ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ – ΒΙΟΧΗΜΕΙΑΣ – ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Της Ιωάννου Μαρίας

«ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΠΡΟΣΛΗΨΗ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΑΠΟ ΤΡΟΦΙΜΑ ΤΗΓΑΝΙΣΜΕΝΑ ΣΕ ΕΛΑΙΑ ΠΛΟΥΣΙΑ ΣΕ ΦΥΣΙΚΑ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ.»

Επιβλέπων καθηγητής:
Ανδρικόπουλος Νικόλαος

Τριμελής επιτροπή:
Ανδρικόπουλος Νικόλαος
Χίου Αντωνία
Καλογερόπουλος Νικόλαος

Αθήνα, Ιούνιος 2005

Αφιερωμένη στον πολυαγαπημένο μου παππού Μιχάλη,
που με βοήθησε και με στήριξε, που μας αγάπησε
πολύ και έκανε όνειρα για μας πριν φύγει από τη
ζωή και που η απουσία του στιγμάτισε τις ζωές μας.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα πτυχιακή μελέτη εκπονήθηκε από την φοιτήτρια Ιωάννου Μαρία του Τμήματος Διαιτολογίας και Διατροφής στο Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο. Το εργαστηριακό κομμάτι της μελέτης πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Χημείας, Φυσικοχημείας και Βιοχημείας Τροφίμων κατά το ακαδημαϊκό έτος 2004-2005 κάτω από την επίβλεψη του καθηγητή του τμήματος Νικόλαου Κ. Ανδρικόπουλου.

Στον κύριο Ανδρικόπουλο οφείλω τις θερμές μου ευχαριστίες για την καθοδήγηση και την υποστήριξη του καθ ‘όλη τη διάρκεια διεκπεραίωσης της παρούσας πτυχιακής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στην δρ. Αντωνία Χίου, χωρίς την βοήθεια της οποίας η ολοκλήρωση αυτής της μελέτης θα ήταν αδύνατη, για το αμείωτο ενδιαφέρον και τη συμπαράσταση της τόσο κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους όσο και κατά τη συγγραφή του.

Ευχαριστώ τον δρ. Νικόλαο Καλογερόπουλο και την δρ. Αναστασία Μυλωνά για το χρόνο που μου αφιέρωσαν τόσο κατά την πραγματοποίηση του πειραματικού μέρους όσο και για την διόρθωση της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης το Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο για την διάθεση του εργαστηριακού χώρου και την παραχώρηση των οργάνων για την πραγματοποίηση του πειραματικού μέρους, καθώς και όλο το προσωπικό του εργαστηρίου που ήταν πρόθυμο να με βοηθήσει σε ότι πρόβλημα προέκυπτε.

Θα ήθελα να ευχαριστώ επιπλέον την Αγγελική Κουντούρη, την Έλενα Τρουλλίδου, τη Φωτεινή Σάλτα και τον Γιάννη Μουρντζίνο για την ανυπολόγιστη ηθική υποστήριξη τους καθώς και για την συμβολή τους στην ολοκλήρωση της μελέτης αυτής.

Τέλος, ευχαριστώ από καρδιάς τον Μάριο Πράκκη, τους γονείς μου και τα αδέρφιά μου, για τη συνεχή συμπαράσταση, την αγάπη και την κατανόηση που έδειξαν όλο αυτόν τον καιρό.

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Μελέτες που αφορούν τη διατροφική πρόσληψη ουσιών και τις επιδράσεις τους στην ανθρώπινη υγεία πραγματοποιούνται συνήθως με ανάλυση του νωπού τροφίμου, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη ότι το μαγείρεμα των τροφίμων μπορεί να προκαλέσει διάφορες μεταβολές στη σύστασή τους (M. Candela et al.1996). Απ'όλες τις μεθόδους μαγειρικής, ειδικά το τηγάνισμα, έχει κακή φήμη από διατροφική άποψη. Οι τοξικολογικές επιδράσεις των τηγανισμένων λιπών και ελαίων, θερμαινόμενων σε υψηλές θερμοκρασίες, αποτέλεσαν αντικείμενο εντατικοποιημένων ερευνών από τη δεκαετία του '50 και έχουν συμβάλλει σ'αυτή την κακή εντύπωση για το τηγάνισμα. Παρόλα αυτά, πολύ λίγες διατροφικές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στα τηγανισμένα τρόφιμα (L. Fillion and C.J.K Henry, 1998). Κυρίως έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες που εξετάζουν τα τηγανισμένα έλαια και τις μεταβολές στη σύστασή τους κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος. Δεδομένου ότι το τηγάνισμα είναι μια δημοφιλής, εύκολη και γρήγορη μέθοδος μαγειρέματος και λαμβάνοντας υπόψη ότι στις μεσογειακές χώρες, και ειδικά στην Ελλάδα, το έλαιο που χρησιμοποιείται ευρύτατα για τηγάνισμα είναι το ελαιόλαδο, θεωρήθηκε ενδιαφέρον να διερευνηθεί η επίδραση του τηγανίσματος στις συγκεντρώσεις των αντιοξειδωτικών του ελαιολάδου και η πιθανή πρόσληψη τους από τα τρόφιμα. Ελάχιστες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για την απορρόφηση μικροσυστατικών του ελαιολάδου, όπως οι πολυφαινόλες και οι τοκοφερόλες, σε φυτικά και ζωικά τρόφιμα της Μεσογείου. Δεδομένου ότι κατά την διαδικασία του τηγανίσματος γίνεται απορρόφηση ελαίου από το τρόφιμο, κρίνεται αναγκαίο να μελετηθεί η μεταφορά των αντιοξειδωτικών συστατικών του παρθένου ελαιολάδου κατά το τηγάνισμα φυτικών τροφίμων και ψαριών που χρησιμοποιούνται σε ευρεία βάση από τον ελληνικό πληθυσμό.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το τηγάνισμα είναι μια δημοφιλής, εύκολη και γρήγορη μέθοδος μαγειρέματος. Στις μεσογειακές χώρες, και ειδικά στην Ελλάδα, το έλαιο που χρησιμοποιείται ευρύτατα για τηγάνισμα είναι το ελαιόλαδο. Έτσι θεωρήθηκε ενδιαφέρον να διερευνηθεί η επίδραση του τηγανίσματος στις συγκεντρώσεις των αντιοξειδωτικών του ελαιολάδου και η πιθανή πρόσληψη τους από τα τρόφιμα. Ο ερευνητικός στόχος ήταν να προσδιοριστούν τα αντιοξειδωτικά συστατικά που περιέχονται σε τηγανισμένα φυτικά τρόφιμα και ψάρια.

Στην εργασία αυτή προσδιορίστηκε η σύσταση των νωπών και τηγανιτών τροφίμων (φυτικά: πατάτα, πιπεριά καθώς και κολοκύθι και μελιτζάνα, τηγανιτά, με αλεύρι και με κουρκούτι, ψάρια: γαύρος, γόπα, κουτσομούρα, μπακαλιαράκι, σαρδέλα, σαφρίδι, αθερίνα, μαρίδα) και ως αποτέλεσμα της διαδικασίας τηγανίσματος αναλύθηκαν τα αντίστοιχα έλαια τηγανίσματος τους, σε τοκοφερόλες, πολυφαινόλες και τριτερπενοειδή.

Ο προσδιορισμός των τοκοφερολών έγινε με χρωματογραφία HPLC ενώ των πολυφαινολών και τριτερπενοειδών με χρωματογραφία GC/MS. Για την παραλαβή των τοκοφερολών πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με διαλύτη το εξάνιο/BHT, ενώ στην περίπτωση των πολυφαινολών και των τριτερπενοειδών χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης παραλαβής η μεθανόλη.

Στο φρέσκο ελαιόλαδο που χρησιμοποιήθηκε προσδιορίστηκε η συγκέντρωση α-τοκοφερόλης (17,2 mg/100g fw), δ-τοκοφερόλης (2.6 mg/100g fw), ολικών τοκοφερολών (19.8 mg/100 g fw) και 10 PP (τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη, p-υδρόξυβενζοϊκό οξύ, p-υδροξυφαινυλοξικό οξύ, βανιλλίνη, βανιλλικό οξύ, φερουλικό οξύ, φλωρετικό οξύ, χλωρογενικό οξύ και p-κουμαρικό οξύ), εκ των οποίων η κύρια πολυφαινόλη ήταν η τυροσόλη. Επίσης, προσδιορίστηκαν τα HPTA ολεανολικό (36.8 mg/100g fw), μασλινικό (27.623 mg/100g fw) και ουρσολικό οξύ (1.320 mg/100g fw).

Όλα τα φυτικά τρόφιμα και ψάρια εμπλουτίζονται σε τοκοφερόλες, πολυφαινόλες και HPTA κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος τους. Επίσης, φάνηκε ότι τα ζωικά και φυτικά τρόφιμα δεν συμπεριφέρονται το ίδιο ως προς την πρόσληψη αντιοξειδωτικών από το ελαιόλαδο κατά τη διάρκεια του τηγανίσματός τους, ενώ παρατηρήθηκαν και διαφορές ανάμεσα στα τρόφιμα της ίδιας κατηγοριάς. Στα τηγανισμένα τρόφιμα τα αντιοξειδωτικά έχουν τις εξής διακυμάνσεις: η α-τοκοφερόλη από 1.21-5.61 mg/100 g fw στα λαχανικά και από 1.93-2.97 mg/100 g fw στα ψάρια, οι ολικές τοκοφερόλες από 1.3-6 mg/100 g fw στα φυτικά τρόφιμα και από 2.12-2.97 mg/100 g fw στα ψάρια, οι ολικές πολυφαινόλες από 0.41-33.44 mg/100 g fw στα φυτικά τρόφιμα και από 1.009-2.268 mg/100 g fw στα ψάρια και

τέλος, τα HPTA από 2.088-6.221 mg/100 g fw στα φυτικά τρόφιμα και 2.057-12.587 mg/100 g fw στα ψάρια.

Από τη σύγκριση του ποσοστού ανάκτησης των ολικών τοκοφερολών και ολικών PP κατά το τηγάνισμα των φυτικών και ζωικών τροφίμων, προκύπτει ότι γενικά τα ποσοστά ανάκτησης είναι υψηλότερα στην περίπτωση των τηγανιτών ψαριών, δηλαδή κατά το τηγάνισμα των ψαριών η ολικές τοκοφερόλες και πολυφαινόλες επιβιώνουν καλύτερα. Το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης πολυφαινολών στα φυτικά τρόφιμα (40.6 %) είναι μικρότερο από το μικρότερο υπολογισθέν ποσοστό ανάκτησης πολυφαινολών στα ψάρια (50.4 %). Όσον αφορά τα ποσοστά ανάκτησης των HPTA κατά το τηγάνισμα των φυτικών τροφίμων και των ψαριών, δεν παρουσιάζεται ιδιαίτερη διαφορά στα ποσοστά ανάκτησης ανάμεσα στα δύο είδη τροφίμων (35-88 %).

Φαίνετα ότι αντιοξειδωτικό περιεχόμενο του τροφίμου δεν αντανακλά απόλυτα το αντιοξειδωτικό περιεχόμενο του ελαίου και για ακριβείς υπολογισμούς απαιτείται η ανάλυση του τροφίμου. Εντούτοις, σε ορισμένες περιπτώσεις κάποιων ψαριών, από την ανάλυση του ελαίου τηγανίσματος τους υπάρχει μια ένδειξη για την ποσότητα τοκοφερόλης και πολυφαινολών που αναμένεται να παραληφθεί από το τρόφιμο κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος. Το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση προσδιορισμού των HPTA σε φυτικά τρόφιμα και ψάρια. Γενικά όμως, κατά το τηγάνισμα των φυτικών τροφίμων παρατηρείται μεγαλύτερη περιεκτικότητα των προσροφημένων από τα τρόφιμα έλαιων σε τοκοφερόλες και πολυφαινόλες σε σχέση με τα έλαια τηγανίσματος των τροφίμων αυτών, ενώ στην περίπτωση των ψαριών, τα έλαια τηγανίσματος τους είχαν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε τοκοφερόλες και πολυφαινόλες.

Καθώς το ελαιόλαδο περιέχει πολυφαινολικές ενώσεις που απουσιάζουν από τα σπορέλαια και σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας που αποδεικνύουν ότι οι πολυφαινόλες του ελαιολάδου περνούν στο τρόφιμο, ενισχύεται με ένα επιπλέον στοιχείο η υπεροχή του ελαιολάδου ως έλαιο τηγανίσματος.

Abstract

Frying is a popular, easy and quick method of cooking. At Mediteranean countries, especially in Greece, olive oil is widely used for frying. So, it is interesting to study the effect of frying on concentrations of olive oil antioxidants and any possible recovery from foods. The target of this study was to determine the antioxidants of fried vegetables and fish.

At this project the tocopherol, polyphenols and triterpenoid content in raw and fried food as well as in the corresponding frying oils was determined and evaluated. Vegetables, such as potato, pepper, aubergine, vegetable marrow, raw or fried with flour or gruel, and fish such as codling, sardine, atherine, alevin were studied.

Tocopherols analysis was performed by HPLC, while that of polyphenols and terpenoids by GC/MS. Hexane/BHT, was used to recover tocopherols from matrix while polyphenols and terpenoids were extracted with methanol.

According to the analysis of fresh olive oil a-tocopherol was determined at 17.2 mg /100 g fw, and δ-tocopherol at 2.6 mg/100 g fw. Moreover 9 polyphenolic compounds were found to contribute to the antioxidant content of virgin olive oil and were the following: tyrosol, OH-tyrosol, p-benzoic acid, p-OH phenylacetic acid, vanillin, vanillic acid, ferulic acid, phloretic acid, p-coumaric acid . Finally 3 hydroxypentatriterpenoid acids (HPTA) oleanolic, maslinic and ursolic acid were also determined in significant concentrations.

The antioxidant content of vegetables and fish seems to increase during frying process. Moreover while food from vegetable or fish origin differentiate concerning the olive oil antioxidant absorbance during frying, slight differences appear as well between food of same origin.

Antioxidants in fried food vary as following: a-tocopherols vary from 1.21-5.61 mg/100gr fw in vegetables, while in fish was from 1.93-2.97 mg/100gr fw. Total tocopherols were from 1.3-6 and 2.12-2.97 mg/100g fw for

vegetables and fish respectively. Total polyphenols vary from 0.41-33.44 for vegetables and 1.009-2.268 mg/100g fw for fish and finally HPTA were from 2.088-6.221 and 2.057-12.587 mg/100g fw for vegetables and fish respectively.

Comparing the % recovery of total tocopherol and polyphenolic compounds during frying process, the recovery rates are found to be significantly higher in fish than in vegetable samples. Thus, the highest recovery rate determined in vegetables (40.6%) is still lower than the lowest one determined in fish (50.4%). On the contrary, no difference appears at the recovery rates of HPTA between vegetables and fish.

Also, it seems that a correlation between the antioxidant content of the food and the corresponding frying oil does not exist and consequently the analysis of food itself has to be performed in order to determine its antioxidant content. Nevertheless, from the analysis of the fried oil of some kinds of fish we can have an indication for the quantity of tocopherols and polyphenols, that it is possible to be extracted during the frying process. The same conclusion can be derived for the HPTA conent of some vegetables and fish. In general terms, concerning vegetables, the tocopherols and polyphenols concentration in absorbed, during frying, oil is found to be higher than that in frying oil while the opposite seems to occur in fish samples.

According to the results of this project and the fact that olive oil contains polyphenols that other vegetable oils do not, reveals the superiority of olive oil in frying process.

Περιεχόμενα **Σελίδα**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΤΗΓΑΝΙΣΜΑ **1**

1.1. Τηγάνισμα 1

1.2. Μεταβολές κατά το τηγάνισμα: 3

1.2 α) Φυσικές μεταβολές 3

1.2 β) Χημικές μεταβολές 4

1. Υδρόλυση 4

2. Οξείδωση 4

3. Πολυμερισμός 5

1.3 Θρεπτικές απώλειες και οφέλη από τα τηγανισμένα τρόφιμα 6

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Η ΔΡΑΣΗ ΚΑΙ Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ **11**

2.1 Αντιοξειδωτικά και μηχανισμός ελευθέρων ριζών 11

2.2 Αντιοξειδωτικά στα τρόφιμα: ταξινόμηση και μηχανισμός δράσης 12

2.3 Αντιοξειδωτικά και ανθρώπινος οργανισμός 15

2.4 Βιταμίνη Ε 17

2.4 α) Η σημασία των τοκοφερολών στην ανθρώπινη υγεία 19

2.5 Πολυφαινολικές Ενώσεις 21

2.5 α) Η σημασία των φαινολικών ενώσεων στην ανθρώπινη υγεία 22

2.5 β) Βιοδιαθεσιμότητα των πολυφαινολών 26

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ ΩΣ ΕΛΑΙΟ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑΤΟΣ **29**

3.1. Ιστορικά στοιχεία και ορισμοί 29

3.2. *Σύσταση ελαιολάδου* 30

3.2.α.) *Μικροσυστατικά του ελαιολάδου* 33

1. *Τοκοφερόλες* 33

2. *Φαινολικές Ενώσεις* 35

3.3. *Η σημασία των μικροσυστατικών στη σταθερότητα του ελαιολάδου* 38

3.3 α) *Φαινόλες και αυτό-οξείδωση* 38

3.3 β) *Η σημασία των τοκοφερολών στη σταθερότητα τουελαιολάδου* 39

3.4. *Μεταβολές στα φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου κατά το τηγάνισμα* 39

3.5. *Επίδραση του τηγανίσματος στο περιεχόμενο του ελαιολάδου σε τοκοφερόλες* 42

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΑΞΙΑ ΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΜΕΛΕΤΗΣ **44**

4.1. Πατάτα 44

4.1.α) Η πατάτα στην ανθρώπινη διατροφή 44

4.1.β) Η διατροφική αξία της πατάτας 45

4.2. Κολοκύθι 47

4.2 α) Το κολοκύθι στην ανθρώπινη διατροφή 47

4.2.β) Η διατροφική αξία του κολοκυθιού 48

4.3. Μελιτζάνα 51
4.3 α) Η μελιτζάνα στην ανθρώπινη διατροφή 51
4.3.β) Η διατροφική αξία της μελιτζάνας 51
4.4. Πιπεριά 53
4.4.α) Η πιπεριά στην ανθρώπινη διατροφή 53
4.4.β) Η διατροφική αξία της πιπεριάς 54
4.5. Προσρόφηση μικροσυστατικών του παρθένου ελαιολάδου από φυτικά τρόφιμα κατά το τηγάνισμα 56
4.6. Ψάρια της Μεσογείου 60
4.6.α) Διατροφική αξία ψαριών της Μεσογείου 60
4.6.β) Σύσταση νωπών και τηγανισμένων ψαριών 63

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ **67**
5.1. Υλικά και αντιδραστήρια 67
5.2. Όργανα 68
5.3. Γενικές πορείες 68
5.3.1 Προσδιορισμός Τοκοφερολών 68
5.3.1 α) Παρασκευή διαλυμάτων εκχύλισης 68
5.3.1.β) Πειραματική διαδικασία παραλαβής βιταμίνης Ε από τηγανισμένα και νωπά τρόφιμα 69
5.3.1.γ) Πειραματική διαδικασία προσδιορισμού βιταμίνης Ε σε έλαια 71
5.3.1.δ) Ανάλυση HPLC 73
5.3.2 Προσδιορισμός Πολυφαινολών 75

5.3.2.α) Πειραματική διαδικασία παραλαβής πολυφαινολών από νωπά και τηγανισμένα τρόφιμα 75
5.3.2.β) Πειραματική διαδικασία παραλαβής πολυφαινολών από έλαια 75
5.3.2.γ) Προετοιμασία δείγματος για την ανάλυση με αέρια χρωματογραφία – Αντίδραση σιλυλίωσης 77
5.3.2.δ) Προσδιορισμός των πολυφαινολών με αέρια χρωματογραφία 78
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ **80**
6.1. Γενικά 80
6.2. Τοκοφερόλες 81
6.2.α) Καμπύλες αναφοράς τοκοφερολών 81
6.2.β) Ποσοτικός προσδιορισμός τοκοφερολών στα τρόφιμα και έλαια τηγανίσματος 82
6.2.γ) Ανάκτηση των τοκοφερολών κατά τη διαδικασία του τηγανίσματος 87
6.2.δ) Κατανομή των τοκοφερολών μεταξύ ελαίου τηγανίσματος και προσροφημένου από το τρόφιμο ελαίου 93
6.3. Πολυφαινόλες 99
6.3.α) Καμπύλες αναφοράς πολυφαινολών 99
6.3.β) Ποσοτικός προσδιορισμός πολυφαινολών στα τρόφιμα και έλαια τηγανίσματος 100

6.3.γ) Ανάκτηση των πολυφαινολών κατά τη διαδικασία του τηγανίσματος 107
6.3.δ.) Κατανομή των πολυφαινολών μεταξύ του ελαίου τηγανίσματος και του προσροφημένου από το τρόφιμο ελαίου 110
6.4. Υδροξυπεντακυκλοτερπενικά οξέα (HPTA) 115
6.2.α.) Καμπύλες αναφοράς υδροξυπεντακυκλοτερπενικά οξέα 115
6.4.β) Ποσοτικός προσδιορισμός υδροξυπεντακυκλοτερπενικών οξέων στα τρόφιμα και έλαια τηγανίσματος 115
6.4.γ) Ανάκτηση των υδροξυπεντακυκλοτερπενικών οξέων κατά τη διαδικασία του τηγανίσματος 118
6.4.δ) Κατανομή των υδροξυπεντακυκλοτερπενικών οξέων μεταξύ ελαίου τηγανίσματος και προσροφημένου από το τρόφιμο ελαίου 120
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ **122**

Πίνακας ***Σελίδα***

Πίνακας 3.1: *Τα κυριότερα λιπαρά οξ.εα του ελαιολάδου* *32*

Πίνακας 3.2: *Περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε τοκοφερόλες (mg/100g)* *34*

Πίνακας 3.2: *Περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε βιταμίνη Ε* *35*

Πίνακας 4.1: *Διατροφικά στοιχεία της πατάτας* *46*

Πίνακας 4.2: Σύσταση του κολοκυθιού σε μεταλλικά στοιχεία και βιταμίνες *50*

Πίνακας 4.3: Σύσταση της βρασμένης μελιτζάνας σε βιταμίνες και ιχνοστοιχεία *52*

Πίνακας 4.4: Πίνακας σύστασης πράσινης πιπεριάς *56*

Πίνακας 4.5: Χαρακτηριστικά τηγανίσματος φυτικών τροφίμων πριν και μετά το τηγάνισμα *57*

Πίνακας 4.6: Απορρόφηση ελαίου, επί νωπού (% fw) ή ξηρού βάρους (% dw), από τα τηγανισμένα φυτικά τρόφιμα, (προσδιορισμός κατά Soxhlet) *58*

Πίνακας 4.7: Περιεκτικότητα των νωπών και τηγανισμένων τροφίμων σε έλαια και σε ολικές πολυφαινόλες (με αντιδραστήριο Folin-Ciocalteau), και εκατοστιαία αύξηση των πολυφαινολών στα τηγανισμένα τρόφιμα *58*

Πίνακας 4.8: Περιεκτικότητα των ψαριών σε υγρασία, πρωτεΐνη και λίπος *64*

Πίνακας 4.9: Βιομετρικά χαρακτηριστικά και μεταβολές του περιεχομένου λίπους και νερού των ψαριών κατά το τηγάνισμα *64*

Πίνακας 4.10: Σκουαλένιο στα νωπά και τηγανισμένα ψάρια και % κάλυψη της μέσης ημερήσιας δόσης στις Μεσογειακές χώρες (από κατανάλωση 100g τηγανητών ψαριών) *65*

Πίνακας 4.11: Ανάκτηση σκουαλενίου στα τηγανισμένα λάδια *66*

Πίνακας 5.1: Λυοφυλιοποιημένα τρόφιμα, βάρος και υγρασία τροφίμων

και όγκος αναδιάλυσης *70*

Πίνακας 5.2*:* Βάρη ελαίων *72*

Πίνακας 5.3: Λυοφυλιοποιημένα τρόφιμα και έλαια τηγανίσματος, βάρος και υγρασία τροφίμων *76*

Πίνακας 6.2.1*:* Περιεκτικότητα των φυτικών τροφίμων και των ελαίων τηγανίσματος αυτών σε τοκοφερόλες *84*

Πίνακας 6.2.2: Περιεκτικότητα των ζωικών τροφίμων και των ελαίων τηγανίσματος αυτών σε τοκοφερόλες *85*

Πίνακας 6.3.1: Περιεκτικότητα των φυτικών τροφίμων και των ελαίων τηγανίσματος αυτών σε πολυφαινόλες. (mg/100g fw) *105*

Πίνακας 6.3.2: Περιεκτικότητα των ζωικών τροφίμων και των ελαίων τηγανίσματος αυτών σε πολυφαινόλες.(mg/100g fw) *106*

Πίνακας 6.4.1*:* Περιεκτικότητα των φυτικών τροφίμων και των ελαίων τηγανίσματος αυτών σε υδροξυπεντακυκλοτερπενικά οξέα (mg/100g fw) *116*

Πίνακας 6.4.2: Περιεκτικότητα των ζωικών τροφίμων και των ελαίων τηγανίσματος αυτών σε υδροξυπεντακυκλοτερπενικά οξέα (mg/100g fw) *117*

Σχήματα ***Σελίδα***

***Σχήμα 2.1*:** Μηχανισμός ελευθέρων ριζών *12*

Σχήμα 2.2: Δομή και σχετική δραστικότητα τοκοφερολών και τοκοτριενολών *18*

***Σχήμα 6.2.1*:** *Καμπύλη αναφοράς α-τοκοφερόλη* *81*

Σχήμα 6.2.2: *Καμπύλη αναφοράς δ-τοκοφερόλης* *81*

Σχήμα 6.2.3: Χρωματογράφημα προτύπων και εκχυλίσματος αφυδατωμένου δείγματος τροφίμου *83*

Σχήμα 6.2.4: Χρωματογράφημα εκχυλίσματος φρέσκου ελαιολάδου και ελαίου τηγανίσματος αθερίνας *83*

Σχήμα 6.2.5: % Ανάκτηση α-τοκοφερόλης κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των φυτικών τροφίμων *88*

Σχήμα 6.2.6: *%* Ανάκτηση δ-τοκοφερόλης κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των φυτικών τροφίμων *88*

Σχήμα 6.2.7: *%* Ανάκτηση ολικών τοκοφερολών κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των φυτικών τροφίμων *89*

Σχήμα 6.2.8*:* % Ανάκτηση α-τοκοφερόλης κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των ψαριών *90*

Σχήμα 6.2.9: *%* Ανάκτηση δ-τοκοφερόλης κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των ψαριών *91*

Σχήμα 6.2.10*: %* Ανάκτηση ολικών τοκοφερολών κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των ψαριών *91*

Σχήμα 6.2.11: Συγκέντρωση α-τοκοφερόλης στο έλαιο τηγανίσματος και στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο *93*

Σχήμα 6.2.12*:* Συγκέντρωση δ-τοκοφερόλης στο έλαιο τηγανίσματος και στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο *94*

Σχήμα 6.2.13*:* Συγκέντρωση του συνόλου των τοκοφερολών στο έλαιο τηγανίσματος και στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο *95*

Σχήμα 6.2.14: Συγκέντρωση α-τοκοφερόλης στο έλαιο τηγανίσματος και στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο *96*

Σχήμα 6.2.15*:* Συγκέντρωση δ-τοκοφερόλης στο έλαιο τηγανίσματος και

στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο *97*

Σχήμα 6.2.16: Συγκέντρωση ολικών τοκοφερολών στο έλαιο τηγανίσματος και στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο *98*

Σχήμα 6.3.1: Χρωματογράφημα εκχυλίσματος παρθένου ελαιολάδου *101*

Σχήμα 6.3.2*:* Χρωματογράφημα εκχυλίσματος ξηρού δείγματος αθερίνας τηγανιτής *101*

Σχήμα 6.3.3: Χρωματογράφημα εκχυλίσματος ξηρού δείγματος μελιτζάνας τηγανιτής με αλεύρι *102*

Σχήμα 6.3.4: % Ανάκτηση ολικών πολυφαινολών κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των φυτικών τροφίμων *107*

Σχήμα 6.3.5: % Ανάκτηση τυροσόλης κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των ζωικών τροφίμων *108*

Σχήμα 6.3.6: *%* Ανάκτηση ολικών πολυφαινολών κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των ψαριών *109*

Σχήμα 6.3.7: Συγκέντρωση ολικών πολυφαινολών στο έλαιο τηγανίσματος και στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο *111*

Σχήμα 6.3.8: Συγκέντρωση τυροσόλης στο έλαιο τηγανίσματος και στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο *112*

Σχήμα 6.3.9: Συγκέντρωση ολικών πολυφαινολών στο έλαιο τηγανίσματος και στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο *113*

Σχήμα 6.3.10: Συγκέντρωση τυροσόλης στο έλαιο τηγανίσματος και στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο *114*

Σχήμα 6.4.1*: %* Ανάκτηση του συνόλου των HPTA κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των φυτικών τροφίμων *118*

Σχήμα 6.4.2: *%* Ανάκτηση του συνόλου των HPTA κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των ζωικών τροφίμων *119*

Σχήμα 6.4.1: Συγκέντρωση του συνόλου HPTA στο έλαιο τηγανίσματος και στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο *120*

Σχήμα 6.4.2: Συγκέντρωση του συνόλου HPTA στο έλαιο τηγανίσματος και στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο *121*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1
ΤΗΓΑΝΙΣΜΑ

1.3. Τηγάνισμα

Το μαγείρεμα θεωρείται μια πανάρχαια διεργασία, που η ιστορία του χάνεται στο βάθος των αιώνων (Δημόπουλος Κ.Α, Ανδρικόπουλος Ν.Κ, Διατροφή, 1996). Τεχνολογικά ορίζεται ως η θερμική επεξεργασία του τροφίμου με απώτερο σκοπό:

- Να γίνει το φαγητό πιο ασφαλές για βρώση γιατί εξουδετερώνονται παθογόνοι μικροοργανισμοί-τοξίνες που προκαλούν τροφογενείς ασθένειες.
- Να διαμορφωθούν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τροφίμου σε εκείνα τα επιθυμητά χαρακτηριστικά του μαγειρεμένου φαγητού, όπως το χρώμα, το άρωμα και η υφή.
- Να γίνει το φαγητό πιο εύπεπτο απο τη μετουσίωση και υδρόλυση των δομικών πρωτεϊνών (κρέας, ψάρια) και των πολυσακχαριτών(λαχανικά), (Μπόσκου Γ., Οργάνωση και Διαχείριση Μονάδων Διατροφής, 2005).
- Να αυξήσει τη βιολογική διαθεσιμότητα των θρεπτικών ουσιών στον ανθρώπινο οργανισμό (Bognar A.1998).

Όπως είναι γνωστό, κατα το τηγάνισμα αναπτύσσεται υψηλή θερμοκρασία 175-200ºC και ο χρόνος μαγειρέματος μειώνεται σημαντικά. Το μέσο που χρησιμοποιείται για να επιτευχθεί η κατάλληλη υψηλή θερμοκρασία είναι οι λιπαρές ύλες, γιατί έχουν υψηλό σημείο ζέσης και μπορούν να θερμανθούν σχεδόν μέχρι το σημείο ζέσης, χωρίς σημαντικές διασπάσεις (Δημόπουλος Κ.Α, Ανδρικόπουλος Ν.Κ, Διατροφή, 1996). Έτσι, το τηγάνισμα με λάδι ή λίπος είναι μία απο τις δημοφιλέστερες μεθόδους μαγειρικής και, παρά τις σύγχρονες τάσεις υγείας και τις συστάσεις για υγειινή διατροφή, η απαίτηση για τηγανισμένα τρόφιμα αυξάνεται βαθμιαία τα τελευταία χρόνια

προκειμένου να συμβαδίσει με τις απαιτήσεις του σύγχρονου τρόπου ζωής (Mintel E. 2002), όπου τα άτομα αφιέρωνουν πολύ λίγο χρόνο στην προετοιμασία και την κατανάλωση των γευμάτων τους.

Υπάρχουν τρεις αναγνωρισμένες μέθοδοι τηγανίσματος:

Α) τηγάνισμα σε τηγάνι (Pan-frying, Shallow frying)

Β) οικιακό τηγάνισμα σε φριτέζα (Batch Deep-frying)

Γ) συνεχές τηγάνισμα σε φριτέζα (Continuous Deep- frying),

(McSavage J et al.2001).

Κατά το τηγάνισμα σε τηγάνι ή διαφορετικά ρηχό τηγάνισμα, το τρόφιμο μαγειρεύεται σε έλαιο ή λίπος του οποίου η στάθμη δεν ξεπερνά το ύψος του τροφίμου. Ουσιαστικά, μέρος και ενίοτε το σύνολο του λαδιού απορροφάται απο τα τρόφιμα κατά τη διάρκεια του μαγειρέματος (McSavage J et al. 2001). Η μετάδοση θερμότητας γίνεται με μεταφορά από το έλαιο ή το λίπος και η θερμοκρασία τηγανίσματος είναι γύρω στους 120-180ºC. Σκοπός αυτής της διαδικασίας είναι να αποκτήσει το τρόφιμο εκείνα τα ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τηγανιτού που οφείλονται κυρίως στην ομοιογενή θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία και την απορρόφηση εδώδιμου ελαίου (Μπόσκου Γ.,Οργάνωση και Διαχείριση Μονάδων Διατροφής).

Η τεχνική του οικιακού τηγανίσματος σε φριτέζα περιλαμβάνει τη χρήση μεγαλύτερου όγκου λαδιού, έτσι ώστε η συνολική επιφάνεια του τροφίμου να είναι βυθισμένη στο λάδι. Κατα συνέπεια μόνο ένα μικρό μέρος του λαδιού απορροφάται απο το τρόφιμο (McSavage J et al. 2001). Η μετάδοση θερμότητας γίνεται με μεταφορά στο έλαιο ή το λίπος και η θερμοκρασία τηγανίσματος κυμαίνεται από 140-220ºC (Μπόσκου Γ.,Οργάνωση και Διαχείριση Μονάδων Διατροφής ,2005).

Η διαδικασία του συνεχούς τηγανίσματος σε φριτέζα περιλαμβάνει την προσθήκη των τροφίμων στην συσκευή τηγανίσματος, στην οποία έχει προστεθεί πολύ μεγάλη ποσότητα λαδιού. Χρησιμοποιείται κυρίως σε μονάδες

εστίασης και βιομηχανίες τροφίμων,μικρής ή μεγάλης κλίμακας (McSavage J et al. 2001).

Σε μία μελέτη σύγκρισης της διατροφικής αξίας των δύο πρώτων τεχνικών, δείχθηκε ότι το τηγάνισμα με ελαιόλαδο σε φριτέζα είναι διατροφικά καλύτερο από το τηγάνισμα σε τηγάνι και η χρήση ελαιολάδου έναντι σπορελαίων ευνοϊκή. Αυτό οφείλεται στο ότι υπάρχει πιθανή συνεργιστική δράση μεταξύ των υδρόφιλων πολυφαινολών και των τοκοφερολών, κάτι που εξηγεί την μεγάλη αντίσταση στην οξείδωση που παρατηρείται στα τηγανίσματα αυτού του τύπου. Επίσης, στο τηγάνισμα σε τηγάνι το τρόφιμο, λόγω του ότι δεν βυθίζεται στο λάδι και η επιφάνεια του μένει ακάλυπτη, έρχεται σε επαφή με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και έτσι επιταχύνεται η οξείδωση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη καταστροφή των ευαίσθητων διατροφικά στοιχείων, όπως η βιταμίνη C (Andrikopoulos et al. 2002).

1.4. Μεταβολές κατά το τηγάνισμα

Κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος πραγματοποιούνται τόσο φυσικές όσο και χημικές μεταβολές (υδρόλυση,οξείδωση,πολυμερισμός), στις οποίες οφείλονται η οσμή και η γεύση που παρουσιάζουν τα έλαια μετά από ένα ή επαναλαμβανόμενα τηγανίσματα (Bognar A.1998).

1.2.α) ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ

Κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος, καθώς η θερμότητα μεταφέρεται απο το έλαιο προς το τρόφιμο, το νερό αποβάλλεται απο το τρόφιμο και το έλαιο απορροφάται. Πολλοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν τη μεταφορά θερμότητας και μάζας ελαίου, συμπεριλαμβανομένων των θερμικών και φυσικών ιδιοτήτων του τροφίμου και του ελαίου, του σχήματος και του μεγέθους του τροφίμου και της θερμοκρασίας του ελαίου. Παρόλο που

υπάρχουν συγκεκριμένες μέθοδοι για ποσοτικό προσδιορισμό των προϊόντων αποδόμησης του ελαίου κατά το τηγάνισμα, κάποιες ποιοτικές αλλαγές μπορούν να εκτιμηθούν μόνο οπτικά. Τέτοιες μεταβολές αφορούν στην αύξηση της αφρίζουσας υφής, της λιπαρότητας και τη σκούρινση του χρώματος του ελαίου, καθώς και τη μείωση του σημείου καπνού (Kathleen Warner, Chemistry of Frying Oils, 1999). Ως σημείο καπνού ορίζεται η θερμοκρασία στην οποία τα προϊόντα της αποσύνθεσης αναπτύσσονται σε τετοία ποσότητα ώστε να είναι ορατά (Μπόσκου Δ., Χημεία Τροφίμων, 1997).

1.2.β) ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ

Τα προϊόντα που προκύπτουν απο τις διαδικασίες της υδρόλυσης, της οξείδωσης και του πολυμερισμού, είναι πτητικά και μη πτητικά μονομερή ή πολυμερή συστατικά. Αποτελέσματα των χημικών αντιδράσεων κατά το τηγάνισμα είναι η αύξηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων, των καρβονυλικών συστατικών και των προϊόντων υψηλού μοριακού βάρους και η μείωση της ακορεστότητας, της ποιότητας των αρωματικών ενώσεων και της θρεπτικής αξίας (μείωση απαραίτητων λιπαρών οξέων) του ελαίου (Bognar A.1998, Kathleen Warner 1999).

1. ΥΔΡΟΛΥΣΗ

Κατά το τηγάνισμα ενός τροφίμου, αέρας και νερό συντελούν σε μια σειρά απο αλληλοσυνδεόμενες αντιδράσεις. Νερό και ατμός υδρολύουν τα τριγλυκερίδια, με αποτέλεσμα να παράγονται μονογλυκερίδια και διγλυκερίδια και τελικά ελεύθερα λιπαρά οξέα και γλυκερόλη (Dobarganes et al. 2000). Η έκταση της υδρόλυσης καθορίζεται από διάφορους παράγοντες, όπως η θερμοκρασία του ελαίου, η εσωτερική περιοχή ανάμεσα στο έλαιο και την υδατική φάση και η ποσότητα του νερού και του ατμού, αφού το νερό υδρολύει το έλαιο γρηγορότερα από τον ατμό. Τα προϊόντα της υδρόλυσης

μειώνουν τη σταθερότητα των τηγανισμένων ελαίων και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση της ποιότητας των τηγανισμένων ελαίων (πχ.με προσδιορισμό ελεύθερων λιπαρών οξέων), (Kathleen Warner, Chemistry of Frying Oils, 1999).

2. ΟΞΕΙΔΩΣΗ

Το οξυγόνο περιέχεται στο φρέσκο λάδι και επιπλέον έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του λαδιού κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος. Αυτό που συμβαίνει ακριβώς είναι η ενεργοποίηση μίας σειράς αντιδράσεων από το οξυγόνο που αφορούν στο σχηματισμό ελευθέρων ριζών, υδροϋπεροξειδίων και συζυγών διενίων. Οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της οξείδωσης συμβάλλουν στο σχηματισμό τόσο σταθερών όσο και μη σταθερών αποδομημένων προϊόντων. Ο μηχανισμός οξείδωσης στα τηγανισμένα έλαια είναι παρόμοιος με το μηχανισμό της αυτοξείδωσης στους 25ºC. Τα μη σταθερά, πρωτογενή προϊόντα οξείδωσης (υδροϋπεροξείδια) αποικοδομούνται γρήγορα στους 190ºC σχηματίζοντας τα δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης (αλδεύδες και κετόνες). Τα δευτερογενή προϊόντα είναι αυτά που καθορίζουν την οσμή του ελαίου και τη γεύση του τηγανισμένου τροφίμου. Αν τα δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης είναι ακόρεστες αλδεύδες, όπως είναι η 2,4-δεκαδιανάλη, 2-επτανάλη κ.ά, συμβάλλουν στη δημιουργία της χαρακτηριστικής γεύσης του τηγανισμένου ελαίου που μπορεί να θεωρηθεί επιθυμητή. Κατά κανόνα, από τα ακόρεστα δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης προκύπτουν ευχάριστες οσμές, ενώ από τα κορεσμένα προκύπτουν δυσάρεστες οσμές (Kathleen Warner, Chemistry of Frying Oils, 1999).

3. ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Η έκθεση μίας λιπαρής ύλης σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλεί πολυμερισμό των ακόρεστων τριγλυκεριδίων που έχει ως αποτέλεσμα τη

μεταβολή του ιξώδους, του μοριακού βάρους, του χρώματος και του δείκτη διάθλασης (αριθμός βουτυροδιαθλασιμέτρου), (Μπόσκου Δ.,Χημεία Τροφίμων, 1997). Ο πολυμερισμός συμβαίνει κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος, μέσα από ένα μεγάλο αριθμό χημικών αντιδράσεων που έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό προϊόντων υψηλού μοριακού βάρους και πολικότητας. Τα πολυμερή μπορούν να σχηματιστούν από ελεύθερες ρίζες τριγλυκεριδίων και με τις αντιδράσεις Diels-Alder. Κυκλικά λιπαρά οξέα είναι δυνατόν να προκύψουν απο ένα λιπαρό οξύ, διμερή λιπαρά οξέα από δύο λιπαρά οξέα, μεταξύ του ιδίου ή δύο διαφορετικών τριγλυκεριδίων (Kathleen Warner, Chemistry of Frying Oils, 1999).

Κατά τη θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. στους 160-170ºC του τηγανίσματος) αναπτύσσονται πολυμερή και πολικά παραπροϊόντα. Τα πολυμερή συνίστανται από πολυμερισμένα τριγλυκερίδια, τα δε πολικά παραπροϊόντα συνίστανται από τριγλυκερίδια με υδροξύλια ή υπεροξείδια ή πλευρικές αλυσίδες ή κετονομάδες κ.ά στις αλυσίδες των ατόμων C των λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων. Τα παραπροϊόντα αυτά ονομάζονται ολικά πολικά συστατικά (Total Polar Artefacts, TPA) λόγω των πολικών ομάδων που φέρουν, σε αντιδιαστολή με τα τριγλυκερίδια που δεν είναι πολικά. Από πειράματα με πειραματόζωα έχει δειχθεί ότι τα TPA προκαλούν βλάβες στην καρδιά και στο ήπαρ, μετά από δίαιτα με μεγάλη περιεκτικότητα σε αυτά. Τα TPA βρίσκονται και στα μη θερμασμένα έλαια λόγω διαφόρων επιδράσεων επ'αυτών, όπως το φώς, ο εξευγενισμός κ.ά, σε ποσοστό 2-5% για το ελαιόλαδο και 5-10% για τα διάφορα είδη σπορελαίων (Ανδρικόπουλος Ν., Χημεία και Τεχνολογία Τροφίμων, Τόμος Ι, 1999).

1.3. Θρεπτικές απώλειες και οφέλη στα τηγανισμένα τρόφιμα

Το σχετικά πρόσφατο και ιδιαίτερο ενδιαφέρον για υγιεινή διατροφή έχει δημιουργήσει την αντίληψη του περιορισμού των λιπών και των λιπαρών

τροφίμων στην καθημερινή διατροφή. Απαντώμενο αρχικά ιδιαίτερα στην περιοχή της Μεσογείου, το τηγάνισμα διαδόθηκε με την πάροδο των χρόνων σε όλα τα μέρη του κόσμου. Είναι τώρα μία από τις πιο σημαντικές διαδικασίες παρασκευής τροφίμων τόσο στις βιομηχανίες επεξεργασίας τροφίμων, όσο και στις επιχειρήσεις τροφοδοσίας έτοιμων γευμάτων, αλλά και στην καθημερινή οικιακή πρακτική. Αποτελεί μία πολύ βολική μέθοδο μαγειρέματος, καθώς είναι γρήγορη διαδικασία και απαιτεί λίγο χρόνο για την προετοιμασία του τροφίμου. Ένας άλλος λόγος που καθιστά το τηγάνισμα τόσο δημοφιλές είναι γιατί πρόκυπτουν απ'αυτό πολύ εύγευστα φαγητά, λόγω του περιεχομένου τους σε λίπος και της δημιουργίας κρούστας, με αποτέλεσμα την πλούσια γεύση του τηγανισμένου τροφίμου. Παρόλα αυτά, κάποιες ανεπιθύμητες μεταβολές μπορούν να συμβούν κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος, ανάμεσα στις οποίες και η απώλεια θρεπτικών συστατικών, κυρίως βιταμινών. Οι καταναλωτές γίνονται όλο και πιο συνειδητοποιημένοι όσον αφορά την υγειινή διατροφή και συγκεκριμένα τον περιορισμό της κατανάλωσης λιπών και χοληστερόλης και την αύξηση του ποσοστού βιταμινών και μετάλλων στη διατροφή τους. Κατά συνέπεια, η απώλεια θρεπτικών συστατικών κατά τη διάρκεια του μαγειρέματος των τροφίμων παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον (L. Fillion and C.J.K Henry, 1998).

Το τηγάνισμα έχει κακή φήμη από διατροφική άποψη. Οι τοξικολογικές επιδράσεις των τηγανισμένων λιπών και ελαίων, θερμαινόμενων σε ψηλές θερμοκρασίες, αποτέλεσαν αντικείμενο εντατικοποιημένων ερευνών από τη δεκαετία του '50 και έχουν συμβάλει σ'αυτή την κακή εντύπωση για το τηγάνισμα. Παρόλα αυτά, πολύ λίγες διατροφικές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στα τηγανισμένα τρόφιμα (L. Fillion and C.J.K Henry, 1998).

