



ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΚΑΙ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ
ΙΔΡΥΜΑ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΚΑΡΠΩΝ ΚΑΙ
ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΒΕΛΑΝΙΔΙΟΥ ΣΕ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ
ΚΑΙ ΜΑΚΡΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕ ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΟ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝ**

ΚΥΖΑΚΗ ΝΙΚΟΛΕΤΑ

ΣΚΑΛΤΣΗ ΑΛΕΞΙΑ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2015

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΚΑΡΠΩΝ ΚΑΙ
ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΒΕΛΑΝΙΔΙΟΥ ΣΕ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ
ΚΑΙ ΜΑΚΡΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕ ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΟ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝ**

ΚΥΖΑΚΗ ΝΙΚΟΛΕΤΑ

ΣΚΑΛΤΣΗ ΑΛΕΞΙΑ

**Υποβολή Πτυχιακής Διατριβής που αποτελεί μέρος απαιτήσεων για την απονομή
του Πτυχίου του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του ΑΤΕΙ Θεσσαλονίκης.**

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2015

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ: ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ ΜΑΡΙΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα θέλαμε να εκφράσουμε τις θερμότερες ευχαριστίες μας στην καθηγήτρια του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων κ. Παπαγεωργίου Μαρία, για την εμπιστοσύνη που μας έδειξε και την κ. Παπώτη Βασιλική για την καθοδήγηση, την αμέριστη βοήθεια και την συμπαράστασή της καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Επίσης, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε την κ. Marcie Mayer για την ευγενική χορηγία του φυτικού υλικού.

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΚΑΡΠΩΝ ΚΑΙ
ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΒΕΛΑΝΙΔΙΟΥ ΣΕ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ
ΚΑΙ ΜΑΚΡΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕ ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΟ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝ**

ΚΥΖΑΚΗ ΝΙΚΟΛΕΤΑ

ΣΚΑΛΤΣΗ ΑΛΕΞΙΑ

ΑΤΕΙ Θεσσαλονίκης, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας και Τεχνολογίας Τροφίμων &
Διατροφής,
Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, 54101 Θεσσαλονίκη, Τ.Θ. 14561

