

ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ
“ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑ ΔΙΑΤΡΟΦΗ”

ΘΕΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ:

**ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΑ ΣΕ ΨΑΡΙΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ
ΤΟΥ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑΤΟΣ ΣΕ ΠΑΡΘΕΝΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ
ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΦΟΙΤΗΤΡΙΑ: ΚΩΤΣΙΟΠΟΥΛΟΥ ΧΑΡΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Ν. ΑΝΔΡΙΚΟΠΟΥΛΟΣ

ΜΕΛΗ: Γ. ΜΠΟΣΚΟΥ

Ν. ΚΑΛΟΓΕΡΟΠΟΥΛΟΣ



ΑΘΗΝΑ 2004

Σε εκείνους που με στήριξαν
και με ενθάρρυναν

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ.....	7
Ιστορικά στοιχεία και ορισμοί.....	7
Σύσταση ελαιολάδου.....	8
ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΑΞΙΑ ΜΙΚΡΩΝ ΨΑΡΙΩΝ	
ΤΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ.....	24
Κατανάλωση ψαριών: κίνδυνοι	
και οφέλη.....	25
συσταση νωπών και	
τηγανισμένων ψαριών.....	30
ΤΗΓΑΝΙΣΜΑ.....	38
Εισαγωγή-γενικά.....	38
Μορφολογία τηγανισμένου.....	41
Αλληλεπίδρασεις και μεταβολές κατά	
την διάρκεια του τηγανίσματος.....	42
ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟ ΚΕΝΟ.....	49

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....50

1. Μέτρηση μήκους και βάρους των ψαριών πριν από το τηγάνισμα.....	50
2. Τηγάνισμα ψαριών.....	51
3. Απομάκρυνση της υγρασίας από νωπά και τηγανισμένα ψάρια (Λυοφιλίωση).....	54
4. Συντήρηση των δειγμάτων	55
5. Προσδιορισμός ολικών πολυφαινολών (μέθοδος Folin-Ciocalteu).....	55
6. Προσδιορισμός τοκοφερολών, σκουαλενίου και επιμέρους πολυφαινολών (Μέθοδος Bligh-Dyer, αέρια χρωματογραφία)	57
7. Προσδιορισμός λίπους νωπών και τηγανισμένων ψαριών(Μέθοδος συνεχούς εκχύλισης Soxhlet).....	63
8. Προσδιορισμός πρωτεϊνών των ωμών και τηγανισμένων ψαριών (Μέθοδος Kjeldahl).....	64

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....68

ΤΗΓΑΝΙΣΜΑ.....68

ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΨΑΡΙΩΝ ΣΕ ΜΑΚΡΟΘΡΕΠΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ.....70

ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΨΑΡΙΩΝ ΣΕ ΜΙΚΡΟΘΡΕΠΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ.....80

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....99

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	107
-----------------------	------------

ΑΝΤΙ ΠΡΟΛΟΓΟΥ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Χαροκοπείου Πανεπιστημίου.

Η υλοποίηση της δεν θα ήταν δυνατή χωρίς την πολύτιμη καθοδήγηση από τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Νικόλαο Ανδρικόπουλο. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους επιβλέποντες καθηγητές κ. Καλογερόπουλο και κ. Μπόσκου για την υποστήριξη και ωφέλιμη παρεμβασή τους. Δεν θα μπορούσα παρά να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την κ. Μυλωνά Νατάσσα για την σημαντικότερη συμβολή της στην διεξαγωγή του πειράματος, αλλά και την κ. Φαληρέα Αγγελική για την βοήθεια της στην υλοποίηση της εργασίας. Τέλος, ιδιαίτερες ευχαριστίες στον συνάδελφο κ. Γρηγοράκη Δημήτρη για την βοήθεια του στην καθημερινή πρακτική του πειράματος.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ιδιαίτερα υψηλή διατροφική αξία του ελαιόλαδου έχει επιβεβαιωθεί από μια πληθώρα μελετών, οι οποίες τονίζουν ότι τόσο τα μακροθρεπτικά όσο και τα μικροθρεπτικά συστατικά του είναι συνυπεύθυνα για την υπεροχή που παρουσιάζει έναντι των άλλων ελαίων. Η κατανάλωση ελαιολάδου έχει βρεθεί ότι σχετίζεται με μειωμένο κίνδυνο εμφάνισης πολλών χρόνιων παθήσεων ανάμεσα σ' αυτές τα καρδιαγγειακά νοσήματα, ο καρκίνος και φλεγμονώδες νόσοι.

Η χρήση του στην Μεσογειακή κουζίνα είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη και συχνά γίνεται κατ' αποκλειστικότητα. Τα ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του και η ύπαρξη του σε αφθονία επιτρέπει να γίνεται χρήση σε όλες τις μεθόδους μαγειρικής παρασκευής. Εκτός από την χρήση κατά το ψήσιμο, το βράσιμο, είναι ιδιαίτερα σύνηθες να χρησιμοποιείται και ως μέσο τηγανίσματος. Το τηγάνισμα είναι μια μέθοδος μαγειρικής παρασκευής που γνωρίζει μεγάλη διάδοση, λόγω της ευκολίας, της ταχύτητας κατά την διεξαγωγή της και των ευχάριστων οργανοληπτικών χαρακτηριστικών που προσδίδει στο τρόφιμο.

Τα ψάρια κατέχουν σημαντική θέση στην Μεσογειακή Διατροφή και συμμετέχουν με μεγάλη συχνότητα στο διαιτολόγιο των λαών της Μεσογείου. Έχουν αποτελέσει αντικείμενο μελετών και ιδιαίτερα τα περιεχόμενα σε αυτά ω3 λιπαρά οξέα τα οποία έχει βρεθεί ότι ασκούν ευεργετικές επιδράσεις έναντι των χρόνιων νοσημάτων. Η επιλογή της μεθόδου μαγειρικής παρασκευής τους καθορίζεται από το μέγεθος του ψαριού. Είναι σύνηθες μεγάλα, πλούσια σε λίπος, ψάρια να προορίζονται κυρίως για ψήσιμο, ενώ τα μικρά, φτωχά σε λίπος να τηγανίζονται σε ρηχό τηγάνι με μικρή ποσότητα ελαιολάδου.

Με δεδομένες τις επιμέρους διατροφικές αξίες των μικρών ψαριών και του παρθένου ελαιολάδου, κρίνεται ενδιαφέρον να μελετηθεί η νέα διατροφική αξία που αποκτούν τα μικρά ψάρια μετά από τηγάνισμα με παρθένο ελαιόλαδο. Στην παρούσα μελέτη θα προσδιοριστεί η συγκέντρωση μικροθρεπτικών συστατικών (τοκοφερόλης, πολυφαινολών, σκουαλενίου) που απαντώνται στο ελαιόλαδο σε τηγανισμένα μικρά ψάρια. Επιπρόσθετα θα μελετηθεί η ύπαρξη εκλεκτικότητας στην προσρόφηση των παραπάνω συστατικών και τέλος θα γίνει προσδιορισμός των κυριότερων μακροθρεπτικών συστατικών (νερό, λίπος, πρωτεΐνη).

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ

Ιστορικά στοιχεία και ορισμοί

Το ελαιόλαδο είναι ένα πολύ σημαντικό προϊόν στις μεσογειακές χώρες εδώ και αιώνες. Η χρήση του ελαιολάδου είναι γνωστό ότι γινόταν ήδη από την προϊστορική περίοδο, όπως φαίνεται από τα αρχαιολογικά ευρήματα αμφορέων που περιείχαν λάδι στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου. Η καλλιέργεια του ελαιοδένδρου ξεκίνησε από τους Φοίνικες στη Συρία και την Παλαιστίνη και συνεχίστηκε από τους Έλληνες (4000 π.χ) οι οποίοι και την διέδωσαν σ' όλες τις περιοχές της Μεσογείου. Στην Ελλάδα μόνο το 1986 η κατανάλωση παρθένου ελαιολάδου ήταν ~ 200.000 τόνοι και των υπόλοιπων ελαιολάδων 30.000 τόνοι (Andrikopoulos et al, 1989).

Το ελαιόλαδο παράγεται από τον καρπό του δέντρου *Olea europaea*, που καλλιεργείται ευρέως στις χώρες γύρω από τη Μεσόγειο, ειδικά στην Ισπανία, στην Ιταλία και στην Ελλάδα (Kirschenbauer, 1960). Το ελαιόλαδο σύμφωνα με το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (IOOC) και την ΕΟΚ (Κυριτσάκης, 1993) χωρίζεται στις παρακάτω κατηγορίες:

1. παρθένο ελαιόλαδο (virgin olive oil)
2. ραφινρισμένο ελαιόλαδο (refined olive oil)
3. ελαιόλαδο (olive oil)
4. ακατέργαστο πυρηνέλαιο (crude oil – pomace oil)
5. εξευγενισμένο πυρηνέλαιο
6. πυρηνέλαιο

Από την ελαιοζύμη, το προϊόν ολικής άλεσης του ελαιοκάρπου, με φυσικές μεθόδους (φυγοκέντρωση, πίεση και αποστάλλαξη) γίνεται ο διαχωρισμός των παρθένων και υποβαθμισμένων ελαιολάδων. Ο πλακούντας που απομένει μετά την πίεση ή φυγοκέντρωση της ελαιοζύμης αποτελεί την ελαιοπυρήνη, η εκχύλιση της οποίας, με οργανικούς διαλύτες παράγει το πυρηνέλαιο. Το παρθένο ελαιόλαδο λαμβάνεται αποκλειστικά με μηχανική και οπωσδήποτε φυσική επεξεργασία του ελαιοκάρπου και δεν υποβάλλεται σε κανενός είδους εξευγενισμό, σε αντίθεση με τα άλλα είδη ελαιολάδου. Έτσι, Στο εμπόριο διατίθεται σε πέντε ποιότητες, 1^η, 2^η, 3^η, 4^η και 5^η με επιτρεπόμενες οξύτητες (εκφρασμένες ως % ελαϊκό οξύ w/w) 1, 2, 3, 4 και 5 αντίστοιχα.

Σύσταση ελαιολάδου

Το ελαιόλαδο χαρακτηρίζεται από τη λεπτή και μοναδική γεύση του. Η εξαιρετική γεύση και το άρωμα του οφείλονται σε ποικίλα συστατικά του, που είναι παρόντα σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Ενώ το σημαντικότερο μέρος (> 95%) του ελαιολάδου αποτελείται από λιπαρά οξέα που δεσμεύονται στη γλυκερόλη (τριγλυκερίδια), υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός συστατικών, τα οποία είναι παρόντα μόνο σε μικρές ποσότητες (τοκοφερόλες, πολυφαινόλες, αρωματικές ενώσεις, υδρογονάνθρακες, και στερόλες). Εντούτοις, αυτά τα μικροσυστατικά, όπως αποκαλούνται είναι μεγάλης σπουδαιότητας, τόσο για τη βελτίωση της σταθερότητας του ελαιολάδου, για τη μοναδική γεύση του, όσο και άκρως ευεργετικά για την ανθρώπινη υγεία του (Gutierrez et al, 1999, Baldioli et al, 1996, Aparicio et al, 1999).

-Τριγλυκερίδια

Το γεωγραφικό πλάτος, το κλίμα, η ποικιλία και ο βαθμός ωριμότητας του καρπού κατά τη συλλογή επηρεάζει τη σύνθεση του ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα. Ενώ θεωρητικά σύμφωνα με τη σύνθεση του ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα θα αναμενόταν ότι πάνω από 70 διαφορετικά τριγλυκερίδια απαντώνται στο ελαιόλαδο, στην πραγματικότητα ο αριθμός τριγλυκεριδίων είναι πολύ μικρότερος, αφού ορισμένα απουσιάζουν κι άλλα βρίσκονται σε

ασήμαντες ποσότητες. Στον πίνακα φαίνονται τα κυριότερα λιπαρά οξέα που απαντώνται στο ελαιόλαδο.

Τα κυριότερα τριγλυκερίδια του ελαιολάδου είναι η τριελαΐνη OOO (40-59%), η παλμιτυλοδιελαΐνη POO (12-20%), η διελαϋλολινολεΐνη OOL (12.5-20%), η παλμιτυλοελαϋλολινολεΐνη POL (5.5-7%) και η στεατοδιελαΐνη SOO (3-7%) (Boskou, 1996). Γενικά, τα τριγλυκερίδια του ελαιολάδου είναι τεσσάρων τύπων, δηλαδή τρικορεσμένα, μονό-, δι- και τριακόρεστα (Visioli et al, 1995).

Πίνακας 1 : Τα κυριότερα λιπαρά οξέα του ελαιολάδου

Λιπαρό οξύ και χημικός τύπος	Ελαιόλαδο
λαυρικό οξύ $C_{11}H_{23}COOH$	-
μυριστικό οξύ $C_{13}H_{27}COOH$	<0.1
παλμιτικό οξύ $C_{15}H_{31}COOH$	7.5-20
παλμιτελαϊκό οξύ $C_{15}H_{29}COOH$	0.3-3.5
δεκαεπτανοϊκό οξύ $C_{16}H_{33}COOH$	<0.5
δεκαεπτανοϊκό οξύ $C_{16}H_{31}COOH$	<0.6
στεατικό οξύ $C_{17}H_{35}COOH$	0.5-5
ελαϊκό οξύ $C_{17}H_{33}COOH$	55-83
λινελαϊκό οξύ $C_{17}H_{31}COOH$	3.5-21
λινολενικό οξύ $C_{17}H_{29}COOH$	<1.5
αραχιδικό οξύ $C_{19}H_{39}COOH$	<0.8
βεχενικό οξύ $C_{21}H_{43}COOH$	<0.2
ερουκικό οξύ $C_{21}H_{41}COOH$	-
λγνολκηρικό οξύ $C_{23}H_{47}COOH$	<1.0
$C_{23}H_{45}COOH$	-
* Τα στοιχεία προέρχονται από τον κώδικα κριτηρίων (Codex Standard 22, 1981] και τον Kirek (1991]	

- Μικροσυστατικά του ελαιολάδου

Τοκοφερόλες

Η βιταμίνη E με μητρική ένωση την τοκόλη συνίσταται από δύο σειρές ενώσεων: τις τοκοφερόλες και τις τοκοτριενόλες. Οι τοκοφερόλες χωρίζονται στην α-τοκοφερόλη, τη β-τοκοφερόλη, τη γ-τοκοφερόλη, και τη

δ-τοκοφερόλη, ενώ οι τοκοτριενόλες διακρίνονται στις α-, β-, γ- και δ-τοκοτριενόλη.

Η ολική βιολογική δράση της βιταμίνης Ε οφείλεται κυρίως στην παρουσία της α-τοκοφερόλης, αν και έχουν εντοπιστεί και άλλες βιολογικά ενεργές τοκοφερόλες. Η α-τοκοφερόλη ασκεί τη μέγιστη βιολογική δραστηριότητα, η οποία αποτελεί και σημείο αναφοράς για τη δράση των άλλων μορφών βιταμίνης Ε. Έτσι, η β-τοκοφερόλη αντιστοιχεί βιολογικά στο 40% της α-τοκοφερόλης, η α-τοκοτριενόλη περίπου στο 30%, η γ-τοκοφερόλη στο 10% και οι άλλες μορφές περίπου στο 5% ή λιγότερο (Andrikopoulos 1989, Berry Ottway 1993). Σύμφωνα με τις συνιστώμενες, αναθεωρημένες το 2001 διαιτητικές προσλήψεις (DRI), οι ενήλικες θα πρέπει να λαμβάνουν 15 mg βιταμίνης Ε (ή α-τοκοφερόλης) ημερησίως (Trumbo P et al. 2001). Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η περιεκτικότητα σε βιταμίνη Ε του ελαιολάδου (σε mg/100g ελαίου) .

Πίνακας 2: Περιεκτικότητα σε Vit E του ελαιολάδου

	α-Toc	β-Toc	γ-Toc	δ-Toc	α-T-3	β-T-3	γ-T-3	δράση Vit.E
Ελαιολάδο	11.92	0	0.72	0	0	0	0	11.99

Όπου :α-Toc = α-τοκοφερόλη α-T-3=α-τοκοτριενόλη

β-Toc= β-τοκοφερόλη β-T-3=β-τοκοτριενόλη

γ-Toc = γ-τοκοφερόλη γ-T-3 =γ-τοκοτριενόλη

δ-Toc =δ-τοκοφερόλη

Συνολική δραστηριότητα βιταμίνης Ε= α-τοκοφερόλη+0.4(β-τοκοφερόλη) + 0.1(γ-τοκοφερόλη) + 0.01(δ-τοκοφερόλη) + 0.3(α-τοκοτριενόλη) +0.05(β-τοκοτριενόλη) + 0.01 (γ-τοκοτριενόλη) (Berry, Ottaway,1993)

Το ελαιόλαδο περιέχει α-τοκοφερόλη, δηλαδή την τοκοφερόλη που εκφράζει την υψηλότερη δραστικότητα της βιταμίνης Ε (το 95% του συνόλου της βιταμίνης Ε), ενώ οι άλλες τοκοφερόλες (β και γ) είναι μόνο παρούσες σε πολύ μικρές ποσότητες (ίχνη) (Kiritsakis et al, 1987, Gutierrez et al, 1999, Psomiadou, et al, 2000). Οι ποσότητες α-τοκοφερόλης που περιέχονται στο ελαιόλαδο ποικίλλουν από 1,2 έως 43 mg/100g (Kiritsakis et al, 1987, Gutierrez F, et al. 1999, Psomiadou et al, 2000). Οι τελευταίοι συγγραφείς αναφέρουν ότι κατά μέσον όρο, το ποσό που είναι παρόν στο λάδι είναι περίπου 12 έως 25 mg/100g (Psomiadou et al, 2000). Άλλοι βρήκαν ακόμα πιο υψηλές τιμές: 24 έως 43 mg/100g (Gutierrez et al, 1999).

Σε μία Ελληνική μελέτη εξετάστηκε η περιεκτικότητα σε τοκοφερόλες διαφόρων τύπων ελαιολάδων: παρθένου, καθαρού, κατάλοιπων και ραφινρισμένου, ελληνικής προέλευσης από διάφορες περιοχές, και βρέθηκαν τιμές 113, 81, 156 και 37 mg/κιλό, αντίστοιχα, για την περιεκτικότητα σε α-τοκοφερόλη (Andrikopoulos, 1989). Στην ίδια μελέτη η περιεκτικότητα σε γ-τοκοφερόλη για το παρθένο και τα κατάλοιπα ελαιολάδου ήταν 17 και 33 mg/κιλό, αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε επίσης, ότι το παρθένο ελαιόλαδο διαφορετικών τοποθεσιών της χώρας παρουσίαζε ευρεία διακύμανση όσον αφορά την περιεκτικότητα σε α-τοκοφερόλη, γεγονός που ίσως οφειλόταν στις διαφορετικές ποικιλίες ελαιοδέντρων ή/ και στις περιβαλλοντικές συνθήκες. Γενικά, οι μικρές διαφορές στην περιεκτικότητα σε βιταμίνη Ε είναι συχνές, ακόμη και σε έλαια ιδίου τύπου, όταν αυτά είναι διαφορετικής προέλευσης ή παραγωγής ή ποικιλίας. Προφανώς, το ποσό παρόν στο λάδι της ελιάς εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι η ποικιλία, η ωριμότητα των καρπών, καθώς επίσης και οι συνθήκες και η διάρκεια της αποθήκευσης.

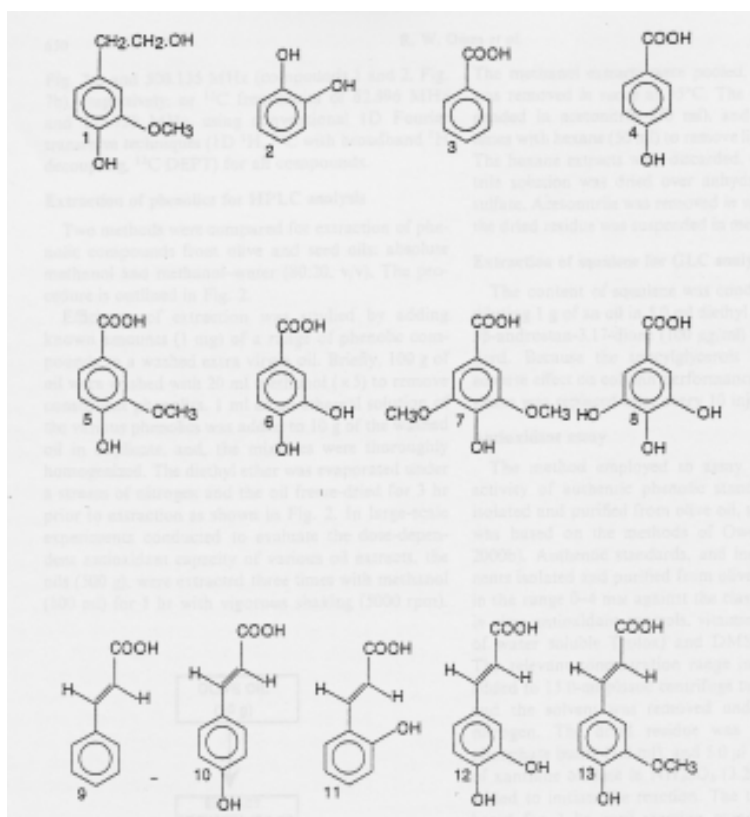
Παρόλο που το ελαιόλαδο, όπως έχει αναφερθεί, έχει τη μικρότερη περιεκτικότητα σε βιταμίνη Ε, σε σχέση με τα υπόλοιπα φυτικά έλαια, ωστόσο, διαθέτει τον υψηλότερο βιολογικό δείκτη (Andrikopoulos, 1989). Με τον όρο "βιολογικός δείκτης" εννοείται ο λόγος της βιταμίνης Ε προς τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα και ο οποίος επηρεάζεται από τα συστατικά της διατροφής.

Φαινολικές ενώσεις

Το μη-γλυκεριδικό κλάσμα του παρθένου ελαιολάδου, το οποίο λαμβάνεται από την πρώτη επεξεργασία των ώριμων καρπών του, είναι πλούσιο σε ενώσεις με αντιοξειδωτικές ιδιότητες, όπως οι πολυφαινόλες (Guertfing, 1981, Vazquez Roncero, 1978, Montedoro et al. 1992). Οι φαινολικές ενώσεις που βρίσκονται στο παρθένο ελαιόλαδο και ανήκουν στην κατηγορία των λεγόμενων πολικών συστατικών του ελαίου (Papadopoulos et al. 1996), εμποδίζουν την αυτοοξείδωση του, αποτελούν τη βάση της εξαιρετικής του θερμικής σταθερότητας (Gurtfing, 1981, Tsimidou et al, 1992) και συνεισφέρουν επίσης στο χαρακτηριστικό του άρωμα και γεύση. Πιθανόν, όμως κατά ένα ποσοστό θα μπορούσαν να εντοπιστούν και στα μη πολικά του συστατικά. Σε αντίθεση με τα άλλα φυτικά έλαια το παρθένο ελαιόλαδο λαμβάνεται με φυσική πίεση από όλον τον καρπό και γι' αυτό διατηρούνται οι φαινολικές του ουσίες (Visioli 1998). Το εξευγενισμένο ελαιόλαδο δεν περιέχει φαινόλες, επειδή αυτές ως πολικά συστατικά, παρασύρονται σχεδόν ολοκληρωτικά από τα υδατικά διαλύματα του εξευγενισμού. Η ποσότητα του πολυφαινολικού κλάσματος ανέρχεται σε πάνω από 800 mg/lit και εξαρτάται από ποικίλες συνθήκες όπως το κλίμα, το βαθμό ωρίμανσης των καρπών και τη μεταχείριση τους (Visioli et al, 1998, Tsimidou et al, 1992).

Ο πολτός της ελιάς περιέχει φαινολικές ενώσεις, οι οποίες είναι κυρίως υδατοδιαλυτές. Εντούτοις, η παρουσία τους στο λάδι είναι σε μικρές ποσότητες. Ο χαρακτηρισμός των φαινολικών ουσιών του ελαιολάδου ως "πολυφαινόλες" είναι συμβατικός γιατί δεν είναι όλες πολύ-υδροξυ-παράγωγα. Οι κυριότερες φαινολικές ενώσεις του ελαιολάδου είναι η τυροσόλη που είναι προϊόν υδρόλυσης της λιγστροσίδης, και η υδροξυτυροσόλη. Άλλες φαινολικές ενώσεις που αναφέρονται στη σύσταση του ελαιολάδου είναι το καφεϊκό οξύ, το γαλλικό οξύ, το βανιλικό οξύ, το συριγγικό οξύ, κουμαρικό οξύ, το πρωτοκατεχικό οξύ, το σιναπικό οξύ, το p-υδροξυβενζοϊκό οξύ, το p-υδροξυφαινυλοξικό οξύ και το ομοβανιλικό οξύ. Το σιναμικό, το ελενολικό, το σικιμικό και το κινονικό οξύ αναφέρονται ως φαινόλες του ελαιολάδου, αν και έχουν διαφορετική δομή αφού

απουσιάζει η φαινολική ομάδα ή ακόμα και ο αρωματικός δακτύλιος (Boskou, 1996).



Σχήμα 1 : Δομικοί τύποι των κυριότερων πολυφαινόλων: 1: Ομοβανιλική αλκοόλη, 2: Κατεχόλη, 3: Βενζοϊκό οξύ, 4: p-υδροξυβενζοϊκό οξύ, 5: βανιλικό οξύ, 6: 3,4-διυδροξυβενζοϊκό οξύ, 7: Συρινγικό οξύ, 8: Γαλλικό οξύ, 9: Σιναμικό οξύ, 10: p-κουμαρικό οξύ, 11: o-κουμαρικό οξύ, 12: Καφεϊκό οξύ, 13: Φερουλικό οξύ.

Κατά μέσον όρο, αυτές οι απλές φαινόλες υπολογίζονται σε 4,2 mg/100g στο έξτρα παρθένο ελαιόλαδο και σε 0,47 mg/100g στο ραφινρισμένο ελαιόλαδο. Επιπλέον, το ελαιόλαδο περιέχει σεκοϊριδοειδή, όπως η ελαιοευρωπαϊνή και η λιγοςτρίδη (2,8 mg/100g στο έξτρα παρθένο και 0,93 mg/100g στο ραφινρισμένο ελαιόλαδο, αντίστοιχα), ή πιο σύνθετα μόρια όπως οι λιγνάνες (4,15 mg/100g στο έξτρα παρθένο και 0,73 mg/100g στο ραφινρισμένο ελαιόλαδο, αντίστοιχα) και φλαβονοειδή, π.χ. απιγενίνη ή λουτεολίνη (Owen et al, 2000).

Ο τρόπος διαχωρισμού του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο φαίνεται ότι επηρεάζει την ολική περιεκτικότητα του ελαίου σε φαινόλες (Cinquanta et al, 1997). Τα έλαια που προήλθαν από πίεση περιέχουν λιγότερες πολυφαινόλες σε σχέση με εκείνα που προήλθαν από τη χρήση διαλυτών. Η χρήση του συνεχούς φυγοκεντρικού συστήματος φαίνεται ότι έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας πολυφαινολών σε σχέση με άλλα συστήματα, όπως πίεση και αποστάλλαξη.

Επιπλέον η παρουσία των φαινολικών ενώσεων στο λάδι εξαρτάται από τις κλιματικές συνθήκες, από την ποικιλία και το βαθμό ωριμότητας των ελιών κατά την διάρκεια της συγκομιδής. Κατά την ωρίμανση των ελαιοκάρπων ή κατά την επεξεργασία τους χημικές και ενζυμικές διεργασίες έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ελεύθερων φαινολών. Οι συγκεντρώσεις της υδροξυτυροσόλης, της τυροσόλης, και της λουτεολίνης αυξάνονται καθώς αυξάνεται η ωριμότητα των καρπών (Brenes et al, 1999), ενώ το συνολικό ποσό των φαινολικών ενώσεων και της α-τοκοφερόλης μειώνεται, όσο αυξάνεται η ωριμότητα των καρπών (Gutierrez et al, 1999).

Οι φαινολικές ουσίες φαίνεται ότι συμβάλλουν στην χαρακτηριστική γεύση του ελαιολάδου που άλλοτε είναι γλυκεία και φρουτώδης κι άλλοτε πικρή. Η σύνθεση των πολυφαινολών στον ελαιόκαρπο αναφέρεται ότι οφείλεται στη λευκή ακτινοβολία και έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία σκουρόχρωμων καρπών, ικανών να προστατευτούν από την εκτεταμένη έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία (Visioli et al, 1998). Μέχρι τώρα, υπάρχουν μόνο περιορισμένες αναφορές για τη βιοδιαθεσιμότητα αυτών των ουσιών. Ο Visioli και οι συνεργάτες του διαπίστωσαν ότι η απορρόφηση της τυροσόλης και της υδροξυτυροσόλης είναι όσο-εξαρτώμενες, σε επίπεδο 60 ως 80% του ποσού που χορηγήθηκε (Visioli et al, 2000).