Το ποσοστό του προσροφημένου από το τρόφιμο λίπους κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η συνθήκες της διαδικασίας τηγανίσματος, ο τύπος και η ποιότητα του τηγανισμένου λίπους και τα χαρακτηριστικά του τηγανισμένου τροφίμου. Η

αρχική σύσταση του τροφίμου (περιεχόμενο σε νερό και λίπος) έχει σημαντική επίδραση στην προσρόφηση λίπους κατά το τηγάνισμα. Τα φυτικά τρόφιμα, που αρχικά έχουν ψηλή περιεκτικότητα σε νερό και χαμηλή σε λίπος, απορροφούν περισσότερο τηγανισμένο έλαιο ή λίπος από τα ζωικά τρόφιμα (Makinson et al.). Επίσης η παρουσία ψηλών επιπέδων λίπους στο νωπό κρέας βρέθηκε ότι καθυστερεί την εξάτμιση και την απώλεια νερού από το τρόφιμο (L. Fillion and C.J.K Henry, 1998).

Οι Mai et al. (1978) εξέτασαν τις μεταβολές των λιπιδίων σε φιλέτο φρέσκου ψάριου (πέστροφα και χταπόδι), ακολουθώντας διαφορετικές μεθόδους μαγειρέματος: ψήσιμο, τηγάνισμα σε τηγάνι και τηγάνισμα σε φριτέζα, με ή χωρις πανάρισμα. Στα φιλέτα ψαριών όλων των ειδών που μελετήθηκαν παρατηρήθηκε κάποια απώλεια λιπιδίων μετά το ψήσιμο, ενώ κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος σε τηγάνι και φριτέζα, υπήρξε μία αύξηση του λιπιδικού περιεχομένου των ψαριών που είχαν χαμηλή σύσταση σε λίπος. Τα φιλέτα ψαριών με αρχική αυξημένη σύσταση σε λίπος, φάνηκε ότι αντιστέκονται στην απορρόφηση τηγανισμένου ελαίου (L. Fillion and C.J.K Henry, 1998).

Το κουρκούτι (αλεύρι με νερό) και το αλεύρι χρησιμοποιούνται ευρύτατα για το τηγάνισμα ψαριών και κρέατος. Οι Makinson et al. (1978) μελέτησαν την επίδραση των επιστρωμάτων κουρκουτιού και του παναρίσματος στην προσρόφηση λίπους από κομμάτια φιλέτων κατεψυγμένων ψαριών. Τα επιστρωμένα με κουρκούτι προϊόντα απορρόφησαν λιγότερο λάδι, τόσο απ'αυτά χωρίς επίστρωση κουρκουτιού, όσο και από τα παναρισμένα τεμάχια, ενώ το πανάρισμα δεν άλλαξε σημαντικά τη συνολική πρόσληψη λίπους από τα ψάρια, έναντι των προϊόντων χωρίς επίστρωση. Η παρουσία κουρκουτιού προφανώς οδήγησε στο σχηματισμό μιας σκληρής κρούστα που ήταν αδιαπέραστη στη μετακίνηση του ύδατος και του λίπους. Ως εκ τούτου, η απώλεια νερού και η απορρόφηση λίπους μειώθηκαν κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος. Οι συγγραφείς πρότειναν ότι η ικανότητα του κουρκουτιού να

δημιουργεί κρούστα ενισχύεται από το ψηλότερο αρχικό ποσό επιστρώσεων που προσκολλάται στο προϊόν. Αυτό εξήγησε γιατί το πανάρισμα δεν παρουσίασε τις ίδιες επιθυμητές ιδιότητες, αφού το ποσό των επιστρώσεων που προσκολλήθηκαν στο τρόφιμο ήταν κατά πολύ χαμηλότερο (L. Fillion and C.J.K Henry, 1998).

Αυτά τα αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι στις περισσότερες των περιπτώσεων, ένα αξιόλογο ποσοστό λίπους απορροφάται από το τρόφιμο. Ως συνέπεια αυτού, τα τηγανισμένα τρόφιμα έχουν αυξημένο ενεργειακό περιεχόμενο και αυτό μπορεί να συμβάλλει στη μεγάλη κατανάλωση λίπους στη διατροφη (L. Fillion and C.J.K Henry, 1998).

Το ψήσιμο, το τηγάνισμα σε τηγάνι, αλλά και σε φριτέζα οδηγεί σε απώλεια της χοληστερόλης στα ψάρια με χαμηλά λιπαρά (Mai et al., 1978), ειδικά κατά το τηγάνισμα φιλέτων ψαριών σε τηγάνι (45%) και σε φριτέζα (12-46 %), πιθανώς λόγω της διαφυγής της στο τηγανισμένο έλαιο. Στην περίπτωση των φυτικών τροφίμων που τηγανίζονται σε φυτικά έλαια, δεν παρατηρείται καμιά μεταβολή στη σύστασή τους σε χοληστερόλη λόγω του ότι η περιεκτικότητα των φυτικών ελαίων σε χοληστερόλη είναι μηδενική. Όταν φυτικά τρόφιμα τηγανίζονται σε ζωικό λίπος, η χοληστερόλη παραλαμβάνεται από το προϊόν (L. Fillion and C.J.K Henry, 1998).

Το τηγάνισμα έχει μικρή εως καμία επίδραση στο περιεχόμενο των τηγανισμένων τροφίμων σε πρωτεΐνη και σε μεταλλικά στοιχεία, ενώ φαίνεται ότι το περιεχόμενο των τηγανισμένων πατατών σε διαιτητικές ίνες αυξάνεται μετά το τηγάνισμα, λόγω του σχηματισμού ανθεκτικού αμύλου (L. Fillion and C.J.K Henry, 1998).

Η έκταση της καταστροφής των βιταμινών εξαρτάται από το επίπεδο της θερμοκρασίας και το χρόνο της διαδικασίας του μαγειρέματος. Το τηγάνισμα σε φριτέζα έχει τρία κύρια πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες μεθόδους μαγειρικής:

1. η θερμοκρασία στο εσωτερικό του τροφίμου ποτέ δε ξεπερνά τους 100 ºC όσο υπάρχει ακόμα υγρασία στο τρόφιμο
2. ο χρόνος τηγανίσματος είναι συνήθως πολύ σύντομος
3. μεγαλύτερη διατήρηση των υδατοδιαλυτών βιταμινών, αφού δε διαλύονται στο λάδι.

Επομένως, μερικές βιταμίνες που είναι ευαίσθητες στη θερμοκρασία, όπως η βιταμίνη C και η θειαμίνη, αναμένεται να είναι πιο σταθερές κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος, απ'ότι στο βράσιμο (με νερό ή ατμό) ή στο ψήσιμο (Moreiras-Varela et al., 1988).

Οι Speek et al. (1988) μελέτησαν την επίδραση της επεξεργασίας των ταϊλανδικών λαχανικών στην περιεκτικότητα τους σε καροτενοειδή. Έδειξαν ότι οι μέσες απώλειες βιταμίνης Α ήταν 14 % κατά το βράσιμο, 24 % κατά το τηγάνισμα, 29 % κατά το ψήσιμο στο φούρνο, 44 % κατά την αποξήρανση και 60 % κατά την αποξήρανση που ακολούθησε μετά από βράσιμο. Κάποια ποσότητα καροτενοειδών χάθηκε στο νερό μαγειρέματος, αλλά οι απώλειες κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος ήταν μεγαλύτερες λόγω της εμβύθησης τους στο τηγανισμένο έλαιο. Οι Padmavati et al (1992) σημείωσαν ότι οι απώλειες των β-καροτενίων ήταν χαμηλότερες όταν η θερμότητα μαγειρέματος διατηρήθηκε σε χαμηλά επίπεδα. Επίσης, ανέφεραν ότι το τηγάνισμα σε φριτέζα οδήγησε σε διπλάσιο ποσό απώλειας από αυτό που εμφανίστηκε κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος σε τηγάνι (L. Fillion and C.J.K Henry, 1998).

Όλα τα φυτικά έλαια που χρησιμοποιούνται για το τηγάνισμα περιέχουν βιταμίνη Ε. Κατά συνέπεια, τα τηγανισμένα σε φυτικά έλαια τρόφιμα εμπλουτίζονται με μία σημαντική ποσότητα βιταμίνης Ε, σύμφωνα με τους Holland et al. (1991). Αυτό αντιπροσωπεύει μία σημαντική διατροφική πρόσληψη, έχοντας υπόψη ότι η συνιστώμενη διαιτητική πρόσληψη είναι 15 mg α TE / ημέρα. Για παράδειγμα, μία μερίδα 100 γραμμαρίων σπιτικών τηγανιτών πατατών μπορεί να αποφέρει μέχρι και 50 % της προτεινόμενης

πρόσληψης για βιταμίνη Ε (DRI). Ως εκ τούτου, τα τηγανισμένα τρόφιμα αποτελούν μία πολύ καλή πηγή πρόσληψης βιταμίνης Ε, την οποία απορροφούν από τα φυτικά έλαια που χρησιμοποιούνται για το τηγάνισμα. Ωστόσο, παρατηρείται μια σημαντική διακύμανση της παρεχόμενης βιταμίνης Ε σε σχέση με την ποιότητα του λαδιού και τον αριθμό των επαναλαμβανόμενων τηγανισμάτων στα οποία έχει υποβληθεί το λάδι. Οι Carlson και Tabacchi (1986) ανέφεραν μία σημαντική αύξηση της απώλειας βιταμίνης Ε στο τηγανισμένο έλαιο κατά τη διάρκεια τεσσάρων επαναλαμβανομένων οικιακών τηγανισμάτων. Οι Gordon και Kourimska (1995) βρήκαν ότι η α-τοκοφερόλη στα σπορέλαια χάθηκε γρηγορότερα από τις άλλες τοκοφερόλες, με μία μείωση του 50 % μετά από 4-5 τηγανίσματα (L. Fillion and C.J.K Henry, 1998). Όσον αφορά το ελαιόλαδο, έχει φανεί ότι για μέχρι και οχτώ τηγανίσματα διατηρεί άνω του 50 % των τοκοφερολών και πολυφαινολών που περιέχει το ωμό λάδι. Η κατανάλωση τηγανιτών πατατών δύο φορές την εβδομάδα (περίπου 150 g κάθε φορά), συντελεί στην καθημερινή πρόσληψη περίπου 4 g τηγανισμένου ελαίου, όπου αντιστοιχεί σε περίπου 2 mg των φυσικών αντιοξειδωτικών για το πρώτο τηγάνισμα ή σε 1 mg ή λιγότερο μετά από το τρίτο τηγάνισμα (Andrikopoulos N et al 2002).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2
Η ΔΡΑΣΗ ΚΑΙ Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ

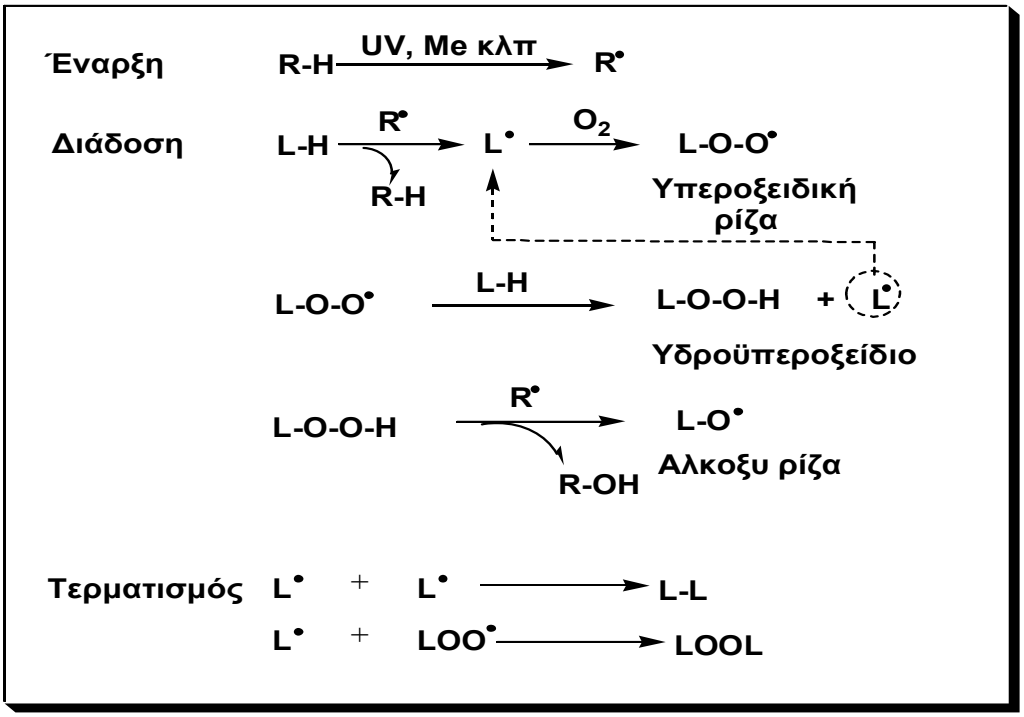
2.1 Αντιοξειδωτικά και μηχανισμός ελευθέρων ριζών

Ως αντιοξειδωτικά ορίζονται οι ουσίες οι οποίες μπορούν να παρεμποδίσουν τις αντιδράσεις των ελευθέρων ριζών, όπως των δραστικών μορφών του οξυγόνου, προστατεύοντας έτσι τον οργανισμό από την επιβλαβή δράση τους (Krause's, 11th edition). Οι ελεύθερες ρίζες είναι ασταθείς και ιδιαίτερα δραστικές ενώσεις. Η σειρά των αντιδράσεων που μπορούν να προκαλέσουν το σχηματισμό επικίνδυνων ελευθέρων ριζών στο ανθρώπινο σώμα είναι η εξής: Στην αρχή σχηματίζεται μία ρίζα υπεροξειδίου, η οποία ανάγεται με την αντίστοιχη δισμουτάση προς υπεροξείδιο του υδρογόνου. Το τελευταίο μπορεί να απομακρυνθεί με την υπεροξειδάση της γλουταθειόνης. Αυτοί οι αμυντικοί μηχανισμοί του σωματος όμως δεν αρκούν, γιατί παρουσία ιόντων μετάλλων (σιδήρου, μαγγανίου) η ρίζα του υπεροξειδίου και το υπεροξείδιο του υδρογόνου αντιδρούν προς σχηματισμό ριζών υδροξυλίου (Μπόσκου Δ.1997). Με βάση το μηχανισμό των ελευθέρων ριζών πιστεύεται ότι επιτελείται και η αυτοξείδωση των λιπών και ελαίων, δηλαδή η αντίδρασή τους με το οξυγόνο.

Οι ελεύθερες ρίζες είναι υπεύθυνες για την οξείδωση συστατικών των τροφίμων, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα μεταβολές των βασικών παραμέτρων ελέγχου ποιότητας, όπως είναι το χρώμα, το άρωμα, η γεύση και η διατροφική αξία του τροφίμου (Donelli&Robinson, 1995). Αρχικά δημιουργείται με κάποιο τρόπο μία ελεύθερη ρίζα (έναρξη). Τα κυριότερα από τα αρχικά προϊόντα της αυτοξείδωσης είναι τα υδροϋπεροξείδια. Αυτά στη συνέχεια δίνουν νέες ρίζες υπεροξειδίων, άλλα υδροϋπεροξείδια και νέες ρίζες από το υδρογονανθρακικό τμήμα του μορίου (διάδοση). Με τον τρόπο αυτό οι

αντιδράσεις των ελευθέρων ριζών τείνουν να είναι αλυσιδωτές αναγεννώντας συνέχεια νέα άτομα ή ενώσεις με ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Η αντίδραση θα σταματήσει όταν όλες οι ελεύθερες ρίζες αντιδράσουν προς προϊόντα που δεν παρέχουν πλέον νέες ελεύθερες ρίζες (Μπόσκου Δ., 1997).

Η αλληλουχία των αντιδράσεων μπορεί να παρασταθεί σχηματικά ως εξής:



Σχήμα 2.1: Μηχανισμός ελευθέρων ριζών

2.2 Αντιοξειδωτικά στα τρόφιμα: ταξινόμηση και μηχανισμός δράσης

Τα αντιοξειδωτικά προστίθενται στα λίπη και στα τρόφιμα που περιέχουν λιπαρές ύλες για να επιβραδύνουν την οξείδωση και να καταστήσουν έτσι τα τρόφιμα εύληπτα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Για την οξείδωση των τροφίμων ευθύνονται οι ελεύθερες ρίζες. Οι αντιοξειδωτικές

ενώσεις χρησιμοποιούνται για τη συντήρηση των τροφίμων και συγκεκριμένα για προστασία από την τάγγιση και τον αποχρωματισμό που συμβαίνουν κατά την οξείδωση. Τα αντιοξειδωτικά ωστόσο δεν μπορούν να αντιστρέψουν την οξείδωση των ήδη ταγγισμένων ελαίων και δεν είναι αποτελεσματικά ενάντια στην λιπολυτική τάγγιση, δηλαδή την υδρόλυση των λιπών προς ελεύθερα λιπαρά οξέα με τη δράση των λιπολυτικών ενζύμων (Μπόσκου Δ.,1997).

Ένα αντιοξειδωτκό πρέπει να συνδυάζει τις εξής ιδιότητες (Μπόσκου Δ., 1997):

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

Τα αντιοξειδωτικά ή παρεμποδιστές οξείδωσης λιπιδίων χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

Α) Πρωτοταγή αντιοξειδωτικά

Αυτά διακόπτουν τις αντιδράσεις διάδοσης παρέχοντας άτομα υδρογόνου στις ελεύθερες ρίζες. Σ'αυτά ανήκουν οι φαινολικές ενώσεις, όπως τα BHT (βουτυλιωμένο υδροξυτολουόλιο), BHA (βουτυλιωμένη υδροξυανισόλη), TBHQ (τριτ-βούτυλο-υδροκινόνη), PG (προπυλικός εστέρας γαλλικού οξέος), οι φαινόλες, οι τοκοφερόλες, το καφεϊκό οξύ, η καρνοσόλη, το ροσμαρινικό οξύ κ.ά. Οι τοκοφερόλες ανήκουν στα φυσικά αντιοξειδωτικά. Είναι τέσσερα ομόλογα γνωστα, η *α,β,γ* και *δ*-τοκοφερόλη που η αντιοξειδωτική τους ικανότητα αυξάνεται απο το *α*-ομόλογο προς το *δ,* αντίθετα με τη βιταμινική τους δράση που ελαττώνεται κατα την ίδια σειρά. *Οι* τοκοφερόλες δρούν ως βιολογικά αντιοξειδωτικά στα φυτά και τους ζωϊκούς ιστούς,δηλαδή

προστατεύουν τα συστήματα αυτά από την οξείδωση. Στα διάφορα στάδια επεξεργασίας των ελαίων χάνεται ένα σημαντικό μέρος των τοκοφερολών. Αυτό που μένει όμως συμβάλλει στην αύξηση του ορίου συντήρησης του εξευγενισμένου ελαίου. Τα δε φαινολικά αντιοξειδωτικά δρουν μέσω του μηχανισμού ελευθέρων ριζών. Αντιδρούν με αυτές και σχηματίζουν ενώσεις που δεν έχουν την τάση να δίνουν νέες ελεύθερες ρίζες. Η δράση των φαινολικών αντιοξειδωτικών αυξάνεται όταν χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό. Το φαινόμενο αυτό λέγεται συνέργεια ή συνεργισμός ή συνεργιστική δράση.

Β) Δευτεροταγή αντιοξειδωτικά

Σ'αυτή την κατηγορία ανήκουν κάποιες ομάδες αντιοξειδωτικών με διφορετικές ιδιότητες. (α) Οι δεσμευτές μετάλλου δεσμεύουν μέταλλα τα οποία με μεταφορά ηλεκτρονίου δημιουργούν ελεύθερες ρίζες. Τέτοιες ενώσεις είναι τα οξέα ή τα παράγωγα τους που σχηματίζουν χηλικές ενώσεις, όπως το EDTA, το κιτρικό και το φωσφορικό οξύ, άλατα κ.ά. (β) Οι δεσμευτές οξυγόνου αντιδρούν με το οξυγόνο και ελαττώνουν τη συγκέντρωσή του σ'ένα κλειστό σύστημα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα το ασκορβικό οξύ και οι εστέρες του. Επίσης, στην κατηγορία των δευτεροταγών αντιοξειδωτικών εντάσσονται (γ) τα αναγωγικά, τα οποία αναγεννούν φαινόλες και εμφανίζουν το φαινόμενο του συνεργισμού. Το ασκορβικό οξύ, με τη μορφή εστέρων με λιπαρά οξέα(για να είναι λιποδιαλυτό) πιστεύεται ότι αναγεννά τα φαινολικά αντιοξειδωτικά, παρέχοντας υδρογόνο στις φαινόξυ-ρίζες και έτσι έχει μία έμμεση δράση ως αντιοξειδωτικό. Ως αναγωγικό, το ασκορβικό οξύ μεταφερεί άτομα υδρογόνου στις κινόνες, που σχηματίζονται στην ενζυμική αμαύρωση των φαινολικών ουσιών και αυτό παρέχει μία προστασία στις πρόσφατα κομμένες επιφάνειες των φρούτων και λαχανικών. (δ) Ένας άλλος μηχανισμός δράσης των δευτερογενών αντιοξειδωτικών είναι ως αποσβέστες διηγερμένου (singlet) οξυγόνου, οι οποίοι απενεργοποιούν το μονήρες οξυγόνο. Εδώ ανήκουν οι τοκοφερόλες και το β-καροτένιο. (ε) Κάποια ένζυμα λειτουργούν

ως αντιοξειδωτικά, απομακρύνοντας ενεργά είδη οξυγόνου. Τέτοια ένζυμα είναι η δισμουτάση σουπεροξειδίου, η υπεροξειδάση γλουταθειόνης, η οξειδάση της γλυκόζης και η καταλάση. (στ) Η μεθυλοσιλικόνη και οι στερόλες με αιθυλιδενική πλευρική αλυσίδα,όπως το πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο, εμποδίζουν τον οξειδωτικό πολυμερισμό σε θερμαινόμενα έλαια. Τέλος, (ζ) σ'αυτή την κατηγορία ανήκουν τα αντιοξειδωτικά με πολλαπλή ή μη πλήρως γνωστή δράση. Τέτοια είναι τα φωσφολιπίδια και τα προϊόντα των αντιδράσεων Maillard (Μπόσκου Δ., 1997).

2.3 Αντιοξειδωτικά και ανθρώπινος οργανισμός

Οι ελεύθερες ρίζες είναι ιδιαίτερα καταστρεπτικές για το μιτοχονδριακό DNA. Σύμφωνα με τη θεωρία των ελευθέρων ριζών, οι αλλαγές που σχετίζονται με την ηλικία, προκαλούνται ως αποτέλεσμα της αδυναμίας του οργανισμού να αντισταθεί στο οξειδωτικό στρες, που δημιουργείται με την αύξηση της ηλικίας των ανθρώπων. Οξειδωτικό στρες καλείται η ανισορροπία μεταξύ οξειδωτικών και αντιοξειδωτικών ουσιών σε βάρος των δεύτερων (Prior et al.1999). Η διαδικασία της οξείδωσης στο ανθρώπινο σώμα προκαλεί καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών και άλλων δομών, συμπεριλαμβανομένων των κυτταρικών πρωτεϊνών, λιπιδίων και γενετικού υλικού (DNA), (Better Health Channel, 2005). Όταν το οξυγόνο μεταβολίζεται, σχηματίζονται ελεύθερες ρίζες οι οποίες παίρνουν ηλεκτρόνια από άλλα μόρια προκαλόντας βλάβες. Όπως είναι γνωστό, η ενέργεια που χρησιμοποιεί το σώμα προέρχεται από την πέψη και τον μεταβολισμό των υδατανθράκων, των πρωτεϊνών και των λιπών.Οι υδατάνθρακες καταβολίζονται σε γλυκόζη, οι πρωτεΐνες σε αμινοξέα και τα λίπη σε γλυκερόλη και λιπαρά οξέα. Οι ουσίες αυτές διασπώνται μέσω ειδικών

βιοχημικών διαδικασιών μέσα στο κύτταρο για να παραχθεί ενέργεια. Η ενέργεια αυτή αποθηκεύεται στο μόριο της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP).

Τα μιτοχόνδρια είναι κυτταρικά συστατικά όπου παράγεται ενέργεια από τα συστατικά της τροφής και αποθηκεύεται με την μορφή της ATP. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται οξειδωτική φωσφορυλίωση. Το εκπληκτικό είναι ότι τα μιτοχόνδρια, στην διαδικασία αυτή υφίστανται βλάβη τα ίδια μέσω της παραγωγής ελεύθερων ριζών οξυγόνου. Ετσι τα ίδια τα μιτοχόνδρια είναι πηγή παραγωγής ελεύθερων ριζών. Οι ελεύθερες ρίζες είναι ομάδες ατόμων τα οποία περιέχουν ένα ή περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια και είναι μόρια πολύ βλαπτικά για τα κυτταρικά στοιχεία. Καθώς το υδρογόνο διατρέχει την αναπνευστική αλυσίδα για να ενωθεί με το οξυγόνο, υπάρχει μια συνακόλουθη μεταφορά ενεργοποιημένων ηλεκτρονίων τα οποία επιτρέπουν την παραγωγή ATP, σε συγκεκριμένα σημεία αυτής της αλυσίδας. Εν τούτοις, η αναπνευστική μεταφορά των ηλεκτρονίων είναι αποτελεσματική μόνο κατά 95-98 % και η απώλεια ενός μονήρους ηλεκτρονίου από το μόριο του οξυγόνου σχηματίζει την ελεύθερη ρίζα ανιόν του υπεροξειδίου με αποτέλεσμα βλάβες των ηλεκτρονίων και εν συνεχεία των κυττάρων (Better Health Channel, 2005).

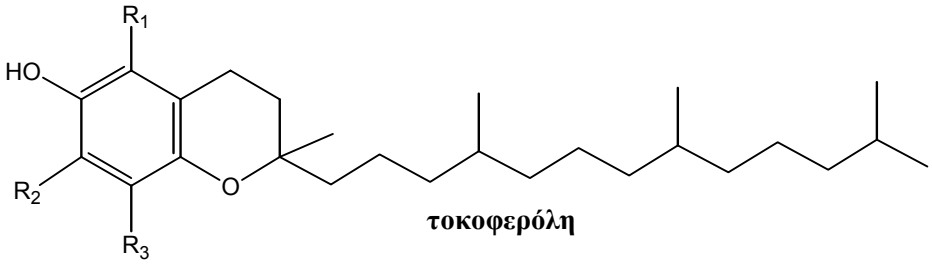
Σήμερα πιστεύεται ότι η πτώση της λειτουργικής ικανότητας των κυττάρων που σχετίζεται με την ηλικία , έχει περισσότερο σχέση με την βλάβη του μιτοχονδριακού DNA. Βλάβες στο μιτοχονδριακό DNA δεν προκύπτουν μόνο από το ανιόν του υπεροξειδίου αλλά και από άλλες ελεύθερες ρίζες όπως το υδροξύλιο, το υπεροξείδιο του υδρογόνου, και το μονήρες οξυγόνο. Οι ελεύθερες ρίζες παράγονται και εξωγενώς. Ελεύθερες ρίζες παράγονται εξωγενώς από ένζυμα κατά την καταλυτική τους λειτουργία, από βαρέα μέταλλα (μόλυβδος, υδράργυρος, κάδμιο), από ξένες χημικές ουσίες, που υφίστανται αποτοξίνωση στο ήπαρ, στους πνεύμονες και στους νεφρούς, από ιονίζουσα και υπεριώδη ακτινοβολία και από τοξικότητα του οξυγόνου (Better Health Channel, 2005).

Το σώμα μπορεί να ανταπεξέλθει στην παρουσία μερικών ελεύθερων ριζών, η δράση των οποίων μάλιστα απαιτείται για την αποτελεσματική λειτουργία του οργανισμού. Ωστόσο, μία υπερφόρτωση του οργανισμού με ελεύθερες ρίζες έχει συσχετισθεί με συγκεκριμένες ασθένειες, όπως καρδιαγγειακά νοσήματα, ηπατική νόσο και κάποια είδη καρκίνου (Better Health Channel,2005). Στα μόρια των ελεύθερων ριζών ο οργανισμός αντιδρά με το αντιοξειδωτικό σύστημα. Το αρχικό στάδιο δημιουργίας ελευθέρων ριζών εξελίσσεται σε μία αυτοκαταλυόμενη αλυσιδωτή αντίδραση που μπορεί να προκαλέσει βλάβη στο κύτταρο. Εδώ ακριβώς πιστεύουν οι επιστήμονες ότι βρίσκεται ο ρόλος των αντιοξειδωτικών, όπως οι βιταμίνη Ε, τα οποία δρούν ως αποσβέστες (quenchers) ριζών. Για παράδειγμα, η υποξειδάση απομακρύνει μεν τα υποξείδια αλλά δεν μπορεί να αποτρέψει τον σχηματισμό νέων αλυσίδων υποξείδωσης (Μπόσκου Δ, 1997). Για το λόγο αυτό ο υπερβολικός σχηματισμός ελεύθερων ριζών, ο οποίος συμβάλλει στην εμφάνιση κάποιων παθολογικών καταστάσεων, μπορεί να απαιτεί υψηλή διαιτητική πρόσληψη φρούτων πλούσιων σε αντιοξειδωτικές βιταμίνες και φαινολικές ενώσεις (Owen, Giacosa, Hull, Haubner, Spiegelalder&Bartsch, 2000).

2.4 Βιταμίνη Ε

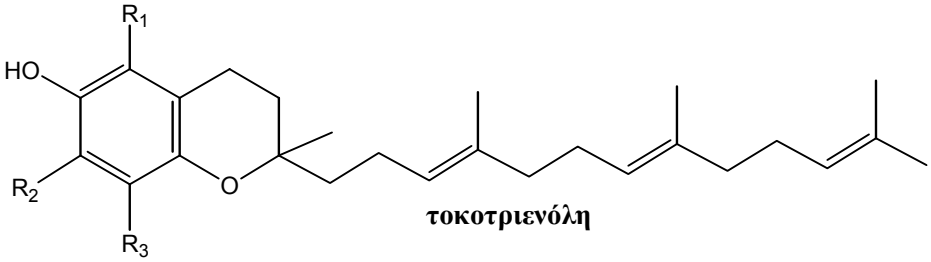
Η βιταμίνη αυτή ανακαλύφθηκε το 1922. Οι επιστήμονες πιστεύουν ότι σχετίζεται στενά με την αναπαραγωγή, εξού και το όνομα τοκοφερόλες, το οποίο προέρχεται απο την ελληνική λέξη τοκετός (The Acne Resource Center, 2004). Η βιταμίνη Ε έχει ζωτικό ρόλο στην προστασία του οργανισμού ενάντια στη δράση των δραστικών μορφών οξυγόνου που σχηματίζονται μεταβολικά ή που συναντώνται στο περιβάλλον. Πρόκειται για σύμπλεγμα βιταμινών, το οποίο αποτελείται από τις τοκοφερόλες και τα συγγενικά, αλλά

πολύ λιγότερο βιολογικά δραστικά ανάλογα, τις τοκοτριενόλες (Krause's, 11th edition). Οκτώ ενώσεις, τέσσερις τοκοφερόλες και τέσσερις τοκοτριενόλες, με βιταμινική-Ε δραστικότητα έχουν ερευνηθεί και αναγνωριστεί μέχρι σήμερα. Διαφέροντας η μία από την άλλη κατά των αριθμό και τη θέση ομάδων μεθυλίου (CH3) γύρω από το δακτύλιο, στη σειρά αυτές είναι: η α-, η β-, η γ- και η δ- τοκοφερόλη, καθώς και η α-, η β-, η γ- και η δ- τοκοτριενόλη. Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται η δομή και η δραστικότητα των τοκοφερολών και των τοκοτριενολών. Οι τοκοφερόλες και οι τοκοτριενόλες διαφέρουν ως προς την παρουσία διπλών δεσμών στην πλευρική αλυσίδα. Οι α, β, γ, δ τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την υποκατάσταση του χρωμανικού δακτυλίου (Χίου Α.).



τοκοφερόλη

Ένωση	**R_1**	**R_2**	**R_3**	**Σχετική δραστικότητα**
α-τοκοφερόλη	CH_3	CH_3	CH_3	1
β-τοκοφερόλη	CH_3	H	CH_3	0,4
γ-τοκοφερόλη	H	CH_3	CH_3	0,1-0,3
δ-τοκοφερόλη	H	H	CH_3	0,01



τοκοτριενόλη

Ένωση	**R_1**	**R_2**	**R_3**	**Σχετική δραστικότητα**
α-τοκοτριενόλη	CH_3	CH_3	CH_3	0,3
β-τοκοτριενόλη	CH_3	H	CH_3	
γ-τοκοτριενόλη	H	CH_3	CH_3	
δ-τοκοτριενόλη	H	H	CH_3	

Σχήμα 2.2: Δομή και σχετική δραστικότητα τοφερολών και τοκοτριενολών.

Η α-τοκοφερόλη εμφανίζει τη μεγαλύτερη δραστηριότητα ως βιταμίνη Ε, ενώ οι άλλες τοκοφερόλες εμφανίζουν βιολογική δραστηριότητα που κυμαίνεται από το 1% μέχρι το 50%, σε σύγκριση μ'εκείνη της α-τοκοφερόλης (Παπανικολάου Γ.,Σύγχρονη Διατροφή&Διαιτολογία, 1997). Η αντιοξειδωτική τους ικανότητα είναι αντίστροφη προς τη βιταμινική, δηλαδή η τοκοφερόλη δ είναι ισχυρότερο αντιοξειδωτικό από την α.

2.4.α)Η σημασία των τοκοφερολών στην ανθρώπινη υγεία

Η βιταμίνη Ε είναι το πιο σημαντικό λιποδιαλυτό αντιοξειδωτικό που βρίσκεται στο κύτταρο. Βρίσκεται στη λιπιδική στοιβάδα των κυτταρικών μεμβρανών, όπου και προστατεύει τα ακόρεστα φωσφολιπίδια των μεμβρανών

από την οξειδωτική προσβολή, η οποία προκαλείται από τις δραστικές μορφές οξυγόνου και άλλες ελεύθερες ρίζες. Η λειτουργία αυτή της βιταμίνης Ε οφείλεται στην ιδιότητα που έχει να μειώνει τη δραστικότητα αυτών των ριζών μετατρέποντας τις σε αβλαβείς μεταβολίτες, δίνοντας τους ένα ηλεκτρόνιο. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται συλλογή ελευθέρων ριζών (Krause's,11th edition). Με τον τρόπο αυτό προστατεύει τα κύτταρα από τοξικές ενώσεις που σχηματίζονται από την οξείδωση των πολυακόρεστων λιπών. Επιπλέον, δρώντας αντιοξειδωτικά, επιβραδύνει το τάγγισμα των λιπών (Παπανικολάου Γ., 1997). Ο μηχανισμός της οξείδωσης (ή τάγγισμα) ενεργοποιείται όταν κάποιο οξειδωτικό μέσο, όπως η θέρμανση και το φώς, προσβάλλει ένα έλαιο. Τότε οξειδώνεται πρώτα η πλευρική αλυσίδα ατόμων C των τοκοφερολών (Ανδρικόπουλος Ν.,1998).

Επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει ότι υπάρχει μικρότερη συχνότητα πολλών χρόνιων νοσημάτων σε περιοχές και πληθυσμούς που καταναλώνουν φρούτα, λαχανικά, κόκκινο κρασί και τσάι σε κανονικές ποσότητες (Block et al., 1992/ Frankel et al., 1993/ Goldberg, 1995/ Renaud and de Lorgeril, 1992/ Steinmetz and Potter, 1991), κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι, ειδικά τα φρούτα και τα λαχανικά, είναι πηγές βιταμινών με αντιοξειδωτικές ιδιότητες (Weisburger J.H,1999). Νοσήματα στα οποία πιστεύεται ότι έχει ευεργετική δράση η βιταμίνη Ε είναι τα καρδιαγγειακά και η στεφανιαία νόσος, τα οποία προκαλούνται από οξειδωτικές βλάβες. Συγκεκριμένα, οι Carmena et al. (1996) εξέτασαν την επίδραση του ελαιολάδου, ως πλούσια πηγή τοκοφερολών, στη λιποπρωτεϊνη χαμηλής πυκνότητας (LDL), της οποίας οι αυξημένες συγκεντρώσεις σχετίζονται με την αθηρωμάτωση. Παρατηρήθηκε ότι η βιταμίνη Ε παρουσιάζει σημαντική αντιοξειδωτική δράση, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και από δύο μελέτες των Choudhury et al. το 1995 και το 1997 (Γρηγοράκης Δ., 2004). Μέχρι προσφάτως, οι επιστήμονες πίστευαν ότι η οξείδωση της LDL-χοληστερόλης και οι βιολογικές της συνέπειες μπόρουσαν

να παρεμποδιστούν με τη χρήση αντιοξειδωτικών συμπληρωμάτων. Εντούτοις, πρόσφατες μελέτες έχουν αποτύχει να αποδείξουν την ευεργετική επίδραση τέτοιων συμπληρωμάτων, ειδικά όταν χορηγούνταν βραχυπρόθεσμα (λιγότερο από 2 χρόνια) σε χαμηλές δόσεις (<67mg/d), (Stampfer MJ et al.1995). Ένας από τους λόγους για τους οποίους αυτές οι μελέτες δεν έχουν παρουσιάσει προστατευτικά αποτελέσματα της βιταμίνης Ε, ακόμα και μετά από συμπληρωματική χορήγηση υψηλών δόσεων, είναι ότι η αθηρογένεση είναι μία διαδικασία μακράς διαρκείας και η οξειδωτική τροποποίηση των λιποπρωτεϊνων είναι πιθανά μία αρχική διαδικασία του σχηματισμού αρτηριοσκληρυντικών βλαβών. Επομένως, πρέπει να προσδιοριστεί η αντιοξειδωτική δράση της βιταμίνης Ε σε μακροχρόνιες μελέτες πρόληψης (Steinberg D et al., 1995/ Γρηγοράκης Δ., 2004). Προς το παρόν, τα επιστημονικά δεδομένα υποστηρίζουν μία διατροφή πλούσια σε τροφές με αντιοξειδωτικά για μείωση του κινδύνου εμφάνισης καρδιαγγειακών νοσημάτων (American Health Association, 2004).

Επιπλέον, πιστεύεται ότι η βιταμίνη Ε ασκεί προστατευτική δράση κατά του καρκίνου. Προστατεύει τις κυτταρικές μεμβράνες από την οξειδωτική επίδραση των ελεύθερων ριζών, η οποία μπορεί να προκαλέσει καρκίνο. Επίσης, μπορεί να εμποδίσει το σχηματισμό των νιτροζαμινών, που είναι καρκινογόνες ουσίες που σχηματίζονται στο στομάχι από νιτρικές ενώσεις που περιέχονται σε τρόφιμα που καταναλώνονται (National Institutes of Health, Office of dietary supplements, 2004). Θεωρείται ότι μπορεί να προστατεύσει από καρκίνους που προσβάλλουν τον ανθρώπινο οργανισμό από υπολειτουργία του ανοσοποιητικού συστήματος (American Health Association, 2004), καθώς και να μειώσει τους θανάτους από καρκίνο της ουρήθρας, όταν προσλαμβάνεται σε κανονικές ποσότητες σε μορφή συμπληρωμάτων για πάνω απο 10 χρόνια (American Cancer Society, 1998). Πιθανολογείται η ευεργετική δράση των τοκοφερολών ενάντια στον

καταρράκτη, μίας πάθησης των ματιών που προκαλεί θολή όραση και μερικές φορές τύφλωση στους ηλικιωμένους. Παρόλα αυτά περαιτέρω έρευνες πρέπει να γίνουν για να αποδειχτεί η παραπάνω υπόθεση (American Health Association, 2004).

Λειτουργώντας ως ένας φυσικός αναστολέας της καταστροφής των κυττάρων και προστατεύοντας τους ιστούς από την διάσπαση που υφίστανται, η βιταμίνη Ε, πιθανόν να έχει κάποιο προστατευτικό ρόλο σε ολόκληρη σειρά από εκφυλιστικές διεργασίες, συμπεριλαμβανομένου και του γήρατος (Παπανικολάου Γ., 1997). Άλλες δράσεις της που αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι η θεραπεία της ακμής, μέσω της ρύθμισης της ρετινόλης στα φυσιολογικά επίπεδα στον οργανισμό (The Acne Resource Center, 2004) καθώς και ο πιθανός ρόλος της στην αντιμετώπιση του άσθματος και των αλλεργιών, μέσω της παρεμπόδισης της λιποξυγένεσης του αραχιδονικού οξέος (Centanni S, Santus P, Di Marco F, Fumagalli F, Zarini S, Sala A., 2001).

2.5 Πολυφαινολικές Ενώσεις

Οι πολυφαινόλες (polyphenols, PP) αποτελούν μία μεγάλη ομάδα ενώσεων με ένα ή περισσότερα υδροξύλια απ'ευθείας συνδεδεμένα σε έναν ή περισσότερους αρωματικούς ή και ετεροκυκλικούς δακτυλίους. Σήμερα είναι γνωστές 8000 PP. Η δομή των πολυφαινολών ποικίλει από απλή (π.χ στα φαινολικά οξέα) έως εξαιρετικά πολύπλοκη, πολυμερή δομή όπως αυτή των ταννινών. Οι πολυφαινολικές ενώσεις κατατάσσονται βάσει Harborne σε 15 κύριες τάξεις: οι απλές φαινόλες (τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη),οι βενζοκινόνες, τα φαινολικά οξέα (γαλλικό, συριγγικό, βανιλλικό), ακετοφαινόνες και φαινυλοξικά οξέα, τα οποία είναι λιγότερο συχνά στα φυτά,

τα φαινυλοπροπανοειδή, τα υδροξυκιναμμωμικά οξέα (φερουλικό, καφεϊκό, σιναπικό, κουμαρικό), οι κουμαρίνες και ισοκουμαρίνες, οι χρωμόνες, οι ναφθοκινόνες, οι ξανθόνες, τα στιλβένια, οι ανθρακινόνες, τα φλαβονοειδή και τέλος οι λιγνάνες, νεολιγνάνες και λιγνίνες.

Από τις παραπάνω κατηγορίες η σημαντικότερη είναι αυτή των φλαβονοείδων η οποία διακρίνεται περαιτέρω σε 13 υποκατηγορίες διαθέτωντας συνολικά περισσότερα από 5000 μέλη. Αυτές είναι οι χαλκόνες, οι διϋδροχαλκόνες, οι χρυσόνες, οι φλαβόνες, οι φλαβονόλες, οι διϋδροφλαβονόλες, οι φλαβονόνες, οι φλαβανόλες, οι φλαβανοδιόλες, οι ανθοκυανιδίνες, τα ισοφλαβονοειδή και τέλος τα διφλαβονοειδή, οι προανθοκυανιδίνες ή συμπυκνωμένες ταννίνες (Χίου Α., 2003). Σημειώνεται ότι το σιναμικό, το ελενολικό, το σικιμικό και το κινονικό οξύ, αναφερόνται ως φαινόλες, αν και έχουν διαφορετική δομή αφού απουσιάζει η φαινολική ομάδα ή ακόμα και ο αρωματικός δακτύλιος (Boskou D, 1996).

Οι πολυφαινόλες είναι αρκετά διαδεδομένες στα φυτικά τρόφιμα (λαχανικά,φρούτα, φυτικά λάδια κ.ά) και στα ποτά (κρασί, μπύρα, τσάι, κακάο κ.ά) και εν μέρη υπεύθυνες για τις διατροφικές τους ιδιότητες. Η στιφή και πικρή γεύση των τροφίμων και των ποτών εξαρτάται από την περιεκτικότητα τους σε πολυφαινόλες. (Χίου Α., 2003).

2.5.α) Η σημασία των φαινολικών ενώσεων στην ανθρώπινη υγεία

Τα στοιχεία για την απορρόφηση και διάθεση των πολυφαινολών στον ανθρώπινο οργανισμό είναι ακόμα ελάχιστα. Φαίνετι ότι ορισμένες ενώσεις απορροφούνται άθικτες από τον οργανισμό κι άλλες υποβαθμίζονται από την εντερική χλωρίδα (Visioli et al. 1995, Visioli et al. 1998). Παρόλα αυτά, οι φαινολικές ενώσεις βρίσκονται στο επίκεντρο του ερευνητικού ενδιαφέροντος λόγω των πολλαπλών φυσιολογικών δράσεων που παρουσιάζουν.

Η προστατευτική δράση των πολυφαινολών, κυρίως όσων έχουν ορθο-διφαινολική, κατεχολική σύνταξη στο μόριό τους, αποδίδεται στην αντιοξειδωτική τους δράση ως «δεσμευτές» (scavengers) ελευθέρων ριζών ή ως αποδομητές αλυσιδωτών οξειδωτικών αντιδράσεων. Η αντιοξειδωτική τους δράση εκδηλώνεται με προστασία της LDL από οξείδωση και κατά συνέπεια μείωση της αποτιθέμενης χοληστερόλης στους ιστούς, αλλά και με δράση έναντι των οξειδωτικών παραγόντων του επιθηλιακού ιστού, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι πιθανότητες σχηματισμού αθηρωματικής πλάκας (Χίου Α. 2003). Γι'αυτό και η κατανάλωση ελαιολάδου, το οποίο περιέχει πολυφαινόλες, σχετίζεται με μειωμένο κίνδυνο στεφανιαίων καρδιακών παθήσεων (Mattson FH et al. 1985, Mensink RP et al. 1992, Ruiz- Gutierrez V et al. 1996). Οι πολυφαινόλες παρεμβαίνουν και διακόπτουν/αναστέλλουν την οξείδωση μέσω ελευθέρων ριζών με τους εξής τρόπους:

- Αντιδρούν με τις ελεύθερες ρίζες που παράγονται στον οργανισμό και τις εξουδετερώνουν. Μέσω αυτής της πορείας καθίστανται οι ίδιες ελεύθερες ρίζες , οι οποίες όμως είναι πολύ σταθερές ακριβώς λόγω της πολυφαινολικής δομής, η οποία μέσω συντονισμού σταθεροποιείται σημαντικά.
- Δρουν ως δεσμευτές μεταλλικών ιόντων, τα οποία πολύ συχνά είναι οι απαρχητές μίας οξείδωσης. Αυτό γίνεται μέσω της δημιουργίας ενός χηλικού συμπλόκου με το μεταλλικό ιόν.
- Αναγεννούν ένα σημαντικό αντιοξειδωτικό του οργανισμού, τη βιταμίνη Ε, (Χίου Α. 2003).

