

ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ - ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ - ΒΙΟΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΒΑΡΒΑΡΑ ΓΙΑΓΚΟΥ
ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Μελέτη της σταθερότητας των ελαίων κάτω από διαφορετικές συνθήκες
αποθήκευσης πριν και μετά τον εμπλουτισμό τους με εκχυλίσματα
αντιοξειδωτικών από φυσικές πηγές



ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ:

ΧΙΟΥ ΑΝΤΩΝΙΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΑΝΔΡΙΚΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΚΑΛΟΓΕΡΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΧΙΟΥ ΑΝΤΩΝΙΑ

ΑΘΗΝΑ, 2008

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα πτυχιακή μελέτη εκπονήθηκε από την φοιτήτρια Γιάγκου Βαρβάρα του τμήματος Επιστήμης Διαιτολογίας και Διατροφής του Χαροκοπείου Πανεπιστημίου. Το πειραματικό μέρος της μελέτης πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Χημείας-Φυσικοχημείας-Βιοχημείας Τροφίμων κατά το ακαδημαϊκό έτος 2007-2008 υπό την επίβλεψη της Λέκτορος κας Αντωνίας Χίου.

Στην δρ. Αντωνία Χίου οφείλω τις θερμές μου ευχαριστίες για την καθοδήγηση και υποστήριξη της καθ' όλη τη διάρκεια διεκπεραίωσης της παρούσας πτυχιακής, καθώς επίσης και για το συνεχές ενδιαφέρον και την συμπαράσταση της τόσο κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους όσο και για την συγγραφή της μελέτης.

Ευχαριστώ τον δρ. Νίκο Καλογερόπουλο για το χρόνο που μου αφιέρωσε και το ενδιαφέρον που μου έδειξε κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της μελέτης μου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στην κα Μαργαρίτα Χρηστέα, στην κα Φρόσω Γαβαλά, στην Αριστέα Γκιοζάρη και στην Ευαγγελία Καρβέλα για την πολύτιμη βοήθεια τους και την υποστήριξη τους στην πραγματοποίηση του πειραματικού μέρους της πτυχιακής μου μελέτης κατά τη διάρκεια όλου του έτους.

Επίσης, ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στον κύριο Νικόλαο Ανδρικόπουλο για την ευκαιρία που μου έδωσε να αποτελέσω μέλος του δυναμικού του εργαστηρίου για τη χρονιά αυτή και να συνεργαστώ με τον πιο εποικοδομητικό τρόπο με τα μέλη του.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω και του συμφοιτητές μου που κατά την διάρκεια της χρονιάς εργάζονταν επίσης στο εργαστήριο.

ΣΚΟΠΟΣ:

Τα έλαια αποτελούν σημαντικά συστατικά στη διατροφή μας. Τα έλαια όμως κατά την αποθήκευση υφίστανται διάφορες μη επιθυμητές μεταβολές, που έχουν ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ποιότητας του ελαίου.

Πολλές μελέτες έχουν δείξει τη σημασία των αντιοξειδωτικών στην προστασία των ελαίων από την οξειδωτική υποβάθμιση που παρατηρείται κατά την διάρκεια της αποθήκευσης τους. Τα συνθετικά αντιοξειδωτικά τείνουν να αντικατασταθούν από αντιοξειδωτικά από φυσικές πηγές. Η προτίμηση για τα φυσικά αντιοξειδωτικά οφείλεται στις ανησυχίες για το ρόλο των συνθετικών αντιοξειδωτικών στην ανθρώπινη υγεία.

Το ελαιόλαδο είναι το κύριο έλαιο που χρησιμοποιείται στις μεσογειακές χώρες και η υψηλή βιολογική του αξία έγκειται στην υψηλή περιεκτικότητα του σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα και πολυφαινόλες. Το ηλιέλαιο και σογιέλαιο ανήκουν στην κατηγορία των σπορελαίων και χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα.

Στόχος της παρούσας πτυχιακής εργασίας ήταν η μελέτη της σταθερότητα τριών φυτικών ελαίων -ελαιολάδου, ηλιελαίου και σογιελαίου- κάτω από διαφορετικές συνθήκες αποθήκευσης -αέρας, φως και σκοτάδι- πριν και μετά τον εμπλουτισμό τους με εκχύλισμα από φυσικά αντιοξειδωτικά που προέρχονταν από τα φύλλα του ελαιόδενδρου της *Olea Europaea*.

Οι συγκεκριμένες συνθήκες αποθήκευσης, επιλέχθηκαν καθώς όταν τα έλαια και λίπη εκτεθούν σε περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως ο αέρας και το φως, αντιδράσεις οξείδωσης παράγουν ανεπιθύμητα αρώματα, ταγκές οσμές, αποχρωματισμό και άλλες μορφές φθοράς. Η αποθήκευση στο σκοτάδι επιλέχθηκε για να μελετηθεί κατά πόσο αυτό το είδος αποθήκευσης συμβάλλει στην προστασία των ελαίων από την οξείδωση.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα φυτικά έλαια και λίπη αναγνωρίζονται ως σημαντικά συστατικά στη διαίτα μας. Μας παρέχουν τα απαραίτητα λιπαρά οξέα, τα οποία είναι πρόδρομες ουσίες σημαντικών ορμονών, όπως οι προσταγλανδίνες και ελέγχουν πολλούς φυσιολογικούς παράγοντες όπως η αρτηριακή πίεση, τα επίπεδα χοληστερόλης και το αναπαραγωγικό σύστημα.

Η οξείδωση των λιπών είναι υπεύθυνη για την υποβάθμιση της ποιότητας των φυτικών ελαίων, των λιπών και άλλων συστημάτων τροφίμων. Όταν τα λίπη εκτεθούν σε περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως αέρας, φως και θερμοκρασία, αντιδράσεις οξείδωσης αρχίζουν να παράγουν ανεπιθύμητα αρώματα, δύσοσμες, ταγκές οσμές, αποχρωματισμό και άλλες μορφές φθοράς.

Αρκετές έρευνες έχουν διεξαχθεί με σκοπό τη μελέτη της αντιοξειδωτικής δράσης διαφόρων αντιοξειδωτικών από φυσικές πηγές στην σταθεροποίηση των εδωδιμων ελαίων. Τα φύλλα ελιάς αποτελούν πλούσια πηγή αντιοξειδωτικών ουσιών. Η πικρή ουσία ολευρωπαΐνη έχει διάφορες βιολογικές ιδιότητες, μια εκ των οποίων είναι η αντιοξειδωτική δράση.

Στην παρούσα μελέτη, φυτικά έλαια διαθέσιμα στο εμπόριο (ελαιόλαδο, ηλιέλαιο και σογιέλαιο) εμπλουτίστηκαν με φαινολικό εκχύλισμα από τα φύλλα της ελιάς. Για κάθε είδος εμπλουτισμένου ελαίου υπήρχε και το αντίστοιχο μη εμπλουτισμένο (blank). Ο εμπλουτισμός έγινε σε συγκέντρωση 200mg πολυφαινολών /kg ελαίου. Τα έλαια αυτά αποθηκεύθηκαν κάτω από διάφορες συνθήκες (αέρας, φως και σκοτάδι) για χρονικό διάστημα 4 μηνών. Στο χρόνο 0 αποθήκευσης, αλλά και κάθε μήνα γινόταν δειγματοληψία. Για όλα τα δείγματα γινόταν προσδιορισμός ολευρωπαΐνης και βιταμίνης E με τη μέθοδο HPLC.

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης συμπεραίνεται ότι: 1) ο εμπλουτισμός οδήγησε σε αύξηση του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου και στα τρία έλαια. 2) Το ελαιόλαδο παρουσιάζει την μεγαλύτερη τελική διατήρηση ολευρωπαΐνης. Στο εμπλουτισμένο ελαιόλαδο και ηλιέλαιο οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ολευρωπαΐνης φαίνεται να παρουσιάζονται κατά την αποθήκευση τους στο σκοτάδι. 3) ο εμπλουτισμός δρα προστατευτικά στη διατήρηση των τοκοφερολών

και επίσης, το είδος των τοκοφερολών του ελαίου επηρεάζει τη διατήρηση του συνολικού περιεχομένου τοκοφερολών.

Abstract

Vegetable oils and fats are recognized as important components of our diet. They provide essential fatty acids, which are precursors of important hormones, such as prostaglandins, and control many physiological factors such as blood pressure, cholesterol level and the reproductive system.

Lipid peroxidation is responsible for the quality deterioration of vegetable oils, fats and other food systems. When lipids are exposed to environmental factors such as air, light and temperature, oxidation reactions occur producing undesirable flavours, rancid odours, discoloration and other forms of spoilage. There is an increasing trend among food scientists to evaluate the effects of different natural antioxidants on vegetable oil deterioration.

Olea Europaea L. leaves are a rich source of several antioxidants. The bitter compound oleuropein, the major constituent of the secoiridoid family in the olive (*Olea europaea L.*) trees, has been shown to be potent antioxidant.

In the present study commercially available oils (olive oil, sunflower oil and soybean oil) were enriched with an olive leaf extract, rich in polyphenols. Addition of the extract was performed in such way that the oils were enriched by 200 mg polyphenols per kg. The oils were stored under different conditions i.e. air, light and darkness. At time 0 of storage, but also during each month oil sampling was performed. Oleuropein and vitamin E content were measured by HPLC.

Based on the results of the study it is concluded that: 1) oils enrichment led to an increase of the total phenol content in all the three oils 2) Olive oil presented the higher oleuropein content. In the enriched olive oil and sunflower oil the higher concentrations of oleuropein appeared when samples were stored in dark. 3) Enrichment oils also resulted tocopherols protection while the kind of tocopherols present influenced the tocopherol retentions.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σκοπός	σελ 3
Περίληψη.....	σελ 4-5
Abstract.....	σελ 6

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο – ΕΛΑΙΑ.....σελ 10-18

1.1. Ορισμοί και είδη ελαίων.....	σελ 10
1.2. Σύσταση των λιπών και ελαίων.....	σελ 10-11
1.3. Ελαιόλαδο.....	σελ 11-16
1.3.1. Ελαιόδενδρο.....	σελ 11
1.3.2. Ελαιόλαδο – Γενικά.....	σελ 12
1.3.3. Ελαιόλαδο και μεσογειακή διατροφή.....	σελ 12
1.3.4. Σύσταση ελαιολάδου.....	σελ 12-14
1.3.4.1. Μικροσυστατικά του ελαιολάδου.....	σελ 14
1.3.4.1.1. Φαινολικό περιεχόμενο ελαιολάδου.....	σελ 14-15
1.3.5. Κατηγορίες ελαιολάδου.....	σελ 15-16
1.4. Σπορέλαια.....	σελ 16
1.4.1. Ηλιέλαιο.....	σελ 17
1.4.1.1. Σύσταση ηλιελαίου.....	σελ 17
1.4.2. Σογιέλαιο.....	σελ 18
1.4.2.1. Σύσταση σογιελαίου.....	σελ 18

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο – ΑΛΛΟΙΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΛΙΠΩΝ ΚΑΙ ΕΛΑΙΩΝ.....σελ 19-23

2.1. Χημικές αλλοιώσεις των λιπών και ελαίων.....	σελ 19-20
---	-----------

ΟΞΕΙΔΩΣΗ

2.2. Οξείδωση – Γενικά.....	σελ 20
2.2.1. Γενική πορεία αυτοοξείδωσης.....	σελ 21-22
2.3. Φως – Φωτοοξείδωση.....	σελ 22-23

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο – ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ.....	σελ 24-42
3.1. Αντιοξειδωτικά – Γενικά.....	σελ 24
3.2. Συνθετικά Αντιοξειδωτικά.....	σελ 25
3.3. Φυσικά αντιοξειδωτικά με τεχνολογική σημασία	σελ 26
3.4. Πολυφαινόλες	σελ 26-34
3.4.1. Γενικά.....	σελ 26-29
3.4.2. Πολυφαινόλες στα τρόφιμα.....	σελ 30-31
3.4.3. Βιολογικές δράσεις πολυφαινολών.....	σελ 31-32
3.4.3.1. Αντιοξειδωτική δράση πολυφαινολών.....	σελ 32-34
3.5. Βιταμίνη Ε.....	σελ 35-42
3.5.1. Γενικά.....	σελ 35-37
3.5.2. Πηγές βιταμίνης Ε.....	σελ 37-39
3.5.3. Λειτουργίες και μηχανισμοί δράσης	σελ 39-40
3.5.3.1. Ελεύθερες ρίζες και αντιοξειδωτική δράση βιταμίνης Ε.....	σελ 40-41
3.5.3.2. Οξυγόνο απλής κατάστασης και βιταμίνη Ε.....	σελ 41-42
3.5.3.3. Μη αντιοξειδωτικές λειτουργίες βιταμίνης Ε.....	σελ 42
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο – ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΦΥΛΛΑ ΕΛΙΑΣ.....	σελ 43-48
4.1. Γενικά	σελ 43-44
4.2. Ολευρωπαΐνη	σελ 44
4.3. Αντιοξειδωτικές ουσίες που περιέχονται στα φύλλα ελιάς.....	σελ 44-48
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο – ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΕΛΑΙΩΝ ΜΕ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΑΠΟ ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ	σελ 49-54
5.1. Γενικά	σελ 49-50
5.2. Εμπλουτισμός ελαίων με φυσικά αντιοξειδωτικά.....	σελ 50-54
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο – ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	σελ 55-62
6.1. Υλικά – Αντιδραστήρια.....	σελ 55-56
6.2. Γενικά.....	σελ 56
6.3. Παρασκευή εμπλουτισμένων ελαίων.....	σελ 56-57

6.4. Συνθήκες αποθήκευσης και κωδικοποίηση δειγμάτων.....σελ 57-58	
6.5. Παραλαβή πολυφαινόλων.....σελ 59	
6.6. Προσδιορισμός της ολεωρωπαΐνης με τη μέθοδο HPLCσελ 59-60	
6.7. Προσδιορισμός του συνολικού φαινολικού περιεχομένου με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu.....σελ 61	
6.8. Προετοιμασία δείγματος για τον προσδιορισμό της βιταμίνης E σε έλαια.....σελ 62	
6.9. Προσδιορισμός τοκοφερολών με χρωματογραφία HPLC.....σελ 62	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗσελ 63-74

7.1. Ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο ελαίωνσελ 63	
7.2. Περιεχόμενο ελαίων σε ολεωρωπαΐνη.....σελ 63-67	
7.3. Περιεχόμενο ελαίων σε τοκοφερόλες.....σελ 68-72	

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....σελ 73

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....σελ 74-80

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΕΛΑΙΑ

1.1. Ορισμοί και είδη

Εδώδιμα λίπη και έλαια χαρακτηρίζονται οι εστέρες λιπαρών οξέων με γλυκερόλη, φυτικής ή ζωϊκής προέλευσης, τα οποία περιέχουν και μικρές ποσότητες άλλων λιποειδών όπως φωσφατίδια, στερόλες, ελεύθερα λιπαρά οξέα κ.ά. και τα οποία φέρονται στο εμπόριο και χρησιμοποιούνται στην διατροφή του ανθρώπου, σύμφωνα με τις αγορανομικές διατάξεις (Ανδρικόπουλος, 1999).

Ως **έλαια** νοούνται τα προϊόντα των οποίων η σύσταση είναι ελαιώδης στους 20°C (θερμοκρασία δωματίου).

Ως **λίπη** νοούνται τα προϊόντα των οποίων η σύσταση τους στους 20°C είναι αλοιφώδης ή στερεά και ομοιογενής σε όλη την μάζα τους.

Τα λίπη και τα έλαια ανάλογα με την προέλευση τους διακρίνονται σε **φυτικά και ζωϊκά** και ανάλογα με το είδος του φυτού ή του ζώου διακρίνονται διάφορες κατηγορίες προέλευσης. Π.χ . στην ομάδα των φυτικών λιπών ανήκουν: το ελαιόλαδο, το φοινικέλαιο, το ηλιέλαιο, το σογιέλαιο, το κακαόλιπος, κ.α. Στην ομάδα των ζωικών λιπών ανήκουν: το λαρδί (χοίρειο), στέαρ (βόειο, πρόβειο), και ιχθυέλαια, κητέλαια (φωκέλαιο, φαλαινέλαιο κ.α.), ηπατέλαια (μουρουνέλαιο).

Παράγωγα των λιπών και των ελαίων είναι οι μαργαρίνες και τα μαγειρικά λίπη, τα οποία χαρακτηρίζονται και ως **τεχνητά λίπη** (Ανδρικόπουλος, 1999).

1.2. Σύσταση των λιπών και ελαίων

Τα τριγλυκερίδια (triacylglycerols, TG) είναι το κύριο συστατικό των λιπών και ελαίων, σε ποσοστό συνήθως 95-99%. Τα άλλα συστατικά είναι τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, τα οποία συνιστούν τη φυσική οξύτητα του ελαίου, σε ποσοστό 0.5-5% (και σε μερικές περιπτώσεις μέχρι και 8% ή και περισσότερο) καθώς και σε αναλογία μικρότερη του 1% διάφορες φαινολικές ενώσεις και η βιταμίνη E που δρουν ως αντιοξειδωτικά, φωσφατίδια, φυτοστερόλες και ποικίλα ποσά βιταμίνης A και D. Επίσης, υπάρχουν και

μονογλυκερίδια (monoglycerides, MG) και διγλυκερίδια (diglycerides, DG) συνήθως σε ποσοστό ανάλογο της οξύτητας.

Τα τριγλυκερίδια των λιπών και ελαίων είναι μικτοί εστέρες της γλυκερόλης με ανώτερα λιπαρά οξέα. Τα λιπαρά οξέα αποτελούνται από 14 έως 20 άτομα άνθρακα και μπορεί να είναι κορεσμένα ή ακόρεστα.

Τα φυτικά έλαια περιέχουν τριγλυκερίδια κυρίως με λιπαρά οξέα με ευθείες αλυσίδες C12 έως C18 ενώ τα ιχθυέλαια περιέχουν και μεγαλύτερες αλυσίδες C20 έως C22. Τα φυτικά και ζωϊκά λίπη έχουν ως κύρια συστατικά των τριγλυκεριδίων τους τα κορεσμένα παλμιτικό (C16) και στεατικό (C18) οξύ (Ανδρικόπουλος, 1999).

1.3 Ελαιόλαδο

1.3.1 Ελαιόδενδρο

Το **ελαιόδενδρο** ευδοκίμει κυρίως στις περιοχές της Μεσογείου θάλασσας, της Νότιας Ρωσσίας και της Κεντρικής Αμερικής (Ανδρικόπουλος, 1999). Αναφορές για το ελαιόδενδρο γίνονται από πολύ παλιά, από τους βιβλικούς και ρωμαϊκούς χρόνους και από την ελληνική μυθολογία. Αποτελεί από αρχαιοτάτων χρόνων πολύτιμο προϊόν της ελληνικής γης. Σύμφωνα με την ιστορία, τα προϊόντα του ελαιόδενδρου χρησιμοποιούνταν ως αφροδισιακά, μαλακτικά της επιδερμίδας, καθαρτικά, θρεπτικά, ηρεμιστικά, καταπραϋντικά και ως τονωτικά. Παραδοσιακά, θέραπευαν ειδικές καταστάσεις όπως κολικούς, αλωπεκία, παράλυση, ρευματικούς πόνους, ισχιαλγίες και υπέρταση (Waterman, 2007).

Το ελαιόδενδρο, *Olea europaea*, παράγει τον ελαιόκαρπο. Ο ελαιόκαρπος μπορεί να καταναλωθεί ολόκληρος είτε σαν ώριμος μαύρος καρπός είτε σαν άγουρος πράσινος καρπός (Waterman, 2007). Ο ελαιόκαρπος αποδίδει με έκθλιψη ή φυγοκέντρωση 10-30% έλαιο, ανάλογα με την προέλευση του. Το έλαιο αυτό έχει την μεγαλύτερη εμπορική αξία από τα διάφορα άλλα είδη ελαίων (σπορέλαια κλπ) (Ανδρικόπουλος, 1999).

1.3.2 Ελαιόλαδο- Γενικά

Ελαιόλαδο είναι το έλαιο της ελιάς δηλαδή του καρπού του ελαιόδενδρου, της ελιάς της ευρωπαϊκής (*Olea europaea*) (Ανδρικόπουλος, 1999).

Το ελαιόλαδο αποτελεί την κύρια πηγή διαιτητικού λίπους στις χώρες της Μεσογείου και αυτό το γεγονός σύμφωνα με πολλές μελέτες που έγιναν ευθύνεται για τη χαμηλή συχνότητα διάφορων χρόνιων νοσημάτων. Αν και υπάρχουν διαιτητικές παραλλαγές μεταξύ των μεσογειακών χωρών, ένα κοινό χαρακτηριστικό τους είναι η υψηλή κατανάλωση ελαιολάδου, είτε ως προστιθέμενο χωρίς να μαγειρευτεί σε σαλάτες, όσπρια και σε άλλα τρόφιμα είτε ως την κύρια πηγή μαγειρικού λίπους. Σχεδόν το μισό από την ολική ποσότητα λίπους που καταναλώνεται στις μεσογειακές δίαιτες προέρχεται από το μαγείρεμα με ελαιόλαδο (Waterman, 2007).

1.3.3 Ελαιόλαδο και μεσογειακή διατροφή

Στο τελευταίο μέρος του 20^{ου} αιώνα, ο Keys et al διεξήγαγε τη μελέτη των 7 χωρών, η οποία αποκάλυψε ότι η μεσογειακή διατροφή συνδέεται με τη χαμηλή συχνότητα εμφάνισης χρόνιων εκφυλιστικών νόσων, όπως στεφανιαία νόσος, και διαφόρων ειδών καρκίνου, όπως του μαστού, του δέρματος και του κόλον. Εκτός από το ελαιόλαδο που αποτελεί το κύριο στοιχείο και την κύρια πηγή ενέργειας της μεσογειακής διατροφής, η μεσογειακή διατροφή είναι επίσης πλούσια σε ίνες, φρούτα, λαχανικά, όσπρια καθώς και συχνή κατανάλωση ψαριών.

