων (100 ppm, 200 ppm και 400 ppm)και BHT 200 ppm προστέθηκαν ξεχωριστά σε ραφινρισμένο ηλιέλαιο για να μελετηθεί η αντιοξειδωτική τους δράση.

Όσο αφορά το πολυφαινολικό περιεχόμενο , η συγκέντρωσή του στα διαφορετικά μέρη της ελιάς και των δύο ποικιλιών (Kronakii και Picual) είναι η ακόλουθη: καρποί ελιάς > φύλλα ελιάς. Και στις δύο ποικιλίες οι καρποί περιέχουν τη διπλάσια και περισσότερο ποσότητα πολυφαινολών σε σύγκριση με τα φύλλα. Γενικά, το κλάσμα των ελεύθερων φαινολικών οξέων περιείχε την υψηλότερη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων, ακολουθούμενα από το κλάσμα των εστεροποιημένων φαινολικών οξέων και το κλάσμα των αδιάλυτων φαινολικών οξέων. Επιπλέον οι καρποί της ελιάς και των δύο ποικιλιών είχαν, γενικά, υψηλότερα επίπεδα πολυφαινολικών ενώσεων στα απομονωμένα κλάσματα σε σύγκριση με τα φύλλα και των δύο ποικιλιών.

Όσο αφορά την αντιοξειδωτική δράση των φαινολικών κλασμάτων της ελιάς, όλα τα κλάσματα που εκχυλίστηκαν από τους καρπούς της ελιάς, της ποικιλίας Kronakii και της ποικιλίας Picual, και προστέθηκαν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις στο ηλιέλαιο επέδειξαν αντιοξειδωτική ικανότητα. Ωστόσο οι εστεροποιημένες και οι δεσμευμένες φαινολικές ενώσεις και των δύο ποικιλιών δεν είχαν καμία σημαντική επίδραση στην σταθεροποίηση του ηλιελαίου. Τα ολικά και ελεύθερα φαινολικά κλάσματα είναι πολύ πιο δραστικά στην αναστολή της οξείδωσης του ηλιελαίου σε σχέση με τις εστεροποιημένες και δεσμευμένες φαινόλες. Στα 400 ppm βλέπουμε πως επέδειξε σημαντική αντιοξειδωτική δράση, η οποία ήταν ανώτερη από αυτή του BHT στην αναστολή της οξειδωτικής τάγγιση του ηλιελαίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ολικές πολυφαινόλες είχαν σχεδόν την ίδια αντιοξειδωτική ικανότητα με αυτή των ελεύθερων φαινολικών ενώσεων.

Όλα τα προστιθέμενα φαινολικά κλάσματα που εκχυλίστηκαν από τα φύλλα ελιάς και των δύο ποικιλιών, είχαν αντιοξειδωτική δράση. Ωστόσο, τα κλάσματα των εστεροποιημένων και των συζευγμένων αδιάλυτων φαινολικών ενώσεων δεν έδειξαν καμία μεγάλη διαφορά σε σύγκριση με το ηλιέλαιο μόνο. Τα κλάσματα των ολικών και των ελεύθερων φαινολικών ενώσεων στο ηλιέλαιο έδειξαν σημαντική αντιοξειδωτική δράση και προστάτευσαν την σταθερότητα του ηλιελαίου, με την μεγαλύτερη αντιοξειδωτική τους δράση να εκδηλώνεται στα 200 και στα 400 ppm.

Φαίνεται πως υπάρχει μια σχέση μεταξύ της αντιοξειδωτικής ικανότητας και της χημικής δομής των φαινολικών ενώσεων. Η κύρια δομή που απαιτείται για την αντιοξειδωτική δράση είναι ένας φαινολικός δακτύλιος που θα περιέχει ομάδες $-OH$.

Συμπερασματικά, οι ολικές και ελεύθερες φαινολικές ενώσεις τόσο των καρπών όσο και των φύλλων και των δύο ποικιλιών ελιάς (Kronakii και Picual), έχουν ισχυρή αντιοξειδωτική δράση αντίθετα με τις εστεροποιημένες και τις αδιάλυτες συζευγμένες φαινολικές ενώσεις που είχαν πολύ μικρή επίδραση στην αναστολή της οξείδωσης του ηλιελαίου.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

A. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

1. Έλαια:

- Ελαιόλαδο
- Ηλιέλαιο
- φοινικέλαιο

2. Διαλύτες:

- Εξάνιο
- Μεθανόλη
- Ακετυλονιτρίλιο

3. Υλικά εργαστηρίου

- ο Δοκιμαστικοί σωλήνες
- ο Ογκομετρικοί κύλινδροι
- ο Ογκομετρικές φιάλες
- ο Σιφόνια
- ο Πιπέτες Pasteur
- ο Πιπέτες αυτόματες
- ο Vials

4. Αντιδραστήρια

- ✓ Σιλυλιωτικό BSTFA
- ✓ IS εσωτερικό πρότυπο
- ✓ Αέριο άζωτο

B. ΟΡΓΑΝΑ

- HPLC χρωματογράφος
- GC χρωματογράφος
- Εξατμιστήρας Speed Vax
- Ζυγός
- Φυγόκεντρος
- Αναδευτήρας Vortex
- Υδατόλουτρο

Το ελαιόλαδο που χρησιμοποιήσαμε ήταν Άλτις κλασικό μη εμπλουτισμένο και το ηλιέλαιο ήταν της εταιρίας Μινέρβα. Και τα δύο αυτά έλαια τα προμηθευτήκαμε από κατάστημα μεγάλης αλυσίδας super-market. Το φοινικέλαιο αγοράστηκε από εταιρεία εμπορίας εδώδιμων ελαίων.

Αρχικά έγινε εμπλουτισμός των ελαίων με αντιοξειδωτικά που προέρχονται από φύλλα ελιάς στην συγκέντρωση των 200ppm και κατόπιν αποθηκεύσαμε αυτά τα έλαια σε 3 διαφορετικές συνθήκες. Η μελέτη διήρκησε 3 μήνες. Κάθε μήνα γινόταν δειγματοληψία και προσδιορίζονταν κάποιες παράμετροι ελέγχου σταθερότητας.

Οι **συνθήκες αποθήκευσης** των ελαίων ήταν :

- 1) Παραμονή στο σκοτάδι
- 2) Έκθεση στο φως
- 3) Έκθεση στον αέρα

Τέλος οι **παράμετροι ελέγχου σταθερότητας** που προσδιορίσαμε ήταν :

- 1) Ολικές πολυφαινόλες (Folin- Ciocalteu)
- 2) Βιταμίνη E
- 3) Είδη πολυφαινόλων (GC/ MS)
- 4) Ολεωρωπαΐνη

Τα δείγματα των ελαίων ήταν σε μεγάλα γυάλινα δοχεία, τα οποία και τοποθετήθηκαν ανάλογα με τις συνθήκες αποθήκευσης σε διαφορετικά σημεία στο χώρο των εργαστηρίων χημείας του Χαροκόπειου Πανεπιστημίου. Τα δείγματα που έπρεπε να παραμείνουν στο σκοτάδι τοποθετήθηκαν σε ένα ντουλάπι, αφού πρώτα είχαμε καλύψει όλα τα δοχεία με αλουμινόχαρτο, και παρέμειναν εκεί καθ' όλη τη διάρκεια της μελέτης. Τα δείγματα που έπρεπε να γίνει έκθεσή τους στο φως τοποθετήθηκαν με τα δοχεία τους σε ένα παράθυρο ώστε να τα βλέπει ο ήλιος. Και τέλος τα δείγματα που έπρεπε να εκτεθούν στον αέρα τοποθετήθηκαν σε ένα ράφι, αφού πρώτα καλύψαμε τα δοχεία (δεν είχαμε κλείσει τα δοχεία με τα καπάκια τους) με αλουμινόχαρτο στο οποίο είχαμε ανοίξει μικρές τρυπούλες στο πάνω μέρος του δοχείου.