Περίπου το 35% των καρκίνων στο δυτικό κόσμο και πιθανώς ένα ψηλότερο ποσοστό στην Αφρική και χαμηλότερο στην Ασία, σχετίζεται με το κάπνισμα. Συγκεκριμένα στην Ινδία, το μάσημα καπνού και η εισπνοή σκόνης ταμπάκο είναι οι αιτίες εμφάνισης καρκίνου στη στοματική κοιλότητα και στον οισοφάγο, ιδιαίτερα σε πληθυσμούς με μειωμένη πρόσληψη φρούτων και

λαχανικών. Μία καλή αιτιολογία στο γιατί κάποιοι καπνιστές φαίνεται να έχουν χαμηλότερο ρίσκο στο να εμφανίσουν καρκίνο που σχετίζεται με το κάπνισμα είναι η κατανάλωση τροφών και ποτών που ασκούν προστατευτική δράση. Για παράδειγμα, στις περιοχές της Μεσογείου , και ιδιαίτερα στη νότια Ιταλία και στην Ελλάδα, οι ασθένειες που σχετίζονται με το κάπνισμα έχουν μικρότερο αριθμό περιστατικών, λόγω του ότι οι διατροφικές παραδόσεις υποδεικνύουν ικανοποιητική πρόσληψη λαχανικών και φρούτων. Σε μερικά μέρη στην Ιαπωνία όπου πραγματοποιήθηκαν πολλές μελέτες, φάνηκε ότι χαμηλότερη επίπτωση καρκίνου του πνεύμονα μπορεί εν μέρει να αποδωθεί στην αυξημένη κατανάλωση στιγμιαίου πράσινου τσαγιού με αποδεδειγμένη παρεμποδιστική δράση στην εμφάνιση καρκίνου του πνεύμονα. Πολλά είναι γνωστά για το μηχανισμό με τον οποίο κάποια λαχανικά, καθώς και το τσάι ασκούν παρεμποδιστική δράση στην εμφάνιση και ανάπτυξη του καρκίνου. Η επικρατέστερη θεωρία υποστηρίζει ότι αυτά τα τρόφιμα περιέχουν ενεργά συστατικά, στα οποία οφείλεται η παραπάνω δράση τους. Στα λαχανικά το κυριότερο συστατικό που παρέχει προστασία κατά του καρκίνου έχει πολυφαινολική δομή (π.χ κερκετίνη). Το τσάι περιέχει συγκεκριμένες πολυφαινόλες, όπως γαλλικό εστέρα επιγαλλοκατεχίνης (epigallocatechin gallate, EGCG), θειοφλαβίνη και θεαρουμπιγίνες, που τυπικά ανευρίσκονται στο μαύρο τσάι (Weisburger J.H, 1998). Παρόλες τις μικρές διαφορές στη χημική δομή, όλα αυτά τα φαινολικά ανάλογα είναι εξαιρετικά αντιοξειδωτικά (Clydesdale, 1997/Weisburger J.H, 1997, 1998).

Καρκίνοι που σχετίζονται με δυσλειτουργεία του ενδοκρινικού συστήματος, όπως ο καρκίνος του στήθους, του προστάτη, του παγκρέατος και του παχέος εντέρου (στο κόλον συγκεκριμένα), προκαλούνται από μία ομάδα χημικών καρκινογενών ενώσεων, τις ετεροκυκλικές αρωματικές αμίνες (HAAs), (Felton and Gentile, 1997). Αυτές οι ενώσεις σχηματίζονται κατά τη διάρκεια του μεγειρέματος του κρέατος και παρουσιάζουν ισχυρή

μεταλλαξιογόνο δράση. Τα επιδημιολογικά δεδομένα δείχνουν ότι τα άτομα που καταναλώνουν συχνά βαρυψημένα κρέατα έχουν μεγαλύτερο ρίσκο εμφάνισης καρκίνου του στήθους και του παχέος εντέρου. Πειραματικές μελέτες που έγιναν σε ζώα δείχνουν ότι το πάγκρεας και ο προστάτης μπορεί να αποτελούν επιπρόσθετα όργανα-στόχους. Ο τρόπος δράσης των HCAs δείχνει ότι απαιτούν μεταβολική δραστηριοποίηση μέσω του κυτοχρώματος P450 και ιδιαίτερα της οικογένειας των 1A2 ενζύμων. Φαίνεται ωστόσο ότι τα επίπεδα αυτών των ενζύμων, καθώς και της τρανσφεράσης του γλυκουρονιδίου, μεταβάλλονται αισθητά μέσω της πρόσληψης λαχανικών, ντομάτας και πράσινου/μαύρου τσαγιού, μέσω μεγαλύτερης αποτοξίνωσης από τις HCAs (Weisburger J.H, 1998).

Κατά τη διάρκεια του σχηματισμού και της ανάπτυξης πολλών μορφών καρκίνου γίνονται διάφορες οξειδωτικές αντιδράσεις που έχουν καθοριστικό ρόλο στη καρκινογένεση. Αυτές οι αντιδράσεις συμπεριλαμβάνουν τη δημιουργία ενεργών ριζών οξυγόνου, όπως υδροξυλίου και υπεροξειδίου του υδρογόνου, οι οποίες ελέγχουν το διπλασιασμό των κυττάρων και μπορεί να επηρεάζουν μηχανισμούς απόπτωσης αυτών. Τα αντιοξειδωτικά, όπως οι πολυφαινόλες, ανταγωνίζονται δυναμικά τους καθοριστικούς παράγοντες τις καρκινογένεσης. Κατ'ακρίβεια, τα νέα δεδομένα δείχνουν ότι αυτή η δράση των αντιοξειδωτικών μπορεί να μειώσει τα κακοήθη, αλλά και τα καλοήθη καρκινικά κύτταρα που έχουν ήδη δημιουργηθεί (Herose et al, 1997, Katiyar et al. 1997, Lin et al. 1996, Lu et al.1997, Zhao et al.1997). Επιπλέον, η μεταστατική διάδοση των καρκινικών κυττάρων μπορεί να επηρεαστεί από τα αντιοξειδωτικά, αλλά γι'αυτή την υπόθεση απαιτείται περαιτέρω έρευνα (Chang et al., 1998).

Εκτός από τα αντιοξειδωτικά τους αποτελέσματα, οι φαινολικές ενώσεις ασκούν σημαντική αντιφλεγμονώδη δράση. Η αντιφλεγμονώδης δράση των φαινολών και ιδιαίτερα της υδροξυτυροσόλης και της

ολευρωπαίνης αναφέρεται σε πειράματα in vitro των Visioli et al. (1998), (Γρηγοράκης Δ., 2004). Οι πρώτες ενδείξεις έδειξαν ότι η υδροξυτυροσόλη σε μικρομοριακές συγκεντρώσεις μπορεί να δράσει σημαντικά κατά των μεταβολικών προϊόντων ενεργού οξυγόνου που προέρχονται από οξειδωτική βλάβη. Συγκεκριμένα, φαίνεται ότι το ελαιόλαδο, εξαιτίας της υδροξυτυροσόλης, θα μπορούσε να έχει προστατευτική επίδραση κατά εκείνων των εντερικών παθολογικών καταστάσεων, που η αιτιολογία τους σχετίζεται με βλάβες των διάμεσων μεταβολικών προϊόντων του ενεργού οξυγόνου και ιδιαίτερα εκείνων των ασθενειών που χαρακτηρίζονται από μεταβολές της διαπερατότητας του επιθηλίου, όπως είναι οι φλεγμονώδεις γαστρεντερικές ασθένειες (Manna et al., 1996).

Επιπλέον, φαίνεται ότι οι πολυφαινόλες έχουν και αντιαλλεργικές ιδιότητες, μέσω της παρεμπόδισης της συσσώρευσης αιμοπεταλίων. Αναφέρεται ότι η υδροξυτυροσόλη εμποδίζει το σχηματισμό του λευκοτριενίου Β4 και τη συγκόλληση των αιμοπεταλίων, ανάλογα με τη δόση που χορηγείται (Petroni A et al. 1997). Εκτός από την υδροξυτυροσόλη και η τυροσόλη, η ολευρωπαϊνη και το καφεϊκό οξύ εμποδίζουν το σχηματισμό του λευκοτριενίου Β4 , μέσω της μείωσης της δραστηριότητας του καταλυτικού ενζύμου 5-λιποξυγενάση (De la Puerta R et al. 1999). Πιθανώς μέσω της ανασταλτικής επίδρασης της 3,4-υδροξυφαινυλαιθανόλης (DHPE) και σε μικρότερη έκταση της ολευρωπαϊνης, της λουτεολίνης, της απιγενίνης και της κουερσιτίνης στην 5-λιποξυγενάση, εμποδίζεται η συσσώρευση των αιμοπεταλίων, ο σχηματισμός της θρομβοξάνης Β2 (TXB2) από διεγερμένα αιμοπετάλια και η συσσώρευση της TXB2 και του 12-υδροξυ-εικοσατετρανοϊκου οξέος στο πλάσμα (Petroni A et al. 1995).

2.5.β) Βιοδιαθεσιμότητα των πολυφαινολών

Οι βιολογική δράση των πολυφαινολών εξαρτάται από τη βιοδιαθεσιμότητα τους. Η χημική δομή των πολυφαινολών προσδιορίζει το βαθμό της εντερικής απορρόφησης και τη φύση των μεταβολιτών που ανακυκλώνονται στο πλάσμα. Ο βαθμός απορρόφησης είναι χαμηλός για την κερκετίνη και τη ρουτίνη (γλυκοσίδης της κερκετίνης) και υψηλός για την κατεχίνη στο πράσινο τσάϊ, για τις ισοφλαβόνες της σόγιας, για τις φλαβόνες των εσπεριοειδών και για τις ανθοκυανίνες του κόκκινου κρασιού. Για τα περισσότερα φλαβονοειδή που απορροφώνται στο λεπτό έντερο, η συγκέντρωσή τους στο πλάσμα μειώνεται απότομα (χρόνος ημίσιας ζωής 1-2 ώρες). Ο χρόνος ημίσιας ζωής της κερκετίνης είναι πολύ μεγαλύτερος (24 ώρες), πιθανώς λόγω της συγγένειας με την αλβουμίνη του πλάσματος (Dangles O et al. 2001, Manah C et al. 1995, Hollman PCH et al. 1997). Οι φλαβονόλες, οι ισοφλαβόνες, οι φλαβόνες και οι ανθοκυανίνες συχνά είναι γλυκοζυλιωμένες. Το προσδεδεμένο σάκχαρο είναι συνήθως γλυκόζη ή ραμνόζη, αλλά μπορεί να είναι και γαλακτόζη, αραβινόζη, ξυλόζη, γλυκουρονικό οξύ ή άλλα σάκχαρα. Ο αριθμός των σακχάρων είναι συνήθως ένα, δύο ή τρία και υπάρχουν δίαφορες θέσεις πιθανής υποκατάστασης στις πολυφαινόλες. Η γλυκοζυλίωση επηρεάζει τις χημικές, φυσικές και βιολογικές ιδιότητες των πολυφαινολών. Για τα γλυκοζυλιωμένα φλαβονοειδή, η απομάκρυνση ενός σακχάρου από ένζυμα (γλυκοζιδάσες) είναι συνήθως απαραίτητη για να γίνει η παθητική μεταφορά διαμέσου των ψηκτροειδών παρυφών του λεπτού εντέρου (Tapiero H et al. 2002).

Φλαβονοειδή, όπως η επικατεχίνη είναι συχνά ακυλιωμένα, κυρίως με γαλλικό οξύ. Βέβαια, η ακυλίωση δεν επηρεάζει τη βιοδιαθεσιμότητα των πολυφαινολών σε τόσο μεγάλο βαθμό όπως η γλυκοζυλίωση. Τα φλαβονοειδή φαίνεται ότι διαπερνούν τις βιολογικές μεμβράνες και απορροφώνται χωρίς να προηγηθεί υδρόλυση ή δίασπαση του μορίου τους (Yang CS, Lee MJ, Chen LS. 1999, Nakagawa K, Okuda S, Miyazawa T. 1997). Υδροξυκιναμμωμικά

οξέα, όπως το καφεϊκό οξύ είναι κοινώς εστεροποιημένα σε σάκχαρα, οργανικά οξέα και λιπίδια. Το χλωρογενικό οξύ είναι εστέρας του καφεϊκού οξέος ενωμένος με κινικό οξύ και αυτή η ένωση βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα στον καφέ (Clifford MN, 1999). Αφού δεν υπάρχουν καθόλου εστεράσες στους ιστούς του ανθρώπινου οργανισμού ικανές να απελευθερώσουν καφεϊκό οξύ από το χλωρογενικό (Plumb GW et al. 1999), η μόνη οδός μεταβολισμού του χλωρογενικού οξέος είναι η μικροχλωρίδα του εντέρου (Kroon PA et al. 1996).

Οι πολυφαινόλες που απορροφώνται, μεταβολίζονται στο συκώτι και εκκρίνονται στη χολή και φτάνουν στο κόλον με διαφορετική χημική μορφή, όπως γλυκορουνικά, ενώ οι πολυφαινόλες που δεν απορροφώνται στο στομάχι ή στο λεπτό έντερο και μεταφέρονται στο κόλον δεν αλλάζουν χημική δομή. Το κόλον, έχει σημαντική μικροχλωρίδα, η οποία έχει πιθανές καταλυτικές και υδρολυτικές ιδιότητες για διάσπαση των πολυφαινολών σε απλούστερες ενώσεις, όπως φαινολικά οξέα (Tapiero H et al. 2002).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3
ΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ ΩΣ ΕΛΑΙΟ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑΤΟΣ

3.1. Ιστορικά στοιχεία και ορισμοί

Το σύμβολο του μεσογειακού πολιτισμού, το ελαιόδεντρο, αποτέλεσε τη βάση ανάπτυξης πολλών πολιτισμών που γεννήθηκαν στην περιοχή της Μεσογείου ήδη από τα βάθη των αιώνων.

Το ελαιόλαδο ήταν και παραμένει η κύρια πηγή διατροφικής ενέργειας των Ελλήνων για περισσότερο από 4000 χιλιαιάδες χρόνια. Η ελιά στα αρχαία χρόνια ήταν γνωστή ως «το δώρο των θεών», αφού σύμφωνα με την ελληνική μυθολογία, δώθηκε στους Έλληνες ως δώρο από τη θεά Αθηνά.

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

1. παρθένο ελαιόλαδο (virgin olive oil)
2. ραφιναρισμένο ελαιόλαδο (refined olive oil)
3. γνήσιο ελαιόλαδο (coupe olive oil) ή ελαιόλαδο
4. ακατέργαστο πυρηνέλαιο (crude oil - pomace oil)
5. εξευγενισμένο πυρηνέλαιο
6. πυρηνέλαιο

Ελαιόλαδο είναι το έλαιο της ελιάς δηλαδή του καρπού του ελαιόδεντρου, της ελαίας της ευρωπαϊκής (Olea europaea), (Ανδρικόπουλος Ν,1999).

Παρθένο ελαιόλαδο είναι το λαμβανόμενο αποκλειστικά με μηχανική (άλεση, μάλαξη, φυγοκέντριση) και οποιαδήποτε φυσική επεξεργασία του

ελαιόκαρπου. Στο εμπόριο διατίθεται ως «παρθένο ελαιόλαδο» στις ποιότητες $1^{η}$, $2^{η}$, $3^{η}$, $4^{η}$ και 5η με τις αντίστοιχες επιτρεπόμενες οξύτητες (εκφρασμένες ως % ελαϊκό οξύ W/W) 1%, 2%, 3%, 4% και 5%. Κατά τις διατάξεις της ΕΟΚ διακρίνονται και οι ακόλουθες ποιότητες:

1. EXTRA (Εξαιρετική) = οξύτητα μέχρι 1%
2. FINE (Εκλεκτή) = οξύτητα μέχρι 1.5%
3. COURANTE (Συνήθης) = οξύτητα μέχρι 3.3%,

(Ανδρικόπουλος Ν, 1999).

Ραφιναρισμένο ή εξευγενισμένο ελαιόλαδο 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%.

Γνήσιο ελαιόλαδο είναι μίγμα παρθένου και εξευγενισμένου ελαιολάδου στο οποίο η αναλογία του παρθένου πρέπει να είναι τουλάχιστον 33.33%. Διατίθεται στο εμπόριο στις ποιότητες $1^{η}$, $2^{η}$ και $3^{η}$ με επιτρεπόμενες οξύτητες 1%, 2% και 3% αντίστοιχα.

Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο είναι το έλαιο που λαμβάνεται με εκχύλιση των ελαιοπυρήνων που έχουν απομείνει μετά την έκθλιψη του ελαιοκάρπου και το οποίο έχει καταστεί βρώσιμο με εξευγενισμό ανάλογο του ελαιολάδου. Η επιτρεπόμενη οξύτητα είναι μέχρι 0.5%, (Ανδρικόπουλος Ν., Χημεία και Τεχνολογία Τροφίμων, 1999).

3.2. Σύσταση ελαιολάδου

Ο όλο και μεγαλύτερος ενθουσιασμός στη Βόρεια Ευρώπη, τις Ηνωμένες Πολιτείες και τον Καναδά για τη Μεσογειακή Διατροφή και το ελαιόλαδο οφείλεται κυρίως στα αποτελέσματα που προέκυψαν από μελέτες, οι οποίες δείχνουν ένα θετικό ρόλο αυτής της διατροφής στην πρόληψη κάποιων αθενειών, όπως η στεφανιαία νόσος και ο καρκίνος (Boskou D, Visioli F, 2003). Οι θεραπευτικές αρετές του ελαιολάδου ή του υγρού χρυσού,

όπως συνήθιζε να το αποκαλεί ο Όμηρος, είχαν αναγνωριστεί από γιατρούς της αρχαιότητας όπως ο Γαληνός, ο Ιπποκράτης και ο Διοσκουρίδης.

Παρατεταμένη έρευνα που αφορούσε την παραδοσιακή δίαιτα των Κρητικών (πριν το 1960), έδειξε ότι οι διαιτητικές τους συνήθειες περιλαμβάνουν αυξημένη πρόσληψη φρούτων, λαχανικών (ιδιαίτερα άγριων φυτών), ξηρών καρπών και δημητριακών, μεγαλύτερη κατανάλωση ελαιολάδου και ελιών, λιγότερο γάλα και περισσότερο τυρί, περισσότερο ψάρι και λιγότερο κρέας και μέτρια κατανάλωση κρασιού (Simopoulos A, 2001). Φαίνεται ότι τα προστατευτικά αποτελέσματα αυτής της δίαιτας εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, όπως το σελήνιο, η γλουταθειόνη, η ισορροπία της αναλογίας ω-3:ω-6 απαραίτητων λιπαρών οξέων, οι φυτικές ίνες και τα αντιοξειδωτικά (Simopoulos A, 2001). Εντούτοις, επιδημιολογικές μελέτες έχουν τονίσει τη σημασία της κατανάλωσης διαιτητικών λιπών με υψηλή αναλογία μονοακόρεστων λιπών προς κορεσμένα (Ruiz-Gutierrez V et al. 1996).

Το ελαιόλαδο αποτελείται κυρίως από τριακυλογλυκερόλες και περίπου 0.5%-1.0% των ενώσεων που περιέχονται δεν έχουν γλυκεριδική προέλευση (Tuck&Hayball 2002). Το ελαιόλαδο αποτελεί πλούσια πηγή ελαϊκού οξέος (18:1ω9), ενός μονοακόρεστου λιπαρού οξέος. Επίσης, έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε κορεσμένα και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, όπως το λινελαϊκό οξύ (18:2ω6) και το λινολενικό οξύ (18:3ω3). Στην πραγματικότητα το ελαιόλαδο έχει άριστη σχέση λινελαϊκού προς α-λινολενικού οξέος, η οποία είναι παρομοία με αυτήν του λίπους στο ανθρώπινο γάλα. Τα κυριότερα τριγλυκερίδια του ελαιολάδου είναι μόνο-,δι- και τριακόρεστα: η τριελαϊνη OOO (40-59%), η παλμιτυλοδιελαϊνη POO (12-20%), η διελαϋλολινολεϊνη OOL (12.5-20%), η παλμιτυλοελαϋλολινολεϊνη POL (5.5-7%) και η στεατοδιελαϊνη SOO (3-7%) (Boskou D. 1996).

Εκτός από τη σύσταση των λιπαρών οξέων, τα ευεργετικά αποτελέσματα της χρήσης του ελαιολάδου στην ανθρώπινη υγεία έχουν

αποδοθεί και σε μια μεγάλη ποικιλία από βιταμίνες και αντιοξειδωτικές ουσίες, ανάμεσα στις οποίες περιλαμβάνεται η πιο δραστική βιολογικά μορφή της βιταμίνης Ε (α-τοκοφερόλη), τα καροτενοειδή όπως το β-καροτένη, ξανθοφύλλη, φυτοστερόλες όπως β-σιτοστερόλη , πολυφαινόλες όπως ελαιοευρωπαΐνη, υδροξυτυροσόλη, τυροσόλη, τερπενικά οξέα όπως ολεανολικό, μασλινικό, ουρσολικό και το σκουαλένιο, μία πρόδρομο ουσία των στερολών και αντιοξειδωτικό, που δεν υπάρχει στα σπορέλαια. Οι ενώσεις αυτές έχουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες υπεύθυνες για την προστασία έναντι των ελευθέρων ριζών και άλλων δραστικών ειδών (Boskou & Visioli 2003). Λόγω του φτωχού περιεχομένου σε πολυακόρεστα λίπη και τον πλούτο του σε αντιοξειδωτικά, το ελαιόλαδο είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό στις οξειδώσεις, μια ιδιότητα που δεν την έχουν τα σπορέλαια και τα ιχθυέλαια.

Πίνακας 3.1: Τα κυριότερα λιπαρά οξέα του ελαιολάδου

Λιπαρό οξύ και χημικός τύπος	**Ελαιόλαδο**
Λαυρικό οξύ $C_{11}H_{23}COOH$	-
Μυριστικό οξύ $C_{13}H_{27}COOH$	<0.1
Παλμιτικό οξύ $C_{15}H_{31}COOH$	7.5-20
Παλμιτελαϊκό οξύ $C_{15}H_{29}COOH$	0.3-3.5
Δεκαεπτανοϊκό οξύ $C_{16}H_{3}3COOH$	<0.5
Δεκαεπτανοϊκό οξύ $C_{16}H_{31}COOH$	<0.6
Στεατικό οξύ $C_{17}H_{35}COOH$	0.5-5
Ελαϊκό οξύ $C_{17}H_{33}COOH$	55-83
Λινελαϊκό οξύ $C_{17}H_{31}COOH$	3.5-21
Λινολενικό οξύ $C_{17}H_{29}COOH$	<1.5
Αραχιδονικό οξύ $C_{19}H_{39}COOH$	<0.8
Βεχενικό οξύ $C_{21}H_{43}COOH$	<0.2
Ερουκικό οξύ $C_{21}H_{41}COOH$	-
Λιγνοκηρικό οξύ$C_{23}H_{47}COOH$	<1.0

*Κώδικας κριτηρίων (Codex Standard 22, 1981) και Kirck (1991).

3.2.α. Μικροσυστατικά του ελαιολάδου

1.Τοκοφερόλες

Οι τοκοφερόλες είναι σημαντικές για την οξειδωτική σταθερότητα ενός ελαίου καθώς και για τη βιολογική του δράση. Ο ρόλος της α-τοκοφερόλης στην οξείδωση των τριακυλογλυκερολών του ελαιολάδου έχει μελετηθεί από τους Blekas et al (1995) και από τους Blekas & Boskou Η α-τοκοφερόλη δρα ως αντιοξειδωτικό σε όλα τα επίπεδα, αλλά η αντιοξειδωτική τους δράση σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις (100 mg/kg) είναι ισχυρότερη απ'ότι σε υψηλότερες συγκεντρώσεις (500 και 1000 mg/kg). Παρουσία πιο αποτελεσματικών αντιοξειδωτικών, όπως των ο-διφαινολών, η α-τοκοφερόλη δεν παρουσιάζει αξιοσημείωτη αντιοξειδωτική δράση κατά τα αρχικά στάδια της οξείδωσης των ελαίων, αλλά δρα ικανοποιητικά όταν τα αρχικά προϊόντα της οξείδωσης φτάνουν σε κάποιο κρίσιμο επίπεδο (Boskou & Visioli 2003).

Το ποσό της α-τοκοφερόλης στο ελαιόλαδο εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η ποικιλία, η ωριμότητα των καρπών, οι συνθήκες και η διάρκεια της αποθήκευσης (Γρηγοράκης Δ. 2004). Η συγκέντρωση των τοκοφερολών είναι μεγαλύτερη στην αρχή της συγκομιδής των ελαιοκάρπων και μειώνονται σημαντικά μέχρι το τέλος της περιόδου συλλογής. Πρόσφατες μελέτες αναφέρουν ότι η τοκοφερόλη κυμαίνεται από 98-370 mg/kg στα ελληνικά λάδια (Psomiadou, Tsimidou & Boskou 2000), και από 36-314 mg/kg στα λάδια ιταλικής προέλευσης (Lo Curto et al. 2001).

Η α-τοκοφερόλη αποτελεί το 95% του συνόλου των τοκοφερολών του ελαιολάδου, ενώ το υπόλοιπο 5% αποτελούν οι β-, γ- και δ- τοκοφερόλες. Όλες οι τοκοφερόλες στο ελαιόλαδο απαντώνται στην ελεύθερη τους μορφή (όχι εστεροποιημένες). Ο λόγος βιταμίνης Ε (mg) προς πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (PUFA) (mg) στο ελαιόλαδο είναι περίπου 1.8 (Boskou &Visioli F., 2003). Το ελαιόλαδο έχει τη μικρότερη περιεκτικότητα σε βιταμίνη Ε σε σχέση με τα υπόλοιπα φυτικά έλαια, ωστόσο διαθέτει τον υψηλότερο

βιολογικό δείκτη (Andrikopoulos et al. 1989). Με τον όρο «βιολογικός δείκτης» εννοείται ο λόγος της βιταμίνης Ε προς τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα και ο οποίος επηρεάζεται από τα συστατικά της διατροφής (Γρηγοράκης Δ, 2004).

Σε χώρες όπως η Ελλάδα όπου γίνεται μεγάλη κατανάλωση ελαιολάδου ανα άτομο, σημαντικό ποσοστό της απαιτούμενης καθημερινής πρόσληψης σε βιταμίνη Ε καλύπτεται απ'αυτό το λάδι (Boskou & Visioli, 2003). Σύμφωνα με τις συνιστώμενες διαιτητικές προσλήψεις (DRI), οι ενήλικες άντρες και γυναίκες θα πρέπει να λαμβάνουν 15 mg βιταμίνης Ε (ή α- τοκοφερόλης) ημερησίως (Krause's, 11th edition). Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνεται αναλυτικά η περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε βιταμίνη Ε (σε mg/100g ελαίου).

Πίνακας 2: Περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε τοκοφερόλες (mg/100g)

	α-toc	*β-toc*	*γ-toc*	*δ-toc*	*α-T-3*	*β-T-3*	*γ-T-3*	*Δράση Βιτ. Ε**
Ελαιόλαδο	***11.92***	***0***	***0.72***	***0***	***0***	***0***	***0***	***11.99***

*Όπου α-, β-, γ- δ-toc, οι α-, β-, γ- δ- τοκοφερόλες αντίστοιχα και όπου α-T-3, β-T-3, γ-T-3, οι α-, β-, γ-τοκοτριενόλη αντίστοιχα.

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

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνεται η περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε βιταμίνη Ε (mg/ 30 ml ελαίου, 30 ml αντιστοιχούν σε 6 ισοδύναμα λίπους).

Πίνακας 3.2: Περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε βιταμίνη Ε ***(www.whfoods.com).***

Olive Oil, Extra Virgin 1.00 fl oz 252.00 calories				
Nutrient	**Amount**	**DV (%)**	**Nutrient Density**	**World's Healthiest Foods Rating**
vitamin E	3.47 mg	23.1	1.9	good

World's Healthiest Foods Rating	**Rule**				
excellent	DV>=75%	OR	Density>=7.6	AND	DV>=10%
very good	DV>=50%	OR	Density>=3.4	AND	DV>=5%
good	DV>=25%	OR	Density>=1.5	AND	DV>=2.5%

*Η % ημερήσια πρόσληψη αναφέρεται στις γυναίκες που ανήκουν στην ηλικιακή ομάδα 25-50 ετών (The World's Healthiest Food, 2002).

Το ραφινάρισμα, ο αποχρωματισμός και η απόσμηση μειώνουν σημαντικά την περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε τοκοφερόλες (Boskou & Visioli 2003).

2.Φαινολικές Ενώσεις

Οι φαινολικές ενώσεις που βρίσκονται στο παρθένο ελαιόλαδο, ανήκουν στην κατηγορία των πολικών συστατικών του ελαίου (Boskou 1996), κατά ένα ποσοστό όμως θα μπορούσαν να εντοπιστούν και στα μη πολικά συστατικά του (Μπαλατσούρας 1997).Ο όρος πολυφαινόλες είναι συμβατικός, αφού αυτές οι ενώσεις, με εξαίρεση τα φλαβονοειδή, δεν είναι στην πραγματικότητα πολυ-υδροξυ- παράγωγα. Για παράδειγμα η τυροσόλη και η

υδροξυτυροσόλη, απλές φαινόλες που συναντώνται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση, έχουν μόνο έναν αρωματικό δακτύλιο και ένα ή δύο υδροξυλικές ομάδες, αντίστοιχα, ενώ οι «αληθινές» πολυφαινόλες έχουν διάφορες υδροξυ-αρωματικές ομάδες στο μόριό τους (Boskou & Visioli 2003).

Ενώσεις που έχει αναφερθεί ότι βρίσκονται στο εκχύλισμα μεθανόλης-νερού του παρθένου ελαιολάδου είναι οι εξής : 4-ακετοξυ-αιθυλο-1,2-διυδροξυβενζόλιο, 1-ακετοξυ-πινορετινόλη, απιγενίνη, καφεϊκό οξύ, κινναμωικό οξύ και ελενολικό οξύ, τα οποία δεν ανήκουν στις φαινόλες, όρθο- και πάρα- κουμαρικό οξύ, φερουλικό οξύ, γαλλικό οξύ, ομοβανιλλικό οξύ, πάρα-υδροξυ βενζοϊκό οξύ, πάρα-υδροξυφαινυλοξικό οξύ, τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη, λουτεολίνη, ολευρωπαϊνη, πινορεσινόλη, πρωτοκατεχικό οξύ, σιναπικό οξύ, συριγγικό οξύ, βανιλλικό οξύ και βανιλλίνη. Η τυροσόλη 2-(4-υδροξυ-φαινυλο)-αιθανόλη και η υδροξυτυροσόλη 2-(3,4-διυδροξυ-φαινυλο)-αιθανόλη, στις διάφορες μορφές τους είναι τα κυριότερα φαινολικά μικροσυστατικά του ελαιολάδου. Το πιο πολικό μέρος του εκχυλίσματος μεθανόλης-νερού περιέχει ελεύθερες φαινόλες και φαινολικά οξέα. Στο δε λιγότερο πολικό περιλαμβάνονται αγλυκόνες της ολευρωπαϊνης και λιγστροσίδη (οι γλυκοζίτες της υδροξυτυροσόλης και της τυροσόλης), διακετόξυ και διαλδεϋδικές μορφές των αγλυκονών, ελενολικό οξύ, φλαβονοειδή (λουτεολίνη, απιγενίνη) και οι λιγνάνες 1-ακετοξυπινορεσινόλη, πινορεσινόλη και κινναμικό οξύ (Boskou & Visioli 2003).

Οι Lidiridou et al (1997) ανέφεραν την παρουσία ενός εστέρα της τυροσόλης με ένα δικαρβοξυλικό οξύ. Οι ίδιοι ερευνητές συμπέραναν ότι οι συγκεντρώσεις των ολικών φαινολών και των ορθοδιφαινολών ήταν ψηλότερες στο λιγότερο πολικό μέρος του εκχυλίσματος μεθανόλης-νερού. Οι γλυκοζίτες βρέθηκαν μόνο σε μικρές ποσότητες. Σε μία πρόσφατη μελέτη, οι Garcia και συνεργάτες προσδιόρισαν ότι οι διαλδεϋδικές μορφές του ελενολικού οξέος που ενώνονται με την τυροσόλη και την υδροξυτυροσόλη, δηλαδή το 4-ακετοξυ-αιθυλ-1,2-διυδροξυβενζόλιο, η 1-ακετοξυπινορεσινόλη,

η πινορεσινόλη, η αγλυκόνη της ολευρωπαϊνης, της λουτεολίνης και της λιγστροσίδης, είναι οι φαινόλες που βρίσκονται στις υψηλότερες συγκεντρώσεις στα Ιταλικά ελαιόλαδα. Σύμφωνα με τον Tovar και τους συνεργάτες του (2001), οι πιο σημαντικές ενώσεις που λαμβάνονται από την εκχύλιση με μεθανόλη:νερό είναι οι διαλδεϋδικές μορφές του ελαϊκού οξέος που είναι συνδεδεμένες με υδροξυτυροσόλη και τυροσόλη, λιγνάνες , 4-ακετοξυ-αιθυλ-1,2-διυδροξυβενζόλιο και η αγλυκόνη της ολευρωπαϊνης. Αυτές οι ενώσεις σχετίζονται σημαντικά με την οξειδωτική σταθερότητα του ελαίου και με τη χαρακτηριστική γεύση του, που άλλοτε είναι γλυκειά και φρουτώδης και άλλοτε πικρή (Boskou & Visioli 2003).

Το περιεχόμενο των πολυφαινολών διαφέρει από έλαιο σε έλαιο, και έχει καταγραφεί ένα μεγάλο εύρος τιμών (50-1000 mg/kg), όμως συνήθως η συγκέντρωσή τους κυμαίνεται από 100-300 mg/kg (Boskou & Visioli 2003). Κατά μέσο όρο, οι απλές φαινόλες υπολογίζονται σε 4.2 mg/100 gr στο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο και σε 0.47 mg/100 gr στο ραφιναρισμένο (Gutfinger 1981, Boskou 1996, Μπαλατσούρας 1997). Επίσης, το ελαιόλαδο περιέχει σεκοϊριδοειδή (secoiridoids), όπως ολευρωπαϊνη και λιγστροσίδη (ligstroside), σε συγκεντρώσεις 2.8 mg/100 gr στο εξαιρετικό παρθένο και 0.93 mg/100 gr στο ραφιναρισμένο ελαιόλαδο αντίστοιχα. Πιο σύνθετα μόρια, όπως οι λιγνάνες έχουν συγκέντρωση 4.15 mg/100 gr στο εξαιρετικό παρθένο και 0.73 mg/100 gr στο ραφιναρισμένο ελαιόλαδο (Owen et al. 2000).

Ο τρόπος διαχωρισμού του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο, φαίνεται ότι επηρεάζει την ολική περιεκτικότητα του ελαίου σε φαινόλες (Boskou 1996). Στα τριφασικά φυγοκεντρικά συστήματα ο πολτός της ελιάς αραιώνεται με νερό και έτσι χάνονται κάποιες φαινόλες. Η μέθοδος με την οποία ο καρπός συνθλίβεται είναι επίσης σημαντική, γιατί η ισχύς των ενζυμικών αντιδράσεων διαφέρει ανάλογα (Boskou & Visioli 2003).

Η παρουσία φαινολικών ενώσεων στο λάδι εξαρτάται επίσης και από τις κλιματολογικές συνθήκες, την ποικιλία και το βαθμό ωριμότητας των ελιών

κατά τη διάρκεια της συγκομιδής τους (Μπαλατσούρας 1997). Οι συγκεντρώσεις της υδροξυτυροσόλης, της τυροσόλης και της λουτεολίνης αυξάνονται καθώς ωριμάζουν οι καρποί (Brenes et al. 1999), ενώ αντίθετα, το συνολικό ποσό των φαινολικών ενώσεων και της α-τοκοφερόλης μειώνεται (Gutierrez et al. 1999), με αποτέλεσμα την αύξηση της αναλογίας τυροσόλης προς ολικές πολυφαινόλες με την πάροδο του χρόνου (Cinquanta et al. 1997).

3.3. Η σημασία των μικροσυστατικών στη σταθερότητα του ελαιολάδου

Η υψηλή οξειδωτική σταθερότητα του παρθένου ελαιολάδου οφείλεται κυρίως στη σύσταση του σε λιπαρά οξέα, αλλά εξίσου σημαντική θεωρείται από όλους τους ερευνητές και η παρουσία κάποιων μικροσυστατικών (Psomiadou & Tsimidou 2002).

α) Φαινόλες και αυτό-οξείδωση

Η οξειδωτική σταθερότητα του παρθένου ελαιολάδου έχει συσχετιστεί με το περιεχόμενο του σε πολικές φαινολικές ενώσεις (Psomiadou & Tsimidou 2002). Οι φαινολικές ενώσεις έχουν χαρακτηριστεί επανειλημμένα ως ισχυρά αντιοξειδωτικά. Συμμετέχουν ενεργά στην προστασία του ελαιολάδου από την οξείδωση (τάγγισμα) και έτσι τα παρθένα ελαιόλαδα με υψηλή συγκέντρωση σε πολυφαινόλες είναι πιο ανθεκτικά στην αυτοξείδωση (Μπαλατσούρας 1997, Boskou 1996).

Η ανθεκτικότητα των ελαιολάδων κατά της αυτοξείδωσης συσχετίζεται με την ολική περιεκτικότητα τους σε πολυφαινόλες και με τον λόγο «υδροξυτυροσόλη/τυροσόλη». Η τυροσόλη, η κυριότερη φαινόλη του ελαιολάδου, από μόνη της δεν συμβάλλει στην σταθερότητα του ελαιολάδου (Tsimidou et al. 1991). Η τυροσόλη δεν έχει ουσιαστικά καμιά αντιοξειδωτική

επίδραση στα εξευγενισμένα έλαια, σε αντίθεση με την υδροξυτυροσόλη, η οποία φαίνεται να ασκεί κάποια επίδραση (Papadopoulos & Boskou, 1991).

β)Η σημασία των τοκοφερολών στη σταθερότητα του ελαιολάδου

Παρόλο που υπάρχει ταύτιση απόψεων για το ρόλο των φαινολικών ενώσεων στη σταθερότητα του ελαιολάδου, δε συμβαίνει το ίδιο και με τις τοκοφερόλες, αφού αναφέρεται ότι η συμβολή τόσο των τοκοφερολών, όσο και των καροτενοειδών, των χλωροφυλλών και του σκουαλενίου στην οξειδωτική σταθερότητα του ελαιολάδου, παρουσιάζει μικρότερο ενδιαφέρον (Psomiadou & Tsimidou 2002).

Η α-τοκοφερόλη είναι το πιο σημαντικό αντιοξειδωτικό in vivo που βρίσκεται σε σημαντικά επίπεδα στο παρθένο ελαιόλαδο. Οι τοκοφερόλες είναι γνωστό ότι δρούν ως αντιοξειδωτικά και προσθήκη α-τοκοφερόλης σε γνήσιο ελαιόλαδο, απογυμνωμένο από οξειδωτικά και προ-οξειδωτικά, προσδίδει προστασία αν τα επίπεδα της στο έλαιο είναι πάνω από 1000 mg/kg, αν και η αντιοξειδωτική της δράση είναι μεγαλύτερη σε χαμηλότερα επίπεδα (Blekas et al. 1995). Αντίθετα οι Baldioli et al. (1996) δεν βρήκαν κάποια συσχέτιση ανάμεσα στην οξειδωτική σταθερότητα του ελαιολάδου και της περιεκτικότητας του σε α-τοκοφερόλη, ενώ άλλοι ανέφεραν μία ασθενή συσχέτιση μεταξύ των δύο παραμέτρων (Aparicio et al. 1999).

3.4. Μεταβολές στα φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου κατά το τηγάνισμα

Το τηγάνισμα αποτελεί μία σημαντική μέθοδο παρασκευής τροφίμων και χρησιμοποιείται ευρύτατα τόσο σε βιομηχανική, όσο και σε οικιακή κλίμακα (Gomez-Alonso et al. 2002). Στις Μεσογειακές χώρες το ελαιόλαδο είναι το πιο διαδεδομένο έλαιο για τηγάνισμα. Κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που αναπτύσσεται και της απορρόφησης οξυγόνου και νερού, οι τριακυλογλυκερόλες του ελαίου

υφίστανται μία σειρά χημικών μεταβολών, που περιλαμβάνουν υδρόλυση, οξείδωση, ισομερείωση και πολυμερισμό (Frankel 1998). Μεταβολές μπορούν επίσης να συμβούν και στα μικροσυστατικά του ελαιολάδου (Gomez-Alonso et al. 2002).

Πρόσφατες μελέτες προτείνουν ότι οι φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν φυσικά στο παρθένο ελαιόλαδο βελτιώνουν την αντίσταση του ελαιολάδου στην οξειδωτική επίδραση (Gordon M et al. 2001). Τα φαινολικά αντιοξειδωτικά μπλοκάρουν τα στάδια της έναρξης και της διάδοσης των αλυσιδωτών οξειδωτικών αντιδράσεων, αντιδρώντας με τις λιπιδικές ρίζες προς σχηματισμό πιο σταθερών προϊόντων (Frankel 1998). Τα κύρια συστατικά που παρεμποδίζουν την εξέλιξη της οξείδωσης στο παρθένο ελαιόλαδο είναι η υδροξυτυροσόλη (3,4 –DHPEA), η τυροσόλη (HPEA) και άλλα παράγωγα ενωμένα με αλδεϋδικές ή διαλδεϋδικές μορφές του ελενολικού οξέος (3,4 – DHPEA – EDA, 3,4 –DHPEA – EA, HPEA – EDA και HPEA – EA), τα οποία περιγράφονται ως σεκοϊριδοειδη (secoiridoids), (Vazquez et al. 1973, Montedoro et al. 1993, Brenes et al. 1999, Mateos et al. 2001, Gomez-Alonso et al. 2002). Επιπλέον, στο ελαιόλαδο υπάρχουν σημαντικές ποσότητες των λιγνανών πινορεσινόλη και 1-ακετοξυπινορεσινόλη (Owen et al. 2000, Brenes et al. 2000), μερικές από τις οποίες έχουν αντιοξειδωτική δράση και βελτιώνουν την οξειδωτική σταθερότητα και τη διατήρηση του ελαιολάδου (Baldioli et al. 1996, Montedoro et al. 1992, Caponio et al. 1999). Σύμφωνα με τους Gomez-Alonso et al. (2002) η συγκέντρωση όλων των φαινολικών ενώσεων στο παρθένο ελαιόλαδο μειώνεται με τον αριθμό των διαδοχικών τηγανισμάτων, παρόλο που ο ρυθμός της απώλειας εξαρτάται από τη χημική δομή και την αντιοξειδωτική δράση των φαινολών. Στο τέλος του πρώτου τηγανίσματος (10 λεπτά στους 180ºC), η συγκέντρωαη της υδροξυτυροσόλης (3,4 – DHPEA) και των παραγώγων της (3,4 – DHPEA – EDA και 3,4 – DHPEA – EA), βρέθηκε ότι μειώθηκε κατά 40-50%, ενώ μετά από 6

τηγανίσματα το ποσοστό μειώθηκε σε λιγότερο από 10% της αρχικής συγκέντρωσης και πρακτικά μηδενίσθηκε μετά από 12 τηγανίσματα.

Τα επίπεδα της υδροξυτυροσόλης και των παραγώγων της στο παρθένο ελαιόλαδο έχουν συσχετισθεί σε σημαντικό βαθμό με την οξειδωτική σταθερότητα του ελαίου, όπως έχει προσδιοριστεί με τη μέθοδο Rancimat (Gomez-Alonso et al. 2002, Montedoro et al. 1992, Caponio et al. 1999). Η πρόσφατη αναφορά ότι η υδροξυτυροσόλη και τα παράγωγά της χάθηκαν γρηγορότερα κατά τη θέρμανση στους 180ºC σε ένα έλαιο που ήταν πλουσιότερο στο πιο ακόρεστο λινελαϊκό οξύ (ποικιλία Arbequina) απ'ότι σε ένα έλαιο πλουσιότερο στο μονοακόρεστο ελαϊκό οξύ (ποικιλία Picual), (Brenes et al. 2002), υποστηρίζει το ρόλο της οξειδωτικής επίδρασης (oxidative deterioration) στην απώλεια των αντιοξειδωτικών (Gomez-Alonso et al. 2002).

Μια άλλη σημαντική ομάδα φαινολικών ενώσεων που βρίσκεται στο παρθένο ελαιόλαδο αποτελείται από την τυροσόλη (p-HPEA) και τα σεκοϊριδοειδη παράγωγά της (p-HPEA-EDA, p-HPEA-EA). Αυτές οι ενώσεις παρουσίασαν εντελώς διαφορετική συμπεριφορά από την προηγούμενη ομάδα κατά τη διάρκεια 12 τηγανισμάτων (Gomez-Alonso et al 2002). Η μείωση της συγκέντρωσης αυτής της ομάδας πολυφαινολών ήταν πολύ μικρότερη από αυτή της οικογένειας της υδροξυτυροσόλης. Επιπλέον, φάνηκε να υπάρχει σχεδόν γραμμική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης της τυροσόλης και των παραγώγων της με τον αριθμό των τηγανισμάτων. Το περιεχόμενο του ελαίου σε p-HPEA και σε p-HPEA-EDA μετά τα 12 τηγανίσματα μειώθηκε μόνο κατά 20% του αρχικού, ενώ η υδροξυτυροσόλη και τα σεκοϊριδοειδη παράγωγά της μειώθηκαν κατά 95% και περισσότερο. Αυτά τα αποτελέσματα μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η αντιοξειδωτική δράση της υδροξυτυροσόλης και των παραγώγων της είναι πολύ μεγαλύτερη από τη δράση της ομάδας της τυροσόλης (Baldioli et al. 1996, Papadopoulos & Boskou 1991). Σύμφωνα με μία πρόσφατη μελέτη, τα περισσότερα παράγωγα

της τυροσόλης επίσης χάθηκαν λόγω οξείδωσης κατά τη διάρκεια παρατεταμένης θέρμανσης στους 180ºC, παρόλο που η συνολική διάρκεια θέρμανσης ήταν πολύ μεγαλύτερη (πάνω από 24 ώρες) και η μεταβολή της p-HPEA-EDA δεν ήταν ξεκάθαρη λόγω της συνέκλουσης ενός προϊόντος οξείδωσης μαζί με αυτό το συστατικό (Brenes et al. 2002).

3.5. Επίδραση του τηγανίσματος στο περιεχόμενο του ελαιολάδου σε τοκοφερόλες

Έχει καταγραφεί από πολλούς ερευνητές η μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα των φαινολικών ενώσεων στην παρεμπόδιση της οξείδωσης και στη σταθερότητα του ελαιολάδου σε σχέση με τις τοκοφερόλες. Εντούτοις, δεν είναι ακόμα ξεκάθαρο ποιο είναι το αντιοξειδωτικό που επηρεάζει τη σταθερότητα του παρθένου ελαιολάδου κατά τη διάρκεια της θερμικής του υποβάθμισης (Pellegrini et al. 2001).

Πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει τις μεταβολές που συμβαίνουν στα έλαια μετά από παρατεταμένη θέρμανση ή πειραματικές διαδικασίες τηγανίσματος (Che Man & Jaswir 2000, Melton et al. 1994, Perez-Camino et al 1987, Sanchez-Muniz et al 1993). Αυτές οι μεταβολές έχουν συσχετισθεί με το σχηματισμό πτητικών προϊόντων αποικοδόμησης κατά τη θερμική οξείδωση και πολυμερισμό των ακόρεστων λιπαρών οξέων (JL Quiles et al. 2002). Οι Perez-Camino et al (1985), ανέφεραν ότι η έκταση αυτών των διαδικασιών είναι ανάλογη του ποσοστού και του τύπου των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Ανάμεσα στα φυτικά έλαια, το ελαιόλαδο φαίνεται να έχει μία αξιοσημείωτη σταθερότητα κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος τροφίμων σε φριτέζα (deep-frying), ακόμα και όταν θερμαίνεται σε πολύ ψηλές θερμοκρασίες (Fedeli 1988, Andrikopoulos et al. 1989, Andrikopoulos & Demopoulos 1989). Εκτός από το χαμηλό του περιεχόμενο σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, το ελαιόλαοδο αντιστέκεται στην υποβάθμισή του που προκαλείται σε πολύ ψηλές θερμοκρασίες, λόγω της παρουσίας

αντιοξειδωτικών σε αυτό, όπως οι τοκοφερόλες, οι στερόλες και οι φαινολικές ενώσεις (Boskou 1999). Οι Beltram Maza et al. (1998) απέδειξαν ότι η υδροξυτυροσόλη και η α-τοκοφερόλη συμβάλλουν σημαντικά στη σταθερότητα του ελαιολάδου κατά τη διάρκεια τηγανίσματος πατατών.

Παρόλα αυτά, πολύ λίγες πληροφορίες είναι διαθέσιμες για την απώλεια α-τοκοφερόλης κατά τη διάρκεια θέρμανσης κάτω από ρεαλιστικές συνθήκες, όπως είναι το οικιακό τηγάνισμα. Εντούτοις, πληροφορίες που αφορούν την αποτελεσματικότητα των αντιοξειδωτικών στα έλαια που υποβάλλονται σε οικιακό τηγάνισμα μπορούν να προβλεφθούν από πειράματα στα οποία το έλαιο θερμάνθηκε για περίοδο πάνω από 72 ώρες (Pellegrini et al. 2001). Οι συνθήκες (χρόνος, θερμοκρασία, αντιοξειδωτικά του ελαίου) του πειράματος που πραγματοποιήθηκε από τους Pellegrini et al. (2001) επιλέχθηκαν ώστε να είναι όμοιες με τις συνήθεις οικιακές συνθήκες μαγειρέματος, δηλαδή θερμοκρασία 160-190 ºC, χρόνος τηγανίσματος 30 με 120 λεπτά και χρήση εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου και γνήσιου ελαιολάδου. Η παραμένουσα συγκέντρωση α-τοκοφερόλης στο ελαιόλαδο συσχετίσθηκε σημαντικά με το φαινολικό περιεχόμενο και τη διάρκεια θέρμανσης, αλλά όχι με τη θερμοκρασία θέρμανσης (Pellegrini et al. 2001).

Οι πολυφαινόλες του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου είναι αποτελεσματικοί σταθεροποιητές της α-τοκοφερόλης κατά τη διάρκεια της θέρμανσης του ελαιολάδου, συμβάλλοντας έτσι στη διατροφική αξία των τηγανισμένων τροφίμων (Pellegrini et al. 2001).

Οι Gordon & Kourimska (1994) μελέτησαν τις μεταβολές στο περιεχόμενο διαφόρων σπορελαίων σε τοκοφερόλες κατά τη διάρκεια οικιακού τηγανίσματος σε φριτέζα. Βρέθηκε ότι η α-τοκοφερόλη χάνεται πολύ γρηγορότερα από τις β-, γ- και δ-τοκοφερόλες, με μείωση κατά 50% της αρχικής συγκέντρωσης α-τοκοφερόλης μετά από 4-5 τηγανίσματα, ενώ οι β- και γ- τοκοφερόλες έφτασαν αυτό το επίπεδο μείωσης μετά από 7 και 7-8 τηγανίσματα αντίστοιχα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΑΞΙΑ ΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

4.1. Πατάτα

4.1.α. Η πατάτα στην ανθρώπινη διατροφη

Οι πατάτες άρχισαν να καλλιεργούνται από τους Ινδιάνους της Αμερικής πριν από 4000–7000 χρόνια. Η πατάτα μεταφέρθηκε στην Ευρώπη από Ισπανούς ερευνητές, οι οποίοι την είχαν ανακαλύψει στη Νότιο Αμερική στις αρχές του 16^{ου} αιώνα. Λόγω του ότι αποτελεί πολύ καλή πηγή βιταμίνης C, χρησιμοποιούνταν στα ισπανικά πλοία για την πρόληψη του σκορβούτου. Αρχικά, αν και χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα στη διατροφή των Γερμανών και των Ιταλών, δεν διαδόθηκε τόσο πολύ στην υπόλοιπη Ευρώπη. Ο λόγος ήταν διότι αφού ο κόσμος γνώριζε ότι η πατάτα προερχόταν από την οικογένεια των σολανοειδών, πίστευε ότι μπορεί να ήταν δηλητηριώδης όπως κάποια άλλα μέλη αυτής της οικογένειας λαχανικών. Επιπλέον, πολλοί αντιμετώπιζαν την κατανάλωση της πατάτας με καχυποψία, αφού δεν αναφερόταν στη Βίβλο. Κατακρίβεια, αρχικά η πατάτα είχε τόσο μικρή φήμη στην Ευρώπη που πολλά άτομα πίστευαν ότι η κατανάλωσή της μπορούσε να προκαλέσει λέπρωση. Τελικά διαδόθηκε στην Ευρώπη χάρη σε δύο άτομα: Στον Parmentier, ενά αγρονομίστα, ο οποίος κατέστρωσε σχέδιο με το οποίο αγρότες μπορούσαν να κλέβουν πατάτες από τους Βασιλικούς Κήπους που φρουρούνταν και επίσης κατέστησε δημοφιλή τον πουρέ πατάτας, μέσα στον οποίο δε διακρινόταν το ύποπτο αυτό λαχανικό, και στον ο Count Rumfort, μέλος της Βρεττανικής επιστημονικής ομάδας, της Βασιλικής Κοινωνίας, που δημιούργησε μία παχύρευστη σούπα από πατάτες και άλλα λαχανικά, την οποία οι Γερμανοί αγρότες κατανάλωναν ως γευστικό και ταυτόχρονα φθηνό γεύμα.

Μέχρι τα τέλη του 19ου αιώνα, η πατάτα καλλιεργούνταν εκτενώς στη Βόρεια Ευρώπη. Το 1845-1846 μία μεγάλη καταστροφή προκάλεσε ανεπανόρθωτες ζημιές στη σοδειά της πατάτας στην Ιρλανδία, με αποτέλεσμα το θάνατο 75 000 ατόμων και την μετανάστευση εκατοντάδων άλλων. Αυτή η καταστροφή είναι γνωστή ως Irish Potato Famine(λιμός). Σήμερα, αυτό το κάποτε μη φημισμένο λαχανικό, αποτελεί ένα από τα πιο δημοφιλή προϊόντα προς κατανάλωση σε όλο τον κόσμο (The World's Healthiest Food, 2002).

Όταν άρχισε στην Αμερική η υστερία με τη δίαιτα στο τέλος της δεκαετίας του 1960, οι πατάτες θεωρήθηκαν «θερμιδογόνες και παχυντικές» και σταμάτησαν να χρησιμοποιούνται τόσο πολύ. Η πατάτα αποτελεί πολύ καλή επιλογή για κάποιον που κάνει δίαιτα αδυνατίσματος, αφού 90 gr πατάτας ψημένης αποδίδουν περίπου 70 θερμίδες και ουσιαστικά μηδέν λιπαρά (Wheeler M. 2003). Όσο πιο ωμές είναι οι πατάτες, τόσο μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε βιταμίνη C έχουν και επιπλέον θα πρέπει να καταναλώνονται γρήγορα γιατί οξειδώνονται πολύ εύκολα (Mindel E. 1994).

4.1.β. Η διατροφική αξία της πατάτας

Η πατάτα αποτελεί πολύ καλή πηγή βιταμίνης C και καλή πηγή βιταμίνης B6, σιδήρου (το 60% του σιδήρου βρίσκεται στη φλούδα), χαλκού, μαγνησίου και διαιτητικών ινών. Επίσης περιέχει ενώσεις με αντιοξειδωτική δράση, όπως καροτενοειδή, φλαβονοειδή και καφεϊκό οξύ καθώς και μοναδικές αποθήκες πρωτεϊνών, όπως η πατατίνη. Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η σύσταση της πατάτας στα κυριότερα στοιχεία της (συγκέντρωση/1 φλυτζάνι πατάτας ψητής).

Potato, Baked, with Skin 1.00 cup 132.98 calories				
Nutrient	**Amount**	**DV (%)**	**Nutrient Density**	**World's Healthiest Foods Rating**
vitamin C	15.74 mg	26.2	3.6	very good
vitamin B6 (pyridoxine)	0.42 mg	21.0	2.8	good
copper	0.37 mg	18.5	2.5	good
potassium	509.96 mg	14.6	2.0	good
manganese	0.28 mg	14.0	1.9	good
tryptophan	0.04 g	12.5	1.7	good
dietary fiber	2.93 g	11.7	1.6	good

World's Healthiest Foods Rating	**Rule**				
excellent	DV>=75%	OR	Density>=7.6	AND	DV>=10%
very good	DV>=50%	OR	Density>=3.4	AND	DV>=5%
good	DV>=25%	OR	Density>=1.5	AND	DV>=2.5%

*Η % ημερήσια πρόσληψη αναφέρεται στις γυναίκες που ανήκουν στην ηλικιακή ομάδα 25-50 ετών (The World's Healthiest Food, 2002).

Πίνακας 4.1: Διατροφικά στοιχεία τηςπατάτας

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 4.1 ένα φλιτζάνι ψημένης πατάτας παρέχει το 21% της ημερήσιας πρόσληψης σε βιταμίνη Β6. Η μεταβολικά ενεργή μορφή της βιταμίνης Β6 είναι η φωσφορική πυριδοξάλη, η οποία χρησιμεύει ως συνένζυμο σε πολλά ένζυμα, τα περισσότερα εκ των οποίων εμπλέκονται στο μεταβολισμό των αμινοξέων (Συντώσης Λ, 2003). Επομένως, πολλά αμινοξέα απαιτούν την παρουσία βιταμίνης Β6 για τη σύνθεση τους. Το ίδιο ισχύει και για τα νουκλεϊκά οξέα που δημιουργούν το ανθρώπινο DNA. Λόγω του ότι τα αμινοξέα και τα νουκλεϊκά οξέα είναι ζωτικά στοιχεία για τη δημιουργία νέων κυττάρων, η βιταμίνη Β6 είναι απαραίτητη για το

σχηματισμό σχεδόν όλων των νέων κυττάρων στον οργανισμό. Η αίμη και τα φωσφολιπίδια απαιτούν επίσης βιταμίνη Β6 για το σχηματισμό τους (The World's Healthiest Food, 2002).

Ο ρόλος της βιταμίνης Β6 και άλλων ενώσεων, όπως του φυλλικού οξέος και της βιταμίνης Β12 , στη μετατροπή της ομοκυστεϊνης σε μεθειονίνη είναι πολύ σημαντικός, διότι φαίνεται ότι η επαρκής χορήγηση αυτών των βιταμινών σχετίζεται αντιστρόφως ανάλογα με τη συγκέντρωση της ομοκυστεϊνης στο πλάσμα. Είναι δε γνωστό ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της ομοκυστεϊνης στο πλάσμα σχετίζεται με την αυξημένη εμφάνιση πρόωρων καρδιαγγειακών νοσημάτων (Συντώσης Λ, 2003).

Επιπλέον, οι διαιτητικές ίνες, που βρίσκονται κυρίως στη φλούδα της πατάτας, βοηθούν στην κανονική λειτουργία του εντέρου και προστατεύουν από τον καρκίνο του παχέος εντέρου και του ορθού (Mindel E. 1994). Στη βιβλιογραφία αναφέρεται πώς θεραπεύει τη ρευματοειδή αρθρίτιδα και τους ρευματισμούς (Carper J. 1988).

4.2. Κολοκύθι

4.2.α. Το κολυκύθι στην ανθρώπινη διατροφή

Το κολοκύθι είναι ιθαγενές φυτό μίας περιοχής που βρίσκεται ανάμεσα στη Γουατεμάλα και το Μεξικό (The World's Healthiest Food, 2002). Ανήκει στην οικογένεια των κολοκυνθίδων, που περιλαμβάνει τις κολοκύθες, τα νεροκολόκυθα, τα αγγούρια, τα μοσχοπέπονα και τα καρπούζια (Jensen B. 1998). Ενώ το κολοκύθι καταναλώνεται για πάνω από 10 000 χρόνια, αρχικά καλλιεργήθηκε για τους σπόρους του, αφού πριν την εξέλιξή του στη μορφή που το γνωρίζουμε σήμερα ήταν γεμάτο σπόρους, με πολύ λίγη σάρκα, η οποία είχε πικρή και δυσάρεστη γεύση. Με την πάροδο των χρόνων, η καλλιέργεια του κολοκυθιού επεκτάθηκε σ'όλη την Αμερική και μεταφέρθηκε στην Ευρώπη από τον Χριστόφορο Κολόμβο. Η καλλιέργεια του διαδόθηκε

σ'όλο τον κόσμο από Ισπανούς και Πορτογάλλους εξερευνητές. Σήμερα, η μεγαλύτερη παραγωγή και εμπορία κολοκυθιών πραγματοποιείται στην Κίνα, Ιαπωνία, Ρουμανία, Τουρκία, Ιταλία, Αίγυπτο και Αργεντινή (The World's Healthiest Food, 2002). Στην Ελλάδα τρώγεται βραστό, ψητό και τηγανιτό. Φαίνεται ότι το βράσιμο σε πολύ νερό αλλοιώνει τα θρεπτικά στοιχεία του, τα οποία χάνονται στο νερό στο οποίο βράζει (Jensen B. 1998).

4.2.β. Η διατροφική αξία του κολοκυθιού

Παρόλο που δε βρέθηκε ότι το κολοκύθι είναι τόσο αποτελεσματικό όσο ο σκόρδος και κρεμμύδι στην προστασία από την εμφάνιση καρκίνου, εντούτοις έχει κάποια αντικαρκινική δράση. Μερικές μελέτες έχουν δείξει ότι ο χυμός από κολοκύθι μοιάζει σε σύσταση με τους χυμούς από φρέσκα κρεμμύδια, από κολοκύθα και από ραπανάκια και κατά συνέπεια έχει την ίδια ικανότητα με τα τελευταία να προστατεύει από κυτταρικές μεταλλάξεις, που οδηγούν στη δημιουργία καρκινικών κυττάρων (The World's Healthiest Food, 2002).

Σε κάποιες μελέτες φάνηκε ότι εκχυλίσματα από κολοκύθι σχετίζονται με μείωση των συμπτωμάτων καλοήθους προστατικής υπερτροφίας στους άντρες (The World's Healthiest Food, 2002) και γενικά είναι ωφέλιμο για την καλή λειτουργία του ουροποιητικού συστήματος (Jansen B. 1998). Επίσης, στο κολοκύθι εντοπίστηκαν χημικές ενώσεις που εμποδίζουν την ενεργοποίηση ιών και καρκινογόνων χημικών στην εντερική διατροφή. Η κατανάλωση κολοκυθιών συσχετίζεται αρνητικά με τον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου, όπως των πνευμόνων, του οισοφάγου, της ουροδόχου κύστεως και του λάρυγγα. Οι ιδιότητες του κολοκυθιού είναι παρόμοιες με αυτές των καρότων και των πατατών, τα οποία θεωρούνται ότι προστατεύουν από τον καρκίνο του πνεύμονα, όπως έδειξε μία μελέτη σε χρόνιους καπνιστές. Οι πιθανότητες

εμφάνισης καρκίνου μειώνονται με την κατανάλωση πέντε ισοδυνάμων κολοκυθιών, καρότων ή πατατών την ημέρα. Επιπλέον, το κολοκύθι θεωρείται πώς επιβραδύνει τη διαδικασία επέκτασης του καρκίνου, όταν αυτή έχει εκδηλωθεί (Carper J. 1988, Γρηγοράκης Δ, 2004).

Το κολοκύθι αποτελεί εξαιρετική πηγή μαγγανίου και βιταμίνης C καθώς πολύ καλή πηγή μαγνησίου, βιταμίνης A (λόγω της περιεκτικότητας του σε καροτενοειδή, και κυρίως σε β-καροτένιο), καλίου, φυλλικού οξέος, σιδήρου, ριβοφλαβίνης, φωσφόρου και διαιτητικών ινών. Πολλά από αυτά τα συστατικά φαίνεται να βοηθούν στην παρεμπόδιση εμφάνισης της αθηροσκλήρυνσης και της διαβητικής καρδιοπάθειας. Το μαγνήσιο που περιέχεται στο κολοκύθι βοηθά στη μείωση του κινδύνου πρόκλησης καρδιακής προσβολής και εγκεφαλικού. Μαζί με το κάλιο, το μαγνήσιο είναι επίσης σημαντικό στη μείωση της υψηλής αρτηριακής πίεσης. Η βιταμίνη C και το β-καροτένιο που συναντώνται στο κολοκύθι μπορούν να αποτρέψουν την οξείδωση της χοληστερόλης και κατά συνέπεια το σχηματισμό αφρώδων κυττάρων και αθηρωματικής πλάκας (The World's Healthiest Food, 2002). Το β-καροτένιο αποτελεί την καλύτερη επιλογή για τη διατήρηση της καλής όρασης και για την πρόληψη του καταρράκτη (Mindel E. 1994). Επιπλέον, το φυλλικό οξύ, όπως προαναφέρθηκε και στην περίπτωση της πατάτας, είναι απαραίτητο για τη μετατροπή της ομοκυστεΐνης σε μεθειονίνη. Η μείωση της συγκέντρωσης της ομοκυστεΐνης στο πλάσμα σχετίζεται με μειωμένη εμφάνιση πρόωρων καρδιαγγειακών νοσημάτων. Η υψηλή περιεκτικότητα του κολοκυθιού σε διαιτητικές ίνες, έχει δειχθεί από διάφορες μελέτες ότι μειώνει τα επίπεδα χοληστερόλης στο αίμα, κάτι που βοηθά στη μείωση του κινδύνου εμφάνισης αθηροσκλήρυνσης και διαβητικής καρδιοπάθειας (The World's Healthiest Food, 2002).

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνεται η σύσταση του κολοκυθιού σε βιταμίνες και μέταλλα.

Squash, Summer, All Varieties 1.00 cup 36.00 calories				
Nutrient	**Amount**	**DV (%)**	**Nutrient Density**	**World's Healthiest Foods Rating**
manganese	0.38 mg	19.0	9.5	excellent
vitamin C	9.90 mg	16.5	8.3	excellent
magnesium	43.20 mg	10.8	5.4	very good
vitamin A	516.60 IU	10.3	5.2	very good
dietary fiber	2.52 g	10.1	5.0	very good
potassium	345.60 mg	9.9	4.9	very good
copper	0.19 mg	9.5	4.8	very good
folate	36.18 mcg	9.0	4.5	very good
phosphorus	70.20 mg	7.0	3.5	very good
omega 3 fatty acids	0.15 g	6.0	3.0	good
vitamin B6 (pyridoxine)	0.12 mg	6.0	3.0	good
vitamin B1 (thiamin)	0.08 mg	5.3	2.7	good
calcium	48.60 mg	4.9	2.4	good
zinc	0.70 mg	4.7	2.3	good
vitamin B3 (niacin)	0.92 mg	4.6	2.3	good
vitamin B2 (riboflavin)	0.07 mg	4.1	2.1	good
iron	0.65 mg	3.6	1.8	good
protein	1.64 g	3.3	1.6	good
tryptophan	0.01 g	3.1	1.6	good

World's Healthiest Foods Rating	**Rule**				
excellent	DV>=75%	OR	Density>=7.6	AND	DV>=10%
very good	DV>=50%	OR	Density>=3.4	AND	DV>=5%
good	DV>=25%	OR	Density>=1.5	AND	DV>=2.5%

*Η % ημερήσια πρόσληψη αναφέρεται στις γυναίκες που ανήκουν στην ηλικιακή ομάδα 25-50 ετών.(The World's Healthiest Food, 2002).

***Πίνακας 4.2*:** Σύσταση του κολοκυθιού σε μεταλλικά στοιχεία και βιταμίνες

4.3. Μελιτζάνα

4.3α. Η μελιτζάνα στην ανθρώπινη διατροφή

Η μελιτζάνα ανήκει στην οικογένεια των Solanaceae μαζί με την ντομάτα, την πιπεριά και τις πατάτες. Είναι ιθαγενές λαχανικό της Ινδίας και καλλιεργήθηκε για πρώτη φορά τον πέμπτο αιώνα ΠΧ. Η μελιτζάνα εισάχθηκε στην Αφρική πριν από το μεσαίωνα και κατόπιν στην Ιταλία, τη χώρα με την οποία σχετίστηκε η καλλιέργεια της τον 14^{ο} αιώνα. Κατόπιν, διαδόθηκε η χρήση της στην Ευρώπη και τη Μέση Ανατολή και μέσα στους επόμενους αιώνες μεταφέρθηκε και στο Δυτικό Ημισφαίριο από Ευρωπαίους εξερευνητές. Σήμερα, η Ιταλία, Τουρκία, Αίγυπτος, Κίνα και Ιαπωνία είναι οι κυριότεροι καλλιεργητές της μελιτζάνας (The World's Healthiest Food, 2002). Είναι λαχανικό σαρκώδες, με χρώμα από άσπρο μέχρι σκούρο βυσσινί (Γρηγοράκης Δ. 2004). Ιδιαίτερα οι πρώτες ποικιλίες μελιτζάνας είχαν πολύ πικρή γεύση και δεν καταναλώνονταν πολύ από τους ανθρώπους. Αντιμετώπιζαν την χρήση της μελιτζάνας με καχυποψία γιατί πίστευαν τότε ότι η κατανάλωσή της μπορούσε να προκαλέσει λέπρωση, καρκίνο και φρενοβλάβεια. Έτσι, η κύρια χρήση της ήταν σαν διακοσμητικό κηπευτικό φυτό. Από τον 18^{ο} αιώνα άρχισαν να δημιουργούνται νέες ποικιλίες μελιτζάνας και τότε το λαχανικό αυτό έχασε την δριμύτητα στη γεύση του, οπότε άρχισε να χρησιμοποιείται στις Ευρωπαϊκές κουζίνες, κυρίως στην Ιταλία την Ελλάδα και τη Γαλλία καθώς και στην Τουρκία (The World's Healthiest Food, 2002).

4.3.β. Η διατροφική αξία της μελιτζάνας

Η μελιτζάνα εκτός από βιταμίνες και ιχνοστοιχεία, περιέχει ουσίες με αντιοξειδωτική ικανότητα, όπως φαινολικές ενώσεις (καφεϊκό και χλωρογενικό οξύ).

Eggplant, Boiled **1.00 cup** **27.72 calories**				
Nutrient	**Amount**	**DV (%)**	**Nutrient Density**	**World's Healthiest Foods Rating**
dietary fiber	2.48 g	9.9	6.4	very good
potassium	245.52 mg	7.0	4.6	very good
manganese	0.13 mg	6.5	4.2	very good
copper	0.11 mg	5.5	3.6	very good
vitamin B1 (thiamin)	0.08 mg	5.3	3.5	very good
vitamin B6 (pyridoxine)	0.09 mg	4.5	2.9	good
folate	14.26 mcg	3.6	2.3	good
magnesium	12.87 mg	3.2	2.1	good
tryptophan	0.01 g	3.1	2.0	good
vitamin B3 (niacin)	0.59 mg	3.0	1.9	good

World's Healthiest Foods Rating	**Rule**				
excellent	DV>=75%	OR	Density>=7.6	AND	DV>=10%
very good	DV>=50%	OR	Density>=3.4	AND	DV>=5%
good	DV>=25%	OR	Density>=1.5	AND	DV>=2.5%

*Η % ημερήσια πρόσληψη αναφέρεται στις γυναίκες που ανήκουν στην ηλικιακή ομάδα 25-50 ετών (The World's Healthiest Food, 2002).

Πίνακας 4.3: Σύσταση της βρασμένης μελιτζάνας σε βιταμίνες και ιχνοστοιχεία

Η έρευνα όσον αφορά τη μελιτζάνα εστιάζεται στην ανθοκυανίνη nasumin που βρίσκεται στη φλούδα της. Η nasumin είναι ένα αποτελεσματικό αντιοξειδωτικό και συλλέκτης ελευθέρων ριζών και φαίνεται να προστατεύει της μεμβράνες των κυττάρων από την οξείδωση (Γεωργική Υπηρεσία, Ηνωμένες Πολιτείες, Beltsville, Maryland). Σε όλες τις ποικιλίες μελιτζάνας βρίσκεται επίσης το χλωρογενικό οξύ, ένωση με ισχυρή αντιοξειδωτική δράση. Οι ιδιότητες που αποδίδονται στο χλωρογενικό οξύ είναι αντικαρκινικές, αντιμικροβιακές, αντιϊκές και υπολιπιδαιμικές (The World's Healthiest Food, 2002).

Η μελιτζάνα τον τελευταίο καιρό μελετάται για την πιθανή αντικαρκινική της δράση. Πρόσφατες μελέτες στην Ιαπωνία ανακάλυψαν ότι ο χυμός της μελατζάνας καταστέλλει τη βλάβη των κυττάρων σε ζώα που έχουν προδιάθεση για καρκίνο (Carper J. 1988, Γρηγοράκης Δ. 2004). Περιέχει σημαντικές φυτοχημικές ουσίες, οι οποίες εχει δειχθεί ότι σταματούν τη διαδικασία σχηματισμού όγκων. Τέτοιες ουσίες είναι τα τερπένια, τα οποία φαίνεται ότι αδρανοποιούν τις στεροειδείς ορμόνες που μπορούν να προάγουν συγκεκριμένους τύπους όγκων και πιθανώς προλαμβάνουν την οξειδωτική βλάβη που μπορεί να συμβεί σε ένα κύτταρο επιρρεπές στην καρκινική ανάπτυξη. Σε μια μελέτη υποστηρήχθηκε ότι άτομα που καταναλώνουν μελιτζάνες έχουν λιγότερες πιθανότητες να εμφανίσουν καρκίνο του στομάχου (Mindel E. 1994, Γρηγοράκης Δ. 2004).

Φαίνεται ότι ορισμένα συστατικά που υπάρχουν στη μελιτζάνα εμποδίζουν την αύξηση της χοληστερόλης που προκαλείται από τροφές πλούσιες σε λιπαρά. Όταν σε κουνέλια με υψηλή χοληστερόλη αίματος χορηγήθηκε χυμός από μελιτζάνα, τότε τα επίπεδα χοληστερόλης στο αίματος τους, στα τοιχώματα των αρτηριών και στην αορτή, μειώθηκαν σημαντικά, ενώ υπήρχε χαλάρωση των τοιχωμάτων των αιμοφορών αγγείων, βελτιώνοντας τη ροή του αίματος (The World's Healthiest Food, 2002).

Επιπλέον, η μελιτζάνα βοηθά στη ρύθμιση της αρτηριακής πίεσης και της καρδιακής λειτουργίας, προλαμβάνοντας έτσι τα καρδιαγγειακά και εγκεφαλικά επεισόδια (Mindel E. 1994).

4.4. Πιπεριά

4.4.α. Η πιπεριά στην ανθρώπινη διατροφή

Οι πιπεριές είναι ιθαγενή λαχανικά της Νότιας Αμερικής, τα οποία χρησιμοποιούνται από το 5000 ΠΧ. Όπως και πολλά άλλα λαχανικά που έχουν αυτή την προέλευση, έτσι και η πιπεριά μεταφέρθηκε σ'όλο τον κόσμο μέσω Ισπανών και Πορτογάλλων εξερευνητών. Διαδόθηκε ευρύτατα και χρησιμοποιήθηκε από όλες τις κουζίνες του κόσμου, ιδιαίτερα γιατί είχε τη δυνατότητα να καλλιεργηθεί και να αναπτυχθεί τόσο σε τροπικά κλίματα, όσο και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Στην Ευρώπη αποτελούν ένα πολύ φημισμένο τρόφιμο, το οποίο χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα. Όταν ορισμένες ποικιλίες πιπεριάς του είδους *Capsicum annum L* υποβάλλονται σε ξήρανση, προκύπτει ένα μπαχαρικό με ευρεία χρήση, η πάπρικα (The World's Healthiest Food, 2002).

4.4.β. Η διατροφική αξία της πιπεριάς

Οι πιπεριές, πράσινες, κόκκινες, πορτοκαλί ή κίτρινες, είναι εξαιρετικές πηγές βιταμίνης C και βιταμίνης A (κυρίως με τη μορφή β-καροτενίου), οι οποίες έχουν ισχυρή αντιοξειδωτική δράση (The World's Healthiest Food, 2002).

Η συγκέντρωση βιταμίνης C στην πιπεριά (74 gr πράσινης πιπεριάς, δηλαδή το μέγεθος μίας συνηθισμένης πιπεριάς χωρίς τα σπόρια, περιέχουν 66

mg βιταμίνης C) είναι συγκρίσιμη με αυτή του πορτοκαλιού (131 gr πορτοκαλιού χωρίς φλούδα περιέχουν 70 mg βιταμίνης C), (Whitney EN, Catoldo CB, Rolfes S.R, 1998). Ο λειτουργικός ρόλος της βιταμίνης C στον ανθρώπινο οργανισμό είναι σύνθετος. Το ασκορβικό οξύ απαιτείται για την πραγματοποίηση πολλών λειτουργιών, οι οποίες γίνονται στον άνθρωπο, όπως η σύνθεση του κολλαγόνου, η βιοσύνθεση της καρνιτίνης, ο μεταβολισμός της τυροσίνης, η σύνθεση της κατεχολαμίνης νορεπινεφρίνης και άλλων νευροδιαβιβαστών καθώς και η α-αμίδωση των πεπτικών ορμονών (Συντώσης Λ. 2003).

Η βιταμίνη C είναι ένα αντιοξειδωτικό, το οποίο επαναφέρει την οξείδωση κάποιων ουσιών, δωρίζοντας τους ηλεκτρόνια και ιόντα υδρογόνου. Μέσω της αντιοξειδωτικής του δράσης, το ασκορβικό οξύ αναγεννά τη βιταμίνη Ε. Επιπλέον, προστατεύει το DNA από την οξειδωτική καταστροφή του. Πρόσληψη βιταμίνης C λιγότερη από 10 mg ημερησίως μπορεί να προκαλέσει σκορβούτο. Το σκορβούτο τυπικά εκδηλώνεται όταν η ολική δεξαμενή σώματος για τη βιταμίνη C πέφτει κάτω από 300 mg. Η κόπωση είναι ένα σημαντικό πρώιμο σύμπτωμα της έλλειψης βιταμίνης C, λόγω της μείωσης του ρυθμού σύνθεσης καρνιτίνης (Συντώσης Λ. 2003).

Η μελιτζάνα μπορεί να έχει προστατευτική δράση έναντι των καρδιαγγειακών νοσημάτων. Μελέτες που έχουν γίνει σε πειραματόζωα έχουν δείξει ότι το ασκορβικό οξύ ρυθμίζει το μεταβολισμό της χοληστερόλης σε χολικά οξέα και σχετίζεται με μειωμένη οξείδωση της LDL, παρεμποδίζοντας την οξειδωτική τροποποίηση του μορίου της. Επίσης, η βιταμίνη C συνεργάζεται με τη βιταμίνη Ε για να εμποδίσουν την οξείδωση των λιπιδίων. Υψηλές συγκεντρώσεις της βιταμίνης C οδηγούν σε χαμηλή πίεση του αίματος και αυξημένα επίπεδα της HDL λιποπρωτεϊνης, που και τα δύο προστατεύουν από καρδιακές παθήσεις. Τέλος, το ασκορβικό οξύ αναφέρεται ότι αποκαθιστά

τις βλάβες της στεφανιαίας μικροκυκλοφορίας, οι οποίες προκαλούνται από το κάπνισμα, λόγω της αντιοξειδωτικής της δράσης (Συντώσης Λ. 2003).

Στη φαρμακευτική, το capsicum, δηλαδή η πιπεριά (φύλλα και μίσχος) έχει βρεθεί ότι προκαλεί διέγερση της μήτρας σε μελέτες ζώων. Επίσης, χρησιμοποιείται εξωτερικά σε πολλά σκευάσματα για ρευματισμούς, αρθρίτιδες, νευραλγίες και λουμπάγκο. Κλινικές μελέτες τοπικών σκευασμάτων που περιέχουν καψαϊκίνη, ένα καψακινοειδές συστατικό του καρπού της πιπεριάς, έχουν δείξει την αποτελεσματικότητά αυτών των σκευασμάτων σε χρόνια νευραλγία, διαβητική νευροπάθεια, ρινοπάθεια, έρπητα ζωστήρα και νευροπαθητικούς πόνους σε ασθενείς με καρκίνο (Σκουρολιάκου Μ. 2004). Σύμφωνα με Ταϊλανδούς επιστήμονες, οι πιπεριές είναι ιδανικό ινωδολυτικό για το αίμα (Carper J. 1988).

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η σύσταση της πράσινης πιπεριάς στα κυριότερα συστατικά της (Προσαρμογή από: Whitney EN, Catoldo CB, Rolfes S.R, Understanding Normal and Clinical Nutrition, 1998).

Πίνακας 4.4: Πίνακας σύστασης πράσινης πιπεριάς

Πράσινη Πιπεριά Νωπή ***(74 g/ 90 g χωρίστα σπόρια)***	***20 kcal, 92% H2O***
Πρωτεΐνες	*1 g*
Υδατάνθρακες	*5 g*
Λίπος	*<1*
Διαιτητικές ίνες	*1 g*
Χοληστερόλη	*0 mg*
Ασβέστιο	***7 mg***
Σίδηρος	*0.34 mg*
Μαγνήσιο	*7 mg*
Κάλιο	***131 mg***
Νάτριο	*2 mg*
Ψευδάργυρος	*0.09 mg*
Βιταμίνη A (RE)	***47***
Θειαμίνη	*0.05 mg*
Βιταμίνη E (α-TE)	*0.51*
Ριβοφλαβίνη	*0.02 mg*
Νιασίνη	*0.38 mg*
Βιταμίνη B6	*0.18 mg*
Φυλλικό οξύ	*16 μg*
Βιταμίνη C	***66 mg***

4.5. Προσρόφηση μικροσυστατικών του παρθένου ελαιολάδου από φυτικά τρόφιμα κατά το τηγάνισμα

Μία σημαντική μελέτη πραγματοποιήθηκε στο Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο από τους Δ. Γρηγοράκη, Χ. Κωτσιοπούλου, Γ. Μπόσκου, Α. Φαληρέα, Ν. Καλογερόπουλο, Α. Μυλωνά, Α. Χίου, Ν. Κ. Ανδρικόπουλο (2004), για την προσρόφηση μικροσυστατικών του παρθένου ελαιολάδου από φυτικά τρόφιμα κατά το τηγάνισμα. Σκοπός της εργασίας που πραγματοποιήθηκε ήταν η διερεύνηση της επίδρασης του τηγανίσματος στις συγκεντρώσεις των αντιοξειδωτικών και της πιθανής πρόσληψης τους από τα τρόφιμα. Παρακάτω παρουσιάζονται μερικά από τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής.

Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται οι συνθήκες του τηγανίσματος των φυτικών τροφίμων, ενώ στον Πίνακα 4.6 η απορρόφηση ελαίου επί νωπού και επί ξηρού βάρους.

Πίνακας 4.5: Χαρακτηριστικά τηγανίσματος φυτικών τροφίμων πριν και μετά το τηγάνισμα.

Τηγανισμένο τρόφιμο	**Μέση θερμο-κρασία** (°C)	**Ολικός χρόνος (min)**	**Μέσο πάχος τεμαχίων (cm)**	**Μέσο μήκος ή διάμετρος τεμαχίων (cm)**	**Βάρος τροφί-μου πριν το τηγάνι-σμα (g)**	**Βάρος αλευ-ριού ή κου-ρκου-τιού (g)**	**Βάρος τροφίμου μετά το τηγά-νισμα (g)**	**Διαφορά βαρών πριν και μετά το τηγάνι-σμα (g)**	**Απώ-λεια βάρους μετά το τηγάνι-σμα (%)**
Πατάτα	166	10	1	6,5	318,6	-	185,4	-133,2	41,8
Πιπεριά	146	6	1,5	6,5	281,9	-	182,4	-99,5	35,3
Κολοκύθι	165	5	0,55	3,5	210,7	-	105,7	-105	49,8
Κολοκύθι με αλευρι	166	6	0,55	3,5	186,1	15,3	106,3	-79,8	42,9
Κολοκυθι με κουρκούτι	169	7	0,55	3,5	184,8	56,2 (35,4% αλεύρι)	119,1	-65,5	35,4
Μελιτζάνα	160	5	1	6,5	156,9		124	-32,9	21,0
Μελιτζάνα με αλεύρι	162	6	1	6,5	159,9	14,2	139	-20,9	13,1
Μελιτζάνα με κουρκούτι	163	7	1	6,5	198,3	63,4 (40,5% αλεύρι)	141	-57,3	28,9

Πίνακας 4.6: Απορρόφηση ελαίου, επί νωπού (% fw) ή ξηρού βάρους (% dw), από τα τηγανισμένα φυτικά τρόφιμα, (προσδιορισμός κατά Soxhlet).

ΤΡΟΦΙΜΟ	**Λίπος (% dw)**	**Λίπος (% fw)**
Μελιτζάνα τηγανητή	73,1	35,9
Μελιτζάνα με αλεύρι	61,7	34,9
Μελιτζάνα με κουρκούτι	39,4	16,5
Κολοκύθι τηγανητό	31,2	5,1
Κολοκύθι με αλεύρι	45,9	12,1
Κολοκύθι με κουρκούτι	37,0	16,1
Πατάτα τηγανητή	21,9	10,9
Πιπεριά τηγανητή	39,1	5,2

Στον Πίνακα 4.7 δίνεται η περιεκτικότητα του νωπού και τηγανισμένου ελαιόλαδου και φυτικών τροφίμων σε επιμέρους πολυφαινόλες (με αντιδραστήριο Folin Ciocalteau).

Πίνακας 4.7: Περιεκτικότητα των νωπών και τηγανισμένων τροφίμων σε έλαια και σε ολικές πολυφαινόλες (με αντιδραστήριο Folin-Ciocalteau), και εκατοστιαία αύξηση των πολυφαινολών στα τηγανισμένα τρόφιμα.

ΤΡΟΦΙΜΟ	**Ολικές πολυφαινόλες (κατά Folin-Ciocalteau) (mg/100g fw)**	**Εκατοστιαία αύξηση πολυφαινολών στα τηγανισμένα τρόφιμα**
ελαιόλαδο αθέρμαστο	25,4	
πατάτες νωπές	5,6	
πατάτες τηγανητές	33,8	28,2
πιπεριές νωπές	8,5	
πιπεριές τηγανητές	16,2	7,7
κολοκυθάκια νωπά	4,6	
κολοκυθάκια τηγανητά	21,6	17,0
κολοκυθάκια με αλεύρι	25,2	20,6
κολοκυθάκια με κουρκούτι	34,3	29,7
μελιτζάνες νωπές	11,9	
μελιτζάνες τηγανητές	202,4	190,5
μελιτζάνες με αλεύρι	135,7	123,8
μελιτζάνες με κουρκούτι	91,1	79,2

Οι συγκεντρώσεις των ολικών πολυφαινολών που προσδιορίσθηκαν με τη μέθοδο FC (Folin-Ciocalteau), βρέθηκαν σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα νωπά τρόφιμα και αυξημένες στα τηγανισμένα (Πιν. 4.7), στα οποία βρέθηκε ότι συσχετίζονται πολύ καλά με το ποσοστό του προσροφημένου ελαίου (r=0,9723, n=12), κάτι το αναμενόμενο δεδομένου ότι υπάρχουν στο έλαιο τηγανίσματος. Όμως πολλά από τα τηγανισμένα τρόφιμα εμφανίζονται να περιέχουν περισσότερες πολυφαινόλες από το αρχικό αθέρμαστο ελαιόλαδο και από τα νωπά τρόφιμα, κάτι το οποίο οφείλεται πιθανότατα σε θετικό σφάλμα. Δεδομένου ότι η μέθοδος FC είναι μία γενική μέθοδος υπολογισμού του ολικού φαινολικού περιεχόμενου των τροφίμων που προσδιορίζει και άλλα συστατικά όπως πχ πρωτεΐνες αλλά και χρωστικές, τα αποτελέσματα από την εφαρμογή της θα πρέπει να αντιμετωπίζονται ως ενδεικτικά μόνο.

Ο μέσος όρος διατήρησης του σκουαλενίου στα τηγανισμένα έλαια, για όλα τα τρόφιμα ήταν υψηλός, με μέσο όρο 76.2%. Ειδικά στο λάδι που χρησιμοποιήθηκε για το τηγάνισμα πατατών το ποσοστό διατήρησης του σκουαλενίου βρέθηκε ίσο με 94,9%. Για να απαντηθεί το ερώτημα, που αφορά την ποσότητα σκουαλενίου που ενσωματώνεται τελικά στο τρόφιμο που τηγανίζεται σε παρθένο ελαιόλαδο, μετρήθηκε η διατήρηση του σκουαλενίου και στα έλαια που είχαν προσροφηθεί στα τηγανισμένα τρόφιμα. Στα τηγανισμένα τρόφιμα βρέθηκε πολύ καλή γραμμική συσχέτιση μεταξύ της απορρόφησης ελαίου και της περιεκτικότητας του τροφίμου σε σκουαλένιο (r=0,983 n=12), επομένως δεν υπάρχει κάποια εκλεκτικότητα στην προσρόφηση του σκουαλενίου από τα τηγανισμένα τρόφιμα. Υπολογίσθηκε ότι κατά μέσο όρο το 44.2% του σκουαλενίου που υπήρχε αρχικά στο παρθένο ελαιόλαδο είχε διατηρηθεί και ήταν παρόν στα τηγανισμένα τρόφιμα. Οι τιμές ανάκτησης του σκουαλενίου σε όλα τα προσροφημένο έλαια, ήταν χαμηλότερες από τις αντίστοιχες των τηγανισμένων ελαίων, πιθανότατα λόγω καταστροφής μέρους του σκουαλενίου που έχει επιβιώσει του τηγανίσματος, κατά την ενσωμάτωσή του στο τηγανισμένο τρόφιμο. Βάσει της μέσης

ημερήσιας πρόσληψης σκουαλενίου σε Μεσογειακές χώρες που υπολόγισε ο Smith, το σκουαλένιο που προσλαμβάνεται από την κατανάλωση 100g τηγανισμένων φυτικών τροφίμων, μπορεί να αντιστοιχεί στο 3,4% (κολοκυθάκια τηγανητά) έως 49% (τηγανητές μελιτζάνες) της μέσης ημερήσιας πρόσληψης στις Μεσογειακές χώρες.

Από τη μελέτη αυτή προέκυψε ότι:

- Οι ολικές πολυφαινόλες επιβιώνουν σε αξιόλογο ποσοστό στο τηγανισμένο έλαιο και σε πολύ μικρότερο ποσοστό στα τηγανισμένα τρόφιμα.
- Τα τρόφιμα που έχουν τηγανισθεί σε παρθένο ελαιόλαδο θα μπορούσαν να θεωρηθούν καλή πηγή σκουαλενίου.
- Χρειάζεται περαιτέρω έρευνα για την τύχη των πολυφαινολών που ενσωματώνονται στα φυτικά τρόφιμα κατά το τηγάνισμα.

4.6. Ψάρια της Μεσογείου

4.6.α. Διατροφική αξία ψαριών της Μεσογείου

Το υγρό στοιχείο τροφοδοτούσε ανέκαθεν με την ποικιλία και την αφθονία του τους κατοίκους της ηπειρωτικής και νησιωτικής Ελλάδας. Η άμεση γειτνίαση μεγάλου τμήματος της πατρίδας μας προς τη θάλασσα, τα καθαρά και όχι ιδιαίτερα βαθιά νερά και τα πολυάριθμα είδη ψαριών, μαλακίων και οστρακοειδών, που-κατά τους αρχαίους τουλάχιστον χρόνους-υπήρχαν σε πλούσιες ποσότητες, καθιστούν ευνόητη την αγάπη των Ελλήνων για τα θαλασσινά.

Τα ψάρια αποτελούν ένα πολύ σημαντικό στοιχείο της Μεσογειακής δίαιτας. Η παραδοσιακή Μεσογειακή Διατροφή περιλαμβάνει 5-6 μικρομερίδες ψαριών εβδομαδιαία και 4 μικρομερίδες πουλερικά, ενώ κόκκινο ψάρι μόνο 4 μικρομερίδες μηνιαία (Υπουργείο Υγείας και Πρόνοιας). Η κύρια

διαφοροποίηση ψαριών και κρέατος συνίσταται στην ποιότητα λίπους τους. Συγκεκριμένα, το λίπος του κρέατος είναι κυρίως κορεσμένο και σχετίζεται με υπερλιπιδαιμίες, υπέρταση, διαβητη και παχυσαρκία, ενώ λίπος του ψαριού είναι πολυακόρεστο, προεξαρχόντων των ω-3 λιπαρών οξέων. Τεράστιο είναι το ενδιαφέρον έχει προξενηθεί τα τελευταία χρόνια για τα περίφημα πλέον ω-3 λιπαρά οξέα (www.inCardiology.com).

Επιδημιολογικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν την δεκαετία 1970-1980 για τη μελέτη της συχνότητας εμφάνισης καρδιαγγειακών νοσημάτων στον πληθυσμό των Εσκιμώων, οι οποίοι καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες ψαριών, έδειξαν ότι τα ω-3 πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (PUFAs) ασκούν ευεργετική επίδραση στην αποτροπή του κινδύνου καρδιαγγειακών νοσημάτων (Dyerberg & Bamg 1979, Kromhout et al. 1985) και κυρίως της ισχαιμικής καρδιοπάθειας (www.inCardiology.com). Μάλιστα, σε μια μεγάλη έρευνα που έγινε σε ασθενείς με πρόσφατο ιστορικό εμφράγματος, η αυξημένη κατανάλωση ψαριού στο διαιτολόγιό τους μείωσε τους θανάτους κατά 20%. Άλλα βιβλιογραφικά δεδομένα στηρίζουν την άποψη ότι τα ω-3 λιπαρά οξέα συμβάλλουν, όχι μόνο κατά των θρομβώσεων, αλλά και στην ανάπτυξη, στην καλή λειτουργία του νευρικού συστήματος, στο δέρμα (www.inCardiology.com), στη δόμηση της φαιάς ουσίας του εγκεφάλου, των φωτοϋποδοχέων του αμφιβληστροειδούς και του σπέρματος (Ματάλα Α. 2001) και επιπλέον έχουν ευεργετικά αποτελέσματα στην υπέρταση, στις αρρυθμίες, στη ψωρίαση και σε άλλα αυτοάνοσα νοσήματα και στον καρκίνο (Candela M et al, 1996).