Συγκρίνοντας τη μεσογειακή δίαιτα με δίαιτες άλλων χωρών, η μεσογειακή δίαιτα έχει σχετικά υψηλή αναλογία σε λίπος, ωστόσο, η δίαιτα αυτή σχετίζεται με χαμηλό κίνδυνο για στεφανιαία νόσο και καρκίνο. Έτσι, δεν έχει τόση σημασία η υψηλή πρόσληψη λίπους, αλλά ο τύπος λίπους που καταναλώνεται θεωρείται ότι έχει μεγαλύτερη σημασία (Waterman, 2007).

1.3.4. Σύσταση ελαιολάδου

Τα τριγλυκερίδια του ελαιολάδου αποτελούνται κυρίως από ελαϊκό οξύ, ένα μονοακόρεστο λιπαρό οξύ (C18:1ω-9), που κυμαίνεται μεταξύ του 56 με 84% των συνολικών λιπαρών οξέων και από λινελαϊκό οξύ (C18:2ω-6), ένα πολυακόρεστο λιπαρό

οξύ (απαραίτητο λιπαρό οξύ) σε συγκεντρώσεις μεταξύ 3-21% (συνήθως 7-10%) (Visioli, 2002). Το ελαιόλαδο θεωρείται μοναδικό λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του σε ελαϊκό οξύ σε αντίθεση με την πλειοψηφία των σπορελαίων, τα οποία αποτελούνται κυρίως από πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, συμπεριλαμβάνοντας και το απαραίτητο ω-6 λιπαρό οξύ, το λινελαϊκό οξύ. Συγκρινόμενο με τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, το ελαϊκό οξύ έχει μόνο ένα διπλό δεσμό, που σημαίνει ότι είναι λιγότερο ευαίσθητο στην οξείδωση και συνεισφέρει στην αντιοξειδωτική δράση, στην υψηλή σταθερότητα και στον μεγάλο χρόνο ζωής του ελαιολάδου (Waterman, 2007).

Τα δεδομένα που υπάρχουν και αφορούν τα οφέλη στην υγεία από το ελαϊκό οξύ είναι ασύμβατα. Αναφέρεται ότι το ελαϊκό οξύ παίζει ρόλο στην παρεμπόδιση του καρκίνου. Κατά πόσον αυτό οφείλεται σε έμμεση επίδραση του λιπαρού οξέος στην σταθερότητα του λαδιού (εμποδίζοντας το οξειδωτικό stress) ή σε άμεση αντικαρκινική δράση, παραμένει αμφισβητήσιμο (Waterman, 2007).

Η σύσταση του ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα, η οποία διαφέρει ανάλογα με τη γεωγραφική προέλευση του ελαίου, δίνεται στον πιο κάτω πίνακα (Alarcon de la Lastra et al, 2001).

Πίνακας 1.1. Σύσταση ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα

Κοινή ονομασία	Συμβολισμός	% Περιεκτικότητα
Μυριστικό	14:0	0,0-0,05
Παλμιτικό	16:0	7,5-20,0
Παλμιτελαϊκό	16:1n7	0,3-3,5
Μαργασικό	17:0	0,0-0,3
Δεκαεπτανοϊκό	17:1	0,0-0,3
Στεατικό	18:0	0,5-5,0
Ελαϊκό	18:1n9	55,0-83,0
Λινελαϊκό	18:2n9,12	3,5-21,0
Α-Λινολενικό	18:3n9,12,15	0,0-0,9
Αραχιδονικό	20:0	0,0-0,6
Εικοσενοϊκό	20:1n9	0,0-0,4

Κοινή ονομασία	Συμβολισμός	% Περιεκτικότητα
Βεχενικό	22:0	0,0-0,2
Λιγνοκερικό	24:0	0,0-0,2

1.3.4.1. Μικροσυστατικά του ελαιολάδου

Δεν είναι μόνο το ελαϊκό οξύ που προσδίδει στο ελαιόλαδο την υψηλή του διατροφική και βιολογική αξία, αλλά και μια σειρά άλλων μικροσυστατικών. Ανάμεσα στα μικροσυστατικά του ελαιολάδου είναι βιταμίνες, όπως α- και γ- τοκοφερόλη και β-καροτένιο, οι φυτοστερόλες, διάφορες χρωστικές ουσίες, τα τερπενικά οξέα, το σκουαλένιο και μια σειρά φαινολικών ενώσεων, γνωστές ως πολυφαινόλες (Visioli, 2002).

1.3.4.1.1. Φαινολικό περιεχόμενο ελαιολάδου

Το φαινολικό περιεχόμενο στο ελαιόλαδο παρέχει κάποια οφέλη στην υγεία. Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο στο ελαιόλαδο αναφέρεται ότι είναι μεταξύ των τιμών 196-500mg/kg. Αν και τα αναφερόμενα επίπεδα των φαινολικών ενώσεων στο ελαιόλαδο ποικίλουν ευρέως, ένα σύμφωνο συμπέρασμα είναι ότι το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο έχει μεγαλύτερο φαινολικό περιεχόμενο σε σχέση με τα εξευγενισμένα παρθένα ελαιόλαδα. Η συγκέντρωση των φαινολών εξαρτάται από ένα αριθμό παραγόντων, συμπεριλαμβανομένου των περιβαλλοντικών συνθηκών ανάπτυξης, τη μέθοδο παραγωγής του ελαιολάδου και τις συνθήκες αποθήκευσης.

Οι φαινόλες του ελαιολάδου χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: απλές φαινόλες, σεκοϊριδοειδή και λιγνάνες, και όλες από αυτές αναστέλλουν και εμποδίζουν την αυτο-οξειδωση. Οι κύριες φαινόλες του ελαιολάδου είναι η υδροξυτυροσώλη και η τυροσώλη και ανήκουν στην κατηγορία των απλών φαινολικών ενώσεων. Οι απλές φαινόλες τυροσώλη και υδροξυτυροσώλη σχηματίζονται από την υδρόλυση των σεκοϊριδοειδών (secoiridoid), αγλυκόνες της ολεωρωπαΐνης και ligstroside. Η υδρόλυση της ολεωρωπαΐνης, η οποία επέρχεται κατά την διάρκεια της αποθήκευσης του ελαιολάδου, οδηγεί στην παραγωγή υδροξυτυροσώλης, της τυροσώλης και αιθανόλης. Εκτός της

παρουσίας της στο ελαιόλαδο, η υδροξυτυροσόλη είναι ενδογενής στον εγκέφαλο σαν καταβολίτης από την αποσύνθεση νευροδιαβιβαστών.

Ήταν γνωστό για πολλά χρόνια ότι ενώσεις με ομάδα κατεχόλης στο μόριο τους παρουσιάζουν αντιοξειδωτική δράση. Η ομάδα κατεχόλης είναι ικανή να σταθεροποιεί τις ελεύθερες ρίζες μέσω του σχηματισμού ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου. Από τις τρεις κύριες φαινόλες στο ελαιόλαδο, η υδροξυροτυροσόλη και η ολεωρωπαΐνη ανήκουν στην ομάδα των κατεχολών και η τυροσόλη είναι μια μονοφαινόλη. Έχει προταθεί ότι από όλες τις φαινόλες που βρίσκονται στο ελαιόλαδο, μόνο οι κατεχόλες είναι σημαντικές.

1.3.5. Κατηγορίες Ελαιολάδου

1) Παρθένο ελαιόλαδο είναι το λαμβανόμενο αποκλειστικά με μηχανή και οποσδήποτε φυσική επεξεργασία του ελαιόκαρπου. Στο εμπόριο διατίθεται ως «παρθένο ελαιόλαδο» στις παραπάνω ποιότητες με τις αντίστοιχες επιτρεπόμενες οξύτητες (εκφρασμένες ως % ελαϊκό οξύ W/W):

- (1) 1^η ποιότητα = οξύτητα μέχρι 1%
- (2) 2^η ποιότητα = οξύτητα μέχρι 2%
- (3) 3^η ποιότητα = οξύτητα μέχρι 3%
- (4) 4^η ποιότητα = οξύτητα μέχρι 4%
- (5) 5^η ποιότητα = οξύτητα μέχρι 5%

Κατά τις διατάξεις της ΕΟΚ διακρίνονται και οι ακόλουθες ποιότητες:

- (1) EXTRA (εξαιρετική) = οξύτητα μέχρι 1%
- (2) FINE (εκλεκτή) = οξύτητα μέχρι 1,5% και
- (3) COURANTE (συνήθης) = οξύτητα μέχρι 3,3%

2) Εξευγενισμένο ελαιόλαδο ή ραφινέ (REFINED), είναι το κατεργασμένο με χημικές και φυσικές μεθόδους, μη κατάλληλο για βρώση παρθένο ελαιόλαδο, το οποίο μετά από τις κατεργασίες αυτές, του εξευγενισμού έχει γίνει βρώσιμο. Η οξύτητα του δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,3%.

3) Γνήσιο Ελαιόλαδο (COUPE) είναι μίγμα παρθένου και εξευγενισμένου ελαιολάδου στο οποίο η αναλογία του παρθένου πρέπει να είναι τουλάχιστον 33,33%. Στο εμπόριο

διατίθεται ως «γνήσιο ελαιόλαδο» ή απλώς ως «ελαιόλαδο» στις ποιότητες 1^η, 2^η, 3^η με επιτρεπόμενες οξύτητες μέχρι 1%, 2% και 3% αντίστοιχα.

4) Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο είναι το έλαιο που λαμβάνεται με εκχύλιση των ελαιοπυρήνων που έχουν απομείνει μετά την έκθλιψη του ελαιοκαρπού και το οποίο έχει καταστεί βρώσιμο με εξευγενισμό ανάλογο του ελαιολάδου. Στο εμπόριο διατίθεται ως «εξευγενισμένο πυρηνέλαιο» με επιτρεπόμενη οξύτητα μέχρι 0,5%.

5) Μειονεκτικό ελαιόλαδο (LAMPANTE) ονομάζεται το παρθένο ελαιόλαδο το οποίο έχει ελαττωματικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και είχε οξύτητα 3,3%.

6) Βιομηχανοποιήσιμο ελαιόλαδο χαρακτηρίζεται το ελαιόλαδο το οποίο είτε έχει δυσάρεστα οργανοληπτικά είτε έχει αυξημένη οξύτητα. Μπορεί να γίνει βρώσιμο με τις κατάλληλες επεξεργασίες του εξευγενισμού (ραφινάρισματος).

7) Βιομηχανικό ελαιόλαδο χαρακτηρίζεται το ελαιόλαδο που έχει υποστεί βαθειά αλλοίωση της φύσης του και δεν μπορεί να γίνει βρώσιμο, ή πρώτη ύλη για άλλες βρώσιμες ύλες, με οποιαδήποτε επεξεργασία (Ανδρικόπουλος, 1999).

1.4. Σπορέλαια

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

Τα σπορέλαια διατίθενται στο εμπόριο με υποχρεωτική την ονομασία προέλευσης τους και τον εξευγενισμό τους π.χ. «εξευγενισμένο αραβοσιτέλαιο», «εξευγενισμένο βαμβακέλαιο» κλπ.

Τα σπορέλαια που διατίθενται ως edώδιμα έλαια είναι συνήθως τα ακόλουθα: βαμβακέλαιο, αραβοσιτέλαιο, σογιέλαιο, σησαμέλαιο, ηλιανθέλαιο ή ηλιέλαιο, καπνέλαιο, λινέλαιο, αραχιδέλαιο και μηκωνέλαιο.

1.4.1. Ηλιέλαιο

Το ηλιέλαιο είναι το τέταρτο μεγαλύτερο σε κατανάλωση edώδιμο έλαιο στον κόσμο (Veldstra and Klere, 1989). Το **ηλιανθέλαιο ή ηλιέλαιο** είναι το έλαιο που λαμβάνεται (30-40%), με ψυχρή πίεση, από τα σπέρματα του ηλιάνθου, *Helianthum annuum* (Ανδρικόπουλος, 1999). Είναι υγρό σε θερμοκρασία δωματίου, και το ραφινάρισμένο ηλιέλαιο είναι διαυγές, ελαφρώς κίτρινο με μια λεπτή διακριτική οσμή ελαίου.

1.4.1.1. Σύσταση ηλιελαίου

Το ηλιέλαιο είναι πλούσιο σε λινελαϊκό οξύ. Το περιεχόμενο λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων του ηλιελαίου ποικίλει και εξαρτάται από περιβαλλοντικούς και άλλους παράγοντες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Sunflower-oil>). Περιέχει μονοακόρεστα και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, με χαμηλή περιεκτικότητα σε κορεσμένα λιπαρά οξέα (National Sunflower Association, (<http://www.sunflowernsa.com/oil/>). Πιο συγκεκριμένα, το ηλιέλαιο περιέχει υψηλά επίπεδα πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (69%), με αναλογία πολυακόρεστων προς κορεσμένα λιπαρά οξέα ίση με 6,4. Περιέχει 69% C18:2ω-6 και λιγότερο από 0,1% C18:3ω-3 (Meydani, 1991). Επιπλέον είναι πλουσιότερο σε βιταμίνη Ε από οποιοδήποτε έλαιο φυτικής προέλευσης. Η σύσταση του ηλιελαίου σε λιπαρά οξέα φαίνεται στον πιο κάτω πίνακα.

Πίνακας 1.2. Σύσταση ηλιελαίου σε λιπαρά οξέα (Rossell, 1983)

Λιπαρά οξέα	Βάρος %	Λιπαρά οξέα	Βάρος %
Κορεσμένα		Ακόρεστα	
Παλμιτικό	5,7-6,9	Ελαϊκό	14,0-34,4
Στεατικό	3,0-6,3	Λινελαϊκό	55,5-73,2
Αραχιδικό	0,2-0,3	Λινολενικό	<0,1
Λιγνοκηρικό	0,2-0,3	Γαδελαϊκό	0,1-0,2
Βεχενικό	0,6-0,9	Εκτελαϊκό	0,0-0,15

1.4.2. Σογιέλαιο

Οι σπόροι από τη σόγια θεωρούνται η μεγαλύτερη πηγή εδώδιμου ελαίου στον κόσμο (Medina-Juares et al, 1998). Το **σογιέλαιο** είναι το έλαιο που λαμβάνεται (17-18%) με έκθλιψη ή εκχύλιση από τα σπέρματα της σόγιας, *Soya Hzhós*. Οι πλακούντες της έκθλιψης περιέχουν 40% πρωτεΐνες και 40% σάκχαρα και ως άλευρο διατίθενται στην κατανάλωση (Ανδρικόπουλος, 1999).

1.4.2.1. Σύσταση σογιελαίου

Τα τριγλυκερίδια του σογιελαίου περιέχει μέχρι 54% λινελαϊκό οξύ, 22,3% ελαϊκό οξύ και μέχρι 8,3% λινολενικό οξύ (Goburdhun et al, 2001). Το υψηλό περιεχόμενο του σογιελαίου σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα συμβαδίζει με τις απαιτήσεις του ανθρώπινου οργανισμού σε απαραίτητα λιπαρά οξέα, όταν αυτό καταναλώνεται ακατέργαστο (Medina-Juares et al, 1998), είναι όμως ακατάλληλο για συνεχές τηγάνισμα (Gertz et al, 2000). Το λινολενικό οξύ αναγνωρίζεται από τους διάφορους ερευνητές ως ο κύριος παράγοντας που συμβάλλει στην υποβάθμιση του σογιελαίου κατά τη χρήση του σε υψηλές θερμοκρασίες. Το υψηλό περιεχόμενο σε λινολενικό οξύ ευθύνεται επίσης, για την οσμή ψαριού που απελευθερώνεται κατά το τηγάνισμα σε θερμοκρασίες πάνω από 150°C. Η ανεπιθύμητη αυτή οσμή απορροφάται από το τρόφιμο που τηγανίζεται, καταλήγοντας έτσι σε μείωση της περιόδου κατανάλωσης του τροφίμου (Warner and Mounts, 1993).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΑΛΛΟΙΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΛΙΠΩΝ ΚΑΙ ΕΛΑΙΩΝ

2.1. Χημικές αλλοιώσεις λιπών και ελαίων:

Οι πλέον συνήθεις **χημικές αλλοιώσεις** των λιπών και ελαίων οφείλονται στους πιο κάτω παράγοντες:

- (1) επίδραση του φωτός
- (2) επίδραση της μακροχρόνιας παραμονής (π.χ. κατά την αποθήκευση)
- (3) επίδραση της θερμότητας (π.χ. κατά το τηγάνισμα ή το μαγείρεμα)
- (4) επίδραση του εξευγενισμού
- (5) επίδραση άλλων παραγόντων (Ανδρικόπουλος, 1999).

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

- Η **μεγάλη οξύτητα** από φυσική προέλευση ή λόγω υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων
- Η **τάγγιση**, που οφείλεται κυρίως σε εμφάνιση πλευρικών κετονικών ομάδων λόγω οξείδωσης των αλυσίδων άνθρακα των λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων.

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

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

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

Η αλλοίωση αυτή προκαλείται ή επαυξάνεται κυρίως κατά τα στάδια του αποχρωματισμού και της απόσμισης κατά τον εξευγενισμό, αλλά μπορεί να προκληθεί και φυσιολογικά στα έλαια λόγω της επίδρασης του φωτός.

- Η παραγωγή πολυμερών και πολικών παραπροϊόντων κυρίως κατά την θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως κατά το τηγάνισμα. Τα παραπροϊόντα αυτά ονομάζονται ολικά πολικά συστατικά (Ανδρικόπουλος, 1999).

Απ' όσα αναφέρθηκαν πιο πάνω συμπεραίνεται ότι ένα έλαιο βρίσκεται σε τόσο καλύτερη φυσική κατάσταση όσο περισσότερο αναλλοίωτη είναι η μοριακή δομή των φυσικών συστατικών του, δηλαδή όσο ακέραιη και άθικτη είναι κυρίως η δομή των τριγλυκεριδίων του. Κάθε παράγοντας που επιδρά στην αλλοίωση της δομής των τριγλυκεριδίων συμβάλει και στην υποβάθμιση του ελαίου. Έτσι, ένα ιδανικό έλαιο θα πρέπει να περιέχει μόνο αναλλοίωτα τριγλυκερίδια, φυτοστερόλες, φωσφατίδια και βιταμίνες, ελάχιστη οξύτητα και μηδενικό ποσοστό ολικών πολικών συστατικών (Ανδρικόπουλος, 1999).

ΟΞΕΙΔΩΣΗ

2.2. Οξείδωση-Γενικά

Στα τρόφιμα εμφανίζεται πολύ συχνά τάγγιση η οποία είναι αποτέλεσμα οξειδωτικών αντιδράσεων. Η οξειδωτική τάγγιση, όταν δεν καταλύεται από ένζυμα ονομάζεται αυτοοξείδωση και εξαρτάται από την παρουσία οξυγόνου και ακόρεστων δεσμών στα λίπη. Η αυτοοξείδωση είναι ο πιο συνηθισμένος τύπος οξειδωτικής αλλοίωσης των λιπιδίων στην βιομηχανία τροφίμων. Ως αποτέλεσμα της αυτοοξείδωσης είναι η εμφάνιση ταγγής γεύσης και αλλαγών στο χρώμα και στη θρεπτική αξία των τροφίμων. Μεταβάλλεται, επίσης, και η υφή των τροφίμων ως αποτέλεσμα των αντιδράσεων μεταξύ των προϊόντων αυτοοξείδωσης και των πρωτεϊνών.

Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα με περισσότερο από ένα διπλούς δεσμούς, είναι τα περισσότερο ευπαθή συστατικά των λιπιδίων. Το όλο σύστημα της αυτοοξείδωσης είναι πολύπλοκο με μεγάλο αριθμό ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων (Βαφοπούλου-Μαστρογιαννάκη, 2003).

2.2.1 Γενική πορεία αυτοοξειδωσης:

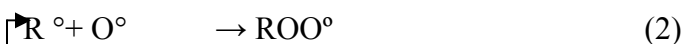
Στάδιο 1: έναρξης

Κατά το πρώτο στάδιο της αυτοοξειδωσης κάποια μόρια των λιπιδίων RH, διασπώνται σε ασταθείς ελεύθερες ρίζες R^ο και H^ο.

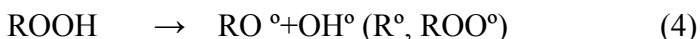


Δραστηριοποίηση

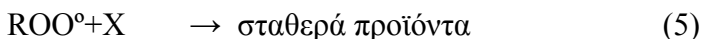
Στάδιο 2: παρασκευής ή επαγωγής



Στάδιο 3: αποσύνθεσης



Στάδιο 4: τερματισμού



Σχήμα 2.1.: Μηχανισμός αυτοοξειδωσης των λιπιδίων

Η απαιτούμενη ενέργεια για το σκοπό αυτό, εξασφαλίζεται από την υψηλή θερμοκρασία αποθήκευσης ή από διάφορους μεταλλικούς καταλύτες. Φυσιολογικά, οι ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται πολύ γρήγορα εξαφανίζονται με συνένωση σε RH^ο, RR^ο, H₂O κτλ., αλλά παρουσία μορίων O₂ αντιδρούν σχηματίζοντας ρίζες υπεροξειδίων ROO^ο (2). Οι ρίζες αυτές αντιδρούν με με καινούρια μόρια λιπιδίων RH^ο, δημιουργώντας υδροϋπεροξείδια ROOH και μια ελεύθερη ρίζα R^ο, δια μέσου της οποίας η αλυσίδα των αντιδράσεων συνεχίζεται (3). Έτσι, σχηματίζονται συνεχώς καινούριες ρίζες, χωρίς πλέον τη βοήθεια του αρχικού επιταχυντή (καταλύτες) και συνεχώς περισσότερα μόρια λιπιδίων μετατρέπονται σε υδροϋπεροξείδια. Κατά το στάδιο της αποσύνθεσης, τα ασταθή υδροϋπεροξείδια διασπώνται σε διάφορες ρίζες (4). Η αντίδραση σταματά όταν οι ελεύθερες ρίζες αντιδράσουν με άλλες ελεύθερες ρίζες ή με ελεύθερες ρίζες

αδρανοποιητών (X), παράγοντας σταθερές ενώσεις, οι οποίες συσσωρεύονται (5). Τα τελικά αυτά προϊόντα αποτελούνται από μικρής αλυσίδας καρβονυλικές ενώσεις υπεύθυνες για την εμφάνιση ταγγής γεύσης, καθώς και για τη δημιουργία δευτερευόντων αντιδράσεων, που οδηγούν σε μια γενική εκτροπή της γεύσης.