Τελικά τα δείγματα μας ήταν:

Δείγμα	Κωδικός
Ελαιόλαδο- Σκοτάδι	OOD
Ελαιόλαδο- Αέρας	OOA
Ελαιόλαδο- Φως	OOL
Ηλιέλαιο- Σκοτάδι	SFOD
Ηλιέλαιο- Αέρας	SFOA
Ηλιέλαιο- Φως	SFOL
Φοινικέλαιο- Σκοτάδι	POD
Φοινικέλαιο- Αέρας	POA
Φοινικέλαιο- Φως	POL
Ελαιόλαδο- Εμπλουτισμός- Σκοτάδι	OOED
Ελαιόλαδο- Εμπλουτισμός- Αέρας	OOEA
Ελαιόλαδο- Εμπλουτισμός- Φως	OOEL
Ηλιέλαιο- Εμπλουτισμός- Σκοτάδι	SFOED
Ηλιέλαιο- Εμπλουτισμός- Αέρας	SFOEA
Ηλιέλαιο- Εμπλουτισμός- Φως	SFOEL
Φοινικέλαιο- Εμπλουτισμός- Σκοτάδι	POED
Φοινικέλαιο- Εμπλουτισμός- Αέρας	POEA
Φοινικέλαιο- Εμπλουτισμός- Φως	POEL

Παρασκευή εμπλουτισμένων ελαίων

Αντιδραστήρια - Όργανα

- Προπυλενο – γλυκόλη
- Ζυγός ακριβείας
- Πιπέττες σταθερού όγκου
- Περιστροφικός εξατμιστήρας κενού

Ο εμπλουτισμός των ελαίων με αντιοξειδωτικά από τα φύλλα ελιάς έγινε σε συγκέντρωση των 200 mg πολυφαινόλων ανά 1 Kg ελαίου, υπολογισμένα σύμφωνα με τις ολικές πολυφαινόλες όπως προκύπτουν από τη μέθοδο Folin-Ciocalteu. Επομένως υπολογίστηκε η ποσότητα του μεθανολικού εκχυλίσματος που ήταν απαραίτητη για τον εμπλουτισμό στα συγκεκριμένα επίπεδα, έγινε παραλαβή του κατάλληλου όγκου εκχυλίσματος και ακολούθησε εξάτμιση του διαλύτη σε περιστροφικό εξατμιστήρα κενού. Το ξηρό υπόλειμμα διαλύθηκε σε ομογενοποιητή προπυλενο – γλυκόλη και ακολούθησε η προσθήκη του ελαίου. Η προπυλενο–γλυκόλη χρησιμοποιήθηκε για την ομογενοποίηση του μίγματος.

Πειραματική διαδικασία παραλαβής πολυφαινολών από έλαια

Τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας ήταν τα ακόλουθα:

1. Ζυγίστηκε το τρόφιμο (1 g) με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων σε δοκιμαστικό σωλήνα με βιδωτό πώμα.
2. Προστέθηκε μεθανόλη (3 ml)
3. Το μίγμα ελαίου/ διαλύτη αναδεύτηκε σε Vortex για 1 λεπτό και κατόπιν τοποθετήθηκε στη φυγόκεντρο (3000 rpm) για 10 λεπτά.
4. Έγινε παραλαβή της οργανικής φάσεως σε νέο σωληνάκι
5. Τα στάδια 2-4 επαναλήφθηκαν 3 φορές με προσθήκη στο δοκιμαστικό σωλήνα με το έλαιο, εκ νέου, διαλύτη για ποσοτική παραλαβή. Έγιναν δηλαδή επί συνόλου 4 εκχυλίσεις.
6. Οι οργανικές φάσεις συλλέχθηκαν και ο διαλύτης απομακρύνθηκε με εξάτμιση στο Speed Vac (μέχρι ξηρού).
7. Στα σωληνάκια με το ξηρό δείγμα προστέθηκαν 2 ml ακετονιτρίλιο και 3 ml εξάνιο. Η πάνω στιβάδα αποτελείται από το εξάνιο, στο οποίο κατανέμονται τα άπολα συστατικά. Στην κάτω στιβάδα βρίσκεται το ακετυλονιτρίλιο, στην οποία παραμένουν οι πολικές πολυφαινολικές ενώσεις.
8. Έγινε απόρριψη της στιβάδας του εξανίου και το μίγμα εξατμίστηκε μέχρι ξηρού στο Speed Vac, στους 47- 48 °C.
9. Στο ξηρό δείγμα προστέθηκε 1 ml μεθανόλης και μετά από ανάδευση το δείγμα φυλάχτηκε για περαιτέρω ανάλυση.

Από αυτό το 1 ml μεθανολικού εκχυλίσματος θα παραλάβουμε 100 μl όπου και θα προσδιορίσουμε τις ολικές πολυφαινόλες με την αντίδραση Folin- Ciocalteau, 100 μl όπου θα προσδιορίσουμε τα είδη των πολυφαινολικών ενώσεων με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας GC/ MS και 100 μl όπου θα προσδιορίσουμε την ολεωρωπαΐνη με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας HPLC.

Προετοιμασία δειγμάτων για GC ανάλυση

HPLC

Αντιδραστήρια-Όργανα

- Μεθανόλη
- Ισοπροπανόλη
- ακετονιτρίλιο χρωματογραφικής καθαρότητας
- Φωσφορικό οξύ
- Νερό δις απεσταγμένο
- Υγρός χρωματογράφος με αυτόματο δειγματολήπτη: HP-1050 Hewlett-Packard
- Ανιχνευτές: σειράς φωτοδιοδίων (DAD HP-1050), φθορισμού (HP-1046A)
- Στήλη ανάστροφης φάσης: MZ, Nucleosil 120-5, C18, (120 x 4.6 mm)
- Ροή: 1 mL / min

Ταυτοποίηση της ολευρωπαΐνης. (HPLC)

Για τον προσδιορισμό της ολευρωπαΐνης χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα 2 διαλυτών αποτελούμενο από νερό οξιτισμένο με φωσφορικό οξύ (pH = 3) και μεθανόλη με βαθμωτή έκλυση (πίνακας).

Πίνακας : Πρόγραμμα βαθμωτής έκλυσης

<i>Χρόνος (min)</i>	<i>% Νερό</i>	<i>% Μεθανόλη</i>
0	90,0	10,0
10	82,00	18,0
20	72,0	28,0
25	72,0	28,0
42,5	69,0	31,0
45	66,0	34,0
55	66,0	34,0
60	60,0	40,0
62,5	60,0	40,0
70	30,0	70,0
80	20,0	80,0
90	90,0	10,0

Η ανίχνευση της ολευρωπαΐνης γίνεται με ανιχνευτή υπεριώδους στα 280 nm και 254 nm και με φθορισμομετρικό ανιχνευτή με μήκος κύματος διέγερσης 275 nm και μήκος κύματος εκπομπής 360 nm (lex 275 nm, lem 360 nm). 10 μ L από κάθε εκχύλισμα ελαίου εισήχθησαν στον εισαγωγέα, ενώ για το εκχύλισμα τον φύλλων ελιάς προηγήθηκε αραίωση 1 : 50. Ο ποσοτικός προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε με εξωτερική καμπύλη αναφοράς πρότυπης ουσίας ολευρωπαΐνης 5 διαφορετικών συγκεντρώσεων.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ FOLIN- CIOCALTEAU

Αντιδραστήρια

- Folin- Ciocalteu's Phenol reagent
- Κορεσμένο διάλυμα ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3)

Αρχή της μεθόδου

Με την χρωματομετρική, οξειδοαναγωγική αντίδραση Folin- Ciocalteu γίνεται ο προσδιορισμός του συνολικού φαινολικού περιεχομένου χωρίς τον διαχωρισμό μεταξύ μονομερών, διμερών και ανώτερων φαινολικών συστατικών. Το Folin- Ciocalteu είναι μίγμα μολυβδαινικού νατρίου (Na_2MoO_4), βολφραμικού νατρίου (Na_2WO_4) και φωσφορικού οξέος (H_3PO_4) και προκαλεί οξείδωση των φαινολικών ιόντων με ταυτόχρονη αναγωγή των ετεροπολυμερών οξέων. Το προϊόν της αντίδρασης του Folin- Ciocalteu με τα φαινολικά συστατικά είναι ένα σύμπλεγμα μολυβδαινίου- βολφραμίου (Mo- W) χαρακτηριστικής μπλε χρώσης που απορροφά στο ορατό (725 nm). Η αλκαλικότητα ρυθμίζεται με κορεσμένο διάλυμα Na_2CO_3 .