Ως αποτέλεσμα αυτών των ερευνών έχει καθοριστεί η σημασία της ισορροπίας ω-6/ω-3 λιπαρών οξέων. Γι'αυτό, το περιεχόμενο της δίαιτας σε ω-6 PUFAs πρέπει να μειωθεί και να αυξηθεί σε ω-3. Κατά συνέπεια συστήνεται μία αύξηση στην κατανάλωση ψαριών (Candela M et al, 1996). Μελέτες σε

πειραματόζωα έδειξαν ότι η αυξημένη διαιτητική πρόσληψη λίπους και ιδιαίτερα ω-6 λιπαρών οξέων, σχετίζεται με αυξημένη συχνότητα καρκίνου στο στήθος, στο κόλον και στον προστάτη (Carol & Khor 1971, Reddy 1986), ενώ δίαιτες αυξημένες σε ω-3 λιπαρά οξέα (EPA και DHA) έχουν ευεργετικές επιδράσεις έναντι κάποιων μορφών κακοηθών καρκινικών όγκων (Cave 1991). Το εικοσαπενταενοϊκό οξύ (EPA, 20:5 ω-3) και το εικοσιδυεξανοϊκό οξύ (DHA, 22:6 ω-3) βρίσκονται τυπικά στο λίπος των ψαριών (Candela M et al, 1996). Η κατανάλωση των ω-3 λιπαρών οξέων και, πιο ειδικά, των EPA και DHA, βρέθηκε επιπλέον, πως μειώνουν σημαντικά τα επίπεδα των τριγλυκεριδίων στο αίμα, ενώ παράλληλα αυξάνουν τα επίπεδα της HDL χοληστερόλης. Οταν αυτά τα λιπαρά οξέα μεταβολιστούν, δίνουν προϊόντα (θρομβοξάνες, προσταγλανδίνες και προστακυκλίνες) που έχουν ισχυρή αντιαθηρωματογόνο δράση (www.inCardiology.com).

Το τηγάνισμα είναι δυνατόν να επηρεάζει την ευεργετική δράση των ψαριών, λόγω της πιθανής αλλαγής στη σύσταση των ω-3 λιπαρών οξέων με σημαντική αύξηση του λόγου ω-6/ω-3 λιπαρά οξέα, της παρουσίας trans λιπαρών οξέων και προϊόντων οξείδωσης που πιθανόν να αυξάνουν τον κίνδυνο για καρδιαγγειακή νόσο (Mozzafarian et al. 2003). Όσον αφορά τα EPA και DHA, τα οποία και δε συναντώνται τυπικά στα φυτικά έλαια, οι Candela M et al (1996) πραγματοποίησαν ένα πείραμα τηγανίσματος ψαριών σε ηλιέλαιο και βρήκαν ότι το περιεχόμενο των ψαριών σε EPA και DHA, με εξαίρεση τη γλώσσα (Solea solea), επηρεάστηκε αρνητικά από το ψήσιμο. Αυτά όμως, πρέπει να τονιστεί ότι αφορούν το τηγάνισμα των ψαριών σε σπορέλαια τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί σε επαναλαμβανόμενα τηγανίσματα και όχι την περίπτωση τηγανίσματος με ελαιόλαδο το οποίο δεν έχει χρησιμοποιηθεί ξανά για τηγάνισμα (Mozzafarian et al. 2003).

Όλα τα ψάρια δεν έχουν την ίδια περιεκτικότητα σε λίπος, πρωτείνες και νερό. Η σύστασή τους εξαρτάται από το είδος, από το χρόνο και τον τόπο αλίευσης (π.χ. ο σολομός των παγωμένων νερών του Ατλαντικού αναπτύσσει περισσότερο λίπος από σολομούς θερμότερων θαλασσών). Η σαρδέλα, για παράδειγμα, όταν αλιεύεται το Μάρτιο έχει 2% λίπος, ενώ το Σεπτέμβριο 23% (www.incardiology.com).

4.6.β. Σύσταση νωπών και τηγανισμένων ψαριών

Οι μελέτες γύρω από τη θρεπτική αξία των μαγειρευμένων και ειδικότερα των τηγανισμένων ψαριών, είναι σχετικά περιορισμένες (Mai et al. 1978, Gall et al. 1983, Sanchez-Muniz et al. 1992, Varela et al. 1992, Bognar 1998, Garcia-Arias et al. 2003). Έτσι, πρόσφατα με σκοπό τη μελέτη των μεταβολών κατά το τηγάνισμα ***(Χ. Κωτσιοπούλου, Δ. Γρηγοράκης, Γ. Μπόσκου, Α. Φαληρέα, Ν. Καλογερόπουλος, Α. Μυλωνά, Α. Χίου, Ν.Κ. Ανδρικόπουλος 2004)***, μικρά φρέσκα ψάρια τηγανίστηκαν σε τηγάνι με παρθένο ελαιόλαδο υπο ελεγχόμενες συνθήκες.

Τα αποτελέσματα των προσδιορισμών λίπους στα νωπά και τηγανισμένα τρόφιμα δίνονται επίσης στον Πίνακα 4.8. Από τον προσδιορισμό του λίπους στα νωπά δείγματα βλέπουμε ότι τα ψάρια που χρησιμοποιήθηκαν στο τηγάνισμα είναι χαμηλής περιεκτικότητας σε λίπος και ότι κατά το τηγάνισμα, λόγω της απορρόφησης του ελαιολάδου, παρατηρήθηκε σε όλα τα ψάρια αύξηση του περιεχομένου λίπους.

Πίνακας 4.8: Περιεκτικότητα των ψαριών σε υγρασία, πρωτεΐνη και λίπος.

ΔΕΙΓΜΑ	Υγρασία (%)	Πρωτεΐνη (% dw*)	Πρωτεΐνη (% fw**)	Λίπος (% dw*)	Λίπος (% fw**)
Αθερίνα νωπή	82.84	75.60	12.97	7.98	1.37
Αθερίνα τηγανητή	43.02	45.21	25.76	35.79	20.39
Μαρίδα νωπή	75.93	74.62	17.96	10.84	2.61
Μαρίδα τηγανητή	48.49	41.78	21.52	45.50	23.44
Γαύρος νωπός	77.35	76.14	17.25	11.86	2.69
Γαύρος τηγανητός	31.23	46.55	32.01	41.60	28.61
Κουτσομούρα νωπή	73.02	65.04	17.55	12.10	3.26
Κουτσομούρα τηγανητή	39.13	47.22	28.74	34.91	21.25
Γόπα νωπή	80.24	80.87	15.98	7.95	1.57
Γόπα τηγανητή	48.74	42.86	21.97	42.30	21.68
Σαφρίδι νωπό	77.53	76.94	17.29	11.95	2.68
Σαφρίδι τηγανητό	45.89	47.50	25.70	36.87	19.95
Σαρδέλα νωπή	80.98	71.84	13.66	19.87	3.78
Σαρδέλα τηγανητή	53.10	48.33	22.67	40.92	19.19
Μπακαλιαράκι νωπό	84.15	80.17	12.71	12.92	2.05
Μπακαλιαράκι τηγανητό	57.97	38.68	16.26	45.37	19.07

*dw=επί ξηρού, **fw= επί νωπού

Στον Πίνακα 4.9 παρατίθενται τα στοιχεία για το μέσο μήκος και το μέσο βάρος των ψαριών καθώς και οι ποσοστιαίες μεταβολές του περιεχόμενου λίπους και νερού μετά από την διαδικασία του τηγανίσματος.

Πίνακας 4.9: Βιομετρικά χαρακτηριστικά και μεταβολές του περιεχομένου λίπους και νερού των ψαριών κατά το τηγάνισμα

ΔΕΙΓΜΑ	Μέσο μήκος (cm)	Μέσο βάρος (g)	Απορρόφηση λίπους (%)	Απώλεια νερού (%)
Αθερίνα	5.5	1.2	19.0	48.0
Μαρίδα	10.4	11.0	20.8	36.0
Γαύρος	12.4	13.5	25.9	59.6
Κουτσομούρα	15.0	40.8	18.0	46.4
Γόπα	16.5	44.9	20.1	39.2
Μπακαλιαράκι	17.9	52.1	17.3	40.8
Σαρδέλα	19.9	63.9	17.0	34.4
Σαφρίδι	19.5	49.9	15.4	31.1

Το ποσοστό της απορρόφησης ελαιολάδου και της απώλειας νερού βρέθηκε ότι συσχετίζεται αρνητικά (επίπεδο εμπιστοσύνης p=0.10) τόσο με το μέσο

μήκος όσο και με το μέσο βάρος των ψαριών. Όταν αυξάνεται το μέσο μήκος και το μέσο βάρος των ψαριών, μειώνεται η απορρόφηση ελαίου και η απώλεια υγρασίας κατά την διάρκεια του τηγανίσματος. Τα ευρήματα αυτά είναι σε συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα (Kalogeropoulos et al 2004).

Το αθέρμαστο παρθένο ελαιόλαδο που χρησιμοποιήθηκε για τα τηγανίσματα των ψαριών βρέθηκε ότι περιείχε 586.7 mg/100g σκουαλένιο, τιμή που βρίσκεται μέσα στα όρια των τιμών 200-700 mg/100g της βιβλιογραφίας (Owen et al 2000, Smith, 2000, Kalogeropoulos et al 2004). Στον Πίνακα 4.10 δίνεται η περιεκτικότητα των νωπών και των τηγανισμένων ψαριών σε σκουαλένιο, όπου φαίνεται ότι τα τηγανισμένα τρόφιμα περιέχουν σημαντική ποσότητα σκουαλενίου. Δεδομένου ότι η μέση ημερήσια προσλαμβανόμενη ποσότητα σκουαλενίου στις Μεσογειακές χώρες, έχει αναφερθεί ότι κυμαίνεται από 200-400 mg (Owen et al, 2000), υπολογίσθηκαν από τα δεδομένα της μελέτης αυτής τα ποσοστά της μέσης ημερήσιας πρόσληψης σκουαλενίου στις χώρες της Μεσογείου που θα μπορούσε να καλύψει η κατανάλωση 100g ψαριών τηγανισμένων σε παρθένο ελαιόλαδο (βλέπε Πίνακα 4.10).

Πίνακας 4.10: Σκουαλένιο στα νωπά και τηγανισμένα ψάρια και % κάλυψη της μέσης ημερήσιας δόσης στις Μεσογειακές χώρες (από κατανάλωση 100g τηγανητών ψαριών).

ΔΕΙΓΜΑ	Σκουαλένιο σε νωπά ψάρια (mg/ 100 g fw)	Σκουαλένιο σε τηγανισμένα ψάρια (mg/ 100 g fw)	% μέσης ημερήσιας δόσης Μεσογειακών χωρών
Αθερίνα	0.64	49.61	24.8
Μαρίδα	0.23	85.47	42.7
Γαύρος	0.74	82.47	41.2
Κουτσομούρα	2.12	68.75	34.4
Γόπα	0.46	62.07	31.0
Σαφρίδι	0.82	66.09	33.0
Σαρδέλα	3.46	81.61	40.8
Μπακαλιαράκι	0.44	64.19	32.1

Για να διερευνηθεί η ύπαρξη τυχόν εκλεκτικότητας κατά την μεταφορά του σκουαλενίου από το ελαιόλαδο στο τρόφιμο, εξετάστηκε η περιεκτικότητα των τηγανισμένων και των απορροφημένων στα ψάρια ελαίων. Στον Πίνακα 4.11 φαίνεται ότι η επιβίωση του σκουαλενίου στα τηγανισμένα και στα απορροφημένα από τα τρόφιμα έλαια είναι παρεμφερής (57.5% για τα τηγανισμένα λάδια και 55.4% για τα απορροφημένα λάδια), ένδειξη ότι κατά το τηγάνισμα δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση της ενσωμάτωσης σκουαλενίου στο τρόφιμο, ούτε κάποια επί πλέον καταστροφή του. Επομένως, η εκτίμηση της περιεκτικότητας των τηγανισμένων ψαριών σε σκουαλένιο μπορεί να γίνει χωρίς σημαντικό σφάλμα, με προσδιορισμό του στο τηγανισμένο λάδι, διαδικασία πολύ απλούστερη από τον προσδιορισμό του σκουαλενίου στο απορροφημένο από το τρόφιμο λάδι.

***Πίνακας 4.11*:** Ανάκτηση σκουαλενίου στα τηγανισμένα λάδια

Τηγανισμένα Δείγματα	Λόγος μαζών τρόφιμο/έλαιο	Σκουαλένιο		% Ανάκτηση σκουαλενίου βάσει περιεκτικότητας αθέρμαστου ελαίου	
		Τηγανισμένο λάδι (mg/100 g)	Απορροφημένο λάδι (mg/100 g)	Τηγανισμένο λάδι	Απορροφημένο λάδι
Αθερίνα	0.4	499.2	243.2	85.1	41.5
Μαρίδα	0.7	356.3	364.7	60.8	62.2
Γαύρος	0.6	396.6.	288.2	67.6	49.1
Κουτσομούρα	0.9	219.9	323.5	37.5	55.1
Γόπα	0.9	283.0	286.2	48.2	48.8
Σαφρίδι	0.9	324.6	331.2	55.3	56.5
Σαρδέλα	0.7	354.1	425.2	60.4	72.5
Μπακαλιαράκι	1.1	264.3	336.6	45.1	57.4
			Μ. Όρος	57.5	55.4

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1. Υλικά και αντιδραστήρια

1. Λυοφυλοποιημένα τρόφιμα, νωπά και τηγανισμένα, που χρησιμοποιήθηκαν για προσδιορισμό της σύστασης τους σε τοκοφερόλες και πολυφαινόλες: Λαχανικά (πατάτα, κολοκύθι, μελιτζάνα, πιπεριά), Ψάρια (γόπα, γαύρος, μπακαλιαράκι, κουτσομούρα, αθερίνα, σαφρίδι, σαρδέλα, μαρίδα).
2. Έλαια που χρησιμοποιήθηκαν για προσδιορισμό της σύστασης τους σε τοκοφερόλες και πολυφαινόλες (νωπό ελαιόλαδο, ελαιόλαδο στο οποίο τηγανίστηκε καθένα από τα παραπάνω τρόφιμα).
3. Διαλύτες: Εξάνιο, μεθανόλη και ακετονιτρίλιο αναλυτικής καθαρότητας, χλωροφόρμιο και ισοπροπανόλη χρωματογραφικής καθαρότητας (HPLC, Merck).
4. Υλικά εργαστηρίου: Δοκιμαστικοί σωλήνες, ογκομετρικοί κύλινδροι, ογκομετρικές φιάλες, ποτήρια ζέσεως, σιφώνια, πιπέττες Pasteur, πιπέττες, vials.
5. Αντιδραστήρια:
    - BHT (Butylated Hydroxytoluene), (Sigma).
    - α-τοκοφερόλη, δ-τοκοφερόλη (Sigma).
    - Σιλυλιωτικό BSTFA
    - Εσωτερικό πρότυπο, Internal Standard (IS): 3-(4-Υδροξυφαινυλο)-1-προπανόλη (Aldrich)
    - Αέριο άζωτο (N2)

5.2. Όργανα

- HPLC Χρωματογράφος (HP 1050, ανιχνευτής UV-Vis και φθορισμομετρικός HP1046A)
- GC Χρωματογράφος (6890N Agilent Technologies εφοδιασμένος με 5973 Mass Selective Detector & 7683 Series Injector).
- Εξατμιστήρας Speed Vac
- Ζυγός
- Υδρόλουτρο
- Φυγόκεντρος
- Αναδευτήρας (Vortex)

5.3. Γενικές πορείες

5.3.1 Προσδιορισμός Τοκοφερολών

5.3.1.α) Παρασκευή διαλυμάτων εκχύλισης

Παρασκευάστηκαν διαλύματα εξανίου/BHT, χλωροφορμίου/BHT καθώς και μεθανόλης/BHT. Το BHT είναι αντιοξειδωτικό, το οποίο προστατεύει τα φυσικά αντιοξειδωτικά των τροφίμων από την οξείδωση. Η συγκέντρωση του BHT (MW=220.4) σε όλα τα διαλύματα εκχύλισης ήταν 15 mg/L. Αρχικά παρασκευάστηκαν πυκνά διαλύματα διαλυτών/BHT, συγκέντρωσης 1500 mg/L. Ζυγίστηκαν 15 mg BHT σε καθένα από τρείς δοκιμαστικούς σωλήνες και στη συνέχεια προστέθηκε ο κατάλληλος διαλύτης (10 mL). Από τα πυκνά αυτά διαλύματα παρασκευάστηκαν τα αραιά διαλύματα εργασίας (15 mg/L) με αραίωση 1:100.

5.3.1.β) Πειραματική διαδικασία παραλαβής βιταμίνης Ε από τηγανισμένα και νωπά τρόφιμα

Τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας ήταν τα ακόλουθα:

1. Ζυγίστηκε το τρόφιμο (0.5 g) με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων σε δοκιμαστικό σωλήνα με βιδωτό πώμα.
2. Προστέθηκε διάλυμα εξανίου/BHT (5mL).
3. Το μίγμα τροφίμου/διαλύτη αναδεύτηκε σε Vortex για 2 λεπτά και κατόπιν τοποθετήθηκε στη φυγόκεντρο (3000 rpm) για 10 λεπτά.
4. Έγινε παραλαβή της οργανικής φάσεως σε νέο σωληνάκι.
5. Τα στάδια 2-4 επαναλήφθηκαν 4 φορές με προσθήκη στο δοκιμαστικό σωλήνα με το τρόφιμο, εκ νέου, διαλύτη για ποσοτική παραλαβή. Έγιναν δηλαδή επί συνόλου 5 εκχυλίσεις.
6. Οι οργανικές φάσεις συλλέχθηκαν και ο διαλύτης απομακρύνθηκε με εξάτμιση στο Speed Vac (μέχρι ξηρού).
7. Το δείγμα μεταφέρθηκε ποσοτικά, με επαναλαμβανόμενες προσθήκες διαλύτη (χλωροφόρμιο/ισοπροσπανόλη 3:1), σε ογκομετρικές φιάλες των 2 mL ή του 1 mL και συμπληρώθηκε μέχρι όγκου με χλωρόφορμιο/ισοπροπανόλη 3:1.

***Πίνακας 5.1*:** Λυοφυλιοποιημένα τρόφιμα, βάρος και υγρασία τροφίμων και όγκος αναδιάλυσης

Φυτικά Τρόφιμα	**Υγρασία Τροφίμου (% fw)**	**Βάρος Τροφίμου (g)**	Όγκος Αναδιάλυσης **(mL)**
Πατάτα νωπή 1	83.56	0.5049	1
Πατάτα νωπή 2		0.5041	1
Πατάτα νωπή 3		0.5160	0.5
Πατάτα νωπή 4		0.5093	0.5
Πατάτα τηγανητή 1	50.31	0.5047	2
Πατάτα τηγανητή 2		0.5009	2
Πιπεριά νωπή 1	94.56	0.5023	1
Πιπεριά νωπή 2		0.5010	1
Πιπεριά τηγανητή 1	86.59	0.5027	1
Πιπεριά τηγανητή 2		0.5025	2
Πιπεριά τηγανητή 3		0.5068	2
Πιπεριά τηγανητή 4		0.5091	2
Κολοκύθι νωπό 1	94.69	0.5038	0.5
Κολοκύθι νωπό 2		0.5069	0.5
Κολοκύθι τηγανητό	83.5	0.4961	2
Κολοκύθι με αλεύρι 1	73.7	0.5009	2
Κολοκύθι με αλεύρι 2		0.5025	2
Κολοκύθι με κουρκούτι 1	56.47	0.5040	2
Κολοκύθι με κουρκούτι 2		0.5007	2
Μελιτζάνα νωπή 1	92.76	0.4992	0.5
Μελιτζάνα νωπή 2		0.4924	0.5
Μελιτζάνα τηγανητή 1	43.56	0.5083	2
Μελιτζάνα τηγανητή 2		0.5058	2
Μελιτζάνα τηγανητή 3		0.5095	2
Μελιτζάνα τηγανητή 4		0.5045	2
Μελιτζάνα με αλεύρι 1	53.58	0.5050	2
Μελιτζάνα με αλεύρι 2		0.5080	2
Μελιτζάνα με κουρκούτι	57.52	0.5089	2

Ζωικά Τρόφιμα	Υγρασία Τροφίμου (% fw)	Βάρος Τροφίμου (g)	Όγκος Αναδιάλυσης (mL)
Αθερίνα νωπή 1	82.8	0.5015	1
Αθερίνα νωπή 2		0.5044	1
Αθερίνα τηγανιτή 1	43.0	0.5071	2
Αθερίνα τηγανητή 2		0.5102	2
Γαύρος νωπός 1	75.9	0.5061	2
Γαύρος νωπός 2		0.5066	1
Γαύρος τηγανιτός 1	48.5	0.5098	2
Γαύρος τηγανητός 2		0.5094	2
Μαρίδα νωπή 1	77.3	0.5020	1
Μαρίδα νωπή 2		0.5012	1
Μαρίδα τηγανιτή 1	31.2	0.5089	2
Μαρίδα τηγανητή 2		0.5004	2
Κουτσομούρα νωπή 1	73.0	0.5006	2
Κουτσομούρα νωπή 2		0.5008	2
Κουτσομούρα τηγανιτή 1	39.1	0.5036	2
Κουτσομούρα τηγανητή 2		0.5033	2
Γόπα νωπή 1	80.2	0.5066	1
Γόπα νωπή 2		0.5022	1
Γόπα τηγανιτή 1	48.7	0.5087	2
Γόπα τηγανητή 2		0.5078	2
Γόπα τηγανητή 3		0.5050	2
Σαφρίδι νωπό 1	77.5	0.5061	1
Σαφρίδι νωπό 2		0.5053	1
Σαφρίδι τηγανιτό 1	45.9	0.5081	2
Σαφρίδι τηγανητό 2		0.5063	2
Σαφρίδι τηγανητό 3		0.5024	2
Μπακαλιαράκι νωπό 1	84.1	0.5011	1
Μπακαλιαράκι νωπό 2		0.5043	1
Μπακαλιαράκι τηγανιτό 1	58.0	0.5004	2
Μπακαλιαράκι τηγανητό 2		0.5010	2
Σαρδέλα νωπή 1	81.0	0.5081	1
Σαρδέλα νωπή 2		0.5044	1
Σαρδελα τηγανιτή 1	53.1	0.5057	2
Σαρδέλα τηγανητή 2		0.5034	2

5.3.1.γ) Πειραματική διαδικασία προσδιορισμού βιταμίνης Ε σε έλαια

Για τον προσδιορισμό της βιταμίνης Ε στα έλαια που τηγανίστηκαν τα φυτικά και ζωικά τρόφιμα, περίπου 90 mg από κάθε έλαιο ζυγίστηκαν σε vials.

Στη συνέχεια, προστέθηκαν σε κάθε vial 900 μL διαλύματος χλωροφορμίου/ισοπροπανόλης 3:1 και το μίγμα αναδεύτηκε στο vortex. Εκτός από τα τηγανισμένα έλαια, αναλύθηκαν και τα φρέσκα ελαιόλαδα που χρησιμοποιήθηκαν για το τηγάνισμα.

Πίνακας 5.2: Βάρη ελαίων

Έλαιο Τηγανίσματος	**Βάρος Ελαίου (g)**
Φρέσκο ελαιόλαδο για τηγάνισμα λαχανικών	0.0889
Πατάτα	0.0965
Πιπεριά	0.0788
Κολοκύθι	0.0967
Κολοκύθι αλευρωμένο	0.0920
Κολοκύθι με κουρκούτι	0.0807
Μελιτζάνα	0.0847
Μελιτζάνα αλευρωμένη	0.0751
Μελιτζάνα με κουρκούτι	0.0796
Φρέσκο ελαιόλαδο για τηγάνισμα ψαριών	0.0850
αθερίνα	0.0908
γαύρος	0.0796
μαρίδα	0.0968
κουτσομούρα	0.0890
γόπα	0.1029
σαφρίδι	0.0939
μπακαλιαράκι	0.0871
σαρδέλα	0.0911

5.3.1.δ) Ανάλυση HPLC

(α) Καμπύλες αναφοράς για τις τοκοφερόλες

Οι καμπύλες αναφοράς είναι απαραίτητες για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης μιας ουσίας σε ένα μίγμα.

Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν διαλύματα α- και δ-τοκοφερόλης, πραγματοποιήθηκε χρωματογραφία HPLC και το εμβαδόν της κορυφής της τοκοφερόλης συσχετίστηκε με τη μάζα του προτύπου που χρησιμοποιήθηκε, κατασκευάζοντας έτσι μία καμπύλη αναφοράς.

Για την παρασκευή των διαλυμάτων τοκοφερολών ζυγίστηκε μία συγκεκριμένη ποσότητα α-τοκοφερόλης (5 mg) και αραιώθηκε με 5 mL διαλύματος χλωροφορμίου/ισοπροπανόλης (3:1). Έτσι παρασκευάστηκε ένα διάλυμα α-τοκοφερόλης με συγκέντρωση 1 mg/mL. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για την παρασκευή των διαλυμάτων των υπόλοιπων τοκοφερολών. Από το αρχικό διάλυμα κάθε τοκοφερόλης 0.5 mL μεταφέρθηκαν σε νέο σωληνάκι, με συμπλήρωση του όγκου μέχρι 5 mL με διάλυμα χλωροφορμίου/ισοπροπανόλης (3:1) και έτσι παρασκευάστηκε μίγμα τοκοφερολών (M 1) με συγκέντρωση κάθε τοκοφερόλης 100 μg/ mL. Από αυτό το μίγμα M1 0,5 mL αραιώθηκαν με διάλυμα χλωροφορμίου /ισοπροπανόλης (3:1) μέχρι όγκου 5 mL και προέκυψε νέο μίγμα τοκοφερολών M2, με συγκέντρωση κάθε τοκοφερόλης 10 μg/ mL και ακολούθως έγιναν οι εξής αραιώσεις: Από το M1 παρασκευάστηκε και διάλυμα με συγκέντρωση τοκοφερολών 20 μg/ mL, δηλαδή 200 μL από το M1 αραιώθηκαν μέχρι όγκου 1 mL με διάλυμα χλωροφορμίου /ισοπροπανόλης (3:1).

Όγκος από το μίγμα τοκοφερολών M2, (μL)	Όγκος διαλύματος χλωροφορμίου/ισοπροπανόλης (3:1), (μL)	Συγκέντρωση κάθε τοκοφερόλης στο διάλυμα, (μg/mL)
20	980	2
25	975	2.5
50	950	0.5
100	900	1
400	600	4
500	500	5
600	400	6
800	200	8

(β) Μέθοδος ανάλυσης

Χρωματογραφία HPLC αναστρόφου φάσεως με βαθμιδωτή έκλουση.

Στήλη: C18 Nucleosil 100 (4,6×125mm, 5 μm)

Ανιχνευτής: DAD (σειράς φωτοδιοδίων, 214, 254, 280, 295 nm), φθορισμομετρικός ανιχνευτής (λex=295 nm, λem=330nm)

Ροή διαλυτών: 1 mL/min

Πρόγραμμα Βαθμιδωτής Έκλουσης:

Χρόνος (min)	%A	%B	%C	%D
0	10	0	90	0
10	5	0	95	0
20	0	0	100	0
25	0	0	100	0
26	0	20	20	60
36	0	20	20	60
40	0	0	90	0

A = υδατικό διάλυμα ορθοφωσφορικού οξέος με pH=3,

B = CH_3CN,

C = CH_3OH,

D = $CH_3CH(OH)CH_3$

Όγκος δείγματος έγχυσης: 50 μL.

5.3.2 Προσδιορισμός Πολυφαινολών

5.3.2.α) Πειραματική διαδικασία παραλαβής πολυφαινολών από νωπά και τηγανισμένα τρόφιμα

Τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας ήταν τα ακόλουθα:

1. Ζυγίστηκε το τρόφιμο (0.5 g) με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων σε δοκιμαστικό σωλήνα με βιδωτό πώμα.
2. Προστέθηκε μεθανόλη (5mL).
3. Το μίγμα τροφίμου/διαλύτη αναδεύτηκε σε Vortex για 2 λεπτά και κατόπιν τοποθετήθηκε στη φυγόκεντρο (3000 rpm) για 10 λεπτά.
4. Έγινε παραλαβή της οργανικής φάσεως σε νέο σωληνάκι
5. Τα στάδια 2-4 επαναλήφθηκαν 2 φορές με προσθήκη στο δοκιμαστικό σωλήνα με το τρόφιμο, εκ νέου, διαλύτη για ποσοτική παραλαβή. Έγιναν δηλαδή επί συνόλου 3 εκχυλίσεις.
6. Οι οργανικές φάσεις συλλέχθηκαν και ο διαλύτης απομακρύνθηκε με εξάτμιση στο Speed Vac (μέχρι ξηρού).
7. Στα σωληνάκια με το ξηρό δείγμα προστέθηκαν 2 m L ακετονιτρίλιο και 1 m L εξάνιο. Η πάνω στιβάδα αποτελείται από το εξάνιο, στο οποίο κατανέμονται τα άπολα συστατικά. Στην κάτω στιβάδα βρίσκεται το ακετονιτρίλιο, στην οποία παραμένουν οι πολικές πολυφαινολικές ενώσεις.
8. Έγινε απόρριψη της στιβάδας του εξανίου και το μίγμα εξατμίστηκε μέχρι ξηρού στο Speed Vac, στους 45 ºC.
9. Στο ξηρό δείγμα προστέθηκε 0.5 mL μεθανόλης και μετά από ανάδευση το δείγμα φυλάχθηκε για περαιτέρω ανάλυση

5.3.2.β) Πειραματική διαδικασία παραλαβής πολυφαινολών από έλαια

Ακολουθήθηκε η πειραματική διαδικασία 5.3.2.α με τη διαφορά ότι ζυγίστηκαν 0,9 g ελαίου με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων.

Πίνακας 5.3*:* Λυοφυλιοποιημένα τρόφιμα και έλαια τηγανίσματος, βάρος και υγρασία τροφίμων

Φυτικά Τρόφιμα	**ΥΓΡΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΟΥ (% fw)**	**ΒΑΡΟΣ ΤΡΟΦΙΜΟΥ (mg)**
Πατάτα νωπή	83.56	0.5028
Πατάτα τηγανητή	50.31	0.5013
Πιπεριά νωπή	94.56	0.4987
Πιπεριά τηγανητή	86.59	0.5014
Κολοκύθι νωπό	94.69	0.4941
Κολοκύθι τηγανητό	83.5	0.5001
Κολοκύθι αλευρωμένο	73.7	0.5067
Κοκλύθι με κουρκούτι	56.47	0.5000
Μελιτζάνα νωπή	92.76	0.5057
Μελιτζάνα τηγανητή	43.56	0.5109
Μελιτζάνα αλευρωμένη	53.58	0.5016
Μελιτζάνα με κουρκούτι	57.52	0.5009

Ζωικά Τρόφιμα	**ΥΓΡΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΟΥ (% fw)**	**ΒΑΡΟΣ ΤΡΟΦΙΜΟΥ (mg)**
Αθερίνα τηγανιτή	43.0	0.5084
Γαύρος τηγανιτός	48.5	0.5063
Μαρίδα τηγανιτή	31.2	0.5052
Κουτσομούρα τηγανιτή	39.1	0.5048
Γόπα τηγανιτή	48.7	0.4953
Σαφρίδι τηγανιτό	45.9	0.5092
Μπακαλιαράκι τηγανιτό	58.0	0.5072
Σαρδελα τηγανιτή	53.1	0.5009

ΕΛΑΙΟ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑΤΟΣ	ΒΑΡΟΣ ΕΛΑΙΟΥ (g)
Φρέσκο ελαιόλαδο για τηγάνισμα λαχανικών	0.9030
Πατάτα	0.8958
Πιπεριά	0.9630
Κολοκύθι	0.9215
Κολοκύθι αλευρωμένο	0.8991
Κολοκύθι με κουρκούτι	0.9272
Μελιτζάνα	0.8780
Μελιτζάνα αλευρωμένη	0.9333
Μελιτζάνα με κουρκούτι	0.8992
Φρέσκο ελαιόλαδο για τηγάνισμα ψαριών	0.8917
αθερίνα	0.9041
γαύρος	0.8516
μαρίδα	0.8761
κουτσομούρα	0.8955
γόπα	0.9086
σαφρίδι	0.8787
μπακαλιαράκι	0.8931
σαρδέλα	0.9188

5.3.2.γ) Προετοιμασία δείγματος για την ανάλυση με αέρια χρωματογραφία – Αντίδραση σιλυλίωσης

Τα στάδια της προετοιμασίας του δείγματος ήταν τα ακόλουθα:

1. Από τα αναδιαλυμένα σε μεθανόλη δείγματα φυτικών τροφίμων και ψαριών 100μ L μεταφέρθηκαν στα vials για σιλυλίωση.
2. Στο κάθε vial μεταφέρονται 60 μL εσωτερικού προτύπου (Internal Standard).
3. Το μίγμα στο vial τοποθετήθηκε σε ρεύμα αζώτου και έγινε εξάτμιση μέχρι ξηρού.
4. Η μεθανόλη εξατμίζεται και στο μίγμα πολυφαινολών προστέθηκαν 250μL σιλυλιωτικού αντιδραστηρίου BSTFA.
5. Τα vials με το μίγμα πολυφαινολών και σιλυλιωτικού αντιδραστηρίου τοποθετήθηκαν σε υδρόλουτρο για 20 λεπτά στους 70 ºC.
6. Πραγματοποιήθηκε αέρια χρωματογραφία.

5.3.2.δ) Προσδιορισμός των πολυφαινολών με αέρια χρωματογραφία

Η αεριοχρωματογραφική ανάλυση έγινε με σύστημα αεριο χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας (GC-MSD) της Agilent, HP 6890-MSD 5973. Το φασματόμετρο μαζών, που χρησιμοποιήθηκε ως ανιχνευτής ήταν ηλεκτρονιακού ιονισμού (electron impact), στα 70 eV. Επίσης, για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν εισαγωγέας split-splitess και αυτόματος δειγματολήπτης HP 7683. Για την ανάλυση 0.1 ή 0.2 ml από τα μεθανολικά διαλύματα των εκχυλισμάτων ξηράνθηκαν με διαβίβαση αερίου αζώτου και παραγωγοποιήθηκαν με προσθήκη 250 μL BSTFA στους 70 ºC για 20 λεπτά (Soleas, Diamandis, Karumanchiri & Coldberg, 1997). 1 μL από κάθε δείγμα εισάχθηκε στον αέριο χρωματογράφο σε λόγο σχάσης 1:20. Ο διαχωρισμός του δείγματος επιτεύχθηκε με τη χρήση τριχοειδούς στήλης HP-5 MS (5% φαίνυλο-95% μέθυλο σιλοξάνιο, 30 m * 250 μ*0.25 μ). Το ήλιο χρησιμοποιήθηκε ως φέρον αέριο, με ρυθμό έκχυσης 0.6 μL/min. Ο εισαγωγέας και η γραμμή μεταφοράς θερμότητας ορίστηκαν στους 280ºC και 300ºC αντίστοιχα. Το πρόγραμμα θερμοκρασίας του φούρνου ήταν: αρχική θερμοκρασία 70ºC για πέντε λεπτά, 70-130ºC στους 15ºC/min, 130-160ºC στους 4ºC/min, που κράτησε για 15 λεπτά και τελικά 170-300 ºC στους 10ºC/min που κράτησε για 15 λεπτά. Εφαρμόστηκε μία μέθοδος GC/MS Single Ion Monitoring (SIM) για τον προσδιορισμό 25 χαρακτηριστικών (target) πολυφαινολικών συστατικών. Ο προσδιορισμός των πολυφαινολών βασίστηκε στην παρουσία 2 ή 3 ιόντων για κάθε πολυφαινόλη σε χρόνο κατακράτησης ± 0.05 του RT του αντίστοιχου προτύπου. Το ιόν στο οποίο βασίστηκε ο ποσοτικός προσδιορισμός συμβολίζεται T ενώ Q1, Q2 είναι ιόντα που καταγράφονται για την επιβεβαίωση της παρουσίας κάθε πολυφαινόλης στο δείγμα. Τα ιόντα που παρακολουθούνται (T, Q1, Q2) για κάθε μία από τις 25 πολυφαινολικές ενώσεις είναι: <u>βανιλλίνη</u>: 194, 209, <u>κινναμικό</u>: 205, 220, <u>τυροσόλη</u>: 179, 267, 282, <u>p-υδροξυ-βενζοϊκό οξύ</u>: 267, 223, 193, <u>p-υδροξυ-φαινυλ-οξικό οξύ</u>: 252, 296, 281, <u>p-υδροξυ-φαινυλ-προπανοϊκό οξύ</u>: 192, 310,

βανιλλκό οξύ: 297, 267, 312, υδροξυ-τυροσόλη: 267, 370, πρωτοκατεχικό οξύ: 193, 355, 370, ομοβανιλλικό οξύ: 326, 267, 311, 3,4-διυδροξυ-φαινυλ-οξικό οξύ: 384, 267, 179, p-κουμαρικό οξύ: 308, 293, 219, o-κουμαρικό οξύ: 293, 308, 147, γαλλικό οξύ: 281, 458, 443, φερουλικό οξύ: 338, 323, 308, συριγγικό οξύ: 327, 342, 312, καφεϊκό οξύ: 396, 219, 381, σιναπικό οξύ: 368, 353, 338, ρεσβερατρόλη: 444, 445, 443, επικατεχίνη: 368, 355, 474, κατεχίνη: 368, 355, 474, καμφερόλη: 559, 560, χλωρογενικό οξύ: 345, 307, 324, κερκετίνη: 647, 559, 575 και μυρικετίνη: 735, 647, 575. Η 3-(4-υδροξυφαινυλ)-1-προπανόλη χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο στο χαρακτηριστικό ιόν m/z 206 και τα προσδιοριστικά 191 και 179. Η ποσοτικοποίηση του εσωτερικού προτύπου έγινε με βάσει μία σειρά 9 πρότυπων μιγμάτων των πολυφαινολικών αναλόγων, που περιείχαν την ίδια ποσότητα εσωτερικού προτύπου με τα δείγματα. Δύο πρότυπα ελέγχου (χαμηλό και ψηλό) αναλύθηκαν ανα 10 δείγματα. Γραμμικότητα βρέθηκε για όλα τα 10 από τα 25 πολυφαινολικά συστατικά που προσδιορίστηκαν στα δείγματα στην περιοχή του ορίου ποσοτικοποίησης προσδιορισμού και μέχρι 20πλάσια συγκέντρωση για κάθε συστατικό.

Επίσης, τρία τερπενικά οξέα εντοπίστηκαν και προσδιορίστηκαν ποσοτικά ως εξής: ολεανολικό οξύ: 203, 320, 482, ουρσολικό οξύ: 203, 320 και μασλινικό οξύ: 203, 320. Η ποσοτικοποίηση του μασλινικού οξέος βασίστηκε στους παράγοντες ανταπόκρισης του ολεανολικού οξέος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1. Γενικά

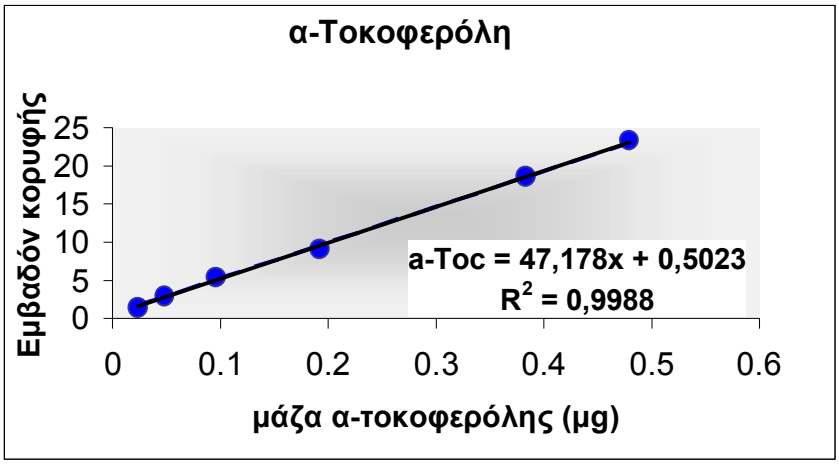
Ανάμεσα στα φυτικά και ζωικά τρόφιμα που καταναλώνονται ευρέως στην Ελλάδα περιλαμβάνονται η πατάτα, το κολοκύθι, η πιπεριά, η μελιτζάνα καθώς και ψάρια όπως η γόπα, το σαφρίδι, ο γαύρος, ο μπακαλιάρος, η αθερίνα, η μαρίδα, η κουτσομούρα και η σαρδέλα. Τα τρόφιμα αυτά καταναλώνονται συχνά τηγανισμένα σε ελαιόλαδο. Με το τηγάνισμα αυτών των τροφίμων σε ελαιόλαδο, μπορούν τόσο τα θρεπτικά συστατικά των ίδιων των τροφίμων, όσο και τα αντιοξειδωτικά του ελαιολάδου που απορροφάται από το τρόφιμο, να εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό. Ο ερευνητικός στόχος ήταν να προσδιοριστούν τα αντιοξειδωτικά συστατικά που περιέχονται στα τηγανισμένα φυτικά τρόφιμα και ψάρια. Προκειμένου να μελετηθεί η διατήρηση των πιθανώς ήδη υπαρχόντων αντιοξειδωτικών στα νωπά τρόφιμα, καθώς και η πιθανή συνεισφορά τους στο συνολικό αντιοξειδωτικό περιεχόμενο του προς κατανάλωση τροφίμου, έγινε επιπλέον ανάλυση και των νωπών τροφίμων καθώς και του φρέσκου ελαιολάδου που χρησιμοποιήθηκε για το τηγάνισμα. Τα αντιοξειδωτικά των οποίων μελετήθηκε η επιβίωση κατά το τηγάνισμα ήταν οι τοκοφερόλες, τα τριτερπενοειδή και οι πολυφαινόλες.

Ο προσδιορισμός των τοκοφερολών έγινε με χρωματογραφία HPLC ενώ των πολυφαινολών και τριτερπενοειδών με χρωματογραφία GC/MS, με χρήση καμπυλών αναφοράς προτύπων ενώσεων.

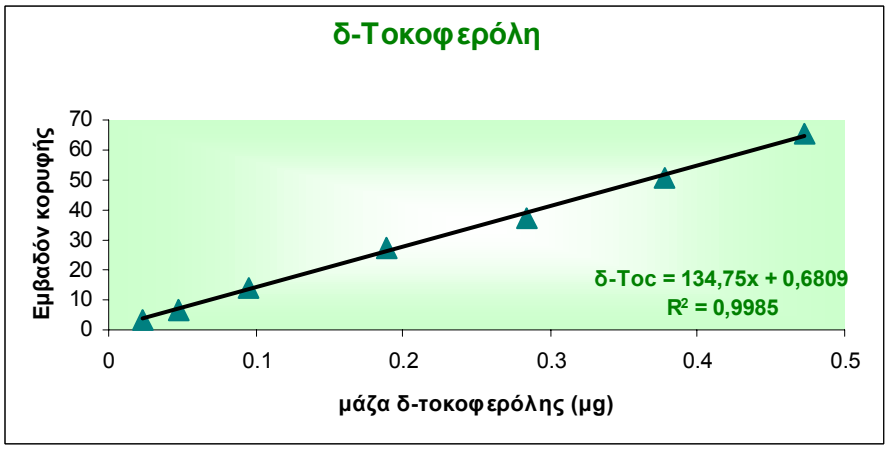
6.2. Τοκοφερόλες

6.2.α. Καμπύλες αναφοράς τοκοφερολών

Οι καμπύλες αναφοράς βάσει των οποίων έγινε ο προσδιορισμός της α- και δ-τοκοφερόλης παρατίθενται στα σχήματα 6.2.1 και 6.2.2. Εφόσον είναι γνωστό το εμβαδόν κορυφής της αντίστοιχης τοκοφερόλης από το χρωματογράφημα, ο μόνος άγνωστος όρος στις εξισώσεις που προκύπτουν είναι το x που αντιστοιχεί στη μάζα της τοκοφερόλης του εκάστοτε δείγματος ελαίου ή τροφίμου.