Τα υπεροξειδία είναι μη πτητικά, άοσμα και άγευστα. Ο σχηματισμός και υπολογισμός τους, μετριέται με την «τιμή υπεροξειδίων» (peroxide value) και είναι ένδειξη έναρξης αυτοοξειδωσης, στο στάδιο όμως αυτό δεν εμφανίζεται ταγγή γεύση. Κατά την πορεία της αυτοοξειδωσης, τα υδροϋπεροξειδία, τα οποία είναι γενικά ασταθείς ενώσεις, αρχίζουν και αποσυντίθενται. Πρέπει να τονισθεί ότι η διάσπαση των υδροϋπεροξειδίων αρχίζει αμέσως μετά τον σχηματισμό τους. Στο πρώτο όμως στάδιο της αυτοοξειδωσης ο ρυθμός σχηματισμού των υδροϋπεροξειδίων υπερβαίνει το ρυθμό διάσπασης σε αντίθεση με το τελικό στάδιο που ο ρυθμός διάσπασης είναι ταχύτερος του σχηματισμού (Βαφοπούλου-Μαστρογιαννάκη, 2003).

2.3. Φως- φωτοοξειδωση

Το ορατό και το υπεριώδες φως επιταχύνουν την οξείδωση των λιπιδίων δια μέσου του μηχανισμού της φωτοοξειδωσης.

Η φωτοοξειδωση αποτελεί μια από τις σοβαρότερες αλλοιώσεις των φυτικών ελαίων και είναι συνδεδεμένη άμεσα με τη δράση ορισμένων χρωστικών ουσιών που περιέχουν, όπως είναι η χλωροφύλλη και η φαιοφυτίνη. Στην περίπτωση των ζωϊκών λιπών τέτοιες χρωστικές είναι η αιμοσφαιρίνη και η φωτοπορφυρίνη. Οι ουσίες αυτές όταν έρθουν σε επαφή με το φως (ορατό ή υπεριώδες), ενεργοποιούνται με απορρόφηση ενέργειας. Στη συνέχεια την ενέργεια αυτήν την μεταδίδουν στο οξυγόνο που υπάρχει είτε διαλυμένο στο έλαιο είτε στον ελεύθερο χώρο των δοχείων συσκευασίας (οξυγόνο τριπλής κατάστασης). Το ενεργοποιημένο οξυγόνο (ενεργοποιημένο οξυγόνο απλής κατάστασης) που σχηματίζεται εξαιτίας της προσροφούμενης ενέργειας, έχει την ικανότητα να αντιδρά με αμέσως με το λιπίδιο, χωρίς προηγούμενη απόσπαση του υδρογόνου (όπως συμβαίνει στην περίπτωση της αυτοοξειδωσης), με αποτέλεσμα την δημιουργία υπεροξειδίων. Η ενεργοποιημένη χρωστική μετά την απόδοση της ενέργειας, επανέρχεται στην αρχική της κατάσταση.

Είναι αξιοσημείωτο ότι, τόσο η χλωροφύλλη όσο και η φαιοφυτίνη, παρουσιάζουν στην περίπτωση της φωτοοξειδωσης καταλυτική δράση και στις δύο τους μορφές (α και β). Αντίθετα, στο σκοτάδι δρούν μάλλον ως αντιοξειδωτικά της αυτοοξειδωσης (Βαφοπούλου-Μαστρογιαννάκη, 2003).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ

3.1. Αντιοξειδωτικά-Γενικά

Αντιοξειδωτικά είναι ουσίες που προστίθενται είτε στα λίπη είτε στα τρόφιμα που περιέχουν λιπαρή ύλη για να επιβραδύνουν την οξείδωση και για να καταστήσουν έτσι τα τρόφιμα εύληπτα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (Δ. Μπόσκου, 2004).

Τα περισσότερα δραστικά αντιοξειδωτικά είναι οι φυσικές ή συνθετικές φαινολικές ενώσεις (παράγωγα κατεχόλης, ταννίνες, γκοσσυπόλη, γαλλικό οξύ) (Βαφοπούλου-Μαστρογιαννάκη, 2003).

Ένα αντιοξειδωτικό πρέπει να συνδυάζει τις πιο κάτω ιδιότητες:

1. να είναι αποτελεσματικό σε πολύ μικρή περιεκτικότητα (Δ. Μπόσκου, 2004).
2. να μην έχει καμιά βλαβερή επίδραση στην υγεία του ανθρώπου(να μην είναι τοξικό)(Δ. Μπόσκου, 2004; Βαφοπούλου-Μαστρογιαννάκη, 2003).
3. να είναι έστω και ελάχιστα λιποδιαλυτό (Δ. Μπόσκου, 2004).
4. να μην προσδίνει στο τρόφιμο δυσάρεστη γεύση και οσμή (Δ. Μπόσκου, 2004).
5. να μη μεταβάλλει το φυσικό χρώμα των τροφίμων (Βαφοπούλου-Μαστρογιαννάκη, 2003).
6. να είναι όσο γίνεται σταθερό στα διάφορα στάδια επεξεργασίας του τροφίμου (Δ. Μπόσκου, 2004).
7. να είναι εύκολη η παρασκευή ή η προμήθεια του (Βαφοπούλου-Μαστρογιαννάκη, 2003).
8. να έχει μικρό κόστος (Βαφοπούλου-Μαστρογιαννάκη, 2003).

3.2. Συνθετικά αντιοξειδωτικά

Τα πιο γνωστά συνθετικά αντιοξειδωτικά:

1. Η βουτυλιωμένη υδροξυανισόλη (BHA), μίγμα των δύο ισομερών της 2- τριτ.-βουτυλο- 4- μεθοξυφαινόλης και 3- τριτ.-βουτυλο-4-μεθοξυφαινόλης.
2. Το βουτυλιωμένο υδροξυτολουόλιο (BHT) δηλαδή η 2,6-δι-τρι-βουτυλοπαρακρεσόλη.
3. Εστέρες του γαλλικού οξέος όπως ο προπανικός (PG), ο οκτανικός και δωδεκανικός.
4. Η δι-tert-βουτυλο-υδροκινόνη (TBHQ) (Δ. Μπόσκου, 2004).

Γενικά, τα BHA, BHT και PG αναγνωρίζονται από πολλές χώρες ως ασφαλή πρόσθετα των τροφίμων (Βαφοπούλου-Μαστρογιαννάκη, 2003). Το BHA και BHT είναι αρκετά πτητικά και αποσυντίθενται εύκολα σε υψηλές θερμοκρασίες (Branen, 1975). Πρόσφατες αναφορές αποκαλύπτουν ότι το BHA, BHT και TBHQ εμπλέκονται σε πολλούς κινδύνους για την υγεία, όπως καρκίνο και καρκινογένεση (S. Iqbal, 2007). Επίσης, υπάρχουν μερικά σοβαρά προβλήματα αναφορικά με την ασφάλεια και την τοξικότητα των BHA, BHT και TBHQ που σχετίζονται με τον μεταβολισμό τους, την πιθανή απορρόφηση τους και την συσσώρευση τους σε διάφορα όργανα του σώματος και διάφορους ιστούς (Linderschmidt et al, 1986; Tappel, 1995). Το πιο ισχυρό αντιοξειδωτικό το TBHQ δεν επιτρέπεται για εφαρμογή και χρήση σε Ιαπωνία, Καναδά και Ευρώπη (S. Iqbal, 2007). Υπάρχει αυξημένη τάση από τους επιστήμονες τροφίμων για αντικατάσταση των συνθετικών αυτών αντιοξειδωτικών με φυσικά, που γενικώς θεωρούνται ασφαλέστερα (S. Iqbal, 2007).

Διάφορα αντιοξειδωτικά, χρησιμοποιούμενα σε συνδυασμούς μεταξύ τους, παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση από ότι το καθένα ξεχωριστά στις ίδιες ποσότητες. Η δράση αυτή, συνεργεία, χρησιμοποιείται για την συντήρηση ζωικών και άλλων τροφίμων. Το BHA είναι συνεργιστικό με το BHT, το γαλλικό προπυλεστέρα (PG) και πολλά άλλα αντιοξειδωτικά (Βαφοπούλου-Μαστρογιαννάκη, 2003).

3.3. Φυσικά αντιοξειδωτικά με τεχνολογική σημασία

Τα πιο σημαντικά τεχνολογικά φυσικά αντιοξειδωτικά σήμερα είναι το ασκορβικό και κιτρικό οξύ, τα διάφορα άλατα τους, οι τοκοφερόλες και εκχυλίσματα μπαχαρικών (A. Rizner Hras, 2000). Φυσικά αντιοξειδωτικά από φυτά και καρυεύματα έχουν σε μεγάλο βαθμό μελετηθεί για την αντιοξειδωτική τους ικανότητα.

Το κιτρικό οξύ βρίσκεται σε σχεδόν όλα τα φυτά και σε ζωϊκά είδη. Μπορεί να σχηματίσει σύμπλοκο με μεταλλικά ιόντα με το σχηματισμό δεσμού μεταξύ του μετάλλου και των καρβοξυλικών ή υδροξυλικών ομάδων του μορίου του κιτρικού οξέος. Το κιτρικό οξύ είναι αρκετά αποτελεσματικό στην επιβράδυνση της οξειδωτικής υποβάθμισης των λιπών στα φαγητά και είναι κοινώς προστιθέμενο στα φυτικά έλαια, μετά την αφαίρεση της οσμής τους (A. Rizner Hras, 2000).

3.4. Πολυφαινόλες

3.4.1. Γενικά

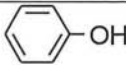
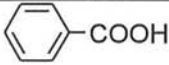
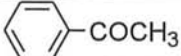
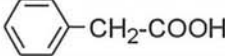
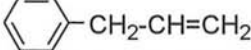
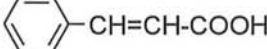
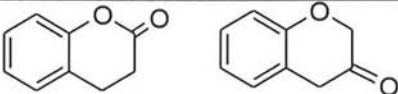
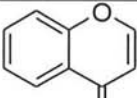
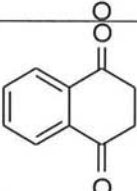
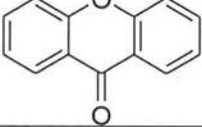
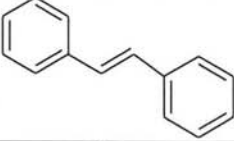
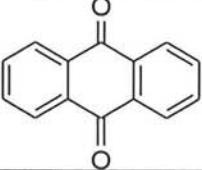
Οι πολυφαινόλες είναι μια μεγάλη κατηγορία ενώσεων του φυτικού βασιλείου με ένα ή περισσότερα υδροξύλια συνδεδεμένα απ' ευθείας σε έναν ή περισσότερους αρωματικούς ή και ετεροκυκλικούς δακτύλιους. Οι ενώσεις αυτές ποικίλουν πολύ από άποψη δομής και σήμερα είναι γνωστές περισσότερες από 800 πολυφαινόλες που παράγονται ως προϊόντα του δευτερογενούς μεταβολισμού των φυτών.

Η δομή των πολυφαινολών μπορεί να είναι απλή (όπως τα φαινολικά οξέα) έως και εξαιρετικά πολύπλοκη και πολυμερή (όπως οι ταννίνες). Στη φύση συχνά απαντώνται συζευγμένες μέσω των υδροξυλίων τους με υδατάνθρακες. Τα σάκχαρα αυτά μπορεί να είναι μονοσακχαρίτες, δισακχαρίτες ή ακόμα και ολιγοσακχαρίτες. Το πιο κοινό σάκχαρο που απαντάται είναι η γλυκόζη και άλλα σάκχαρα είναι η γαλακτόζη, η ραμνόζη, τα γλυκουρονικά, τα γαλακτουρονικά οξέα, η ξυλόζη, η αραβινόζη κ.α.

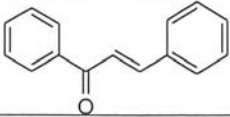
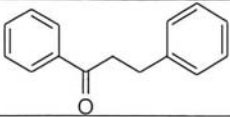
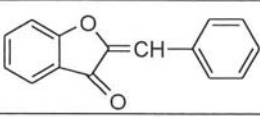
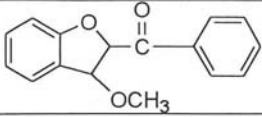
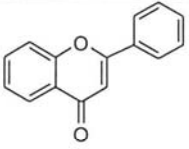
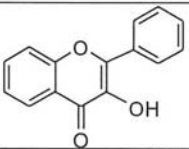
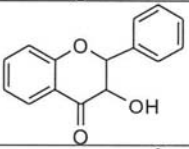
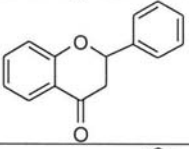
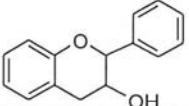
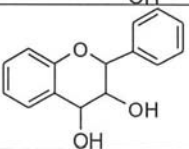
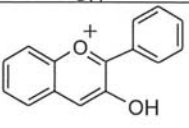
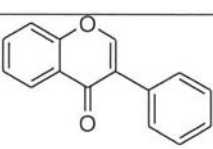
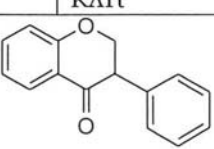
Με βάση την χημική δομή τους ο Harborne κατατάσσει τις πολυφαινόλες σε 15 κατηγορίες: απλές φαινόλες, βενζοκινόνες, φαινολικά οξέα, ακετοφαινόλες, φαινυλοξικά οξέα, φαινυλοπροπανοειδή, (υδροξυ)κιναμμομικά οξέα, κουμαρίνες/ισοκουμαρίνες, χρωμόνες, ναφθοκινόνες, ξανθόνες, στιλβένια, ανθρακινόνες, φλαβονοειδή και

λιγνάνες/νεολιγνάνες/λιγνίνες. Τα φλαβονοειδή θεωρούνται η πιο σημαντική κατηγορία των πολυφαινολών, και διακρίνονται σε 13 υποκατηγορίες. Υπολογίζεται ότι διαθέτουν συνολικά πάνω από 5000 μέλη. Οι υποκατηγορίες των φλαβονοειδών είναι: χαλκόνες, διϋδροχαλκόνες, χρυσόνες, φλαβόνες, φλαβονόλες, διϋδροφλαβονόλες, φλαβανόνες, φλαβανόλες, φλαβανοδιόλες, ανθοκυανιδίνες, ισοφλαβονοειδή, διφλαβονοειδή και προανθοκυανιδίνες ή συμπυκνωμένες ταννίνες (Α. Χίου, 2005).

Πίνακας 1. Κύριες τάξεις πολυφαινολικών ενώσεων (κατάταξη βάσει Harborne)

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

Πίνακας 2. Κατάταξη φλαβονοειδών τροφίμων (κατάταξη βάσει Harborne)

Χαλκόνες		
Διϋδροχαλκόνες		
Χρυσόνες	 	
Φλαβόνες		Απιγενίνη, λουτεολίνη, διοσμιτίνη Ο-γλυκοζίτες και C- γλυκοζίτες
Φλαβονόλες		Κερκετίνη, μυρισετίνη. Συνήθως ως Ο-γλυκοζίτες
Διϋδροφλαβονόλες		
Φλαβανόνες		Ναριγγενίνη, εσπεριδίνη
Φλαβανόλες		
Φλαβανοδιόλες		
Ανθοκυανιδίνες		Σημαντικά υδατοδιαλυτά πιγμέντα λουλουδιών πελαργονιδίνη, δελφινιδίνη κλπ
Ισοφλαβονοειδή	 	γενιστεΐνη κλπ
Διφλαβονοειδή, Προανθοκυανιδίνες ή συμπυκνωμένες ταννίνες		

3.4.2. Πολυφαινόλες στα τρόφιμα

Οι ενώσεις αυτές βρίσκονται κυρίως στα φυτικά τρόφιμα όπως δημητριακά, λαχανικά, φρούτα, όσπρια, ξηροί καρποί αλλά και σε ποτά όπως κρασί, κακάο, τσάι και χυμός μήλου. Σχετικά μεγάλα ποσά πολυφαινολών περιέχονται και στα διάφορα ροφήματα που παρασκευάζονται ως αφεψήματα φυτών, βοτάνων και καρπών. Τα πιο γνωστά από αυτά είναι ο καφές και το «ευρωπαϊκό τσάι» (τσάι Κεϋλάνης). Επίσης, πλούσιες πηγές πολυφαινολών είναι και κάποια ελληνικά τσάγια που παρασκευάζονται από φασκόμηλο, το τσάι του βουνού, το χαμομήλι, το δίκταμο κ.ά.

Στα τρόφιμα, τα επίπεδα των πολυφαινολών παρουσιάζουν κάποιες σημαντικές διακυμάνσεις ακόμη και σε καλλιέργειες του ίδιου είδους. Πολλοί παράγοντες επηρεάζουν την παρουσία των πολυφαινολών στα τρόφιμα, όπως γενετικοί παράγοντες και οι περιβαλλοντικές συνθήκες. Επίσης, και κάποιοι άλλοι παράγοντες όπως ο βαθμός ωρίμανσης, η ποικιλία, η επεξεργασία και η αποθήκευση.

Οι πολυφαινόλες ευθύνονται εν μέρει και για τις διατροφικές ιδιότητες των φυτικών τροφίμων. Από την περιεκτικότητα των ποτών και των τροφίμων σε πολυφαινόλες, εξαρτάται η πικρή και στιφή τους γεύση.

Κατά την διάρκεια της επεξεργασίας ή της αποθήκευσης, παρατηρείται οξείδωση των πολυφαινολών, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα είτε επιθυμητά (ωφέλιμα) είτε ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά στα τρόφιμα. Κάποιες τέτοιες περιπτώσεις είναι οξειδωτικές μεταβολές όπως η καφέ χρώση του κακάο κατά την επεξεργασία ή ο οξειδωτικός πολυμερισμός των πολυφαινολών του τσαγιού κατά την παρασκευή του μαύρου τσαγιού και έχουν σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη επιθυμητών διακριτικών οργανοληπτικών ιδιοτήτων.

Οι πληροφορίες στην βιβλιογραφία για την περιεκτικότητα και την σύσταση των τροφίμων σε πολυφαινόλες είναι ατελείς, κάποιες φορές και αντιφατικές και δύσκολες να συγκριθούν. Επίσης, πολλές πολυφαινόλες δεν έχουν ταυτοποιηθεί λόγω της πολυπλοκότητας αυτής της μεγάλης ομάδας φυτικών μεταβολιτών.

Στα όσπρια και δημητριακά οι κυριότερες πολυφαινόλες είναι τα φλαβονοειδή, τα φαινολικά οξέα και οι ταννίνες. Τα όσπρια επίσης περιέχουν και ισοφλαβόνες. Τα λαχανικά περιέχουν φλαβονοειδείς γλυκοζίτες, κυρίως στα εξωτερικά τμήματα των φυτών. Από τα φρούτα, τα μούρα έχουν υψηλή περιεκτικότητα ανθοκυανινών, ενώ τα

μήλα και τα εσπεριδοειδή είναι πλούσια σε φαινολικά οξέα και φλαβονοειδή αντίστοιχα. Στα φρούτα οι επικρατέστερες πολυφαινολικές ενώσεις είναι οι φλαβονόλες. Οι ξηροί καρποί είναι πλούσιοι σε ταννίνες. Τα κουκούτσια της ελιάς έχουν φαινολικά οξέα και το ελαιόλαδο εκτός από φαινολικά οξέα έχει και υδρολυόμενες ταννίνες.

Στα διάφορα τρόφιμα η περιεκτικότητα των ολικών πολυφαινολών κυμαίνεται μεταξύ κάποιων ορίων, στο ελαιόλαδο είναι 50-80mg/kg, στις ελιές 500-2000mg/kg, στα φρούτα 20-3000mg/kg, στα λαχανικά 60-2000mg/kg, στους ξηρούς καρπούς 0,4-300g/kg, στο λευκό κρασί 200-300mg/L, στη μύρα 60-100mg/L και στο κόκκινο κρασί 500-1000mg/L (σε κάποιες ποικιλίες μέχρι και 6500mg/L) (Α. Χίου, 2005).

3.4.3. Βιολογικές δράσεις πολυφαινολών

Οι πολυφαινόλες των τροφίμων εμφανίζουν ευεργετική δράση στον οργανισμό και αυτό έχει αποδειχθεί από διάφορα πειράματα *in vitro* και *in vivo* που έχουν πραγματοποιηθεί κυρίως σε πειραματόζωα. Προστατεύουν από καρδιοπάθειες και από ορισμένες μορφές καρκίνου. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι μία ημερήσια δόση 10-20 mg πολυφαινολών σε μακροχρόνια βάση είναι κατάλληλη για την πρόληψη των καρδιοπαθειών.

Μερικές από τις φυσιολογικές/ προστατευτικές δράσεις των πολυφαινολών είναι οι πιο κάτω:

- **Αντιοξειδωτική δράση**

Οι πολυφαινόλες που έχουν ορθο-διφαινολική, κατεχολική δομή στο μόριο τους εμφανίζουν προστατευτική δράση που οφείλεται στην αντιοξειδωτική δράση τους ως εκκαθαριστές ελευθέρων ριζών ή ως αποδομητές αλυσιδωτών οξειδωτικών αντιδράσεων. Η δράση τους αυτή εκδηλώνεται με την προστασία της LDL από την οξείδωση που συνεπάγεται με τη μείωση της αποτιθέμενης χοληστερόλης στους ιστούς, αλλά και με τη δράση της έναντι των οξειδωτικών παραγόντων του επιθηλιακού ιστού, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι πιθανότητες σχηματισμού αθηρωματικής πλάκας και έτσι να μειώνεται ο κίνδυνος για καρδιαγγειακά νοσήματα.

- **Επίδραση στην πέψη των μακροθρεπτικών συστατικών**

Οι πολυφαινόλες, αλλά κυρίως οι εκτενώς πολυμερισμένες ταννίνες συνδέονται και καταβυθίζουν πρωτεΐνες εκ των οποίων πρωτεΐνες και ένζυμα της πέψης λιπών και υδατανθράκων, με αποτέλεσμα να καθυστερεί η απορρόφηση τους.