Αναλυτική πορεία

Αντίδραση Folin- Ciocalteu

Σε δοκιμαστικό σωλήνα με βιδωτό πώμα προστίθεται 5 ml απιονισμένο νερό κι έπειτα 100 μl (με πιπέτα σταθερού όγκου Eppendorf) του εκχυλίσματος. Στη συνέχεια προστίθενται 500 μl διαλύματος FC. Μετά από την πάροδο 3 min, προστίθεται 1 ml κορεσμένου Na_2CO_3 . Το μίγμα ανακινείται. Ακολουθεί αραίωση με απεσταγμένο νερό μέχρι τελικού όγκου 10 ml (3,4 ml απιονισμένο νερό). Το μίγμα ανακινείται ξανά και φυλάσσεται σε σκοτάδι για 1 h. Το προϊόν της αντίδρασης φωτομετρείται στα 725 nm ως προς λευκό δείγμα.

Πειραματική διαδικασία προσδιορισμού βιταμίνης E σε έλαια

Για τον προσδιορισμό της βιταμίνης E στα έλαια, περίπου 90 mg από κάθε έλαιο ζυγίστηκαν σε vials. Στη συνέχεια, προστέθηκαν σε κάθε vial 900 μl διαλύματος χλωροφορμίου/μεθανόλης 1: 1 και το μίγμα αναδεύτηκε στο Vortex.

Προσδιορισμός των τοκοφερολών (HPLC)

Για τον προσδιορισμό των τοκοφερολών χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα 4 διαλυτών αποτελούμενο από νερό οξιτισμένο με φωσφορικό οξύ (pH = 3), μεθανόλη, ακετονιτρίλιο και προπανόλη-2 με βαθμωτή έκλουση. Πριν από κάθε δείγμα εφαρμόζεται 10 min εξισορρόπηση του συστήματος. Πραγματοποιούνται εκχύσεις των 50 μL από κάθε διάλυμα ελαίου (90 mg/1 mL χλωροφόρμιο : μεθανόλη 1 : 1, v/v). Η ανίχνευση των τοκοφερολών γίνεται με φθορισμομετρικό ανιχνευτή με μήκος κύματος διέγερσης 295 nm και μήκος κύματος εκπομπής 330 nm (lex 295 nm, lem 330 nm). Ο ποσοτικός προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε με εξωτερική καμπύλη αναφοράς πρότυπων ουσιών α-, γ- και δ- τοκοφερόλης 5 διαφορετικών συγκεντρώσεων.

Πίνακας : Πρόγραμμα βαθμωτής έκλουσης

Χρόνος (min)	% Νερό	% Ακετονιτρίλιο	% Μεθανόλη	% 2-προπανόλη
0	10,0	0	90,0	0
10	5,0	0	95,0	0
20	0	0	100,0	0
25	0	0	100,0	0
26	0	20,0	20,0	60,0
36	0	20,0	20,0	60,0
41	10,0	0	90,0	0

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ΒΙΤΑΜΙΝΗ Ε

Ο προσδιορισμός της Vit E στα έλαια της μελέτης μας έγινε με τη μέθοδο HPLC.

1. ΗΛΙΕΛΑΙΟ

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι ποσότητες της Vit E (μg/ g ελαίου) καθώς και τα ποσοστά διατήρησής της στο μη- εμπλουτισμένο και στο εμπλουτισμένο ηλιέλαιο.

(όπου φαίνεται στην ονομασία των ελαίων το νούμερο 1 είναι ο αρχικός χρόνος μηδέν της μελέτης μας και όπου εμφανίζονται τα νούμερα 2 και 3 είναι ο πρώτος και ο δεύτερος μήνας αποθήκευσης αντίστοιχα)

	μg/g ελαίου	διατήρηση %		μg/g ελαίου	διατήρηση %
SFOA1	472		SFOEA1	472	
SFOA2	276,08	58,49	SFOEA2	280,59	59,45
SFOA3	266,87	56,54	SFOEA3	262,08	55,53
SFOD1	472		SFOED1	472	
SFOD2	286,63	60,73	SFOED2	280,35	59,40*
SFOD3	281,83	59,71	SFOED3	293,26	62,13
SFOL1	472		SFOEL1	472	
SFOL2	140,17	29,70	SFOEL2	120,19	25,46
SFOL3	55,50	11,76	SFOEL3	25,34	5,37

Στο μη εμπλουτισμένο ηλιέλαιο παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό διατήρησης της Vit E παρουσιάζεται κατά την αποθήκευση του ελαίου στο σκοτάδι (60,7 %). Κατά την αποθήκευση στο φως, αντίθετα, παρατηρούμε το μικρότερο ποσοστό διατήρησης της Vit E (29,7 %). Συνεπώς, αν τοποθετήσουμε τα δείγματά μας κατά σειρά αυξανόμενου ποσοστού διατήρησης της Vit E, πρώτο εμφανίζεται το δείγμα που είχε αποθηκευτεί στο φως (29,7 %), στη συνέχεια το δείγμα που ήταν εκτεθειμένο στον αέρα (58,5 %) και τέλος το δείγμα που είχε αποθηκευτεί στο σκοτάδι (60,7 %).

Επίσης, παρατηρούμε ότι τα ποσοστά διατήρησης της Vit E τόσο για τα δείγματα που ήταν εκτεθειμένα στον αέρα, όσο και για τα δείγματα που είχαν αποθηκευτεί στο σκοτάδι, δεν εμφανίζουν σημαντικές αλλαγές από το 1^ο στον 2^ο μήνα της αποθήκευσης. Αντιθέτως, τα δείγματα που ήταν αποθηκευμένα στο φως εμφανίζουν σημαντικό ποσοστό μείωσης της διατήρησης της Vit E από το 1^ο στο 2^ο μήνα αποθήκευσης. (από 29,7 % που ήταν στον 1^ο μήνα, στον 2^ο μήνα το ποσοστό διατήρησης ήταν 11,8 %).

Στο **εμπλουτισμένο ηλιέλαιο** παρατηρούμε ότι τα ποσοστά διατήρησης της Vit E είναι περίπου ίδια κατά την έκθεση του ελαίου στον αέρα (59,5 %) και κατά την αποθήκευση του ελαίου στο σκοτάδι (59,4 %), χωρίς να υπάρχουν σημαντικές αλλαγές από το 1^ο στον 2^ο μήνα αποθήκευσης. Οι τιμές διατήρησης για το **SFOED2** και για το **SFOED3** είναι περίπου ίδιες με μια μικρή πιθανότητα η τιμή για το **SFOED2** να είναι αρνητικά αυξημένη. Κατά την αποθήκευση του ελαίου στο φως παρουσιάζεται μεγάλη μείωση στο ποσοστό διατήρησης της Vit E (25,5 %), με ακόμα μεγαλύτερη μείωση του ποσοστού αυτού από το 1^ο στον 2^ο μήνα αποθήκευσης (από 25,5 % που ήταν το ποσοστό το 1^ο μήνα βλέπουμε ότι το 2^ο μήνα το ποσοστό είναι 5,4 %).

Παράλληλα με τα παραπάνω, παρατηρούμε ότι τα ποσοστά διατήρησης της Vit E και για τις 3 μορφές αποθήκευσης κυμαίνονται στα ίδια περίπου επίπεδα για το μη εμπλουτισμένο και για το εμπλουτισμένο ηλιέλαιο. Δηλαδή, ο εμπλουτισμός δε φαίνεται να οδήγησε σε καλύτερη διατήρηση της Vit E. Ο καλύτερος τρόπος αποθήκευσης του ηλιελαίου με βάση τη Vit E είναι η παραμονή του στο σκοτάδι.

2. ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι ποσότητες της Vit E (μg/ g ελαίου) καθώς και τα ποσοστά διατήρησής της στο μη- εμπλουτισμένο και στο εμπλουτισμένο ελαιόλαδο.

	μg/g ελαίου	διατήρηση %		μg/g ελαίου	διατήρηση %
OOA1	116		OOEA1	116	
OOA2	87,03	75,03*	OOEA2	88,04	75,90
OOA3	89,58	77,22	OOEA3	87,71	75,61
OOD1	116		OOED1	116	
OOD2	97,11	83,72	OOED2	95,08	81,97
OOD3	89,62	77,26	OOED3	88,51	76,30
OOL1	116		OOEL1	116	
OOL2	20,58	17,74	OOEL2	18,89	16,28
OOL3	15,86	13,67	OOEL3	15,81	13,63

Στο **μη εμπλουτισμένο ελαιόλαδο** παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό διατήρησης της Vit E παρουσιάζεται κατά την αποθήκευση του ελαίου στο σκοτάδι (83,7 %). Αντίθετα, το μικρότερο ποσοστό διατήρησης της Vit E παρουσιάστηκε όταν αποθηκεύσαμε το ελαιόλαδο στο φως (17,7 %). Συνεπώς, η σειρά αυξανόμενου ποσοστού διατήρησης της Vit E είναι η ακόλουθη: ελαιόλαδο- φως < ελαιόλαδο- αέρας < ελαιόλαδο- σκοτάδι.

Ταυτόχρονα, από τα ποσοστά διατήρησης της Vit E, βλέπουμε πως οι διαφορές που παρατηρούνται στα ποσοστά μεταξύ των μηνών και για τις 3 μορφές αποθήκευσης του ελαιόλαδου είναι πολύ μικρές, γεγονός που μας δείχνει ότι η Vit E δεν επηρεάστηκε σημαντικά με το πέρασ του χρόνου. Οι τιμές για το **OOD2** και το **OOD3** βλέπουμε πως είναι οριακά σταθερές, ενώ οι τιμές διατήρησης για το **OOA2** και για το **OOA3** είναι περίπου ίδιες με μια μικρή πιθανότητα το **OOA2** να είναι **αρνητικά αυξημένο???**

Στο **εμπλουτισμένο ελαιόλαδο** παρατηρούμε ότι κατά την αποθήκευση στο σκοτάδι, έχουμε το μεγαλύτερο ποσοστό διατήρησης της Vit E (82 %) ενώ κατά την έκθεση του ελαιόλαδου στο φως έχουμε το μικρότερο ποσοστό (16,3 %). Επομένως , η σειρά αυξανόμενου ποσοστού διατήρησης της Vit E είναι η ακόλουθη: εμπλουτισμένο ελαιόλαδο- φως < εμπλουτισμένο ελαιόλαδο- αέρας < εμπλουτισμένο ελαιόλαδο- σκοτάδι.

Επίσης, και σε αυτή την περίπτωση, οι διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ των μηνών στην διατήρηση της Vit E, και στις 3 μορφές αποθήκευσης του εμπλουτισμένου ελαιόλαδου, είναι πολύ μικρές. Οι τιμές για το **OOED2** και για το **OOED3** είναι οριακά σταθερές.

Συγχρόνως με τα παραπάνω, παρατηρούμε ότι τα ποσοστά διατήρησης της Vit E και για τις 3 μορφές αποθήκευσης κυμαίνονται στα ίδια περίπου επίπεδα για το μη εμπλουτισμένο και για το εμπλουτισμένο ελαιόλαδο. Δηλαδή, ο εμπλουτισμός δε φαίνεται, ούτε σε αυτή την περίπτωση, να οδήγησε σε καλύτερη διατήρηση της Vit E. Ο καλύτερος τρόπος αποθήκευσης του ελαιόλαδου με βάση τη Vit E είναι η παραμονή του στο σκοτάδι.

3. ΦΟΙΝΙΚΕΛΑΙΟ

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι ποσότητες της Vit E (μg/ g ελαίου) καθώς και τα ποσοστά διατήρησής της στο μη- εμπλουτισμένο και στο εμπλουτισμένο ελαιόλαδου.

	μg/g ελαίου	διατήρηση %		μg/g ελαίου	διατήρηση %
POA1	98		POEA1	98	
POA2	86,60	88,37	POEA2	86,61	88,38
POA3	86,37	88,13	POEA3	85,95	87,70
POD1	98		POED1	98	
POD2	86,42	88,19	POED2	64,24	65,55
POD3	86,81	88,59*	POED3	86,61	88,38*
POL1	98		POEL1	98	
POL2	55,52	56,65	POEL2	86,54	88,30*
POL3	40,02	40,84	POEL3	48,30	49,29

Στο **μη εμπλουτισμένο φοινικέλαιο** παρατηρούμε πως το μεγαλύτερο ποσοστό διατήρησης της Vit E εμφανίζεται στα δείγματα που αποθηκεύτηκαν στον αέρα (88,4%) και στα δείγματα που αποθηκεύτηκαν στο σκοτάδι (88,2 %). Οι τιμές διατήρησης για το **POD2** και για το **POD3** είναι οριακά σταθερές. Κατά την αποθήκευση του φοινικέλαιου στο φως παρατηρούμε το μικρότερο ποσοστό διατήρησης (56,7 %).

Όσο αφορά τη διατήρηση της Vit E με το πέρασμα 3 μηνών παρατηρούμε ότι τα ποσοστά διατήρησής της, τόσο για τα δείγματα που ήταν εκτεθειμένα στον αέρα, όσο και για τα δείγματα που είχαν αποθηκευτεί στο σκοτάδι, δεν εμφανίζουν σημαντικές αλλαγές. Αντιθέτως, τα δείγματα που ήταν αποθηκευμένα στο φως εμφανίζουν σημαντικό ποσοστό μείωσης της διατήρησης της Vit E από το 1^ο στο 2^ο μήνα αποθήκευσης. (από 56,7 % που ήταν στον 1^ο μήνα, στον 2^ο μήνα το ποσοστό διατήρησης ήταν 40,9 %).

Στο **εμπλουτισμένο φοινικέλαιο** βλέπουμε πως το μεγαλύτερο ποσοστό διατήρησης της Vit E εμφανίζεται στα δείγματα που είχαν εκτεθεί στον αέρα (88,4 %), με αμέσως ακόλουθο αυτό των δειγμάτων που είχαν αποθηκευτεί στο σκοτάδι (65,6 %). Και σε αυτή την περίπτωση το μικρότερο ποσοστό διατήρησης είχε το φοινικέλαιο που αποθηκεύτηκε στο φως (50 %).

Όσο αφορά τη διατήρηση της Vit E με το πέρασμα 3 μηνών παρατηρούμε ότι, και στις 3 συνθήκες αποθήκευσης του ελαίου, οι διαφορές που έχουμε δεν είναι σημαντικές.

Ταυτόχρονα με τα παραπάνω, παρατηρούμε ότι τα ποσοστά διατήρησης της Vit E και για τις 3 μορφές αποθήκευσης κυμαίνονται στα ίδια περίπου επίπεδα για το μη εμπλουτισμένο και για το εμπλουτισμένο φοινικέλαιο. Δηλαδή, ο εμπλουτισμός δε φαίνεται, ούτε σε αυτή την περίπτωση, να οδήγησε σε καλύτερη διατήρηση της Vit E.

Από όλες τις παραπάνω παρατηρήσεις καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η βιταμίνη E, ως φωτοευαίσθητη βιταμίνη που είναι, επηρεάστηκε σε σημαντικότερο βαθμό από την παρουσία φωτός και στα 3 φυτικά έλαια που χρησιμοποιήσαμε στην έρευνά μας σε σχέση με τις άλλες δύο μορφές αποθήκευσης. Ο καλύτερος τρόπος αποθήκευσης και των τριών ελαίων είναι στο σκοτάδι. Επίσης, ο εμπλουτισμός καθώς και η χρονική διάρκεια της αποθήκευσης δε φάνηκαν να επηρεάζουν τη διατήρηση της Vit E.