Σχήμα 6.2.1**:** ***Καμπύλη αναφοράς α-τοκοφερόλης***

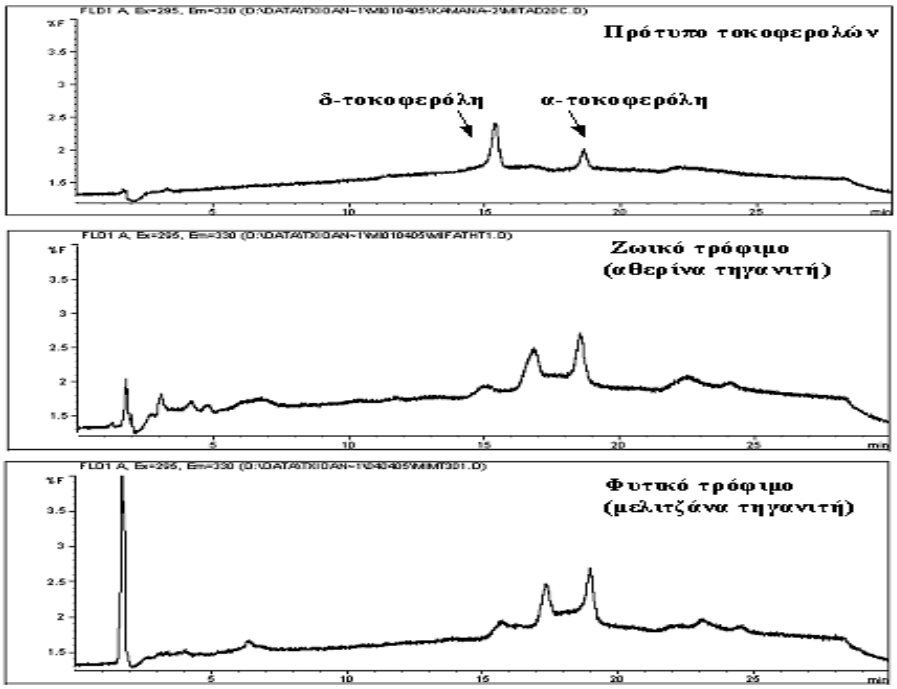


Σχήμα 6.2.2: ***Καμπύλη αναφοράς δ-τοκοφερόλης***

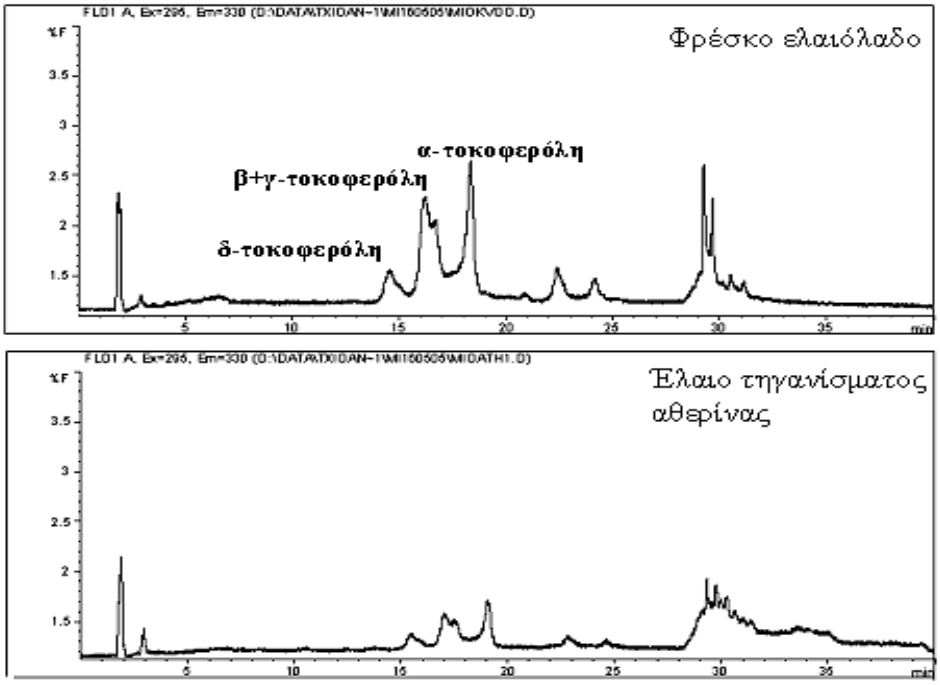
6.2.β. Ποσοτικός προσδιορισμός τοκοφερολών στα τρόφιμα και έλαια τηγανίσματος

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των τοκοφερολών στα τρόφιμα έγινε με HPLC μετά από εκχύλισή τους με εξάνιο. Εκχύλιση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ένα στερεό ή υγρό συστατικό ενός στερεού ή υγρού μίγματος παραλαμβάνεται (εκχυλίζεται) με έναν άλλο υγρό διαλύτη, υδατικό ή οργανικό, στον οποίο η διαλυτότητα του εκχυλιζόμενου συστατικού είναι μεγαλύτερη από αυτήν που έχει στο εκχυλιζόμενο μίγμα. Σ'αυτήν την περίπτωση, το εκχυλιζόμενο συστατικό, δηλαδή οι τοκοφερόλες, περιέχεται σε στερεό μίγμα (τηγανισμένο τρόφιμο) και η παραλαβή του γίνεται με υγρό διαλύτη (εξάνιο/BHT), οπότε η εκχύλιση καλείται εκχύλιση στερεού-υγρού. Για την εκχύλιση των τοκοφερολών δοκιμάστηκαν 3 διαφορετικοί διαλύτες: εξάνιο, χλωροφόρμιο και μεθανόλη. Όπως έδειξε η ανάλυση δείγματος τροφίμου (τηγανιτή πατάτα) εκχυλισμένου και με τους 3 διαλύτες (εξάνιο, χλωροφόρμιο, μεθανόλη) καλύτερη παραλαβή των τοκοφερολών επιτεύχθηκε με το εξάνιο. Επίσης έγιναν δοκιμές για εύρεση της κατάλληλης ποσότητας διαλύτη εκχύλισης. Δοκιμάστηκε η εκχύλιση (εις πενταπλούν) με 1.5, 3 και 5 mL εξάνιο/BHT για την περίπτωση τηγανιτού ψαριού (γόπα) και με 1.5 και 5 mL εξάνιο/BHT για την περίπτωση των τηγανιτών φυτικών τροφίμων. Καλύτερα αποτελέσματα ελήφθησαν με τη χρήση 5 mL διαλύτη.

Στην περίπτωση των ελαίων ο προσδιορισμός έγινε με απευθείας διάλυση του ελαίου σε κατάλληλο διαλύτη. Από τις καμπύλες αναφοράς προσδιορίστηκε η ποσότητα της κάθε τοκοφερόλης στα δείγματα. Στα **σχήματα 6.2.3 – 6.2.4** παρουσιάζονται ενδεικτικά χρωματογραφήματα από την ανάλυση ελαίων και τροφίμων.



Σχήμα 6.2.3: Χρωματογράφημα προτύπων και εκχυλίσματος αφυδατωμένου δείγματος τροφίμου



Σχήμα 6.2.4: Χρωματογράφημα εκχυλίσματος φρέσκου ελαιολάδου και ελαίου τηγανίσματος αθερίνας

Στους **πίνακες 6.2.1** και **6.2.2** παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις της α- και δ-τοκοφερόλης των τροφίμων και ελαίων που προσδιορίστηκαν. Στην περίπτωση των τροφίμων οι συγκεντρώσεις τοκοφερολών έχουν εκφραστεί σε mg/100 g νωπού τροφίμου, κάνοντας αναγωγή με βάση την περιεχόμενη υγρασία, από το αντίστοιχο δείγμα ξηρού τροφίμου όπου έγινε ο προσδιορισμός

Πίνακας 6.2.1: Περιεκτικότητα των φυτικών τροφίμων και των ελαίων τηγανίσματος αυτών σε τοκοφερόλες

Τοκοφερόλες (mg/100g fw)			
	α-τοκοφερόλη	**δ-τοκοφερόλη**	**Ολικές τοκοφερόλες**
Έλαια			
Φρέσκο ελαιόλαδο	17.2	2.60	19.8
Έλαιο τηγανίσματος πατάτας	5.92	1.03	6.95
Έλαιο τηγανίσματος πιπεριάς	8.05	1.31	9.36
Έλαιο τηγανίσματος κολοκυθιού	5.16	0.83	5.99
Έλαιο τηγανίσματος κολοκυθιού αλευρωμένου	6.33	0.65	6.98
Κολοκύθι με κουρκούτι	4.08	0.71	4.79
Έλαιο τηγανσίματος μελιτζάνας	9.12	0.67	9.80
Έλαιο τηγανίσματος μελιτζάνας αλευρωμένης	9.75	1.17	10.9
Έλαιο τηγανίσματος μελιτζάνας με κουρκούτι	11.2	0.73	11.9
Τρόφιμα			
Πατάτα νωπή	0.28	0.05	0.34
Πατάτα τηγανητή	1.72	0.28	2.00
Πιπεριά νωπή	0.16	0.01	0.17
Πιπεριά τηγανητή	1.21	0.09	1.30
Κολοκύθι νωπό	0.09	0.00	0.09
Κολοκύθι τηγανητό	1.50	0.55	2.05
Κολοκύθι αλευρωμένο	1.94	0.71	2.65
Κολοκύθι με κουρκούτι	3.89	0.50	4.38
Μελιτζάνα νωπή	0.18	0.00	0.18
Μελιτζάνα τηγανητή	5.61	0.39	6.00
Μελιτζάνα αλευρωμένη	2.57	0.25	2.82
Μελιτζάνα με κουρκούτι	1.75	0.21	1.96

Πίνακας 6.2.2: Περιεκτικότητα των ζωικών τροφίμων και των ελαίων τηγανίσματος αυτών σε τοκοφερόλες.

Τοκοφερόλες (mg/100g fw)			
Έλαια	**α-τοκοφερόλη**	**δ-τοκοφερόλη**	**ολικές τοκοφερόλες**
Φρέσκο ελαιόλαδο	17.20	2.60	19.80
Έλαιο τηγανίσματοςαθερίνας	4.95	1.24	6.19
Έλαιο τηγανίσματος γαύρου	6.71	1.14	7.86
Έλαιο τηγανίσματος μαρίδας	9.21	1.27	10.48
Έλαιο τηγανίσματος κουτσομούρας	13.90	1.73	15.63
Έλαιο τηγανίσματος γόπας	13.10	1.65	14.75
Έλαιο τηγανίσματος σαφριδίου	8.81	1.24	10.05
Έλαιο τηγανίσματος μπακαλιάρου	13.40	1.45	14.85
Έλαιο τηγανίσματος σαρδέλας	11.33	1.51	12.84
Τρόφιμα			
αθερίνα ωμή	0.06	0.00	0.06
αθερίνα τηγανιτή	1.93	0.20	2.12
γαύρος ωμός	0.08	0.00	0.08
γαύρος τηγανιτός	2.79	0.18	2.97
μαρίδα ωμή	0.03	0.00	0.03
μαρίδα τηγανιτή	2.79	0.17	2.96
κουτσομούρα ωμή	0.00	0.20	0.20
κουτσομούρα τηγανητή	2.97	0.36	3.33
γόπα ωμή	0.61	0.07	0.68
γόπα τηγανητή	2.92	0.22	3.14
σαφρίδι ωμό	0.03	0.00	0.03
σαφρίδι τηγανητό	2.29	0.24	2.53
μπακαλιαράκι ωμό	0.01	0.07	0.08
μπακαλιαράκι τηγανητό	2.36	0.17	2.53
σαρδέλα ωμή	0.03	0.03	0.06
σαρδέλα τηγανητή	2.61	0.22	2.83

Όπως φαίνεται από τους πίνακες η τοκοφερόλη που βρέθηκε σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στο φρέσκο ελαιόλαδο ήταν η α-τοκοφερόλη. Η προσδιορισθείσα συγκέντρωση α-τοκοφερόλης στο φρέσκο έλαιο ήταν 17.2 mg/ 100 g (ή 172 mg/ kg), ενώ της δ-τοκοφερόλης ήταν 2.6 mg/ 100 g (ή 26 mg/ kg). Το γεγονός ότι η συγκέντρωση α-τοκοφερόλης ήταν μεγαλύτερη από αυτήν της δ- ήταν αναμενόμενο καθώς το κύριο ομόλογο του μίγματος

τοκοφερολών στο ελαιόλαδο είναι η α-τοκοφερόλη, η οποία αποτελεί το 95% του συνόλου. Το υπόλοιπο 5% αποτελούν οι β- και γ-τοκοφερόλες (Boskou and Visioli, 2003). Όσον αφορά στην ποσότητα α-τοκοφερόλης που βρέθηκε στο συγκεκριμένο ελαιόλαδο, αυτή είναι σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, αφού πρόσφατες μελέτες αναφέρουν ότι στα ελληνικά λάδια η α-τοκοφερόλη κυμαίνεται από 98-370 mg/kg (Psomiadou et al, 2000), ενώ στα λάδια ιταλικής προέλευσης από 36-314 mg/kg (Lo Curto et al. 2001).

Τα τηγανισμένα έλαια περιείχαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις ολικών τοκοφερολών σε σχέση με το φρέσκο ελαιόλαδο. Η απώλεια ολικών τοκοφερολών του ελαιολάδου κατά το τηγάνισμα κυμαίνεται από 39.8%, που είναι και η μικρότερη απώλεια στο έλαιο μελιτζάνας με κουρκούτι, μέχρι 75.8%, που είναι η υψηλότερη απώλεια, στο έλαιο κολοκυθιού με κουρκούτι. Στα ψάρια η μεγαλύτερη απώλεια ολικών τοκοφερολών παρατηρείται στο έλαιο τηγανίσματος της αθερίνας και η μικρότερη στο έλαιο της κουτσομούρας. Σε γενικές γραμμές φαίνεται ότι οι ολικές τοκοφερόλες βρίσκονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στα έλαια τηγανίσματος των ψαριών από ότι στα έλαια τηγανίσματος των φυτικών τροφίμων.

Η α-τοκοφερόλη μετά το τηγάνισμα διατηρείται σε μεγαλύτερο βαθμό στο έλαιο τηγανίσματος μελιτζάνας με κουρκούτι (11.19 mg/ 100 g) και σε αρκετά ψηλό επίπεδο στο έλαιο της τηγανιτής, της αλευρωμένης μελιτζάνας και της πιπεριάς (9.12, 9.75 και 8.05 mg/100 g αντίστοιχα). Στα έλαια τηγανίσματος των ψαριών, η α-τοκοφερόλη βρίσκεται σε μεγάλη συγκέντωση στα έλαια τηγανίσματος της κουτσομούρας, του μπακαλιάρου και της γόπας (13.9, 13.4 και 13.1 mg/100 g αντίστοιχα) και σε σχετικά χαμηλή συγκέντρωση στο έλαιο τηγανίσματος της αθερίνας (4.95 mg/100 g). Η περιεκτικότητα των τηγανισμένων ελαίων σε δ-τοκοφερόλη είναι, όπως και στην περίπτωση του φρέσκου ελαιολάδου μικρή, με υψηλότερη συγκέντρωση στο έλαιο τηγανητής μελιτζάνας με αλεύρι (1.17 mg/100 g) και στο έλαιο τηγανίσματος της κουτσομούρας (1.73 mg/100 g).

Στη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν πολλές πληροφορίες για την απώλεια α-τοκοφερόλης κατά τη θέρμανση ελαίων κάτω από ρεαλιστικές συνθήκες, όπως είναι το οικιακό τηγάνισμα (Maza et al., 1998, Andrikopoulos et al., 2002). Οι Gordon & Kourimska (1994) μελέτησαν τις μεταβολές στο περιεχόμενο ελαίων σε τοκοφερόλες κατά τη διάρκεια οικιακού τηγανίσματος και ανέφεραν ότι η α-τοκοφερόλη χάνεται πολύ γρηγορότερα από τις β-, γ- και δ- τοκοφερόλες. Το βέβαιο είναι ότι το τηγάνισμα επιδρά αρνητικά στη συγκέντρωση των ελαίων σε τοκοφερόλες.

Όπως φαίνεται από τους **πίνακες 6.2.1** και **6.2.2**, τα νωπά φυτικά και ζωικά τρόφιμα περιέχουν μικρές ποσότητες α- και δ-τοκοφερολών. Μερικά τρόφιμα, όπως το νωπό κολοκύθι, η μελιτζάνα, η αθερίνα, ο γαύρος, η μαρίδα και το σαφρίδι, δεν περιέχουν καθόλου δ-τοκοφερόλη. Η πατάτα έχει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε τοκοφερόλες (0.34 mg/100g) σε σύγκριση με τα υπόλοιπα νωπά φυτικά τρόφιμα, ενώ το κολοκύθι έχει τη μικρότερη (0.09 mg/100 g). Όσον αφορά στα ψάρια, η νωπή γόπα φαίνεται να έχει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε τοκοφερόλες (0.68 mg/100 g) και η νωπή μαρίδα τη μικρότερη (0.03 mg/100 g). Από αυτά τα δεδομένα φαίνεται ότι η ανευρισκόμενη ποσότητα τοκοφερολών στα φρέσκα λαχανικά και ψάρια είναι χαμηλή ενώ μετά το τηγάνισμα τους σε ελαιόλαδο, τα τρόφιμα εμπλουτίζονται σε τοκοφερόλες. Οι Carlson και Tabacchi (1986) ανέφεραν μία σημαντική απώλεια τοκοφερολών στο τηγανισμένο έλαιο κατά τη διάρκεια οικιακού τηγανίσματος, ενώ παρόλα αυτά, υπήρξε σημαντική μεταβολή του περιεχομένου των πατατών σε τοκοφερόλες, λόγω της προσρόφησης ελαίου.

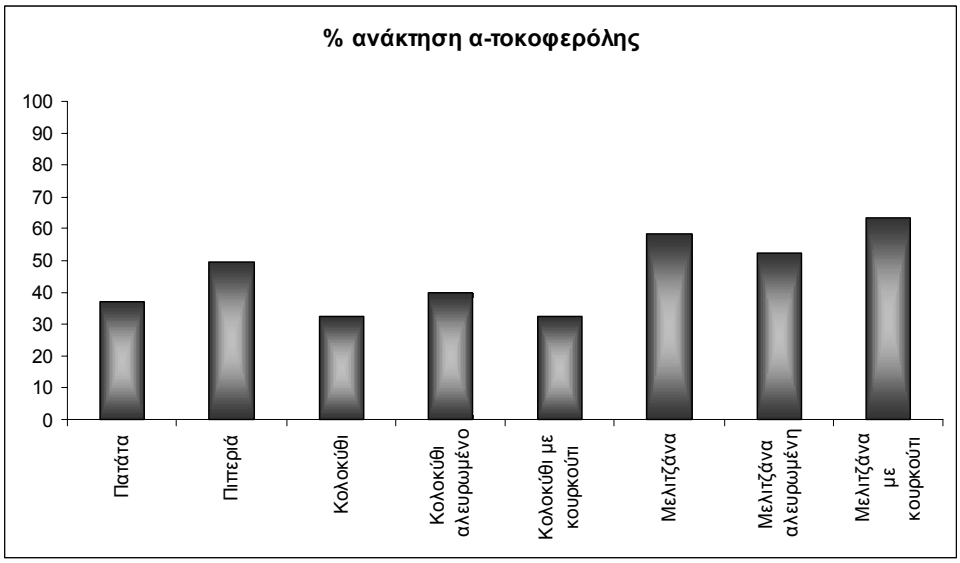
6.2.γ. Ανάκτηση των τοκοφερολών κατά τη διαδικασία του τηγανίσματος

Η ανάκτηση των τοκοφερολών υπολογίστηκε ως το πηλίκο της παραμένουσας τοκοφερόλης στο σύνολο του ελαίου τηγανίσματος και του τηγανισμένου τροφίμου προς την τοκοφερόλη που υπήρχε στο σύνολο του

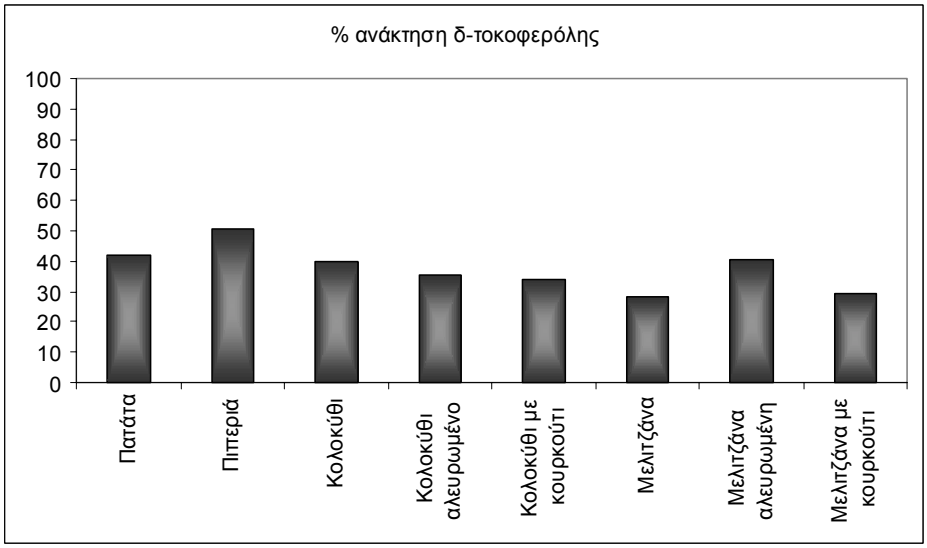
φρέσκου ελαιολάδου και του νωπού τροφίμου πριν τη διαδικασία τηγανίσματος.

(Α) Φυτικά τρόφιμα

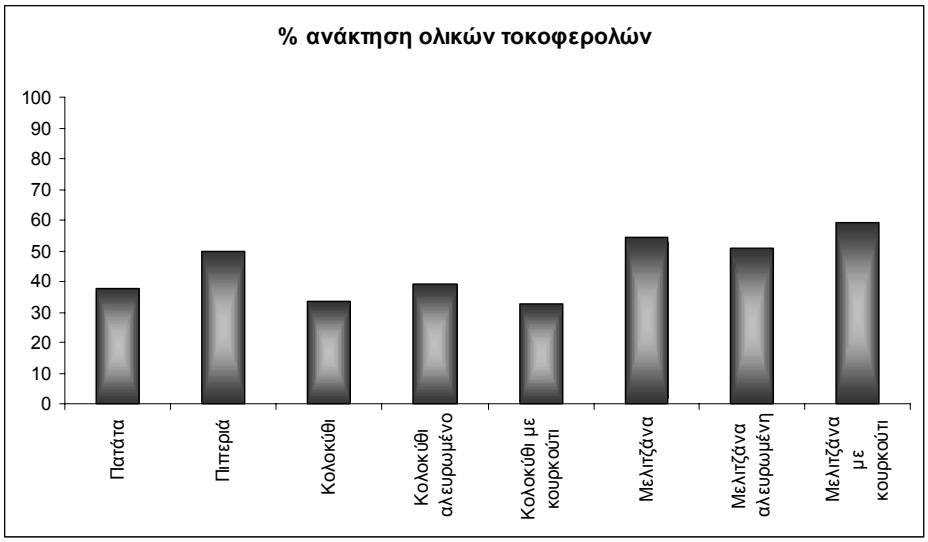
Η % ανάκτηση της α-τοκοφερόλης, δ-τοκοφερόλης και των ολικών τοκοφερολών φαίνεται στα **σχήματα 6.2.5**, **6.2.6**, **6.2.7**, αντίστοιχα.



***Σχήμα 6.2.5**:* % Ανάκτηση α-τοκοφερόλης κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των φυτικών τροφίμων.



Σχήμα 6.2.6: % Ανάκτηση δ-τοκοφερόλης κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των φυτικών τροφίμων.



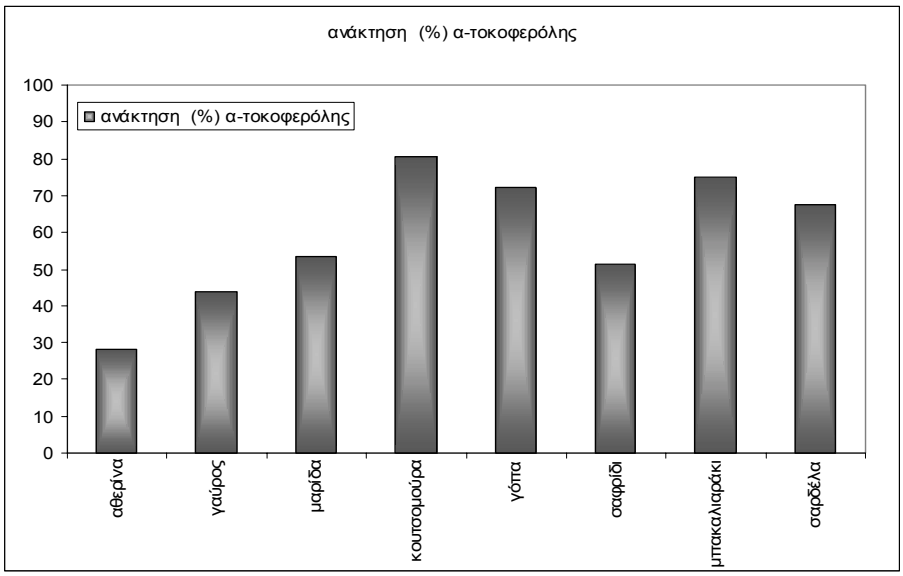
Σχήμα 6.2.7: % Ανάκτηση ολικών τοκοφερολών κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των φυτικών τροφίμων

Στο σχήμα **6.2.5** φαίνεται το ποσοστό ανάκτησης της α-τοκοφερόλης κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των φυτικών τροφίμων. Η μεγαλύτερη ανάκτηση της α-τοκοφερόλης βρέθηκε στην περίπτωση της μελιτζάνας με κουρκούτι (63.6 %), ενώ η μικρότερη στο κολοκύθι με κουρκούτι (32.3%). Αυτό σημαίνει ότι η α-τοκοφερόλη επιβιώνει καλύτερα στην πρώτη περίπτωση σε σχέση με τη δεύτερη. Όσον αφορά τη δ-τοκοφερόλη, καλύτερη επιβίωση της κατά το τηγάνισμα παρατηρήθηκε στην τηγανιτή πιπεριά (50.5 % ανάκτηση), ενώ η χαμηλότερη επιβίωση της δ-τοκοφερόλης παρατηρήθηκε στην τηγανιτή μελιτζάνα (28 % ανάκτηση). Οι τιμές του ποσοστού ανάκτησης των ολικών τοκοφερολών κυμάνθηκαν από 32.5% στο τηγανιτό κολοκύθι με κουρκούτι ως 59 % στην τηγανιτή μελιτζάνα με κουρκούτι. Συνεπώς, καλύτερη επιβίωση ολικών τοκοφερολών παρατηρείται κατά το τηγάνισμα της μελιτζάνας με κουρκούτι, κάτι το οποίο παραρατηρήθηκε και στην περίπτωση της α-τοκοφερόλης, ενώ μεγαλύτερη καταστροφή ή απώλεια τοκοφερολών συμβαίνει κατά το τηγάνισμα του κολοκιθιού με κουρκούτι, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση της α-τοκοφερόλης. Παρατηρείται ότι η συμμετοχή της δ-

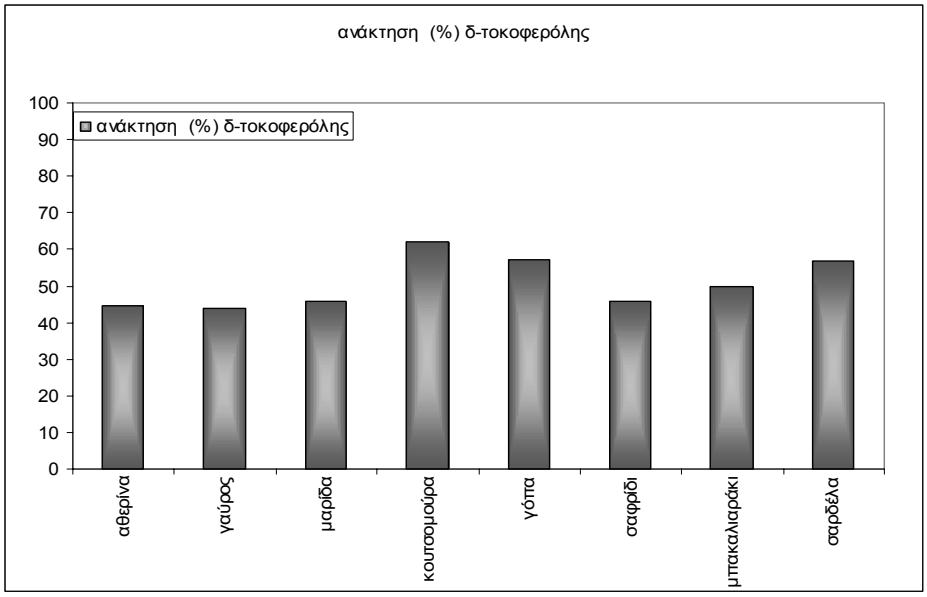
τοκοφερόλης στην ανάκτηση είναι μικρή και κατά συνέπεια η α-τοκοφερόλη καθορίζει τα αποτελέσματα της % ανάκτησης των ολικών τοκοφερολών. Το ποσοστό ανάκτησης ολικών τοκοφερολών στα υπόλοιπα τηγανισμένα φυτικά τρόφιμα ήταν: πατάτα 37.8%, πιπεριά 49.5%, κολοκύθι 33.4%, κολοκύθι με αλεύρι 39.2%, μελιτζάνα 54.3%, μελιτζάνα με αλεύρι 50.8%.

(Β) Ζωικά τρόφιμα

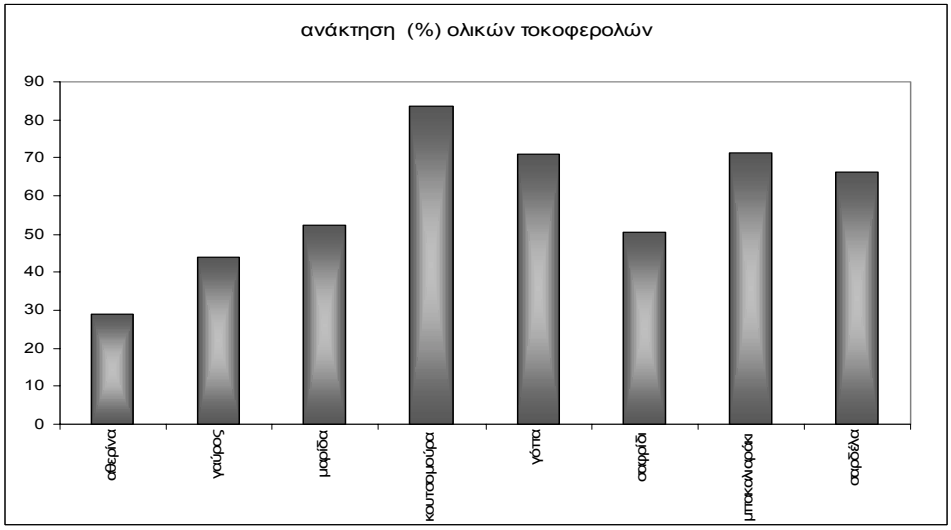
Η % ανάκτηση της α-τοκοφερόλης, δ-τοκοφερόλης και των ολικών τοκοφερολών φαίνεται στα **σχήματα 6.2.8**, **6.2.9**, **6.2.10**, αντίστοιχα.



Σχήμα 6.2.8: % Ανάκτηση α-τοκοφερόλης κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των ψαριών.



Σχήμα 6.2.9: % Ανάκτηση δ-τοκοφερόλης κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των ψαριών



Σχήμα 6.2.10: % Ανάκτηση ολικών τοκοφερολών κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των ψαριών

Η α-τοκοφερόλη φαίνεται να επιβιώνει αρκετά καλά κατά το τηγάνισμα των ψαριών. Το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης της παρατηρήθηκε κατά το τηγάνισμα της κουτσομούρας (80.5% ανάκτηση) και το μικρότερο κατά το τηγάνισμα της αθερίνας (28.4% ανάκτηση). Όσον αφορά τη δ-τοκοφερόλη, καλύτερη επιβίωση αυτής συμβαίνει κατά το τηγάνισμα της κουτσομούρας

(61.9% ανάκτηση) και μικρότερη κατά το τηγάνισμα του γαύρου (44% ανάκτηση). Οι ολικές τοκοφερόλες φαίνονται να επιβιώνουν σε αρκετά καλό βαθμό κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος των ψαριών. Καλύτερη επιβίωση των τοκοφερολών παρατηρείται και σ'αυτή την περίπτωση στην κουτσομούρα και στο έλαιο τηγανίσματος της επί συνόλου (83.8% ανάκτηση), ενώ μικρότερη επιβίωση των τοκοφερολών παρατηρείται κατά το τηγάνισμα της αθερίνας (29% ανάκτηση). Τα ποσοστά επιβίωσης των ολικών τοκοφερολών κατά τη τηγάνισμα των ψαριών είναι: αθερίνα 29%, γαύρος 43.8%, μαρίδα 52.3%, κουτσομούρα 83.8%, γόπα 70.9%, σαφρίδι 50.5%, μπακαλιαράκι 71.5% και σαρδέλα 66.2%.

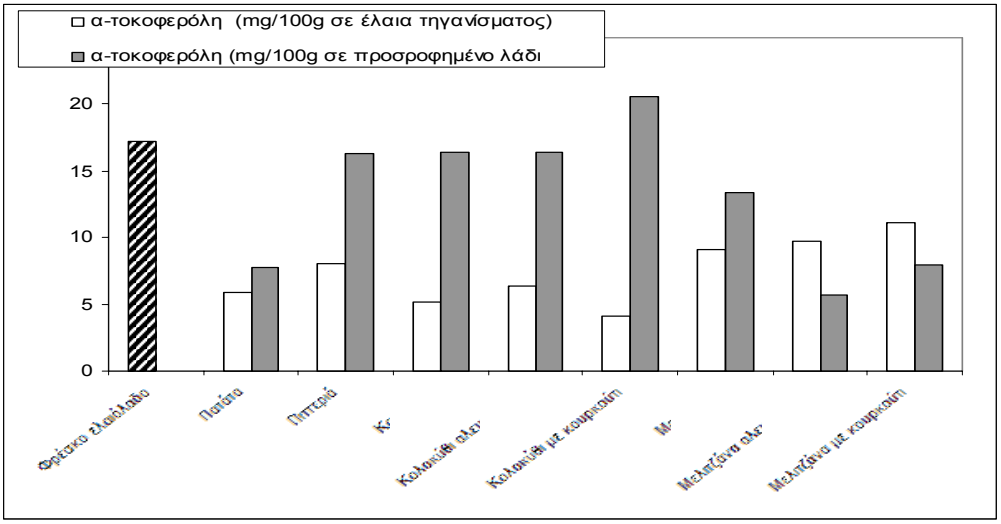
Από τη σύγκριση του ποσοστού ανάκτησης των ολικών τοκοφερολών κατά το τηγάνισμα των φυτικών και ζωικών τροφίμων, προκύπτει ότι γενικά τα ποσοστά ανάκτησης είναι υψηλότερα στην περίπτωση των τηγανιτών ψαριών. Αυτό σημαίνει ότι κατά το τηγάνισμα των ψαριών οι ολικές τοκοφερόλες επιβιώνουν καλύτερα. Πιθανές αιτίες :

1) η μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής ελαίου-τροφίμου-αέρα στα σπογγώδους υφής φυτικά τρόφιμα όπως η μελιτζάνα το κολοκύθι και -σε μικρότερο βαθμό- η πατάτα που ευνοεί μεγαλύτερης έκτασης οξειδωτικές δράσεις στην περίπτωση τηγανίσματος φυτικών τροφίμων

2) η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε υγρασία των φυτικών τροφίμων (84-96%) έναντι των ψαριών (73-84%) αφού είναι γνωστό ότι η εξάτμιση του νερού του τροφίμου κατά το τηγάνισμα συμβάλλει στην απομάκρυνση μέρους της τοκοφερόλης και των πολυφαινολών του ελαίου μέσω απόσταξης υδρατμούς (Fritch 1981).

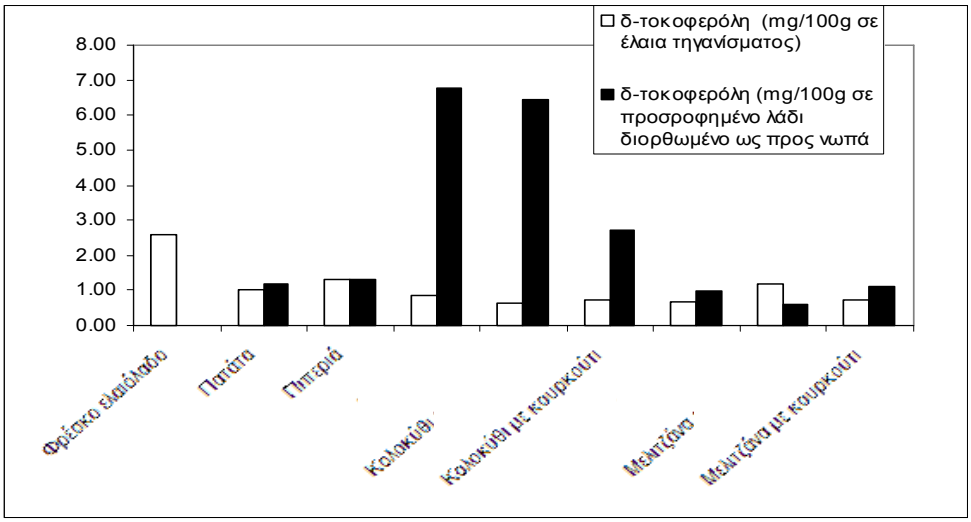
6.2.δ. Κατανομή των τοκοφερολών μεταξύ ελαίου τηγανίσματος και προσροφημένου από το τρόφιμο ελαίου

(Α) Φυτικά τρόφιμα



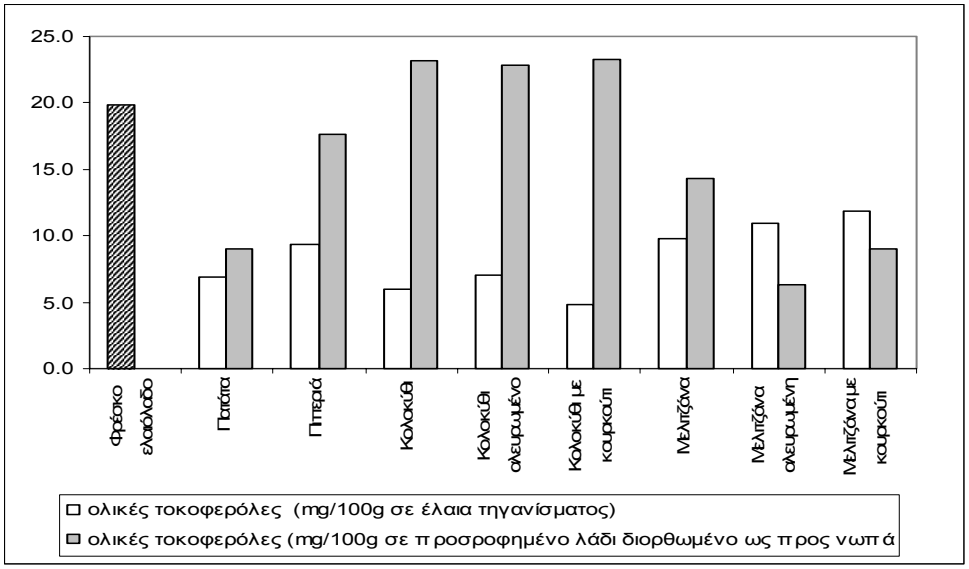
Σχήμα 6.2.11: Συγκέντρωση α-τοκοφερόλης στο έλαιο τηγανίσματος και στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο.

Στο **σχήμα 6.2.11** φαίνεται η συγκέντρωση της α-τοκοφερόλης στα έλαια τηγανίσματος φυτικών τροφίμων και στα προσροφημένα από το τρόφιμο έλαια αντίστοιχα, όπως υπολογίστηκαν από τη συγκέντρωση α-τοκοφερόλης στα τρόφιμα και το προσροφηθέν έλαιο από αυτά. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι η ποσότητα της α-τοκοφερόλης στα προσροφημένα έλαια είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την ποσότητα που υπάρχει στα έλαια τηγανίσματος, με εξαίρεση το προσροφημένο από την μελιτζάνα με αλεύρι και κουρκούτι έλαιο, του οποίου η περιεκτικότητα σε α-τοκοφερόλη είναι μικρότερη από αυτήν του αντιστοίχου ελαίου τηγανίσματος.



Σχήμα 6.2.12: Συγκέντρωση δ-τοκοφερόλης στο έλαιο τηγανίσματος και στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο.

Στο **σχήμα 6.2.12** φαίνεται η συγκέντρωση της δ-τοκοφερόλης στα έλαια τηγανίσματος φυτικών τροφίμων και στα προσροφημένα από το τρόφιμο έλαια αντίστοιχα, όπως υπολογίστηκαν από τη συγκέντρωση δ-τοκοφερόλης στα τρόφιμα και το προσροφηθέν έλαιο από αυτά. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι το ελαιόλαδο που απορροφάται κατα το τηγάνισμα από τα φυτικά τρόφιμα, περιέχει σημαντική ποσότητα δ-τοκοφερόλης. Σε όλες τις περιπτώσεις, με εξαίρεση το τηγάνισμα της μελιτζάνας με αλεύρι, παρατηρείται μεγαλύτερη συγκέντρωση δ-τοκοφερόλης στα προσροφημένα από τα τηγανισμένα τρόφιμα έλαια σε σχέση με το έλαιο τηγανίσματος. Πάντως, μεγαλύτερη συγκέντρωση δ-τοκοφερόλης παρατηρείται στο προσροφημένο από το κολοκύθι με αλεύρι έλαιο (6.5 mg/ 100 g), ενώ τη μικρότερη συγκέντρωση δ-τοκοφερόλης έχει το προσροφημένο από τη μελιτζάνα με αλεύρι έλαιο (0.6 mg/ 100 g).



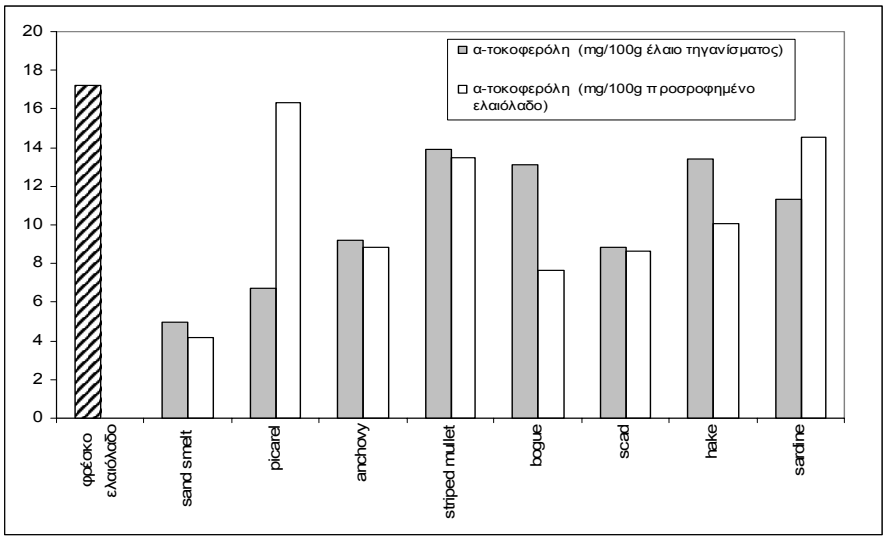
Σχήμα 6.2.13: Συγκέντρωση του συνόλου των τοκοφερολών στο έλαιο τηγανίσματος και στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο.

Στο **σχήμα 6.2.13** φαίνεται η συγκέντρωση των ολικών τοκοφερολών (α- και δ-) στα έλαια τηγανίσματος φυτικών τροφίμων και στα προσροφημένα από το τρόφιμο έλαια αντίστοιχα, όπως υπολογίστηκαν από τη συγκέντρωση των τοκοφερολών στα τρόφιμα και το προσροφηθέν έλαιο από αυτά. Όπως φαίνεται από τα σχήματα 6.2.11, 6.2.12 και 6.2.13 το παρθένο ελαιόλαδο που απορροφάται κατά το τηγάνισμα από τα φυτικά τρόφιμα περιέχει σημαντική ποσότητα των αρχικών τοκοφερολών του, οι οποίες γίνονται μέρος της διατροφής μας. Όσον αφορά τις ολικές τοκοφερόλες, παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωσή τους στα προσροφημένα από τα τρόφιμα έλαια σε σχέση με τη συγκέντρωσή τους στο έλαιο τηγανίσματος του τροφίμου, με εξαίρεση τα προσροφημένα από τη μελιτζάνα με κουρκούτι και με αλεύρι έλαια, τα οποία έχουν χαμηλότερη συγκέντρωση ολικών τοκοφερολών από τα τηγανισμένα έλαια των τροφίμων. Πιο συγκεκριμένα, τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ολικές τοκοφερόλες έχει το προσροφημένο από το κολοκύθι με κουρκούτι έλαιο (23.3 mg/ 100 g), ενώ τη μικρότερη περιεκτικότητα σε ολικές τοκοφερόλες έχει το προσροφημένο από τη μελιτζάνα με αλεύρι έλαιο (6.3 mg/ 100 g).

Κατά το τηγάνισμα των φυτικών τροφίμων παρατηρείται γενικά μεγαλύτερη περιεκτικότητα των προσροφημένων από τα τρόφιμα έλαιων σε τοκοφερόλες σε σχέση με τα έλαια τηγανίσματος των τροφίμων αυτών. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι το αντιοξειδωτικό περιεχόμενο του τροφίμου προστατεύεται κατά τη διαδικασία του τηγανίσματος, αφού λόγω της εξάτμισης του νερού του τροφίμου, η θερμοκρασία μέσα σ'αυτό δεν αυξάνεται όσο στο έλαιο τηγανίσματος. Αν και η θερμοκρασία του ελαίου κατά το τηγάνισμα ήταν περίπου 170ºC, δηλαδή αρκετά ψηλή για να καταστραφούν τα αντιοξειδωτικά του ελαίου, όμως το πλεονέκτημα του τηγανίσματος είναι ότι διαρκεί μόνο μερικά λεπτά και αυτό βοηθά στη διατήρηση ενός ποσοστού τοκοφερολών στο έλαιο τηγανίσματος.

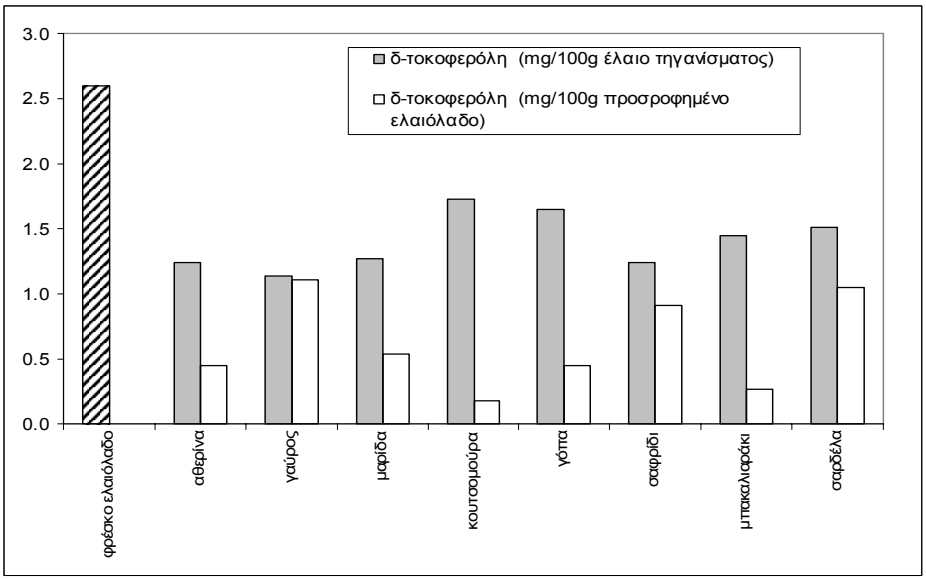
(Β) Ζωικά τρόφιμα

Στο **σχήμα 6.2.14** φαίνεται η συγκέντρωση της α-τοκοφερόλης στα έλαια τηγανίσματος των ψαριών και στα προσροφημένα από το τρόφιμο έλαια αντίστοιχα, όπως υπολογίστηκαν από τη συγκέντρωση α-τοκοφερόλης στα τρόφιμα και το προσροφηθέν έλαιο από αυτά.



Σχήμα 6.2.14: Συγκέντρωση α-τοκοφερόλης στο έλαιο τηγανίσματος και στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο.