- **Επίδραση στην απορρόφηση μεταλλικών κατιόντων**

Τα φλαβονοειδή με τη δημιουργία συμπλόκων μειώνουν την απορρόφηση κατιόντων όπως Fe, Cu, Zn, Na και Al. Η παρεμπόδιση αυτή είναι θετική γιατί τα ιόντα αυτά συμβάλλουν στη δημιουργία ελευθέρων ριζών.

- **Ταννίνες (και πολυφαινόλες ελαιολάδου) μειώνουν τα επίπεδα σακχάρου και χοληστερόλης στο αίμα**
- **Προστατεύουν τα επιθηλιακά κύτταρα του αναπνευστικού συστήματος.**
- **Οι ταννίνες αυξάνουν τα επίπεδα της HDL χοληστερόλης και μειώνουν τα επίπεδα της LDL χοληστερόλης.**
- **Αντικαρκινική δράση** (στο παχύ έντερο με απόπτωση καρκινικών κυττάρων)
- **Αντιμικροβιακή και αντιβακτηριακή δράση.**
- **Αντιαλλεργικές ιδιότητες** (παρεμπόδιση συσσώρευσης αιμοπεταλίων)
- **Αγγειοδιασταλτική δράση διαμέσου της παραγωγής ενδοκυτταρικού NO.**
- **Προστατεύουν το DNA από ενδοκυτταρικές προσβολές** (Α. Χίου, 2005).

3.4.3.1. Αντιοξειδωτική δράση των πολυφαινολών

Λόγω της αντιοξειδωτικής αυτής τους δράσης, τα τελευταία χρόνια οι πολυφαινόλες έχουν βρεθεί στο επίκεντρο του ερευνητικού ενδιαφέροντος. Οι ενώσεις αυτές παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην πρόληψη διαφόρων παθολογικών καταστάσεων όπως καρδιαγγειακά νοσήματα και καρκίνος, και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι έχουν την ικανότητα να δρουν ως «δεσμευτές» ελευθέρων ριζών.

Οι πολυφαινόλες παρεμβαίνουν και αναστέλλουν την οξείδωση μέσω ελευθέρων ριζών με 3 τρόπους:

(α) Αντιδρούν και εξουδετερώνουν τις ελεύθερες ρίζες που παράγονται στον οργανισμό. Έτσι, καθίστανται οι ίδιες ελεύθερες ρίζες, που είναι όμως πολύ σταθερές λόγω της πολυφαινολικής δομής που μέσω συντονισμού σταθεροποιείται σημαντικά.

(β) Δρουν ως δεσμευτές μεταλλικών ιόντων τα οποία συχνά είναι απαραίτητες της οξειδωσης, μέσω της δημιουργίας ενός χηλικού συμπλόκου.

(γ) Αναγεννούν ένα από τα σημαντικότερα αντιοξειδωτικά του οργανισμού, τη βιταμίνη E.

Η αντιοξειδωτική ικανότητα των πολυφαινόλων εξαρτάται πολύ από τη δομή της πολυφαινόλης. Αντιοξειδωτική δράση παρουσιάζουν οι ortho- και para- διφαινολικές ενώσεις, ενώ η φαινόλη είναι αδρανής ως αντιοξειδωτικό. Τα φλαβονοειδή θεωρούνται πολύ ισχυρά αντιοξειδωτικά και αυτό συμβαίνει διότι διαθέτουν ένα ή περισσότερα από τα παρακάτω δομικά χαρακτηριστικά:

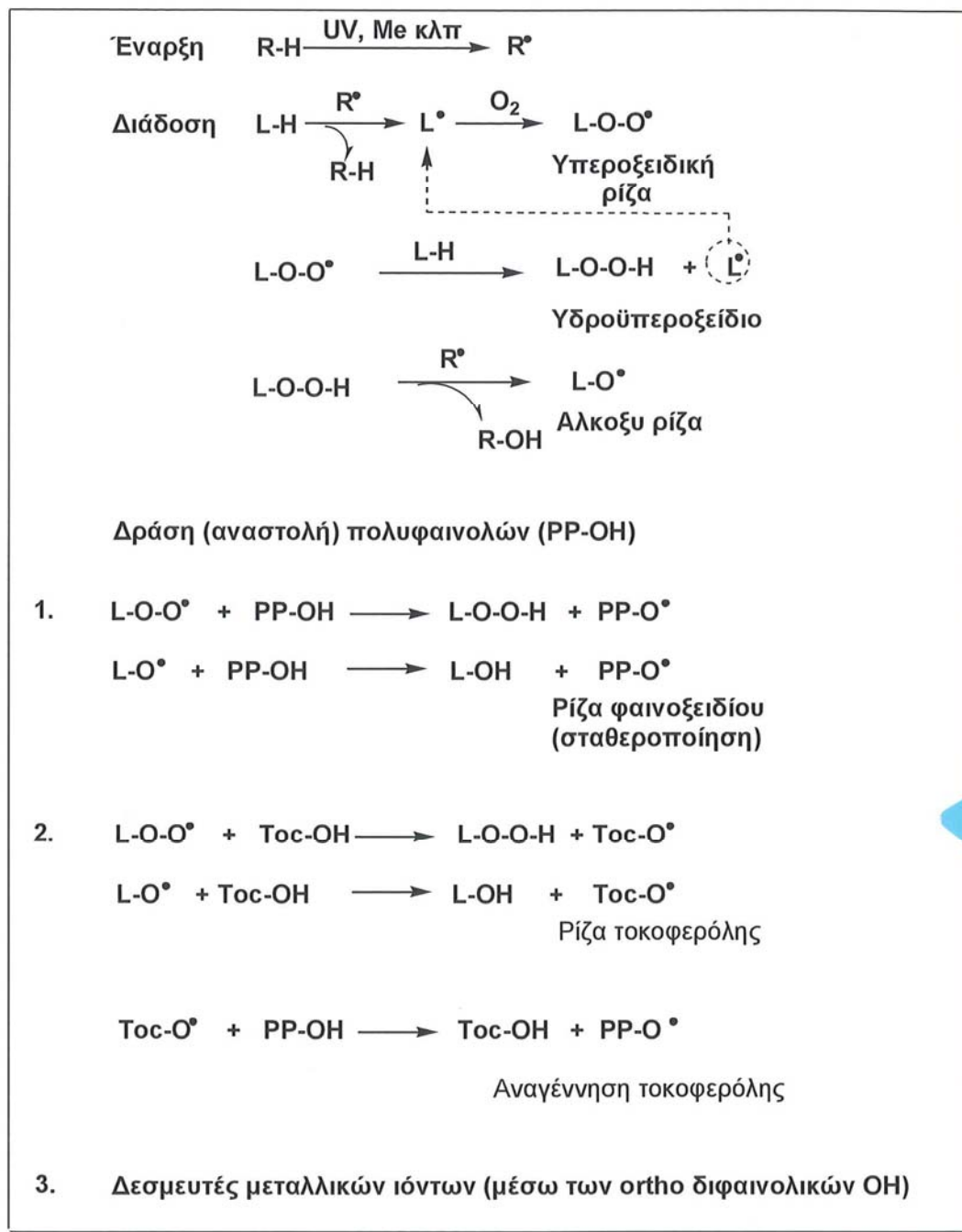
1. δομή ortho-κατεχόλης (ortho-διφαινολική ομάδα στο B δακτύλιο)
2. 2-3 συζυγιακός διπλός δεσμός με 4-οξο λειτουργική ομάδα
3. ομάδες υδροξυλίου σε θέσεις 3, 5.

Ένα φλαβονοειδές που συγκεντρώνει και τα 3 από τα πιο πάνω χαρακτηριστικά είναι η κερκετίνη και θεωρείται ένα από τα πιο ισχυρά αντιοξειδωτικά.

Συγχρόνως, η αντιοξειδωτική δράση των φλαβονοειδών εντείνεται με την αύξηση του βαθμού υδροξυλίωσης και μειώνεται με την αύξηση του βαθμού γλυκοζυλίωσης.

Τα φλαβονοειδή έχουν επίσης αντιθρομβωτικό και αγγειοπροστατευτικό ρόλο και υπολιπιδαιμική δράση (Α. Χίου, 2005).

Σχήμα 3.1.: Μηχανισμός ελευθέρων ριζών και δράση των πολυφαινολών.



3.5. Βιταμίνη E

3.5.1. Γενικά

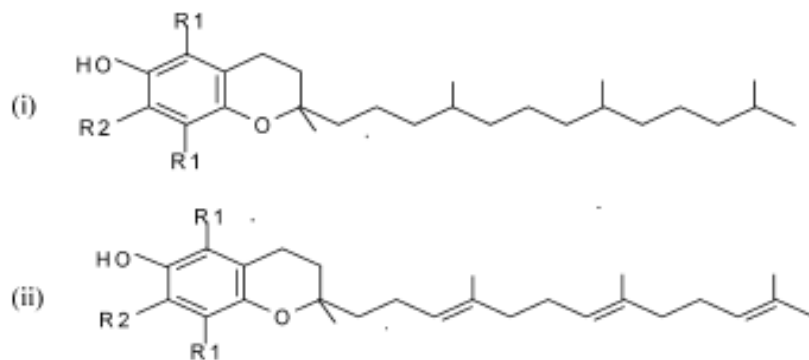
Με τον όρο βιταμίνη E αναφερόμαστε σε οκτώ ενώσεις της οικογένειας των τοκοφερολών (κορεσμένες πλευρικές αλυσίδες) και των τοκοτριενολών (ακόρεστες πλευρικές αλυσίδες), ουσιών που συντίθενται στα φυτά. Είναι δηλαδή φυσικά μονοφαινολικά μείγματα τα οποία βρίσκονται σε φυτικούς ιστούς. Ειδικά σε ξηρούς καρπούς, φυτικά έλαια, φρούτα και λαχανικά (S. Kiokias et al, 2008).

Οι τοκοφερόλες και οι τοκοτριενόλες αποτελούνται από ένα χρωμανολικό δακτύλιο και μια άπολη πλάγια αλυσίδα.

Κάθε κατηγορία αποτελείται από 4 βιταμερή, τα οποία διαφέρουν στον αριθμό και τη θέση των μεθυλικών ομάδων στο χρωμανολικό δακτύλιο. Τα βιταμερή και στις δύο κατηγορίες διακρίνονται σε α-, β-, γ- ή δ- και διαθέτουν χαρακτηριστική βιολογική δραστηριότητα. Οι 4 τοκοτριενόλες είναι όμοιες με τις αντίστοιχες τοκοφερόλες και η μόνη διαφορά είναι η ακορεστότητα της πλάγιας αλυσίδας στις θέσεις 3', 7' και 11' (οι δομές τους φαίνονται στο ακόλουθο σχήμα) (S. Kiokias et al, 2008).

Η α-τοκοφερόλη παρουσιάζει τη μεγαλύτερη δραστηριότητα βιταμίνης E και ακολουθεί η β-τοκοφερόλη η οποία ωστόσο έχει μεγαλύτερη δραστηριότητα από τη γ- και δ-. Δηλαδή η αντιοξειδωτική τους ικανότητα αυξάνεται από το α-ομόλογο προς το δ-, αντίθετα με τη βιταμινική τους δράση που ελαττώνεται κατά την ίδια σειρά. Από τις τοκοτριενόλες, μόνο το α- βιταμερές έχει σημαντική δραστηριότητα. Η α- τοκοτριενόλη έχει δραστηριότητα ελαφρώς χαμηλότερη από τη β- τοκοφερόλη (0, 4 έναντι 0, 3 αντίστοιχα) (P. Farrell et al, 1994). Οι βιολογικές δραστηριότητες της γ- και της δ- τοκοτριενόλης δεν είναι γνωστές.

Σχήμα 3.2.: Χημικές δομές των E βιταμερών (S. Kiokias et al, 2008).



Tocopherol (i) or Tocotrienol (ii)	R ₁	R ₂	R ₃
α-5,7,8-trimethyl	CH ₃	CH ₃	CH ₃
β-5,8,-dimethyl	CH ₃	H	CH ₃
γ-7,8, -dimethyl	H	CH ₃	CH ₃
δ-8-methyl	H	H	CH ₃

Οι διαιτητικές προσλήψεις αναφοράς που εκδόθηκαν το 2000 είναι για τη βιταμίνη E 15mg/day, τόσο για τους άντρες όσο και για τις γυναίκες. Συμπτώματα έλλειψης παρουσιάζονται συνήθως σε συγκεκριμένες πληθυσμιακές ομάδες όπως τα πρόωρα βρέφη, τα βρέφη με χαμηλό βάρος κατά την γέννηση, άτομα με αθηρολιποπρωτεϊναιμία και τα άτομα με σύνδρομο δυσαπορρόφησης. Μερικά από τα συμπτώματα της ανεπάρκειας της βιταμίνης E είναι: εκφυλισμός του αμφιβληστροειδή, συσσώρευση της χρωστικής ceroid, αιμολυτική αναιμία, εκφυλιστικά νευρολογικά προβλήματα, εγκεφαλική αταξία, απώλεια της αίσθησης της δόνησης και έλλειψη συντονισμού των άκρων (Anon, 1998, R. Sokol, 1988). Η βιταμίνη E φαίνεται ότι είναι μια από τις λιγότερο τοξικές βιταμίνες (G. Combs, 1992). Προσλήψεις της βιταμίνης της τάξης των 400 έως 800 mg ημερησίως α-τοκοφερόλης έχουν χορηγηθεί για μήνες έως αρκετά χρόνια, χωρίς να υπάρχει εμφανής κίνδυνος. Σε δόσεις μεγαλύτερες των 800mg έχουν αναφερθεί σποραδικά συμπτώματα όπως μυϊκή αδυναμία, κόπωση, διπλωπία και

κυρίως συμπτώματα στο γαστρεντερικό σύστημα όπως ναυτία, διάρροια και μετεωρισμός (G. Combs, 1992, J. Bieri, 1983, A. Bendich, 1988). Επίσης, υψηλές προσλήψεις της βιταμίνης Ε μπορούν να επιδράσουν στις λειτουργίες των άλλων λιποδιαλυτών βιταμινών (J. Bieri, 1983).

Στην τεχνολογία τροφίμων, η τοκοφερόλη που περιέχεται σε πολλά έλαια, είναι και η κύρια αιτία της σταθερότητας τους (Βαφοπούλου-Μαστρογιαννάκη, 2003). Η περιεκτικότητα των φυτικών ελαίων σε τοκοφερόλες εξαρτάται πολύ από τις συνθήκες ωρίμανσης των φυτών από τα οποία προέρχονται τα λάδια, όσο και από της συνθήκες επεξεργασίας και αποθήκευσης τους. Ειδικά κατά την επεξεργασία των λιπών και ελαίων για τη μετατροπή τους σε εδώδιμα προϊόντα (εξευγενισμός, υδρογόνωση), ένα σημαντικό μέρος της βιταμίνης χάνεται.

Απώλειες επίσης υπάρχουν κατά την αυτοοξειδωση των λιπών και την παρασκευή φαγητού σε ψηλές θερμοκρασίες (τηγάνισμα). Αυτό που μένει όμως συμβάλλει στην αύξηση του ορίου συντήρησης του ελαίου. Τα προϊόντα αποσύνθεσης της οξειδωμένης τοκοφερόλης είναι κυρίως πολυμερή, υδροξυ-ενώσεις και κινόνες.

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

Σε σύγκριση με τα συνθετικά φαινολικά συστατικά, είναι λιγότερο δραστική και πολύ περισσότερο ακριβή. Και έτσι γι' αυτό το λόγο δεν χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στα τρόφιμα (Βαφοπούλου-Μαστρογιαννάκη, 2003)

3.5.2. Πηγές βιταμίνης Ε

Η βιταμίνη Ε είναι διαδεδομένη κυρίως σε φυτικά τρόφιμα, αλλά υπάρχει και σε ζωικά τρόφιμα. Τα φυτικά έλαια θεωρούνται οι πλουσιότερες πηγές βιταμίνης Ε. Η βιταμίνη Ε βρίσκεται σε μεγάλη αναλογία στο έλαιο του σπέρματος του σίτου (wheat germ oil), στα φυτικά έλαια, στους ξηρούς καρπούς. Τρόφιμα όπως τα φυτικά έλαια που χρησιμοποιούνται στο μαγείρεμα, στις σαλάτες, στη μαγιονέζα και στις μαργαρίνες σε συνδυσμό πολλές φορές με λαχανικά και φρούτα παρέχουν την πλειψηφία της βιταμίνης Ε στη διαίτα. Στην πραγματικότητα, τα επίπεδα βιταμίνης Ε παρουσιάζουν σημαντική

συσχέτιση με τα επίπεδα πολυακόρεστων λιπών στη διατροφή. Οι τοκοφερόλες βρίσκονται κυρίως στα φυλλώδη λαχανικά.

Σε αντίθεση με τις τοκοφερόλες, οι τοκοτριενόλες βρίσκονται στα όσπρια και στους σπόρους των δημητριακών, όπως το σιτάρι, το κριθάρι, το ρύζι και η βρώμη. Το πίτουρο και το φίτρο των δημητριακών είναι ιδιαίτερα πλούσια σε τοκοτριενόλες και γι' αυτό αντιπροσωπεύουν την κύρια πηγή τοκοτριενολών.

Στα τρόφιμα ζωϊκής προέλευσης, η βιταμίνη E, κυρίως ως α-τοκοφερόλη, βρίσκεται συγκεντρωμένη στο λιπώδη ιστό των ζώων. Παρ' όλα αυτά, σε σύγκριση με τα φυτικά, τα ζωικά προϊόντα αντιπροσωπεύουν μια κατώτερη πηγή βιταμίνης E. Τα ιχθυέλαια για παράδειγμα, είναι χαμηλής περιεκτικότητας σε τοκοφερόλες, αλλά είναι πλούσια σε δύο άλλες λιποδιαλυτές βιταμίνες την A και την D (Συντώσης, 2004).

Πίνακας 3.3.: Περιεκτικότητα (κατά προσέγγιση) κάποιων τροφίμων σε βιταμίνη E (ως ισοδύναμα τοκοφερόλης).

Τρόφιμο	mg/100g
Έλαια:	192
Έλαια φύτρου σταριού	21
Αραβοσιτέλαιο	38
Βαμβακέλαιο	13
Φυστικέλαιο	43
Καρδαμέλαιο	18
Σογιέλαιο	51
Ηλιέλαιο	15
Μαργαρίνη	0, 69-9
Φιστίκια	0, 4
Ψωμί	0, 1-2, 0
Λαχανικά	1, 1-1,1
Φρούτα	1
Κρέας, ψάρι, αυγά	1

Ο πιο πάνω πίνακας παρουσιάζει τα ισοδύναμα τοκοφερόλης που περιέχονται σε τρόφιμα που καταναλώνονται συνήθως. Ένα ισοδύναμο α-τοκοφερόλης (Tocopherol Equivalent, TE) έχει δραστηριότητα βιταμίνης Ε ίση με 1 mg α-τοκοφερόλης. Το μεγαλύτερο ποσοστό της βιταμίνης Ε στα τρόφιμα υπάρχει ως α-τοκοφερόλη. Δυστυχώς, άτομα που μειώνουν την πρόσληψη λίπους, περιορίζουν επίσης και την κατανάλωση τροφίμων που είναι υψηλής περιεκτικότητας σε βιταμίνη Ε και έτσι τα άτομα αυτά είναι πιθανό να μην συναντούν τα επίπεδα των διαιτητικών συστάσεων για την βιταμίνη Ε (Συντώσης, 2004).

3.5.3. Λειτουργίες και μηχανισμοί δράσης

Η κύρια λειτουργία της βιταμίνης Ε είναι η διατήρηση της ακεραιότητας των μεμβρανών στα σωματικά κύτταρα. Ο μηχανισμός με τον οποίο η βιταμίνη Ε προστατεύει τις μεμβράνες από την καταστροφή, πιστεύεται ότι είναι η δυνατότητα να προλαμβάνει την οξείδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων που περιέχονται στα φωσφολιποειδή των κυτταρικών μεμβρανών. Ιστοί με κυτταρικές μεμβράνες ιδιαίτερα ευπαθείς στην οξείδωση είναι οι πνεύμονες, ο εγκέφαλος και τα ερυθροκύτταρα. Επειδή η βιταμίνη Ε προλαμβάνει την οξείδωση, συνήθως αναφέρεται ως αντιοξειδωτικό θρεπτικό συστατικό.

Σύμφωνα με κάποιες κλινικές μελέτες που έγιναν και στις οποίες χορηγήθηκε βιταμίνη Ε μόνη της ή σε συνδυασμό με άλλα αντιοξειδωτικά, προτείνουν ότι η βιταμίνη Ε μειώνει την ευπάθεια της LDL στην οξείδωση από τις ελεύθερες ρίζες. Επίσης, εκτεταμένες επιδημιολογικές μελέτες έχουν αποδείξει ότι υψηλές προσλήψεις βιταμίνης Ε σχετίζονται με χαμηλό κίνδυνο καρδιαγγειακών νοσημάτων, τόσο σε άνδρες, όσο και σε γυναίκες.

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

Επίσης, η βιταμίνη Ε μπορεί να είναι χρήσιμη στη θεραπεία της τοξικότητας από τον σίδηρο, η οποία τυπικά οδηγεί στην υπεροξείδωση των λιποειδών, μέσω της παραγωγής ελευθέρων ριζών, και επομένως εκτεταμένων αλλοιώσεων σε διάφορα

όργανα, ιδιαίτερα στο ήπαρ. Ειδικότερα, η βιταμίνη E μπορεί να προστατεύσει από την κυτταρική βλάβη που επάγεται από τον σίδηρο.

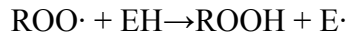
Τα άτομα με σακχαρώδη διαβήτη μπορεί να επωφεληθούν από τη χορήγηση συμπληρωμάτων βιταμίνης E, η οποία φαίνεται να βελτιώνει τη δράση της ινσουλίνης. Η βιταμίνη E, με το να μειώνει την υπεροξειδωση των λιποειδών και με το να αυξάνει τη διαθεσιμότητα της ανηγμένης γλουταθειόνης μπορεί να βοηθήσει στη διατήρηση της ρευστότητας της κυτταρικής μεμβράνης, η οποία με τη σειρά της βελτιώνει τη λειτουργία του μεταφορέα της γλυκόζης και έτσι την εξαρτώμενη από την ινσουλίνη πρόσληψη της γλυκόζης (Συντώσης, 2004).