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν να διερευνηθεί το φυτοχημικό δυναμικό καρπών βελανιδιού (της ποικιλίας *Quercus aegilops* από το νησί Κέα) αλλά και σχετικών προϊόντων (άλευρο) και παραπροϊόντων του (φλούδες και νερό έκπλυσης) ως προς το περιεχόμενό τους σε ολικές φαινόλες, Na, K, Ca και την αντιοξειδωτική τους δράση. Από την μελέτη προκύπτει ότι το βελανίδι παρουσιάζει σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες (έως 48mg γαλλικού οξέος/g ξηρού υλικού) με σημαντικό ποσό να παραμένει ακόμη και μετά από την έκπλυση του υλικού με νερό (έως 12mg γαλλικού οξέος/g ξηρού υλικού). Τα παραπροϊόντα του υλικού (φλούδες και νερό έκπλυσης) βρέθηκαν επίσης να έχουν σημαντική ποσότητα φαινολικών αντιοξειδωτικών. Επιπλέον εκχυλίσματα καρπών βελανιδιού, αλεύρου βελανιδιού αλλά και νερών έκπλυσης παρουσιάζουν υψηλή ικανότητα δέσμευσης της σταθερής ρίζας DPPH. Θεωρήθηκε σημαντική και η περιεκτικότητα του βελανιδιού σε K και Ca. Επιπλέον η έκπλυση με νερό (ο χρόνος, το μέγεθος του υλικού, η αναλογία του υλικού/νερού, η θερμοκρασία και η παρουσία NaCl) έδειξε να επηρεάζει σημαντικά το φυτοχημικό περιεχόμενο του επεξεργασμένου υλικού και να μεταφέρει στα νερά έκπλυσης σημαντικό ποσοστό από τα φαινολικά αντιοξειδωτικά και τα υπό μελέτη μακροστοιχεία.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή.....	1
2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση	3
2.1. Ιστορική αναδρομή.....	3
2.2. Το δέντρο της βελανιδιάς	5
2.3. Είδη και ποικιλίες βελανιδιάς.....	6
2.3.1. Η ήμερη βελανιδιά (<i>Quercus aegilops</i>)	6
2.4. Ο καρπός της βελανιδιάς.....	8
2.4.1. Γενικά	8
2.4.2. Χημική σύσταση.....	9
2.4.3. Διατροφική αξία	10
2.4.3.1. Πρωτεΐνες	10
2.4.3.2. Υδατάνθρακες	12
2.4.3.3. Βιταμίνες	12
2.4.3.4. Λιπίδια.....	13
2.4.3.5. Τανίνες.....	13
2.4.3.6. Άλλα συστατικά	14
2.4.4. Χρήσεις βελανιδιού	14
2.4.4.1. Γενικά	14
2.4.4.2. Άλευρο βελανιδιού	15
2.4.4.3. Έλαιο βελανιδιού.....	17
2.4.5. Συγκομιδή και προετοιμασία βρώσιμου βελανιδιού	18
2.5. Αντιοξειδωτικά.....	19
2.5.1. Εισαγωγή	19
2.5.2. Ελεύθερες ρίζες και δραστικά είδη οξυγόνου	20
2.5.3. Διάκριση αντιοξειδωτικών	22
2.5.4. Μηχανισμός δράσης αντιοξειδωτικών	23
2.5.5. Σημασία των αντιοξειδωτικών για την υγεία	24
2.6. Πολυφαινόλες.....	25
2.6.1. Εισαγωγή.....	25
2.6.2. Κατηγορίες πολυφαινολών.....	26
2.6.3. Αντιοξειδωτική δράση πολυφαινολών	28
2.6.4. Πηγές πολυφαινολών.....	29
2.6.5. Σημασία των πολυφαινολών για την υγεία.....	30
2.7. Αντιοξειδωτικά στα βελανίδια	31
2.8. Μέθοδοι προσδιορισμού των πολυφαινολών και της αντιοξειδωτικής ικανότητας 36	
2.8.1. Εισαγωγή.....	36
2.8.2. Μέθοδος Folin-Ciocalteu	36
2.8.3. Μέθοδος DPPH	37
2.9. Ανόργανα συστατικά (Na, K, Ca)	38
2.9.1. Εισαγωγή	38
2.9.2. Πηγές Na, K και Ca και σημασία για την υγεία	38
2.9.3. Μέθοδοι προσδιορισμού Na, K και Ca	40
2.9.4. Περιεκτικότητα των βελανιδιών σε Na, K και Ca.....	41

3. Σκοπός της εργασίας	43
4. Πειραματικά δεδομένα	44
4.1. Φυτικά υλικά	44
4.2. Αντιδραστήρια/Διαλύτες/Πρότυπες ενώσεις.....	45
4.3. Όργανα-Συσκευές.....	45
4.4. Παρασκευή φυτικών εκχυλισμάτων.....	47
4.5. Διαδικασία έκπλυσης βελανιδιών	48
4.6. Προσδιορισμός του ανόργανου περιεχομένου των εκχυλισμάτων βελανιδιού	49
4.7. Προσδιορισμός φαιολικών αντιοξειδωτικών.....	50
4.7.1. Προσδιορισμός ολικών φαιολών με τη χρωματομετρική μέθοδο Folin-Ciocalteu 50	
4.7.2. Εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας με την μέθοδο DPPH	50
5. Αποτελέσματα – Συζήτηση	51
5.1. Αποτελέσματα προκαταρκτικής μελέτης	51
5.1.1. Επίδραση του διαλύτη και της τεχνικής εκχύλισης στο περιεχόμενο εκχυλισμάτων βελανιδιού σε Na, K, Ca και φαιολικά αντιοξειδωτικά.	51
5.2. Διαδικασία έκπλυσης βελανιδιών	54
5.2.1. Επίδραση του μεγέθους σωματιδίων στο περιεχόμενο των εκχυλισμάτων βελανιδιού σε Na, K, Ca.....	54
5.2.2. Επίδραση της αναλογίας υλικού/διαλύτη στο περιεχόμενο εκχυλισμάτων βελανιδιού σε Na, K, Ca και σε φαιολικές ενώσεις.....	58
5.2.3. Επίδραση του χρόνου προκατεργασίας στο περιεχόμενο εκχυλισμάτων βελανιδιού μετά από έκπλυσή τους σε Na, K, Ca και φαιολικές ενώσεις.....	60
5.3. Επίδραση του μέσου εκχύλισης στην περιεκτικότητα των απόνερων και του βελανιδιού σε Na, K, Ca και φαιολικές ενώσεις μετά από επεξεργασία 2 ημερών.....	62
5.4. Περιεκτικότητα των εκχυλισμάτων βελανιδιού σε Na, K, Ca, φαιολικές ουσίες και εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας με βάση την κατηγορία και τον τρόπο επεξεργασίας τους	66
6. Συμπεράσματα.....	70
7. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	71
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	72
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.	78
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.	82