Αρωματικές ενώσεις

Περισσότερες από 70 ενώσεις θεωρείται ότι συμβάλουν στο μοναδικό άρωμα και τη γεύση των ελιών και του ελαιολάδου. Μεταξύ αυτών, περιλαμβάνονται προϊόντα της οξειδωτικής υποβάθμισης των ακόρεστων

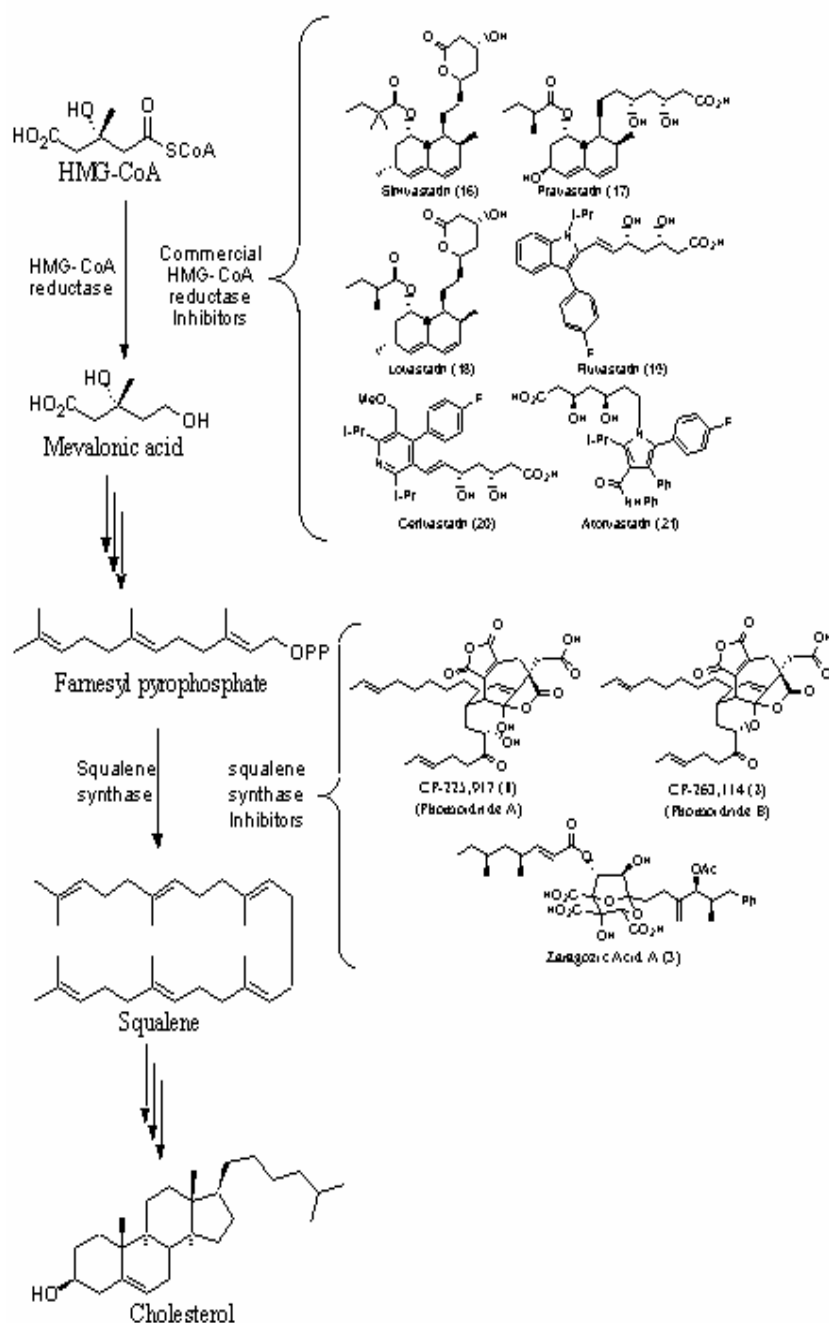
λιπαρών οξέων όπως οι αλδεΐδες, π.χ. η εξανάλη, η νοναλάνη, η 1-εξανόλη, ή 2,4-δεκαδιενάλη. Επιπλέον, οι αλειφατικοί και αρωματικοί υδρογονάνθρακες, οι αλκοόλες, οι κετόνες, οι αιθέρες, οι εστέρες καθώς επίσης και το φουράνιο και θειοτερπενικά παράγωγα συμβάλουν σημαντικά στην οσμή και την ωραία γεύση του ελαιολάδου (Kiritsakis et al, 1987)

Υδρογονάνθρακες

Ο κύριος υδρογονάνθρακας στο ελαιόλαδο είναι το σκουαλένιο, ένα τριτερπένιο και ενδιάμεσο της βιοσυνθετικής οδού της χοληστερόλης. Έλαβε το όνομά του λόγω της παρουσίας του στο έλαιο από το συκώτι καρχαρία, το οποίο περιέχει μεγάλες ποσότητες και θεωρείται πολύ πλούσια πηγή σκουαλένιου. Πολλές άλλες πολυπρενυλικές ενώσεις που υπάρχουν στη φύση είναι δομικά παρόμοιες με το σκουαλένιο και εκτελούν κρίσιμες βιολογικές λειτουργίες. Για παράδειγμα, τα ζώα χρησιμοποιούν τις πρενυλικές ομάδες για να διαμορφώσουν την πλευρική αλυσίδα της ουβικινόνης. Η πιο κοινή μορφή ουβικινόνης στο ανθρώπινο σώμα είναι συνένζυμο Q10 (CoQ10). Ο προσδιορισμός του Q10 δείχνει στο μόριο του 10 πρενυλικές ομάδες στην πλευρική αλυσίδα του. Άλλες γνωστές ουσίες που απαιτούν πρενυλικές ομάδες για τη σύνθεσή τους, και επομένως που έχουν δομική ομοιότητα με το σκουαλένιο, είναι οι καροτίνες, η βιταμίνη Α, η βιταμίνη Κ, η βιταμίνη Δ, η βιταμίνη Ε και άλλες τοκοφερόλες, τοκοτριενόλες, κυκλικές τερπενοειδικές ενώσεις (όπως η καμφορά, το πινένιο και το λεμονένιο), και η διλικόλη (Kelly, 1999).

Δομικά είναι μια συμμετρική ένωση με 30 άνθρακες που περιέχει έξι πρενυλικές μονάδες (επίσης γνωστό ισοπρενοειδές ή ισοπρένιο). Η ενδογενής σύνθεση του σκουαλένιου ξεκινά με την παραγωγή του 3-υδροξυ-3-μεθυλγλουταρυλο-συνένζυμου (HMG CoA). Η αρχική μείωση του HMG-CoA (μια αντίδραση εξαρτώμενη από τη νιασίνη) οδηγεί στο σχηματισμό του μεβαλονικού το οποίο στη συνέχεια φωσφορυλιώνεται σε τρία στάδια (μέσω ενζύμων εξαρτώμενων από το μαγνήσιο) και μετά από μία σειράς αλυσιδωτών αντιδράσεων καταλήγει στο σχηματισμό σκουαλένιου. Μετά από τη βιοσύνθεσή

του, το σκουαλένιο μπορεί να μεταφερθεί σε άλλες περιοχές του σώματος για την ενσωμάτωση στους ιστούς ή μπορεί να μεταβολιστεί περαιτέρω, με συνέπεια τον ενδεχόμενο σχηματισμό χοληστερόλης και των στεροειδών μεταβολιτών του. (Bargossi et al, 1994, Laaksonen et al, 1994).



Σχήμα 2 : Πορεία βιοσύνθεσης σκουαλένιου και χοληστερόλης.

Το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο περιέχει σκουαλένιο σε ποσότητα περίπου 400-450 mg/100g, ενώ το ραφινρισμένο ελαιόλαδο περιέχει κατά 25% περίπου λιγότερο (Owen et al, 2000). Μερικές δημοσιεύσεις έχουν αναφέρει επίπεδα σκουαλενίου περί τα 200-700 mg/100gr στο έξτρα παρθένο ελαιόλαδο. Σύμφωνα με τη δεύτερη από τις παραπάνω μελέτες, στις ΗΠΑ η μέση λήψη σκουαλενίου από τη διατροφή είναι 30 mg ημερησίως. Ωστόσο, με υψηλή κατανάλωση έξτρα παρθένου ελαιόλαδου, η λήψη μπορεί να φθάσει 200-400 mg ημερησίως, όπως ακριβώς παρατηρείται και στις Μεσογειακές χώρες (Smith, 2000). Ορισμένα άτομα ενδεχομένως καταναλώνουν έως και 1 mg σκουαλενίου ημερησίως μέσω της διατροφής τους (Gylling et al, 1994).

Εκτός από το σκουαλένιο, στο ελαιόλαδο, υπάρχουν και άλλοι υδρογονάνθρακες, όπως π.χ. η προβιταμίνη Α, το β-καροτένιο, σε πολύ μικρές, όμως, ποσότητες (β-καροτένιο: 0,03-0,36 mg/100g).

-Η σημασία των μικροσυστατικών των ελαιολάδου στην ανθρώπινη υγεία

Στον ανθρώπινο οργανισμό αναπτύσσονται ελεύθερες ρίζες στις μεταβολικές πορείες, οι οποίες αν βρεθούν σε μεγάλη συγκέντρωση μπορούν να προκαλέσουν χρόνιες ασθένειες. Οι οξειδωτικές βλάβες θεωρείται ότι διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στην ανάπτυξη στεφανιαίων καρδιακών νοσημάτων (CHD) και καρκίνου (Berger, 1994). Από τα πρόσφατα ευρήματα επιδημιολογικών και πειραματικών μελετών προκύπτει ότι αντιοξειδωτικές ουσίες μπορούν να προστατεύσουν από τους οξειδωτικούς κινδύνους και ιδιαίτερα από την οξείδωση των λιποπρωτεϊνών χαμηλής πυκνότητας.

Τοκοφερόλες

Η βιταμίνη E αποτελεί σημαντική φυσική αντιοξειδωτική ουσία των ελαίων, αφού αναστέλλει την οξείδωση των λιπαρών ουσιών τους (τριγλυκερίδια). Ο μηχανισμός της οξείδωσης (ή τάγγισμα) ενεργοποιείται όταν κάποιο οξειδωτικό μέσο (πχ. θέρμανση, φως) προσβάλλει ένα έλαιο. Έτσι η βιταμίνη E, όπως και άλλα φυσικά αντιοξειδωτικά, προστατεύουν από την υπεροξείδωση και από το μηχανισμό διάδοσης των ελευθέρων ριζών (Berry Ottaway, 1993).

Από τη δεκαετία του '80 διάφορες επιδημιολογικές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για να αξιολογήσουν τη σχέση μεταξύ της χορήγησης βιταμίνης E και των καρδιαγγειακών παθήσεων. Οι Carmena και συν (1996) εξέτασαν την επίδραση του ελαιόλαδου στη λιποπρωτεΐνη χαμηλής πυκνότητας, της οποίας οι αυξημένες συγκεντρώσεις σχετίζονται με τη στεφανιαία νόσο και παρατηρήθηκε ότι η βιταμίνη E, παρουσιάζει σημαντική αντιοξειδωτική δράση, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και από δύο μελέτες των Choudhury και συν το 1995 και το 1997.

Στην κλινική πράξη, οι μελέτες χρησιμοποίησαν υψηλές δόσεις βιταμίνης E, μέσω συμπληρωμάτων και όχι από τρόφιμα που είναι πλούσιες πηγές της βιταμίνης αυτής. Παρατηρήθηκε ότι οι υψηλές δόσεις –μέσω συμπληρωμάτων- βιταμίνης E ($> 67 \text{ mg } \alpha\text{-τοκοφερόλης/d}$) για τουλάχιστον δύο χρόνια, μείωσαν σημαντικά τον κίνδυνο CHD (μείωση 31-65% κινδύνου) (Jha et al, 1996). Ωστόσο, η βραχυπρόθεσμη, όπως και η συμπληρωματική χορήγηση χαμηλών δόσεων ($< 67 \text{ mg/d}$) δεν επέφεραν κανένα σημαντικό αποτέλεσμα στη μείωση του κινδύνου για CHD (Stampfer et al, 1995).

Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα αυτά, από τις έρευνες παρατήρησης, οι μέχρι στιγμής μελέτες παρέμβασης δεν έχουν αποδώσει σαφή αποτελέσματα. Στην αντιοξειδωτική μελέτη για την καρδιά του πανεπιστημίου του Καίμπριτζ (CHAOS) η χορήγηση 268 ή 536 mg $\alpha\text{-τοκοφερόλης}$ ανά ημέρα, οδήγησε σε μια ουσιαστική μείωση των εμφραγμάτων μυοκαρδίου, παρόλο που ο θάνατος από

στεφανιαία καρδιακά νοσήματα και η γενική θνησιμότητα δεν μειώθηκε (Stephens et al, 1996).

Τέτοιες προκαταρκτικές μελέτες πρόληψης έχουν πραγματοποιηθεί ήδη σε ζωικά πρότυπα αρτηριοσκλήρυνσης. Οι Pratico και συν έδειξαν ότι το οξειδωτικό στρες είναι λειτουργικής σπουδαιότητας στην ανάπτυξη αρτηριοσκλήρυνσης σε ένα ζωικό πρότυπο και ότι τόσο το οξειδωτικό στρες, όσο και ο σχηματισμός αρτηριοσκληρωτικών βλαβών στην αορτή, μπορούν να κατασταλούν από την χορήγηση δια του στόματος βιταμίνης E (Pratico et al, 1998). Επιπλέον, μια μελέτη, σε πειραματόζωα, από τους Terasawa και συν ανέφερε ότι η τεχνητά προκληθείσα ανεπάρκεια σε βιταμίνη E αύξησε τη δριμύτητα της αρτηριοσκλήρυνσης (Terasawa et al, 2000).

Εκτός από τα προσδοκώμενα ευεργετικά αποτελέσματά, όσον αφορά τις καρδιαγγειακές ασθένειες, η βιταμίνης E είναι ένα αποτελεσματικό όπλο κατά του καρκίνου. Σε πολυάριθμα ζωικά πρότυπα, η βιταμίνη E έχει βρεθεί ότι λειτουργεί προστατευτικά κατά των διάφορων μορφών καρκίνου (Shklar et al, 2000). Επιπλέον, οι μελέτες στους ανθρώπους έδειξαν ότι τα χαμηλά επίπεδα της βιταμίνης E στον ορό ή το πλάσμα συνδέονται με αυξανόμενο κίνδυνο καρκίνου του πνεύμονα, του τραχήλου της μήτρας και του προστάτη. Οι δοκιμές παρέμβασης που πραγματοποιούνται σε ανθρώπους μέχρι στιγμής έχουν αποδώσει ελπιδοφόρα πρώτα αποτελέσματα. Οι Heinonen και συν διαπίστωσαν ότι η μακροπρόθεσμη συμπληρωματική χορήγηση 50 mg ανά ημέρα α-τοκοφερόλης (από 5 έως 8 έτη) μείωσε ουσιαστικά την εμφάνιση καρκίνου του προστάτη (-32%) και τη θνησιμότητα από καρκίνο του προστάτη (-41%) σε άνδρες καπνιστές (Heinonen et al, 1998).

Οι πολυάριθμες μελέτες για τις επιπτώσεις της βιταμίνης E στην υγεία, μέχρι ώρας δείχνουν ότι αυτό το μικροθρεπτικό συστατικό μπορεί να είναι ευεργετικό. Ενδεχομένως, ουσιαστικά αποτελέσματα λαμβάνονται μόνο όταν η βιταμίνη E χορηγείται ως συμπλήρωμα σε μεγάλες δόσεις. Ωστόσο, είναι πολύ πιθανό, η βιταμίνη E στην ποσότητα που είναι παρούσα στο ελαιόλαδο να είναι ευεργετική για την ανθρώπινη υγεία. Επιπλέον, είναι το ίδιο πιθανό, και μερικές

μελέτες υποστηρίζουν αυτή η υπόθεση, ότι λόγω συνεργιστικών αποτελεσμάτων ο συνδυασμός βιταμίνης Ε με τα άλλα μικροσυστατικά που είναι παρόντα στο έξτρα παρθένο ελαιόλαδο, είναι ευεργετικότερος από τα αποτελέσματα των μεμονομένων αυτών συστατικών.

Φαινολικές ενώσεις

Οι φαινολικές ενώσεις έχουν επανειλημμένα αναφερθεί ως ισχυρά αντιοξειδωτικά. Οι πολυφαινόλες συμμετέχουν ενεργά στην προστασία του ελαιολάδου από την οξείδωση (τάγγισμα). Τα παρθένα ελαιόλαδα με υψηλή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες έχουν αναφερθεί ότι είναι πιο ανθεκτικά στην αυτοοξείδωση. Σε μελέτες όπου οι πολυφαινόλες απομακρύνονταν από τα έλαια, παρατηρήθηκε αύξηση της τάσης για οξείδωση. Σε ανάλογη έρευνα των Tsimidou και συν (1992) διαπιστώθηκε ότι, ενώ η ανθεκτικότητα των ελαιολάδων κατά της αυτοοξείδωσης συσχετίζεται με την ολική περιεκτικότητα τους σε πολυφαινόλες και με την αναλογία υδροξυτυροσόλης : τυροσόλης, η τυροσόλη από μόνη της δεν συμβάλλει στην σταθερότητα του ελαιολάδου. Η παραπάνω διαπίστωση επιβεβαίωσε προηγούμενη έρευνα των Paradourou και Boskou (1991) κατά την οποία παρατηρήθηκε ότι η τυροσόλη δεν είχε ουσιαστικά καμία αντιοξειδωτική επίδραση στα εξευγενισμένα έλαια, σε αντίθεση με την υδροξυτυροσόλη που είχε κάποια επίδραση. Η τυροσόλη θεωρήθηκε από τους παραπάνω ερευνητές η κυριότερη ποσοτικά φαινολική ουσία των ελαίων.

Η βιολογική δράση των φαινολών ως φυσικά αντιοξειδωτικά του ελαιολάδου φαίνεται ότι επεκτείνεται και στον ανθρώπινο οργανισμό, με αποτέλεσμα η κατανάλωση ελαιολάδου σχετίζεται με μειωμένο κίνδυνο στεφανιαίων καρδιακών παθήσεων (Mattson et al, 1985, Mensink et al, 1992, Ruiz-Gutierrez et al, 1996, Herrog et al, 1993). Τα στοιχεία για την απορρόφηση και διάθεση των πολυφαινολών στον ανθρώπινο οργανισμό είναι ακόμα ελάχιστα. Ωστόσο, ορισμένες ενώσεις φαίνεται ότι απορροφούνται άθικτες από τον οργανισμό κι άλλες υποβαθμίζονται από τη χλωρίδα του εντέρου (Visioli et al, 1995, Visioli et al, 1998). Υπολογίζεται ότι σε περιοχές που

καταναλώνεται ευρέως το ελαιόλαδο, όπως είναι οι μεσογειακές χώρες, η μέση ημερήσια πρόσληψη ολικών πολυφαινολών ανέρχεται σε 10-30 mg (Visioli et al, 1995, Manna et al, 1996, Petroni et al, 1997).

Για την αντιοξειδωτική δράση των πολυφαινολών έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες μελέτες τα τελευταία χρόνια. Οι Owen και συν αξιολόγησαν την αντιοξειδωτική ικανότητα των διάφορων φαινολικών ενώσεων του ελαιολάδου και διαπίστωσαν ότι ένα ευρύ φάσμα αυτών των συστατικών παρουσιάζει αντιοξειδωτικές ιδιότητες, όπως η υδροξυτυροσόλη, η τυροσόλη, το καφεϊκό οξύ, το βανιλικό οξύ, η (+)-1-ακετοξυπινореσίνη, και η ελαιοευρωπαϊνή (Owen et al, 2000). Κατά τρόπο ενδιαφέροντα, τα αποστάγματα του έξτρα παρθένου ελαιολάδου, αλλά όχι του ραφινρισμένου ελαιολάδου, που περιέχουν ένα μίγμα από γνωστές και άγνωστες φαινολικές ουσίες, ήταν αποτελεσματικά σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις, από τις ενώσεις που δοκιμάστηκαν η κάθε μία χωριστά, γεγονός που αποδεικνύει ότι υπάρχουν συνεργιστικά αποτελέσματα μεταξύ των μεμονωμένων ουσιών που αυξάνουν την αντιοξειδωτική ικανότητα του μίγματος. Επιπλέον, τα αποστάγματα του έξτρα παρθένου ελαιολάδου είχαν σημαντική περιοριστική επίδραση στη δραστηριότητα της οξειδάσης της ξανθίνης. Η οξειδάση της ξανθίνης είναι ένα ένζυμο που εμπλέκεται στην καρκινογένεση, και οι αναστολείς της οξειδάσης της ξανθίνης έχουν αποδειχθεί ότι ασκούν μία χημειοπροστατευτική επίδραση στα καρκινικά κύτταρα (Owen et al, 2000).

Παρόμοιες παρατηρήσεις έγιναν όσον αφορά την ευαισθησία των χαμηλής πυκνότητας λιποπρωτεϊνών (LDL) στην οξείδωση. Η οξείδωση των LDL *in vivo*, είναι μια διαδικασία που πιστεύεται ότι αυξάνει την αθηρογένεση αυτών των λιποπρωτεϊνών (Steinberk et al, 1989).

Εκτός από αυτά τα αντιοξειδωτικά αποτελέσματα, οι φαινολικές ενώσεις του έξτρα παρθένου ελαιολάδου ασκούν σημαντική αντιφλεγμονώδη δράση. Η αντιφλεγμονώδης δράση των φαινολών και ιδιαίτερα της υδροξυτυροσόλης και της ολεωρωπαϊνής αναφέρεται και σε πειράματα *in vitro* των Visioli και συν

(1998). Οι Manna και συν (1996) παρουσίασαν τις πρώτες ενδείξεις ότι η υδροξυτυροσώλη σε μικρομοριακές συγκεντρώσεις μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο κατά των μεταβολικών προϊόντων ενεργού οξυγόνου που προέρχονται από οξειδωτική βλάβη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ελαιόλαδο, εξαιτίας της υδροξυτυροσώλης, θα μπορούσε να έχει προστατευτική επίδραση κατά εκείνων των εντερικών παθολογιών, που η αιτιολογία τους σχετίζεται με βλάβες διαμέσου των μεταβολικών προϊόντων ενεργού οξυγόνου και ειδικά εκείνων των ασθενειών που χαρακτηρίζονται από τις μεταβολές της διαπερατότητας του επιθηλίου, όπως είναι οι φλεγμονώδεις γαστρεντερικές ασθένειες. Στην ίδια έρευνα εξηγείται η αυξημένη αντιοξειδωτική δράση της υδροξυτυροσώλης έναντι της τυροσώλης.

Σκουαλένιο

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το σκουαλένιο είναι ένας μεταβολίτης που παράγεται κατά τη σύνθεση της χοληστερόλης. Θεωρητικά, επομένως, το σκουαλένιο που λαμβάνεται από τη διατροφή μπορεί να μετατραπεί από το σώμα σε χοληστερόλη και, ως εκ τούτου, να αυξήσει τα επίπεδα χοληστερόλης στο αίμα. Η πρώτη προϋπόθεση για την παραπάνω επίδραση είναι η πρόσληψη σημαντικών ποσοτήτων σκουαλενίου. Η υπάρχουσα βιβλιογραφία προτείνει ότι το 60 έως 80% του σκουαλενίου, προσλαμβάνεται μέσω της διατροφής (Smith, 2000, Kelly, 1999). Επιπλέον, υπάρχουν τεκμήρια που καταδεικνύουν ότι μια ποσότητα σκουαλενίου που προσλαμβάνεται με τη διατροφή του ανθρώπου μετατρέπεται, όντως, σε χοληστερόλη. Όμως, αυτή η αύξηση στη σύνθεση της χοληστερόλης δεν συνοδεύεται από αντίστοιχη αύξηση των επιπέδων χοληστερόλης στο αίμα, ίσως ως αποτέλεσμα της αυξημένης αποβολής με τα κόπρανα (Strandberg et al, 1990). Την ίδια ώρα φαίνεται ότι μόνο το 10% του σκουαλενίου χρησιμοποιείται στη σύνθεση χοληστερόλης. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει μια μελέτη που δείχνει ότι το σκουαλένιο που προστέθηκε σε ένα πρωτόκολλο με χαμηλή δόση πραβαστατίνης ενίσχυσε

περαιτέρω την αποτελεσματικότητα της, ως φαρμακευτικού παράγοντα μείωσης της χοληστερόλης (Chan et al, 1996). Συμπερασματικά, ο προβληματισμός ότι οι χαμηλές δόσεις σκουαλενίου επιδεινώνουν τα υψηλά επίπεδα χοληστερόλης στο αίμα, φαίνεται να είναι άτοπος. Σε εύλογες διαιτητικές ποσότητες που δεν υπερβαίνουν τα 0,5g ημερησίως, το σκουαλένιο φαίνεται να μην έχει καμιά ανεπιθύμητη επίδραση στις συγκεντρώσεις χοληστερόλης.

Επιδημιολογικές μελέτες προτείνουν ότι το ελαιόλαδο στη διατροφή έχει προστατευτικό ρόλο εναντίον του καρκίνου. Στην Ελλάδα, οι γυναίκες που λαμβάνουν υψηλή ποσότητα λιπαρών κυρίως σε μορφή ελαιόλαδου, παρουσιάζουν καρκίνο του μαστού σε συχνότητα που είναι μόλις το 1/3 της αντίστοιχης συχνότητας των γυναικών στις ΗΠΑ (Newmark, 1999). Σε μια μεγάλη μελέτη ελέγχου των περιστατικών στην Ελλάδα, ο κίνδυνος καρκίνου του μαστού εμφανίστηκε κατά 25% μειωμένος σε γυναίκες που καταναλώνουν ελαιόλαδο περισσότερο από μια φορά την ημέρα (Trichopoulou et al, 1995). Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε Ιταλία και Ισπανία δείχνουν ότι η υψηλή κατανάλωση ελαιολάδου παρουσιάζουν μικρή επίπτωση σε καρκίνο το μαστού και του παγκρέατος (Landa et al, 1997, La Vecchia et al, 1997). αφού το σκουαλένιο περιέχεται σε μεγάλη ποσότητα στο ελαιόλαδο, πιθανόν αυτό να είναι ο κρίσιμος παράγοντας που συμβάλλει, σε σχέση με τις επιδημιολογικές παρατηρήσεις, στο μειωμένο κινδύνου για διάφορες μορφές καρκίνου που συνδέονται με την πρόσληψη ελαιολάδου.

Προκαταρκτικές μελέτες δείχνουν ότι η λήψη σκουαλενίου από τη διατροφή ενδεχομένως να έχει και άλλα οφέλη εκτός από τις αντικαρκινογόνες ιδιότητες. Οι Kohno και συνεργάτες παρατήρησαν ότι το σκουαλένιο προστατεύει την επιφάνεια του ανθρωπίνου δέρματος από την υπεροξειδωση των λιπιδίων, που προκαλείται λόγω της έκθεσης στο υπεριώδες φως και άλλες εστίες οξειδωτικών βλαβών (Kohno et al, 1995). Τα πειραματικά στοιχεία in vitro δείχνουν ότι το σκουαλένιο είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός για τον περιορισμό της δραστηριότητας των δραστικών μορφών οξυγόνου.

Σύμφωνα με μελέτες που έγιναν σε πειραματόζωα, το σκουαλένιο φαίνεται επίσης ότι παίζει σημαντικό ρόλο στην υγεία του ματιού, και ειδικά στα φωτοευαίσθητα ραβδία του αμφιβληστροειδούς (Fliesler et al, 1997). Επιπλέον, αρκετές ομάδες ερευνητών έχουν αναφέρει ότι τα ζώα που τρέφονται με σκουαλένιο δείχνουν μια αυξημένη ικανότητα να αποβάλλουν τοξίνες, όπως εξαχλωροβενζόλιο ή στρυχνίνη (Richter et al, 1982, Kamimura et al, 1992), παρά το γεγονός ότι η ικανότητα αυτή απαιτεί πολύ υψηλές δόσεις σκουαλενίου.

ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΑΞΙΑ ΜΙΚΡΩΝ ΨΑΡΙΩΝ ΤΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ

Τα ψάρια καταλαμβάνουν σημαντική θέση μεταξύ των άλλων τροφών στην σύνθεση της Μεσογειακής Διατροφής. Αυτό δεν θα μπορούσε να αληθεύει περισσότερο για μια χώρα όπως η Ελλάδα με το μεγάλο αλιευτικό πλούτο που της προσφέρουν τα 12,000 χλμ ακτογραμμής και τα 3,000 χιλιάδες νησιά της (Karakoltsidis et al, 1995). Τα ψάρια είναι τροφές υψηλής διατροφικής αξίας λόγω της πληθώρας ωφέλιμων συστατικών (μικρο- αλλά και μακρο-θρεπτικών) που περιέχουν. Τα παραπάνω έχουν τεκμηριωθεί από μελέτες ανάλυσης της περιεκτικότητας των ψαριών στα συστατικά τους. Οι μελέτες έχουν επικεντρωθεί κυρίως στην ανάλυση της σύστασης νωπών τροφίμων δίνοντας χρήσιμα αποτελέσματα (Tornaritis et al, 1994, Karakoltsidis et al, 1995), όχι όμως και την πραγματική εικόνα για το τι καταναλώνεται από τους ανθρώπους, δεδομένου ότι η κουλούρα των μεσογειακών λαών επιβάλλει τα ψάρια να καταναλώνονται μαγειρευμένα (τηγανισμένα, βρασμένα ή ψητά). Οι μελέτες γύρω από την θρεπτική αξία των μαγειρευμένων και ειδικότερα των τηγανισμένων ψαριών είναι σχετικά περιορισμένες (Mai et al, 1978, Gall et al, 1983, Sanchez-Muniz et al, 1992, Varela et al, 1992, Bogнар, 1998, Garcia-Arias et al, 2003).

Η μεσογειακή κουζίνα εντάσσει τα ψάρια στο διαιτολόγιο με υψηλή συχνότητα κατανάλωσης. Η μαγειρική παρασκευή καθορίζεται κυρίως από το μέγεθος του ψαριού. Τα μικρά, χαμηλής περιεκτικότητας σε λίπος, ψάρια

καταναλώνονται μετά από τηγάνισμα σε ρηχό σκεύος. Το μέσο τηγανίσματος είναι το ελαιόλαδο, το οποίο υπάρχει σε αφθονία και είναι το πιο διαδεδομένο προϊόν για τους λαούς της Μεσογείου. Η διατροφική αξία και υπεροχή του ελαιολάδου έναντι των άλλων ελαίων είναι γνωστή. Κατά συνέπεια το προϊόν “τηγανισμένο ψάρι” αποκτά μια νέα διατροφική αξία η οποία αξίζει να μελετηθεί.

Κατανάλωση ψαριών: κίνδυνοι και οφέλη

Μεγάλο μέρος από το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας είναι στραμμένο στην τεκμηρίωση της επίδρασης της κατανάλωσης των ψαριών στην επίπτωση των καρδιαγγειακών νοσημάτων. Μια ανασκόπηση της βιβλιογραφίας που πραγματοποιήθηκε από τον Stone παρουσιάζει 3 προοπτικές επιδημιολογικές μελέτες όπου οι άνδρες που κατανάλωναν ψάρι μερικές φορές την εβδομάδα παρουσίαζαν μικρότερο κίνδυνο για εμφάνιση στεφανιαίας νόσου, συγκριτικά με εκείνους που δεν κατανάλωναν καθόλου ψάρι σε εβδομαδιαία βάση (Stone, 1996).

Πιο πρόσφατα στοιχεία σχετικά με την ευνοϊκή επίδραση της κατανάλωσης ψαριού στην θνησιμότητα από καρδιαγγειακά νοσήματα και ειδικότερα στον μη αιφνίδιο θάνατο από έμφραγμα του μυοκαρδίου, έχουν παρατηρηθεί μέσα σε μια 30-χρονη μελέτη παρακολούθησης. Σε μια άλλη μελέτη βρέθηκε ότι οι άνδρες που κατανάλωναν τουλάχιστον 35γρ. ψαριών ημερησίως συγκριτικά με αυτούς που δεν κατανάλωναν καθόλου παρουσίαζαν σχετικό κίνδυνο για αιφνίδιο θάνατο από στεφανιαία νόσο 0.62, ενώ για μη αιφνίδιο θάνατο από έμφραγμα του μυοκαρδίου ο σχετικός κίνδυνος ήταν 0.33 (Daviglus et al, 1999). Σε μια οικολογική μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τον Zhang και συν (1999) η κατανάλωση ψαριού σχετιζόταν με μειωμένο κίνδυνο για ισχαιμική καρδιακή νόσο και θνησιμότητα από αγγειακό εγκεφαλικό επεισόδιο σε 36 χώρες.