3.5.3.1. Ελεύθερες ρίζες και αντιοξειδωτική δράση βιταμίνης E

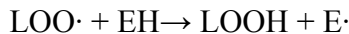
Η βιταμίνη E αντιδρά αποτελεσματικά και εξουδετερώνει τις ρίζες με κεντρικό άτομο άνθρακα, οι οποίες παράγονται στο σώμα από αντιδράσεις μεταξύ οργανικών μορίων και άλλων ριζών, ειδικότερα ριζών υδροξυλίου. Οι ρίζες υδροξυλίου είναι πολύ δραστικές και προσλαμβάνουν ταχύτατα ηλεκτρόνια από τον περίγυρο τους, πολύ συχνά από πολυακόρεστα λιπαρά οξέα του φωσφολιποειδικού τμήματος της κυτταρικής μεμβράνης. Έτσι, η οξείδωση των λιπιδίων της μεμβράνης φαίνεται να αντιπροσωπεύει το κύριο φαινόμενο κατά την οξειδωτική κυτταρική βλάβη. Η πρόληψη της καταστροφής από τις ρίζες οξυγόνου εξαρτάται από ένα πολύπλοκο προστατευτικό σύστημα, στο οποίο λαμβάνει μέρος και η βιταμίνη E.

Η βιταμίνη E που εντοπίζεται μέσα ή κοντά στις κυτταρικές μεμβράνες μπορεί να αντιδράσει με τις μη λιποειδικές ρίζες υπεροξειδίου ($\text{ROO}\cdot$), πριν από αυτές αλληλεπιδράσουν με τις κυτταρικές μεμβράνες. Η βιταμίνη E μπορεί επίσης να διακόψει την αλυσίδα των επιθέσεων των ριζών, αντιδρώντας με τις λιπεροξειδικές ρίζες ($\text{LOO}\cdot$) και προλαμβάνοντας περαιτέρω την αφαίρεση ατόμων υδρογόνου (H) από τα λιπαρά οξέα (LH) ή άλλα οργανικά μόρια (R). Με αυτόν τον τρόπο, η βιταμίνη E τερματίζει τις αλυσιδωτές αντιδράσεις μετάδοσης. Όμως, η βιταμίνη E είναι λιγότερη δραστική και αποτελεσματική στον τερματισμό της υπεροξειδωσης που παράγει ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$) ή ρίζες αλκοοξειδίου ($\text{LO}\cdot$ ή $\text{RO}\cdot$).

Η βιταμίνη E (EH, ανηγμένη μορφή), λόγω της δραστηριότητας του φαινολικού υδρογόνου στον άνθρακα 6 της υδροξυλικής ομάδας και της ικανότητας του συστήματος του χρωμανικού δακτυλίου να σταθεροποιεί ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο, μπορεί να παρέχει ένα άτομο υδρογόνου για την αναγωγή των μη λιποειδικών ριζών υπεροξειδίου όπως :



ή αντιδρά με τις λιπο-υπεροξειδικές ρίζες, όπως φαίνεται στην αντίδραση που ακολουθεί:



Η $\text{E}\cdot$ αντιπροσωπεύει την οξειδωμένη μορφή της βιταμίνης E. Η διαδικασία αυτή μερικές φορές αναφέρεται ως «εκκαθάριση ελεύθερων ριζών». Ο τερματισμός των αντιδράσεων αυτών επιτυγχάνεται όταν δύο ελεύθερες ρίζες συνδυάζονται για να σχηματίσουν ένα μόριο, το οποίο δεν είναι ελεύθερη ρίζα και δεν μπορεί να συνεχίσει την αντίδραση.

Η οξειδωμένη βιταμίνη ($\text{E}\cdot$) θα πρέπει να αναγεννηθεί. Η αναγέννηση απαιτεί βιταμίνη C, ανηγμένη γλουταθειόνη (GSH) και NADPH.

Η βιταμίνη E αποτελεί μια μόνο γραμμή προστασίας έναντι της οξειδωτικής καταστροφής των ιστών. Η βιταμίνη C, τα καροτενοειδή και ένζυμα που απαιτούν για την ενεργοποίηση τους μια ποικιλία από ιχνοστοιχεία ή ανόργανα συστατικά (σίδηρο, σελήνιο, ψευδάργυρο, χαλκό και μαγνήσιο) είναι κάποιες ουσίες που αποτελούν επίσης μέρος του προστατευτικού αυτού συστήματος. Η βιταμίνη C και E φαίνεται να λειτουργούν συνεργιστικά στην αναστολή της οξείδωσης (Συντώσης, 2004).

3.5.3.2. Οξυγόνο απλής κατάστασης και βιταμίνη E

Το οξυγόνο απλής κατάστασης είναι ένα πολύ ενεργό και καταστροφικό μόριο που μπορεί να σχηματισθεί το σώμα. Παράγεται κυρίως από την υπεροξείδωση των λιποειδών των μεμβρανών, από τη μεταφορά ενέργειας από το φως (φωτοχημικές αντιδράσεις) ή την αναπνευστική έκρηξη που συμβαίνει στα ουδετερόφιλα (ενζυμικές αντιδράσεις). Αντιδρά εύκολα με οργανικά μόρια, όπως οι πρωτεΐνες, τα λιποειδή και το DNA και μπορεί να καταστέψει πολύ εύκολα κυτταρικά συστατικά εκτός και αν απομακρυνθεί εγκαίρως. Τα καροτενοειδή και η βιταμίνη E έχουν την ικανότητα να

απενεργοποιούν το οξυγόνο απλής κατάστασης. Η α-τοκοφερόλη έχει βρεθεί ότι είναι το ίδιο ή περισσότερο αποτελεσματική στη φυσική απενεργοποίηση του οξυγόνου απλής κατάστασης από ότι η β-τοκοφερόλη, ακολουθούμενη με φθίνουσα σειρά από τη γ- και κατόπιν την δ-. Η φυσική απενεργοποίηση πραγματοποιείται όταν το διεγερμένο οξυγόνο απλής κατάστασης απενεργοποιείται χωρίς την παρουσία φωτός και γενικά εμπλέκει την ενεργειακή μεταφορά ηλεκτρονίων. Η ικανότητα της βιταμίνης E να απενεργοποιεί με φυσικό τρόπο το οξυγόνο απλής κατάστασης οφείλεται στις ελεύθερες υδροξυλικές ομάδες στη θέση 6 του χρωμανολικού δακτυλίου. Η χημική αυτή απενεργοποίηση οδηγεί στην παραγωγή μιας ποικιλίας οξειδωτικών προϊόντων που είναι υψηλότερη για την α-τοκοφερόλη. Η ικανότητα απενεργοποίησης του οξυγόνου απλής κατάστασης από τα καροτενοειδή λυκοπένιο και β-καροτένιο είναι περίπου δύο φορές υψηλότερη σε σχέση με τη βιταμίνη E. Ωστόσο, δεδομένης της χαμηλής συγκέντρωσης στο πλάσμα των καροτενοειδών, ο ρόλος της βιταμίνης E στην απενεργοποίηση του οξυγόνου απλής κατάστασης είναι από φυσιολογικής άποψης σημαντικότερος (Συντώσης, 2004).

3.5.3.3. Μη αντιοξειδωτικές λειτουργίες της βιταμίνης E

Κάποιες μη αντιοξειδωτικές λειτουργίες της βιταμίνης E έχουν αποδειχθεί για τις τοκοτριενόλες. Οι τοκοτριενόλες φαίνεται να επηρεάζουν το μεταβολισμό της χοληστερόλης και μειώνουν τη συγκέντρωσή της στο πλάσμα. In vitro έχει αποδειχθεί ότι οι τοκοτριενόλες μειώνουν την ενεργότητα του περιοριστικού ενζύμου για την σύνθεση της χοληστερόλης – αναγωγή του 3-υδρόξυ 3-μεθυλο γλουταρυλο συνενζύμου A. Τα πιο πάνω ευρήματα συμφωνούν με παρατηρήσεις που έχουν γίνει σε ζώα και σε ανθρώπους.

Οι τοκοτριενόλες μπορούν επίσης να καταστέλλουν την ανάπτυξη των όγκων και τον κυτταρικό πολλαπλασιασμό, αν και γενικά δίαιτες πλούσιες σε βιταμίνη E δεν σχετίζονται με χαμηλό κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου.

Τέλος, η α-τοκοφερόλη μπορεί να αναστείλει την πρωτεϊνική κινάση C, η οποία είναι σημαντική ως μοριακό σήμα για την κυτταρική ανάπτυξη και διαφοροποίηση (Συντώσης, 2004).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΦΥΛΛΑ ΕΛΙΑΣ

4.1. Γενικά

Οι φαινολικές ενώσεις είναι προϊόντα του δευτερογενούς μεταβολισμού των φυτών, που παίζουν σημαντικό ρόλο στην αντίσταση στην ασθένεια. Το ενδιαφέρον για τις ενώσεις αυτές αφορά στην αντιοξειδωτική τους ικανότητα και σε ευεργετικές επιδράσεις για την ανθρώπινη υγεία. Οι φαινολικές ενώσεις είναι μια πολύπλοκη αλλά σημαντική ομάδα φυσικών απαντώμενων προϊόντων στα φυτά και βρίσκονται στην μεσογειακή διατροφή η οποία συμπεριλαμβάνει τις επιτραπέζιες ελιές και το ελαιόλαδο. Το παρθένο ελαιόλαδο αποτελεί σημαντικό διαιτητικό έλαιο, πλούσιο σε φυσικά αντιοξειδωτικά. Οι ουσίες αυτές έχουν αξιοσημείωτη φαρμακολογική δράση και χαμηλή τοξικότητα (Silva et al, 2006).

Το ελαιόδενδρο (*Olea Europaea* L.) αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά καρποφόρα δέντρα των χωρών της Μεσογείου. Τα φύλλα ελιάς είναι ένα από τα υποπροϊόντα κατά τη σοδειά της ελιάς (10% του συνολικού βάρους των ελιών) (Tabera, 2004). Αν και πολλές μελέτες έχουν ασχοληθεί με τη χημική σύσταση και αντιοξειδωτική ικανότητα των ελιών και του ελαιολάδου, μόνο λίγες έχουν επικεντρωθεί στην απομόνωση και τον εντοπισμό των πιθανών αντιοξειδωτικών ενώσεων των φύλλων ελιάς (Bonaziz & Sayadi, 2005).

Παραδοσιακά, τα φύλλα ελιάς χρησιμοποιούνταν ως λαϊκό γιατρικό για επίμονους πυρετούς και άλλες ασθένειες, όπως η ελονοσία, αλλά αυτή η τεχνική εγκαταλείφθηκε (Silva et al, 2006; Garcia et al, 1999; Ferreira et al, 2007). Η σύγχρονη ιατρική και η φυτοθεραπεία χρησιμοποιούν τα φύλλα ελιάς για την θεραπεία και πρόληψη της υπέρτασης αλλά και για τις υπογλυκαιμικές, αντισηπτικές και διουρητικές τους ιδιότητες (Ferreira et al, 2007). Έρευνες που έγιναν σε εκχυλίσματα από φύλλα ελιάς έδειξαν υπογλυκαιμικές, υποτασικές, υποουραιμικές, αντιμικροβιακές και αντιοξειδωτικές δράσεις (Silva et al, 2006). Μελέτες επίσης έδειξαν ότι τα φύλλα ελιάς

έχουν την ικανότητα να μειώνουν την πίεση του αίματος στα ζώα και να αυξάνουν την αιματική ροή στις στεφανιαίες αρτηρίες. Επίσης, έχουν χρησιμοποιηθεί στην αντιμετώπιση της αρρυθμίας και εμποδίζουν τους εντερικούς μυϊκούς σπασμούς (Garcia et al, 1999; Ferreira et al, 2007). Η αντιϊκή δράση και επίδραση των εκχυλισμάτων από φύλλα ελιάς στην HIV-1 λοίμωξη επίσης έχει αναφερθεί. Τα φύλλα ελιάς είναι πηγές διαφόρων αντιοξειδωτικών.

4.2. Ολευρωπαΐνη

Η ολευρωπαΐνη ανακαλύφθηκε το 1908 από τους Bourquelot και Vintilesco και η δομή της καθορίζεται από ένα εστερικό εστέρα του ελενολικού οξέος και της διυδροξυφαινυλαιαθανόλης. Είναι ένας σεκοϊριδοειδής γλυκοζίτης (secoiridoid glucoside) χαρακτηριστικός των Oleaceae και αποτελεί το κύριο πολυφαινολικό συστατικό της ελιάς (*Olea Europaea*), από την οποία ονομάστηκε.

Η ολευρωπαΐνη έχει αντιμικροβιακές δράση εναντίον ιών, ρετροϊών, βακτηρίων, ζυμών, μυκήτων και παρασίτων. Επίσης, κάποιες άλλες επιδράσεις της ολευρωπαΐνης είναι στην ικανότητα της κυτταρικής προστασίας δια μέσου της απάντησης από τους μεσολαβιτές-μακροφάγα και στην αναστολή της συσσώρευσης των αιμοπεταλίων και της παραγωγής εικοσανοειδών. Η κυριότερη δράση της ολευρωπαΐνης είναι η αντιοξειδωτική. Επίσης, έχει υποχοληστερολαιμικές, υπογλυκαιμικές και αντιφλεγμονώδεις δράσεις.

Η ολευρωπαΐνη και τα επιμέρους συστατικά της παίζουν σημαντικό ρόλο στα φυτά, γιατί με την προστατευτική τους δράση (κυρίως αντιοξειδωτική, αλλά και λόγω της πικρής της γεύσης) υπερασπίζονται με διάφορους μηχανισμούς τις ελιές από παθογόνους μύκητες και από τα κεντρίσματα εντόμων.

4.3. Αντιοξειδωτικές ουσίες που περιέχονται στα φύλλα ελιάς:

Τα φύλλα της *Olea Europaea* χαρακτηρίζονται από υψηλή συγκέντρωση ολευρωπαΐνης και υδροξυτυροσόλης.

Επίσης, σε μικρά ποσά υπάρχουν και αρκετοί άλλοι 3,4 διυδροξυφαινυλαιθελικοί εστέρες, όπως: διμεθυλολεωρωπαΐνη, άγλυκα τμήματα σεκοειριδοειδών, ολεωρωσΐδη και βερμπασκοσΐδιο, ένας εστέρας του καφεΐκού οξέος. Επίσης, έχουν ταυτοποιηθεί λιγκστροσΐδη, ένας γλυκοζιτικός εστέρας του ελεολικού οξέος και **τυροσόλη**.

Εκτός από τις πιο πάνω ενώσεις, γλυκοζιωμένα φλαβονοειδή συχνά ανιχνεύονται στα φύλλα ελιάς της *Olea Europaea*. Κυρίως **ρουτίνη**, γλυκοζίτες της λουτεολίνης (**7-γλυκοζίτης λουτεολίνης**, **7-ρουτινοζίτης λουτεολίνης**, 4-γλυκοζίτης λουτεολίνης) και γλυκοζίτες της απιγενίνης (**7-γλυκοζίτης απιγενίνης**, **7-ρουτινοζίτης απιγενίνης**).

Οι έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί για απομόνωση και ταυτοποίηση των αντιοξειδωτικών ενώσεων στα φυλλά του ελαιόδενδρου της *Olea Europaea* έχουν γίνει σε διάφορες ποικιλίες και καλλιέργιες της ελιάς. Όπως είναι γνωστό, οι πολυφαινόλες παρουσιάζουν διακυμάνσεις στα επίπεδα τους ακόμα και αν μελετάμε καλλιέργιες του ίδιου είδους.

Οι **Mohamed Bouaziz** και **Sami Sayadi** (2005) στην έρευνα τους χρησιμοποίησαν φύλλα ελιάς από την ποικιλία *Chemlali* της *Olea Europaea*, που καλλιεργείται στην Τυνησία. Μαζεύτηκαν 9 δείγματα από φρέσκα πράσινα φύλλα από την αρχή του σχηματισμού του καρπού του ελαιόδενδρου (Ιούλιος 2003) μέχρι το Μάρτιο του 2004. Βρήκαν ότι η ποσότητα της ολεωρωπαΐνης στα εκχυλίσματα φύλλων ελιάς κυμαινόταν από 4,45 έως 14,2%. Για την εκχύλιση χρησιμοποιήθηκαν διάφορα μίγματα διαλυτών και η μεγαλύτερη ποσότητα ολεωρωπαΐνης παρελήφθη με τη χρήση μεθενόλης/ νερού (8 : 2 vol/vol). Η ποσότητα της ολεωρωπαΐνης στα φύλλα κυμαινόταν από 12,4 μέχρι και 14,2%, ποσοστό πολύ μεγαλύτερο συγκριτικά με τις άλλες πολυφαινόλες. Η ποσότητα της υδροξυτυροσόλης που απομονώθηκε έπειτα από όξινη υδρόλυση της ολεωρωπαΐνης υπολογίστηκε να είναι 2,3 γρ./100γρ. φρέσκων φύλλων. (Bouaziz & Sayadi, 2005).

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

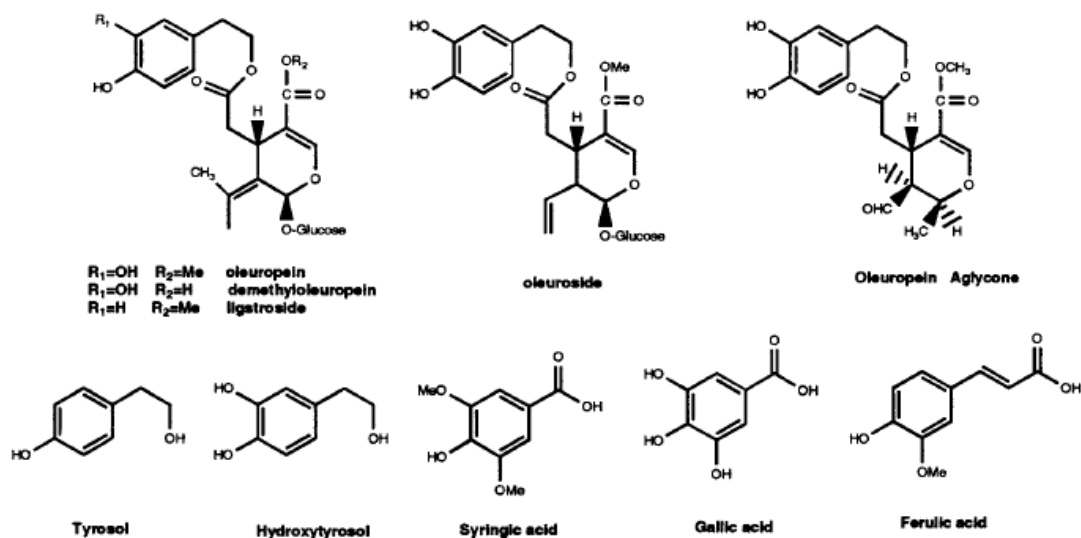
1. **7-γλυκοζίτης λουτεολίνης**
2. **7-ρουτινοζίτης λουτεολίνης**

3. 7-γλυκοζίτης απιγενίνης
4. λουτεολίνη
5. απιγενίνη
6. ρουτίνη (μια φλαβονόλη)

Τα κυρίαρχα φλαβονοειδή στα φύλλα ελιάς της ποικιλίας *Chemlali* ήταν γλυκοζίτες φλαβονοειδών.

Η **Raffaella Briante** (2002) και οι συνεργάτες της χρησιμοποίησαν για την έρευνα τους φύλλα ελιάς από την ποικιλία **Moraiolo** της περιοχής Umbria της Ιταλίας. Τα δείγματα εκχυλίστηκαν με διαλύτη αιθανόλη/ νερό σε αναλογία 1 : 1 v / v. Η ανάλυση του εκχυλίσματος με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας έδειξε την παρουσία **τυροσόλης**, **υδροξυτυροσόλης**, **συριγγικού οξέος**, **ολευρωπαΐνης** και **άγλυκου ολευρωπαΐνης**. Επίσης, παρατηρήθηκε η ύπαρξη σε ίχνη **γαλλικού οξέος** και **φερουλικού οξέος**.

Σχήμα 4.1.: Χημικές δομές των φαινολικών ενώσεων που ταυτοποιήθηκαν σε εκχύλισμα φύλλων ελιάς της ποικιλίας *Moraiolo* της Olea Europaea (Briante, 2002).



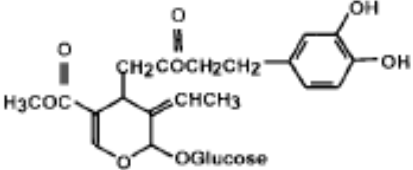
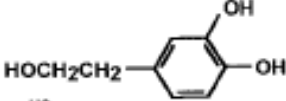
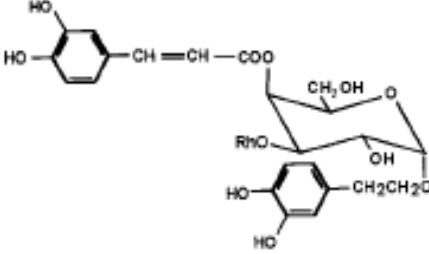
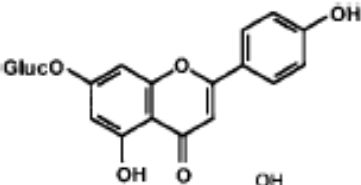
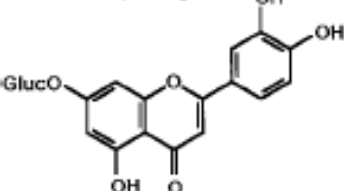
Ο **Benavente – Garcia** (2000) και οι συνεργάτες του μελέτησαν 5 ποικιλίες ελιάς της *Olea Europaea* ως προς το φαινολικό περιεχόμενο των φύλλων τους. Οι ποικιλίες προέρχονταν από τις περιοχές της Ανδαλουσίας και της Μουρθίας στη Νότια Ισπανία και ήταν οι εξής: Villalonga, Alfafarenca, Picual, Cornicabra και Blanqueta.

Ταυτοποιήθηκαν κυρίως 5 κατηγορίες φαινολικών ενώσεων στα φύλλα:

1. Oleuropeosides (ολευρωπαΐνη και verbascoside).
2. Φλαβόνες (7-γλυκοζίτης λουτεολίνης, 7-γλυκοζίτης απιγενίνης, 7-γλυκοζίτης διοσμιτίνης, λουτεολίνη και διοσμιτίνη).
3. Φλαβονόλες (ρουτίνη).
4. Φλαβονόλες (κατεχίνη).
5. Υποκατεστημένες φαινόλες (τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη, βανιλίνη, βανιλλικό οξύ και καφεϊκό οξύ).