1. Εισαγωγή

Ιστορικά, η διατροφή του ανθρώπου περιελάμβανε σε μεγαλύτερο ποσοστό την κατανάλωση φρούτων, λαχανικών και μη επεξεργασμένων καρπών, σε σχέση με τις σημερινές τάσεις διατροφής, με αποτέλεσμα οι χρόνιες ασθένειες να εμφανίζονται με πολύ μικρότερη συχνότητα (Kobs, 2008). Τα τελευταία χρόνια, έχει παρατηρηθεί μία ολοένα αυξανόμενη τάση των καταναλωτών για την υιοθέτηση ενός πιο υγιεινού τρόπου ζωής, ως μέσο πρόληψης ορισμένων ασθενειών όπως ο καρκίνος και τα καρδιαγγειακά νοσήματα. Στο πλαίσιο αυτό, όλο και περισσότερα φυσικά προϊόντα με βιοενεργή δράση διατίθενται πλέον στην αγορά, με σκοπό την ενίσχυση της πρόσληψης θρεπτικών συστατικών μέσω της συνήθους διατροφής και την πρόληψη ή την αντιμετώπιση ορισμένων ασθενειών.

Ο σύγχρονος τρόπος ζωής χαρακτηρίζεται από μια πληθώρα παραγόντων που επιβαρύνουν τον οργανισμό με βλαβερές ουσίες, οι οποίες ευθύνονται για την δημιουργία διαφόρων νοσημάτων. Η ατμοσφαιρική μόλυνση, το κάπνισμα, η ηλιακή ακτινοβολία και το έντονο στρες, είναι παράγοντες που προκαλούν αρνητικές παρενέργειες στον οργανισμό και κατ' επέκταση ευθύνονται για την παραγωγή βλαβερών ουσιών όπως οι ελεύθερες ρίζες, οι οποίες θεωρούνται υπαίτιες για την καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών, την εμφάνιση καρκινωμάτων και πρόωρου γήρατος (Groppe & Smith, 2012).

Η θωράκιση του οργανισμού ενάντια στις βλαβερές ουσίες θα πρέπει να βασίζεται στην υιοθέτηση μίας σωστής και ισορροπημένης διατροφής. Η κατανάλωση τροφίμων πλούσιων σε βιοδραστικές ουσίες έχει αποδειχθεί ότι ασκεί προστατευτικό ρόλο στην υγεία του ανθρώπου (Gutteridge & Halliwell, 1994). Η σημαντικότερη κατηγορία βιοδραστικών ουσιών είναι οι πολυφαινόλες (φλαβονοειδή, στυλβένια, φαινολικά οξέα κλπ.), που λόγω της αξιόλογης αντιοξειδωτικής τους δράσης η ενσωμάτωσή τους στην καθημερινή διατροφή, εμποδίζει την οξειδωτική καταστροφή των πρωτεϊνών, των λιπιδίων και του DNA, προλαμβάνοντας την εμφάνιση σοβαρών ασθενειών (Gutteridge & Halliwell, 1994; Salvini et al., 2006; Valko et al., 2007).