Μέχρι πρόσφατα περιορισμένα ήταν τα στοιχεία για την επίδραση της κατανάλωσης ψαριών στην επίπτωση της στεφανιαίας νόσου σε γυναίκες. Μια

πρόσφατη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στις γυναίκες από την Nurses' Health Study (Hu et al, 2002) ανέφερε την ύπαρξη αρνητικής συσχέτισης μεταξύ κατανάλωσης ψαριών και πρόσληψης ω3 λιπαρών οξέων και θανάτου από στεφανιαία νόσο. Συγκριτικά με τις γυναίκες που σπάνια κατανάλωναν ψάρια (λιγότερο από 1 φορά τον μήνα), ακίνδυνος για θάνατο από στεφανιαία νόσο βρέθηκε να είναι 21%, 29%, 31% και 34% για κατανάλωση ψαριών 1-3 φορές τον μήνα, 1 φορά την εβδομάδα, 2-4 φορές ανά εβδομάδα, πάνω από 5 φορές ανά εβδομάδα, αντίστοιχα.

Στον αντίποδα βρίσκονται μια σειρά από μελέτες στις οποίες δεν επιβεβαιώνεται η ευεργετική επίδραση της κατανάλωσης ψαριών στην στεφανιαία νόσο. Στην μελέτη Health Professionals' Follow-up Study δεν παρατηρήθηκε στατιστικώς σημαντική συσχέτιση ανάμεσα στην κατανάλωση ψαριών (και ω3 λιπαρών οξέων) και του κινδύνου εμφάνισης στεφανιαίας νόσο (Ascherio et al, 1995). Ομοίως η μελέτη Health Physicians' Study δεν κατάφερε να παρουσιάσει συσχέτιση μεταξύ κατανάλωσης ψαριού (ή πρόσληψης ω3 λιπαρών οξέων) και μειωμένο κίνδυνο για έμφραγμα του μυοκαρδίου ή συνολική θνησιμότητα από καρδιαγγειακά νοσήματα. Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι η κατανάλωση ψαριού σχετιζόταν με μειωμένη ολική θνησιμότητα (Albert et al, 1998).

Κατά την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας για τη επίδραση των ω3 λιπαρών οξέων στην στεφανιαία νόσο προκύπτουν και κάποιες πληροφορίες σχετικά με την επίδραση των ω3 λιπαρών οξέων στην εμφάνιση αγγειακών εγκεφαλικών επεισοδίων. Υπάρχουν αρκετές επιδημιολογικές μελέτες που εξετάζουν την σχέση μεταξύ της κατανάλωσης ψαριού και εγκεφαλικών επεισοδίων. Στην μελέτη Zutphen και στην NHANES φάνηκε ότι όσα άτομα κατανάλωναν ψάρι τουλάχιστον μια φορά ανά εβδομάδα είχαν μικρότερο κίνδυνο να υποστούν κάποιο αγγειακό εγκεφαλικό επεισόδιο (Kelly et al, 1994, Gillum et al, 1998). Η ευεργετική επίδραση φάνηκε και στην Nurses' Study (Iso et al, 2001), ενώ αντίθετα στην μελέτη Physicians' Health Study δεν

εντοπίστηκε καμία συσχέτιση μεταξύ κατανάλωσης ψαριών και αγγειακών εγκεφαλικών επεισοδίων (Morris et al, 1995).

Οι μηχανισμοί επίδρασης των $\omega 3$ λιπαρών οξέων στην υγεία του καρδιαγγειακού συστήματος δεν είναι εντελώς γνωστοί. Στον πίνακα φαίνονται οι πιθανοί μηχανισμοί δράσης των $\omega 3$ λιπαρών οξέων.

Πίνακας 3. Πιθανοί μηχανισμοί επίδρασης των $\omega 3$ λιπαρών οξέων στον καρδιαγγειακό σύστημα

Μείωση αρρυθμιών

Αντιθρομβωτική δράση

Υποτριγλυκεριδαιμική δράση (κατάσταση νηστείας και μεταγευματικά)

Παραμπόδιση ανάπτυξης αθηροματικής πλάκας

Αντιφλεγμονώδης δράση

Μείωση έκφρασης μορίων συσώρευσης

Μείωση αυξητικού παράγοντα αιμοπεταλίων

Προώθηση αγγειοδιάστασης μέσω του μηχανισμού του NO

Ήπια υποτασική δράση

Η υποτριγλυκεριδαιμική δράση των $\omega 3$ λιπαρών οξέων είναι εδραιωμένη. Στην ανασκόπηση που έγινε από τους Harris και συν αναφέρεται ότι η κατανάλωση 4 γρ $\omega 3$ λιπαρών οξέων ανά ημέρα μειώνει την συγκέντρωση των τριγλυκεριδίων κατά 25-30%. Η σχέση κατανάλωσης $\omega 3$ λιπαρών οξέων και μείωσης των τριγλυκεριδίων είναι δόσο-εξαρτώμενη (Harris et al, 1997). Για την αντιμετώπιση της σοβαρής υπερτριγλυκεριδαιμίας η ποσότητα λιπαρών οξέων που μπορούν να καλυφθούν από την διατροφή δεν αρκεί και κρίνεται απαραίτητη η λήψη συμπληρωμάτων.

Η επίδραση της κατανάλωσης ψαριών ($\omega 3$ λιπαρών οξέων) στην αρτηριακή πίεση είναι δόσο-εξαρτώμενη και καθορίζεται από τον βαθμό της υπέρτασης. Από τα αποτελέσματα των μελετών φαίνεται ότι η δράση αυτή

ασκείται από μεγάλες δόσεις ω3 λιπαρών οξέων οι οποίες μπορούν να επιτευχθούν μόνο μέσα από κατανάλωση συμπληρωμάτων και όχι από την κατανάλωση τροφίμων (ψαριών) (Kris-Etherton et al, 2002).

Τα ω3 λιπαρά οξέα επιδρούν μειώνοντας την συσσώρευση των αιμοπεταλίων, οδηγώντας σε ήπια αύξηση των χρόνων πήξης του αίματος. Παρόλο που τα ω3 λιπαρά οξέα παρουσιάζουν αρνητική συσχέτιση με τα επίπεδα διαφόρων παραγόντων πήξης του αίματος, μια μεγάλη μελέτη (CARDIA) δεν έδειξε την ύπαρξη συσχέτισης μεταξύ κατανάλωσης συνηθισμένων ποσοτήτων ψαριού (4-39 gr/ήμερα) από την διατροφή και ω3 λιπαρών οξέων (0.9-4.1 gr/ημέρα) και των παραγόντων πήξης του αίματος (Archer et al, 1998). Είναι συνεπώς πιθανόν η ευεργετική επίδραση των ω3 λιπαρών οξέων να μην αφορά δόσεις που μπορούν να ληφθούν από την διατροφή (<3 gr/ημέρα), αλλά δόσεις που επιτυγχάνονται μόνο μέσω λήψης συμπληρωμάτων διατροφής.

Πέρα από τις παραπάνω επιδράσεις, τα ω3 λιπαρά φαίνεται ότι ασκούν και άμεση επίδραση στην λειτουργία του μυοκαρδίου. Υπάρχουν ενδείξεις ότι ασκούν αντιαρρυθμική δράση στην καρδιά (Kris-Etherton et al, 2002). Άλλες βιολογικές επιδράσεις των ιχθυελαίων αφορούν τον μεταβολισμό διαφόρων φλεγμονωδών μεσολαβητών όπως είναι οι ιντερλευκίνες και ο tumor necrosis factor- α , μόρια τα οποία πιστεύεται ότι κατέχουν κάποιο ρόλο στην αθηρογένεση και την σταθερότητα της πλάκας (Kris-Etherton et al, 2002).

Οι μελέτες που παρουσιάστηκαν παραπάνω για την επίδραση της κατανάλωσης ψαριών στην υγεία του καρδιαγγειακού συστήματος δεν εξέτασαν επιμέρους την επίδραση του τρόπου μαγειρέματος των ψαριών στα παρουσιαζόμενα οφέλη. Μια πρόσφατη μελέτη θέλησε να εξετάσει το πώς η μαγειρική παρασκευή των ψαριών τροποποιεί τις τυχόν ευεργετικές επιδράσεις αυτών στο καρδιαγγειακό σύστημα. Οι Mozaffarian και συν (2003) πραγματοποίησαν μια προοπτική μελέτη στην οποία εκτιμήθηκε η επίδραση της κατανάλωσης βρασμένου, ψητού και τηγανισμένου ψαριού στον κίνδυνο

για την εμφάνιση ισχαιμικής καρδιακής νόσου. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι η κατανάλωση τηγανισμένων ψαριών δεν συσχετιζόταν με την ύπαρξη ισχαιμικών καρδιακών επεισοδίων. Οι ερευνητές το απέδωσαν τα αποτελέσματα αυτά στο χαμηλό περιεχόμενο των ψαριών που χρησιμοποιούνταν για τηγάνισμα σε $\omega 3$ λιπαρά οξέα, αλλά δόθηκαν και άλλες εξηγήσεις.

Οι τυχόν μέτριες ευεργετικές επιδράσεις από την κατανάλωση μέτριων ποσοτήτων $\omega 3$ λιπαρών οξέων από τα ψάρια αυτά, πιθανό να αντισταθμίζονται από την κατανάλωση υδραργύρου από τυχόν μολυσμένα ψάρια. Επιπρόσθετα το τηγάνισμα είναι δυνατόν να επηρεάζει την ευεργετική δράση των ψαριών λόγω της πιθανής αλλαγής στην σύσταση των $\omega 3$ λιπαρών οξέων με σημαντική αύξηση του λόγου $\omega 6/\omega 3$, της παρουσίας trans λιπαρών οξέων και προϊόντων οξειδωσης πιθανόν να αυξάνουν τον κίνδυνο για καρδιαγγειακή νόσο. Τα παραπάνω πρέπει να τονιστεί ότι αφορούν τηγάνισμα των ψαριών σε σπορέλαια τα όποια έχουν χρησιμοποιηθεί σε επαναλαμβανόμενα τηγανίσματα και διαφοροποιείται για ότι ισχύει στην περίπτωση τηγανίσματος με ελαιόλαδο το οποίο δεν έχει χρησιμοποιηθεί ξανά για τηγάνισμα. Στην παραπάνω μελέτη δεν έγινε επιμέρους διαχωρισμός του τρόπου τηγανίσματος των ψαριών (Mozzafarian et al, 2003).

Τα ψαριά σε ορισμένες περιπτώσεις είναι δυνατόν να ασκούν βλαπτική επίδραση στην υγεία του ανθρώπου. Ορισμένα είδη ψαριών είναι δυνατόν να περιέχουν σημαντικά επίπεδα μεθυλο-υδραργύρου, πολυχλωριωμένων διφαινυλίων, διοξινών και άλλων περιβαλλοντικών μολυσματικών παραγόντων. Τα παραπάνω συστατικά έχει βρεθεί ότι ασκούν καρκινογόνο δράση (Sidhu, 2003) και φαίνεται ότι παρουσιάζουν διαφορετική κατανομή ανάλογα με τον τύπο του ψαριού. Τα μικρά ψάρια παρουσιάζουν μειωμένη περιεκτικότητα σε αυτά τα συστατικά συγκριτικά με τα μεγαλύτερα ψάρια, στα οποία παρουσιάζεται το φαινόμενο της βιοσυσσώρευσης. Τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια και ο μέθυλο-υδράργυρος έχουν μεγάλους χρόνους ημίσειας ζωής

και συσσωρεύονται στους ανθρώπους που καταναλώνουν μολυσμένα ψάρια σε συχνή βάση (Kris-Etherton et al, 2002).

Σύσταση νωπών και τηγανισμένων ψαριών

Υπάρχουν 2 σχετικά πρόσφατες μελέτες που έχουν ασχοληθεί με την περιεκτικότητα νωπών ψαριών σε λίπος αλλά και στα υπόλοιπα μακρο- και μικροθρεπτικά συστατικά. Η μελέτη των Tornaritis και συν εστίασε στον προσδιορισμό του ολικού λίπους και της σύνθεσης σε λιπαρά οξέα σε ψάρια της μεσογειακής κουζίνας. Μεταξύ αυτών ήταν και μικρά ψάρια που χρησιμοποιούνται για τηγάνισμα (γόπα, κουτσομούρα, μπακαλιάρακι). Οι περιεκτικότητες σε λίπος αυτών των ψαριών αυτών είναι πολύ χαμηλές: 1.2% για την γόπα, 3,5% για την κουτσομούρα, 1,2% για τον μπακαλιάρο, αντίθετα με τα ψάρια ιχθυοτροφείου που βρέθηκε να περιέχουν υψηλά ποσοστά λίπους (φαγκρί: 6.2%, τσιπούρα: 12.1%) . Η % περιεκτικότητα των ψαριών αυτών σε κορεσμένο λίπος βρέθηκε ότι ήταν 33.2, 32.1, 29.9 αντίστοιχα παρουσιάζοντας μικρή διαφοροποίηση από αυτή των ψαριών ιχθυοτροφείου. Στον πίνακα φαίνεται η περιεκτικότητα των 3 μικρών ψαριών σε συγκεκριμένα ω3 λιπαρά οξέα καθώς και η % περιεκτικότητά τους σε ω3 λιπαρά οξέα.

Πίνακας 4: Περιεκτικότητα σε ω3 λιπαρά οξέα επιλεγμένων ψαριών.

ω3 λιπαρά οξέα (g/100g τροφίμου)	Γόπα (boops boops)	Κουτσομούρα (mullus barbatus)	Μπακαλιάρος (merluccius merluccius)
18:3 n-3	2.7	1.9	2.4
20:5 n-3	5.8	7.0	4.7
22:5 n-3	2.6	1.7	3.0
22:6 n-3	10.5	2.0	11.1
% ω3	21.6	12.6	21.2

Προσαρμογή από:Tornaritis et al, 1993. Int J Food Sci Nutr 45:135-139.

Για να είναι δυνατή η αξιολόγηση της συγκεκριμένης περιεκτικότητας των ψαριών σε $\omega 3$ λιπαρά οξέα υπολογίστηκαν τα γραμμάρια $\omega 3$ λιπαρών οξέων ανά 100 γραμμάρια ψαριού. Η τιμή αυτή για την γόπα βρέθηκε ότι ήταν 2,07, για την κουτσομούρα 3.9 και για τον μπακαλιάρο 2.03. Αν συγκρίνουμε τις τιμές αυτές με τις συστάσεις για κατανάλωση 1 γραμμαρίου $\omega 3$ λιπαρών οξέων παρατηρούμε ότι η κατανάλωση μικρής ποσότητας μικρών ψαριών την υπερκαλύπτει (Tornaritis et al, 1993).

Μια μεταγενέστερη έρευνα των Karakoltsidis και συν ασχολήθηκε με τον προσδιορισμό μικροθρεπτικών και μακροθρεπτικών συστατικών σε ωμά ψάρια, μαλάκια και οστρακοειδή της Μεσογείου. Μεταξύ των μικρών ψαριών της Μεσογείου που μελετήθηκαν συμπεριλαμβάνονταν ο γαύρος, η γόπα, ο μπακαλιάρος, η κουτσομούρα, η σαρδέλα και το σαφρίδι. Έγιναν προσδιορισμοί της περιεκτικότητας σε υγρασία, πρωτεΐνη, λίπος και λιπαρά οξέα, υδατάνθρακες, ολικές στερόλες, μεταλλικά στοιχεία.

Πίνακας 4: Θρεπτικά νωπών ψαριών.

Ψάρια	Λίπος (g/100g)	Πρωτεΐνη (g/100g)	Υγρασία (g/100g)	Ολικές στερόλες (mg/100g)
Γαύρος	0.9	21	74	61
Γόπα	1	20	79	25
Μαρίδα	1	18	76	62
Κουτσομούρα	3	18	77	78
Σαρδέλα	2	18	76	63
Σαφρίδι	2	20	77	65
Μπακαλιάρος	2	18	79	44

Προσαρμογή από: Karakoltsidis et al, 1995. J Food Comp Anal 8:258-73.

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι η υγρασία και το περιεχόμενο σε πρωτεΐνη είναι παρόμοια σε όλα τα μικρά ψαριά που μελετήθηκαν και

κυμαινόταν από 74-79% και 18-21% αντίστοιχα. Η κουτσομούρα από όλα τα μικρά ψάρια παρουσίαζε την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε λίπος ενώ ο γαύρος την μικρότερη. Το περιεχόμενο των παραπάνω ψαριών σε ολικές στερόλες υπολογίστηκε μεταξύ 25 (γόπα) και 78 (κουτσομούρα) mg/100g.

Πίνακας 5: Περιεκτικότητα σε $\omega 3$ λιπαρά οξέα επιλεγμένων ψαριών.

$\omega 3$ λιπαρά οξέα (g/100g τροφίμου)	Γαύρος	Γόπα	Μαρίδα	Κουτσομούρα	Σαρδέλα	Σαφρίδι
18:3 n-3	1.0	<0.1	0.2	<0.1	1.0	0.5
18:4 n-3	0.4	<0.1	*	0.2	*	1.0
20:5 n-3	*	6.0	9.0	2.0	4.0	6.0
22:5 n-3	11	1.7	*	1.0	2.0	4.0
22:6 n-3	20	12	7.0	4.0	12.0	16.0

*προβλήματα στην μέτρηση

Προσαρμογή από: Karakoltsidis et al, 1995. J Food Comp Anal 8:258-73.

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι για ορισμένα $\omega 3$ λιπαρά οξέα υπάρχουν σημαντικές διακυμάνσεις (22:5 n-3) στα διάφορα είδη ψαριών. Σημαντικές διακυμάνσεις παρατηρήθηκαν και σε άλλα λιπαρά οξέα: 1-14% (14:0), 9-48% (16:0), 7-42% (18:1n9), 1-4% (20:1n9), 1-7% (22:1n9) και 3-34% (22:1n3).

Σ' αυτή την μελέτη έγινε επιπρόσθετα προσδιορισμός μεταλλικών στοιχείων και ιχνοστοιχείων. Τα σχετικά στοιχεία φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 6: Περιεκτικότητα σε μεταλλικά στοιχεία επιλεγμένων ψαριών

Είδος Ψαριού	K	Ca	Mg	Fe	Zn	Cu	Mn	Ni	Cr
Γαύρος	492	99	22	95	42	11	6	3	3
Γόπα	348	65	22	41	20	9	2	1	4
Κουτσομούρα	719	66	30	56	24	24	2	1	0.3
Σαρδέλα	987	26	70	102	39	16	11	3	2
Σαφρίδι	986	92	69	146	27	19	2	9	6
Μπακαλιάρος	527	25	20	31	20	31	1	1	1

Προσαρμογή από: Karakoltsidis et al, 1995. J Food Comp Anal 8:258-73.

Η περιεκτικότητα των μικρών ψαριών σε ασβέστιο βρέθηκε να είναι μικρή εκτός από την περίπτωση της σαρδέλας η οποία καταναλώνεται με τα κόκαλα. Από τα στοιχεία που μελετήθηκαν τα πιο άφθονά ήταν το κάλιο, ακολούθως το ασβέστιο και το μαγνήσιο (Karakoltsidis et al, 1995).

Εκτός από τις παραπάνω μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί παλιότερα αλλά και κάποιες πρόσφατες μελέτες που παρουσιάζουν τις μεταβολές που υπόκεινται διάφορα συστατικά που προϋπάρχουν στα τρόφιμα, αλλά και την ανταλλαγή συστατικών στην περίπτωση που χρησιμοποιείται κάποιο μέσο μαγειρέματος (π.χ έλαιο). Συνεπώς τα θρεπτικά συστατικά που προσλαμβάνει κανείς καταναλώνοντας μαγειρευμένο ψάρι διαφοροποιούνται από αυτά που υπάρχουν στο ωμό τρόφιμο.

Μια πρώτη μελέτη έγινε για να εξετάσει την επίδραση διαφόρων τρόπων μαγειρέματος (μεταξύ αυτών και του τηγανίσματος σε ρηχό τηγάνι) στα λιπίδια φιλέτων ψαριών. Οι ερευνητές θέλησαν να εξέτασαν και την επίδραση του αλευρώματος στα συστατικά αυτά και τηγάνισαν τα ψάρια είτε καλύπτοντας τα με αλεύρι είτε όχι. Μελετήθηκαν λιπαρά ψάρια (πέστροφα -

8.8%-) και ψάρια χαμηλής περιεκτικότητας σε λίπος (Sucker -1.7%-). Στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται οι αλλαγές στο βάρος και στην υγρασία μετά από τηγάνισμα του χαμηλού σε λίπους ψαριού με ή χωρίς αλεύρωμα.

Πίνακας 7: Μεταβολές κατά το τηγάνισμα.

Ψάρι φτωχό σε λίπος	Ωμό	Τηγανισμένο (όχι αλεύρωμα)	Ωμό	Τηγανισμένο (αλεύρωμα)
Βάρος (g)	39.0	28.0	48.0	75.0
Υγρασία (%)	79.3	59.0	79.3	52.0
Στερεά	8.17	11.48	9.9	36.0
Ψάρι πλούσιο σε λίπος	Ωμό	Τηγανισμένο (όχι αλεύρωμα)	Ωμό	Τηγανισμένο (αλεύρωμα)
Βάρος (g)	86.0	66.0	103.0	132.0
Υγρασία (%)	72.9	60.4	69.9	53.4
Στερεά	23.3	26.1	30.9	60.5

Το τηγάνισμα χωρίς αλεύρι οδήγησε σε απώλεια βάρους τόσο στο πλούσιο όσο και στο φτωχό σε λίπος ψάρι, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί επί τω πλείστων στην απώλεια υγρασίας. Η παρουσία του αλευριού φαίνεται ότι αυξάνει την απώλεια στερεών από το λιπαρό ψάρι ενώ για το μη λιπαρό ψάρι παρατηρήθηκε αύξηση των στερεών που μπορεί να αποδοθεί στην απορρόφηση ελαίου. Η παρουσία του αλευριού φαίνεται ότι μείωνε την απώλεια του λίπους από το πλούσιο σε λίπος ψάρι ενώ αύξανε την πρόσληψη λίπους από το φτωχό σε λίπος ψάρι. Τα στοιχεία αυτά δείχνουν ότι όσο πιο παχύ είναι ένα ψάρι τόσο μικρότερη είναι η απορρόφηση ελαίου τηγανίσματος. Αντίστροφα όσο πιο φτωχό σε λίπος είναι ένα ψάρι τόσο μεγαλύτερη είναι η απορρόφηση του ελαίου τηγανίσματος.

Όσον αφορά την μεταβολή στα $\omega 3$ λιπαρά οξέα για το φτωχό σε λίπος ψάρι, κατά το τηγάνισμα με ή χωρίς αλεύρι τα αποτελέσματα φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 8: Μεταβολές στην περιεκτικότητα σε $\omega 3$ λιπαρά οξέα σε ψάρι φτωχό σε λίπος.

$\omega 3$ λιπαρά οξέα (g/100g τροφίμου)	Ωμό	Τηγανισμένο (όχι αλεύρωμα)	Ωμό	Τηγανισμένο (όχι αλεύρωμα)
18:3 n-3	360	213	44	373
18:4 n-3	17	10	3	12
20:5 n-3	96	106	101	52
22:5 n-3	24	19	29	-
22:6 n-3	20	12	7.0	4.0

Προσαρμογή από: Mai et al, 1978. J Food Sci 43: 1669-1673.

Παρατηρήθηκε μια αύξηση στην συγκέντρωση των μονοακόρεστων λιπαρών οξέων που καταδεικνύει την απορρόφηση ελαίου από το ψάρι κατά το τηγάνισμα. Επίσης αρκετά πολυακόρεστα λιπαρά οξέα χάθηκαν κατά το τηγάνισμα (Mai et al, 1978).

Μια μεταγενέστερη μελέτη των Gall και συν μελέτησε μεταξύ άλλων την επίδραση του τηγανίσματος σε φριτέζα, ψαριών με μικρή περιεκτικότητα σε λίπος (grouper= 0.88). Τα ψάρι με μικρή περιεκτικότητα σε λίπος παρουσίαζε την μικρότερη απώλεια λίπους σε σύγκριση με άλλα που είχαν μεγαλύτερη περιεκτικότητα και μεγαλύτερη απορρόφηση λίπους από το μέσο τηγανίσματος. Η μελέτη έδειξε επίσης ότι όσο χαμηλότερη περιεκτικότητα σε λίπος έχει ένα ψάρι τόσο μικρότερη είναι η απώλεια του λίπους του και μεγαλύτερη η απορρόφηση από το μέσο τηγανίσματος. Όσο αφορά για το περιεχόμενο σε πρωτεΐνη αυτό βρέθηκε ότι μειωνόταν (πίνακας).

Πίνακας 9: Μεταβολή μακροθρεπτικών συστατικών σε ψάρι.

g/100 g τροφίμου	Ωμό	τηγανισμένο
Υγρασία	77.97	68.62
Λίπος (επί ξηρού)	3.99	11.89
Πρωτεΐνη (επί ξηρού)	98.55	77.69

Επιπρόσθετα έγινε προσδιορισμός διάφορων μεταλλικών στοιχείων σε ωπό και τηγανισμένο ψάρι. Προκειμένου να είναι δυνατή η εκτίμηση των μεταβολών των στοιχείων αυτών μετά από το τηγάνισμα έγιναν υπολογισμοί για την ελεύθερη υγρασίας και λίπους μάζα του ψαριού. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 10: Μεταλλικά στοιχεία ψαριών πριν και μετά από το τηγάνισμα.

	Ωμό	Τηγανισμένο
Νάτριο	220.8	208.7
Κάλιο	2099.8	1703.4
Φώσφορος	654.4	713.6
Μαγνήσιο	154.1	138.9

Όσον αφορά τα λιπίδια δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές στην συγκέντρωση των λιπιδίων με εξαίρεση τα μονοακόρεστα λιπαρά οξέα τα οποία αυξήθηκαν σε απόκριση της απορρόφησης ελαίου κατά το τηγάνισμα (Gall et al, 1983).

Στην αρθρογραφία υπάρχουν 2 μελέτες σχετικά με την επίδραση του τηγανίσματος στη διατροφική αξία της σαρδέλας. Στην μελέτη των Sanchez-Muniz και συν (1992) μελετήθηκαν οι μεταβολές της υγρασίας, του περιεχόμενου λίπους και της σύστασης σε λιπαρά οξέα κατά το τηγάνισμα των ψαριών με ελαιόλαδο. Μετά από το τηγάνισμα τα ψάρια παρουσίαζαν απώλεια

υγρασίας, αύξηση στο περιεχόμενο λίπους και αλλαγή στο περιεχόμενο σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα. Η μείωση της υγρασίας ήταν της τάξης του 70%, ενώ το περιεχόμενο του λίπους του ψαριού αυξήθηκε κατά 29%. Κατά το τηγάνισμα παρατηρήθηκε απώλεια και μεταφορά κορεσμένων λιπαρών οξέων από την σαρδέλα προς το ελαιόλαδο, το μονοακόρεστο ελαιϊκό αυξήθηκε 200% μετά από το τηγάνισμα (Sanchez-Muniz et al, 1992). Μια μεταγενέστερη μελέτη έδειξε ότι η απώλεια της υγρασίας μετά από τηγάνισμα σε ελαιόλαδο ήταν 47%, ενώ για την πρωτεΐνη παρατηρήθηκε αύξηση της τάξης του 4 % ενώ το περιεχόμενο λίπος μετά το τηγάνισμα μειώθηκε κατά 8%.

Μια πρόσφατη μελέτη που έκανε διατροφική εκτίμηση σε τηγανισμένα ψάρια και μαλάκια. Τα ψάρια που μελετήθηκαν ήταν αθερίνα, γόπα, γαύρος, σαφρίδι, κουτσομούρα. Από την μελέτη αυτή αντλούνται στοιχεία για την περιεκτικότητα των μικρών αυτών ψαριών πριν και μετά από τηγάνισμα σε ρηχό τηγάνι σε ενέργεια, λίπος, χοληστερόλη, πρωτεΐνη, νερό, σκουαλένιο και λιπαρά οξέα. Στον ακόλουθο πίνακα φαίνεται η σύσταση των ψαριών σε υγρασία, ενέργεια, λίπος, πρωτεΐνη, χοληστερόλη μεταβολές πριν και μετά το τηγάνισμα για τα παραπάνω συστατικά στα νωπά τρόφιμα.

Πίνακας 11: Μεταβολές ορισμένων μικρο- και μακροθρεπτικών συστατικών κατά το τηγάνισμα

Είδος ψαριού		Υγρασία g/kg	Λίπος g/kg	Πρωτεΐνη g/kg	Ενέργεια Kcal/kg	Σκουαλένιο g/kg	Απορροφ. Λάδι (%)
Αθερίνα	R	766.3	21.1	172.1	1282	0.014	
	P	571.2	142.3	208.8	2959	0.364	10.4
Γαύρος	R	745.3	20.7	204.7	1473	0.012	
	P	493.8	182.8	268.3	3458	0.941	14.2
Γόπα	R	787.9	13.1	182.2	1207	0.010	
	P	648.3	85.9	247.3	2266	0.273	6.4

Κουτσομουρα	R	797.1	35.2	147.9	1231	0.010	
	P	598.6	120.5	244.2	2693	0.389	5.1
Μαρίδα	R	711.8	38.7	190.3	1667	0.013	
	P	453.6	156.8	669.3	3892	0.496	8.3
Σαφρίδι	R	779	38.1	160.4	1389	0.011	
	P	615.1	111.6	725.8	2598	0.220	4.5

R: ωμό τρόφιμο

P: τηγανισμένο τρόφιμο

Προσαρμογή από: kalogeropoulos et al

ΤΗΓΑΝΙΣΜΑ

Εισαγωγή- γενικά

Η χρήση του ελαιολάδου στην Μεσογειακή διατροφή γίνεται με ποικίλους τρόπους. Το ελαιόλαδο είναι δυνατόν να χρησιμοποιείται ωμό και χωρίς να υφίσταται καμία επεξεργασία (προσθήκη σε λαχανικά ωμά ή βρασμένα) ή ακόμη να προστίθεται κατά το μαγείρεμα –ψήσιμο, βράσιμο, τηγάνισμα-. Αν και σε πολλές χώρες η συνήθης τακτική κατά το τηγάνισμα είναι η χρήση άλλων φυτικών ελαίων όπως είναι το σογιέλαιο, το αραβοσιτέλαιο και το ηλιέλαιο, εντούτοις στις μεσογειακές χώρες όπου το ελαιόλαδο βρίσκεται σε αφθονία γίνεται τηγάνισμα των τροφίμων ακόμη και με παρθένο ελαιόλαδο.