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

Σχήμα 4.2.: Χημικές δομές των πιο άφθονων φαινολικών ενώσεων σε εκχύλισμα από φύλλα ελιάς (Garcia et al, 1999).

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΕΛΑΙΩΝ ΜΕ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΑΠΟ ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

5.1. Γενικά :

Τα φυτικά έλαια και λίπη αναγνωρίζονται ως σημαντικά συστατικά στην διαίτα μας. Μας παρέχουν τα απαραίτητα λιπαρά οξέα, τα οποία είναι πρόδρομες ουσίες σημαντικών ορμονών, όπως οι προσταγλανδίνες και ελέγχουν πολλούς φυσιολογικούς παράγοντες όπως η αρτηριακή πίεση, τα επίπεδα χοληστερόλης και το αναπαραγωγικό σύστημα (Walisiewicz-Niekbalska et al, 1997). Η υπεροξείδωση των λιπών είναι υπεύθυνη για την υποβάθμιση της ποιότητας των φυτικών ελαίων, των λιπών και άλλων συστημάτων τροφίμων (Che Man et al, 1999). Όταν τα λίπη εκτεθούν σε περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως αέρας, φως, θερμοκρασία, αντιδράσεις οξείδωσης αρχίζουν να παράγουν ανεπιθύμητα αρώματα, δύσοσμες, ταγκές οσμές, αποχρωματισμό και άλλες μορφές φθοράς (A. Rizner Hras et al, 2000). Έτσι, αποτέλεσμα αυτής είναι οι πιο πάνω απώλειες στην θρεπτική αξία των τροφίμων και οι αλλαγές στο χρώμα, στην οσμή, στην υφή αλλά και σε άλλες φυσιολογικές ιδιότητες τους (Kazuhiisa, 2001). Τα πρώτα προϊόντα της αυτοοξείδωσης είναι τα υδρουπεροξειδία, τα οποία δεν έχουν γεύση και άρωμα, αλλά τα τελικά προϊόντα της χημικής αυτής αποικοδόμησης (αλδεΐδες, κετόνες) είναι πολύ ισχυροί τροποποιητές της γεύσης και του αρώματος των τροφίμων (A. Rizner Hras et al, 2000). Λόγω αυτών των αλλαγών, οι καταναλωτές δεν αποδέχονται τα οξειδωμένα προϊόντα και οι βιομηχανίες υφίστανται οικονομικές απώλειες.

Οι βιομηχανίες ελαίων πρέπει να δίνουν μεγάλη προσοχή στον περιβάλλον της βιομηχανίας και γενικά στα διάφορα στάδια παραγωγής, αποθήκευσης και διανομής των προϊόντων τους, διότι τα φυτικά έλαια, τα λίπη και τα διάφορα συστήματα τροφίμων υφίστανται διάφορα προβλήματα σταθερότητας (Wu & Nawar, 1986). Τα έλαια με υψηλή περιεκτικότητα σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα είναι περισσότερο ευπαθή στην οξείδωση. Έτσι, για να αντιμετωπιστούν τα πιο πάνω προβλήματα που σχετίζονταν με την οξείδωση των ελαίων άρχισαν να προστίθενται στα έλαια αυτά διάφορα συνθετικά

αντιοξειδωτικά τα οποία αναφέρονται στο κεφάλαιο 2. Δυστυχώς όμως, σύμφωνα με πρόσφατες αναφορές τα αντιοξειδωτικά αυτά ενοχοποιούνται για διάφορους κινδύνους για την υγεία, όπως καρκίνος και καρκινογένεση. Έτσι, στις μέρες μας υπάρχει αυξημένη τάση για αντικατάσταση των συνθετικών αυτών αντιοξειδωτικών από αντιοξειδωτικά από φυσικές πηγές, τα οποία γενικώς θεωρούνται ασφαλέστερα. Φρούτα, λαχανικά, ξηροί καρποί, σπέρματα, φλοιοί εξετάζονται για το αντιοξειδωτικό τους δυναμικό.

5.2. Εμπλουτισμός ελαίων με φυσικά αντιοξειδωτικά

Αρκετές έρευνες έχουν διεξαχθεί με σκοπό τη μελέτη της αντιοξειδωτικής δράσης διαφόρων αντιοξειδωτικών από φυσικές πηγές στην σταθεροποίηση των εδώδιμων ελαίων. Στις έρευνες αυτές έχει γίνει εμπλουτισμός των ελαίων με διάφορα εκχυλίσματα από φυσικά αντιοξειδωτικά, των οποίων η προέλευση ποικίλει.

Ο Shahid Iqbal (2007) και οι συνεργάτες του πραγματοποίησαν μια έρευνα με σκοπό τη μελέτη της αποτελεσματικότητας του εκχυλίσματος σκόρδου στην σταθεροποίηση του ηλιελαίου σε συνθήκες επιταχυνόμενης αποθήκευσης στους 65°C. Το μεθανολικό εκχύλισμα σκόρδου σε 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις (250ppm (SFO-250), 500ppm (SFO-500), 1000ppm (SFO-1000)) προστέθηκε σε προθερμασμένο RBD ηλιέλαιο. Επίσης, συνθετικά αντιοξειδωτικά όπως το BHA και το BHT, χρησιμοποιήθηκαν στα νόμιμα όρια των 200ppm (SFO-BHA, SFO-BHT αντίστοιχα) για να γίνει σύγκριση της αποτελεσματικότητας τους με τα φυσικά αντιοξειδωτικά. Παράλληλα χρησιμοποιήθηκαν και δείγματα ελέγχου. Οι παραμέτροι που αποτιμήθηκαν για την αποτελεσματικότητα του σκόρδου στην σταθεροποίηση του ηλιελαίου ήταν: ανάκτηση βάρους (WG), δείκτης αντιοξειδωτικής δράσης (AAI), περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA), τιμή υπεροξειδίων (PV), συζυγή διένια (CD), συζυγή τριένια (CT) και TBARS. Τα αποτελέσματα από τις διάφορες παραμέτρους είναι σε συμφωνία, υποδηλώνοντας την υψηλότερη αποτελεσματικότητα από το SFO-1000, ακολουθούμενο από το SFO-BHT, SFO-BHA, SFO-500, SFO-250 και τέλος το δείγμα ελέγχου. Έτσι, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το σκόρδο είναι ένα αποτελεσματικό/δραστικό αντιοξειδωτικό για την σταθεροποίηση του ηλιελαίου.

O Domenico Montesano (2006) και οι συνεργάτες του διεξήγαγαν μια έρευνα με σκοπό την μελέτη της επίδρασης του λυκοπενίου από ντομάτα στην οξειδωτική σταθερότητα του παρθένου ελαιολάδου κατά την αποθήκευση. Η προσθήκη λυκοπενίου έγινε σε συγκεντρώσεις 0,5 mg καθαρού λυκοπενίου/100 g ελαίου και 1,0 mg /100 g ελαίου. Η μελέτη και δειγματοληψία διήρκεσε 37 εβδομάδες. Προσδιορίστηκαν: (1) το ολικό φαινολικό περιεχόμενο με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu, (2) η αντιοξειδωτική ικανότητα (DMPD, TEAC), (3) η περιεκτικότητα σε λυκοπένιο και (4) η τιμή υπεροξειδίου. Τα αποτελέσματα από την μέθοδο Folin-Ciocalteu έδειξαν ότι το λυκοπένιο οδήγησε σε διατήρηση του φαινολικού περιεχομένου των εμπλουτισμένων ελαίων. Στην αρχή το φαινολικό περιεχόμενο ήταν 700 mg /kg και μετά από 37 εβδομάδες ήταν 410, 450 και 500 mg /kg για το δείγμα αναφοράς και τα εμπλουτισμένα με 0,5 mg καθαρού λυκοπενίου/100 g ελαίου και 1,0 mg /100 g ελαίου αντίστοιχα. Επίσης, η προσθήκη λυκοπενίου, προστάτευσε ένα μεγάλο μέρος της βιταμίνης E που βρισκόταν αρχικά στο έλαιο. Μετά το πέρας της έρευνας το 60% της α-τοκοφερόλης παρέμεινε στο εμπλουτισμένο δείγμα με την υψηλότερη συγκέντρωση λυκοπενίου (1,0 mg /100 g ελαίου). Τα δείγματα έδειξαν ότι στο τέλος των 37 εβδομάδων παρέμεινε περισσότερο από το 60% της αρχικής συγκέντρωσης λυκοπενίου. Σχετικά με την τιμή υπεροξειδίων στο τέλος των 37 εβδομάδων ήταν 40, 15 και 16 για το δείγμα αναφοράς και τα εμπλουτισμένα με 0,5 mg καθαρού λυκοπενίου/100 g ελαίου και 1,0 mg /100 g ελαίου αντίστοιχα.

O Emad S. Shaker (2006) μελέτησε την αντιοξειδωτική επίδραση εκχυλισμάτων από γίγαρτα (RGS) και φλοιό (RGP) κόκκινου σταφυλιού στην πρωτογενή και δευτερογενή οξείδωση ηλιελαίων. Η οξείδωση μελετήθηκε κατά την αποθήκευση των ελαίων στο σκοτάδι στους 60°C για 7 μέρες. Η προσθήκη 200ppm εκχυλίσματος από γίγαρτα και φλοιό δεν είχε επίδραση στις συγκεντρώσεις των συζυγών διενίων στο πλούσιο σε ελαϊκό οξύ ηλιέλαιο κατά την αποθήκευση στους 60°C για 6 ημέρες. Τα αιθανολικά εκχυλίσματα από σταφύλι δεν κατάφεραν να εμποδίσουν την πρωτογενή οξείδωση μετά τη δεύτερη μέρα. Μετά τις 6 μέρες, βρέθηκε ότι τα εκχυλίσματα επέδειξαν προστασία έναντι της ανάπτυξης δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης με το

εκχύλισμα από γίγαρτα να είναι το δραστικότερο. Στην περίπτωση του ηλιελαίου τα εκχυλίσματα επέδειξαν προοξειδωτική δράση ως προς την παραγωγή δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης. Σημειώθηκε ότι το ηλιέλαιο είχε υψηλή σταθερότητα για όλα τα μείγματα που εξετάστηκαν και με τις τρεις μεθόδους.

Ο **Andreja Rizner Hras** (2000) και οι συνεργάτες του πραγματοποίησαν μια έρευνα με σκοπό τη μελέτη και τη σύγκριση της αποτελεσματικότητας του εκχυλίσματος δεντρολιβάνου (ROS.CON), α-τοκοφερόλης (TOC), παλμιτικού εστέρα του ασκορβικού οξέος (AP) και κιτρικού οξέος (CA) στο ηλιέλαιο. Η ικανότητα της α-τοκοφερόλης, του παλμιτικού εστέρα του ασκορβικού οξέος και του κιτρικού οξέος όσον αφορά τη βελτίωση της αντιοξειδωτικής δράσης του εκχυλίσματος δεντρολιβάνου εξετάστηκε επίσης, κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες με τη χρησιμοποίηση μιγμάτων αυτών των αντιοξειδωτικών με το εκχύλισμα δεντρολιβάνου. Χρησιμοποιήθηκε επίσης δείγμα ελέγχου. Τα έτοιμα δείγματα κρατήθηκαν στους 60°C για 11 μέρες. Τα προϊόντα της πρωτογενούς οξείδωσης μετρήθηκαν με την τιμή υπεροξειδίων και τα προϊόντα της δευτερογενούς οξείδωσης με τη τιμή ανισιδίνης. Όλα τα δείγματα αποθηκεύθηκαν σε συνθήκες επιταχυνόμενης αποθήκευσης στους 60°C για 11 μέρες.

Η τιμή υπεροξειδίων στα δείγματα με συνδυασμούς αντιοξειδωτικών (ROS.CON+AP, ROS.CON+CA) ήταν χαμηλότερη σε σχέση με το δείγμα που είχε μόνο εκχύλισμα δεντρολιβάνου. Σε σχέση τώρα με το δείγμα ελέγχου, τα δείγματα ROS.CON, ROS.CON+AP και ROS.CON+CA μείωσαν τον σχηματισμό υπεροξειδίων σημαντικά. Το ηλιέλαιο με τα μείγματα από ROS.CON+CA και ROS.CON+AP είχαν σημαντικά χαμηλότερες τιμές δευτερευόντων προϊόντων σε σχέση με το δείγμα ελέγχου. Η υψηλότερη αντιοξειδωτική δράση μεταξύ όλων των αντιοξειδωτικών και μειγμάτων, παρατηρήθηκε από το δείγμα ROS.CON+AP. Τελικά σύμφωνα με τις μετρήσεις η σειρά της αντιοξειδωτικής δραστηριότητας ήταν: ROS.CON+AP, ROS.CON+CA, ROS.CON, AP, ROS.CON+TOC, CA, TOC.

Ο **K. Warner** (2005) μελέτησε την επίδραση της προσθήκης καθαρών τοκοφερολών στο άρωμα (flavor) και στην οξειδωτική σταθερότητα των απογυμνωμένων φυτικών ελαίων (ηλιέλαιο και σογιέλαιο). Στα έλαια αυτά προστέθηκαν

καθαρές τοκοφερόλες (α-, β-, γ- και δ-), στη φυσική τους αναλογία που περιέχονται στο σογιέλαιο και ηλιέλαιο, στα τριγλυκερίδια του σογιελαίου και ηλιελαίου. Τα έλαια εκτέθηκαν σε επιταχυνόμενη αυτοοξειδωση χρησιμοποιώντας αποθήκευση στους 60°C στο σκοτάδι και επιταχυνόμενη φωτοοξειδωση σε 7500 lx ένταση φωτός στους 30 °C. Τα επίπεδα οξειδωσης στα έλαια μετρήθηκαν με το σχηματισμό τόσο των υπεροξειδίων άλλα και πτητικών ενώσεων, καθώς και με την flavor ανάλυση (ανάλυση αρώματος, οσμής).

Τα αποτελέσματα από την αντικατάσταση του προφίλ των τοκοφερολών από τον ένα τύπο ελαίου στον άλλο ποικίλουν ανάλογα με το αν οξειδώθηκαν στο σκοτάδι ή στο φως. Στην ανάλυση flavor των ίδιων ελαίων, το ηλιέλαιο με το προφίλ τοκοφερολών του σογιελαίου ήταν το πιο σταθερό. Το τυπικό προφίλ τοκοφερολών του σογιελαίου ήταν σημαντικά πιο αποτελεσματικό στην αναστολή της αυτοοξειδωσης στο σκοτάδι, ωστόσο το τυπικό προφίλ τοκοφερολών του ηλιελαίου ανέστειλε σημαντικά την οξειδωση στο φως, περισσότερο από το προφίλ τοκοφερολών του σογιελαίου.

Ο **Ahmed E. Abdalla** και ο **Jacques P. Roozen** (1999) διεξήγαγαν μια έρευνα με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης ορισμένων φυτικών εκχυλισμάτων στην οξειδωτική σταθερότητα του ηλιελαίου και των γαλακτωμάτων αυτού. Οι αντιοξειδωτικές δράσεις 6 εκχυλισμάτων από φυτά (μέντας, hyssop, γλυκολέμονου, ρίγανης, φασκόμηλου, θυμαριού) αποτιμήθηκαν στο ηλιέλαιο και στο γαλάκτωμα αυτού στο σκοτάδι στους 60°C και ο εμπλουτισμός έγινε σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις (600 και 1200 ppm). Τα γαλακτώματα ήταν 20% έλαιο σε νερό. Η διάρκεια της αποθήκευσης στο σκοτάδι στους 60°C για τα έλαια ήταν 25 μέρες ενώ στα γαλακτώματα η διάρκεια αποθήκευσης ήταν 8 μέρες. Η επίδραση καθενός από τα φυτικά εκχυλίσματα ξεχωριστά στην οξειδωτική σταθερότητα του ηλιελαίου, εκτιμήθηκε με τη μέτρηση των πρωτευόντων (συζυγή διένια, υδροϋπεροξείδια) και δευτερευόντων (πτητικές ενώσεις: εξανάλη και πεντανάλη) προϊόντων της οξειδωσης.

Συμπερασματικά, το εκχύλισμα του φασκόμηλου έδειξε υψηλότερη αντιοξειδωτική δράση ως προς την παραγωγή πρωτογενών και δευτερογενών προϊόντων οξειδωσης τόσο στο ηλιέλαιο, όσο και στο γαλάκτωμα του στο σκοτάδι στους 60°C. Τα εκχυλίσματα θυμαριού και γλυκολέμονου αναστέλλουν την παραγωγή εξανάλης και

πεντανάλης περισσότερο από το σχηματισμό των συζυγή διενίων τόσο στο ηλιέλαιο όσο και στα γαλακτώματα του. Το εκχύλισμα της ρίγανης ήταν πιο δραστικό στο έλαιο σε σχέση με το γαλάκτωμα. Το εκχύλισμα hyssop έδειξε μικρή αντιοξειδωτική επίδραση και στο γαλάκτωμα και στο έλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

6.1. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

1.ΕΛΑΙΑ

- Ελαιόλαδο
- Ηλιέλαιο
- Σογιέλαιο

2.ΔΙΑΛΥΤΕΣ

- Μεθανόλη
- Μεθανόλη χρωματογραφικής καθαρότητας
- Εξάνιο
- Ακετονιτρίλιο
- Χλωροφόρμιο χρωματογραφικής καθαρότητας

3.ΥΛΙΚΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

- Δοκιμαστικοί σωλήνες με πώμα
- Ποτήρια ζέσεως
- Ογκομετρικοί κύλινδροι
- Ογκομετρικές φιάλες
- Σιφόνια
- Πιπέτες Pasteur
- Πιπέτες αυτόματες
- Vials

4.ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- Αέριο άζωτο

5.ΟΡΓΑΝΑ

- HPLC χρωματογράφος
- Εξατμιστήρας speed vac
- Sonicator
- Ζυγός
- Φυγόκεντρος
- Αναδευτήρας Vortex

6.2. Γενικά

Η προμήθεια των τριών ελαίων της μελέτης έγινε από αλυσίδα supermarket και προέρχονταν από γνωστές εταιρείες του χώρου.

Αρχικά έγινε εμπλουτισμός των ελαίων με αντιοξειδωτικά που προέρχονται από φύλλα ελιάς και ακολούθησε αποθήκευση των ελαίων αυτών σε 3 διαφορετικές συνθήκες. Η μελέτη διήρκεσε 4 μήνες. Κάθε μήνα γινόταν δειγματοληψία και προσδιορίζονταν με περαιτέρω αναλύσεις κάποιες παραμέτροι ελέγχου σταθερότητας.

Τέλος **οι παραμέτροι ελέγχου σταθερότητας** ήταν:

- 1) ολικές πολυφαινόλες (Folin- Ciocalteau)
- 2) βιταμίνη E
- 3) ταυτοποίηση της ολεωρωπαΐνης (HPLC)

6.3. Παρασκευή εμπλουτισμένων ελαίων

Σε δοκιμαστικό σωλήνα με βιδωτό πώμα τοποθετήθηκε κατάλληλη ποσότητα εκχυλίσματος από φύλλα ελιάς σε ξηρή μορφή και ακολούθως προστέθηκε προπανοδιόλη (500μL). Ο σωλήνας τοποθετήθηκε στο sonicator για λίγα λεπτά προς ομογενοποίηση του πιο πάνω μίγματος και ακολούθησε προσθήκη μικρής ποσότητας (2mL) ελαίου. Η διάλυση του εκχυλίσματος στο έλαιο γινόταν σταδιακά και ακολουθούσε μεταφορά του εμπλουτισμένου ελαίου σε δοχείο. Μετά την πλήρη

παραλαβή και διάλυση του εκχυλίσματος στο έλαιο προστέθηκε εμπορικό έλαιο μέχρι τελικού βάρους 1200g. Η διαδικασία αυτή έγινε και για τα τρία έλαια.

6.4. Συνθήκες αποθήκευσης και κωδικοποίησης δειγμάτων

Οι συνθήκες αποθήκευσης των ελαίων ήταν:

- 1) παραμονή στο σκοτάδι
- 2) έκθεση στον αέρα
- 3) έκθεση στο φως

Τα δείγματα των ελαίων αποθηκεύθηκαν σε μικρά πλαστικά μπουκάλια νερού κατάλληλα για τοποθέτηση βρώσιμων υλικών (μπουκάλια νερού, 500 mL). Ανάλογα με τις συνθήκες αποθήκευσης τοποθετήθηκαν σε διαφορετικά σημεία στο χώρο του εργαστηρίου Χημείας του Χαροκοπείου Πανεπιστημίου. Τα δείγματα που έπρεπε να παραμείνουν στο σκοτάδι καλύφθηκαν καλά με αλουμινόχαρτο και τοποθετήθηκαν σε ντουλάπι. Τα δείγματα που έπρεπε να εκτεθούν στο φως, τοποθετήθηκαν μπροστά σε ένα παράθυρο. Τα δείγματα που έπρεπε να εκτεθούν στο αέρα τοποθετήθηκαν σε ράφι, καλυμμένα με αλουμινόχαρτο και χωρίς πώμα. Το στόμιο καλύφθηκε με αλουμινόχαρτο το οποίο είχε οπές ώστε να μην παρεμποδίζεται η είσοδος του αέρα.

Επί συνόλου χρησιμοποιήθηκαν 18 δείγματα. Εξ αυτών, 6 τοποθετήθηκαν στο σκοτάδι (3 εμπλουτισμένα, 3 μη εμπλουτισμένα), 6 τοποθετήθηκαν στο φως (3 εμπλουτισμένα, 3 μη εμπλουτισμένα) και 6 δείγματα τοποθετήθηκαν στον αέρα (3 εμπλουτισμένα, 3 μη εμπλουτισμένα). Τα δείγματα κωδικοποιήθηκαν όπως φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 6.1.: Κωδικοποίηση δειγμάτων της μελέτης.