Η υψηλή διατροφική αξία των βελανιδιών έχει επιβεβαιωθεί από πολλούς ερευνητές (Bainbridge, 1985, 1986; Al Jassim et al., 1998; Cantos et al., 2003; Rakić et al., 2004; Lopes & Bernardo-Gil, 2005; Rakić et al., 2006; Rakić et al., 2007; Charef et al., 2008; Kobs, 2008; Correia, 2010; Correia & Beirão-da-Costa, 2010; Ghafour et al., 2010; Rababah et al., 2010; Rashid et al., 2014; Sabrin, 2009; Santos et al.,

2010; Tejerina et al., 2011). Από πολύ παλιά, τα βελανίδια αποτελούσαν βασικό είδος διατροφής για πολλούς λαούς της Ευρώπης, της Βόρειας Αφρικής, της Μέσης Ανατολής και της Βόρειας Αμερικής. Οι ευεργετικές τους ιδιότητες αξιοποιούνταν στην παραδοσιακή ιατρική (ως στυπτικά, αντίδοτα, αλλά και για την αντιμετώπιση εντερικών διαταραχών), στην κτηνοτροφία (ως ζωοτροφή), και στην βυρσοδευία, για την κατεργασία των δερμάτων (Bainbridge, 1985, 1986; Rakić et al., 2006; Rakić et al., 2007; Kobs, 2008; Sabrin, 2009).

Σήμερα, η χρήση των βελανιδιών ως τροφή είναι υποεκτιμημένη και χρησιμοποιούνται κυρίως για την ζωοτροφή χοίρων και αιγοπροβάτων με σκοπό την παραγωγή υψηλής ποιότητας κρέατος (Charef et al., 2008; Correia & Beirão-da-Costa, 2010; Santos et al., 2010; Correia & Beirão-da-Costa, 2011). Τα τελευταία χρόνια όμως, η υψηλή τους διατροφική αξία έχει προκαλέσει το έντονο ενδιαφέρον πολλών ερευνητών, κάνοντας σαφή την πιθανή τους χρήση για την παραγωγή νέων τροφίμων που προάγουν την υγεία. Η μεγάλη περιεκτικότητά τους σε φαινολικά αντιοξειδωτικά και τοκοφερόλες, το υψηλό ποσοστό απαραίτητων λιπαρών οξέων, βιταμινών, φυτικών ινών και μακροστοιχείων, αλλά και το γεγονός ότι αποτελούν τροφή ελεύθερη γλουτένης, κατατάσσουν τα προϊόντα βελανιδιού στα εν δυνάμει λειτουργικά τρόφιμα (Bainbridge, 1985; Cantos et al., 2003; Lopes & Bernardo-Gil, 2005; Rakić et al., 2006; Rakić et al., 2007; Kobs, 2008; Sabrin, 2009; Rababah et al., 2010).

2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.1. Ιστορική αναδρομή

Τα Βελανίδια χρησιμοποιούνταν ως τροφή από την εποχή του *Homo sapiens* και για χιλιάδες χρόνια, σχεδόν σε όλα τα μέρη όπου φύονταν βελανιδιές. Στην Ευρώπη, την Ασία, τη Βόρεια Αφρική, τη Μέση Ανατολή και τη Βόρεια Αμερική, τα βελανίδια αποτελούσαν κάποτε βασικό είδος διατροφής (Bainbridge, 1985, 1986), ενώ στην Ισπανία και στην Ιταλία, τα βελανίδια κάλυπταν το 25% της διατροφής πολλών ανθρώπων, κυρίως των κατώτερων τάξεων, οι οποίοι τα καταλάωναν με την μορφή ψωμιού-κέικ ή ως υποκατάστατο του καφέ (Rakić et al., 2006; Claudia, 2013).