Το τηγάνισμα είναι μια εύκολη και γρήγορη και κατά συνέπεια ιδιαίτερα διαδεδομένη τεχνική μαγειρέματος, που χρησιμοποιείται ευρέως ως οικιακή μαγειρική παρασκευή, αλλά και στις εταιρίες τροφοδοσίας έτοιμου φαγητού. Τα τηγανισμένα τρόφιμα είναι ιδιαίτερα διαδεδομένα σε παγκόσμια κλίμακα (Gertz, 2000) ως αποτέλεσμα των μοναδικών γευστικών χαρακτηριστικών τους (Stier, 2000). Στο παρελθόν το τηγάνισμα

είχε χαρακτηριστεί ως μια ανθυγιεινή μέθοδος μαγειρικής, ωστόσο σήμερα υπάρχουν στοιχεία ότι αν πραγματοποιείται υπό συγκεκριμένες συνθήκες, όπως είναι η τήρηση όχι ιδιαίτερα υψηλών θερμοκρασιών, χρήση ελαιόλαδου κλπ., μπορεί να αποτελεί έναν ικανοποιητικό τρόπο μαγειρέματος. Ο λόγος για τον οποίο μπορεί να συμβαίνει αυτό είναι αρχικά η απορρόφηση μαζί με το ελαιόλαδο και των ευεργετικών αντιοξειδωτικών συστατικών του (σκουαλένιο, βιταμίνη E, πολυφαινόλες) (Smith, 2000). Κατά τη διάρκεια των προηγούμενων δεκαετιών, η έρευνα έχει δείξει ότι το σκουαλένιο μπορεί να συμβάλει στην αντικαρκινογόνο δράση του ελαιολάδου (Kelly, 1999), ενώ η παρουσία πολυφαινολικών ενώσεων και θεωρείται αρμόδια για τις αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες του ελαιολάδου (Kelly, 1999, de la Puerta et al, 2000, Owen et al, 2000a).

Η διαδικασία τηγανίσματος θεωρείται ότι έχει την ίδια ή ακόμα και μικρότερη επίδραση στα θρεπτικά συστατικά σε σχέση με άλλες μεθόδους μαγειρέματος (Fillion and Henry, 1998). Επιπλέον, το τηγάνισμα μπορεί να αυξήσει τη θρεπτική αξία των τροφίμων δεδομένου ότι πολλά από τα λάδια που χρησιμοποιούνται για τηγάνισμα (συμπεριλαμβανομένου και του ελαιολάδου) είναι πλούσια στη βιταμίνη E (Andrikopoulos et al, 1989) και ακόρεστα λιπαρά οξέα (Varela & Ruiz -Roso, 1992, Fillion and Henry, 1998). Τα τηγανισμένα έλαια και λίπη απορροφώνται από τα τηγανιτά τρόφιμα (Elmadfa & Wagner, 1999, Vitrac et al, 2000) σε ποσοστά που ποικίλλουν από 5.7-12.8% (Andrikopoulos et al, 2002) σε 6.0-14.0% (Goburdhun & Jhurree, 1995), στην περίπτωση των τηγανιτών πατατών, ποσοστά που εξαρτώνται από τον τύπο του λαδιού και από τη διαδικασία του τηγανίσματος (Goburdhun & Jhurree, 1995 Andrikopoulos et al, 2002). Επομένως, με όχημα το τηγανισμένο λάδι τα περιλαμβανόμενα σε αυτά σκουαλένιο, βιταμίνη E και πολυφαινόλες γίνονται μέρος της διατροφής μας.

Αποτελεί μια εξαιρετικά σύνθετη διαδικασία, αποτελεί ουσιαστικά μια διαδικασία αφυδάτωσης με τρία χαρακτηριστικά:

I) η υψηλή θερμοκρασία του ελαίου (περίπου 180 °C) επιτρέπουν τη γρήγορη μεταφορά θερμότητας και έναν πολύ σύντομο χρόνο μαγειρέματος

II) η θερμοκρασία μέσα στο προϊόν δεν υπερβαίνει συνήθως 100 °C

III) η διαδικασία δεν περιλαμβάνει νερό, ως εκ τούτου δεν υπάρχει καμία μεταφορά προς αυτό υδατοδιαλυτών συστατικών, αλλά αντ' αυτού κάποιο ποσοστό από το έλαιο τηγανίσματος απορροφάται μαζί με τα λιποδιαλυτά στοιχεία που περιέχει (Dobarganes et al, 2000, Fillion and Henry, 1998). Η μεταφορά θερμότητας στο τρόφιμο έχει σαν συνέπεια την έξατμιση του περιεχομένου νερού, σ' αυτή τη φάση η θερμοκρασία του ελαίου μειώνεται, ενώ η θερμοκρασία στο εσωτερικό τμήμα αυξάνεται αργά ως τους 100 °C (Fillion and Henry, 1998).

Οι πιο διαδεδομένες διαδικασίες τηγανίσματος είναι το τηγάνισμα σε ρηχό τηγάνι και το τηγάνισμα σε φριτέζα. Στην περίπτωση του ρηχού τηγανίσματος μια μικρή ποσότητα του ελαίου (ή του λίπους) τοποθετείται σε ένα ρηχό τηγάνι, και θερμαίνεται μέχρι την θερμοκρασία τηγανίσματος, η οποία καλό είναι να μην ξεπερνά τους 190 °C αλλά και να μην είναι κάτω από τους 130 °C (Bognar, 1998). Στην συνέχεια τα τρόφιμα προστίθενται και μαγειρεύονται με το έλαιο το οποίο λειτουργεί ως μέσο μεταφοράς θερμότητας. Κατά την διαδικασία του ρηχού τηγανίσματος σχεδόν όλο έλαιο απορροφάται από τα τρόφιμα και έτσι δεν προκύπτει το πρόβλημα της υποβάθμισης του ελαίου εφόσον χρησιμοποιείται για μια μόνο φορά. Το τηγάνισμα σε φριτέζα περιλαμβάνει τηγάνισμα των τροφίμων σε μάζα ελαίου τέτοια ώστε να καλύπτει όλη την μάζα και το έλαιο, που απορροφάται από το τρόφιμο, αντικαθίσταται συνεχώς από φρέσκο (Mc Savage and Tresian, 2001).

Προκειμένου να παραχθεί ένα τηγανισμένο προϊόν κορυφαίας ποιότητας, η θερμοκρασία του ελαίου θα πρέπει να είναι σωστά ρυθμισμένη γιατί η διαδικασία του τηγανίσματος είναι διαδικασία που εξαρτάται από την θερμοκρασία και τον χρόνο. Η θερμοκρασία του ελαίου

πρέπει να είναι αρκετά υψηλή να εξασφαλίσει ότι, στο χρόνο που απαιτείται για να ετοιμαστεί το προϊόν, το κέντρο να είναι επαρκώς μαγειρευμένο και συγχρόνως το επιφανειακό στρώμα δεν παίρνει υπερβολικό χρώμα. Κατά γενικό κανόνα τα μικρά κομμάτια των τροφίμων μπορούν να μαγειρευτούν σε μια υψηλότερη θερμοκρασία ελαίου από τα μεγαλύτερα κομμάτια των τροφίμων. Το τηγάνισμα κάτω από τις συνιστώμενες θερμοκρασίες απαιτεί περισσότερο χρόνο αλλά και αυξάνει την απορρόφηση ελαίου στα τρόφιμα. Το τηγάνισμα στις θερμοκρασίες επάνω από την προτεινόμενη μειώνει το χρόνο τηγανίσματος με κίνδυνο τα τρόφιμα να φαίνονται μαγειρευμένα στο εξωτερικό, αλλά πιθανόν να είναι άψητα στο εσωτερικό.

Μορφολογία του τηγανισμένου προϊόντος

Το τηγάνισμα ενός προϊόντος οδηγεί στο σχηματισμό μιας διακριτής μορφολογίας. Τρεις είναι οι περιοχές διαφορετικής σύστασης, ενός εξωτερικού στρώματος, του ενδιάμεσου στρώματος και της εσωτερικής περιοχής. Το εξωτερικό στρώμα είναι αυτό που έρχεται σε επαφή με το έλαιο του τηγανίσματος, είναι συνήθως τραγανό και έχει καφέ-χρυσό χρώμα (κρούστα) (Singh and Tyagi, 2001, Mc Savage and Trevisan, 2001). Η εμφάνιση αυτού του χαρακτηριστικού χρώματος οφείλεται στην αντίδραση αμαύρωσης ή Maillard ή οποία πραγματοποιείται όταν σάκχαρα και πρωτεΐνη αλληλεπιδρούν σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ο βαθμός ανάπτυξης χρώματος εξαρτάται από το χρόνο και τη θερμοκρασία του τηγανίσματος και από τη σύνθεση της επιφάνειας του τροφίμου (Singh and Tyagi, 2001). Ο σχηματισμός κρουστών συνδέεται πολύ με την κατανομή του λίπους στα τηγανισμένα τρόφιμα (Varela 1988). Ένα άλλο σημαντικό φαινόμενο είναι ότι το έλαιο τείνει να συγκεντρωθεί περισσότερο κοντά στις άκρες, τις γωνίες και τις σπασμένες "αυλακώσεις" στα τηγανισμένα προϊόντα. Η εξωτερική κρούστα διαμορφώνεται στην επιφάνεια τροφίμων από την αφυδάτωση κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος. Το κενό που δημιουργείται

από αυτήν την απώλεια υγρασίας κατά ένα μεγάλο μέρος γεμίζει από το έλαιο τηγανίσματος. Η εσωτερική ζώνη ή ο πυρήνας μαγειρεύεται λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας της υγρασίας που περιέχει. Το μαγείρεμα αυτής της ζώνης οφείλεται στη διεύθυνση θερμότητας. Στα τηγανισμένα τρόφιμα οι αλλαγές γεύσης και σύστασης επηρεάζονται περισσότερο από την επίδραση της θερμότητας και την απορρόφηση λίπους από τα τρόφιμα (Singh and Tyagi, 2001).

Αλληλεπιδράσεις και μεταβολές κατά την διάρκεια του τηγανίσματος

Κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος όπου τρόφιμο και έλαιο έρχονται σε επαφή σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρούνται σχηματικές αλληλεπιδράσεις και μεταβολές.

-Νερό

Κατά την διάρκεια του τηγανίσματος μεταφέρεται θερμότητα στο τρόφιμο το οποίο θερμαίνεται με αποτέλεσμα όταν η θερμοκρασία φθάσει στους 100 °C να ξεκινά η εξάτμιση της υγρασίας που περιέχει. Η απώλεια υγρασίας από το τρόφιμο επηρεάζεται τόσο από την διάρκεια όσο και από την θερμοκρασία τηγανίσματος (Dobarganes et al, 2000). Το πανάρισμα αλλά κυρίως η χρήση κουρκουτιού κατά το τηγάνισμα μειώνει την απώλεια υγρασίας από τα τρόφιμα λόγω του περιβλήματος που σχηματίζεται γύρω από αυτό (Fillion and Henry, 1998).

-Λίπος

Κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος παρατηρείται πρόσληψη λίπους από το τρόφιμο που τηγανίζεται. Αυτή η παρατηρούμενη απορρόφηση λίπους καθορίζεται από διάφορους παράγοντες: οι συνθήκες τηγανίσματος, ο τύπος και η ποιότητα του ελαίου που χρησιμοποιείται και τα χαρακτηριστικά του τροφίμου (μορφολογία και σύσταση) που πρόκειται να τηγανιστεί. Η αρχική σύσταση των τροφίμων (περιεκτικότητα σε νερό και λίπος) έχει μια μεγάλη επίδραση στην πρόσληψη λίπους κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος. Τα τρόφιμα, που έχουν αρχικά υψηλή περιεκτικότητα σε νερό

και χαμηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά (φυτικά τρόφιμα), απορροφούν περισσότερο λάδι σε σχέση με άλλα που έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε νερό και υψηλή περιεκτικότητα σε λίπος (ζωικά τρόφιμα) (Dobarganes et al, 2000).

Συχνά κατά το τηγάνισμα τροφίμων γίνεται προσθήκη κουρκουτιού ή πανάρισμα. Έχουν πραγματοποιηθεί διαφορές μελέτες σε ψάρια για την επίδραση αυτής της προεργασίας στην απορρόφηση λίπους από τα τρόφιμα (Mai et al, 1978, Makinson et al, 1987). Η παρουσία κουρκουτιού οδηγεί στο σχηματισμό μιας σκληρής κρούστας που ήταν αδιαπέραστη στη μετακίνηση του νερού και του λίπους. Ως εκ τούτου η απορρόφηση λίπους μειώνεται κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος. Αυτή η ιδιότητα που παρουσιάστηκε να ισχύει για το κουρκούτι δεν βρέθηκε και στην περίπτωση του παναρίσματος, λόγω του ότι δεν σχηματίζεται ο ίδιος αριθμός επιστρώσεων όπως συμβαίνει με το κουρκούτι (Fillion and Henry, 1998).

Η πρόσληψη σημαντικής ποσότητας λίπους από τα τηγανισμένα τρόφιμα οδηγεί σε αύξηση της ενεργειακής τους πυκνότητας και για αυτό μπορούν να συμβάλουν σε μεγάλη κατανάλωση λίπους στη διατροφή.

-Σύσταση τροφίμων σε λιπαρά οξέα

Οι μέχρι τώρα μελέτες σχετικά με την επίδραση του τηγανίσματος στην σύσταση του τροφίμου σε λιπαρά οξέα δείχνουν ότι στα τρόφιμα με μια υψηλή αρχική περιεκτικότητα σε λίπος δεν παρατηρείται καμία αλλαγή στη σύσταση λιπαρών οξέων επειδή η πρόσληψη λίπους είναι πολύ περιορισμένη ή μη υπάρχουσα (Mai et al, 1978, Gall et al, 1983). Εντούτοις, όταν τα τρόφιμα απορροφούν κάποια ποσότητα ελαίου (χαμηλή αρχική περιεκτικότητα σε λίπος), η σύσταση σε λιπαρά οξέα του λίπους που έχει απορροφηθεί αντανakλά αυτή του τηγανισμένου λαδιού. Συνεπώς, από θρεπτική άποψη, πρέπει να δοθεί μεγάλη προσοχή σχετικά με τη σύσταση σε λιπαρά οξέα του ελαίου τηγανίσματος. Ένα φυτικό έλαιο πλούσιο σε μόνο - και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα θα εμπλουτίσει το τρόφιμα με ακόρεστα λιπαρά,

ενώ τα τρόφιμα που τηγανίζονται στα ζωικά λίπη θα εμπλουτιστούν με κορεσμένα λιπαρά οξέα (Fillion and Henry, 1998).

-Χοληστερόλη

Η χοληστερόλη είναι βασικό συστατικό των ψαριών. Τα τρόφιμα τα οποία τηγανίζονται σε ζωικά λίπη προσλαμβάνουν και ενσωματώνουν ένα μέρος από την χοληστερόλη που απαντάται σ' αυτά ενώ έχουν αναφερθεί μελέτες όπου κατά το τηγάνισμα παρατηρείται μεταφορά χοληστερόλης από το ψάρι προς το έλαιο τηγανίσματος με αποτέλεσμα να μειώνεται η περιεκτικότητα του σε χοληστερόλη (Mai et al, 1978).

-Πρωτεΐνες

Τα αποτελέσματα από τις μελέτες για την επίδραση του τηγανίσματος στην περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη είναι συγκεχυμένα. κατά το τηγάνισμα παρατηρείται απώλεια πρωτεϊνών η οποία πιθανόν να οφείλεται στο σχηματισμό δεσμών μεταξύ των αμινομάδων των πρωτεϊνών και των προϊόντων οξειδωσης των λιπαρών οξέων (Fillion and Henry, 1998). Η απώλεια αυτή γίνεται αντιληπτή μόνο όταν η συγκρίσεις γίνονται επί ξηρού γιατί οι μεταβολές στην υγρασία αλλάζουν και την συγκέντρωση των συστατικών του τροφίμου (Garcia-Arias et al, 2003).

-Υδατάνθρακες

Οι μεταβολές που σχετίζονται με τους υδατάνθρακες αφορούν κυρίως φυτικά τρόφιμα. Το τηγάνισμα συνήθως επιφέρει αύξηση της συγκέντρωσης του ανθεκτικού αμύλου λόγω αλλαγών που προκαλούνται στην δομή του αμύλου με την επίδραση της θερμότητας (Fillion and Henry, 1998).

-Βιταμίνες

Η έκταση της καταστροφής βιταμινών εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το χρόνο της επεξεργασίας. Το τηγάνισμα έχει τα εξής πλεονεκτήματα:

1. Η θερμοκρασία μέσα στα τρόφιμα δεν υπερβαίνει ποτέ 100°C.
2. Ο χρόνος τηγανίσματος είναι συνήθως μικρός.
3. Δεν γίνεται διαρροή υδατοδιαλυτών βιταμινών προς το μέσο τηγανίσματος.

Επομένως, μερικές θερμοευαίσθητες βιταμίνες (όπως η βιταμίνη C και θειαμίνη) αναμένεται να είναι σταθερότερες κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος σε σχέση με άλλες μεθόδους μαγειρέματος.

Από τις υδατοδιαλυτές βιταμίνες η πιο ευαίσθητη είναι η θειαμίνη. Γενικά έχει βρεθεί ότι οι απώλειες είναι μικρές και ελαχιστοποιούνται αν τα τρόφιμα καλύπτονται με κουρκούτι ή πανάρονται πριν από το τηγάνισμα.

Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των ελαίων που χρησιμοποιούνται για τηγάνισμα, σε βιταμίνη E, η απορρόφηση ελαίου από τα τηγανισμένα τρόφιμα συνεπάγεται εμπλουτισμό των τηγανισμένων τροφίμων με την παραπάνω βιταμίνη. Ως εκ τούτου τα τηγανισμένα τρόφιμα είναι μια καλή διατροφική πηγή παρεχόμενης από τα φυτικά έλαια βιταμίνης E. Εντούτοις, πρέπει να σημειωθεί ότι η περιεκτικότητα των ελαίων σε βιταμίνη E επηρεάζεται από την ποιότητα και την επεξεργασία κατά το μαγείρεμα (Fillion and Henry, 1998).

-Μεταλλικά στοιχεία

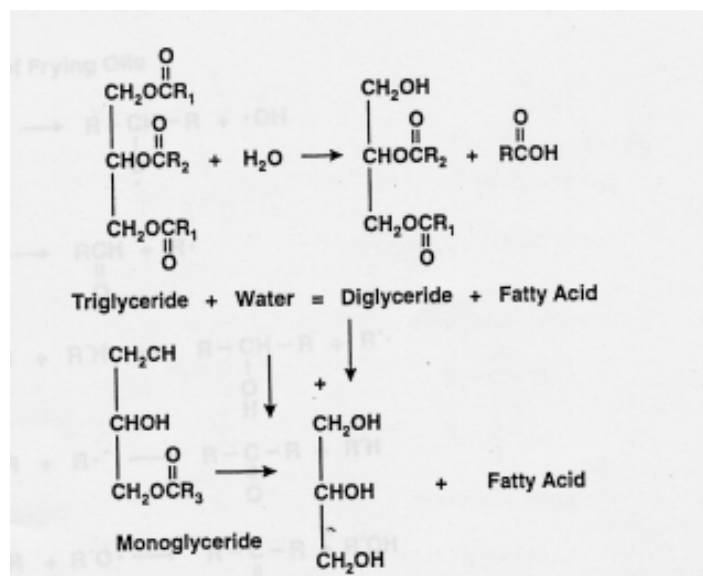
Οι επιδράσεις του τηγανίσματος στην συγκέντρωση των μεταλλικών στοιχείων είναι αμελητέες. Αυτό ισχύει για τις μελέτες εκείνες όπου οι συγκρίσεις γίνονται επί ξηρού, δεδομένου ότι οι απώλειες νερού κατά το τηγάνισμα δημιουργούν πλασματικές αλλοιώσεις στο περιεχόμενο των τροφών σε διάφορα συστατικά (Gall et al, 1983).

-Προϊόντα χημικών μεταβολών στο έλαιο

Κατά την διάρκεια του τηγανίσματος σχηματίζονται μια σειρά από προϊόντα (υδρόλυσης, οξειδωσης, πολυμερισμού) ορισμένα από τα οποία είναι πτητικά και άλλα μη πτητικά μονομερή ή πολυμερή πτητικά συστατικά (πίνακας).

προϊόντα υδρόλυσης

Κατά το τηγάνισμά ενός τροφίμου νερό και αέρας εκκινούν μια σειρά από αλληλοσυνδεόμενες διαδικασίες. Παρατηρείται υδρόλυση των τριγλυκεριδίων με αποτέλεσμα να παράγονται διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια από τα οποία θα προκύψουν τελικά ελεύθερα λιπαρά οξέα και γλυκερόλη (Dobarganes et al, 2000).



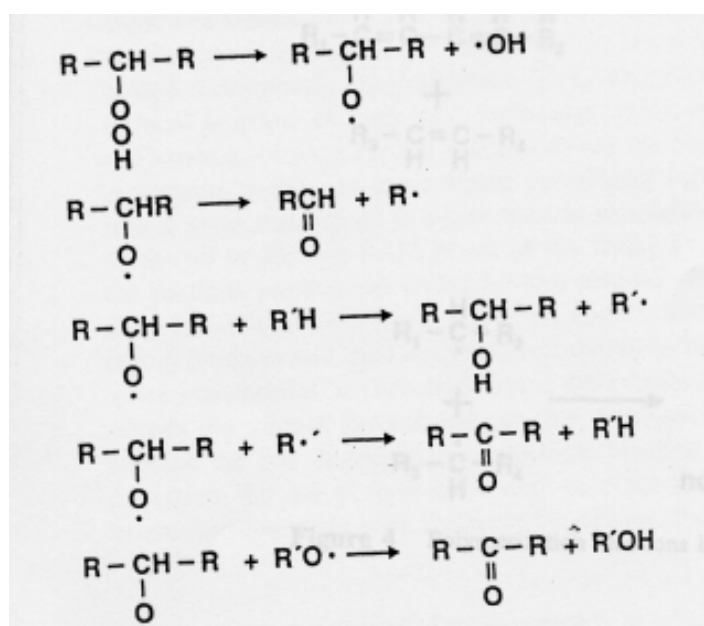
Σχήμα 3: Αντιδράσεις υδρόλυσης σε τηγανισμένα έλαια

Προσαρμογή από : Dobarganes et al, 2000.

Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα είναι υπεύθυνα για την μείωση του σημείου καπνίσματός των ελαίων. Η έκταση της υδρόλυσης καθορίζεται από την θερμοκρασία του ελαίου, την επιφάνεια επαφής του ελαίου και της υδατικής φάσης και η ποσότητα του νερού και του ατμού. Τα προϊόντα υδρόλυσης μειώνουν την σταθερότητα των τηγανισμένων λαδιών, μειώνοντας κατά αυτό τον τρόπο την διάρκεια ζωής τους (Dobarganes et al, 2000).

προϊόντα οξείδωσης

Το οξυγόνο είναι παρόν στο ωμό ελαιόλαδο και επιπρόσθετα είναι σε επαφή με την επιφάνεια του κατά την διάρκεια του τηγανίσματος και είναι υπεύθυνο για τον σχηματισμό ελευθέρων ριζών, υδροϋπεροξειδίων και συζευγμένων διενοϊκών οξέων. Ο μηχανισμός οξείδωσης σε τηγανισμένα έλαια είναι ίδιος με τον μηχανισμό αυτοοξείδωσης στους 25 0C. Τα πρωτογενή προϊόντα οξείδωσής (υδροϋπεροξειδία) αποικοδομούνται στους 190 0C σχηματίζοντας δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης (αλδεύδες και κετόνες).



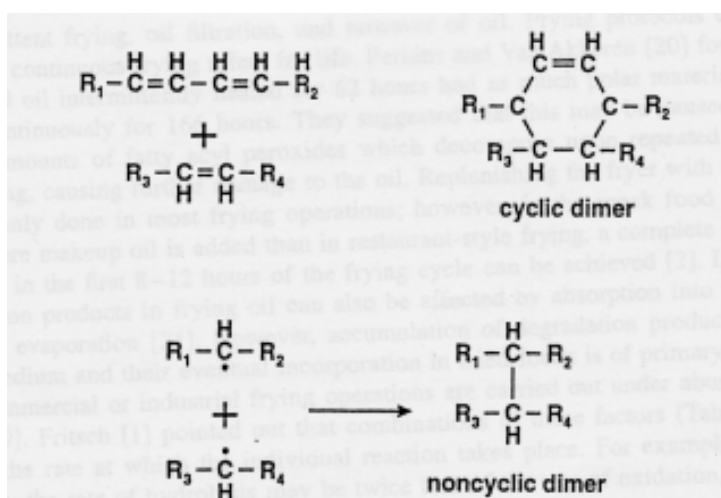
Σχήμα 4 : Αντιδράσεις οξείδωσης σε τηγανισμένα έλαια.

Προσαρμογή από : Warner K. 1999.

Είναι κυρίως τα δευτερογενή προϊόντα τα οποία καθορίζουν τις οσμές ευχάριστες 'δυσάρεστες που προκύπτουν κατά το τηγάνισμα. Εάν τα δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης είναι ακόρεστα τότε κατά κανόνα προκύπτουν ευχάριστες οσμές, ενώ αν είναι κορεσμένα προκύπτουν οι δυσάρεστες οσμές.

προϊόντα πολυμερισμού

κατά την διάρκεια του τηγανίσματος πραγματοποιούνται μια σειρά από αντιδράσεις πολυμερισμού που οδηγούν σε μια σειρά προϊόντων υψηλού μοριακού βάρους και πολικότητας. Κυκλικά λιπαρά οξέα είναι δυνατόν να σχηματιστούν από ένα λιπαρό οξύ, διμερή λιπαρά οξέα από δύο λιπαρά οξέα, είτε μεταξύ ενός είτε στο ίδιο μεταξύ δύο τριγλυκεριδίων. Η παρουσία των πολυμερών είναι υπεύθυνη για την αύξηση του ιξώδους του ελαίου μετά από το τηγάνισμα ((Dobarganes et al, 2000).



Σχήμα 5: Αντιδράσεις πολυμερισμού σε τηγανισμένα έλαια.

Προσαρμογή από : Warner K. 1999

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟ ΚΕΝΟ

Οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα σχετικά με την επίδραση του τηγανίσματος στη σύσταση των ψαριών εστιάζουν ως επί τω πλείστον στη μεταβολή των μικρό- και μακροθρεπτικών συστατικών των ψαριών. Δεδομένης της απορρόφησης ελαίου από το τρόφιμο κατά την διαδικασία του τηγανίσματος είναι ενδιαφέρον να μελετηθεί η μεταφορά (εκλεκτική ή μη) των αντιοξειδωτικών συστατικών του παρθένου ελαιολάδου κατά το τηγάνισμα μικρών ψαριών με παρθένο ελαιόλαδο. Μέχρι σήμερα μια μόνο μελέτη έχει ασχοληθεί με την μεταβολή, λόγω τηγανίσματος με παρθένο ελαιόλαδο, του σκουαλενίου με μικρά ψάρια, ενώ δεν έχει πραγματοποιηθεί καμιά μελέτη που να ασχολείται με την απορρόφηση των άλλων αντιοξειδωτικών του ελαιολάδου (τοκοφερόλες, πολυφαινόλες) σε μικρά ψάρια της Μεσογείου. Στα πλαίσια της μελέτης αυτής θα εξεταστούν οι μεταβολές σε υγρασία, λίπος και πρωτεΐνη.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στο πειραματικό μέρος της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής παρουσιάζεται η μεθοδολογία για τον προσδιορισμό αντιοξειδωτικών συστατικών (σκουαλένιο, πολυφαινόλες-ολικές και επιμέρους-) σε ψάρια της Μεσογείου και σε παρθένο ελαιόλαδο πριν και μετά από οικιακό τηγάνισμα. Αυτό αποτελεί και τον κύριο σκοπό της εργασίας, ενώ επιπρόσθετα γίνεται μελέτη της ύπαρξης τυχόν εκλεκτικότητας, ανάλογα με το είδος του τροφίμου, στην προσρόφηση των παραπάνω αντιοξειδωτικών. Εκτός των παραπάνω μικροθρεπτικών συστατικών στα παραπάνω τρόφιμα θα γίνει προσδιορισμός και των κυριότερων μακροθρεπτικών συστατικών (υγρασία, λίπος, πρωτεΐνη). Για να γίνουν συγκρίσεις πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις σε ωπά και τηγανισμένα ψάρια καθώς και σε ωμό και τηγανισμένα παρθένα ελαιόλαδα.

1. Μέτρηση μήκους και βάρους των ψαριών πριν από το τηγάνισμα

Πραγματοποιήθηκε μέτρηση του μήκους και του βάρους των ψαριών για να διαπιστωθεί αν υπάρχει σχέση μεταξύ του μεγέθους του ψαριού και της απορρόφησης λίπους (συγκεκριμένα ελαιολάδου) κατά το τηγάνισμα.

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνεται το μέσο μήκος και το μέσο βάρους για κάθε είδος ψαριού.

Πίνακας 11: Μέσο μήκος-μέσο βάρος των δειγμάτων

ΕΙΔΟΣ	ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΜΕΣΟ ΜΗΚΟΣ (cm)	ΜΕΣΟ ΒΑΡΟΣ (g)
<i>Atherina boyeri</i>	ΑΘΕΡΙΝΑ	5,54	1,2

<i>Spicara smaris</i>	ΜΑΡΙΔΑ	10,37	11
<i>Engraulis encrasicolus</i>	ΓΑΥΡΟΣ	12,4	13,46
<i>Mullus barbatus</i>	ΚΟΥΤΣΟΜΟΥΡΑ	15	40,81
<i>Boops boops</i>	ΓΟΠΑ	16,45	44,85
<i>Trachurus trachurus</i>	ΣΑΦΡΙΔΙ	17,93	52,08
<i>Sardina Pilchardus</i>	ΣΑΡΔΕΛΑ	19,89	63,91
<i>Merluccius Merluccius</i>	ΜΠΑΚΑΛΙΑΡΑΚΙ	19,5	49,9

2. Τηγάνισμα ψαριών

Το τηγάνισμα των ψαριών έγινε με παρθένο ελαιόλαδο σε ρηχό τηγάνι στο εργαστήριο του Πανεπιστημίου. Οι συνθήκες και οι διαδικασίες του τηγανίσματος ήταν ελεγχόμενες και τετοιές που να ακολουθείται η συνηθισμένη από την Ελληνίδα νοικοκυρά πρακτική τηγανίσματος.