Γενικά βλέπουμε ότι η βιταμίνη E διατηρήθηκε καλύτερα στο φοινικέλαιο, γιατί έχει τα περισσότερα πολυακόρεστα, και ακολουθούν το ελαιόλαδο και το ηλιέλαιο. Το φοινικέλαιο παρουσιάζει σε όλες τις συνθήκες αποθήκευσης τα υψηλότερα ποσοστά διατήρησης σε σύγκριση με τα άλλα δύο έλαια.

ΟΛΕΥΡΩΠΑΪΝΗ

Ο προσδιορισμός της ολευρωπαΐνης στα έλαια της μελέτης μας έγινε με τη μέθοδο HPLC.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται:

- i. τα ποσοστά ανάκτησης της ολευρωπαΐνης στα εμπλουτισμένα έλαια
- ii. τα ποσοστά διατήρησης της ολευρωπαΐνης

	POE (mg/ 100gr ελαίου)	Ανάκτηση %	OOE (mg/ 100gr ελαίου)	Ανάκτηση %	SFOE (mg/ 100gr ελαίου)	Ανάκτηση %
D1	12,5	65,4	14,8	77,6	22,2	116,5
A1	12,4	65,0	14,7	77,4	22,2	116,6
L1	12,4	65,2	14,7	77,2	22,1	116,3

	POE (mg/ 100gr ελαίου)	Διατήρηση %	OOE (mg/ 100gr ελαίου)	Διατήρηση %	SFOE (mg/ 100gr ελαίου)	Διατήρηση %
D1	12,5		14,8		22,2	
D2	11,8	94,4	2,9	19,9	1,1	4,9
D3	16,9	135,5	2,4	19,2	0,0	0,0
A1	12,4		14,7		22,2	
A2	13,6	109,9	8,2	66,4	0,0	0,0
A3	20,6	166,4	0,6	4,9	0,0	0,0
L1	12,4		14,7		22,1	
L2	3,8	30,5	4,4	35,7	0,0	0,0
L3	3,9	31,4	1,1	8,5	0,0	0,0

Τα ποσοστά ανάκτησης που βρήκαμε ήταν: 65 % για το φοινικέλαιο, 77 % για το ελαιόλαδο και 116 % για το ηλιέλαιο. Στο ηλιέλαιο έχουμε περίπου 16 % παραπάνω ανάκτηση, η οποία όμως μπορεί να ληφθεί ως φυσιολογική τιμή λόγω σφάλματος κατά τον εμπλουτισμό του ηλιελαίου.

Στο **ηλιέλαιο** παρατηρούμε ότι κατά την αποθήκευσή του στο σκοτάδι η διατήρηση της ολευροπαΐνης είναι 5 % το πρώτο μήνα αποθήκευσης ενώ το 2^ο μήνα δεν ανιχνεύτηκε ολευροπαΐνη. Στις άλλες δύο συνθήκες αποθήκευσης (έκθεση στον αέρα και στο φως) δεν ανιχνεύτηκε ολευροπαΐνη, γεγονός που μας δείχνει ότι καταστράφηκε από τον πρώτο κιόλας μήνα αποθήκευσης του ελαίου.

Στο **ελαιόλαδο** παρατηρούμε πως κατά την αποθήκευσή του στο σκοτάδι η διατήρηση της ολευροπαΐνης είναι περίπου 20 % και παραμένει στα ίδια περίπου επίπεδα. Κατά την έκθεση του ελαίου στον αέρα και στο φως έχουμε μεγαλύτερη διατήρηση αρχικά, όμως τελικά παρουσιάζεται μεγαλύτερη μείωση στη συγκέντρωση της ολευροπαΐνης σε σύγκριση με το δείγμα που ήταν αποθηκευμένο στο σκοτάδι.

Στο **φοινικέλαιο** παρατηρούμε τα υψηλότερα ποσοστά διατήρησης κατά την έκθεση στον αέρα, μετά κατά την αποθήκευση στο σκοτάδι και τέλος κατά την έκθεση του ελαίου στο φως. Οι τιμές διατήρησης της ολευροπαΐνης στο φως είναι περίπου ίδιες. Το ποσοστό διατήρησης για το **POED3** είναι 135,5 %. Αυτό μας δείχνει ότι η ολευροπαΐνη δεν επηρεάστηκε από την διάρκεια της αποθήκευσης αλλά μπορεί να είχαμε μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης. Το ίδιο συμβαίνει και στην περίπτωση του φοινικέλαιου το οποίο εκτίθηκε στον αέρα.

Τελικά, από τα παραπάνω καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η ακορεστότητα του ελαίου διαδραματίζει σημαντικότερο ρόλο από τις συνθήκες αποθήκευσης. (παρότι το ηλιέλαιο αποθηκεύτηκε στο σκοτάδι έχουμε σημαντική ελάττωση της ολευροπαΐνης). Στο φοινικέλαιο παρουσιάζεται η καλύτερη διατήρηση της ολευροπαΐνης. Σε όλες τις περιπτώσεις βλέπουμε ότι το φως έχει αρνητική επίδραση.

ΟΛΙΚΟ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

Ο προσδιορισμός των ολικών πολυφαινολών στα έλαια της μελέτης μας έγινε με τη μέθοδο Folin- Ciocalteu.

1. ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο σε $\mu\text{g/g}$ ελαίου του μη εμπλουτισμένου και του εμπλουτισμένου ελαιόλαδου.

	$\mu\text{g/g}$ ελαίου		$\mu\text{g/g}$ ελαίου	Διατήρηση %
OOD1	88,6	OOED1	158,8	
OOD2	73,2	OOED2	121,3	76,4
OOD3	58,4	OOED3	69,2	43,6
OOA1	88,6	OOEA1	221,1	
OOA2	71,0	OOEA2	186,0	84,1
OOA3	66,1	OOEA3	127,8	57,8
OOL1	88,6	OOEL1	230,7	
OOL2	69,6	OOEL2	342,5*	
OOL3	73,8	OOEL3	117,2	50,8

Στο εμπλουτισμένο ελαιόλαδο παρατηρούμε ότι σε όλες τις συνθήκες αποθήκευσης το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο μειώνεται κατά την διάρκεια του χρόνου σημαντικά. Το υψηλότερο ποσοστό διατήρησης παρουσιάζεται κατά την έκθεση στον αέρα (84,1 %) και κατά την παραμονή του ελαίου στο σκοτάδι (76,4 %), ενώ το χαμηλότερο κατά την έκθεση στο φως.

2. ΗΛΙΕΛΑΙΟ

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο σε $\mu\text{g/g}$ ελαίου του μη εμπλουτισμένου και του εμπλουτισμένου ηλιέλαιου.

	$\mu\text{g/g}$ ελαίου		$\mu\text{g/g}$ ελαίου	Διατήρηση %
SFOD1	N. D.	SFOED1	233,4	
SFOD2	N. D.	SFOED2	104,8	44,9
SFOD3	N. D.	SFOED3	N. D.	
SFOA1	N. D.	SFOEA1	270,9	
SFOA2	N. D.	SFOEA2	N. D.	
SFOA3	N. D.	SFOEA3	N. D.	
SFOL1	N. D.	SFOEL1	198,8	
SFOL2	N. D.	SFOEL2	N. D.	
SFOL3	N. D.	SFOEL3	N. D.	

Στο **μη εμπλουτισμένο ηλιέλαιο** δεν ανιχνεύτηκαν πολυφαινολικές ενώσεις σε καμία μορφή αποθήκευσης και για κανένα χρόνο. Το ηλιέλαιο ξέρουμε ότι είναι φτωχό σε πολυφαινολικές ενώσεις.