Στη Σερβία, η χρήση των βελανιδιών στη διατροφή του ανθρώπου έχει αναφερθεί από τα τέλη του 19ου αιώνα, (Rakić et al., 2006; Rakić et al., 2007). Η παρασκευή ροφημάτων βασίζονταν στην θερμική επεξεργασία του βελανιδιού (ξηρό ψήσιμο) και προοριζόνταν ιδιαίτερα για τα παιδιά (Rakić et al., 2006). Επίσης, τα βελανίδια χρησιμοποιούνταν στην παραδοσιακή ιατρική για την αντιμετώπιση εντερικών διαταραχών, αλλά και ως στυπτικά και αντίδοτα (Rakić et al., 2007; Sabrin, 2009).

Αδιαμφισβήτητα, για τους Ιθαγενείς της Καλιφόρνιας, το βελανίδι ήταν ένας πολύτιμος καρπός. Αποτελούσε γι' αυτούς βασική τροφή καθώς ήταν άφθονη, διαδεδομένη, πλούσια σε υδατάνθρακες και αξιόπιστη (Bainbridge, 1986; Anderson, 2007). Για πολλούς, τα βελανίδια κάλυπταν σχεδόν το ήμισυ της διατροφής τους και η ετήσια παραγωγή πιθανόν να ξεπερνούσε την σημερινή παραγωγή καλαμποκιού που είναι 60.000 τόνοι (Bainbridge, 1985, 1986; Sabrin, 2009). Η συγκομιδή των βελανιδιών αποτελούσε ένα από τα πιο σημαντικά γεγονότα για τους Ινδιάνους της Καλιφόρνιας, οι οποίοι συγκέντρωναν τα βελανίδια σε μεγάλα καλάθια, τα επεξεργάζονταν και τα αποθήκευαν, την εποχή που ακόμη δεν είχε αναπτυχθεί η καλλιέργεια του σίτου και του κριθαριού (Anderson, 2007; Sabrin, 2009). Η χρήση τους αφορούσε κυρίως την παρασκευή σούπας, τουρσιού, αλλά και την κατανάλωσή τους ως ξηρούς καρπούς (Bainbridge, 1986).

Οι Ινδιάνοι όμως δεν ήταν οι μόνοι που τρέφονταν από το βελανίδι. Αρχαιολογικά ευρήματα καταδεικνύουν ότι τα βελανίδια αποτελούσαν από πολύ παλιά τροφή και στον Ελλαδικό χώρο. Ο Ησιόδειος μύθος μάλιστα θέτει το βελανίδι σαν μια κύρια τροφή της προ-αγροτικής εποχής. Δέντρο κατ' εξοχήν της άγριας ορεινής φύσης, η βελανιδιά αποτελούσε διατροφική πηγή και στην αρχαία Αρκαδία, αφού κατά τον

Ηρόδοτο το Δελφικό Μαντείο αναφέρεται σε Αρκάδες ως ‘βαλανοφάγους’ (Βλάμη et al., 2003).

Και στην νεότερη ιστορία όμως, το βελανίδι, όχι μόνο τροφοδοτούσε τα νοικοκυριά της Τουρκοκρατίας αλλά αποτελούσε και κατ’ εξοχήν εξαγωγίμο είδος προς τις αγορές της Ευρώπης. Στην Αιτωλοακαρνανία, τα παλαιότερα χρόνια, η βελανιδιά είχε ιδιαίτερη σημασία για την οικονομία της περιοχής επειδή τα κύπελλά της, με μεγάλη περιεκτικότητα σε τανίνη, χρησιμοποιούνταν για την επεξεργασία των δερμάτων. (Γιαννακοπούλου, 2002). Μέχρι τη δεκαετία του '60, η βελανιδιά αποτελούσε σημαντική πηγή εισοδήματος και για τους κατοίκους της Κέας (Τζιας). Κατά τους μήνες Σεπτέμβριο και Οκτώβριο μάζευαν την βελανιδόκουπα, που ονομαζόταν «χαμάδα». Χιλιάδες τόνοι παράγονταν κάθε χρόνο και εξάγονταν στα διάφορα βυρσοδεψεία, μέχρι που αντικαταστάθηκε από άλλες χημικές δεψικές ουσίες. Επιπλέον και καθώς η βυρσοδεψία στην Ελλάδα εγκαταλείφθηκε, η χρήση τους περιορίστηκε.