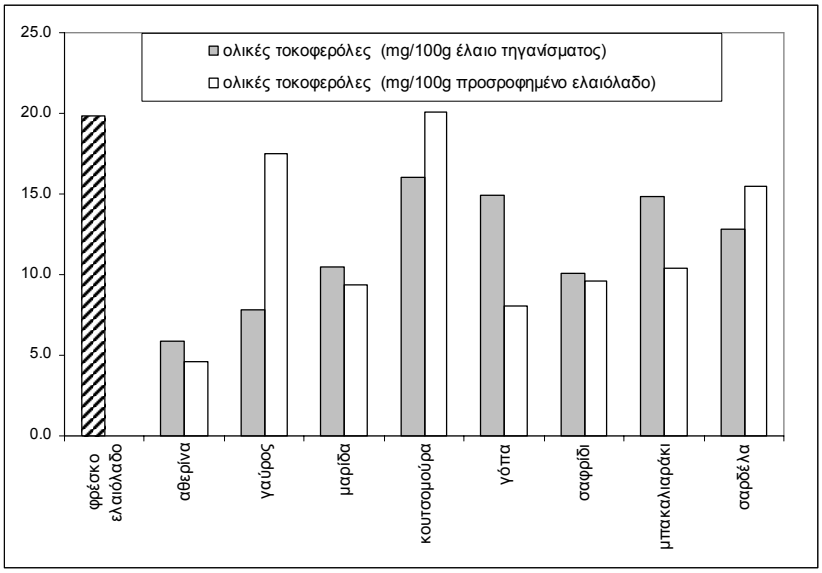
Από το **σχήμα 6.2.14** προκύπτει ότι κατά το τηγάνισμα των ψαριών σημαντική ποσότητα α-τοκοφερόλης υπάρχει στο προσροφημένο έλαιο, αλλά δεν παρατηρούνται τόσο μεγάλες διαφορές ανάμεσα στη συγκέντρωσή της στο τηγανισμένο έλαιο και στο προσροφημένο έλαιο, όσο στην περίπτωση των φυτικών τροφίμων. Η περιεκτικότητα των προσροφημένων ελαίων σε α-τοκοφερόλη είναι μικρότερη από την περιεκτικότητα των τηγανισμένων ελαίων, με εξαίρεση τα προσροφημένα έλαια μαρίδας και σαρδέλας. Συγκεκριμένα, τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε α-τοκοφερόλη έχει το προσροφημένο από την τηγανιτή μαρίδα έλαιο (16.36 mg/ 100 g), ενώ τη μικρότερη συγκέντρωση σε α-τοκοφερόλη έχει το προσροφημένο από την τηγανιτή αθερίνα έλαιο (4.19 mg/ 100 g).



Σχήμα 6.2.15: Συγκέντρωση δ-τοκοφερόλης στο έλαιο τηγανίσματος και στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο.

Όσον αφορά στη δ-τοκοφερόλη, αυτή βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση σε όλα τα έλαια τηγανίσματος των ψαριών σε σύγκριση με τα προσροφημένα έλαια, όπως φαίνεται στο **σχήμα 6.2.15**. Σημαντική ποσότητα δ-τοκοφερόλης βρίσκεται και στα προσροφημένα από τα τρόφιμα έλαια, όπως στην περίπτωση του τηγανιτού γαύρου, του σαφριδιού, της σαρδέλας, της

αθερίνας και της μαρίδας, όμως η περιεκτικότητα των ελαίων τηγανίσματος σε δ-τοκοφερόλη είναι μεγαλύτερη.



Σχήμα 6.2.16: Συγκέντρωση ολικών τοκοφερολών στο έλαιο τηγανίσματος και στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο.

Στο **σχήμα 6.2.16** παρουσιάζεται η συγκέντρωση των ολικών τοκοφερολών στα έλαια τηγανίσματος και στα προσροφημένα από τα ψάρια έλαια. Από το σχήμα αυτό παρατηρείται ότι στα έλαια τηγανίσματος της αθερίνας, της μαρίδας, της γόπας, του σαφριδιού και του μπακαλιάρου, η συγκέντρωση των ολικών τοκοφερολών είναι μεγαλύτερη από αυτήν στα προσροφημένα από αυτά τα ψάρια έλαια. Μεγαλύτερη ποσότητα ολικών τοκοφερολών στο προσροφημένο σε αυτά έλαιο σε σχέση με το έλαιο τηγανίσματος, έχουν η κουτσομούρα (20.05 mg/ 100 g), ο γαύρος (17.49 mg/ 100 g) και η σαρδέλα (15.51 mg/ 100 g). Τη μικρότερη περιεκτικότητα σε ολικές τοκοφερόλες έχει το προσροφημένο από την αθερίνα έλαιο (4.61 mg/ 100 g), ενώ τα υπόλοιπα τηγανισμένα ψάρια περιέχουν αρκετή ποσότητα ολικών τοκοφερολών στα έλαια τηγανίσματος και στα προσροφημένα τους έλαια.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας ένος τροφίμου σε τοκοφερόλες δε μπορεί να αναλυθεί μόνο το έλαιο στο οποίο τηγανίστηκε, κάτι το οποίο θα ήταν και πιο απλό από τεχνικής άποψης. Αντίθετα, πρέπει να αναλυθεί το ίδιο το τρόφιμο, το οποίο κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος προσρόφησε το έλαιο, και το οποίο σε τελική ανάλυση είναι αυτό που καταναλώνει ο άνθρωπος. Βέβαια, στην περίπτωση κάποιων ψαριών,όπως της αθερίνας, της μαρίδας, της γόπας, του σαφριδιού και του μπακαλιάρου, η ανάλυση του ελαίου τηγανίσματος τους παρέχει μια αρκετά ρεαλιστική ένδειξη για την ποσότητα της τοκοφερόλης που αναμένεται να ενσωματωθεί στο τρόφιμο κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος.

Γενικά στα φυτικά τρόφιμα οι ολικές τοκοφερόλες βρίσκονται σε αυξημένες συγκεντρώσεις στα προσροφημένα από τα τρόφιμα έλαια σε σχέση με τα έλαια τηγανίσματος, με εξαίρεση τα προσροφημένα από τη μελιτζάνα με κουρκούτι και με αλεύρι έλαια, στα οποί ισχύει το αντίθετο. Στην περίπτωση των ψαριών, τα έλαια τηγανίσματος έχουν γενικά μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε τοκοφερόλες από ότι τα αντίστοιχα φυτικά. Μεγαλύτερη ποσότητα ολικών τοκοφερολών στα προσροφημένα έλαια σε σχέση με τα έλαια τηγανίσματος έχουν η κουτσομούρα, ο γαύρος και η σαρδέλα.

6.3. Πολυφαινόλες

6.3.α. Καμπύλες αναφοράς πολυφαινολών

Η εξίσωση από την οποία προσδιορίζεται η συγκέντρωση της κάθε πολυφαινόλης είναι του τύπου:

$$\mathbf{R = \alpha \cdot A \pm \beta}$$

Όπου:

R=[ένταση ιόντος πολυφαινόλης/ένταση ιόντος εσωτερικού προτύπου

και

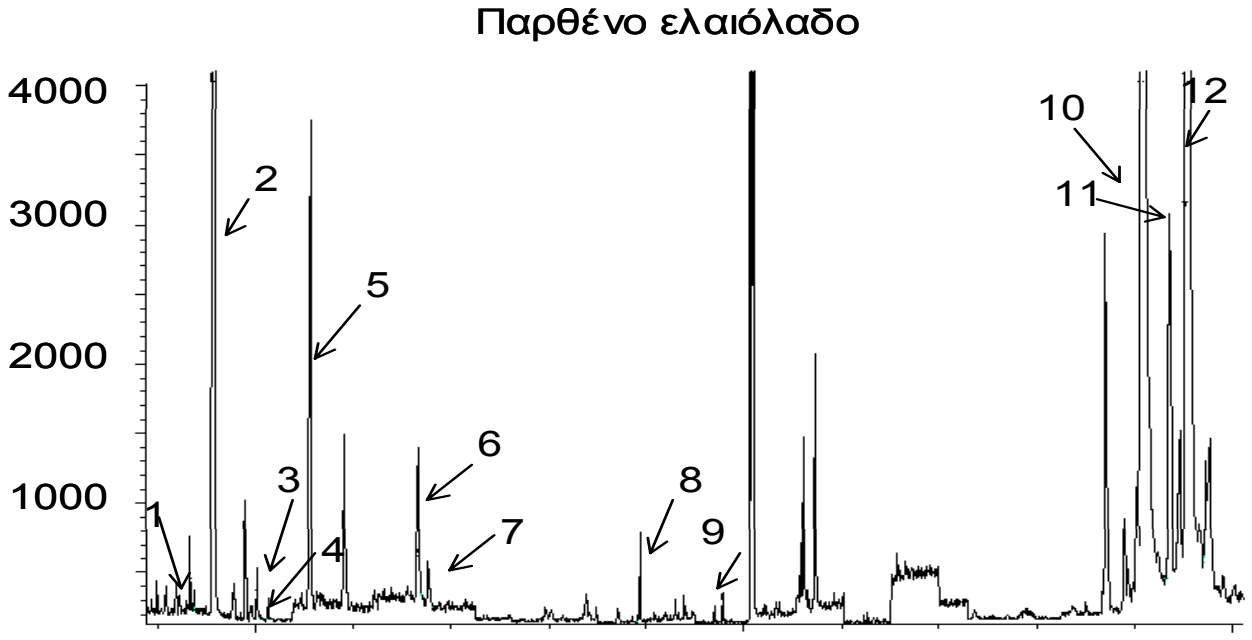
A=(ng πολυφαινόλης/250μL BSTFA)/(ng εσωτερικού προτύπου/250μL BSTFA)

Έτσι για την κάθε πολυφαινόλη ξεχωριστά προέκυψαν οι παρακάτω εξισώσεις από τις αντίστοιχες καμπύλες αναφοράς:

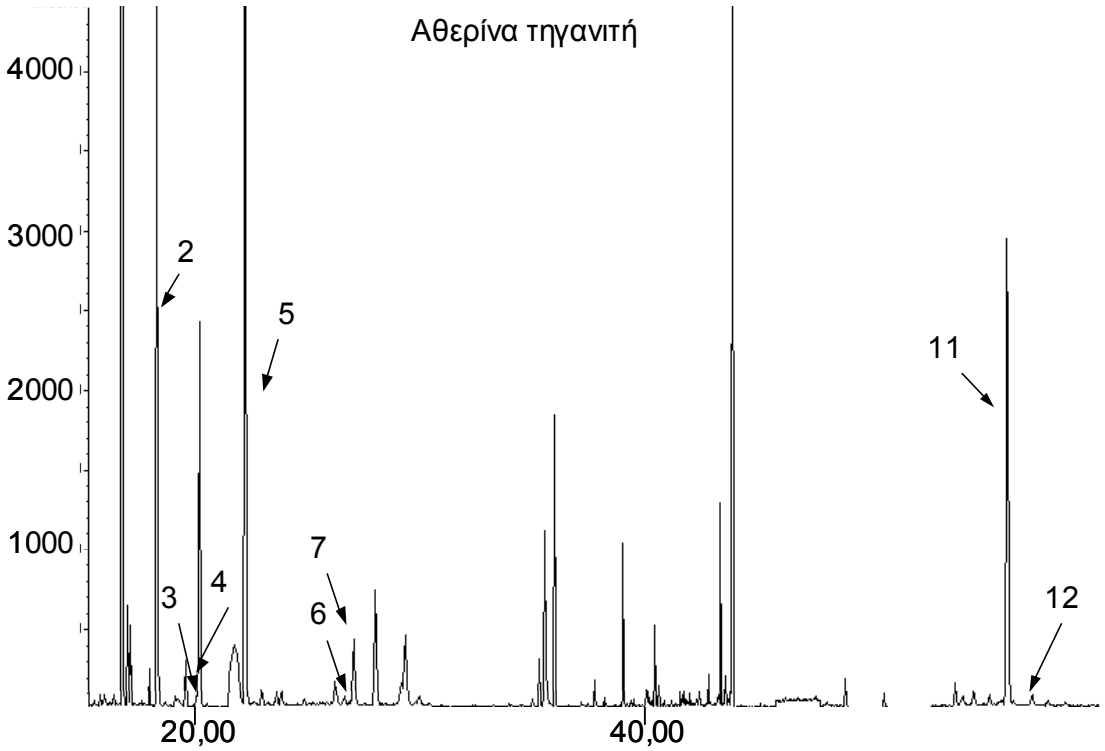
- Βανιλλίνη: $R = 3.31 \cdot 10^{-1} A - 4.46 \cdot 10^{-2}$, $r^2 = 0.992$
- Τυροσόλη: $R = 2.16 A - 2.74 \cdot 10^{-1}$, $r^2 = 0.995$
- *p* - υδροξυ βενζοϊκό οξύ: $R = 8.70 \cdot 10^{-1} A - 5.87 \cdot 10^{-2}$, $r^2 = 0.992$
- *p* – υδροξυ φαινυλοξικό οξύ: $R = 2.25 \cdot 10^{-1} A - 2{,}04 \cdot 10^{-2}$, $r^2 = 0.992$
- Υδροξυ-τυροσόλη: $R = 2.01A - 3.57 \cdot 10^{-1}$, $r^2 = 0.992$
- Βανιλλικό οξύ: $R = 5.19 \cdot 10^{-1} A - 5.48 \cdot 10^{-2}$, $r^2 = 0.995$
- Φερουλικό οξύ: $R = 3.32 \cdot 10^{-1} A - 5.43 \cdot 10^{-2}$, $r^2 = 0.998$
- Χλωρογενικό οξύ: $R = 1.29 \cdot 10^{-1} A - 6.74 \cdot 10^{-2}$, $r^2 = 0.993$
- Ολεανολικό οξύ: $R = 1.87 \cdot 10^{-1} A - 2 \cdot 10^{-2}$, $r^2 = 0.988$
- Μασλινικό οξύ: $R = 1.87 \cdot 10^{-1} A - 2 \cdot 10^{-2}$, $r^2 = 0.988$
- Ουρσολικό οξύ: $R = 1.33 \cdot 10^{-1} – 2.06 \cdot 10^{-2}$, $r^2 = 0.990$

6.3.β. Ποσοτικός προσδιορισμός πολυφαινολών στα τρόφιμα και έλαια τηγανίσματος

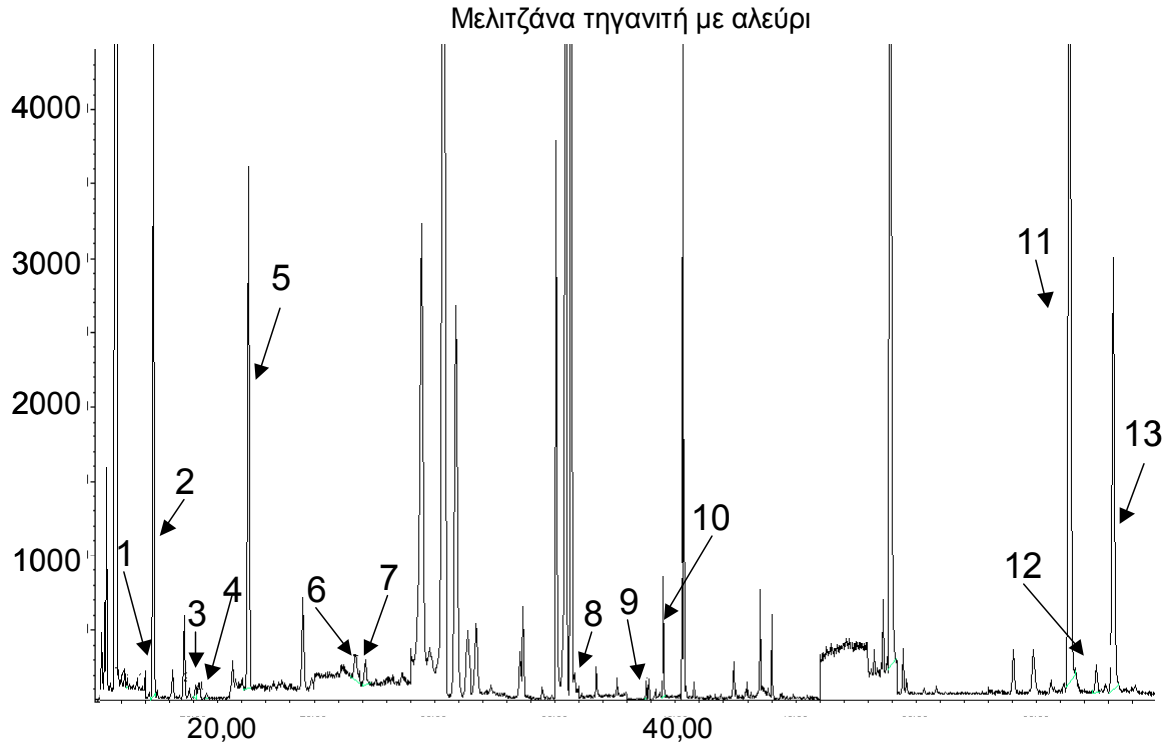
Ο ποσοτικός προσδιορισμός των πολυφαινολών στα τρόφιμα έγινε με GC/MSD μετά από εκχύλισή τους με μεθανόλη, τόσο στα έλαια τηγανίσματος, όσο και στα νωπά και τα τηγανισμένα τρόφιμα. Από τις καμπύλες αναφοράς προσδιορίστηκε η ποσότητα της κάθε πολυφαινόλης στα δείγματα. Στα **σχήματα 6.3.1 – 6.3.3** παρατίθενται ενδεικτικά χρωματογραφήματα παρθένου ελαιολάδου **(σχήμα 6.3.1)**, αθερίνας τηγανιτής **(σχήμα 6.3.2)** και μελιτζάνας τηγανιτής με αλεύρι **(σχήμα 6.3.3)**.



Σχήμα 6.3.1: Χρωματογράφημα εκχυλίσματος παρθένου ελαιολάδου.



Σχήμα 6.3.2: Χρωματογράφημα εκχυλίσματος ξηρού δείγματος αθερίνας τηγανιτής.



Σχήμα 6.3.3: Χρωματογράφημα εκχυλίσματος ξηρού δείγματος μελιτζάνας τηγανιτής με αλεύρι.

Οι αριθμοί που σημειώνονται στα χρωματογραφήματα αντιπροσωπεύουν τις πολυφαινόλες που προσδιορίστηκαν με αέρια χρωματογραφία. Συγκεκριμένα :

1. βανιλλίνη
2. τυροσόλη
3. *p*-υδροξυβενζοϊκό οξύ
4. *p*-υδροξυφαινυλοξικό οξύ
5. εσωτερικό πρότυπο (Internal standard, IS)
6. βανιλλικό οξύ
7. υδροξυτυροσόλη
8. *p*-κουμαρικό οξύ
9. φερουλικό οξύ
10. χλωρογενικό οξύ (στο σχήμα 6.3.3)
11. ολεανολικό οξύ
12. ουρσολικό οξύ
13. μασλινικό οξύ

Το ολεανολικό, το ουρσολικό και το μασλινικό οξύ ανήκουν στην ομάδα των υδροξυπεντακυκλοτερπενικών οξέων, ενώ τα υπόλοιπα είναι πολυφαινολικές ενώσεις. Όπως φαίνεται από τον **πίνακα 6.3.1**, το παρθένο ελαιόλαδο που χρησιμοποιήθηκε για τα τηγανίσματα των φυτικών τροφίμων περιείχε κατά σειρά μειούμενων συγκεντρώσεων τις εξής πολυφαινόλες: τυροσόλη, OH-τυροσόλη, βανιλλίνη, βανιλλικό οξύ, φερουλικό οξύ, χλωρογενικό οξύ, p-κουμαρικό οξύ και p-υδροξυ-φαινυλοξικό. Οι ολικές πολυφαινόλες του παρθένου ελαιολάδου βρέθηκαν 2.18 mg/100 g, με την τυροσόλη και την υδροξυτυροσόλη να βρίσκονται στη μεγαλύτερη αναλογία. Στα έλαια τηγανίσματος υπάρχουν πολυφαινόλες, κυρίως τυροσόλη, όμως σε μικρότερη συγκέντρωση από το φρέσκο ελαιόλαδο. Οι συνολικές πολυφαινόλες βρέθηκε ότι διατηρούνται σε ποσοστό 16.5-46.8% σε σύγκριση με τις τιμές του αθέρμαστου ελαιολάδου.

Τα νωπά φυτικά τρόφιμα περιείχαν ίχνη των πολυφαινολών, με εξαίρεση το χλωρογενικό οξύ στη νωπή πατάτα (0.151 mg/100 g fw), τη νωπή πιπεριά (0.104 mg/100 g fw) και τη νωπή μελιτζάνα (36.881 mg/100 g fw). Στα τηγανισμένα φυτικά τρόφιμα οι ολικές πολυφαινόλες αυξάνονται μετά το τηγάνισμα. Στην περίπτωση της μελιτζάνας (τηγανιτή, με κουρκούτι και με αλεύρι) φαίνεται ότι το χλωρογενικό οξύ μειώνεται μετά το τηγάνισμα, ενώ κατά το τηγάνισμα της πατάτας και της πιπεριάς το χλωρογενικό οξύ αυξάνεται στο τηγανισμένο τρόφιμο. Στην περίπτωση του κολοκιθιού, το χλωρογενικό οξύ αυξάνεται μόνο μετά το τηγάνισμα αυτού με αλεύρι και στην περίπτωση της μελιτζάνας το χλωρογενικό μειώνεται λιγότερο μετά το τηγάνισμα αυτής χωρίς αλεύρι ή κουρκούτι, ενώ η μελιτζάνα με αλεύρι έχει περισσότερο χλωρογενικό από τη μελιτζάνα με κουρκούτι. Με εξαίρεση τα δείγματα κολοκυθιού, το χλωρογενικό βρέθηκε ότι αποτελεί το 75-99% των

Πίνακας 6.3.1: Περιεκτικότητα των φυτικών τροφίμων και των ελαίων τηγανίσματος αυτών σε πολυφαινόλες. (mg/100g fw)

	Τυροσόλη	OH-τυροσόλη	p-OH βενζοϊκό οξύ	p-OH φαινυλοξικό οξύ	Βανιλίνη	Βανιλικό οξύ	Φερουλικό οξύ	Χλωρογενικό οξύ	p-κουμαρικό οξύ	Ολικές PP
λαιο										
Φρέσκο ελαιόλαδο	1.90	0.47	0.020	0.016	0.042	0.029	0.026	0.022	0.022	2.18
Πατάτα	0.72	0.29	0.002	0.004	0.012	0.020	0.004	nd	0.008	0.77
Πιπεριά	0.38	0.21	0.009	0.007	0.018	0.039	0.014	0.016	0.019	0.50
Κολοκύθι	0.38	0.23	0.008	0.012	0.022	0.050	0.011	nd	0.017	0.50
Κολοκύθι αλευρωμένο	0.32	0.13	0.004	0.005	0.018	0.031	0.008	nd	0.011	0.40
Κολοκύθι με κουρκούτι	0.28	0.14	0.004	0.005	0.014	0.035	0.007	0.003	0.017	0.36
Μελιτζάνα	0.98	0.07	0.003	0.003	0.013	0.015	0.003	nd	0.010	1.02
Μελιτζάνα αλευρωμένη	0.35	0.07	0.005	0.006	0.012	0.027	0.004	nd	0.008	0.42
Μελιτζάνα με κουρκούτι	0.33	0.06	0.005	0.005	0.015	0.029	0.008	0.007	0.015	0.41
ρόφιμο										
Πατάτα νωπή	nd	0.00	nd	nd	nd	nd	0.012	0.151	nd	0.16
Πατάτα τηγανητή	0.08	0.10	0.004	nd	0.002	nd	0.002	0.312	nd	0.41
Πιπεριά νωπή	0.01	0.00	0.002	nd	nd	nd	0.022	0.104	nd	0.14
Πιπεριά τηγανητή	0.15	0.01	0.005	0.003	0.004	0.013	0.008	0.599	nd	0.77
Κολοκύθι νωπό	0.01	0.00	0.007	nd	nd	0.043	0.014	0.010	0.008	0.09
Κολοκύθι τηγανητό	0.46	0.05	0.009	0.007	0.002	0.072	0.030	0.008	nd	0.59
Κολοκύθι αλευρωμένο	0.57	0.03	0.010	0.007	0.003	0.047	0.025	0.016	nd	0.67
Κολοκύθι με κουρκούτι	0.57	0.03	0.006	0.006	0.005	0.024	nd	0.010	nd	0.62
Μελιτζάνα νωπή	Nd	nd	nd	0.002	0.002	nd	0.004	36.881	nd	36.89
Μελιτζάνα τηγανητή	0.20	0.03	0.002	0.003	nd	0.087	0.004	33.142	nd	33.44
Μελιτζάνα αλευρωμένη	0.30	0.09	0.009	0.021	0.014	0.023	0.005	27.299	nd	27.67
Μελιτζάνα με κουρκούτι	0.23	0.02	0.006	0.009	0.006	0.006	0.007	20.239	nd	20.50

nd: δεν ανιχνεύθηκε

Πίνακας 6.3.2: Περιεκτικότητα των ζωικών τροφίμων και των ελαίων τηγανίσματος αυτών σε πολυφαινόλες.(mg/100g fw)

		Τυροσόλη	OH-τυροσόλη	p-OH βενζοϊκό οξύ	p-OH φαινυλοξικό οξύ	Βανιλίνη	Βανιλικό οξύ	Φερουλικό οξύ	Φλωρετικό οξύ	p-κουμαρικό οξύ	Ολικές PP
λαιο											
φρέσκο ελαιόλαδο		1.900	0.470	0.020	0.016	0.040	0.029	0.026	0.022	0.022	2.657
αθερίνα		1.021	0.197	0.010	0.007	0.029	0.018	0.006	0.014	0.007	1.378
γαύρος		1.055	0.104	0.017	0.005	0.010	0.020	0.002	0.013	0.004	1.315
μαρίδα		0.771	0.200	0.004	0.004	0.011	0.009	0.002	0.013	0.003	1.100
κουτσομούρα		0.835	0.235	0.005	0.006	0.023	0.008	0.002	0.011	0.006	1.214
γόπα		0.939	0.067	0.006	0.004	0.022	0.009	0.003	0.007	0.004	1.145
σαφρίδι		0.975	0.193	0.003	0.004	0.017	0.011	0.002	0.001	0.007	1.302
μπακαλιαράκι		0.743	0.090	0.009	0.004	0.022	0.008	0.005	0.005	0.006	0.971
σαρδέλα		0.851	0.290	0.004	0.008	0.019	0.011	0.004	0.007	0.008	1.278
Τρόφιμο											
αθερίνα	ωμή	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	τηγανητή	1.920	0.103	0.013	0.009	nd	0.016	nd	nd	nd	2.138
γαύρος	ωμός	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	τηγανητός	0.897	0.029	0.009	0.007	nd	0.008	nd	nd	nd	1.001
μαρίδα	ωμή	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	τηγανητή	1.830	0.127	0.008	0.008	nd	0.009	nd	nd	nd	2.062
κουτσομούρα	ωμή	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	τηγανητή	1.678	0.135	0.006	0.007	nd	0.010	nd	nd	nd	1.906
γόπα	ωμή	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	τηγανητή	1.626	0.152	0.007	0.007	nd	0.011	0.005	nd	nd	1.874
σαφρίδι	ωμό	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	τηγανητό	1.570	0.078	0.009	0.006	nd	0.014	nd	nd	nd	1.743
μπακαλιαράκι	ωμό	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	τηγανητό	0.629	0.034	0.005	0.005	nd	0.008	nd	nd	nd	0.717
σαρδέλα	ωμή	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	τηγανητή	1.055	0.069	0.014	0.006	nd	0.011	nd	nd	nd	1.223

nd: δεν ανιχνεύθηκε

ολικών πολυφαινολών των υπόλοιπων νωπών και τηγανισμένων φυτικών τροφίμων.

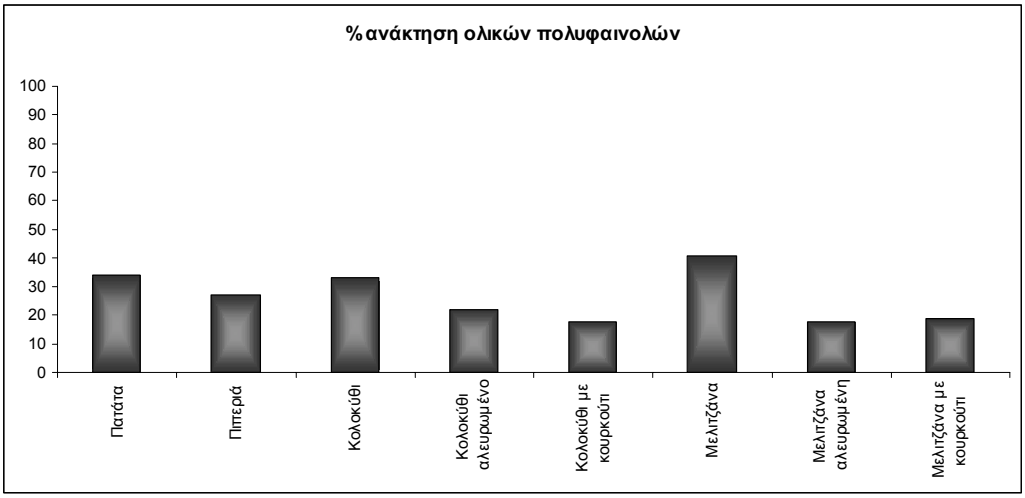
Το παρθένο ελαιόλαδο που χρησιμοποιήθηκε για το τηγάνισμα των ψαριών περιείχε κατά σειρά μειούμενων συγκεντρώσεων τις εξής πολυφαινόλες: τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη, p-υδρόξυβενζοϊκό οξύ, p-υδροξυφαινυλοξικό οξύ, βανιλλίνη, βανιλλικό οξύ, φερουλικό οξύ, φλωρετικό οξύ και p-κουμαρικό οξύ. Οι ολικές πολυφαινόλες του φρέσκου ελαιολάδου ήταν 2.53 mg/100 g, με την τυροσόλη και την υδροξυτυροσόλη να είναι σε μεγαλύτερη αναλογία. Στα έλαια τηγανίσματος των ψαριών βρέθηκαν όλες οι προαναφερθείσες πολυφαινόλες, σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τις πολυφαινόλες του αθέρμαστου ελαιολάδου, κάτι που μπορεί να αποδοθεί στις οξειδωτικές δράσεις και την υψηλή θερμοκρασία που επικρατεί κατά το τηγάνισμα. Σε όλα τα νωπά ψάρια δεν βρέθηκαν ανιχνεύσιμες ποσότητες πολυφαινολών (**πίνακας 6.3.2**). Μετά το τηγάνισμα η περιεκτικότητά των ψαριών σε πολυφαινόλες αυξάνεται. Αυτό σημαίνει ότι εμπλουτίζονται από το ελαιόλαδο τηγανίσματος οι οποίες έτσι γίνονται μέρος της διατροφής μας. Η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ολικές πολυφαινόλες βρέθηκε στην τηγανιτή αθερίνα(2,27 mg/100 g fw) που είχε απορροφήσει τη μεγαλύτερη ποσότητα ελαίου (43.6%) ενώ η μικρότερη στην τηγανιτή μαρίδα (1.06 mg/100g fw) και την τηγανιτή σαρδέλα (1.29 mg/100 g fw) που είχαν απορροφήσει τα χαμηλότερα ποσά ελαίου, 13.5% και 17.5% αντίστοιχα. Τα υπόλοιπα τηγανιτά ψάρια έχουν ενδιάμεσες τιμές ολικών πολυφαινολών. Γενικά παρατηρείται μια σχετικά καλή γραμμική σχέση ανάμεσα στις ολικές πολυφαινόλες των ψαριών και το ποσοστό του ελαίου που απορρόφησαν κατά το τηγάνισμα. Και στα τηγανισμένα ψάρια σε μεγαλύτερη αναλογία βρίσκεται η τυροσόλη και λιγότερο η υδροξυτυροσόλη. Κάποιες πολυφαινόλες, όπως η βανιλλίνη, το φερουλικό οξύ, το φλωρετικό και το p-κουμαρικό οξύ, ενώ υπάρχουν στο αθέρμαστο έλαιο και στα έλαια τηγανίσματος των ψαριών, εντούτοις δεν ανιχνεύονται στα τηγανισμένα ψαριά, πιθανώς γιατί δεν προσροφώνται στο τρόφιμο ή προσροφώνται σε μη ανιχνεύσιμες ποσότητες.

6.3.γ. Ανάκτηση των πολυφαινολών κατά τη διαδικασία του τηγανίσματος

Η ανάκτηση των πολυφαινολών υπολογίστηκε ως το πηλίκο της παραμένουσας πολυφαινόλης στο σύνολο του ελαίου τηγανίσματος και του τηγανισμένου τροφίμου προς την πολυφαινόλη που υπήρχε στο σύνολο του φρέσκου ελαιολάδου και του νωπού τροφίμου πριν τη διαδικασία τηγανίσματος. Η σύγκριση της περιεκτικότητας των τηγανισμένων ελαίων (τηγανισμένων και απορροφημένων) σε πολυφαινόλες με την αντίστοιχη του αθέρμαστου παρθένου ελαιολάδου μας επιτρέπει να εκτιμήσουμε τα ποσοστά ανάκτησης αυτών των πολυφαινολών στα απορροφημένα και τα τηγανισμένα λάδια, αλλά και την έκταση της καταστροφής τους κατά το τηγάνισμα.

(Α) Φυτικά τρόφιμα

Η % ανάκτηση των ολικών πολυφαινολών φαίνεται στο σχήμα **6.3.4**.



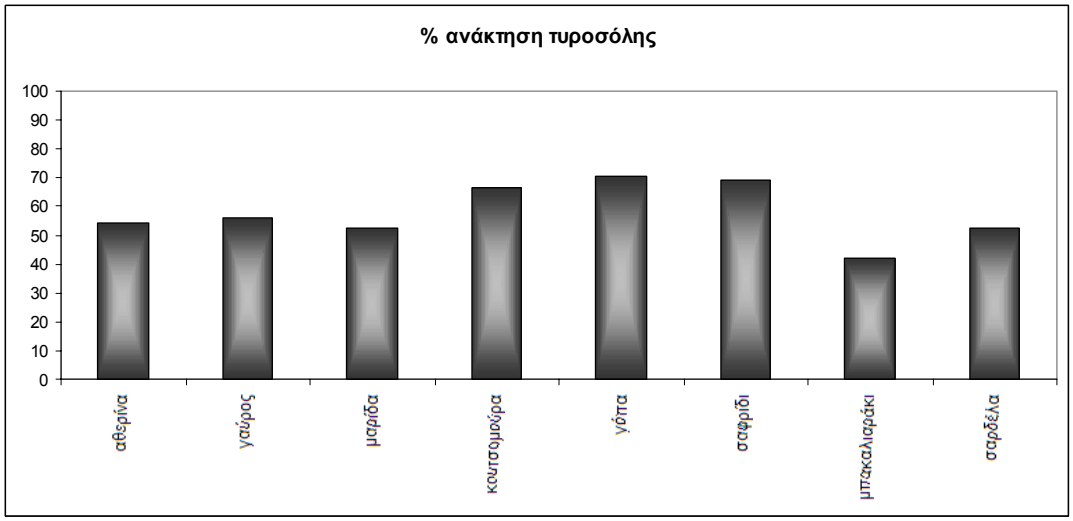
Σχήμα 6.3.4:. % Ανάκτηση ολικών πολυφαινολών κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των φυτικών τροφίμων.

Στο σχήμα **6.3.4** φαίνεται το ποσοστό ανάκτησης των ολικών πολυφαινολών, δηλαδή το ποσοστό ολικών πολυφαινολών που επιβίωσαν κατά το τηγάνισμα στο σύνολο του τηγανισμένου τροφίμου και στο έλαιο τηγανίσματος.

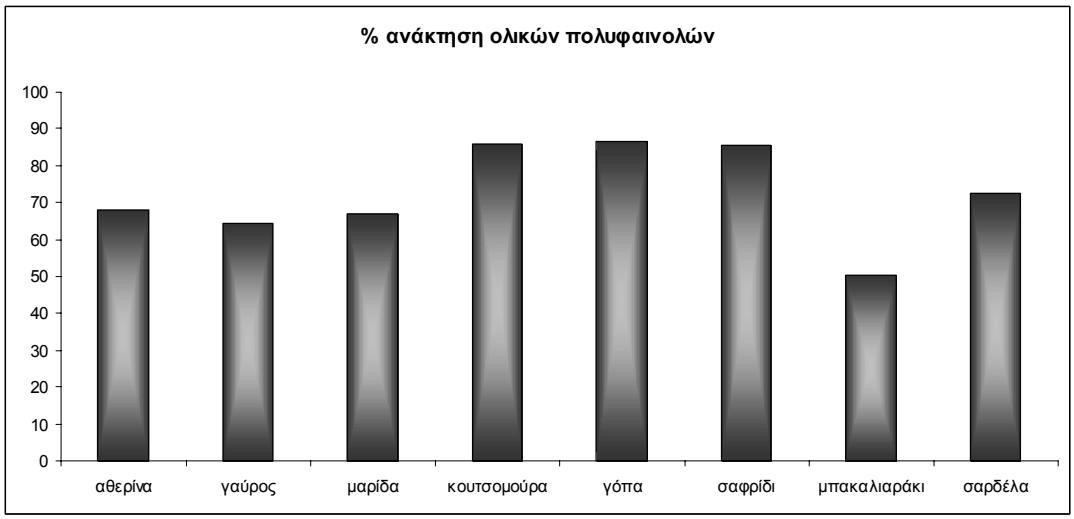
Το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης ολικών πολυφαινολών παρατηρείται στην τηγανιτή μελιτζάνα (40.6%) και το μικρότερο στο τηγανιτό κολοκύθι με κουρκούτι (17.4%). Συνεπώς, συνολικά περισσότερο από το 50% των πολυφαινολών χάνεται κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των φυτικών τροφίμων.

(Β) Ζωικά τρόφιμα

Η % ανάκτηση της τυροσόλης και των ολικών πολυφαινολών φαίνεται στα σχήματα **6.3.5, 6.3.6** αντίστοιχα.



Σχήμα 6.3.5:. % Ανάκτηση τυροσόλης κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των ζωικών τροφίμων.



Σχήμα 6.3.6: % Ανάκτηση ολικών πολυφαινολών κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των ψαριών

Όσον αφορά τα ζωικά τρόφιμα παρατηρούνται γενικά υψηλά ποσοστά ανάκτησης ολικών πολυφαινολών και τυροσόλης. Αυτό σημαίνει ότι κατά το τηγάνισμα των ψαριών επιβιώνει ένα μεγάλο ποσοστό πολυφαινολών στο τηγανισμένο τρόφιμο και στο έλαιο τηγανίσματος. Πιο συγκεκριμένα, το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης τυροσόλης παρουσιάζεται στην τηγανιτή γόπα (70.7%) και το μικρότερο στο τηγανιτό μπακαλιαράκι (42%). Γενικά τα ποσοστά ανάκτησης της τυροσόλης είναι αυξημένα. Η μεγαλύτερη επιβίωση ολικών πολυφαινολών παρατηρήθηκε κατά το τηγάνισμα της γόπας (86.6 % ανάκτηση) και της κουτσομούρας (86 % ανάκτηση) ενώ η χαμηλότερη ανάκτηση ολικών πολυφαινολών παρουσιάσθηκε στο τηγανιτό μπακαλιαράκι (50.4% ανάκτηση). Τα ποσοστά ανάκτησης των ολικών πολυφαινολών έχουν ως εξής: αθερίνα 67.8 %, γαύρος 64.6 %, μαρίδα 66.8 %, κουτσομούρα 86 %, γόπα 86.6 %, σαφρίδι 85.5 %, μπακαλιαράκι 50.4% και σαρδέλα 72.5%.

Από τη σύγκριση του ποσοστού ανάκτησης ολικών πολυφαινολών κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των φυτικών τροφίμων και των ψαριών, είναι φανερό ότι τα ποσοστά αυτά είναι μεγαλύτερα στην περίπτωση των ψαριών. Στην κατηγορία των φυτικών τροφίμων το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης ολικών πολυφαινολών παρατηρείται στην τηγανιτή μελιτζάνα (40.6%) και το μικρότερο στο τηγανιτό κολοκύθι με κουρκούτι (17.4%). Είναι προφανές ότι και το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης πολυφαινολών στα φυτικά τρόφιμα δεν πλησιάζει καν το χαμηλότερο ποσοστό ανάκτησης πολυφαινολών στα ψάρια. Αυτό σημαίνει ότι κατά το τηγάνισμα των ψαριών επιβιώνουν καλύτερα οι ολικές πολυφαινόλες σε σχέση με το τηγάνισμα των φυτικών τροφίμων. Οι πιθανές αιτίες όπως έχουν ήδη αναφερθεί και στην περίπτωση των τοκοφερολών θα μοπορούσαν να είναι α) η μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής ελαίου-τροφίμου-αέρα στα σπογγώδους υφής φυτικά τρόφιμα όπως η μελιτζάνα το κολοκύθι και -σε μικρότερο βαθμό- η πατάτα που ευνοεί μεγαλύτερης έκτασης οξειδωτικές δράσεις στην περίπτωση τηγανίσματος φυτικών τροφίμων και 2) η μεγαλύτερη

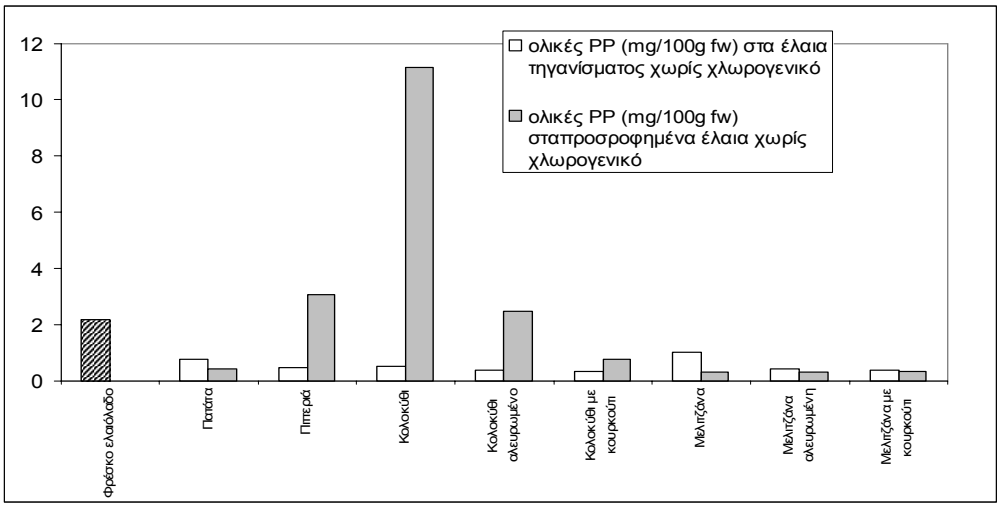
περιεκτικότητα σε υγρασία των φυτικών τροφίμων (84-96%) έναντι των ψαριών (73-84%) αφού είναι γνωστό ότι η εξάτμιση του νερού του τροφίμου κατά το τηγάνισμα συμβάλλει στην απομάκρυνση μέρους της τοκοφερόλης και των πολυφαινολών του ελαίου μέσω απόσταξης υδρατμούς (Fritch 1981).

6.3.δ. Κατανομή των πολυφαινολών μεταξύ του ελαίου τηγανίσματος και του προσροφημένου από το τρόφιμο ελαίου

(Α) Φυτικά τρόφιμα

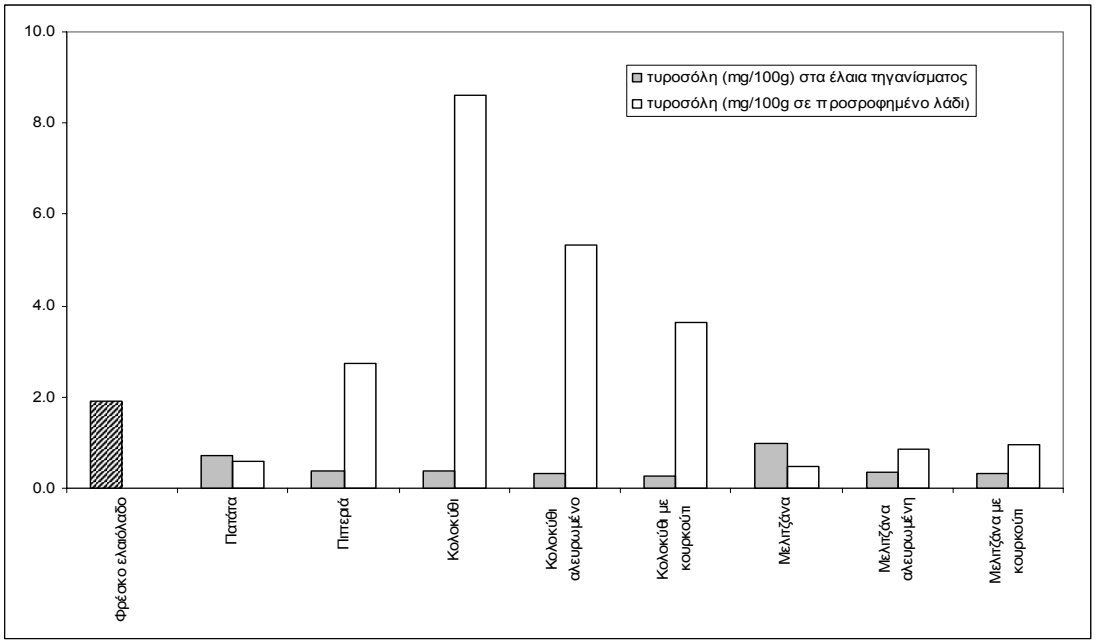
Στο σχήμα **6.3.7**. φαίνεται συγκέντρωση των ολικών πολυφαινολών (mg/100 g fw) στα έλαια τηγανίσματος και στα προσροφημένα έλαια, χωρίς το χλωρογενικό. Τα έλαια τηγανίσματος της πατάτας, της μελιτζάνας με αλεύρι και με κουρκούτι έχουν μεγαλύτερη ποσότητα πολυφαινολών, σε σχέση με τα προσροφημένα στα τρόφιμα αυτά έλαια.

Το αντίστροφο ισχύει για τα προσροφημένα έλαια στην πιπεριά, το κολοκύθι με αλεύρι και με κουρκούτι και ειδικά στο τηγανισμένο κολοκύθι, τα οποία έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση ολικών πολυφαινολών από τα τηγανισμένα έλαια, και τα οποία τελικά γίνονται μέρος της τροφής μας.



Σχήμα 6.3.7: Συγκέντρωση ολικών πολυφαινολών στο έλαιο τηγανίσματος και στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο.