Στο **εμπλουτισμένο ηλιέλαιο** βλέπουμε ότι κατά την έκθεση του ελαίου στον αέρα και στο φως δεν ανιχνεύτηκαν φαινολικές ενώσεις. Στην περίπτωση της αποθήκευσης του ηλιέλαιου στο σκοτάδι βλέπουμε ότι διατηρείται το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο (45 % περίπου) αλλά μόνο για τον πρώτο μήνα της αποθήκευσης (δείγμα **SFOED2**). Στο 2^ο μήνα της αποθήκευσης (δείγμα **SFOED3**) δεν ανιχνεύτηκαν πολυφαινόλες.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι στο ηλιέλαιο ο εμπλουτισμός δεν έπαιξε σημαντικό ρόλο στη διατήρηση του φαινολικού περιεχομένου, παρά μόνο στην περίπτωση της παραμονής του ελαίου στο σκοτάδι και αυτό μόνο για τον πρώτο μήνα της αποθήκευσης.

3. ΦΟΙΝΙΚΕΛΑΙΟ

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο σε $\mu\text{g/g}$ ελαίου του μη εμπλουτισμένου και του εμπλουτισμένου φοινικέλαιου.

	$\mu\text{g/g}$ ελαίου		$\mu\text{g/g}$ ελαίου	Διατήρηση %
POD1	N. D.	POED1	175,3	
POD2	N. D.	POED2	130,6	74,5
POD3	N. D.	POED3	108,3	61,8
POA1	N. D.	POEA1	189,8	
POA2	N. D.	POEA2	157,5	83,0
POA3	N. D.	POEA3	145,7	76,8
POL1	N. D.	POEL1	193,8	
POL2	N. D.	POEL2	116,0	59,8
POL3	N. D.	POEL3	103,5	53,4

Στο **μη εμπλουτισμένο φοινικέλαιο** δεν ανιχνεύτηκαν πολυφαινολικές ενώσεις σε καμία μορφή αποθήκευσης και για κανένα χρόνο. Το φοινικέλαιο όπως και το ηλιέλαιο ξέρουμε ότι είναι φτωχά έλαια σε πολυφαινολικές ενώσεις.

Στο **εμπλουτισμένο φοινικέλαιο** παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό διατήρησης των πολυφαινολών παρουσιάζεται κατά την έκθεση του ελαίου στον αέρα (83 %), ύστερα ακολουθεί το δείγμα που ήταν στο σκοτάδι (74,5 %) και το χαμηλότερο ποσοστό έχει το δείγμα που ήταν εκτεθειμένο στο φως (60 % περίπου).

Ταυτόχρονα βλέπουμε πως δεν παρουσιάζονται μεγάλες διαφορές στο ποσοστό διατήρησης των ολικών πολυφαινολών σε καμία από τις τρεις συνθήκες αποθήκευσης από το 1^ο στο 2^ο μήνα αποθήκευσης.

Συμπερασματικά, από όλες τις προηγούμενες παρατηρήσεις μπορούμε να πούμε ότι η έκθεση των ελαίων στο φως έχει αρνητική επίδραση στη διατήρηση του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου τους. Το φοινικέλαιο φάνηκε πως διατήρησε καλύτερα τις ολικές πολυφαινόλες του. Παρουσίασε τα υψηλότερα ποσοστά διατήρησης για όλες τις μορφές αποθήκευσης και είχε τη μικρότερη διαφορά στα ποσοστά αυτά μεταξύ 1^{ου} και 2^{ου} μήνα αποθήκευσης. Ο εμπλουτισμός δεν φάνηκε να έχει σημαντικό ρόλο στο ηλιέλαιο.

ΕΙΔΗ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΩΝ

Ο προσδιορισμός των ειδών των πολυφαινόλων που περιέχονται στα έλαια, τόσο στα εμπλουτισμένα όσο και στα μη εμπλουτισμένα έγινε με τη μέθοδο GC/ MS.

1. ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα ποσά της τυροσόλης, της υδροξυτυροσόλης και της κερκετίνης σε $\mu\text{gr/ gr}$ ελαίου του μη εμπλουτισμένου και του εμπλουτισμένου ελαιόλαδου καθώς και το άθροισμα των φαινολικών ενώσεων χωρίς να έχουν υπολογιστεί τα φαινολικά οξέα σε αυτό.

	Tyrosol ($\mu\text{gr/ gr}$ ελαίου)	OH-tyrosol ($\mu\text{gr/ gr}$ ελαίου)	Quercetin ($\mu\text{gr/ gr}$ ελαίου)	Sum ($\mu\text{gr/ gr}$ ελαίου)
OOD1	13,86	1,71	N. D.	17,02
OOD2	12,55	1,10	N. D.	15,30
OOD3	7,82	0,40	N. D.	9,84
OOA1	13,86	1,71	N. D.	17,02
OOA2	10,62	0,76	N. D.	12,97
OOA3	8,86	0,46	N. D.	11,26
OOL1	13,86*	1,71	N. D.	17,02
OOL2	10,60	0,54	N. D.	12,23
OOL3	7,41	0,25	N. D.	9,28

	tyrosol	$\Delta \%$	OH-tyrosol	$\Delta \%$	quercetin	$\Delta \%$	Sum	$\Delta \%$
OOED1	11,03		2,18		1,46		25,28	
OOED2	10,33	93,7	2,89	132,5*	1,49	102,1*	18,23	72,1
OOED3	9,13	82,7	1,44	66,1	1,10	75,2	14,02	55,5
OOEA1	11,91		5,01		1,68		25,28	
OOEA2	6,27	52,6	2,12	42,2	1,69	100,2*	13,78	54,5
OOEA3	6,96	58,5	1,05	21,0	0,99	58,8	11,23	44,4
OOEL1	10,60		5,31		1,72		22,20	
OOEL2	8,01	75,6	3,08	58,0	1,84	107,1	16,90	76,2
OOEL3	6,15	58,0	0,27	5,0	1,04	60,3	9,53	42,9

Παρατηρούμε ότι στο **εμπλουτισμένο ελαιόλαδο**, και για τις τρεις συνθήκες αποθήκευσης, έχουμε αύξηση της συγκέντρωσης της υδροξυτυροσόλης και της κερκετίνης ενώ τα ποσά τυροσόλης δεν παρουσιάζουν σημαντική αύξηση σε σχέση με το μη εμπλουτισμένο ελαιόλαδο. Δηλαδή βλέπουμε ότι το ελαιόλαδο δεν εμπλουτίστηκε σε τυροσόλη αλλά σε υδροξυτυροσόλη και κερκετίνη. Αύξηση επίσης εμφανίζεται και στο άθροισμα των πολυφαινολικών ενώσεων για το εμπλουτισμένο δείγμα αλλά είναι πολύ μικρή.

Το υψηλότερο ποσοστό διατήρησης για την τυροσόλη εμφανίζεται στο δείγμα που είχε αποθηκευτεί στο σκοτάδι, ενώ το χαμηλότερο εμφανίζεται στο δείγμα που ήταν εκτεθειμένο στον αέρα. Τα ίδια ισχύουν και για τις υδροξυτυροσόλη και κερκετίνη. Παρατηρούμε δηλαδή ότι ο αέρας επέδρασε σημαντικά αρνητικά στην διατήρησή τους.

Όσο αφορά τη χρονική διάρκεια της αποθήκευσης παρατηρούμε ότι το φως και όχι ο αέρας ήταν ο παράγοντας εκείνος που επηρέασε σημαντικότερα τη διατήρηση των πολυφαινολικών ενώσεων (έχουμε τις μεγαλύτερες διαφορές διατηρήσεων και από τις τρεις συνθήκες αποθήκευσης).

Γενικά στο σκοτάδι βλέπουμε λίγο καλύτερη διατήρηση σε σύγκριση με τις άλλες δύο μορφές αποθήκευσης.