Σήμερα, προϊόντα από την επεξεργασία βελανιδιού μπορούν να βρεθούν στην Κορέα (αλεύρι, μακαρόνια, και ένα είδος ζελέ), στην Κίνα (σούπα βελανιδιών και κάστανου σε brown sauce) και στην Τουρκία (ένα πηχτό ρόφημα από αλεσμένο βελανίδι, βανίλια, ζάχαρη κτλ.) (Mason & Nesbitt, 2009).

Στην Ελλάδα, και συγκεκριμένα στην Τζια, ενώ η εκμετάλλευση των βελανιδιών είχε σταματήσει με αποτέλεσμα την καταστροφή του δάσους από την αλόγιστη κοπή αιωνόβιων δέντρων, τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια για την διατήρηση των δέντρων και την αποκατάσταση του βελανιδιού σαν μοναδικό στοιχείο της Τζιώτικης υπαίθρου και οικονομίας. Στα πλαίσια της προσπάθειας αυτής, στόχος είναι και η επαναχρησιμοποίηση του βελανιδιού ως τρόφιμο, και στην κατεύθυνση αυτή, ήδη έχουν αρχίσει να παράγονται προϊόντα από το άλευρο του βελανιδιού, τα οποία εξάγονται σε όλο τον κόσμο.

2.2. Το δέντρο της βελανιδιάς

Η βελανιδιά ή βαλανιδιά (επιστ. Δρυς, *Quercus*), είναι γένος φυτών της οικογένειας των Φηγοειδών (*Fagaceae*) με 531 αυτοφυή είδη του βόρειου ημισφαιρίου της γης. (Govaerts & Frodin, 1998). Είναι είδος φυλλοβόλο, με φύλλα δερματώδη, που διατηρούνται πράσινα μέχρι αργά το χειμώνα, πολλές φορές και μέχρι την αρχή της άνοιξης (γι' αυτό το λόγο όταν χρησιμοποιείται η τριπλή διάκριση αιθαιθές-ημιαιθαιθές-φυλλοβόλο περιγράφεται σαν ημιαιθαιθές είδος) (Παπαδόπουλος et al., 2002; Johnson et al., 2009).

Η βελανιδιά είναι είδος που εμφανίζεται από το επίπεδο της θάλασσας μέχρι και τα 1600 μ. υψόμετρο. Με δασική συγκρότηση (συστάδες, λόχμες και ομάδες), συναντάται κυρίως στη χαμηλότερη υψομετρικά ζώνη από το επίπεδο της θάλασσας έως τα 500-700 μ., ενώ σε μεγαλύτερα υψόμετρα συναντάται υπό μορφή μεμονωμένων ατόμων στο εσωτερικό άλλων φυλλοβόλων δρυών (Παπαδόπουλος et al., 2002). Το μέσο ύψος των δέντρων είναι 5-7 μέτρα, αλλά πολλά δέντρα φτάνουν τα 15 μέτρα, ιδιαίτερα αυτά που απαντούν σε πεδινές εκτάσεις με γόνιμα εδάφη. Η κόμη τους είναι πλατιά και σφαιρική (Βλάμη et al., 2003) και ο φλοιός τους είναι παχύς, προστατεύοντάς τα από την ξηρασία και τις πυρκαγιές (Ραδόγλου, 2002; Βλάμη et al., 2003).