Δείγμα	Συνθήκες αποθήκευσης	Κωδικός
Ελαιόλαδο μη εμπλουτισμένο	Σκοτάδι	OODB
Ελαιόλαδο μη εμπλουτισμένο	Φως	OOLB
Ελαιόλαδο μη εμπλουτισμένο	Αέρας	OOAB
Ελαιόλαδο εμπλουτισμένο	Σκοτάδι	OODE
Ελαιόλαδο εμπλουτισμένο	Φως	OOLE
Ελαιόλαδο εμπλουτισμένο	Αέρας	OOAE
Ηλιέλαιο μη εμπλουτισμένο	Σκοτάδι	SFDB
Ηλιέλαιο μη εμπλουτισμένο	Φως	SFLB
Ηλιέλαιο μη εμπλουτισμένο	Αέρας	SFAB
Ηλιέλαιο εμπλουτισμένο	Σκοτάδι	SFDE
Ηλιέλαιο εμπλουτισμένο	Φως	SFLE
Ηλιέλαιο εμπλουτισμένο	Αέρας	SFAE
Σογιέλαιο μη εμπλουτισμένο	Σκοτάδι	SBDB
Σογιέλαιο μη εμπλουτισμένο	Φως	SBLB
Σογιέλαιο μη εμπλουτισμένο	Αέρας	SBAB
Σογιέλαιο εμπλουτισμένο	Σκοτάδι	SBDE
Σογιέλαιο εμπλουτισμένο	Φως	SBLE
Σογιέλαιο εμπλουτισμένο	Αέρας	SBAE

6.5. Παραλαβή πολυφαινολών

Τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας είναι τα ακόλουθα:

1. ζυγίστηκαν 2g με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων σε δοκιμαστικό σωλήνα με βιδωτό πώμα.
2. προστέθηκαν 5mL μεθανόλης.
3. το μίγμα ελαίου/διαλύτη αναδεύτηκε σε vortex για 2 λεπτά και έπειτα τοποθετήθηκε σε φυγόκεντρο για 10 λεπτά στα 3000rpm.
4. έγινε παραλαβή της οργανικής φάσης και μεταφορά της σε νέο δοκιμαστικό σωλήνα.
5. τα στάδια 2-4 επαναλήφθηκαν 4 φορές, δηλαδή έγιναν συνολικά 5 εκχύλσεις.
6. ο διαλύτης απομακρύνθηκε στο speed vac.
7. στο ξηρό εκχύλισμα προστέθηκαν 2mL ακετονιτρίλιο και 3mL εξάνιο. Ακολούθησε ανάδευση σε vortex και φυγοκέντριση για 5 λεπτά στα 3000rpm. Ακολούθησε απόρριψη της στοιβάδας του εξανίου (υπερκείμενη). Η διαδικασία επαναλήφθηκε ώστε να γίνουν συνολικά 5 εκπλύσεις με εξάνιο.
8. έγινε απομάκρυνση του διαλύτη (ακετονιτρίλιο) στο speed vac στους 47°C.
9. στο ξηρό δείγμα προστέθηκε 1mL μεθανόλης χρωματογραφικής καθαρότητας (μεθανόλη HPLC). Έγινε ανάδευση σε vortex και το δείγμα φυλάχθηκε για περαιτέρω ανάλυση.

6.6. Προσδιορισμός ολεωρωπαΐνης με τη μέθοδο HPLC

Όργανα/ Αντιδραστήρια

- Μεθανόλη
- Ισοπροπανόλη
- Ακετονιτρίλιο χρωματογραφικής καθαρότητας
- Μεταφωσφορικό οξύ
- Νερό δις απεσταγμένο
- Υγρός χρωματογράφος με αυτόματο δειγματολειτουργία: HP-1050 Hewlett-Packard
- Ανιχνευτές: Σειράς φωτοδιοδίων (DAD HP-1050), φθορισμού (HP-1046A)

- Ροή: 1mL / min

Προσδιορισμός με HPLC

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

Πίνακας 6.2.: Πρόγραμμα βαθμωτής έκλυσης

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

Η ανίχνευση της ολεωρωπαΐνης έγινε με ανιχνευτή DAD υπεριώδους στα 254 nm. Από το κάθε εκχύλισμα ελήφθηκαν 10 μ L. Ο ποσοτικός προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε με εξωτερική καμπύλη αναφοράς πρότυπης ουσίας ολεωρωπαΐνης 5 διαφορετικών συγκεντρώσεων.

6.7. Προσδιορισμός του συνολικού φαινολικού περιεχομένου με τη μέθοδο Folin Ciocalteu

Όργανα/αντιδραστήρια:

- Κορεσμένο διάλυμα Na_2CO_3
- Διάλυμα Folin Ciocalteu
- Δοκιμαστικοί σωλήνες, ποτήρια ζέσεως, πιπέττες Pasteur, πιπέττες, vials.
- Φασματοφωτόμετρο.

Αργή μεθόδου:

Με την χρωματομετρική οξειδοαναγωγική αντίδραση Folin Ciocalteu γίνεται ο προσδιορισμός του συνολικού φαινολικού περιεχομένου χωρίς τον διαχωρισμό μεταξύ μονομερών, διμερών και ανωτέρων φαινολικών συστατικών. Το αντιδραστήριο Folin Ciocalteu (F-C) είναι ένα μίγμα μολυβδαινικού νατρίου (Na_2MoO_4), βολφραμικού νατρίου (Na_2WO_4) και φωσφορικού οξέος (H_3PO_4) και προκαλεί οξείδωση των φαινολικών ιόντων με ταυτόχρονη αναγωγή των ετεροπολυμερών οξέων. Το προϊόν της αντίδρασης του (F-C) με τα φαινολικά συστατικά είναι το σύμπλοκο μολυβδαινίου-βολφραιμίου (MoW) χαρακτηριστικής μπλέ χρώσης που απορροφά στο ορατό (725nm). Η αλκαλικότητα ρυθμίζεται με κορεσμένο διάλυμα Na_2CO_3 (pH=10).

Αντίδραση Folin Ciocalteu

Σε δοκιμαστικό σωλήνα με βιδωτό πώμα προστίθενται 5ml απιονισμένο νερό και έπειτα 100μL του δείγματος (με πιπέτα σταθερού όγκου Eppendorf). Στη συνέχεια προστίθενται 500 μL διαλύματος (F-C). Μετά την πάροδο 3 λεπτών στο σκοτάδι προστίθεται 1mL διαλύματος Na_2CO_3 . Το μίγμα ανακινείται. Ακολουθεί αραίωση με απιονισμένο νερό μέχρι τελικού όγκου 10mL (3,4mL απιονισμένο νερό). Το μίγμα ανακινείται ξανά και φυλάσσεται στο σκοτάδι για μία ώρα. Το προϊόν της αντίδρασης φωτομετρείται στα 725nm ως προς «τυφλό» δείγμα (ακολουθείται η ίδια διαδικασία με τη διαφορά ότι στη θέση του δείγματος βάζουμε απιονισμένο νερό).

6.8. Προετοιμασία δείγματος για τον προσδιορισμό τοκοφερολών

Για τον προσδιορισμό της βιταμίνης Ε στα έλαια, ζυγίστηκαν περίπου 0,09g ελαίου με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 900μL διαλύματος χλωροφορμίου /μεθανόλης 1:1 και το μίγμα αναδεύτηκε στο vortex. Για το κάθε δείγμα η διαδικασία έγινε εις διπλούν. Τα δείγματα φυλάχθηκαν στους -40°C.

6.9. Προσδιορισμός τοκοφερολών με χρωματογραφία HPLC

Για τον προσδιορισμό των τοκοφερολών χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα 4 διαλυτών αποτελούμενο από νερό οξιτισμένο με μεταφωσφορικό οξύ (pH=3), μεθανόλη, ακετονιτρίλιο και προπανόλη-2 με βαθμωτή έκλυση. Πραγματοποιήθηκαν εκχύσεις των 50μL από κάθε δείγμα ελαίου. Η ανίχνευση των τοκοφερολών έγινε με φθορισμομετρικό ανιχνευτή με μήκος κύματος διέγερσης 295 nm και μήκος κύματος εκπομπής 330 nm (lex 295 nm, lem 330nm). Ο ποσοτικός προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε με εξωτερική καμπύλη αναφοράς προτύπων α-, γ- και δ- τοκοφερόλης 5 διαφορετικών συγκεντρώσεων.

Πίνακας 6.3.: Πρόγραμμα βαθμωτής έκλυσης

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

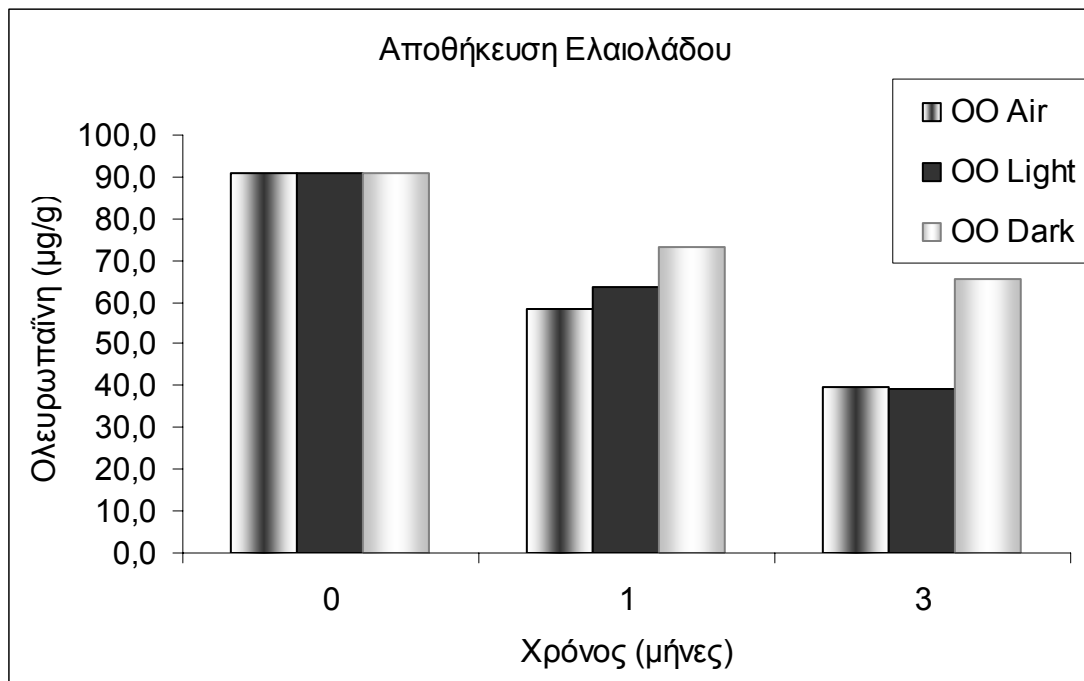
7.1. Ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο ελαίων

Το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο προσδιορίστηκε με την μέθοδο Folin Ciocalteu. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως ισοδύναμα καφεϊκού οξέος (caffeic acid equivalents, CAE) ανά kg ελαίου. Πριν τον εμπλουτισμό οι συγκεντρώσεις ολικών πολυφαινολών των ελαίων ήταν 128,4 CAE mg/kg, 21,4 CAE mg/kg και 5,4 CAE mg/kg για το ελαιόλαδο, ηλιέλαιο και σογιέλαιο αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των εμπλουτισμένων ελαίων ήταν 424 CAE mg/kg, 242,7 CAE mg/kg και 254 CAE mg/kg. Ως γνωστόν τα σπορέλαια λόγω της διαδικασίας παραγωγής τους περιέχουν μικρό μόνο πολυφαινολικό περιεχόμενο. Σύμφωνα με τις τιμές ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου που βρέθηκαν στην συγκεκριμένη μελέτη, ο εμπλουτισμός οδήγησε σε αύξηση του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου και στα τρία έλαια.

7.2. Περιεχόμενο ελαίων σε ολεωρωπαΐνη

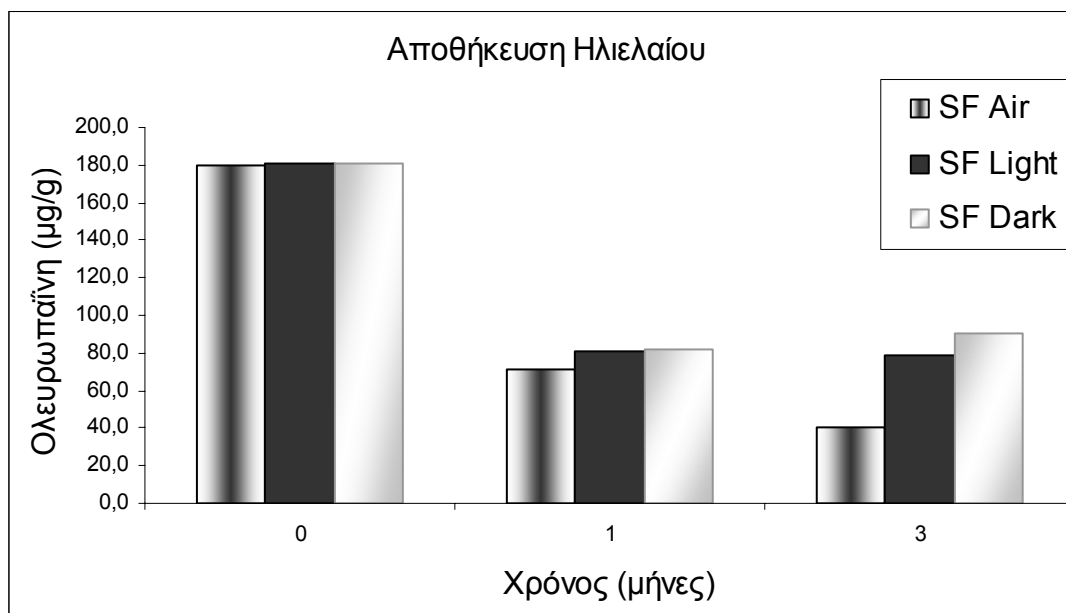
Η ταυτοποίηση της ολεωρωπαΐνης έγινε με τη μέθοδο HPLC. Προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις ολεωρωπαΐνης σε $\mu\text{g} / \text{g}$ ελαίου για το κάθε δείγμα αρχικά και στη συνέχεια για τον 1^ο και 3^ο μήνα αποθήκευσης. Οι συγκεντρώσεις ολεωρωπαΐνης που προσδιορίστηκαν στα τρία έλαια κατά τους τρεις μήνες υπό διαφορετικές συνθήκες αποθήκευσης φαίνονται στα ακόλουθα σχήματα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στο χρόνο μηδέν παρουσιάστηκαν κάποιες διακυμάνσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων ολεωρωπαΐνης στα δείγματα για το κάθε είδος ελαίου. Για το λόγο αυτό τροποποιήθηκαν τα σχήματα για το κάθε έλαιο ώστε να ξεκινούν από μια κοινή βάση (κοινή τιμή), η οποία αντιστοιχεί στη μεγαλύτερη συγκέντρωση που παρατηρήθηκε κατά περίπτωση για το χρόνο μηδέν.

Σχήμα 7.1.: Συγκέντρωση ολεωρωπαΐνης σε ελαιόλαδο κατά την αποθήκευση υπό διαφορετικές συνθήκες.



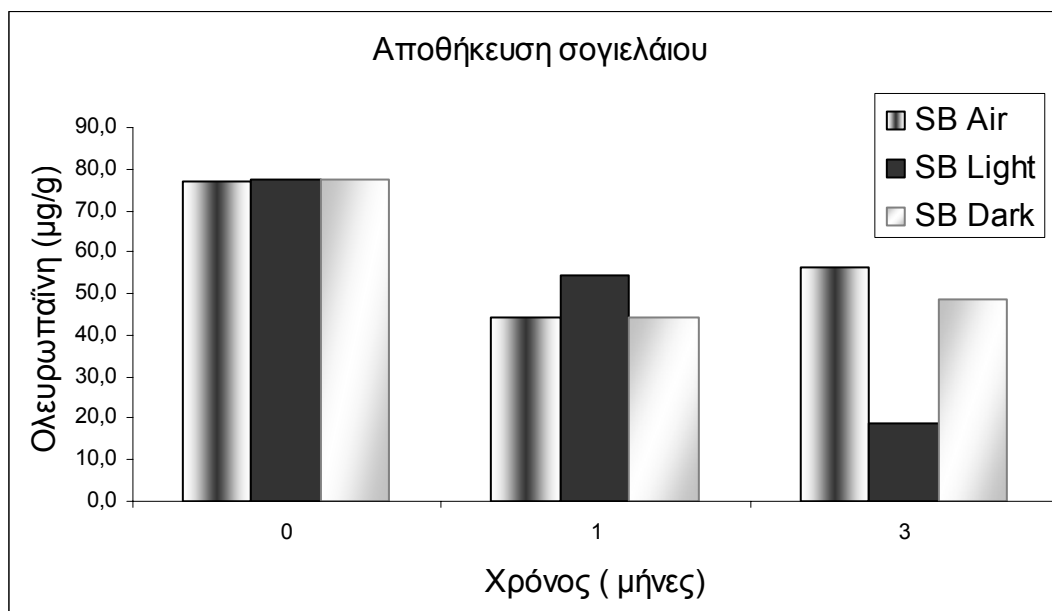
Στο πιο πάνω σχήμα (σχήμα 7.1) παρουσιάζονται οι μεταβολές στις συγκεντρώσεις της ολεωρωπαΐνης σε σχέση με τους μήνες αποθήκευσης για το εμπλουτισμένο ελαιόλαδο στις τρεις συνθήκες αποθήκευσης (αέρας, φως, σκοτάδι). Τόσο στον πρώτο όσο και στον τρίτο μήνα αποθήκευσης παρατηρούμε ότι το ελαιόλαδο στο σκοτάδι παρουσιάζει τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ολεωρωπαΐνης. Μεταξύ του φωτός και του αέρα δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές.

Σχήμα 7.2.: Συγκέντρωση ολευρωπαΐνης σε ηλιέλαιο κατά την αποθήκευση υπό διαφορετικές συνθήκες



Στο σχήμα αυτό (σχήμα 7.2) παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις ολευρωπαΐνης των 3 εμπλουτισμένων ηλιελαίων σε σχέση με το χρόνο και συνθήκες αποθήκευσης. Και σε αυτή την περίπτωση η αποθήκευση στο σκοτάδι φαίνεται να παρέχει καλύτερη προστασία της ολευρωπαΐνης, ενώ η αποθήκευση στον αέρα μετά τον τρίτο μήνα δείχνει να επιφέρει τις σημαντικότερες μεταβολές.

Σχήμα 7.3.: Συγκέντρωση ολεωρωπαΐνης σε ελαιόλαδο κατά την αποθήκευση υπό διαφορετικές συνθήκες.



Στο πιο πάνω σχήμα (Σχήμα 7.3) παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις ολεωρωπαΐνης των 3 σογιελαίων σε σχέση με τους μήνες αποθήκευσης. Στο εμπλουτισμένο σογιέλαιο στο σκοτάδι κατά τον πρώτο μήνα αποθήκευσης παρατηρείται μια πτώση στις συγκεντρώσεις, η οποία όμως δεν φαίνεται να επιτείνεται κατά τον τρίτο μήνα παρουσιάζοντας μια σταθερότητα στις τιμές. Το εμπλουτισμένο σογιέλαιο στο φως παρουσιάζει τη μικρότερη συγκέντρωση ολεωρωπαΐνης μετά από 3 μήνες αποθήκευσης.

Με βάση τις συγκεντρώσεις ολεωρωπαΐνης που προσδιορίστηκαν για τα τρία έλαια υπό διαφορετικές συνθήκες αποθήκευσης προσδιορίστηκε το ποσοστό παραμένουσας ολεωρωπαΐνης στο κάθε έλαιο. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 7.1.

Πίνακας 7.1.: Παραμένουσα ολευρωπαΐνη (%) στο έλαιο μετά το πέρας τριών μηνών αποθήκευσης.

Συνθήκες αποθήκευσης	Ελαιόλαδο		Ηλιέλαιο		Σογιέλαιο	
	Συγκέντρωση (μg / g)	Παραμένουσα ολευρωπαΐνη (%)	Συγκέντρωση (μg / g)	Παραμένουσα ολευρωπαΐνη (%)	Συγκέντρωση (μg / g)	Παραμένουσα ολευρωπαΐνη (%)
Αέρας	39,6	43,6	40,9	22,7	56,5	73,1
Φως	39,3	43,1	78,5	43,5	18,8	24,3
Σκοτάδι	65,8	72,3	90,4	50,1	48,8	63,1

Το ελαιόλαδο, όπως έχει ήδη αναφερθεί έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα και είναι το λιγότερο ακόρεστο έλαιο σε σχέση με το ηλιέλαιο και σογιέλαιο αλλά επίσης και λιγότερο ευάλωτο στην οξειδωση. Με εξαίρεση το σογιέλαιο στον αέρα το ελαιόλαδο παρουσιάζει την μεγαλύτερη τελική διατήρηση ολευρωπαΐνης και αυτό μπορεί να οφείλεται και στην προστατευτική δράση που ασκούν οι ενδογενείς πολυφαινόλες του ελαιολάδου έναντι της καταστροφής της ολευρωπαΐνης και πιθανόν στη συνεργεία μεταξύ των φαινολικών ενώσεων. Εκ των τριών ελαίων που μελετήθηκαν το σογιέλαιο είναι το πιο ακόρεστο. Ως εκ τούτου θα αναμέναμε την μεγαλύτερη απώλεια ολευρωπαΐνης στο σογιέλαιο σε σχέση με τα άλλα έλαια. Παρότι παρατηρείται μια μείωση στις συγκεντρώσεις ολευρωπαΐνης στο σογιέλαιο κατά την αποθήκευση, στο ηλιέλαιο η μείωση αυτή φαίνεται να είναι μεγαλύτερη. Αναφορικά με τις τοκοφερόλες του σογιελαίου και του ηλιελαίου, η κύρια τοκοφερόλη του πρώτου είναι η γ-τοκοφερόλη ενώ του ηλιελαίου η α-τοκοφερόλη. Επιπλέον, όπως θα ειπωθεί στην επόμενη παράγραφο (7.3) το περιεχόμενο του σογιελαίου σε τοκοφερόλες διατηρήθηκε καλύτερα κατά την αποθήκευση, γεγονός το οποίο μπορεί εν μέρει να αποδοθεί στο είδος των περιεχόμενων τοκοφερολών. Έτσι, είναι πιθανόν στην καλύτερη διατήρηση ολευρωπαΐνης που εμφανίζεται στο σογιέλαιο να συνέβαλε και η παρουσία τοκοφερολών. Η συνεργιστική δράση τοκοφερολών και πολυφαινολών είναι γνωστή από τη βιβλιογραφία.