Για το τηγάνισμα των ψαριών θα χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα:

α. παρθένο ελαιόλαδο

Έγινε επιλογή του παρθένου ελαιολάδου ως μέσου τηγανίσματος λόγω της διάδοσης του στην Ελληνική κουζίνα. Αγοράσθηκαν 10L παρθένο ελαιόλαδο, επώνυμης εταιρίας, από κατάστημα τροφίμων περιοχής Καλλιθέας. Όλη η ποσότητα του ελαιολάδου αναμίχθηκε και τοποθετήθηκε σε ένα δοχείο, ώστε να αποφευχθούν τυχόν διακυμάνσεις στην περιεκτικότητα του σε αντιοξειδωτικά από συσκευασία σε συσκευασία. Το παρθένο ελαιόλαδο τοποθετήθηκε σε αδιαφανή δοχεία, σε δροσερό και σκιερό μέρος, ώστε να αποφευχθεί η απώλεια αντιοξειδωτικών συστατικών κατά το χρονικό διάστημα που πραγματοποιήθηκαν οι διαδικασίες τηγανίσματος. Η ποσότητα του ελαιολάδου που χρησιμοποιήθηκε για κάθε τηγάνισμα, και στις οχτώ περιπτώσεις τηγανίσματος ήταν 300 ± 10 ml.

β. ψάρια της Μεσογείου κατάλληλα για τηγάνισμα

Τα ψάρια τα οποία έχουν μεγάλο μέγεθος ή/και έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε λίπος, δεν τηγανίζονται συνήθως. Τα ψάρια τα οποία χρησιμοποιούνται κατά βάση για τηγάνισμα στην μεσογειακή κουζίνα είναι μικρού μεγέθους, με σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε λίπος και με χαμηλή

εμπορική αξία. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα ακόλουθα: γόπα, αθερίνα, κουτσομούρα, σαρδέλα, γαύρος, σαφρίδι, μαρίδα, μπακαλιάρaki. Από αυτά η αθερίνα, η γόπα, η κουτσομούρα και η μαρίδα καταναλώνονται αποκλειστικά ως τηγανητά ενώ τα υπόλοιπα μαγειρεύονται και με άλλους τρόπους (ψητά, βραστά). Για τις ανάγκες του πειράματος αγοράστηκε 1 kg φρέσκων ψαριών από το κάθε είδος από δυο ιχθυοπωλεία της Καλλιθέας.

γ. αλεύρι

Χρησιμοποιήθηκε αλεύρι «για όλες τις χρήσεις» το οποίο αγοράστηκε από εμπορικό κατάστημα περιοχής Καλλιθέας σε συσκευασία του 1 κιλού.

δ. τηγάνι

Το τηγάνι στο οποίο έγινε το τηγάνισμα των ψαριών ήταν οικιακής χρήσης με διάμετρο 22 cm.

ε. κουζίνα με εστίες μαγειρέματος

Χρησιμοποιήθηκε κουζίνα η οποία είχε δυνατότητα ρύθμισης της θερμοκρασίας (έως 210°C) και χρονόμετρο.

στ. θερμόμετρο καταγραφής θερμοκρασίας τροφίμων

Πριν το τηγάνισμα ακολουθήθηκε ενδεδειγμένη για κάθε είδος ψαριού, προετοιμασία. Οι διαδικασίες που αφορούν την προετοιμασία των ψαριών είναι οι ακόλουθες: πλύσιμο με άφθονο νερό, απολέπιση, αφαίρεση εντοσθίων, κόψιμο κεφαλής, προσθήκη αλατιού, επικάλυψη με αλεύρι. Γενικά ισχύει ότι τα ψάρια τηγανίζονται μετά από πλύσιμο, απολέπιση, αφαίρεση εντοσθίων, προσθήκη αλατιού και αλεύρου. Εξαιρεση αποτελεί η σαρδέλα που τηγανίζεται επιπλέον ακέφαλή και τα μικρά ψάρια τα οποία τηγανίζονται ολόκληρα. Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται οι μάζες του λαδιού που χρησιμοποιήθηκε στο τηγάνισμα, η μάζα των ψαριών του κάθε είδους που

τηγανίστηκαν, η ποσότητα του αλευριού που χρησιμοποιήθηκε για το αλεύρωμα, ο λόγος τροφίμου-λαδιού τηγανίσματος και η προετοιμασία πριν από το τηγάνισμα.

Το πλύσιμο γινόταν με άφθονο νερό και απαραίτητα πριν περάσουν στο επόμενο στάδιο τα ψάρια αφήνονταν να στραγγίσουν σε σουρωτήρι μέχρι να απομακρυνθεί η περίσσεια του νερού. Όπου ενδείκνυται γινόταν παράλληλα με το πλύσιμο απολέπιση των ψαριών ή/και αφαίρεση των εντοσθίων ή/ και κόψιμο κεφαλής. Ακολουθούσε πάντα προσθήκη αλατιού (~2 γρ.) και επικάλυψη σε όλη την επιφάνεια τους με αλεύρι. Πριν μπουν στο τηγάνι απομακρυνόταν από τα ψάρια η περίσσεια του αλευριού.

Το τηγάνισμα έγινε σε ρηχό τηγάνι, έτσι η επίδραση του οξυγόνου κατά τη θερμική επεξεργασία του ελαίου δεν ήταν ιδιαίτερα περιορισμένη, επειδή το τηγάνι ήταν χωρίς ειδικό ενσωματωμένο κάλυμμα και τα ψάρια δεν καλύπτονταν πλήρως από το έλαιο.

Οι ζυγίσεις πριν και μετά από το τηγάνισμα γίνονταν με βάση συγκεκριμένη φόρμα και με την χρήση του ζυγού του οίκου OHAUS τύπου TS4KD, δύο δεκαδικών ψηφίων και με δυνατότητα ζύγισης έως 4000g. Προσοχή δόθηκε ώστε οι ζυγίσεις μετά τα τηγανίσματα να γίνονται όταν οι θερμοκρασία είχε επανέλθει κοντά στη θερμοκρασία δωματίου για να μην προκύπτουν λανθασμένα αποτελέσματα.

Με την χρήση θερμομέτρου γινόταν καταγραφή της θερμοκρασίας τηγανίσματος, ενώ παρακολουθήθηκε επίσης και η διάρκεια του τηγανίσματος για κάθε ψάρι. Το λάδι προθερμαινόταν σε εστία η οποία αρχικά ρυθμιζόταν στην μέγιστη ένταση έως ότου η θερμοκρασία του λαδιού ανέβαινε πάνω από τους 160 °C και σταθεροποιούνταν. Στην συνέχεια τοποθετούνταν τα ψάρια στο τηγάνι και η ένταση της εστίας ρυθμιζόταν στο 9, όπου και αφήνονταν τα ψάρια να τηγανιστούν καθ' όλη την διάρκεια τηγανίσματος.

3. Απομάκρυνση της υγρασίας από νωπά και τηγανισμένα ψάρια (Λυοφιλίωση)

Για την εκτίμηση της αποδοτικότητας της λυοφιλίωσης έγινε προκαταρκτικό πείραμα, στο οποίο προζυγισμένη ποσότητα λυοφιλιωμένων ψαριών τοποθετήθηκε σε πυριαντήριο στους 105°C όπου και παρέμεινε επί 24 ώρες. Ακολούθως έγινε ζύγιση των δειγμάτων και βρέθηκε ότι η απώλεια του βάρους των λυοφιλιωμένων δειγμάτων μετά από ξήρανση σε πυριαντήριο ήταν αμελητέα. Κατά συνέπεια η λυοφιλίωση αποτελεί την μέθοδο εκλογής για την απομάκρυνση της υγρασίας από τα δείγματα ψαριών.

ΟΡΓΑΝΑ

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν στο στάδιο αυτό είναι:

Ζυγός ακριβείας: ANALYTICAL Standard, Model AS1120 (Serial No 19750)
της εταιρείας OHAUS

Λυοφιλοποιητής: CRYODOS της εταιρείας TELESTAR

ΜΕΘΟΔΟΣ

Το εδώδιμο μέρος των ψαριών –τηγανισμένων και νωπών- υποβάλλεται, πριν την εκτέλεση των αναλύσεων, σε λυοφιλίωση, μια διαδικασία που επιτρέπει την αφυδάτωση των τροφίμων σε ήπιες συνθήκες (χωρίς θέρμανση). Έτσι ελαχιστοποιείται ο κίνδυνος καταστροφής των, ευαίσθητων στις υψηλές θερμοκρασίες, συστατικών των δειγμάτων.

Το σύνολο του μαγειρευμένου τροφίμου άλλα και του νωπου ομογενοποιούνταν στο μπλέντερ. Η ομογενοποίηση γινόταν μόνο στο βρώσιμο μέρος των ψαριών. Στην συνέχεια περίπου 70 γρ. λυοφιλιώνονταν συλλέγονταν στα μπουκάλια της λυοφυλίωσης και στη συνέχεια έβαιναν προς λυοφιλίωση. Στη συνέχεια τα τρόφιμά τοποθετούνται στα ειδικά προζυγισμένα δοχεία του λυοφιλιωτή και ξαναζυγίζονται για υπολογισμό του ακριβούς βάρους τους πριν τη λυοφιλίωση. Τα δοχεία που περιέχουν τα τρόφιμα τοποθετούνται στον λυοφιλιωτή σε πίεση 1 mbar, σε θερμοκρασία -40°C, για 24 ώρες. Μετά από την πάροδο 24 ωρών, τα δοχεία με το περιεχόμενο τους ξαναζυγίζονται. Η διαφορά του βάρους τους πριν και μετά από την λυοφιλίωση αντιστοιχεί στην υγρασία που έχει απομακρυνθεί από τα ψάρια κατά την λυοφιλίωση. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στο ποσοστό της περιεχόμενης υγρασίας σε κάθε ψάρι.

4. Συντήρηση των δειγμάτων

Μετά από κάθε τηγάνισμα γινόταν συλλογή των τηγανισμένων τροφίμων και δείγματος ελαίου. Ποσότητα ελαίου (20g) τοποθετούνταν σε δοκιμαστικούς σωλήνες που πωματίζονταν και αποθηκεύονταν σε βαθιά κατάψυξη (-20°C). Τα δείγματα, που φυλάσσονταν σε δοκιμαστικούς σωλήνες στον καταψύκτη, αποψύχονταν και αναδεύονταν προτού χρησιμοποιηθούν για ανάλυση. Τα λυοφιλιωμένα δείγματα ψαριών φυλάχθηκαν σε σακούλες τροφίμων που κλείνουν αεροστεγώς και αποθηκεύονταν σε βαθιά κατάψυξη (-20°C). οι σακούλες των τροφίμων παρέμεναν έως ότου αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου πριν ανοιχθούν για να γίνουν οι αναλύσεις.

5. Προσδιορισμός ολικών πολυφαινολών (μέθοδος Folin-Ciocalteu)

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ-ΟΡΓΑΝΑ

Folin-Ciocalteu's Phenol reagent (FC, 2N)

Κορεσμένο διάλυμα ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3 , 35% w/v)

Τυροσόλη

Μεθανόλη αναλυτικής καθαρότητας

Διάλυμα τυροσόλης μητρικό: Ζυγίζονται 1mg και διαλύονται σε 1mL μεθανόλης

Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης UV-VIS της εταιρείας UVICON

Ογκομετρικές φιάλες όγκου 10mL

Αναλυτικός ζυγός ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων

ΜΕΘΟΔΟΣ

Μέσω χρωματομετρικής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης πραγματοποιείται προσδιορισμός του συνολικού φαινολικού περιεχομένου χωρίς διαχωρισμό μεταξύ μονομερών, διμερών και μεγαλύτερων φαινολικών συστατικών. Το FC είναι διάλυμα σύνθετων πολυμερών ιόντων που σχηματίζονται από φωσφομολυβδαινικά και φωσφοβολφραμικά ετεροπολυμερή οξέα. Οξειδώνει τα φαινολικά ιόντα με ταυτόχρονη αναγωγή των ετεροπολυμερών οξέων. Το προϊόν είναι σύμπλεγμα μολυβδαινίου-βολφραμίου (Mo-W) χαρακτηριστικής μπλε χρώσης που απορροφά στο ορατό (725nm). Η ρύθμιση της αλκαλικότητας γίνεται με κορεσμένο διάλυμα Na_2CO_3 (35%, w/v) που δεν διαταράσσει τη σταθερότητα του FC και του προϊόντος της αντίδρασης αφενός, αφετέρου αποτελεί προϋπόθεση παρούσας των φαινολικών ιόντων.

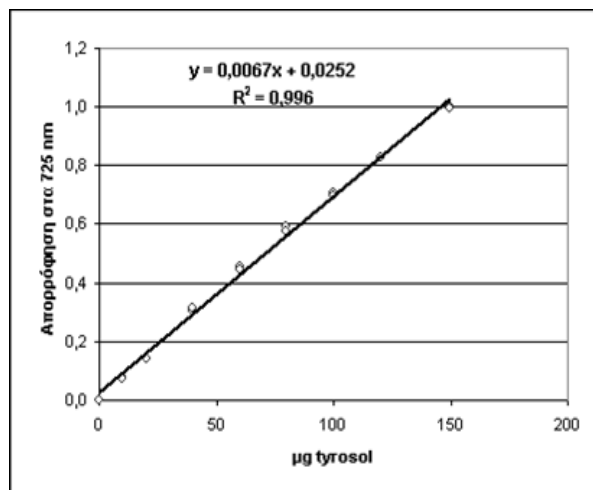
Συγκεκριμένα, σε ογκομετρική φιάλη των 10mL προστίθεται απιονισμένο νερό όγκου 5mL κι έπειτα 100μL διαλύματος πολυφαινολών (g/mL) που έχουν παραληφθεί προηγούμενα. 500μL από το αντιδραστήριο FC προστίθενται στο μίγμα. Μετά από την πάροδο 3min, προστίθεται 1mL κορεσμένου διαλύματος Na_2CO_3 . Το μίγμα ανακινείται. Ακολουθεί αραιώση με απεσταγμένο νερό μέχρι όγκου 10mL. Το μίγμα ανακινείται ξανά και φυλάσσεται σε σκοτάδι για 1h. Το προϊόν της αντίδρασης φωτομετρείται στα 725nm, με φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης, ως προς τυφλό δείγμα. Στο συγκεκριμένο όργανο υπάρχουν δύο δέσμες φωτός, η δέσμη δείγματος που διέρχεται από την κυψελίδα με το δείγμα και η δέσμη αναφοράς που

φωτίζει το "τυφλό" δείγμα. Η απορρόφηση του δείγματος αναφοράς αφαιρείται αυτόματα και στην οθόνη του οργάνου εμφανίζεται μόνο η ένδειξη απορρόφησης της ουσίας που περιέχεται στο διάλυμα του δείγματος. ενώ κατασκευάζεται και πρότυπη καμπύλη αναφοράς.

Κατασκευή πρότυπης καμπύλης αναφοράς: Από **μητρικό διάλυμα τυροσόλης (1mg/mL) με αραιώση** παρασκευάζεται διάλυμα εργασίας 100μg/mL. Από το τελευταίο, όγκοι 200, 400, 600, 800 και 1000μL, που περιέχουν αντίστοιχα 20, 40, 60, 80 κι 100μg CA, μεταφέρονται σε ογκομετρικές φιάλες των 10mL. Ακολουθείται η διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω. Οι μετρήσεις χρησιμοποιούνται για το σχεδιασμό διαγράμματος $\psi=f(x)$, όπου x η ποσότητα CA σε μg και ψ η απορρόφηση στα 725nm.

Γραφημα 1: Κατασκευή καμπύλης αναφοράς.

μg tyrosol	Abs 725nm	Abs corrected
0	0,044	0,000
10	0,125	0,081
10	0,116	0,072
20	0,188	0,144
20	0,185	0,141
40	0,347	0,303
40	0,360	0,316
60	0,500	0,456
60	0,488	0,444
80	0,638	0,594
80	0,622	0,578
100	0,750	0,706
100	0,739	0,695
120	0,871	0,827
120	0,870	0,826
150	1,044	1,000
150	1,041	0,997



6. Προσδιορισμός τοκοφερολών, σκουαλενίου και επιμέρους πολυφαινολών (Μέθοδος Bligh-Dyer, αέρια χρωματογραφία)

6.1. Εκχύλιση και απομόνωση των αντιοξειδωτικών

Με προκαταρκτικό πείραμα ανάκτησης που έγινε, μελετήσαμε την κατανομή των πολυφαινολών ενός τροφίμου στην χλωροφορμική (λιποδιαλυτή) και την μεθανολική (υδατοδιαλυτή). Το πείραμα οργανώθηκε ως εξής: Σε λάδι που είχε απογυμνωθεί από όλες τις πολυφαινόλες του, προστέθηκε γνωστή ποσότητα πολυφαινολών. Στην συνέχεια το λάδι εκχυλίστηκε με τη μέθοδο Bligh-Dyer, παραλήφθηκαν το μεθανολικό και το χλωροφορμικό κλάσμα και αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό του πολυφαινολικού τους περιεχομένου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι πολυφαινόλες σε μεγάλο ποσοστό βρίσκονταν στο μεθανολικό κλάσμα, επομένως η μέθοδος Bligh- Dyer μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αρχική εκχύλιση των δειγμάτων ψαριών και των λαδιών.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ-ΟΡΓΑΝΑ

Χλωροφόρμιο και μεθανόλη αναλυτικής καθαρότητας
Περιστρεφόμενη συσκευή εξάτμισης (rotary evaporator)
Φυγόκεντρος

ΜΕΘΟΔΟΣ

Στα έτοιμα προς ανάλυση δείγματα τα προς μελέτη συστατικά δεν είναι διαχωρισμένα και συχνά είναι ενωμένα και με άλλες ενώσεις. Συνεπώς είναι απαραίτητο να παρεμβληθεί μια διαδικασία διαχωρισμού τους. Όπως παρουσιάστηκε στο θεωρητικό μέρος της εργασίας το σκουαλένιο και οι τοκοφερόλες είναι λιποδιαλυτά συστατικά, σε αντίθεση με τις πολυφαινόλες που αποτελούν κυρίως υδατοδιαλυτά συστατικά. Με βάση αυτή τους τη διαφοροποίηση κρίθηκε ότι η μέθοδος Bligh-Dyer, είναι η καταλλήλη μέθοδος εκχύλισης, η οποία επιτρέπει τον διαχωρισμό των λιποδιαλυτών από τα υδατοδιαλυτά συστατικά ενός τροφίμου.

Με την μέθοδο αυτή εκχυλίζεται και παραλαμβάνεται το σύνολο των λιποειδών, ουδετέρων και πολικών, από όλα τα είδη των φυσικών προϊόντων σε αναλογία 1 μέρους φυσικού προϊόντος προς 60-100 ml τελικού μίγματος διαλυτών. Το σύστημα διαλυτών που χρησιμοποιείται είναι το μίγμα χλωροφορμίου-μεθανόλης-νερού ($\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$) σε αναλογία 1:2:0.8 (V:V:V), το οποίο συνιστά μονοφασικό σύστημα. Για την εκχύλιση των δειγμάτων θα γίνει έντονη ανάμειξη του δείγματος με τους διαλύτες και στην συνέχεια θα γίνει φυγοκέντρηση για τον διαχωρισμό του εκχυλίσματος από τα στερεά συστατικά. Το χλωροφόρμιο και η μεθανόλη διαλύουν το σύνολο των λιποειδών και επί πλέον η μεθανόλη ως πολικός διαλύτης αποδεσμεύει τα λιποειδή από τις λιποπρωτεΐνες στις οποίες είναι δεσμευμένες με δυνάμεις *Wan der Waals* ή με δεσμούς υδρογόνου και με ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Το περιεχόμενο νερό στο σύστημα εκχύλισης διαλύει τα υδατοδιαλυτά συστατικά του φυσικού προϊόντος και έτσι στο μονοφασικό σύστημα περιέχονται και τα λιποειδή και τα υδατοδιαλυτά συστατικά μαζί. Στην συνέχεια στο μίγμα (1:2:0.8) με τα εκχυλισμένα λιποειδή προστίθενται οι κατάλληλες ποσότητες χλωροφόρμιου και νερού (1:1, V:V) μετατρέποντας την αναλογία σε (1:1:0.9), στην οποία το σύστημα των διαλυτών μετατρέπεται σε διφασικό. Το διφασικό αυτό σύστημα περιλαμβάνει την επάνω φάση, η οποία αποτελείται από μεθανόλη-νερό και την κάτω φάση η οποία αποτελείται από χλωροφόρμιο. Η επάνω φάση περιέχει τα υδατοδιαλυτά συστατικά (και τις πολυφαινόλες) και η κάτω φάση τα λιποδιαλυτά συστατικά (μαζί με τις τοκοφερόλες και το σκουαλένιο), τα οποία κατ' αυτό τον τρόπο διαχωρίζονται μεταξύ τους. Στην συνέχεια γίνεται διαχωρισμός των δύο φάσεων και εξάτμιση των διαλυτών.

Από τα ελαιόλαδα ωμά και τηγανισμένα με τα διάφορα είδη ψαριών χρησιμοποιείται κάθε φορά ποσότητα 0,5 γρ. στην οποία προστίθενται 16 ml διαλύτη Bligh-Dyer σε σωλήνα φυγοκέντρου. Ακολουθεί έντονη ανάδευση με αναδευτήρα για ένα περίπου λεπτό. Στην συνέχεια το μίγμα φυγοκεντρείται στις 3500 στροφές για 10 λεπτά. Το περιεχόμενο του σωλήνα της φυγοκέντρου μεταφέρεται σε δοκιμαστικό σωλήνα με εσφυρισμένο πώμα.

Προκείμενου το μονοφασικό σύστημα να μετατραπεί σε διφάσικο διαταράσσεται η ισορροπία με προσθήκη 4 ml CHCl_3 και 4 ml H_2O . Οι σωλήνες τοποθετούνται στην ψύξη όπου και παραμένουν για να διαχωριστούν οι 2 φάσεις, για 24 h. Οι δύο στιβάδες χλωροφορμική-μεθανολική διαχωρίζονται και κατευθύνεται για εξάτμιση υπό ελαττωμένη πίεση σε περιστρεφόμενο εξατμιστήρα. Μετά από την πλήρη εξάτμιση των διαλυτών χρησιμοποιούνται 6 ml (3 φορές * 2 ml διαλύτη) για το ξέπλυμα της χοάνης και την παραλαβή και μεταφορά των μη εξατμησθέντων συστατικών σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 10 ml, με πώμα.

Στην περίπτωση των στερεών δειγμάτων των ψαριών χρησιμοποιούνται 2 γρ τροφίμου και αντίστοιχα διαφοροποιούνται οι ποσότητες των διαλυτών που προστίθενται, συγκεκριμένα προστίθενται 32 ml διαλύτη Bligh-Dyer, ενώ η ισορροπία διαταράσσεται με 8 ml CHCl_3 και 8 ml H_2O . Η φυγοκέντρωση γίνεται στις 3500 στροφές για 15 λεπτά και η συνέχεια των χειρισμών αφορά την υπερκείμενη υγρή φάση που παραμένει μετά από διήθηση του μίγματος διαλυτών-στερέων ψαριού.

Μετά την εξάτμιση των διαλυτών α) στο χλωροφορμικό κλάσμα έγινε σαπωνοποίηση με καυστικό κάλιο σε μεθανόλη και εξάνιο, και στη συνέχεια στο κλάσμα των ασαπωνοποιητών συστατικών έγινε ο προσδιορισμός σκουαλενίου και τοκοφερόλης με αέρια χρωματογραφία, ενώ β) στο μεθανολικό κλάσμα προσδιορίστηκαν με αέρια χρωματογραφία οι επί μέρους πολυφαινόλες μετά από μετατροπή τους σε σιλυλιωμένα παράγωγα.

Η διαδικασία της σαπωνοποίησης πραγματοποιήθηκε στα χλωροφορμικά κλάσματα των δειγμάτων. Συγκεκριμένα από τα χλωροφόρμικα κλάσματα παραλαμβάνονται 150-200 μl με μικροπιπέτες EPPENDORF τα οποία μεταφέρονται σε καθαρούς δοκιμαστικούς σωλήνες των 10 ml. Στην συνέχεια προστίθενται 2 ml καυστικό κάλιο σε μεθανόλη 2 M. οι δοκιμαστικοί σωλήνες μεταφέρονται στο υδατόλουτρο όπου και παραμένουν στους 40 oC για 40 min. όταν βγούν από το υδατόλουτρο τους προστίθενται 2 ml H_2O και 4 ml

C₆H₆. Στην συνέχεια οι δοκιμαστικοί σωλήνες των 10 ml μεταφέρονται στο Vortex και αφήνονται σε ηρεμία. Από τις προκύπτουσες 2 στοιβάδες η υπερκείμενη (εξανική) έχει παραλάβει τα ασαπωνοποιητά συστατικά (π.χ σκουαλένιο) ενώ η υποκείμενη (υδατική-μεθανολική) περιέχει τους σάπωνες (π.χ τριγλυκερίδια). Η εξανική στοιβάδα μεταφέρεται σε νέους δοκιμαστικούς σωλήνες, ενώ στην υδατική προστίθενται 4 ml C₆H₆, γίνεται εκ νέου ανάδευση στο Vortex, με σκοπό να παραλήφθούν τυχόν ασαπωνοποιητά συστατικά. Από τις δυο στοιβάδες που δημιουργούνται η νέα εξανική μεταφέρεται με πιπέτα Pasteur στο δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει την προϋγούμενη εξανική στιβάδα. Για την απομάκρυνση σάπωνων που τυχόν έχουν μεταφερθεί στην εξανική στοιβάδα προθέτουμε 2 ml H₂O αναδεύουμε σε Vortex, από τις δυο στοιβάδες που σχηματίζονται παραλαμβάνεται με πιπέτα Pasteur και αποχύνεται η υπερκείμενη υδατική στοιβάδα.

6.2. Αεριοχρωματογραφικός προσδιορισμός των αντιοξειδωτικών (GC-MS)

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ - ΌΡΓΑΝΑ

Οργανικοί διαλύτες χρωματογραφικής καθαρότητας

TMCS της εταιρείας Merck

BSTFA της εταιρείας Aldrich

Πρότυπες ουσίες

Αέριος χρωματογράφος: HP 6890 με αυτόματο δειγματολήπτη

Η αεριοχρωματογραφική ανάλυση έγινε με σύστημα αέριο χρωματογράφου- φασματογράφου μάζας (Gc-MSD) της Agilent, HP 6890-MSD 5972. Το φασματόμετρο μαζών που χρησιμοποιήθηκε ως ανιχνευτής ήταν ηλεκτρονιακού ιονισμού (Electron Impact) στα 70 eV. Η αναλυτική στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν τριχοειδής DB-SMS 30 m × 250 μ × 0.25 μ, με υλικό

πλήρωσης 95% μέθυλο, 5% φαίνυλο πολυσιλοξάνιο. Οι εγχύσεις έγιναν με αυτόματο δειγματολήπτη της Agilent και μικροσύριγγα των 10 μL . Η ανάλυση των αποτελεσμάτων έγινε με το λογισμικό της Agilent HP Chemstation 61701 BA. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το He με ροή 0.6 ml/min.

ΜΕΘΟΔΟΣ

Πτητικά συστατικά διέρχονται της στήλης στην αέρια φάση σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία και διαχωρίζονται. Για την αύξηση της πτητικότητας και σταθερότητας στην επίδραση υψηλής θερμοκρασίας γίνεται παραγωγοποίηση των κλασμάτων. Τα κλάσματα που έχουν διαχωρισθεί – μεθανολικό, χλωροφορμικό- αρχικά εξατμίζονται σε ρεύμα αζώτου μέχρι ξηρού. Στην συνέχεια υπόκεινται παραγωγοποίηση με 250 μl BSTFA, το οποίο περιέχει 1% TMCS για να αυξηθεί η πτητικότητα τους.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου ήταν το ακόλουθο:

Αρχική θερμοκρασία: 70°C για 5 min

Πρώτη άνοδος της θερμοκρασίας: 15%/min μέχρι τους 130°C

Δεύτερη άνοδος θερμοκρασίας: 4%/min μέχρι τους 160°C για 15 min

Τρίτη άνοδος θερμοκρασίας: 10%/min μέχρι τους 300°C για 15 min

Ο εισαγωγέας διατηρήθηκε στους 280 °C και η γραμμή μεταφοράς δείγματος στο φασματογράφο Μάζας στους 300 °C σε όλη την διάρκεια της ανάλυσης.

Η ανάλυση των πολυφαινολών έγινε με την τεχνική της εκλεκτικής παρακολούθησης ιόντων (Selective Ion Monitoring). Η ταυτοποίηση των πολυφαινολών έγινε με βάση τον χρόνο κατακράτησης της κάθε πολυφαινόλης και τα 2-3 χαρακτηριστικά ιόντα που παρακολουθούνται για την κάθε μια. Ο ποσοτικός προσδιορισμός βασίστηκε σε πρότυπα διαλύματα πολυφαινολών. Ένα χαρακτηριστικό χρωματογράφημα προτύπων των πολυφαινολών φαίνεται στο Σχήμα.

Η ανάλυση του σκουαλενίου έγινε με παρακολούθηση όλων των θραυσμάτων που προκύπτουν από το σκουαλένιο (Scan Mode). Η ταυτοποίηση όπως και στην περίπτωση των πολυφαινολών έγινε με βάση τον χρόνο κατακράτησης τους. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση καμπύλης αναφοράς με βάση πρότυπα γνωστών περιεκτικοτήτων των συστατικών που μελετήθηκαν.

7. Προσδιορισμός λίπους νωπών και τηγανισμένων ψαριών (Μέθοδος συνεχούς εκχύλισης Soxhlet)

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ- ΟΡΓΑΝΑ

Πετρελαϊκός αιθέρας, Purex pro analysis 0450528 της εταιρείας Merck

Συσκευή Soxhlet.

Ζυγός ακριβείας.

Περιστρεφόμενος εξατμιστήρας (Rotary Evaporator)

ΜΕΘΟΔΟΣ

Η μέθοδος της επαναλαμβανόμενης εκχύλισης γίνεται με τη συσκευή Soxhlet και χρησιμοποιείται και για την παραλαβή ενός στερεού συστατικού από ένα μίγμα στερεών ουσιών. Η εκχύλιση γίνεται με τον οργανικό διαλύτη. Η συσκευή Soxhlet αποτελείται από μια γυάλινη κυλινδρική φιάλη μέσα στην οποία τοποθετείται το προς εκχύλιση τρόφιμο μέσα σε ειδικό κυλινδρικό φίλτρο. Η κυλινδρική φιάλη είναι κλειστή στο κάτω μέρος της και επικοινωνεί με πλευρικό άνω σωλήνα με σφαιρική φιάλη ζέσης που βρίσκεται στο κάτω μέρος της συσκευής. Η κυλινδρική φιάλη επικοινωνεί στο άνω μέρος της με κάθετο ψυκτήρα.