2. ΗΛΙΕΛΑΙΟ

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα ποσά της τυροσόλης, της υδροξυτυροσόλης και της κερκετίνης σε $\mu\text{g}/\text{g}$ ελαίου του μη εμπλουτισμένου και του εμπλουτισμένου ηλιέλαιου καθώς και το άθροισμα των φαινολικών ενώσεων χωρίς να έχουν υπολογιστεί τα φαινολικά οξέα σε αυτό.

	tyrosol	OH-tyrosol	quercetin	Sum
SFOD1	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
SFOD2	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
SFOD3	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
SFOA1	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
SFOA2	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
SFOA3	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
SFOL1	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
SFOL2	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
SFOL3	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.

	tyrosol	OH-tyrosol	$\Delta \%$	quercetin	$\Delta \%$	Sum	$\Delta \%$
SFOED1	0,12	1,85		1,53		6,95	
SFOED2	0,30	0,90	48,67	0,00	0,00	2,68	38,58
SFOED3	0,17	0,28	15,09	1,09	71,20	2,71	39,03
SFOEA1	0,13	2,57		1,55		7,82	
SFOEA2	0,23	0,53	20,68	0,00	0,00	2,26	28,91
SFOEA3	0,15	0,24	9,53	0,79	51,31	2,14	27,34
SFOEL1	0,11	1,56		1,66		5,10	
SFOEL2	0,24	0,31	19,76	0,00	0,00	1,79	35,09
SFOEL3	0,16	0,23	14,90	0,82	49,19	2,20	43,19

Στο **εμπλουτισμένο ηλιέλαιο**, και για τις τρεις συνθήκες αποθήκευσης, έχουμε ανίχνευση πολυφαινολικών ενώσεων σε σχέση με το μη εμπλουτισμένο ηλιέλαιο στο οποίο δεν είχαμε πουθενά ανίχνευση. Δηλαδή βλέπουμε ότι το ηλιέλαιο εμπλουτίστηκε σε τυροσόλη αλλά σε πολύ μικρά ποσά, σε υδροξυτυροσόλη και σε κερκετίνη.

Στην υδροξυτυροσόλη το μεγαλύτερο ποσοστό διατήρησης εμφανίζεται κατά την αποθήκευση του ελαίου στο σκοτάδι (48,7 %) ενώ κατά την έκθεση του ελαίου στο φως και στον αέρα παρουσιάζονται τα μικρότερα ποσοστά (20,7 % και 19,8 % αντίστοιχα). Φαίνεται δηλαδή ότι το φως και ο αέρας παίζουν αρνητικό ρόλο στη διατήρηση της υδροξυτυροσόλης. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και για την κερκετίνη.

Όσο αφορά τη χρονική διάρκεια της αποθήκευσης παρατηρούμε ότι ο αέρας ήταν ο παράγοντας εκείνος που επηρέασε σημαντικότερα τη διατήρηση των πολυφαινολικών ενώσεων (έχουμε τις μεγαλύτερες διαφορές διατηρήσεων και από τις τρεις συνθήκες αποθήκευσης).

Στο σύνολο των πολυφαινολικών ενώσεων δεν παρατηρούμε καμία επίδραση. Γενικά παντού παρατηρούμε πτώση.

3. ΦΟΙΝΙΚΕΛΑΙΟ

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα ποσά της τυροσόλης, της υδροξυτυροσόλης και της κερκετίνης σε $\mu\text{g}/\text{g}$ ελαίου του μη εμπλουτισμένου και του εμπλουτισμένου φοινικέλαιου καθώς και το άθροισμα των φαινολικών ενώσεων χωρίς να έχουν υπολογιστεί τα φαινολικά οξέα σε αυτό.

	tyrosol	OH-tyrosol	quercetin	Sum
POD1	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
POD2	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
POD3	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
POA1	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
POA2	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
POA3	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
POL1	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
POL2	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
POL3	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.

	tyrosol	OH-tyrosol	$\Delta \%$	quercetin	$\Delta \%$	Sum	$\Delta \%$
POED1A	0,09	1,66		1,51		6,41	
POED2A	0,27	1,39	83,73	1,96	129,79	5,49	85,69
POED3A	0,20	4,80	289,27	6,06	401,94	13,60	212,28
POEA1A	0,10	1,88		1,46		6,70	
POEA2A	0,23	2,14	113,99	1,67	114,08	5,52	82,40
POEA3A	0,16	4,20	223,50	6,43	439,45	13,29	198,39
POEL1A	0,08	1,60		1,52		6,30	
POEL2A	0,25	1,04	65,12	1,45	95,24	5,09	80,87
POEL3A	0,16	0,78	48,50	4,05	266,85	7,23	114,77

Στο **εμπλουτισμένο φοινικέλαιο**, και για τις τρεις συνθήκες αποθήκευσης, έχουμε ανίχνευση πολυφαινολικών ενώσεων σε σχέση με το μη εμπλουτισμένο φοινικέλαιο στο οποίο δεν είχαμε πουθενά ανίχνευση. Δηλαδή βλέπουμε ότι το φοινικέλαιο εμπλουτίστηκε σε τυροσόλη αλλά σε πολύ μικρά ποσά, σε υδροξυτυροσόλη και σε κερκετίνη.

Στην υδροξυτυροσόλη το μεγαλύτερο ποσοστό διατήρησης εμφανίζεται κατά την αποθήκευση του ελαίου στο σκοτάδι (83,7 %) ενώ κατά την έκθεση του ελαίου στο φως παρουσιάζεται το μικρότερο ποσοστό (65,1 %). Φαίνεται δηλαδή ότι το φως παίζει αρνητικό ρόλο στη διατήρηση της υδροξυτυροσόλης.

Για την κερκετίνη δεν βλέπουμε κάποια εξάρτηση.

Όσο αφορά τη χρονική διάρκεια της αποθήκευσης παρατηρούμε ότι το φως ήταν ο παράγοντας εκείνος που επηρέασε σημαντικότερα τη διατήρηση των πολυφαινολικών ενώσεων.

Στο σύνολο των πολυφαινολικών ενώσεων δεν παρατηρούμε καμία επίδραση. Γενικά παντού παρατηρούμε πτώση η οποία είναι περίπου σταθερή και στις τρεις συνθήκες αποθήκευσης κατά τον πρώτο μήνα αποθήκευσης του ελαίου.

Συμπερασματικά, βλέπουμε ότι η τυροσόλη σε όλα τα εμπλουτισμένα έλαια δεν διέφερε σημαντικά σε σχέση με τα αντίστοιχα μη εμπλουτισμένα έλαια. Η κερκετίνη επίσης δεν έδειξε καμία εξάρτηση. Στο σύνολο των πολυφαινολικών ενώσεων παντού παρατηρήσαμε πτώση με την πάροδο του χρόνου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Νικόλαος Κ. Ανδρικόπουλος, Χημεία και Τεχνολογία Τροφίμων, Τόμος Ι, Κεφάλαια θεωρίας, Αθήνα 1999.
2. Δ. Μπόσκου, Χημεία Τροφίμων, Θεσσαλονίκη 2004.
3. Anon, Fats, Oils and Fat Substitutes, Food Technol., 1989, 7, 66-74.
4. Hamilton, R. J. and A. Bhati, Fats and Oils, Chemistry and Technology, Applied Science Publ. Ltd, London, 1980.
5. Hoffman, G., The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats and their High Fat Products, Academic Press, London, 1989.
6. Hudson, B. J. F., Food Antioxidants, Elsevier Applied Science, London, 1990.
7. Shahidi, F., Natural Antioxidants, AUCS Press, Champaign, Ill. 1997.
8. Α. Π. Χίου, Φυτικοχημεία και Βιοχημεία Τροφίμων, Σημειώσεις φροντιστηρίου, Αθήνα, 2003.
9. N.K. Andrikopoulos, S. Antonopoulou, A.C. Kaliora, Lebensm.- Wiss. U.- Technol. 2002 35, 479- 484.
10. L. Mosca, C. DeMarco, F. Visioli, C. Canella, J. Agric. Food Chem. 2000, 48, 297-301.
11. PCH Hollman, Eur. J. Clin. Nutr. 1997, 51, SI, S66- S69.
12. A. Scalbert, G Williamson, J. Nutr. 2000, 2073S- 2085S.
13. C. Rice- Evans, Biochem. Soc. Symp., 61, 103- 106.
14. L Bravo, Nutr. Rev. 1998, 317-333.
15. N.K. Andrikopoulos, International Congress on Olive Oil, Kalamata, Greece, 2002.
16. N.K. Andrikopoulos, 3^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Ελευθέρων Ριζών και Οξειδωτικού Στρες, Αθήνα, 2002.
17. Πτυχιακή Εργασία Χ. Μπαλαμώτη, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Αθήνα, 2002.
18. Πτυχιακή Εργασία Ι. Γκουτζέλα, Μ. Λιούλια, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Αθήνα, 2001.
19. Diplock AT. Vitamin E. In: Diplock AT, ed. Fat soluble vitamins. Lancaster, PA: Technomic, 1984:156
20. Farell P, Roberts R. Vitamin E. In: Shils ME, Olson JA, Shike M, eds. Modern Nutrition in Health and Disease, 8th ed. Philadelphia: Lea and Febiger, 1994: 326-41.
21. Eitenmiller R. Vitamin E content of fats and oils- nutritional implications. Food Tech 1997; 51: 78- 81.
22. Murphy S, Subar A, Block G. Vitamin E intakes and sources in the United States. Am. J. Clin. Nutr. 1990; 52:361-7.