Όπως φαίνεται από το σχήμα **6.3.4** , το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης ολικών πολυφαινολών παρατηρείται στην τηγανιτή μελιτζάνα (40.6%). Από το σχήμα **6.3.7** φαίνεται ότι η περιεκτικότητα του ελαίου τηγανίσματος της μελιτζάνας είναι μεγαλύτερη από αυτήν του προσροφημένου από το τρόφιμο ελαίου. Αν και υπάρχει μεγάλο ποσοστό επιβίωσης πολυφαινολών κατά το τηγάνισμα της μελιτζάνας, εντούτοις μεγάλο ποσοστό των πολυφαινολών που επιβιώνει βρίσκεται στο έλαιο τηγανίσματος και όχι στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο που τελικά καταναλώνεται.

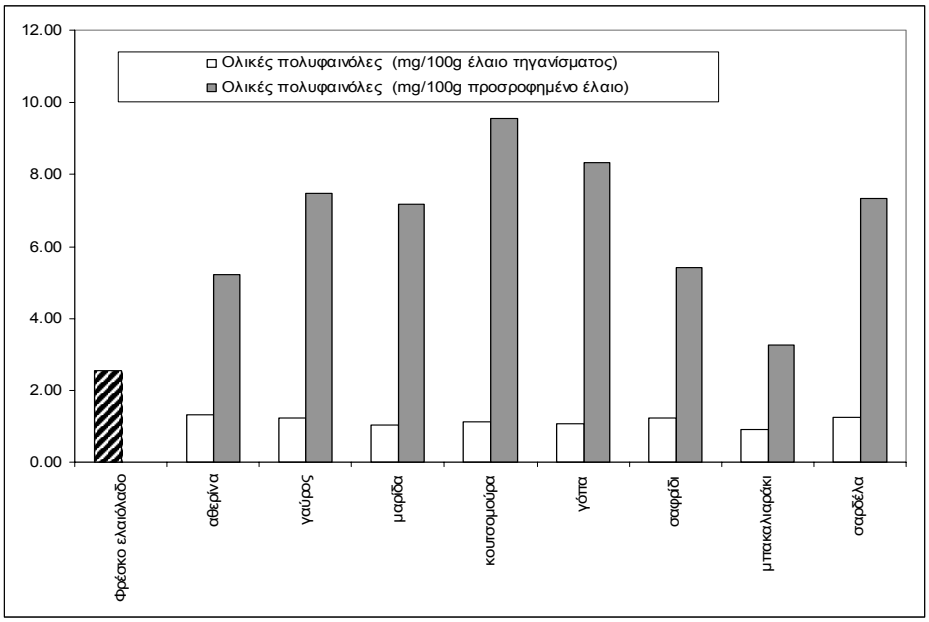


Σχήμα 6.3.8: Συγκέντρωση τυροσόλης στο έλαιο τηγανίσματος και στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο.

Η τυροσόλη φαίνεται να βρίσκεται σε ψηλές συγκεντρώσεις κυρίως στα προσροφημένα από τα τρόφιμα έλαια. Τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε τυροσόλη παρουσιάζει το προσροφημένο στο τηγανιτό κολοκύθι έλαιο (8.59 mg/100 g),ενώ αρκετά υψηλή συγκέντρωση σε τυροσόλη έχουν και τα προσροφημένα στα εξής τρόφιμα έλαια: πιπεριά (2.57 mg/100 g), κολοκύθι με κουρκούτι (3.64 mg/100 g)και κολοκύθι με αλεύρι (5.33 mg/100 g).

Κατά το τηγάνισμα των φυτικών τροφίμων παρατηρείται γενικά μεγαλύτερη περιεκτικότητα των προσροφημένων από τα τρόφιμα ελαίων σε πολυφαινόλες σε σχέση με τα έλαια τηγανίσματος των τροφίμων αυτών. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι το περιεχόμενο του τροφίμου σε πολυφαινόλες προστατεύεται κατά τη διαδικασία του τηγανίσματος, αφού λόγω της περιεχόμενης υγρασίας στο τρόφιμο, η θερμοκρασία μέσα σ'αυτό δεν αυξάνεται όσο στο έλαιο τηγανίσματος, ή και σε μια προτίμηση των πιο πολικών άρα και πιο υδρόφιλων πολυφαινολών προς ενσωμάτωση στα πλούσια σε υγρασία φυτικά τρόφιμα. Τέτοιες κατανομές πολυφαινολικών ενώσεων που εμπλουτίζουντ την υδατική φάση, έχουν παρατηρηθεί κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας μιγμάτων ελαιολάδου-νερού (Sacchi et al 2002).

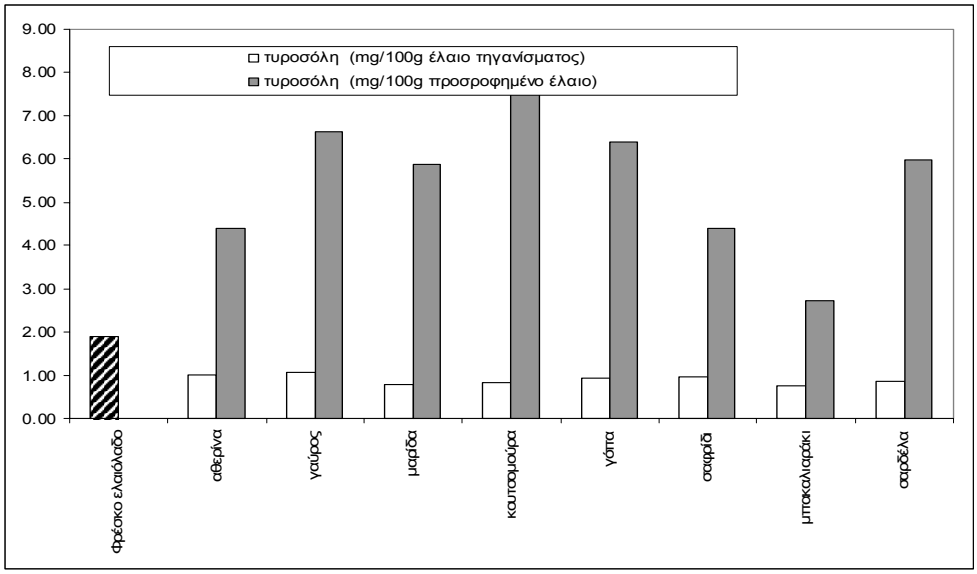
(Β) Ζωικά τρόφιμα



Σχήμα 6.3.9: Συγκέντρωση ολικών πολυφαινολών στο έλαιο τηγανίσματος και στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο.

Στο σχήμα **6.3.9** παρουσιάζεται η συγκέντρωση των ολικών πολυφαινολών στα έλαια τηγανίσματος και στα προσροφημένα από τα ψάρια έλαια. Φαίνεται ότι το παρθένο ελαιόλαδο που απορροφάται κατά το τηγάνισμα από τα ψάρια, περιέχει σημαντική ποσότητα των αρχικών πολυφαινολών του, οι οποίες γίνονται έτσι μέρος της τροφής μας. Υψηλή περιεκτικότητα σε ολικές πολυφαινόλες παρουσιάζουν όλα τα προσροφημένα από τα ψάρια έλαια: αθερίνα 5.20 mg/100 g, γαύρος 7.48 mg/100 g, μαρίδα 7.19 mg/100 g, κουτσομούρα 9.56 mg/100g, γόπα 8.32 mg/100 g, σαφρίδι 5.41 mg/100 g, μπακαλιαράκι 3.24 mg/100 g και σαρδέλα 7.34mg/100 g. Τα έλαια τηγανίσματος έχουν πολύ μικρή συγκέντρωση σε ολικές πολυφαινόλες σε σχέση με τα προσροφημένα από τα ψάρια τρόφιμα.

Η τυροσόλη είναι το κυριότερο πολυφαινολικό συστατικό που προσδιορίζεται στα δείγματα αυτής της πειραματικής εργασίας.



Σχήμα 6.3.10: Συγκέντρωση τυροσόλης στο έλαιο τηγανίσματος και στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο.

Η περιεκτικότητα των προσροφημένων από τα ψάρια ελαίων σε τυροσόλη είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την περιεκτικότητα σε τυροσόλη των τηγανισμένων

ελαίων. Τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε τυροσόλη παρουσιάζει το προσροφημένο από την τηγανιτή κουτσομούρα έλαιο (7.63 mg/100 g), ενώ τη μικρότερη το έλαιο τηγανίσματος του μπακαλιάρου (0.74 mg/100 g).

Όπως φαίνεται από τη σύγκριση των συγκεντρώσεων που υπολογίστηκαν επί συνόλου για το προσροφημένο έλαιο σε τηγανισμένα ψάρια και λαχανικά, γενικά στα προσροφημένα από τα ψάρια έλαια η συγκέντρωση πολυφαινολών είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση πολυφαινολών στα προσροφημένα από τα φυτικά τρόφιμα.

6.4. Υδροξυπεντακυκλοτερπενικά οξέα (HPTA)

Την ομάδα των υδροξυπεντακυκλοτερπενικών οξέων αποτελούν το ολεανολικό, το μασλινικό και το ουρσολικό οξύ.

6.4.α. Καμπύλες αναφοράς υδροξυπεντακυκλοτερπενικά οξέα

Η εξίσωση από την οποία προσδιορίζεται η συγκέντρωση του κάθε υδροξυπεντακυκλοτερπενικού οξέος είναι του τύπου:

$$R = \alpha * A \pm \beta$$

Όπου:

R=[ένταση ιόντος πολυφαινόλης (T) / ένταση ιόντος εσωτερικού προτύπου (206)]

και

A=(ng πολυφαινόλης/250μL BSTFA) / (ng εσωτερικού προτύπου/250μL BSTFA)

Έτσι για την κάθε υδροξυπεντακυκλοτερπενικό οξύ ξεχωριστά προέκυψαν οι παρακάτω εξισώσεις από τις αντίστοιχες καμπύλες αναφοράς:

- Ολεανολικό οξύ: $R = 1{,}87*10^{-1}A-2*10^{-2}$, $r^2 = 0{,}988$

- Μασλινικό οξύ: $R = 1,87*10^{-1}A-2*10^{-2}$, $r^2 = 0,988$
- Ουρσολικό οξύ: $R = 1,33 *10^{-1} – 2,06*10^{-2}$, $r^2 = 0,990$

6.4.β. Ποσοτικός προσδιορισμός υδροξυπεντακυκλοτερπενικών οξέων στα τρόφιμα και έλαια τηγανίσματος

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των υδροξυπεντακυκλοτερπενικών οξέων στα τρόφιμα έγινε με GC/MSD μετά από εκχύλισή τους με μεθανόλη, τόσο στα έλαια τηγανίσματος, όσο και στα νωπά και τα τηγανισμένα τρόφιμα.

Πίνακας 6.4.1: Περιεκτικότητα των φυτικών τροφίμων και των ελαίων τηγανίσματος αυτών σε υδροξυπεντακυκλοτερπενικά οξέα (mg/100g fw)

	Μασλινικό οξύ	Ολεανολικό οξύ	Ουρσολικό οξύ	ολικά HPTA
Έλαιο				
Φρέσκο ελαιόλαδο	27.62	36.80	1.32	65.74
Πατάτα	14.04	12.51	0.45	26.99
Πιπεριά	20.31	22.21	0.63	43.15
Κολοκύθι	18.53	23.39	0.76	42.68
Κολοκύθι αλευρωμένο	16.07	16.96	0.39	33.42
Κολοκύθι με κουρκούτι	18.91	22.38	0.79	42.08
Μελιτζάνα	12.17	12.17	0.19	24.54
Μελιτζάνα αλευρωμένη	16.68	29.36	0.89	46.92
Μελιτζάνα με κουρκούτι	25.74	30.97	0.68	57.38
Τρόφιμο				
Πατάτα νωπή	0.00	0.00	0.00	0.00
Πατάτα τηγανητή	0.32	1.73	0.03	2.09
Πιπεριά νωπή	0.00	0.00	0.00	0.00
Πιπεριά τηγανητή	0.02	3.89	0.04	3.94
Κολοκύθι νωπό	0.00	0.12	0.00	0.12
Κολοκύθι τηγανητό	0.01	4.29	0.02	4.32
Κολοκύθι αλευρωμένο	0.01	5.87	0.04	5.92
Κολοκύθι με κουρκούτι	0.08	6.14	0.06	6.28
Μελιτζάνα νωπή	0.00	0.05	0.00	0.05
Μελιτζάνα τηγανητή	1.23	4.91	0.08	6.22
Μελιτζάνα αλευρωμένη	0.71	4.95	0.21	5.88
Μελιτζάνα με κουρκούτι	0.54	4.77	0.04	5.35

Η συγκέντρωση του φρέσκου ελαιολάδου σε HPTA βρέθηκε 65,7 mg/100 gr fw. Στα έλαια τηγανίσματος των φυτικών τροφίμων τα HPTA βρέθηκαν 26, 9 (πατάτα) – 57, 4 mg/100 gr fw (μελιτζάνα με κουρκούτι). Στα τηγανιτά φυτικά τρόφιμα τρόφιμα τα HPTA βρέθηκαν 2,1 (πατάτα)– 6,3 mg/100 gr fw (κολοκύθι με κουρκούτι).

Πίνακας 6.4.2: Περιεκτικότητα των ζωικών τροφίμων και των ελαίων τηγανίσματος αυτών σε υδροξυπεντακυκλοτερπενικά οξέα (mg/100g fw)

		Μασλινικό οξύ	Ολεανολικό οξύ	Ουρσολικό οξύ	Ολικά HPTA
Έλαιο					
φρέσκο ελαιόλαδο		27.62	36.80	1.32	65.74
αθερίνα		24.17	31.08	0.94	56.19
γαύρος		14.50	15.84	0.39	30.34
μαρίδα		24.03	20.11	0.19	44.34
κουτσομούρα		17.97	33.35	0.91	52.23
γόπα		20.71	32.79	0.84	54.35
σαφρίδι		20.79	24.55	0.78	46.12
μπακαλιαράκι		23.80	31.10	0.57	55.47
σαρδέλα		25.27	33.91	0.75	59.93
Τρόφιμο					
αθερίνα	ωμή	nd	nd	nd	nd
	τηγανητή	0.089	12.32	0.18	12.59
γαύρος	ωμός	nd	nd	nd	nd
	τηγανητός	0.056	3.32	0.06	3.43
μαρίδα	ωμή	nd	nd	nd	nd
	τηγανητή	0.035	4.89	0.06	4.99
κουτσομούρα	ωμή	nd	nd	nd	nd
	τηγανητή	0.041	6.96	0.10	7.10
γόπα	ωμή	nd	nd	nd	nd
	τηγανητή	0.030	6.02	0.06	6.11
σαφρίδι	ωμό	nd	nd	nd	nd
	τηγανητό	0.075	6.38	0.12	6.57
μπακαλιαράκι	ωμό	nd	nd	nd	nd
	τηγανητό	0.078	2.85	0.04	2.96
σαρδέλα	ωμή	nd	nd	nd	nd
	τηγανητή	0.028	6.72	0.07	6.82

nd: δεν ανιχνεύθηκε

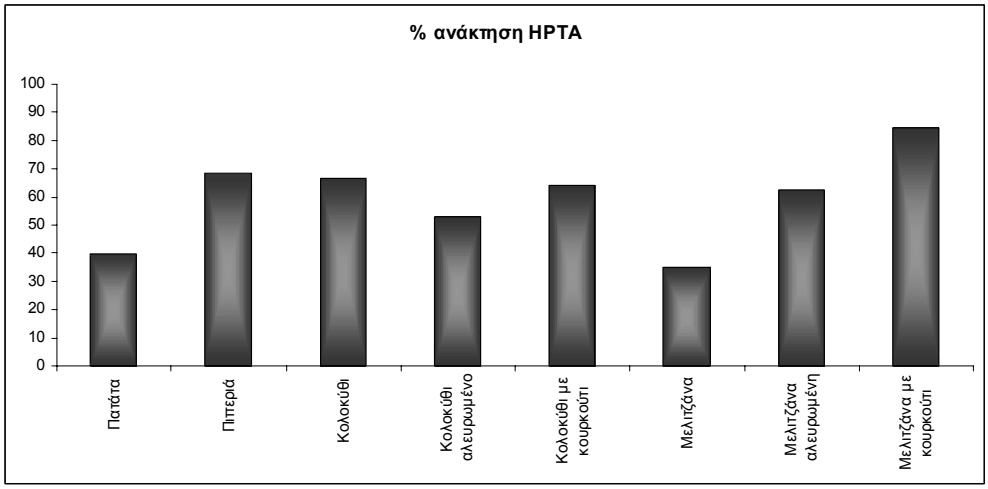
Τα έλαια τηγανίσματος τα HPTA βρέθηκαν 30.3 (γαύρος)– 59.9 mg/100 gr fw (σαρδέλα). Στα τηγανιτά τρόφιμα τα HPTA βρέθηκαν 2,9 (μπακαλιαράκι)– 12.6 mg/100 gr fw (αθερίνα).

6.4.γ. Ανάκτηση των υδροξυπεντακυκλοτερπενικών οξέων κατά τη διαδικασία του τηγανίσματος

Η ανάκτηση υπολογίστηκε ως το πηλίκο των HPTA που παραμένουν στο σύνολο του ελαίου τηγανίσματος και του τηγανισμένου τροφίμου προς τα HPTA που υπήρχαν στο σύνολο του φρέσκου ελαιολάδου και του νωπού τροφίμου πριν τη διαδικασία τηγανίσματος

(Α) Φυτικά τρόφιμα

Η % ανάκτηση των HPTA φαίνεται στο **σχήμα 6.4.1.**

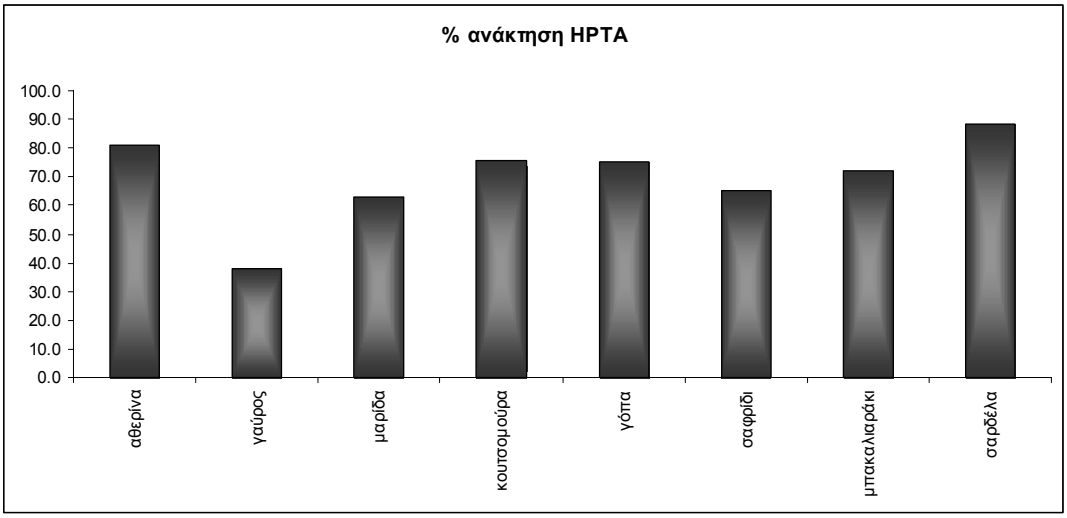


Σχήμα 6.4.1: % Ανάκτηση του συνόλου των HPTA κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των φυτικών τροφίμων

Στο παραπάνω σχήμα φαίνεται το ποσοστό ανάκτησης HPTA κατά το τηγάνισμα των φυτικών τροφίμων. Η καλύτερη επιβίωση HPTA παρουσιάζεται κατά το τηγάνισμα της μελιτζάνας με κουρκούτι (84.7% ανάκτηση), ενώ φαίνεται ότι επιβιώνει σε μικρότερο βαθμό κατά το τηγάνισμα της τηγανιτής μελιτζάνας (35.1 % ανάκτηση). Αυτό σημαίνει ότι στην τηγανιτή μελιτζάνα με κουρκούτι και στο έλαιο τηγανίσματος της συνολικά επιβιώνει μεγαλύτερη ποσότητα HPTA σε σχέση με τα υπόλοιπα τρόφιμα και έλαια τηγανίσματος τους.

(Β) Ζωικά τρόφιμα

Η % ανάκτηση των HPTA φαίνεται στο **σχήμα 6.4.2**.



Σχήμα 6.4.2: % Ανάκτηση του συνόλου των HPTA κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των ζωικών τροφίμων

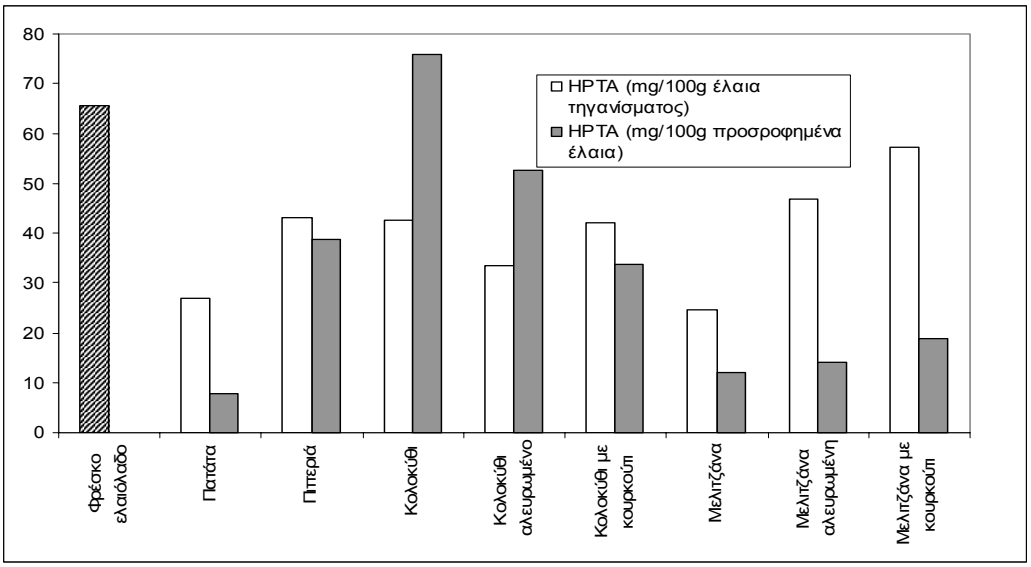
Στο **σχήμα 6.4.2** φαίνεται το ποσοστό ανάκτησης των HPTA κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των ψαριών. Το μεγαλύτερο ποσοστό επιβίωσης των HPTA παρουσιάζεται κατά το τηγάνισμα της σαρδέλας (88.1%), κάτι που σημαίνει ότι το 88.1% των συνολικών HPTA που υπάρχουν στο αθέρμαστο παρθένο ελαιόλαδο και στο νωπό τρόφιμο, υπάρχουν στο τηγανισμένο έλαιο και στην τηγανιτη σαρδέλα μετά το τηγάνισμα. Το μικρότερο ποσοστό ανάκτησης HPTA φαίνεται στην περίπτωση του τηγανίτου του γαύρου (38%).

Με τη σύγκριση των ποσοστών ανάκτησης των HPTA κατά το τηγάνισμα των φυτικών τροφίμων και των ψαριών προκύπτει ότι δεν παρουσιάζεται ιδιαίτερη διαφορά στα ποσοστά ανάκτησης ανάμεσα στα δύο είδη τροφίμων. Το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης στα φυτικά τρόφιμα ήταν 84.7% στην περίπτωση της τηγανιτής μελιτζάνας με κουρκούτι και στα ψάρια ήταν 88.1% στην

περίπτωση της τηγανιτής σαρδέλας. Επίσης, το μικρότερο ποσοστό ανάκτησης HPTA φαίνεται στην περίπτωση της τηγανιτής μελιτζάνας (35.1%) και του τηγανιτού γαύρου (38%). Συμπερασματικά, τα ποσοστά ανάκτησης HPTA είναι παρεμφερή στις δύο κατηγορίες τροφίμων που εξετάστηκαν.

6.4.δ. Κατανομή των υδροξυπεντακυκλοτερπενικών οξέων μεταξύ ελαίου τηγανίσματος και προσροφημένου από το τρόφιμο ελαίου

(Α) Φυτικά τρόφιμα

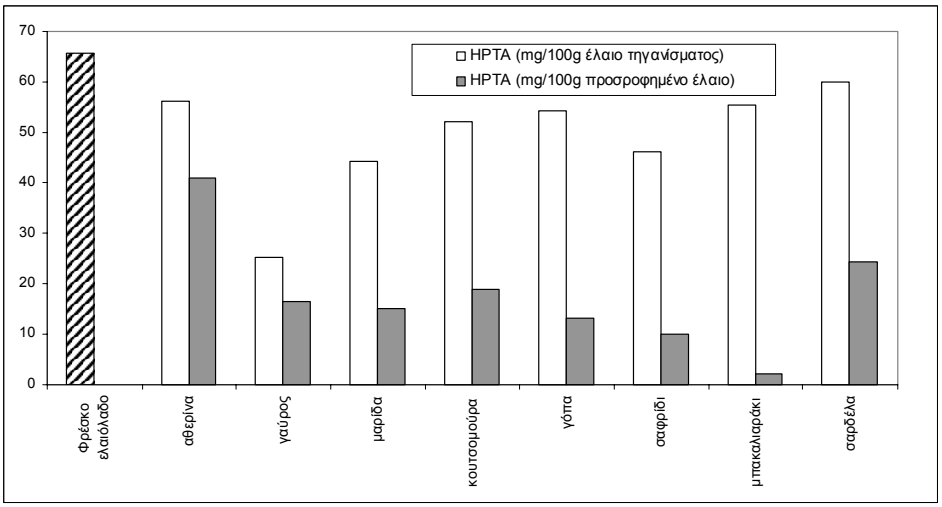


Σχήμα 6.4.1.: Συγκέντρωση του συνόλου HPTA στο έλαιο τηγανίσματος και στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα η περιεκτικότητα των προσροφημένων από το τηγανιτό κολοκύθι και το κολοκύθι με αλεύρι ελαίων σε HPTA είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα έλαια τηγανίσματός τους. Στα υπόλοιπα τρόφιμα αυτό δεν ισχύει, τα έλαια τηγανίσματός τους έχουν ψηλότερες συγκεντρώσεις HPTA σε σχέση με τα προσροφημένα σε αυτά έλαια. Η μεγαλύτερη συγκεντρώση HPTA σε έλαια προσροφημένα στα τηγανιτά τρόφιμα βρέθηκαν στο κολοκύθι και η μικρότερη στην πατάτα.

(Β) Ζωικά τρόφιμα

Η περιεκτικότητα των ελαίων τηγανίσματος των ψαριών σε HPTA ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με τα προσροφημένα στο τρόφιμο έλαια. Τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε HPTA παρουσίασε το έλαιο τηγανίσματος της σαρδέλας, ενώ τη μικρότερη το προσροφημένο στο μπακαλιαράκι έλαιο.



Σχήμα 6.4.2.: Συγκέντρωση του συνόλου HPTA στο έλαιο τηγανίσματος και στο προσροφημένο από το τρόφιμο έλαιο.

Γενικα, τα έλαια τηγανίσματος των φυτικών τροφίμων και των ψαριών περιείχαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις HPTA σε σχέση με τα προσροφημένα στα τρόφιμα έλαια. Μια εξήγηση για αυτή την κατανομή είναι ότι τα τριτερπενοειδή είναι λιγότερο πολικές ενώσεις από τις πολυφαινόλες, επομένως προτιμούν να παραμείνουν στο ελαιόλαδο και όχι να εμπλουτίσουν τα πλούσια σε υγρασία τρόφιμα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση την ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τους προσδιορισμούς των τοκοφερολών και των πολυφαινολών σε τρόφιμα και έλαια, μπορούν να διαπιστωθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

Όσον αφορά στα έλαια τηγανίσματος:

- Στο φρέσκο ελαιόλαδο που χρησιμοποιήθηκε προσδιορίστηκε η συγκέντρωση α-τοκοφερόλης (17,2 mg/100g fw), δ-τοκοφερόλης (2.6 mg/100g fw), ολικών τοκοφερολών (19.8 mg/100 g fw) και 10 PP (τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη, p-υδρόξυβενζοϊκό οξύ, p-υδροξυφαινυλοξικό οξύ, βανιλλίνη, βανιλλικό οξύ, φερουλικό οξύ, φλωρετικό οξύ, χλωρογενικό οξύ και p-κουμαρικό οξύ), εκ των οποίων η κύρια πολυφαινόλη ήταν η τυροσόλη. Επίσης, προσδιορίστηκαν τα HPTA ολεανολικό (36.8 mg/100g fw), μασλινικό (27.623 mg/100g fw) και ουρσολικό οξύ (1.320 mg/100g fw).
- Τα τηγανισμένα έλαια έχουν χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ολικές τοκοφερόλες, πολυφαινόλες και HPTA σε σχέση με το φρέσκο ελαιόλαδο, δηλαδή παρουσιάζεται μερική απώλεια των αντιοξειδωτικών κατά το τηγάνισμα. Βέβαια καθώς ποσότητα του ελαίου προσροφάται από το τρόφιμο κατά τη διαδικασία του τηγανίσματος, το έλαιο μεταφέρει τα περιεχόμενα σε αυτό αντιοξειδωτικά στο τηγανισμένο τρόφιμο.

Όσον αφορά στην ανάκτηση των αντιοξειδωτικών:

- Κατά το τηγάνισμα των φυτικών και ζωικών τροφίμων, γενικά τα ποσοστά ανάκτησης ολικών τοκοφερολών είναι υψηλότερα στην περίπτωση των τηγανιτών ψαριών. Αυτό σημαίνει ότι κατά το τηγάνισμα των ψαριών οι ολικές τοκοφερόλες επιβιώνουν καλύτερα.

- Κατά τη σύγκριση του ποσοστού ανάκτησης ολικών πολυφαινολών κατά τη διαδικασία τηγανίσματος των φυτικών τροφίμων και των ψαριών τα ποσοστά αυτά ήταν μεγαλύτερα στην περίπτωση του τηγανίσματος των ψαριών. Το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης πολυφαινολών στα φυτικά τρόφιμα είναι μικρότερο από ακόμα και από το μικρότερο ποσοστό ανάκτησης πολυφαινολών στα ψάρια. Αυτό σημαίνει ότι κατά το τηγάνισμα των ψαριών επιβιώνουν καλύτερα οι ολικές πολυφαινόλες σε σχέση με το τηγάνισμα των φυτικών τροφίμων.
- Με τη σύγκριση των ποσοστών ανάκτησης των HPTA κατά το τηγάνισμα των φυτικών τροφίμων και των ψαριών προκύπτει ότι δεν παρουσιάζεται ιδιαίτερη διαφορά στα ποσοστά ανάκτησης ανάμεσα στα δύο είδη τροφίμων και κυμαίνονται σε ποσοστό 35%-88%.

Κατανομή αντιοξειδωτικών μεταξύ ελαίου τηγανίσματος και προσροφημένου από το τρόφιμο έλαιου.

- *Κατά το τηγάνισμα των φυτικών τροφίμων παρατηρείται γενικά μεγαλύτερη περιεκτικότητα των προσροφημένων από τα τρόφιμα ελαίων σε τοκοφερόλες σε σχέση με τα έλαια τηγανίσματος των τροφίμων αυτών. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι το* αντιοξειδωτικό περιεχόμενο του τροφίμου προστατεύεται κατά τη διαδικασία του τηγανίσματος, αφού λόγω της περιεχόμενης υγρασίας στο τρόφιμο, η θερμοκρασία μέσα σ'αυτό δεν αυξάνεται όσο στο έλαιο τηγανίσματος. Στην περίπτωση των ψαριών, τα έλαια τηγανίσματος τους έχουν γενικά μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε τοκοφερόλες.
- Κατά το τηγάνισμα των φυτικών τροφίμων παρατηρείται γενικά μεγαλύτερη περιεκτικότητα των προσροφημένων από τα τρόφιμα ελαίων σε πολυφαινόλες σε σχέση με τα έλαια τηγανίσματος των

τροφίμων αυτών. Επίσης, τα έλαια τηγανίσματος των ψαριών είχαν πολύ μικρή συγκέντρωση σε ολικές πολυφαινόλες σε σχέση με τα προσροφημένα από τα ψάρια τρόφιμα.

- Γενικά, στα προσροφημένα από τα ψάρια έλαια η συγκέντρωση πολυφαινολών είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση πολυφαινολών στα προσροφημένα από τα φυτικά τρόφιμα έλαια.

- Γενικα, τα έλαια τηγανίσματος των φυτικών τροφίμων και ψαριών παρουσιάζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση σε HPTA σε σχέση με τα προσροφημένα στα τρόφιμα έλαια, η οποία κυμαίνεται από 24.54 mg/100g fw (μελιτζάνα)-57,38 mg/100g fw (μελιτζάνα με κουρκούτι) στα έλαια τηγανίσματος φυτικών τροφίμων και από 25.305 mg/100g fw (γαύρος)-56.190 mg/100g fw (αθερίνα) στα έλαια τηγανίσματος των ψαριών. Στα δε προσροφημένα έλαια οι διακυμάνσεις συγκεντρώσεων κυμαίνονται ως εξής: από 7.761 mg/100g fw (πατάτα)-75.735 mg/100g fw (κολοκύθι) στα φυτικά τρόφιμα και από 2.077 mg/100g fw (μπακαλιάρος)-41.009 mg/100g fw (αθερίνα) στα ψάρια.

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗ ΜΕΛΕΤΗ

- Τα φυτικά τρόφιμα και ψάρια εμπλουτίζονται σε τοκοφερόλες, πολυφαινόλες και υδροξυπεντακυκλοτερπενικά οξέα κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος τους. Αυτό προϋποθέτει το τηγάνισμα των τροφίμων σε ελαιόλαδο και ειδικά παρθένο ελαιόλαδο, το οποίο περιέχει ένα μεγάλο αριθμό μικροσυστατικών, όπως τοκοφερόλες, φαινολικές ενώσεις και HPTA, σε υπολογίσιμες συγκεντρώσεις.
- Η συμπεριφορά των ζωικών και φυτικών τροφίμων δεν είναι ίδια ως προς την πρόσληψη αντιοξειδωτικών από το μέσο τηγανίσματος,

ενώ παρατηρήθηκαν και διαφορές ανάμεσα στα τρόφιμα της ίδιας κατηγοριάς.

- Στα τηγανισμένα τρόφιμα τα αντιοξειδωτικά έχουν τις εξής διακυμάνσεις: η α-τοκοφερόλη από 1.21-5.61 mg/100 g fw στα λαχανικά και από 1.93-2.97 mg/100 g fw στα ψάρια, οι ολικές τοκοφερόλες από 1.3-6 mg/100 g fw στα φυτικά τρόφιμα και από 2.12-2.97 mg/100 g fw στα ψάρια, οι ολικές πολυφαινόλες από 0.41-33.44 mg/100 g fw στα φυτικά τρόφιμα και από 1.009-2.268 mg/100 g fw στα ψάρια και τέλος, τα HPTA από 2.088-6.221 mg/100 g fw στα φυτικά τρόφιμα και 2.057-12,587 mg/100 g fw στα ψάρια.
- Η μερίδα εστιατορίου για τα ψημένα λαχανικά αντιστοιχεί στα 145 g. Επομένως, καταναλώνοντας μια μερίδα (145 g) από τα τηγανισμένα σε ελαιόλαδο φυτικά τρόφιμα που μελετήθηκαν, θα προσληφθούν οι παρακάτω ποσότητες αντιοξειδωτικών:

Τρόφιμο	**Ολικές τοκοφερόλες**	**Ολικές Πολυφαινόλες**	**Ολικά HPTA**	**Ολικά αντιοξειδωτικά**
Πατάτα τηγανητή	2.9	0.76	3.03	6.69
Πιπεριά τηγανητή	1.89	1.22	5.72	8.83
Κολοκύθι τηγανητό	2.97	0.96	6.27	10.2
Κολοκύθι αλευρωμένο	3.84	1.06	8.59	13.5
Κολοκύθι με κουρκούτι	6.35	1.01	9.11	16.5
Μελιτζάνα τηγανητή	8.7	48.58	9.02	66.3
Μελιτζάνα αλευρωμένη	4.09	40.40	8.52	53.0
Μελιτζάνα με κουρκούτι	2.84	29.82	7.76	40.4

- Η μερίδα εστιατορίου για τα ψημένα ψάρια αντιστοιχεί περίπου στα 130 g (125-130 g). Επομένως, καταναλώνοντας μια μερίδα (έστω 130 g) από τα τηγανισμένα σε ελαιόλαδο ψάρια που μελετήθηκαν, θα προσληφθούν οι παρακάτω ποσότητες αντιοξειδωτικών:

Τρόφιμο	Ολικές τοκοφερόλες	Ολικές Πολυφαινόλες	Ολικά HPTA	Ολικά αντιοξειδωτικά
αθερίνα τηγανιτή	2.76	2.95	16.36	22.1
γαύρος τηγανιτός	3.86	1.31	4.46	9.6
μαρίδα τηγανιτή	3.85	2.91	6.48	13.2
κουτσομούρα τηγανητή	4.33	2.74	9.23	16.3
γόπα τηγανητή	4.08	2.75	7.94	14.8
σαφρίδι τηγανητό	3.29	2.51	8.55	14.4
μπακαλιαράκι τηγανητό	3.29	0.97	2.67	6.9
σαρδέλα τηγανητή	3.68	1.68	8.87	14.2

- Το αντιοξειδωτικό περιεχόμενο του τροφίμου δεν αντανακλά απόλυτα το αντιοξειδωτικό περιεχόμενο του ελαίου και για ακριβείς υπολογισμούς απαιτείται η ανάλυση του τροφίμου. Εντούτοις, σε ορισμένες περιπτώσεις κάποιων ψαριών, από την ανάλυση του ελαίου τηγανίσματος τους υπάρχει μια ένδειξη για την ποσότητα τοκοφερόλης που αναμένεται να παραληφθεί από το τρόφιμο κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος. Το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση προσδιορισμού των HPTA σε φυτικά τρόφιμα και ψάρια,όχι όμως για τις PP.
- Καθώς το ελαιόλαδο περιέχει πολυφαινολικές ενώσεις που απουσιάζουν από τα σπορέλαια και σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας που αποδεικνύουν ότι οι πολυφαινόλες του ελαιολάδου περνούν στο τρόφιμο, ενισχύεται με ένα επιπλέον στοιχείο η υπεροχή του ελαιολάδου ως έλαιο τηγανίσματος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Andrikopoulos NK, Dedoussis GVZ, Falirea A, Kalogeropoulos N, Hatzinikola HS. Deterioration of natural antioxidant species of vegetable edible oil during the domestic deep-frying and pan-frying of potatoes. Int. J. food Sc. Nutr. 2002; 53: 351-363

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

Boskou D, Visioli F. Biophenols in olive oil and olives. Bioavailability of Micronutrients and Minor Dietary Compounds. Metabolic and Technological Aspects, 2003. Research Signpost**.**

Candela M, Astiasaran I, Bello J. Effects of frying and warmholding on fatty acids and cholesterol of sole (Solea solea), codfish (Gadus morrhua) and hake (Merluccius merluccius). Food Chemistry 1997; Vol. 58; No. 3: 227-231

D. Grigorakis, C. Kotsiopoulou, G. Boskou, A. Falirea, N. Kalogeropoulos, A. Mylona, A. Chiou, N.K. Andrikopoulos. Dep. Dietetics-Nutrition, Harokopio University, E. Venizelou 70, 17671 Athens

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

Fillion L, Henry CJK. Nutrient losses and gains during frying: a review. Int. F. Food Sc. Nutr. 1998; 49: 157-168

Fritsch, C.W. (1981). Measurement of frying fat deterioration: a brief review. Journal of the American Oil Chemists Society, 58, 272-274

Gomez-Alonso S, Fregapane G, Desamparados Salvador M, Gordon MH. Changes in phenolic composition and andioxidant activity of virgin olive oil during frying. J. Agric. Food Chem. 2003; 51: 667-672

Gordon MH, Kourimska L. Effect of antioxidants on losses of tocopherols during deep-fat frying. Food Chemistry 1995; 52: 175-177

Kalogeropoulos N, Andrikopoulos NK, Hassapidou M. Dietary evaluation of Mediterranean fish and mollusks pan-fried in virgin olive oil. J. Sc. Food Agric. 2004; 84: 1750-1758

Kirk RS, Sawyer R. Person's consumption and analysis of foods. Ninth Edition Longman, Edinburg Gate 1991.

Kotsiopoulou C, Grigorakis D, Boskou G, Fallirea A, Kalogeropoulos N, Milona A, Chiou A, Andrikopoulos NK. Olive Oil Absorption by fish foods during Frying.

Mahan KL, Escott-Stump S. Krause's Food, Nutrition, and Diet Therapy. 11th Edition. Saunders. 2000

Mai J, Shimp J, Weihrauch J, Kinsella JE. Lipid of fish fillets: changes following cooking by different methods. J Food Sci 1978;43:1669-1674.

Makinson JH, Greenfield ML, Wong ML, Willis RBH. Fat uptake during deep-fat frying if coated and uncoated foods. J Food Comp Anal 1987;93-101.

McSavage J, Trevisan S. The use and abuse of frying oil. Food Serv Tecnol 2001;1:85-92.

Mindell E. Foods as medicine. Ed Pataki, New York 2002:47-96.

Moreiras-Varela O, Ruiz-Roso B, Varela G. Effects of frying on the nutrive value of food. In Frying of Food Principles Changes, Bender & ID Morton 1998;93-102.

Mozzafarian D, Lemaite R, Kuller L, Burke G, Tracey R, Siscovick D (2003). Cardiac benefits of fish consumption may depend on the type of fish meal consumed, the cardiovascular health study. Circulation 17:1372-77.

Owen RW, Giagosa A, Haubner R, Wurtele G, Spiegel-Halder B, Bartsch H. Olive-oil consumption and health: the possible role of antioxidants. Lancet Oncol 2000;1:107-112.

Pellegrini N, Visioli F, Buratti S, Brighenti F. Direct Analysis of Total Antioxidant Activity of Olive Oil and Studies on the Influence of Heating. J. Agric. Food Chem. 2001; 49: 2532-2538

Prior RL, Cao G. Antioxidant Capacity and Polyphenolic Components of Teas: Implications for Altering In Vivo Antioxidant status. Soc Exper Biol Med 1999:220(4):255-261.

Psomiadou E, Tsimidou M. Stability of Virgin Olive Oil. 1. Autoxidation Studies. J. Agric. Food Chem. 2002; 50: 716-721

Quiles JL, Carmen Ramirez-Tortosa M, Alfonso Gomez J, Huertas JR, Mataix J. Role of Vitamin E and phenolic compounds in the antioxidant capacity, measured

by ESR, of virgin olive , olive and sunflower oils after frying. Food Chemistry 2002;76:461-468.

Sacchi R, Paduano A, Fiore F, Della Medaglia D, Ambrosino ML and Medina I, (2002). Partition behavior of virgin olive oil phenolic compounds in oil-brine mixtures during thermal processing of fish canning. J. Agric Food Chem., 50, 2830-2835

Simopoulos AP. The Mediterranean Diets: What is so special about the diet of Greece? The scientific Evidence. J Nutr 2001; 131: 3065S-3073S

Tapiero H, Tew KD, Nguyen Ba G, Mathe G. Polyphenols: do they play a role in the prevention of human pathologies? Biomed Pharmacother 2002; 56: 200-7

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

Visioli F, Bellosta S, Galli C. Oleuropein, the bitter principle of olives, enhances nitric oxide production by mouce macrophages. Life Science 1998; Vol. 62; No. 6: 541-546

Warner K, Neff WE, Eller FJ. Enhancing Quality and Oxidative Stability of Aged Fried Food with γ-Tocopherol. J. Agric. Food Chem. 2003; 51: 623-627

Warner K. Chemistry of frying fats In: FOOD LIPIDS: chemistry, nutrition and biotechnology. Eds. C.C. Akoh, D.B. Min, Marcel dekker, New York (USA)2002, pp 167-180

Warner K. Chemistry of Frying Oils. [Jackson LS, Knize MG, Morgan JN. Eds Plenum Publishers New York 1999; pp 205-221

Weisburger JH. Mechanisms of Action of Antioxidants as Exemplified in Vegetables, Tomatoes and Tea. Food Chem. Tox. 1999; 37: 943-948

Whitney EN, Catoldo CB, Rolfes SR. Understanding Normal and Clinical Nutrition. (Πίνακες σύστασης τροφίμων). West / Wadsworth, Belmont, 1998.

Ανδρικόπουλος ΝΚ. Χημεία και Τεχνολογία Τροφίμων. Τόμος Ι. Κεφάλαια Θεωρίας. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο. Αθήνα 1998

Ανδρικόπουλος ΝΚ. Χημεία και Τεχνολογία Τροφίμων. Τόμος ΙΙ. Εργαστηριακές Ασκήσεις. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο. Αθήνα 1998

Γρηγοράκης Δ. Μικροσυστατικά προσροφημένα σε φυτικά τρόφιμα κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος και διατροφική αξιολόγηση. Μεταπτυχιακή διατριβή. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο. Αθήνα 2004

Δημόπουλος Κ.Α, **Ανδρικόπουλος Ν.Κ**, Διατροφή, Εκδόσεις Μπιστικέα, Αθήνα 1996

Κυριτσάκης ΑΚ. Το ελαιόλαδο. Αγροτικές Συναιτεριστικές Εκδόσεις, Θεσσαλονίκη 1993.

Ματάλα-Λήδα Αντωνία, Εισαγωγή στην επιστήμη της Διατροφής, Σημειώσεις μαθήματος. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο. Αθήνα 2001.

Μπαλατσούρας ΓΔ. Σύγχρονη Ελαιοκομία [Το ελαιόδεντρο-το ελαιόλαδο-η επιτραπέζια ελιά]. Τόμος ΙΙ Το ελαιόλαδο, Αφοι Φαγκουρίδη, Αθήνα 1997.

Μπόσκου Γ. Σημειώσεις Οργάνωσης και Διαχείρισης Μονάδων Διατροφής. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο. Αθήνα 2005

Μπόσκου Δ. Χημεία Τροφίμων. Εκδόσεις Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη 1997

Παπανικολάου Γ. Σύγχρονη Διατροφή και Διαιτολογία, 1997

Σκουρολιάκου Μ. Μέταλλα και Βιταμίνες. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο. Αθήνα 2004

Συντώσης Λ. Διατροφή και Μεταβολισμός ΙΙ. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο. Αθήνα 2003

Χίου ΑΠ. Φυσικοχημεία και Βιοχημεία Τροφίμων. Σημειώσεις Φροντιστηρίου. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο. Αθήνα 2003.

www.incardiology.com
www.betterhealth.vic.gov
www.whfoods.com
www.tariszeytin.com.tr
www.betterhealth.com
http://wiwi.essortment.com/oliveoilbenef_rbdc.htm
http://food.naturalhealthperspective.com/oliveoil.html