Στην κάτω σφαιρική φιάλη τοποθετείται ο διαλύτης (350ml) που θα χρησιμοποιηθεί για την εκχύλιση και η φιάλη θερμαίνεται με θερμομανδύα (όχι με γυμνή φλόγα) μέχρι βρασμού του διαλύτη. Οι ατμοί του διαλύτη μέσω του πλευρικού σωλήνα, αφού υγροποιηθούν στον ψυκτήρα, γεμίζουν σαν υγρό τον κυλινδρικό σωλήνα με φίλτρο και το δείγμα (~10gr) και έτσι γίνεται η 1η εκχύλιση του δείγματος. Όταν ο υγρός διαλύτης ξεπεράσει το ύψος του φίλτρου επανέρχεται αυτόματα στην υποκείμενη σφαιρική φιάλη ζέσης μέσω δευτέρου πλευρικού σωλήνα σιφωνισμού. Με τον τρόπο αυτό το εκχύλισμα από το δείγμα μεταφέρεται στην υποκείμενη σφαιρική φιάλη.

Η 2η εκχύλιση του δείγματος γίνεται αυτόματα εάν δεν διακοπεί η λειτουργία της συσκευής γιατί ο διαλύτης επαναθερμαίνεται μέχρι βρασμού και οι ατμοί του ανέρχονται μέσω του πρώτου πλευρικού σωλήνα στον ψυκτήρα και αφού ψυχθούν ξαναγεμίζουν την κυλινδρική φιάλη και έτσι γίνεται η 2η εκχύλιση. Με τον τρόπο αυτό γίνονται επαναλαμβανόμενες εκχυλίσεις (20 - 30) επί 2 - 4 ώρες μέχρι πλήρους παραλαβής του συστατικού του τροφίμου από το τρόφιμο.

Μετά το τέλος της εκχύλισης, αφήνεται η συσκευή για λίγη ώρα μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια ζυγίστηκαν οι φύσιγγες, στις οποίες η διαφορά βάρους αντιστοιχεί στην ποσότητα λίπους ή άλλων υγρών που απομακρύνθηκαν από το ψάρι με την εκχύλιση και διαλύθηκαν στον πετρελαϊκό αιθέρα. Για να βρεθεί η ακριβή ποσότητα λίπους που είχε το κάθε ψάρι, εξατμίστηκε ο πετρελαϊκός αιθέρας της κάθε φιάλης σε Rotary Evaporator και ακολούθως ζυγίστηκαν. Η διαφορά βάρους αντιστοιχεί στην ποσότητα λίπους που περιείχε το κάθε είδος ψαριού. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα.

8. Προσδιορισμός πρωτεϊνών των ωμών και τηγανισμένων ψαριών (Μέθοδος Kjeldahl)

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ-ΟΡΓΑΝΑ

Συσκευές Kjeldahl α) πέψης πρωτεϊνών, β) απόσταξης με υδρατμούς αμμωνίας, γ) απαγωγός ατμών

απαγωγός εστία

ποτήρια ζέσεως 100 ml

ύαλοι ωρολογίου

προχοϊδα 50 ml

κωνικές φιάλες

ογκομετρικοί κύλινδροι 25 ml

πυράγρα

K₂SO₄ κρυστ.

CuSO₄ · 5H₂O

NaOH

HCl

Ερυθρό του Μεθυλίου

ΜΕΘΟΔΟΣ

Η μέθοδος Kjeldahl είναι μέθοδος προσδιορισμού αζώτου πρωτεϊνών στερεού τροφίμου και έμμεσα προσδιορισμού των ολικών πρωτεϊνών ενός στερεού τροφίμου. Μια τυποποιημένη συσκευή Kjeldahl αποτελείται από την συσκευή πέψης, την συσκευή δέσμευσης των ατμών της πέψης και την συσκευή απόσταξης με υδρατμούς. Το προς ανάλυση δείγμα ζυγίζεται και στην συνέχεια καίγεται με π. H₂SO₄ με θέρμανση στην συσκευή πέψης και το άζωτο των πρωτεϊνών μετατρέπεται σε αμμωνιακά άλατα. Τα ιόντα αμμωνίου μετά από επίδραση με δ/μα NaOH μετατρέπονται σε αμμωνία, η οποία αποστάζεται με υδρατμούς στη συσκευή απόσταξης και το σύνολό της εξουδετερώνεται με γνωστή περίσσεια δ/τος HCl. Η περίσσεια του οξέος προσδιορίζεται στην συνέχεια με ογκομέτρηση με πρότυπο διάλυμα NaOH. Από την κατανάλωση της ογκομέτρησης υπολογίζεται η αποσταχθείσα αμμωνία και στην συνέχεια το άζωτο της αμμωνίας. Από το άζωτο της αμμωνίας με κατάλληλους

υπολογισμούς προσδιορίζεται το άζωτό των πρωτεϊνών και τελικά η ποσότητα των πρωτεϊνών των ψαριών.

Ζυγίζεται περίπου 1 γρ ψαριού, αφού πρώτα έχει αφυγρανθεί σε πυριαντήριο στους 105 °C για 1 h και μεταφέρεται σε σωλήνα της συσκευής Kjeldahl. Στην συνέχεια προστίθεται μια δόση μίγματος K_2SO_4 και $CuSO_4$ στον σωλήνα. Προστίθενται 25ml π. H_2SO_4 στην εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα Kjeldahl. Η όλη συσκευή πρέπει να βρίσκεται σε απαγωγό εστία.

Στο επόμενο στάδιο ο σωλήνας Kjeldahl τοποθετείται στην συσκευή πέψης, η οποία έχει προθερμανθεί επί 5 min και θερμαίνεται στο 90 % της θερμαντικής της ικανότητας έως ότου αρχίσουν να εκλύονται οι πρώτοι υδρατμοί. Τίθεται σε λειτουργία η συσκευή δέσμευσης των ατμών Kjeldahl για την δέσμευση των ατμών της πέψης. Ακολουθώς συνεχίζεται η θέρμανση στο 100 %. Η πέψη του δείγματος συνεχίζεται επί 1 h έως ότου το διάλυμα πέψης γίνει εντελώς διαυγές, συνήθως με χρώμα υποκίτρινο λόγω των αμμωνιακών αλάτων που περιέχει. Ο σωλήνας Kjeldahl μεταφέρεται με τις λαβές στο έδρανο της συσκευής και παραμένει επί 20-30 min έως ότου κρυώσει. Έπειτα προστίθενται 40-50 ml απιονισμένο νερό στην εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα.

Η επόμενη φάση περιλαμβάνει την απόσταξη με υδρατμούς. Συγκεκριμένα ο σωλήνας Kjeldahl στην θέση της συσκευής απόσταξης ή όποια έχει προθερμανθεί για να παραχθεί ατμός. Στην έξοδο των ατμών έχει τοποθετηθεί κωνική φιάλη με 25 ml HCl και 3-4 σταγόνες από τον δείκτη και 25-50 ml απ. Νερό ούτως ώστε ο σωλήνας των ατμών να βυθίζεται μέσα στο διάλυμα. Προστίθενται 60 ml $NaOH$ στο σωλήνα Kjeldahl με αναρόφηση του αλκαλικού διαλύματος από το ειδικό δοχείο της συσκευής. Γίνεται ρύθμιση της συσκευής απόσταξης για να γίνει απόσταξη με υδρατμούς με προσαγωγή απ. Νερού από το άλλο ειδικό δοχείο της συσκευής επί 4 min. κατά την διάρκεια της απόσταξης συλλέγεται το απόσταγμα της αμμωνίας στην κωνική φιάλη με την περίσσεια του HCl . Το ερυθρό χρώμα του δείκτη δεν θα πρέπει να έχει αποχρωματιστεί. Το άδειασμα του σωλήνα Kjeldahl γίνεται μετά από 1min

αφού τελειώσει η απόσταξη. Ο σωλήνας μεταφέρεται με πυράγρα εκτός συσκευής και πλένεται.

Τέλος γίνεται ογκομέτρηση στην φιάλη με την περίσσεια HCl με διάλυμα NaOH από προχοΐδα μέχρι να αλλάξει το χρώμα του δείκτη από έρυθρό σε κόκκινο από την κατανάλωση του NaOH και λαμβάνοντας υπ' όψη το συντελεστή μετατροπής του N σε πρωτεΐνη (6.25) προκύπτει η περιεκτικό τηα του τροφίμου σε πρωτεΐνη.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αποτελέσματα από τις πειραματικές διαδικασίες που εφαρμόστηκαν αφορούν την τεχνολογία του τηγανίσματος, την περιεκτικότητα των τροφίμων σε μακροθρεπτικά συστατικά, την περιεκτικότητα τροφίμων και ελαίων σε μικροθρεπτικά συστατικά (φαινόλες, σκουαλένιο, τοκοφερόλες).

ΤΗΓΑΝΙΣΜΑ

Για το τηγάνισμα χρησιμοποιήθηκαν παρθένο ελαιόλαδο και 8 διαφορετικά είδη ψαριών, τα οποία ήταν κατάλληλα για τηγάνισμα. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται στοιχεία για το μέγεθος των ψαριών (μέσο μήκος, μέσο βάρος) και οι διαδικασίες που τηρήθηκαν πριν από το τηγάνισμα σύμφωνα με την κοινή πρακτική στην Ελλάδα. Όλα τα ψάρια πλύθηκαν, απολεπίστηκαν και στραγγίστηκαν. Αφαίρεση των εντοσθίων έγινε σε γαύρο, κουτσομούρα, γόπα, σαφρίδι και μπακαλιάρaki, ενώ η σαρδέλα υπέστη επιπρόσθετα και αφαίρεση κεφαλής. Στον πίνακα είναι καταγεγραμμένες οι θερμοκρασίες που αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος και ο χρόνος που απαιτήθηκε για κάθε είδος ψαριού έως ότου ολοκληρωθεί το τηγάνισμα.

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι τα ψάρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά το τηγάνισμα ήταν μικρά και μεσαίου μεγέθους ψάρια. Με εξαίρεση την αθερίνα (132 0C) η θερμοκρασία κατά το τηγάνισμα κυμάνθηκε από τους 158 0C (γόπα) έως τους 168 0C (σαφρίδι). Η διάρκεια τηγανίσματος ήταν μεγαλύτερη για τα μεγαλύτερα ψάρια σε σχέση με τα μικρότερου μεγέθους.

Με την βοήθεια της φόρμας για τα ζυγίσματα κατά την διάρκεια των τηγανισμάτων προέκυψαν πληροφορίες για το βάρος των ψαριών που

τηγανίστηκαν, την ποσότητα του αλευριού που χρησιμοποιήθηκε για την επικάλυψη τους και την ποσότητα του ελαιολάδου που βρισκόταν στο σκεύος

Πίνακας 11 : Μέγεθος, προετοιμασία και μεταβλητές τηγανίσματος

* 1: πλύσιμο-στράγγισμα, 2: απολέπιση, 3: αφαίρεση εντοσθίων, 4: αφαίρεση κεφαλής

ΕΙΔΟΣ	ΚΟΙΝΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	Μέσο μήκος (cm)	Μέσο βάρος (g)	Προετοιμασία*	Διάρκεια τηγανίσματος (min)	Θερμοκρασία τηγανίσματος (0 C)
<i>Atherina boyeri</i>	αθερίνα	5,5	1,2	1,2	4	132
<i>Spicara smaris</i>	μαρίδα	10,4	11,0	1,2	4	163
<i>Engraulis encrasicolus</i>	γαύρος	12,4	13,5	1,2,3	5	165
<i>Mullus barbatus</i>	κουτσομούρα	15,0	40,8	1,2,3	7	160
Boops boops	γόπα	16,5	44,9	1,2,3	5	158
<i>Trachurus trachurus</i>	σαφρίδι	17,9	52,1	1,2,3	7	168
<i>Sardina Pilchardus</i>	σαρδέλα	19,9	63,9	1,2,3,4	5	164
<i>Merluccius Merluccius</i>	μπακαλιάρακι	19,5	49,9	1,2,3	7	160

τηγανίσματος. Από τα παραπάνω στοιχεία προέκυψαν με υπολογισμούς και οι λόγοι βάρους τροφίμου που τηγανίστηκε προς την ποσότητα του ελαιολάδου που απαιτήθηκε και βάρους τροφίμου που τηγανίστηκε προς την ποσότητα του αλευριού που χρειάστηκε για την επικάλυψη του. Τα στοιχεία αυτά παρατίθενται στον πίνακα.

Πίνακας 12 : Βάρη τροφίμων πριν από το τηγάνισμα και λόγοι των βαρών αυτών.

ΕΙΔΟΣ	Βάρος τροφίμου	Αλεύρι	Βάρος λαδιού	Λόγος βαρών τροφίμου/ελαίου	Λόγος βαρών τροφίμου/αλευριού
<i>Atherina boyeri</i>	119	20,9	293,7	0,4	5,69
	70,4		262,9		
<i>Spicara smaris</i>	218,5	15	307,9	0,7	14,56
	153,7		282,8		
<i>Engraulis encrasicolus</i>	176,1	7,8	302,1	0,6	22,57
	105,6		269,2		
<i>Mullus barbatus</i>	275,5	14,6	302,7	0,9	18,86
	170,7		265,0		
Boops boops	281,4	10,0	299,9	0,9	28,14
	184,2		252,0		
<i>Trachurus trachurus</i>	285,0	9,0	311,4	0,9	31,62
	183,1		263,9		
<i>Sardina Pilchardus</i>	214,2	8,1	301,5	0,7	26,44
	159,6		273,2		
<i>Merluccius Merluccius</i>	324,4	11,3	308,4	1,1	28,70
	216,2		258,3		

ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΨΑΡΙΩΝ ΣΕ ΜΑΚΡΟΘΡΕΠΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Στην μελέτη πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των μακροθρεπτικών συστατικών (υγρασία, πρωτεΐνες, λίπος) σε νωπά και τηγανισμένα ψάρια. Ο προσδιορισμός της υγρασίας και του περιεχόμενου λίπους σε νωπά και τηγανισμένα τρόφιμα έγινε τις μεθόδους λυοφιλίωσης και Soxhlet αντίστοιχα. Η εκτίμηση του περιεχόμενου σε πρωτεΐνη έγινε με την χρήση με μεθόδου Kjeldahl και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται επί ξηρού αλλά και επί νωπού τροφίμου. Η εκτίμηση της απώλειας νερού και της απορρόφησης του λίπους κατά το τηγάνισμα υπολογίστηκαν όχι μόνο από τα αποτελέσματα που

προέκυψαν από τις παραπάνω μεθόδους, αλλά και από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις ζυγίσεις πριν και μετά από το τηγάνισμα.

Είναι πολύ σημαντικό να σημειωθεί ότι η αναλογία των μακροθρεπτικών συστατικών όλων των ψαριών επηρεάζεται από την εποχή, την γεωγραφική θέση, τα φύλο και την φάση του αναπαραγωγικού κύκλου (Karakoltsidis et al, 1995).

ΥΓΡΑΣΙΑ

Οι τιμές για την περιεκτικότητα των ψαριών σε πρωτεΐνη και υγρασία δίνονται στον πίνακα.

Πίνακας 13 : Περιεκτικότητα σε υγρασία και πρωτεΐνη των ψαριών

ΔΕΙΓΜΑ	Υγρασία (%)	Πρωτεΐνη (% dw*)	Πρωτεΐνη (% fw**)
Αθερίνα νωπή	82,84	75,60	12,97
Αθερίνα τηγανητή	43,02	45,21	25,76
Μαρίδα νωπή	75,93	74,62	17,96
Μαρίδα τηγανητή	48,49	41,78	21,52
Γαύρος νωπός	77,35	76,14	17,25
Γαύρος τηγανητός	31,23	46,55	32,01
Κουτσομούρα νωπή	73,02	65,04	17,55
Κουτσομούρα τηγανητή	39,13	47,22	28,74
Γόπα νωπή	80,24	80,87	15,98
Γόπα τηγανητή	48,74	42,86	21,97
Σαφρίδι νωπό	77,53	76,94	17,29
Σαφρίδι τηγανητό	45,89	47,50	25,70
Σαρδέλα νωπή	80,98	71,84	13,66
Σαρδέλα τηγανητή	53,10	48,33	22,67
Μπακαλιάρaki νωπό	84,15	80,17	12,71
Μπακαλιάρaki τηγανητό	57,97	38,68	16,26

*επί ξηρού, ** επί νωπού

Οι τιμές για την περιεχόμενη υγρασία προέρχονται από τα αποτελέσματα των ζυγίσεων των τροφίμων πριν και μετά την λυοφιλίωση.

Παρατηρούμε ότι μετά από το τηγάνισμα η περιεκτικότητα σε υγρασία σε όλα τα ψάρια μειώνεται. Ο υπολογισμός της υγρασίας που χάθηκε κατά το τηγάνισμα μπορεί να γίνει είτε με βάση τα αποτελέσματα από την λυοφιλίωση, είτε από τις ζυγίσεις πριν και μετά το τηγάνισμα με την βοήθεια του αντίστοιχου αλγορίθμου:

$$\% \text{απώλεια νερού} = \frac{\text{βάρος αλευρ. τροφίμου} - (\text{βάρος τροφίμου μετά-λάδι που απορρόφ.}) * 100}{\text{βάρος αλευρ. τροφίμου}}$$

Υπάρχουν αρκετές μελέτες που έχουν ασχοληθεί με τον προσδιορισμό της υγρασίας σε νωπά και τηγανισμένα μικρά ψάρια. Η υγρασία νωπής και τηγανισμένης σαρδέλας έχει προσδιοριστεί από τους Garcia-Arias και συν (2003) και τους Sanchez-Muniz και συν (1992). Η πρώτη ερευνητική ομάδα προσδιόρισε την υγρασία της νωπής σαρδέλας στο 60,7% και της τηγανισμένης σε 43,1%. Τα αποτελέσματα της άλλης ερευνητικής ομάδας ήταν διαφορετικά κυρίως για την περιεκτικότητα σε υγρασία του τηγανισμένου ψαριού. Για το νωπό ψάρι η περιεκτικότητα σε υγρασία προσδιορίστηκε στο 62% ενώ για το τηγανισμένο ψάρι μειώθηκε στο 17,9%. Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης δείχνουν τιμές υγρασίας πολύ υψηλότερες σε σχέση και με τις 2 παραπάνω μελέτες. Οι αποκλίσεις αυτές είναι δύσκολο να ερμηνευτούν ειδικά για τα αποτελέσματα σε σχέση με την δεύτερη ομάδα όπου χρησιμοποιήθηκαν ψάρια τα οποία προετοιμάστηκαν με τον ίδιο τρόπο.

Μια αξιολογή μελέτη που πραγματοποιήθηκε από το ίδιο εργαστήριο με την μελέτη μας, προσδιόρισε μεταξύ άλλων και την περιεχόμενη υγρασία νωπή και τηγανισμένη αθερίνα (76,6%-57,1%), μαρίδα (71,2%-45,4%), γαύρο (74,5%-49,4%), γόπα (78,8%-64,8%), κουτσομούρα (79,7%-59,8%), σαφρίδι (77,9%-61,5%). Συγκριτικά με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης οι τιμές της υγρασίας για τα νωπά τρόφιμα είναι μικρότερες ενώ οι απώλειες κατά την διάρκεια του τηγανίσματος είναι μικρότερες (Kalogeropoulos et al, 2004). Πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι οι περίοδοι αλιείας των ψαριών είναι διαφορετικές.

Σύγκριση αποτελεσμάτων της εκτιμώμενης υγρασίας για τα νωπά ψάρια μπορεί να γίνει και με την μελέτη των Karakoltsidis και συν (1995) όπου δίδονται στοιχεία για τα περισσότερα από τα ψάρια που μελετήθηκαν στην παρούσα μελέτη. Συγκεκριμένα δόθηκαν τα εξής στοιχεία: γαύρος (74%), γόπα (79%), μαρίδα (76%), κουτσομούρα (77%), σαρδέλα (76%), και σαφρίδι (77%). Οι τιμές αυτές είναι λίγο μικρότερες σε σχέση με αυτές που παρουσιάστηκαν στον παραπάνω πίνακα.

Στον πίνακα που ακολουθεί υπάρχουν τα αποτελέσματα και από τους 2 τρόπους προσδιορισμού της απώλειας υγρασίας. Η μέθοδος της λυοφιλίωσης δίνει αποτελέσματα μικρότερα συγκριτικά με αυτά που προκύπτουν από τον υπολογισμό μέσω της διαδικασίας των ζυγισμάτων.

Πίνακας 14: Υπολογισμός απώλειας υγρασίας κατά τα τηγάνισμα μέσω λυοφιλίωσης και μέσω αποτελεσμάτων ζυγίσεων

	% απώλεια νερού (ζυγίσεις)	% απώλεια νερού (λυοφιλίωση)
ΑΘΕΡΙΝΑ	66,6	48,0
ΜΑΡΙΔΑ	39,2	36,0
ΓΑΥΡΟΣ	58,7	59,6
ΚΟΥΤΣΟΜΟΥΡΑ	51,7	46,4
ΓΟΠΑ	51,4	39,2
ΣΑΦΡΙΔΙ	52,2	40,8
Σαρδέλα	38,6	34,4
ΜΠΑΚΑΛΙΑΡΑΚΙ	48,7	31,1

ΠΡΩΤΕΪΝΗ

Τα αποτελέσματα για την περιεκτικότητα της πρωτεΐνης διαφοροποιούνται σημαντικά όταν παρουσιάζονται επί νωπού και επί ξηρού

τροφίμου. Στην περίπτωση που η περιεκτικότητα της πρωτεΐνης παρουσιάζεται ως % του νωπού τροφίμου παρατηρείται αύξηση της περιεκτικότητας της πρωτεΐνης μετά από το τηγάνισμα. Η αύξηση αυτή δεν είναι πραγματική, δηλαδή κατά την διάρκεια του τηγανίσματος δεν συμβαίνουν γεγονότα που οδηγούν σε εμπλουτισμό του τροφίμου σε πρωτεΐνη. Κατά την διάρκεια του τηγανίσματος πραγματοποιείται αύξηση της περιεκτικότητας των τροφίμων σε λίπος και απομάκρυνση υγρασίας. Η απώλεια υγρασίας είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από την αύξηση στο περιεχόμενο λίπος με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκέντρωση των πρωτεϊνών (συμπύκνωση). Στην περίπτωση που η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη είναι εκφρασμένη ως % του ξηρού τροφίμου, τα αποτελέσματα που προκύπτουν για όλα τα είδη ψαριών δείχνουν ότι μετά το τηγάνισμα παρατηρείται μείωση στην περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη. Αυτό μπορεί να αποδοθεί αφ' ενός μεν στην αραίωση της περιεχόμενης πρωτεΐνης λόγω απορρόφησης ελαιολάδου, αφ' ετέρου στην απώλεια τους κατά το τηγάνισμα.

Οι εκτιμήσεις για την περιεχόμενη πρωτεΐνη μετά από σύγκριση των παρόντων αποτελεσμάτων με αυτά για τα νωπά ψάρια στην μελέτη των Karakoltsidis και συν δίνουν παρεμφερή αποτελέσματα (περιεχόμενο λίπος (~17-21% επί ξηρού). Τα αποτελέσματα για την σαρδέλα σε μια άλλη μελέτη, όπου ο προσδιορισμός έγινε επί ξηρού τροφίμου δίνουν ποσοστό περιεχόμενης πρωτεΐνης για την νωπή 52,6%, ενώ για την τηγανισμένη 54,6%, με την απόκλιση να αφορά το τηγανισμένο τρόφιμο (Garcia-Arias et al, 2003). Οι Kalogeropoulos και συν παρουσιάζουν τα αποτελέσματα τους ως ποσοστό επί % του νωπού τροφίμου και για νωπά και τηγανισμένα ψάρια βρέθηκαν οι ακόλουθες τιμές αθερίνα (17,2%-28,8%), μαρίδα (19%-66,9%), γαύρος (20,5%-26,8%), γόπα (18,2%-24,7%), κουτσομούρα (14,8%-24,4%) και σαφρίδι (16%-72,6%). Όπως και στην περίπτωση του νερού έτσι και στην περίπτωση της πρωτεΐνης υπάρχουν μεγάλες αποκλίσεις με τα αποτελέσματα από την μελέτη μας.

ΛΙΠΟΣ

Τα ψάρια είναι τρόφιμα τα οποία περιέχουν λίπος και κατά συνέπεια ο προσδιορισμός του λίπους αφορά τόσο τα νωπά όσο και τα τηγανισμένα τρόφιμα. Τα αποτελέσματα του περιεχόμενου σε λίπος σε νωπά και τηγανισμένα τρόφιμα είναι συγκεντρωμένα στον ακόλουθο πίνακα. Τιμές για το περιεχόμενο λίπος σε νωπά ψάρια υπάρχουν για τα περισσότερα από τα παρακάτω ψάρια. Για την γόπα αναφέρονται τιμή 1% (Karakoltsidis et al, 1995) και 1,2% (Tornaritis et al, 1993). Στην περίπτωση της κουτσομούρας η αντίστοιχες τιμές είναι 3% και 3,5% αντίστοιχα. Για τα υπόλοιπα ψάρια υπάρχουν οι εξής τιμές: γαύρος (0,9%), μαρίδα (1%), σαρδέλα και σαφρίδι (2%) (Karakoltsidis et, 1995) και 1,2% μπακαλιάρaki (Tornaritis et al, 1993). Οι τιμές αυτές δεν αποκλίνουν πολύ από τις τιμές που προσδιορίστηκαν στην μελέτη μας. Από τον προσδιορισμό του λίπους στα νωπά δείγματα βλέπουμε ότι τα ψάρια που χρησιμοποιήθηκαν στο τηγάνισμα είναι χαμηλής περιεκτικότητας σε λίπος και ότι κατά το τηγάνισμα, λόγω της απορρόφησης του ελαιολάδου παρατηρείται αύξηση του περιεχομένου λίπους σε όλα τα ψάρια.

Η εκτίμηση της απορρόφησης του ελαιολάδου μπορεί να γίνει με δύο τρόπους: πρώτον με βάση τα στοιχεία που προκύπτουν από τις μετρήσεις με την μέθοδο Soxhlet, αλλά και βάση των αποτελεσμάτων των ζυγίσεων πριν και μετά από το τηγάνισμα των ψαριών. Για τον υπολογισμό του ελαιολάδου που απορροφήθηκε κατά το τηγάνισμα με βάση τα αποτελέσματα των ζυγίσεων χρησιμοποιήθηκε ο ακόλουθος αλγόριθμος:

$$\% \text{λάδι που απορροφήθηκε} = \frac{\text{βάρος λαδιού πριν από τηγάνισμα} - \text{βάρος λαδιού μετά}}{\text{βάρος τροφίμου μετά το τηγάνισμα}} * 100$$

Πίνακας 15: Προσδιορισμός του περιεχόμενου λίπους σε νωπά και τηγανισμένα ψάρια με την μέθοδο Soxhlet

ΔΕΙΓΜΑ	Λίπος (% fw) από Soxhlet	Λίπος (% fw) από Soxhlet (Kalogeropoulos et al)
--------	--------------------------	---

αθερίνα νωπή	1,37	2,1
αθερίνα τηγανητή	20,39	14,2
μαρίδα νωπή	2,61	3,9
μαρίδα τηγανητή	23,44	15,7
γαύρος νωπός	2,69	2
γαύρος τηγανητός	28,61	18,2
κουτσομούρα νωπή	3,26	3,5
κουτσομούρα τηγανητή	21,25	12
γόπα νωπή	1,57	1,3
γόπα τηγανητή	21,68	8,6
σαφρίδι νωπό	2,68	3,8
σαφρίδι τηγανητό	19,95	11,2
Σαρδέλα νωπή	3,78	Δεν προσδιορίστηκε
Σαρδέλα τηγανητή	19,19	Ομοίως
μπακαλιάρaki νωπό	2,05	Ομοίως
μπακαλιάρaki τηγανητό	19,07	Ομοίως

Με την μέθοδο Soxhlet έγινε επίσης ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε λίπος νωπών και τηγανισμένων ψαριών στην μελέτη των Kalogeropoulos και συν. Από το πίνακα φαίνεται ότι τα τηγανισμένα τρόφιμα της μελέτης των Kalogeropoulos και συν απορρόφησαν λιγότερη ποσότητα ελαιολάδου κατά το τηγάνισμα. Τα αποτελέσματα για την εκτίμηση του ελαιολάδου που απορροφήθηκε από τα ψάρια κατά το τηγάνισμα φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 16: Υπολογισμός % λίπους που απορροφήθηκε από τα ψάρια κατά το τηγάνισμα μέσω Soxhlet και αποτελεσμάτων ζυγίσεων.

ΔΕΙΓΜΑ	% oil absorbed από ζυγίσεις	% oil absorbed από Soxhlet
αθερίνα νωπή	0	0
αθερίνα τηγανητή	43,6	19,02
μαρίδα νωπή	0	0
μαρίδα τηγανητή	13,5	20,83
γαύρος νωπός	0	0
γαύρος τηγανητός	31,1	25,92
κουτσομούρα νωπή	0	0
κουτσομούρα τηγανητή	22	17,98

γόπα νωπή	0	0
γόπα τηγανητή	25,7	20,11
σαφρίδι νωπό	0	0
σαφρίδι τηγανητό	25,7	17,27
Σαρδέλα νωπή	0	0
Σαρδέλα τηγανητή	17,6	15,41
μπακαλιάρaki νωπό	0	0
μπακαλιάρaki τηγανητό	23,1	17,02

Από τα στοιχεία του παραπάνω πίνακα γίνεται φανερό ότι υπάρχουν αποκλίσεις στις εκτιμήσεις της ποσοστιαίας αύξησης του λίπους με τις δυο μεθόδους. Γενικά, η μέθοδος Soxhlet δίνει μικρότερες τιμές για το ποσοστό λίπους που απορροφήθηκε, σε σχέση με τα αποτελέσματα από τις ζυγίσεις. Εξαίρεση σ' αυτό αποτελεί η περίπτωση της μαρίδας.

ΕΝΕΡΓΕΙΑ

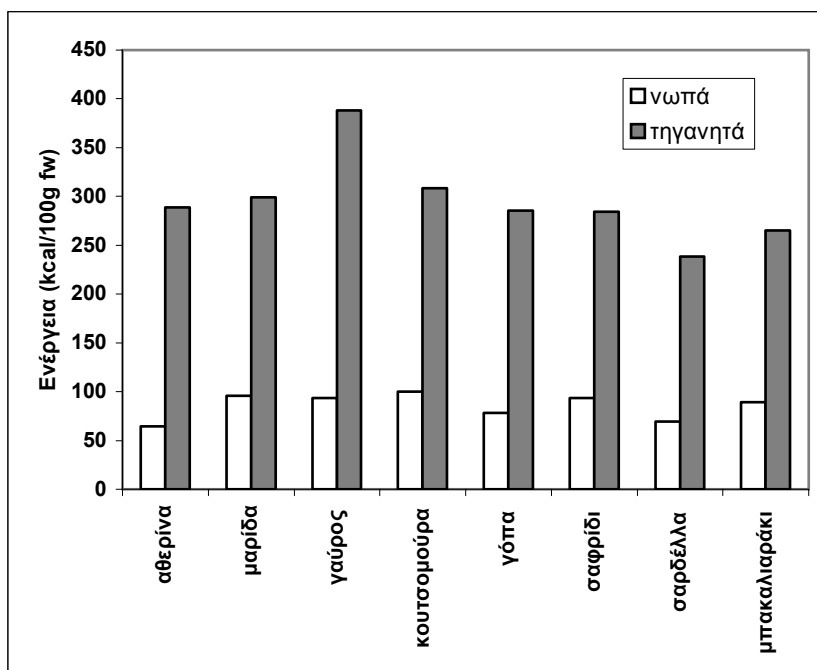
Η πρωτεΐνη, το νερό και το λίπος είναι τα κυριότερα μακροθρεπτικά συστατικά που περιέχονται στο ψάρι, ενώ η περιεκτικότητα του σε υδατάνθρακες είναι αμελητέα. Δεδομένου ότι το νερό δεν έχει θερμιδικό περιεχόμενο η εκτίμηση του περιεχομένου λίπους και πρωτεϊνών μπορεί να δώσει μια καλή προσέγγιση του ενεργειακού περιεχομένου νωπών και τηγανισμένων ψαριών.