7.3. Περιεχόμενο ελαίων σε τοκοφερόλες

Ο προσδιορισμός των τοκοφερολών στα έλαια μας έγινε με τη μέθοδο HPLC. Η βιταμίνη E είναι η μόνη παράμετρος που προσδιορίστηκε και τον 4^ο μήνα αποθήκευσης, σε αντίθεση με την ολεωρωπαΐνη που προσδιορίστηκε μέχρι τον 3^ο μήνα. Καθώς η βιταμίνη E αποτελεί το σημαντικότερο αντιοξειδωτικό των σπορελαίων ο προσδιορισμός της είναι εξέχουσας σημασίας. Το ελαιόλαδο κατά κανόνα περιέχει μικρότερες συγκεντρώσεις βιταμίνης E σε σχέση με τα σπορέλαια. Λόγω προβλημάτων που προέκυψαν αναφορικά με τα δείγματα ελαιολάδου, ο προσδιορισμός βιταμίνης E δεν παρουσιάζεται σε αυτή τη μελέτη.

Περιεχόμενο τοκοφερολών στο ηλιέλαιο

Πίνακας 7.2.: Περιεχόμενες τοκοφερόλες στο ηλιέλαιο και διατήρηση τοκοφερολών μετά τον 4^ο μήνα αποθήκευσης.

Αποθήκευση		Εμπλου- τισμός	Τοκοφερόλη (μg/g)			Διατήρηση τοκοφερόλης		
Χρόνος	Συνθήκες		α-	β+γ-	δ-	α-	β+γ-	δ-
0	-	-	282,6	25,2	4,6	-	-	-
4	σκοτάδι	-	39,2	24,7	3,9	13,9	98,1	84,0
4		+	294,6	26,3	4,8	>100	>100	>100
4	φως	-	44,8	23,8	3,8	15,9	94,1	81,0
4		+	45,6	23,3	3,6	16,2	92,2	78,2
4	αέρας	-	0	18,2	2,5	0	72,0	53,9
4		+	0	21,3	3,2	0	84,5	68,9

Στον πίνακα 7.2 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις και η διατήρηση κάθε τοκοφερόλης στο ηλιέλαιο μετά το τέλος του 4^{ου} μήνα αποθήκευσης. Παρουσιάζεται η αρχική συγκέντρωση κάθε τοκοφερόλης αρχικά και μετά τον 4^ο μήνα αποθήκευσης καθώς και η διατήρηση των τοκοφερολών μετά την πάροδο των τεσσάρων μηνών. Αναφορικά με την αρχική συγκέντρωση τοκοφερολών του ελαίου πριν την αποθήκευση και τον εμπλουτισμό πρέπει να σημειωθεί το εκχύλισμα φύλλων ελιάς που

χρησιμοποιήθηκε δεν περιείχε τοκοφερόλες. Έτσι η αρχική συγκέντρωση τοκοφερολών είναι κοινή για όλα τα έλαια (εμπλουτισμένα και μη) πριν την αποθήκευση.

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα η α-τοκοφερόλη – η κύρια τοκοφερόλη του ηλιελαίου – διατηρήθηκε πλήρως κατά την αποθήκευση του εμπλουτισμένου ηλιελαίου στο σκοτάδι. Στο μη εμπλουτισμένο ηλιέλαιο η διατήρηση ήταν μικρότερη. Η καλύτερη διατήρηση στο εμπλουτισμένο έλαιο οφείλεται προφανώς σε προστασία που παρείχε ο εμπλουτισμός με πολυφαινόλες στο έλαιο. Κατά την αποθήκευση στον αέρα υπήρξε πλήρης καταστροφή της α-τοκοφερόλης τόσο στα εμπορικά όσο και στα εμπλουτισμένα έλαια, ενώ κατά την έκθεση στο φως δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων. Γενικά η διατήρηση των β+γ- τοκοφερολών ήταν υψηλότερη από αυτήν της α-τοκοφερόλης. Ο εμπλουτισμός σε όλες τις περιπτώσεις οδήγησε σε καλύτερη διατήρηση των β+γ-τοκοφερολών σε σχέση με τα μη εμπλουτισμένα έλαια. Στη βιβλιογραφία έχειδειχθεί ότι η γ-τοκοφερόλη είναι σταθερότερη έναντι της α-τοκοφερόλης κατά τη θερμική επεξεργασία. Η δ-τοκοφερόλη στο ηλιέλαιο βρίσκεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Σε όλες τις περιπτώσεις ο εμπλουτισμός φάνηκε να προστατεύει τη δ-τοκοφερόλη του ελαίου κατά την αποθήκευση.

Πίνακας 7.3.: Συνολικές τοκοφερόλες στο ηλιέλαιο και διατήρηση αυτών μετά τον 4^ο μήνα αποθήκευσης.

Αποθήκευση		Εμπλου- τισμός	Σύνολο τοκοφερολών (μg/g)	Διατήρηση τοκοφερολών
Χρόνος	Συνθήκες			
0	-	-	312,4	-
4	σκοτάδι	-	67,8	21,7
4		+	325,8	>100
4	φως	-	72,3	23,2
4		+	72,6	23,2
4	αέρας	-	20,7	6,6
4		+	24,5	7,8

Στον πίνακα 7.3 παρουσιάζεται το συνολικό περιεχόμενο τοκοφερολών του ηλιελαίου και η διατήρηση αυτού μετά τον 4^ο μήνα αποθήκευσης υπό διαφορετικές συνθήκες

Το σύνολο των τοκοφερολών διατηρήθηκε πλήρως στο εμπλουτισμένο ηλιέλαιο στο σκοτάδι. Τα δείγματα στο φως εμφάνισαν την ίδια διατήρηση (23,2%). Χαμηλή διατήρηση εμφάνισε και το μη εμπλουτισμένο ηλιέλαιο στο σκοτάδι (21,7%). Τις χαμηλότερες τιμές τις παρουσιάζουν τα δείγματα στον αέρα (6,6%, 7,8% για το εμπλουτισμένο και μη εμπλουτισμένο ηλιέλαιο αντίστοιχα).

Συμπερασματικά, το εμπλουτισμένο ηλιέλαιο στο σκοτάδι παρουσιάζει την καλύτερη διατήρηση ολικών τοκοφερολών. Η αποθήκευση στον αέρα αντενδείκνυται όσον αφορά το περιεχόμενο τοκοφερολών του ελαίου, ενώ μεγάλη απώλεια παρατηρείται και στην περίπτωση της αποθήκευσης στον αέρα.

Περιεχόμενο τοκοφερολών στο σογιέλαιο

Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται οι διατηρήσεις για την κάθε τοκοφερόλη χωριστά στο σογιέλαιο μετά το τέλος του 4^{ου} μήνα αποθήκευσης. Όπως και στην περίπτωση του ηλιελαίου η αρχική συγκέντρωση τοκοφερολών είναι κοινή για όλα τα έλαια (εμπλουτισμένα και μη) πριν την αποθήκευση.

Πίνακας 7.4.: Περιεχόμενες τοκοφερόλες στο σογιέλαιο και διατήρηση τοκοφερολών μετά τον 4^ο μήνα αποθήκευσης.

Αποθήκευση		Εμπλου- τισμός	Τοκοφερόλη (μg/g)			Διατήρηση τοκοφερόλης		
Χρόνος	Συνθήκες		α-	β+γ-	δ-	α-	β+γ-	δ-
0	-	-	1,5	325,7	166,6			
4	σκοτάδι	-	0,0	296,9	159,6	0,0	91,2	95,8
4		+	1,6	299,3	155,1	>100	91,9	93,1
4	φως	-	0,0	256,4	149,0	0,0	78,7	89,5
4		+	0,0	289,9	157,9	0,0	89,0	94,8
4	αέρας	-	0,0	242,7	143,7	0,0	74,5	86,3
4		+	0,0	291,2	159,1	0,0	89,4	95,5

Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι τι σογιέλαιο είναι πλούσιο σε γ-τοκοφερόλη, ακολουθούμενο από τη δ-, ενώ η α-τοκοφερόλη βρίσκεται σε μικρή μόνο περιεκτικότητα. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε και στην παρούσα μελέτη.

Παρά το γεγονός ότι η γ-τοκοφερόλη διατηρείται καλύτερα από τις άλλες τοκοφερόλες, ο εμπλουτισμός έδειξε να επιδρά προστατευτικά στη διατήρηση αυτής της τοκοφερόλης στην περίπτωση της αποθήκευσης στο φως και στον αέρα. Στην περίπτωση της αποθήκευσης στο σκοτάδι, η υψηλότερη διατήρηση (περίπου 90%) της τοκοφερόλης αυτής λόγω των συνθηκών – λιγότερο οξειδωτικές συνθήκες – δεν φάνηκε να συνεισφέρει σημαντικά. Στην περίπτωση της δ-τοκοφερόλης η αποθήκευση στο σκοτάδι οδήγησε στα υψηλότερα ποσοστά διατήρησης αυτής, ενώ και σε αυτήν την περίπτωση ο εμπλουτισμός παρείχε προστασία στη δ-τοκοφερόλη κατά την αποθήκευση στο φως και στο αέρα. Η α-τοκοφερόλη, παρότι σε πολύ μικρή συγκέντρωση στο έλαιο, διατηρήθηκε κατά την αποθήκευση του εμπλουτισμένου ελαίου στο σκοτάδι.

Πίνακας 7.5.: Συνολικές τοκοφερόλες στο σογιέλαιο και διατήρηση αυτών μετά τον 4^ο μήνα αποθήκευσης.

Αποθήκευση		Εμπλου- τισμός	Σύνολο τοκοφερολών (μg/g)	Διατήρηση τοκοφερολών
Χρόνος	Συνθήκες			
0	-	-	493,8	
4	σκοτάδι	-	456,4	92,4
4		+	455,9	92,3
4	φως	-	405,4	82,1
4		+	447,8	90,7
4	αέρας	-	386,4	78,3
4		+	450,3	91,2

Αναφορικά με τη διατήρηση των ολικών τοκοφερολών (Πίνακας 7.5) διαπιστώθηκε ότι η μεγαλύτερη διατήρηση παρατηρείται στα δείγματα που έχουν αποθηκευθεί στο σκοτάδι (92,4% και 92,3% για το μη εμπλουτισμένο και εμπλουτισμένο

αντίστοιχα) ενώ σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρούνται αρκετά καλά ποσοστά διατήρησης.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που αφορούν στη διατήρηση τοκοφερολών στο σογιέλαιο και το ηλιέλαιο συνάγεται ότι αφενός ο εμπλουτισμός δρά προστατευτικά στη διατήρηση των τοκοφερολών και αφετέρου ότι το είδος των τοκοφερολών του ελαίου επηρεάζει τη διατήρηση του συνολικού περιεχομένου τοκοφερολών.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Ο εμπλουτισμός, όπως αναμενόταν, οδήγησε σε αύξηση του πολυφαινολικού περιεχομένου των ελαίων.
2. Μετά από 3 μήνες αποθήκευσης όλα τα εμπλουτισμένα έλαια περιείχαν ολεωρωπαΐνη.
3. Η αποθήκευση στο σκοτάδι φαίνεται να οδηγεί σε καλύτερη διατήρηση της ολεωρωπαΐνης στο ελαιόλαδο και στο ηλιέλαιο.
4. Ο εμπλουτισμός δρά προστατευτικά στη διατήρηση των τοκοφερολών.
5. Το είδος των τοκοφερολών του ελαίου πιθανόν να επηρεάζει τη διατήρηση του συνολικού περιεχομένου τοκοφερολών.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Abdalla A. E., Roozen J. P. Effect of plant extracts on stability of sunflower oil and emulsion. Food Chem., 1999, 64, 323-329.

Alarcon de la Lastra C., Barranco M. D., Motilva V., Herrerias J. M. Mediterranean diet and health: Biological importance of olive oil. Current Pharmaceutical Design, 2001, 7, 933-950.

Artajo L. S., Romero M. P., Morello J. R., Motilva M. J. Enrichment of refined olive oil with phenolic compounds: Evaluation of their antioxidant activity and their effect on the bitter index. J. Agric. Food Chem., 2006, 54, 6079-6088.

Bandoniene D., Venskutonis P. R., Gruzdiene D., Murkovic M. Antioxidative activity of sage (*Salvia officinalis* L.), savory (*Satureja hortensis* L.) and borage (*Borago officinalis* L.) extracts in rapeseed oil. Eur. J. Lipid Sci. Technol, 2002, 104, 286-292.

Bendich A., Machlin L. Safety of oral intake of vitamin E. Am J Clin Nutr, 1988, 48, 612-619.

Bieri J., Corash I., Hubbard V. Medical uses of Vitamin E. N Engl J Med, 1983, 308, 1063-1071.

Bouaziz M., Sayadi S. Isolation and evaluation of antioxidants from leaves of Tunisian cultivar olive tree. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 2005, 107, 497-504.

Branen A. Toxicology and biochemistry of botylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene. JAOCS, 1975, 52, 59-63.

Briante R., Patumi M., Terenziani S., Bismuto E., Febbraio F., Nucci R. *Olea europaea* L. leaf extract and derivatives: Antioxidant properties. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, 50, 4934-4940.

Che Man Y. B., Tan C. P. Effects of natural and synthetic antioxidants on changes in refined, bleached, and deodorized palm olein during deep-fat frying of potato chips. *JAOCS*, 1999, 76, 331-339.

Ching Man Cheung S., Tong Szeto Y., Benzie I. F. F. Antioxidant Protection of edible oils. *Plant Foods for Human Nutrition*, 2007, 62, 39-42.

Combs G. *The Vitamins*. New York: Academic Press, 1992, 179-203.

Farag R. S., El-Baroty G. S., Basuny A. M. The influence of phenolic extracts obtained from the olive plant (cvs. Picual and Kronakii), on the stability of sunflower oil. *International Journal of Food Science and Technology*, 2003, 38, 81-87.

Farrell P., Roberts R. Vitamin E. In: Shils ME, Olson JA, Shike M, eds. *Modern Nutrition in Health and disease*, 8th ed. Philadelphia: Lea and Febiger, 1994, 326-341.

Ferreira I. C. F. R., Barros L., Soares M. E., Lourdes Bastos M., Pereira J. A. Antioxidant activity and phenolic contents of *Olea europaea* L. leaves sprayed with different copper formulations. *Food Chem.*, 2007, 103, 188-195.

Garcia O. B., Lorente J., Ortuno A., Del Rio J. A. Antioxidant activity of phenolics extracted from *Olea europaea* L. leaves. *Food Chem.*, 2000, 68, 457-462.

Gertz C., Klostermann S., Kochhar S. P. Testing and comparing oxidative stability of vegetable oils and fats at frying temperature. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2000, 102, 543-551.

Goburdhum D., Laullo S. B. J., Musruck P. Evaluation of soybean quality during conventional frying by FTIR and some chemical indexes. *Int. Journal Food Sci. Nutr.*, 2001, 52, 31-42.

Iqbal S., Bhanger M. I. Stabilization of sunflower oil by garlic extract during accelerated storage. *Food Chem.*, 2007, 100, 246-254.

Japon-Lujan R., Luque De Castro M.D. Liquid-liquid extraction for the enrichment of edible oils with phenols from olive leaf extracts. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, 56, 2505-2511.

Jemai H., Fki I., Bouaziz M., Bouallagui Z., El Feki A., Isoda H., Sayadi S. Lipid-lowering and antioxidant effects of Hydroxytyrosol and its triacetylated derivative recovered from olive tree leaves in cholesterol-fed rats. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, 56, 2630-2636.

Kazuhisa Y. Oils and fats. *Reito*, 2001, 76(883), 405-409.

Kiokias S., Varzakas T., Oreopoulou V. In vitro activity of vitamins, flavonoids, and natural phenolic antioxidants against the oxidative deterioration of oil-based systems. *Food Science and Nutrition*. 2008, 48, 78-93.

Lavelli V., Fregapane G., Desamparados Salvador M. D. Effect of storage on secoiridoid and tocopherol contents and antioxidant activity of Monovarietal extra virgin olive oils. *J. Agric. Food Chem.*, 2006, 54, 3002-3007.

Le Tutour B., Guedon D. Antioxidative activities of *Olea europaea* and related phenolic compounds. *Phytochemistry*, 1992, 31, 1173-1178.

Mancebo-Campos V., Desamparados Salvador M., Fregapane G. Comparative study of virgin olive oil behavior under Rancimat accelerated oxidation conditions and long-term room temperature storage. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, 55, 8231-8236.

Medina-Juares L. A., Gonzalez –Diaz P., Gamez-Meza N., Ortega-Garcia J., Moreno-Varela A. B., Bringas-Alvarado L., Angulo-Guerro O. Effect of processing on the oxidative stability of soybean oil produced in Mexico. *JAOCS*, 1998, 75, 1729-1733.

Meydani S. N., Lichtenstein A. H., White P. J., Goodnight S. H., Elson C. E., Woods M., Gorbach S. L., Schaefer E. J. Food use and health effects of soybean and sunflower oils. *J. Am. Coll. Nutr.*, 1991, 10, 406-428.

Montesano D., Cossignani L., D'Arco G., Simonetti M. S., Damiani P. Pure lycopene from tomato preserves extra virgin olive oil from natural oxidative events during storage. *JAOCS*, 2006, 933-941.

Rastrelli L., Passi S., Ippolito F., Vacca G., De Simone F. Rate of degradation of α -tocopherol, squalene, phenolics and polyunsaturated fatty acids in olive oil during different storage conditions. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, 50, 5566-5570.

Rizner Hras A., Hadolin M., Knez Z., Bauman D. Comparison of antioxidant and synergistic effects of rosemary extract with α -tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. *Food Chem.*, 2000, 71, 229-233.

Rossell J. B., King B., Downes M. J. Detection of adulteration. *JAOCS*, 1982, 30, 333-339.

Shaker E. S. Antioxidative effect of extracts from red grape seed and peel on lipid oxidation in oils of sunflower. *LWT*, 2006, 39, 883-892.

Silva S., Gomes L., Leitaó F., Coelho A. V., Vilas Boas L. Phenolic compounds and antioxidant activity of *Olea europaea* L. fruits and leaves. *Food Science and Technology International*, 2006, 12, 385-395.

Tabera J., Guinda A., Ruiz-Rodriguez A., Seronans J. F., Ibanez E., Albi T., Reglero G. Countercurrent supercritical fluid extraction and fractionation of high-added-value compounds from a hexane extract of olive leaves. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, 52, 4774-4779.

Tappel A. Antioxidant's protection against peroxidation. *INFORM* 1995, 6, 780-783.

Visioli F., Poli A., Galli C. Antioxidant and other biological activities of phenols from olives and olive oil. *Med Research Rev.*, 2002, 22, 65-75.

Walisiewicz-Niekbalska W., Kosmacinska B., Chmielarz B. New trends in the processing of vegetable oils and animal fats for technical purposes. *Pollena: Tłuszcze, Środki Pielęgnacji Kosmetycznej*, 1997, 41, 190-194.

Warner K. Effects in the flavor and oxidative stability of stripped soybean and sunflower oils with added pure tocopherols. *J. Agric. Food Chem.*, 2005, 53, 9906-9910.

Warner K., Mounts T. L. Frying Stability of Soybean and Canola Oil with Modified Fatty Acid. *JAOC*, 1993, 70, 983-988.

Waterman E., Lockwood B. Active components and clinical applications of olive oil. *Alternative Medicine Review* Volume 12, Number 4, 2007, 331-342.

Wu P. F., Nawar W. W. A technique for monitoring the quality of high-oleic corn oils. *JAOC*, 1986, 63, 1363-1367.

Ανδρικόπουλος Ν. Κ. Σημειώσεις Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων. Τόμος Ι. Κεφάλαια Θεωρίας. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο. Αθήνα 1999.

Ανδρικόπουλος Ν. Κ., Χίου Α. Π. Φυτικοχημεία και Βιοχημεία Τροφίμων. Σημειώσεις Φροντιστηρίου. Αθήνα 2005.

Βαφοπούλου-Μαστρογιαννάκη Α. Βιοχημεία Τροφίμων. Θεσσαλονίκη 2003.

Ευσταθίου Π. Διατροφική πρόσληψη της βιταμίνης Ε (και άλλων ωφέλημων μικροσυστατικών) από φυτικά τρόφιμα τηγανισμένα σε έλαια εμπλουτισμένα με αντιοξειδωτικά από φυσικές πηγές. Πτυχιακή εργασία. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο. Αθήνα 2006.

Καρπαθίου Β. Διατροφική πρόσληψη πολυφαινόλων και βιταμίνης Ε από φυτικά τρόφιμα τηγανισμένα σε έλαια εμπλουτισμένα με αντιοξειδωτικά από φυσικές πηγές κατά το διαδοχικό τηγάνισμα σε φριτέζα. Πτυχιακή εργασία. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Αθήνα 2007.

Μαρκίδη Α. Μελέτη της σταθερότητας των ελαίων κάτω από διαφορετικές συνθήκες αποθήκευσης πριν και μετά τον εμπλουτισμό τους με εκχύλισμα αντιοξειδωτικών από φυσικές πηγές. Πτυχιακή Εργασία. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο. Αθήνα 2007.

Μπόσκου Α. Χημεία Τροφίμων. Θεσσαλονίκη 2004.

Νικοδήμου Ε. Επίδραση εμπλουτισμού ελαίων με αντιοξειδωτικά από φυσικές πηγές στην οξειδωτική υποβάθμιση κατά το διαδοχικό τηγάνισμα. Πτυχιακή εργασία. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο. Αθήνα 2007.

Ντάλλα Ι. Διατροφική πρόσληψη πολυφαινόλων από φυτικά τρόφιμα τηγανισμένα σε έλαια εμπλουτισμένα με αντιοξειδωτικά από φυσικές πηγές. Πτυχιακή Εργασία. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο. Αθήνα 2006.

Συντώσης Α. Διατροφή και Μεταβολισμός. Αθήνα 2004.

<http://en.wikipedia.org/wiki/Sunflower-oil>

<http://www.sunflowernsa.com/oil/>, National Sunflower Association.