23. Erdman J, Poor C, Dietz J. Factors affecting the bioavailability of vitamin A, carotenoids and vitamin E. *Food Tech* 1988;42:214- 21.
24. National Research Council. *Recommended Dietary Allowances*, 10th ed. Washington, DC: National Academy Press, 1989:99-107.
25. Bender D. *Nutritional biochemistry of the vitamins*. New York: Cambridge University Press, 1992:87- 105.
26. Combs G. *The Vitamins*. New York: Academic Press, 1992:179- 203.
27. Niki E, Noguchi N, Tsuchihashi H, Gotoh N. Interaction among vitamin C, vitamin E and β - carotene. *Am J Clin Nutr* 1995;62 (suppl): 1322S-26S.
28. Jialal I, Grundy S. Effect of dietary supplementation with alpha tocopherol on the oxidative modification of low density lipoprotein. *J Lipid Res* 1992; 33: 899- 906.
29. Esterbauer H, Dieber- Rotheneder M, Striegl G, Waeg G. Role of vitamin E in preventing the oxidation of low- density lipoprotein. *Am J Clin Nutr* 1991; 53:314S- 21S.
30. Robertson J, Donner A, Trevithick J. A possible role for vitamins C and E in cataract prevention. *Am J Clin Nutr* 1991; 53: 346S- 51S.
31. Mohamed Bouaziz and Sami Sayadi. Isolation and evaluation of antioxidants from leaves of Tunisian cultivar olive tree. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 107 (2005) 497- 504.
32. J. Tabera, A. Guinda, A. Ruiz- Rodriguez, J. F. Senorans, E. Ibanez, T. Albi, G. Reglero: Counter current supercritical fluid extraction and fractionation of high- added- value compounds from a hexane extract of olive leaves. *J Agric Food Chem.* 2004, 52, 4774- 4779.
33. M. Bouaziz, M. Chamkha, S. Sayadi: Comparative study on phenolic content and antioxidant activity during maturation of the olive cultivar Chemlali from Tunisia. *J Agric Food Chem.* 2004, 52, 5476- 5481.
34. M. Bouaziz, R. J. Grayer, M. S. J. Simmonds, M. Damak, S. Sayadi: Identification and antioxidant potential of flavonoids and low molecular weight phenols in olive cultivar Chemlali growing in Tunisia. *J Agric Food Chem.* 2005, 53, 236- 241.
35. A. Kiritsakis: *Olive Oil- From the Tree to the table*. 2nd Edn. Food and Nutrition Press, Inc., Trumbull, CT (USA) 1998.
36. O. B. Garcia, J. Castillo, J. Lorente, A. Ortuno, J. A. Del Rio: Antioxidant activity of phenolics extracted from *Olea europaea* L. leaves. *Food Chem.* 2000, 68, 457- 462.
37. F. Visioli, A. Poli, C. Galli: Antioxidant and other biological activities of phenols from olives and olive oil. *Med Research Rev.* 2002, 22, 65- 75.

38. C. Savournin, B. Baghdikian, R. Elias, D. F. Kesraoui, K. Boukef, G. Balansard: Rapid high- performance liquid chromatography analysis for quantitative determination of oleuropein in *Olea europaea* leaves. *J Agric Food Chem.* 2001, 49, 618- 621.
39. B. Le Tutour, D. Guedon: Antioxidative activities of *Olea europaea* leaves and related phenolic compounds. *Phytochemistry* 1992, 31, 1173- 1178.
40. R. Briante, M. Patumi, S. Terenziani, E. Bismuto, F. Febbraio, R. Nucci: *Olea europaea* L. leaf extract and derivatives: antioxidant properties. *J Agric Food Chem.* 2002, 50, 4934- 4940.
41. Panizzi, L., Scarpati, M. L. and Oriente, G. (1960) *Gazz. Chim. Ital.* 90, 1449.
42. Inouye, H., Yoshida, T., Tobita, S., Tanaka, K. and Nishioka, T. (1970) *Tetrahedron Letters* 2459.
43. Inouye, H., Yoshida, T., Tobita, S., Tanaka, K. and Nishioka, T. (1974) *Tetrahedron* 30, 201.
44. Ragazzi, E., Veronese, G. and Guiotto, A. (1973) *Ann. Chim. (Rome)* 63, 13.
45. Gariboldi, P., Jommi, G. and Verotta, L. Secoiridoids from *Olea europaea*. (1986) *Phytochemistry* 25, 865.
46. Kuwajima, H., Uemura, T., Takaishi, K., Inoue, K. and Inouye, H. A secoiridoid glucoside from *Olea europaea*. (1988) *Phytochemistry* 27, 1757.
47. Fleuriet, A., Macheix, J.-J., Andary, C. and Villemur, P. (1984) *C. R. Acad. Sci. Paris* 299, Serie III, 253.
48. Harborne, J. B. and Green, P. S. (1980) *Bot. J. Linn. Soc.* 81, 155.
49. De Laurentis, N.; Crescenzo, G.; Lai, O. R.; Milillo, M. A. Investigation on the extraction and concentration of oleuropein and flavonoids in *Olea europaea* L. based products. *Pharm. Pharmacol. Lett.* 1997, 7, 27-30.
50. Ficarra, P.; Ficarra, R.; De Pasquale, A.; Monforte, M. T.; Calabro, M. L. HPLC analysis of oleuropein and some flavonoids in leaf and bud of *Olea europaea* L. *Il Farmaco* 1991, 46, 803-815.
51. O. Benavente- Garcia, J. Castillo, J. Lorente, A. Ortuno. Antioxidant activity of phenols extracted from *Olea europaea* L. leaves *Food Chemistry* 68 (2000)457-462.
52. Warner K. Effects on the flavour and oxidative stability of stripped soybean and sunflower oils with added pure tocopherols. *J Agric Food Chem* (2005) 28; 53 (26): 9906- 10.
53. Abdalla, E. A. & Roozen, J. P., (1999). Effect of plant extracts on the oxidative stability of sunflower oil and emulsion, *Food Chemistry*, 64, 323- 329.

54. Fotini N. Salta, Anastasia Mylona, Antonia Xiou, George Boskou and Nikolaos Andrikopoulos. Oxidative stability of edible oils enriched in polyphenols with olive leaf extract. Food Science and Technology International (2007, in press).
55. Donata Bandoniene, Petras R. Venskutonis, Dainora Gruzdiene and Michael Murkovic: Antioxidative activity of sage (*Salvia officinalis* L.), savory (*Satureja hortensis* L.) and borage (*Borago officinalis* L.) extracts in rapeseed oil. Eur. J. Lipid Sci Technol. 104 (2002)286-292
56. A. Rizner Hras, M. Hadolin, Z. Knez, D. Bauman: Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with α - tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. Food chemistry 71 (2000) 229- 233.
57. R. S. Farag, G. S. El-Baroty and Amany M. Basuny: The influence of phenolic extracts obtained from the olive plant (cvs. Picual and Kronakii), on the stability of sunflower oil, International Journal of Food Science and Technology 2003, 38, 81–87.