Πίνακας 17: Ενεργειακό περιεχόμενο νωπών και τηγανισμένων τροφίμων με βάση την περιεκτικότητα τους σε λίπος και πρωτεΐνη

	Ενεργειακό περιεχόμενο νωπών και τηγανισμένων ψαριών (Kcal/100g)	
ΔΕΙΓΜΑ	ΝΩΠΑ	ΤΗΓΑΝΗΤΑ
Αθερίνα	64,3	288,6
μαρίδα	95,6	299,3
Γαύρος	93,4	388,4
Κουτσομούρα	99,9	308,3
γόπα	78,2	285,2
Σαφρίδι	93,6	284,4
Σαρδέλα	69,5	238,6
Μπακαλιάρaki	89,0	265,3

Τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα παριστάνονται γραφικά στην ακόλουθη γραφική παράσταση.

Γράφημα 2: Γραφική παράσταση του ενεργειακού περιεχομένου νωπών και τηγανισμένων ψαριών.



Στον ακόλουθο συγκεντρωτικό πίνακα φαίνονται οι μεταβολές του βάρους του περιεχομένου λίπους και νερού από τα ψάρια μετά από το τηγάνισμα σε ρηχό τηγάνισμα.

Πίνακας 18 : Μεταβολές βάρους, λίπους και νερού μετά το τηγάνισμα

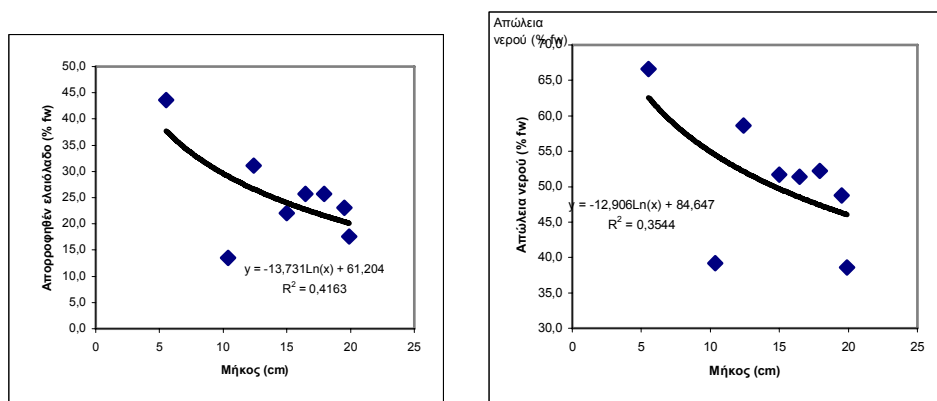
	% μείωση βάρους	% απορρόφηση λίπους	% απώλεια νερού
ΑΘΕΡΙΝΑ	40,80	19,02	48
ΜΑΡΙΔΑ	42,10	20,83	36
ΓΑΥΡΟΣ	40,00	25,92	59,6
Κουτσομούρα	38,00	17,98	46,4
ΓΟΠΑ	28,14	20,11	39,2

Σαφριδι	31,62	17,27	40,8
Σαρδέλα	26,44	17,02	34,4
ΜΠΑΚΑΛΙΑΡΑΚΙ	28,70	15,41	31,1

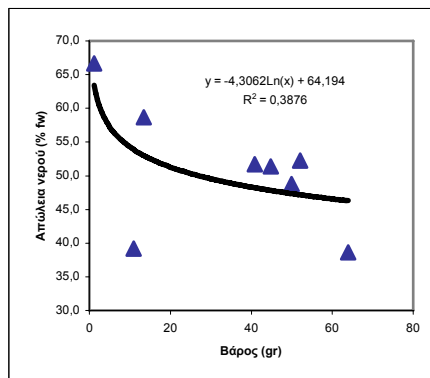
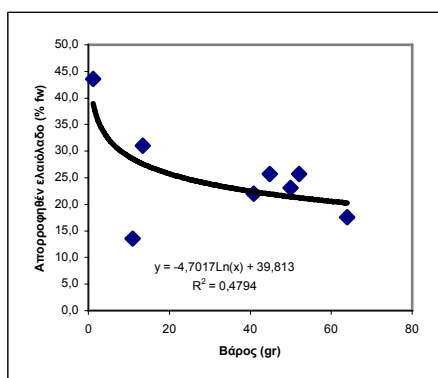
ΣΧΕΣΗ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΨΑΡΙΩΝ ΜΕ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΛΙΠΟΥΣ-ΑΠΩΛΕΙΑ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΜΕΤΑ ΤΟ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑ

Το ποσοστό της απορρόφησης ελαιολάδου και της απώλειας νερού συσχετίστηκε με το μέσο μήκος και το Μέσο βάρος των ψαριών και παρουσιάζεται γραφικά στις ακόλουθες γραφικές παραστάσεις. Βρέθηκε ότι όσο μεγαλύτερο είναι το μέσο μήκος ενός ψαριού τόσο μεγαλύτερη είναι η απώλεια υγρασίας και η απορρόφηση από το μέσο τηγανίσματος. Αντίστοιχα εξετάστηκε η συσχέτιση μεταξύ μέσο βάρους των ψαριών αυτών και του ποσοστού απώλειας υγρασίας και απορρόφησης ελαιολάδου. Από τα γραφήματα φαίνεται ότι τα πιο βαριά ψάρια παρουσιάζουν μεγαλύτερα ποσοστά απορρόφησης ελαιολάδου και απώλειας υγρασίας.

Γραφήματα 3,4: Σχέση μέσου μήκους των ψαριών με απώλεια υγρασίας και απορρόφηση λίπους



Γραφήματα 4,5: Σχέση μέσου βάρους των ψαριών και ποσοστά απώλειας υγρασίας και απορρόφησης λίπους



ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΨΑΡΙΩΝ ΣΕ ΜΙΚΡΟΘΡΕΠΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Στην παρούσα μελέτη έγινε εκτίμηση της περιεκτικότητας νωπών και τηγανισμένων ψαριών και ωμού και τηγανισμένων στα διάφορα είδη ψαριών σε ορισμένα μικροθρεπτικά συστατικά.

ΦΑΙΝΟΛΕΣ

Ολικές φαινόλες

Η εκτίμηση του περιεχόμενου σε φαινόλες έγινε με δυο μεθόδους. Με την μέθοδο Folin-Ciocalteu (φασματοφωτομετρική μέθοδος) έγινε εκτίμηση του ολικού φαινολικού περιεχομένου των δειγμάτων.

Πίνακας 19 : Φαινολικό περιεχόμενο ωμού και τηγανισμένων ελαίων με την μέθοδο Folin-Ciocalteu

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	Φαινόλες στο τηγανισμένο λάδι (mg/100 g oil)	Μεταβολή (mg/100 g fw)
λάδι από αθερίνα τηγανητή	17,4	3,0
λάδι από μαρίδα τηγανητή	6,8	13,6
λάδι από γαύρο τηγανητό	7,8	12,6

λάδι από Κουτσομούρα τηγανητή	29,0	-8,5
λάδι από γόπα τηγανητή	11,1	9,4
λάδι από Σαφρίδι τηγανητό	5,8	14,7
λάδι από Σαρδέλα τηγανητή	19,0	1,5
λάδι από μπακαλιάρaki τηγανητό	16,4	4,1
παρθένο ελαιόλαδο αθέρμαστο	20,0	20,53
παρθένο ελαιόλαδο αθέρμαστο	13,1	μ.όρος
παρθένο ελαιόλαδο αθέρμαστο	14,1	
παρθένο ελαιόλαδο αθέρμαστο	20,9	

Το περιεχόμενο του ωμού αθέρμαστου παρθένου ελαιολάδου σε φαινόλες εκτιμάται ότι είναι 20,53 mg/100 g ελαίου. Από τον προσδιορισμό των φαινολών στα τηγάνισμενα λάδια προέκυψε ότι τα περισσότερα είχαν μικρότερη περιεκτικότητα σε φαινόλες όπως είναι αναμενόμενο λόγω της θερμικής καταπόνησης του ελαιολάδου κατά το τηγάνισμα. Υπήρξαν όμως έλαια τα οποία μετά από το τηγάνισμα παρουσίασαν παρεμφερή περιεκτικότητα με το νωπό παρθένο ελαιόλαδο (αθερίνα, μπακαλιάρaki), ενώ για ένα είδος ψαριού παρατηρήθηκε το παράδοξο, η περιεκτικότητα του τηγανισμένου σε ψάρι λάδι σε φαινόλες να είναι υψηλότερη από αυτή του νωπού παρθένου ελαιολάδου. Η περίπτωση αυτή είναι του λαδιού το οποίο χρησιμοποιήθηκε για το τηγάνισμα της κουτσομούρας. Αυτό δεν είναι δυνατόν να θεωρηθεί αξιόπιστο αποτέλεσμα άξιο ερμηνείας. Μη αναμενόμενα αποτελέσματα προκύπτουν στην περίπτωση της εκτίμησης της περιεκτικότητας σε φαινόλες νωπών και τηγανισμένων ψαριών.

Πίνακας 20: Φαινολικό περιεχόμενο νωπών και τηγανισμένων ψαριών με την μέθοδο Folin-Ciocalteu

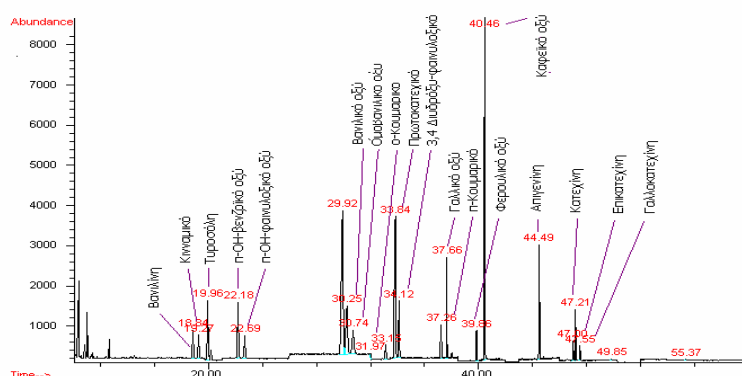
ΨΑΡΙΑ	Φαινόλες (mg/ 100 g fw)	Μεταβολή (mg/ 100 g fw)
αθερίνα νωπή	24,0	
αθερίνα τηγανητή	46,8	22,8
μαρίδα νωπή	26,1	
μαρίδα τηγανητή	23,6	-2,4
γαύρος νωπός	6,4	
γαύρος τηγανητός	31,6	25,1
Κουτσομούρα νωπή	11,4	
Κουτσομούρα τηγανητή	38,9	27,5
γόπα νωπή	4,5	
γόπα τηγανητή	23,1	18,6
Σαφρίδι νωπό	5,4	
Σαφρίδι τηγανητό	25,4	20,1
Σαρδέλα νωπή	18,4	
Σαρδέλα τηγανητή	35,6	17,2
μπακαλιάρaki νωπό	2,5	
μπακαλιάρaki τηγανητό	12,8	10,3

Οι φαινόλες είναι συστατικά του φυτικού βασιλείου και δεν είναι αναμενόμενο να ανευρίσκονται πολυφαινόλες και πολύ περισσότερο σε συγκεντρώσεις ίσες ή και μεγαλύτερες με αυτές που διαθέτει το αθερμαστο παρθένο ελαιόλαδο, το οποίο θεωρείται μια από τις πιο πλούσιες πηγές. Σε μια προσπάθεια να εξηγήσουμε τα παραπάνω αποτελέσματα στεκόμαστε στο ότι η μέθοδος Folin-Ciocalteu είναι μια φασματοφωτομετρική μέθοδος που μετρά απορρόφηση στα 725 nm (ορατό φως). Μια από τις μεθόδους προσδιορισμού πρωτεϊνών είναι η μέθοδος Lowry στην οποία χρησιμοποιείται το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu για τον φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό πρωτεϊνών στα 750 nm (Ανδρικόπουλος, 1999). Συνεπώς, η επιλογή της μεθόδου Folin-Ciocalteu για τον προσδιορισμό των φαινολών ενός δείγματος που περιέχει πρωτεΐνες είναι λανθασμένη γιατί πέρα από τις περιεχόμενες πολυφαινόλες με αυτή τη μέθοδο προσδιορίζονται και οι πρωτεΐνες του δείγματος, οδηγώντας σε παραπλανητικά αποτελέσματα.

Επιμέρους φαινόλες (μέθοδος Bligh-Dyer και αέριας χρωματογραφίας)

Με την χρήση αυτών των δυο μεθόδων έγινε προσπάθεια να προσδιοριστούν οι επιμέρους πολυφαινόλες στα προς μελέτη δείγματα τροφίμων και ελαίων. Με την χρήση της αέριας χρωματογραφίας προέκυπταν ανάλογα με τον χρόνο έκλουσης των συστατικών διαφορετικά χρωματογραφήματα για το κάθε δείγμα που αναλυόταν. Στην επόμενη σελίδα παρατίθεται ένα από τα χρωματογραφήματα τα οποία προέκυψαν κατά την επεξεργασία των δειγμάτων, όπου παρατηρούμε ότι οι διάφορες φαινόλες εκκλύονται σε διαφορετικούς χρόνους.

Πέρα από τα επιμέρους φαινολικά συστατικά δόθηκε η δυνατότητα να γίνει και προσδιορισμός των ολικών φαινολών στα ίδια δείγματα, στοιχείο που δόθηκε και από την μέθοδο Folin-Ciocalteu. Συνεπώς γίνεται δυνατή και η συγκριτική θεώρηση των αποτελεσμάτων και από τις 2 μεθόδους. Η ποσότητα των ολικών φαινολών που ανιχνεύτηκαν με την παραπάνω μέθοδο είναι πολύ μικρότερη από αυτή που προέκυψε με την χρήση της μεθόδου Folin-Ciocalteu.



Σχήμα 6: Υπόδειγμα Χρωματογραφήματος

Τα αποτελέσματα των 2 μεθόδων παρουσιάζονται συγκριτικά στον πίνακα.

Πίνακας 21: Ολικές φαινόλες παρθένου ελαιόλαδου και λαδιών από τηγανισμένα ψαριά με την χρήση 2 μεθόδων.

ΛΑΔΙΑ	Total phenols (mg/100g fw)	Total phenols FOLIN g/100g fw)
παρθ ελαιόλ αθέρμαστο	2,59	20,0
παρθ ελαιόλ αθέρμαστο	2,78	20,9
Λάδι από αθερίνα τηγανητή	1,46	17,4
Λάδι από μαρίδα τηγανητή	1,40	6,8
Λάδι από γαύρο τηγανητό	1,21	7,8
Λάδι από Κουτσομούρα τηγανητή	1,39	29,0
Λάδι από γόπα τηγανητή	0,96	11,1
Λάδι από Σαφρίδι τηγανητό	1,45	5,8
Λάδι από σαρδέλα τηγανητή	0,70	19,0
Λάδι από Μπακαλιάρaki τηγανητό	0,70	16,4

Παρατηρούμε ότι οι τιμές που προέκυψαν από την αέρια χρωματογραφία είναι πολλές φορές υποδεκαπλάσιες των τιμών από την μέθοδο Folin-Ciocalteu.

Ελάχιστα ανιχνεύσιμες ποσότητες φαινολών βρέθηκαν και στα τηγανισμένα με ελαιόλαδο ψάρια. στα νωπά ψάρια δεν ανιχνεύονται σχεδόν καθόλου, αντίθετα προς την μέθοδο Folin-Ciocalteu που “ανίχνευε” παράδοξα υψηλές συγκεντρώσεις φαινολών. Για τα ψάρια τα αποτελέσματα είναι συγκεντρωμένα στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 22: Ολικές φαινόλες παρθένου ελαιόλαδου και λαδιών από τηγανισμένα ψαριά με την χρήση 2 μεθόδων.

ΤΡΟΦΙΜΑ	Total phenols (mg/100g fw)	Total phenols FOLIN (mg/100g fw)
αθερίνα νωπή	0,0011	24,0
αθερίνα τηγανητή	0,4674	46,8
μαρίδα νωπή	0,0316	26,1
μαρίδα τηγανητή	0,0865	23,6
γαύρος νωπός	0,0080	6,4
γαύρος τηγανητός	0,8690	31,6
Κουτσομούρ α νωπή	0,0052	11,4
Κουτσομούρ α τηγανητή	0,5696	38,9
γόπα νωπή	0,0000	4,5
γόπα τηγανητή	0,4297	23,1
Σαφρίδι νωπό	0,0000	5,4
Σαφρίδι τηγανητό	0,0049	25,4
Σαρδέλα νωπή	0,0012	18,4
Σαρδέλα τηγανητή	0,1318	35,6
μπακαλιράκι νωπό	0,0001	2,5
μπακαλιράκι τηγανητό	0,1924	12,8

Όσον αφορά την κατανομή των επιμέρους φαινολικών συστατικών στα τρόφιμα, προέκυψε ότι στο παρθένο ελαιόλαδο και στα τηγανισμένα λάδια απαντώνται κυρίως τυροσόλη, υδρόξυτυροσόλη, φερρουλικό όξυ, φλωρετικό οξύ, p-υδρόξυφαινυλοξικό οξύ, p-κουμαρικό οξύ, καφεϊκό οξύ, πρωτοκατεχικό και κινναμικό οξύ. Στα νωπά και τηγανισμένα ψάρια μικρότερος αριθμός φαινολικών συστατικών σε σχέση με ότι απαντάται στα λάδια ανιχνεύονται, όπως τυροσόλη και υδρόξυτυροσόλη και πρωτοκατεχικό οξύ, ενώ

ανιχνεύονται και κάποιες φαινόλες όπως απιγενίνη και βανιλίνη που δεν ανιχνεύτηκαν στα λάδια.

Μελετώντας την περιεκτικότητα των ελαίων και των τροφίμων σε τυροσόλη και υδροξυτυροσόλη είναι ενδιαφέρον να παρατηρήσει κανείς την ποσοστιαία συμμετοχή τους στο συνολικό περιεχόμενο σε φαινόλες, καθώς επίσης και την ποσοστιαία ανάκτηση των ολικών αλλά και των συγκεκριμένων φαινολών σε τηγανισμένο και προσρόφημενα ελαιόλαδο.

Πίνακας 23: Ολικές και επιμέρους φαινόλες σε νωπά και τηγανισμένα ψάρια.

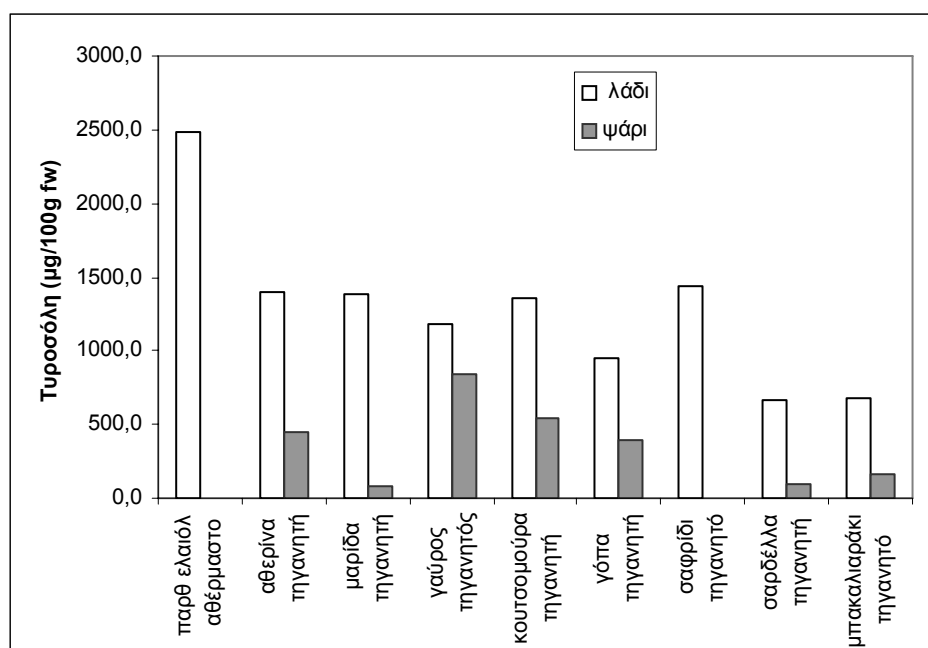
ΤΡΟΦΙΜΑ	Ολικές φαινόλες (μg/100g fw)	Τυροσόλη (μg/100g fw)	Τυροσόλη ως % ολικών φαινολών	υδροξυτυροσόλη (μg/100g fw)	Υδροξυτυροσόλη ως % ολικών φαινολών
αθερίνα νωπή	1,10	0,33	30,5	0,00	0,0
αθερίνα τηγανητή	467,41	443,79	94,9	10,55	2,3
Μαρίδα νωπή	31,64	1,63	5,2	0,00	0,0
μαρίδα τηγανητή	86,52	75,58	87,4	1,26	1,5
γαύρος νωπός	7,95	2,04	25,7	0,00	0,0
γαύρος τηγανητός	869,01	844,89	97,2	16,13	1,9
Κουτσομούρα νωπή	5,18	1,71	33,0	0,00	0,0
Κουτσομούρα τηγανητή	569,61	546,11	95,9	13,59	2,4
γόπα νωπή	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0
γόπα τηγανητή	429,73	396,39	92,2	15,00	3,5
Σαφρίδι νωπό	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0
Σαφρίδι τηγανητό	4,93	3,52	71,3	0,00	0,0
Σαρδέλα νωπή	1,20	0,80	67,1	0,00	0,0
Σαρδέλα τηγανητή	131,85	94,51	71,7	2,88	2,2
μπακαλιράκι	0,10	0,00		0,00	0,0

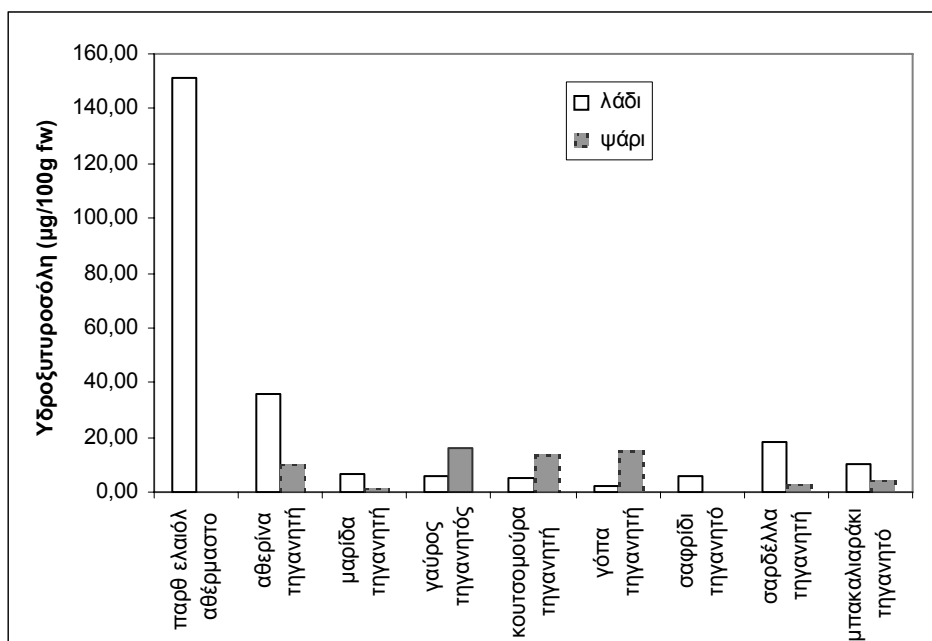
νωπό			0,0		
μπακαλιάρaki τηγανητό	192,40	157,55	81,9	4,36	2,3

Από τα παραπάνω αποτελέσματα εξάγει κανείς το συμπέρασμα ότι η τυροσόλη και όχι η υδρόξυτυροσόλη αποτελεί την κυριότερη φαινόλη του απαντάται στα τηγανισμένα ψάρια.

Η παρακάτω γραφικές παραστάσεις παρουσιάζουν γραφικά την περιεκτικότητα τηγανισμένων λαδιών και τηγανισμένων ψαριών σε τυροσόλη και υδρόξυτυροσόλη.

Γραφήματα 6,7: Περιεκτικότητα τηγανισμένων ψαριών-λαδιών σε τυροσόλη και υδρόξυτυροσόλη.





Μετά από το τηγάνισμα το μεγαλύτερο μέρος του ελαιολάδου που έχει χρησιμοποιηθεί για το τηγάνισμα παραμένει στο τηγάνι ενώ ένα μέρος αυτού προσροφάτε στο τρόφιμο. Για να προσδιορίσουμε την περιεκτικότητα του λαδιού σε τυροσόλη και υδρόξυτυροσόλη συνολικά θα πρέπει να αθροιστεί η περιεκτικότητα του τηγανισμένου και του προσροφημένου λαδιού σε αυτά. Έτσι μπορούμε να εξάγουμε συμπέρασμα για το ποσοστό της τυροσόλης και της υδρόξυτυροσόλης του λαδιού επί των συνολικών φαινολών αυτού. Στα λάδια μόνο η τυροσόλη βρέθηκε σε κάποιες χαμηλές τιμές, ενώ για την περίπτωση της υδρόξυτυροσόλης οι τιμές είναι αμελητέες. Τα αποτελέσματα για την τυροσόλη είναι στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 24: Ολικές φαινόλες και % συμμετοχή της τυροσόλης σε δείγματα από τηγανισμένα λάδια

ΔΕΙΓΜΑ	Ολικές φαινόλες (μg/100 g)	Τυροσόλη σε τηγανισμένο και προσροφημένο λάδι	Τυροσόλη ως % ολικών φαινολών
Λάδι από αθερίνα τηγανητή	1463,4	1416,7	95,2
Λάδι από			98,3

μαρίδα τηγανητή	1401,5	1382,2	
Λάδι από γαύρο τηγανητό	1211,1	1216,5	97,8
Λάδι από κουτσομούρα τηγανητή	1386,5	1384,57	97,7
Λάδι από γόπα τηγανητή	963,5	969,21	98,5
Λάδι από σαφρίδι τηγανητό	1448,1	1436,8	99,2
Λάδι από σαρδέλα τηγανητή	698,3	675,93	95,9
Λάδι από μπακαλιάρaki τηγανητό	698,6	683,66	96,5
παρθένο ελαιόλαδο αθέρμαστο	2686,6		

Η σύγκριση της περιεκτικότητας των τηγανισμένων ελαίων (τηγανισμένων και προσροφημένων) σε φαινόλες με τις τιμές του νωπού αθέρμαστου παρθένου ελαιολάδου μας δίνει την δυνατότητα να εκτιμήσουμε την ανάκτηση των συστατικών αυτών στα προσρόφημενα και τηγανισμένα λάδια, αλλά και την έκταση της καταστροφής τους κατά το τηγάνισμα.

Πίνακας 25: Περιεκτικότητα τηγανισμένων και προσροφημένων λαδιών σε ολικές φαινόλες και % ανάκτηση επί του νωπού ελαιολάδου

			% ανάκτηση βάσει μέσου όρου για αθέρμαστο	% ανάκτηση βάσει μέσου όρου για αθέρμαστο	
ΔΕΙΓΜΑ	Ολικές φαινόλες στο τηγανισμέ νο λάδι (μg/100g τηγανισμέ νου λαδιού)	Ολικές φαινόλες στο προσροφημέν ο λάδι (μg/100g προσροφημέν ου λαδιού)	τηγανισμένο λάδι	προσροφημέν ο λάδι	Απώλεια μετά το τηγάνισμα
αθερίνα τηγανητή	1463,4	24,57	54,5	0,9	55,4
μαρίδα τηγανητή	1401,5	4,15	52,2	0,2	47,6
γαύρος	1211,1	33,53	45,1	1,2	

τηγανητός					53,7
κουτσομούρα					
τηγανητή	1386,5	31,68	51,6	1,2	47,2
γόπα τηγανητή	963,5	21,37	35,9	0,8	63,3
σαφρίδι τηγανητό	1448,1	0,29	53,9	0,0	46,1
σαρδέλα					
τηγανητή	698,3	8,56	26,0	0,3	73,7
μπακαλιάρaki					
τηγανητό	698,6	11,30	26,0	0,4	73,6
παρθένο					
ελαιόλαδο					
αθέρμαστο	2686,6		Avg 43,1	Avg 0,6	

Για την τυροσόλη που αποτέλεσε την κύρια ανιχνευόμενη φαινόλη η εικόνα ελάχιστα διαφοροποιείται. Παρατηρείται δηλαδή περιορισμένη ανάκτηση στο τηγανισμένο λάδι ενώ η ανάκτηση στο προσροφημένο στο ψάρι λάδι είναι αμελητέα γεγονός που θα μπορούσε να εξηγηθεί αν θεωρούσε κανείς ότι κατά την αλληλεπίδραση τροφίμου λαδιού υπάρχουν συστατικά του τροφίμου, τα οποία σε συνδυασμό με την θερμική καταπόνηση του ελαιολάδου προάγουν την καταστροφή των φαινολών.

Πίνακας 26: Περιεκτικότητα τηγανισμένων και προσροφημένων λαδιών σε τυροσόλη και % ανάκτηση επί του νωπού ελαιολάδου

			% ανάκτηση βάσει μέσου όρου για αθέρμαστο ο	% ανάκτηση βάσει μέσου όρου για αθέρμαστο	
	τυροσόλη στο τηγανισμένο λάδι (μg/100g τηγανισμένου λαδιού)	τυροσόλη στο προσροφημένο λάδι (μg/100g προσροφημένου λαδιού)			
ΔΕΙΓΜΑ			τηγανισμένο λάδι	προσροφημένο λάδι	Απώλεια μετά το τηγάνισμα

αθερίνα τηγανητή	1393,4	23,33	56,2	0,9	43,1
μαρίδα τηγανητή	1378,2	3,63	55,6	0,1	44,3
γαύρος τηγανητός	1183,9	32,60	47,8	1,3	50,9
κουτσομούρα τηγανητή	1354,2	30,37	54,7	1,2	44,1
γόπα τηγανητή	949,5	19,71	38,3	0,8	60,9
σαφρίδι τηγανητό	1436,6	0,20	58,0	0,0	42
σαρδέλα τηγανητή	669,8	6,13	27,0	0,2	72,8
μπακαλιάρaki τηγανητό	674,4	9,26	27,2	0,4	724
παρθένο ελαιόλαδο αθέρμαστο	2686,6		Avg 45,6	Avg 0,6	

ΣΚΟΥΑΛΕΝΙΟ

Το περιεχόμενο σκουαλένιο του ωμού παρθένου ελαιολάδου εκτιμάται ότι είναι 586,7 mg/ 100 g παρθένου ελαιολάδου. Σύμφωνα με τους Owen και συν (2000), η ποσότητα του σκουαλενίου στο παρθένο ελαιόλαδο είναι 400-450 mg/100g. Σε άλλες δημοσιεύσεις το σκουαλένιο έχει προσδιοριστεί σε 200-700 mg/100g (Smith, 2000) και 454 mg/100 g (Kalogeropoulos and Andrikopoulos, 2003).

Παρακάτω παρατίθεται η περιεκτικότητα των τηγανισμένων ψαριών σε σκουαλένιο και την % κάλυψη της ημερήσιας προσλαμβανόμενης ποσότητας σκουαλενίου στις μεσογειακές χώρες. Παρατηρούμε ότι η κατανάλωση 100 g ψαριών τηγανισμένων σε παρθένο ελαιόλαδο μπορεί να καλύψει από το 24,3% έως το 42,7% της ημερήσιας πρόσληψης του σκουαλενίου στις χώρες της Μεσογείου.

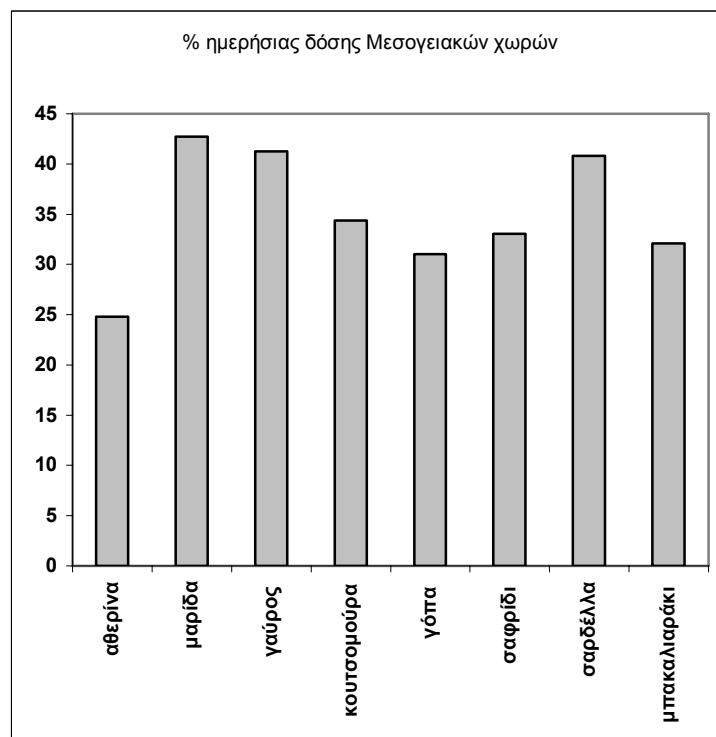
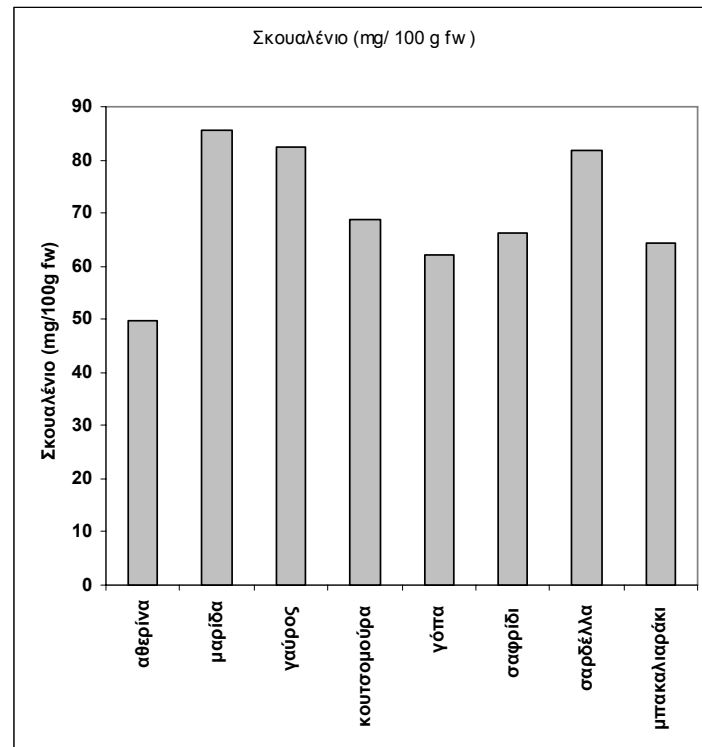
Πίνακας 27: Περιεκτικότητα τηγανισμένων ψαριών σε σκουαλένιο και % κάλυψη ημερήσιας δόσης στις μεσογειακές χώρες.

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	Σκουαλένιο σε νωπά (mg/ 100 g fw)	Σκουαλένιο σε τηγανισμένα (mg/ 100 g fw)	% ημερήσιας δόσης
αθερίνα	0,64	49,61	24,8
μαρίδα	0,23	85,47	42,7
γαύρος	0,74	82,47	41,2
Κουτσομούρα	2,12	68,75	34,4
γόπα	0,46	62,07	31,0
Σαφρίδι	0,82	66,09	33,0
σαρδέλα	3,46	81,61	40,8
μπακαλιάρaki	0,44	64,19	32,1

Τα στοιχεία του πίνακα παρουσιάζονται γραφικά στις ακόλουθες γραφικές παραστάσεις.

Το ενδεχόμενο ύπαρξης εκλεκτικότητας απορρόφησης του σκουαλενίου κατά την προσρόφηση του ελαιολάδου από τα ψάρια αποτέλεσε ενδιαφέρον της παρούσας μελέτης. Για να διερευνηθεί η ύπαρξη τυχόν εκλεκτικότητας κατά την μεταφορά του ελαιολάδου στο τροφίμου εξετάστηκε η περιεκτικότητα του προσροφόμενου στο ψάρι ελαιολάδου και του τηγανισμένου ελαιολάδου. Είναι ενδιαφέρον να συγκρίνει κανείς την % ανάκτηση του σκουαλενίου του παρθένου ελαιολάδου στα διάφορα τηγανισμένα λάδια. Στον πίνακα φαίνεται ότι η ανάκτηση σε νωπά και τηγανισμένα λαδιά είναι παρεμφερής (57,5% για το τηγανισμένο λάδι και 55,4% για το λάδι που προσροφήθηκε στα ψάρια). Κατά συνέπεια μπορεί κάποιος να πει ότι κατά το τηγάνισμα μικρών ψαριών με παρθένο ελαιόλαδο δεν παρατηρείται εκλεκτική μεταφορά σκουαλενίου στο τρόφιμο μέσω του προσροφόμενου ελαιολάδου. Δεν θα ήταν λοιπόν μεγάλο το σφάλμα η εκτίμηση της περιεκτικότητας τηγανισμένων ψαριών σε σκουαλένιο μετά από τηγάνισμα σε ελαιόλαδο να γίνεται με απευθείας προσδιορισμό του στο τηγανισμένο λαδί, διαδικασία απλούστερη του προσδιορισμού του σκουαλενίου στο προσροφόμενο στο τρόφιμο λαδί.

Γραφήματα 8,9: Περιεκτικότητα τηγανισμένων ψαριών σε σκουαλένιο και % κάλυψη ημερήσιας δόσης στις μεσογειακές χώρες.



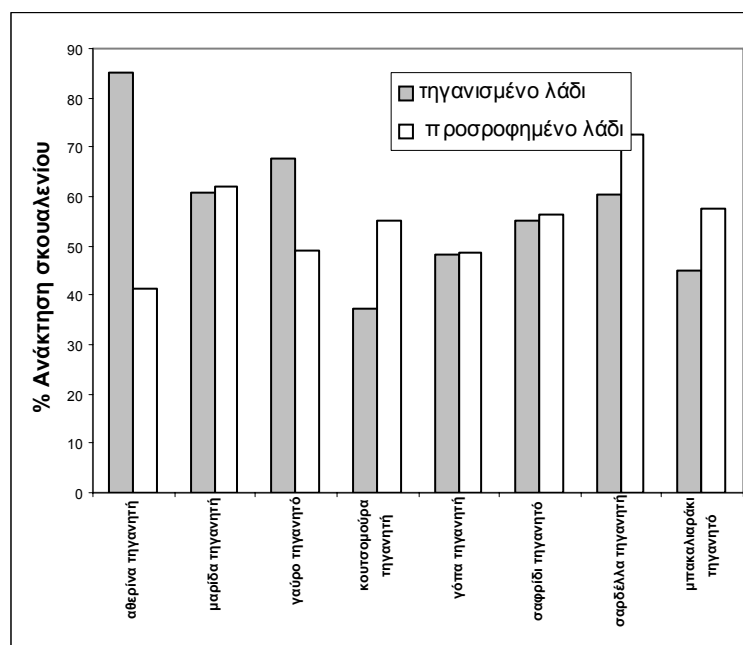
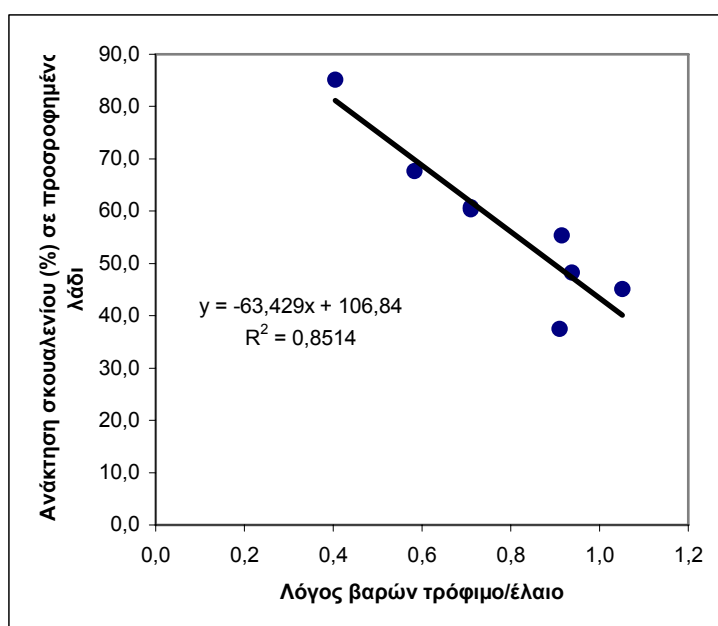
Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι υπάρχει σχέση μεταξύ του λόγου μάζας τροφίμου προς μάζα ελαίου και ποσοστού ανάκτησης του σκουαλενίου του παρθένου ελαιολάδου στο προσροφήμενο στο ψάρι λάδι. Συγκεκριμένα διαπιστώθηκε ότι όσο μικρότερος είναι ο λόγος ψαριού προς το ελαιόλαδο τόσο καλύτερη είναι η % ανάκτηση του σκουαλενίου στο προσροφήμενο λάδι. Δηλαδή όσο περισσότερο είναι το λάδι που χρησιμοποιείται κατά το τηγάνισμα τόσο πιο καλή είναι η επιβίωση του σκουαλενίου στο λάδι που προσροφάτε στα ψάρια.

Πίνακας 28: Ανάκτηση σκουαλενίου στα τηγανισμένα λάδια

				% ανάκτηση βάσει τιμής 586,73 για αθέρμαστο	% ανάκτηση βάσει τιμής 586,73 για αθέρμαστο
ΔΕΙΓΜΑ	ΛΟΓΟΣ ΒΑΡΩΝ ΤΡΟΦΙΜΟΥ / ΕΛΑΙΟΥ	Σκουαλένιο στο τηγανισμέν ο λάδι (mg/100 g oil)	Σκουαλένιο στο προσροφημ ένο λάδι (mg/ 100 g oil)	τηγανισμέν ο λάδι	προσροφημέν ο λάδι
αθερίνα τηγανητή	0,4	499,2	243,2	85,1	41,5
μαρίδα τηγανητή	0,7	356,3	364,7	60,8	62,2
γαύρο τηγανητό	0,6	396,6,	288,2	67,6	49,1
κουτσομού ρα τηγανητή	0,9	219,9	323,5	37,5	55,1
Γόπα τηγανητή	0,9	283,0	286,2	48,2	48,8
σαφρίδι τηγανητό	0,9	324,6	331,2	55,3	56,5
σαρδέλα τηγανητή	0,7	354,1	425,2	60,4	72,5
μπακαλιρά κι τηγανητό	1,1	264,3	336,6	45,1	57,4
				avg	avg
				57,5	55,4

Αυτό μπορεί να εξηγηθεί αν λάβει κανείς υπ' όψη ότι όσο μικρότερος είναι ο λόγος τόσο μικρότερη είναι η μάζα του τροφίμου που αλληλεπιδρά και πιθανόν επηρεάζει την επιβίωση του σκουαλενίου στο ελαιόλαδο.

Γραφήματα 10: Σχέση μεταξύ της % ανάκτησης σκουαλενίου στο λάδι που προσροφήθηκε στα τηγανητά ψάρια και του λόγου βαρών τρόφιμο/έλαιο



ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση τα στοιχεία που παρουσιάστηκαν στην ενότητα αποτελέσματα-συζήτηση μπορεί κανείς να διατυπώσει τα ακόλουθα:

- Τα ψάρια απορροφούν μέρος από το έλαιο που χρησιμοποιείται ως μέσο τηγανίσματος.
- Κατά το τηγάνισμα παρατηρείται απώλεια υγρασίας.
- Η παρατηρούμενη μείωση του βάρους των ψαριών κατά την διάρκεια μετά από το τηγάνισμα οφείλεται στην κατά πολύ μεγαλύτερη απώλεια νερού συγκριτικά με την απορρόφηση του ελαιολάδου.
- όσο μειώνεται το μέγεθος του ψαριού τόσο αυξάνεται η απώλεια νερού και η απορρόφηση ελαίου από το μέσο τηγανίσματος.
- Η μέθοδος της λυοφιλίωσης αποτελεί μέθοδο εκλογής για τον υπολογισμό της υγρασίας των τροφίμων, εξασφαλίζοντας προστασία των θερμοευαίσθητων θρεπτικών συστατικών.
- η επιλογή της μεθόδου Folin-Ciocalteu για τον προσδιορισμό των φαινολών ενός δείγματος που περιέχει πρωτεΐνες είναι λανθασμένη γιατί πέρα από τις περιεχόμενες πολυφαινόλες με αυτή τη μέθοδο προσδιορίζονται και οι πρωτεΐνες του δείγματος, οδηγώντας σε παραπλανητικά αποτελέσματα
- Στην περίπτωση της απώλειας υγρασίας, υπάρχει μεγάλη απόκλιση μεταξύ του ποσοστού, όπως προκύπτει μέσω της λυοφιλίωσης και από τους υπολογισμούς. Αυτό σημαίνει πως οι απλές μαθηματικές πράξεις, για την απώλεια υγρασίας στα φυτικά τρόφιμα, δεν θα πρέπει να πραγματοποιούνται, γιατί δεν παρέχουν αξιόπιστες πληροφορίες.

- Ο υπολογισμός της ενεργειακής αύξησης (Kcal) των τηγανισμένων ψαριών μπορεί να γίνει με βάση τα αποτελέσματα για την περιεκτικότητα του τροφίμου σε πρωτεΐνη, λίπος.
- Μετά από το τηγάνισμα λόγω της απορρόφησης ελαιολάδου παρατηρείται αύξηση του ενεργειακού περιεχομένου των ψαριών.
- Η περιεκτικότητα σε ολικές πολυφαινόλες των τηγανισμένων ψαριών, αυξήθηκε σε όλα ανεξαιρέτως τα τηγανισμένα τρόφιμα.
- Το περιεχόμενο του παρθένου ελαιόλαδου σε σκουαλένιο βρέθηκε ότι είναι 586,7 mg/100g.
- Το περιεχόμενο σε ολικές φαινόλες (μέθοδος Folin-Ciocalteu) του παρθένου ελαιόλαδου υπολογίστηκε σε 20.53 mg/100g.
- Η παρουσία σκουαλενίου αυξήθηκε σε όλα ανεξαιρέτως τα τηγανισμένα τρόφιμα.
- Κατά το τηγάνισμα μικρών ψαριών με παρθένο ελαιόλαδο δεν παρατηρείται εκλεκτική μεταφορά σκουαλενίου στο τρόφιμο μέσω του προσροφόμενου ελαιολάδου. Η εκτίμηση της περιεκτικότητας τηγανισμένων ψαριών σε σκουαλένιο μετά από τηγάνισμα σε ελαιόλαδο είναι δυνατόν να γίνεται με απευθείας προσδιορισμό του στο τηγανισμένο λάδι.
- Η κατανάλωση τηγανισμένων ψαριών σε παρθένο ελαιόλαδο αποτελεί μια ικανοποιητική πηγή κάλυψης της μέσης ημερήσιας ποσότητας σκουαλενίου στις Μεσογειακές Χώρες.
- Όσο μικρότερος είναι ο λόγος τροφίμου προς ελαιόλαδο δηλαδή όσο μεγαλύτερη ποσότητα ελαιολάδου χρησιμοποιείται για το τηγάνισμα

τόσο καλύτερη είναι η επιβίωση του σκουαλενίου στο λάδι που προσροφάτε στα ψάρια.

- Το σκουαλένιο παρουσιάζει υψηλή ανθεκτικότητα στη θερμική καταπόνηση κατά την διάρκεια του τηγανίσματος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Albert C, Hennekens C, O'Donnel C (1998). Fish consumption and the risk of sudden cardiac death. JAMA 279:23-28.

Andrikopoulos N (1989). The tocopherol content of greek olive oils. J Sci Food Agric 46:503-9.

Andrikopoulos K, Dedoussis G, Falirea A, Kalogeropoulos N, Hatzinikola H (2002). Deterioration of natural antioxidant species of vegetable edible oils during the domestic deep-frying and pan-frying of potatoes. Int J Food Sci 53:351-363.

Aparicio R, Roda L, Albi MA, Gutierrez F. Effect of various compounds on virgin olive oil stability measured by Rancimat. J Agric.Food Chem 1999;47:4150-5

Ascherio A, Rimm E, Stampfer M (1995). Dietary intake of marine n-3 fatty acids, fish intake, and the risk of coronary artery disease among men. N Engl J Med 332:977-82.

Baldioli M, Servili M, Perretti G, Montedoro GF. Antioxidant activity of tocopherols and phenolic compounds of virgin olive oil. JAOCS 1996;73:1589-93.

Bognar A. Comparative study of frying to other cooking techniques influence on the nutritive value. Grasas y Aceites 1998;49:250-260.

Carmena R, Ascaso LF, Camejo G, Varela G. effect of olive and sunflower oils on low density lipoptorein level, composition, size,

oxidation and interaction with arterial proteoglycans. *Atherosclerosis* 1996;125:243-255.

Caruso D, Berra B, Giavarini F, Cortesi N, Fedeli E, Galli G. Effect of virgin olive oil phenolic compounds on in vitro oxidation of human low density lipoproteins. *Nutr Metab Cardiovasc Dis.* 1999;9:102-7.

Chan P, Tomlinson B, Lee CB, Lee YS. Effectiveness and safety of low-dose pravastatin and squalene, alone and in combination, in elderly patients with hypercholesterolemia. *J Clin.Pharmacol.* 1996;36:422-7.

Choudhury N, Mc Neil Y, Truswell AS. Comparison of plasma lipids and vitamin E in young and middle – aged subjects on potato crisps in palmolein and highly oleic sunflower oil, *Annals of Nutrition and Metabolis*, 41,137-148.

Choudhury N, Tan L, Truswell AS. Comparison of palmolein and olive oil effects on plasma lipids and vitamin E in young adults. *Am J Cl Nutr* 1995;61:1043-1051.

Daviglus M, Stampfer J, Orenchia A (1997). Fish consumption and the 10-year risk of fatal myocardial infarction. *N Engl J Med* 336:1046-53.

Dobarganes C, Marquez-Ruiz G. interactions between fat and food during deep-frying. *Eur J Lipid Sci Technol* 2000;102:521-528.

Gall K, Otwell W, Koburger J, Appledorf. Effects of four cooking methods on the proximate, mineral, and fatty acid composition of fish fillets. *J Food Sci* 1983;48:1068-1073.

Garcias-Arias T, Alvarez-Pontes E. Freezing/defrosting/frying of sardine fillets. Influence of quick and slow defrosting on protein quality. J Sci Food Agri 2003;83:602-608.

Gillum R, Mussolino M, Madans J (1996). The relationship between fish consumption and stroke incidence: the NHANES I epidemiologic follow-up study. Arch Int Med 156:537-542.

Gutierrez F, Jimenez B, Ruiz A, Albi MA. Effect of olive ripeness on the oxidative stability of virgin olive oil extracted from the varieties picual and hojiblanca and on the different components involved. J Agric. Food Chem 1999;47:121-7.

Gylling H, Miettinen TA. Postabsorptive metabolism of dietary squalene. Atheroscler. 1994;106:169-78.

Harris W (1997). N-3 fatty acids and serum lipoproteins:human studies. Am J Clin Nutr 65:1645S-54S.

Heinonen OP, Albanes D, Virtamo J et al. Prostate cancer and supplementation with alpha-tocopherol and beta-carotene: incidence and mortality in a controlled trial. J Natl.Cancer Inst. 1998;90:440-6.

Hu F, Bronner L, Willet W (2002). Fish and omega-3 fatty acid intake and risk of coronary heart disease in women. JAMA 287:1815-21.

Iso L, Rexrode K, Stamfer M (2001). Intake of fish and omega3 fatty acids and risk of stroke in women. JAMA 285:304-311.

Kalogeropoulos N, Andrikopoulos N, Hassapidou M (2004). Dietary evaluation of Mediterranean fish and mollusks pan-fried in virgin olive-oil. In press.

Karakoltsidis P, Zotos A, Constandinides S. Composition of the commercially important Mediterranean finfish, crustaceans, and mollusks. J Food Comp Anal 1995;8:258-273.

Keli S, Feskens E, Krombout D (1994). Fish consumption and the risk of stroke: the Zutphen Study. Stroke 25:328-32.

Kelly GS. Squalene and its potential clinical uses. Altern.Med Rev. 1999;4:29-36.

Kiritsakis A, Markakis P. Olive oil: a review. Adv. Food Res. 1987;31:453-82.:453-82.

Kohno Y, Egawa Y, Itoh S, Nagaoka S, Takahashi M, Mukai K. Kinetic study of quenching reaction of singlet oxygen and scavenging reaction of free radical by squalene in n-butanol. Biochim.Biophys.Acta 1995; 1256:52-6.

Kohyama N, Nagata T, Fujimoto S, Sekiya K. Inhibition of arachidonate lipoxygenase activities by 2-(3,4-dihydroxyphenyl) ethanol, a phenolic compound from olives. Biosci Biotechnol Biochem 1997;61:347-50.

Kris-Etherton PM, Harris W, Appel L (2002). Fish consumption, fish oil, omega-3 fatty acids and cardiovascular disease. Circulation 106:2747-57.

La Vecchia C, Negri E. Fats in seasoning and the relationship to pancreatic cancer. Eur.J Cancer Prev. 1997;6:370-3.

Landa MC, Frago N, Tres A. Diet and the risk of breast cancer in Spain. Eur.J Cancer Prev. 1994;3:313-20.

Mai J, Shimp J. Lipid of fish fillets : changes following cooking by different methods. J Food Sci 1978;43:1669-1673.

Manna C, Galletti P, Cucciolla V, Molledo O, Leone A, Zappia V. The protective effect of the olive oil polyphenol (3,4-dihydroxyphenyl)-ethanol counteracts reactive oxygen metabolite-induced cytotoxicity in Caco-2 cells. J Nutr. 1997; 127:286-92.

Martin-Moreno JM, Willett WC, Gorgojo L et al. Dietary fat, olive oil intake and breast cancer risk. Int.J Cancer 1994;58:774-80.

Mattson FH and Crundy SM, Comparison of effects of dietary saturated, monounsaturated and polysaturated fatty acids on plasma lipids and lipoproteinw in man. J Lipid Res 26: 194-202, 1985.

Mc Savage J and Trevisan S. the use and abuse of frying oil. Food Sci Technol 2001;1:85-92.

Mensink RP and Katan MB, Effect of dietary fatty acids on serum lipids and lipoproteins. Arterioscl Thromb 12:911-919, 1992.

Miettinen TA, Vanhanen H. Serum concentration and metabolism of cholesterol during rapeseed oil and squalene feeding. Am J Clin.Nutr. 1994;59:356-63.

Morris M, Manson J, Rosner B (1996). Fish consumption and cardiovascular disease in the Phycisians Health Study. Am J Epidemiol 142:166-75.

Mozzafarian D, Lemaite R, Kuller L, Burke G, Tracey R, Siscovick D (2003). Cardiac benefits of fish consumption may depend on the type of fish meal consumed, the cardiovascular health study. Circulation 107:1372-77.

Newmark HL. Squalene, olive oil, and cancer risk. Review and hypothesis. Ann.N Y.Acad.Sci. 1999;889:193-203.

Owen a RW, Giacosa A, Hull WE, Haubner R, Spiegelhalder B, Bartsch H. The antioxidant/anticancer potential of phenolic compounds isolated from olive oil. Eur.J Cancer 2000;36:1235-47.

Owen b RW, Mier W, Giacosa A, Hull WE, Spiegelhalder B, Bartsch H. Phenolic compounds and squalene in olive oils: the concentration and antioxidant potential of total phenols, simple phenols, secoiridoids, lignans and squalene. Food Chem Toxicol 2000 ;38:647-59.

Papadopoulos G and Boskou D (1991). Antioxidant effect of natural phenols on olive oil. J Am Oil Chem Soc 68: 669 – 671.

Petroni A, Blasevich M, Papini N, Salami M, Sala A, Galli C. Inhibition of leukocyte leukotriene B4 production by an olive oil-derived phenol identified by mass- spectrometry. Thromb Res 1997;87:315-22.

Pratico D, Tangirala RK, Rader DJ, Rokach J, FitzGerald GA. Vitamin E suppresses isoprostane generation in vivo and reduces atherosclerosis in ApoE-deficient mice. Nat.Med 1998;4:1189-92.

Psomiadou E, Tsimidou M, Boskou D. alpha-tocopherol content of Greek virgin olive oils. J Agric. Food Chem. 2000;48:1770-5.

Rao CV, Newmark HL, Reddy BS. Chemopreventive effect of squalene on colon cancer. Carcinogenesis 1998; 19:287-90.

Richter E, Fichtl B, Schafer SG. Effects of dietary paraffin, squalane and sucrose polyester on residue disposition and elimination of hexachlorobenzene in rats. Chem Biol. Interact. 1982;40:335-44.

Ruiz - Gutierrez V, Muriana FJG, Guerrero a, Cert AM and Villar.J, Plasma lipids, erythrocyte membrane lipids and blood pressure of hypertensive women after ingestion of dietary oleic acid from different sources. J hypertens 14: 1483-1490, 1996.

Sanchez-Muniz F, Viejo J, Medina R. Deep frying of sardines in different culinary fats. Changes in the Fatty acid composition of sardines and frying fats. J Agr Food Chem 1992;40:2252-2256.

Shklar G, Oh SK. Experimental basis for cancer prevention by vitamin E. Cancer Invest 2000; 18:214-22.

Sidhu KS (2003). Health benefits and potential risks related to consumption of fish and fish oil. Regul Toxicol Pharmacol. 38(3): 36-44.

Singh S and Tyagi V. Deep-fat frying of foods-its significance on nutrition and health. J food Sci Technol 2001;38:545-552.

Smith TJ. Squalene: potential chemopreventive agent. Expert.Opin.Investig.Drugs 2000;9:1841-8.

Stampfer MJ, Rimm EB. Epidemiologic evidence for vitamin E in prevention of cardiovascular disease. Am.J.Clin.Nutr. 1995;62:S1365-S1369.

Stephens NG, Parsons A, Schofield PM, Kelly F, Cheeseman KH, Mitchinson MJ. Randomised controlled trial of vitamin E in patients

with coronary disease: Cambridge Heart Antioxidant Study (CHAOS). Lancet 1996;347:781-6.

Stone N (1996). Fish consumption, fish oil, lipids, and coronary artery disease. Circulation 94:2337-40.

Strandberg TE, Tilvis RS, Miettinen TA. Metabolic variables of cholesterol during squalene feeding in humans: comparison with cholestyramine treatment. J Lipid Res. 1990;31:1637-43.

Terasawa Y, Ladha Z, Leonard SW et al. Increased atherosclerosis in hyperlipidemic mice deficient in alpha -tocopherol transfer protein and vitamin E. Proc.Natl.Acad.Sci.U.S.A2000;97:13830-4.

Tornaritis M, Peraki E, Georgulli M, Kafetos A, Charalambakis G. Fatty acid composition and total fat content of eight Mediterranean fish. Int J Food Sci Nutr 1993;45:135-139.

Trichopoulou A, Katsouyanni K, Sruver S et al. Consumption of olive oil and specific food groups in relation to breast cancer risk in Greece. J Natl.Cancer Inst. 1995;87:110-6.

Tsimidou M, Papadopoulos G and Boskou D, Phenolic compounds and stability of virgin olive oil - Part 1. Food Chem 45: 141 - 144, 1992.

Visioli F, Bellomo G, Galli C. Free-radical scavenging of olive oil polyphenols. Bio Biophy Res Com 1998;247:60-64.

Visioli F, Bellomo G, Galli C., Low density lipoprotein oxidation is inhibited in vitro by olive oil constituents. Atherosclerosis 117: 25 - 32, 1995.

Visioli F, Galli C. Oleuropein protects low density lipoprotein from oxidation. Life Sci. 1994;55:1965-71.

Zhang J, Sasaki S, Amano K (1999). Fish consumption and mortality fom all causes, ichemic heart disease, and stroke: an ecological study. Prev Med 28:520-9.

Ανδρικόπουλος ΝΚ. Χήμεια και τεχνολογία τροφίμων. Τόμος ΙΙ εργαστηριακές ασκήσεις.

Μπόσκου, Δ. Χημεία Τροφίμων. Εκδόσεις Γαρταγάνη: Θεσσαλονίκη, 1997.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