2.3. Είδη και ποικιλίες βελανιδιάς

Το γένος *Quercus* αποτελείται από περίπου 500 είδη παγκοσμίως εκ των οποίων περίπου 25 είδη υπάρχουν στην Ευρώπη και 11 είδη στην Ελλάδα προσαρμοσμένα στις επικρατούσες τοπικές συνθήκες περιβάλλοντος. Στην Ελλάδα τα δρυοδάση καταλαμβάνουν το 23% των δασών της χώρας (Fotelli et al., 2000; Ραδόγλου, 2002).

Τα κυριότερα είδη που βρίσκονται στην Ελλάδα είναι:

- Δρυς η χνοώδης (*Quercus pubescence*)
- Πλατύφυλλη δρυς (*Quercus frainetto*)
- Ήμερη βελανιδιά (δρυς αιγίλωψ, *Quercus aegilops*)
- Δρυς η έμμισχος (*Quercus robur*)
- Δρυς η άμισχος (δρυς η πετραία, *Quercus petraea*)
- Δρυς η Μακεδονική (*Quercus trojana*)
- Δρυς η κηρρίς (*Quercus cerris*)
- Λατζιά (δρυς η κληθρόφυλλη, *Quercus alnifolia*)
- Δρυς η βαφική (*Quercus infectoria*)
- Πουρνάρι, ή πιρνάρι, ή πρίνος (δρυς η κοκκοφόρος, *Quercus coccifera*)
- Ψευδοφελλοφόρος δρυς (*Quercus pseudosuber*)

2.3.1. Η ήμερη βελανιδιά (*Quercus aegilops*)

Η ήμερη βελανιδιά (Σχήμα 1), όπως ονομάζεται η *Quercus ithaburensis* Decne ή *Quercus macrolepis* Kotschy, ή *Quercus aegilops* Auct., είναι το είδος που ευδοκιμεί περισσότερο στην Ελλάδα και εμφανίζεται κυρίως στην Αιτωλοακαρνανία, Αττική, Πελοπόννησο, Κρήτη, Κεφαλληνία, Κέρκυρα, Ήπειρο, Κυκλάδες, Β. Αιγαίο και Θράκη (Ραδόγλου, 2002). Αποτελεί κυρίαρχο είδος στην περιοχή Ξηρόμερο Αιτωλοακαρνανίας, όπου βρίσκεται το μεγαλύτερο Βελανιδοδάσος των Βαλκανίων συνολικής έκτασης περίπου 130.000 στρεμμάτων. Η ήμερη βελανιδιά είναι είδος της Ανατολικής Μεσογείου και εμφανίζεται κυρίως στις χώρες Ιταλία, Αλβανία, Τουρκία, Συρία, Λίβανος, Ισραήλ και Ιορδανία, σχηματίζοντας φυσικά δάση καλά προσαρμοσμένα στις επικρατούσες συνθήκες περιβάλλοντος (Παπαδόπουλος et al., 2002; Ραδόγλου, 2002; Βλάμη et al., 2003;).



Σχήμα 1. Ήμερη Βελανιδιά, *Quercus ithaburensis* Decne ή *Quercus macrolepis* Kotschy, ή *Quercus aegilops* Auct.

Η ήμερη βελανιδιά δεν έχει ιδιαίτερες εδαφικές απαιτήσεις. Είναι θερμο - ξηρόβιο και φωτόφιλο είδος και εμφανίζεται στη χαμηλή και ημιορεινή υψομετρική ζώνη σε εδάφη μέτρια έως αβαθή (Ραδόγλου, 2002), με προτίμηση στις πεδινές και λοφώδεις θέσεις 600-700 μέτρων υψομέτρου σε όλες τις εκθέσεις και τις κλίσεις. Είναι μακρόβιο είδος και μπορεί να ζήσει περισσότερο από 1000 χρόνια (Βλάμη et al., 2003).

Η κόμη της είναι περίπου ημικυκλική, με χονδρά κλαδιά και ξηρό φλοιό. Τα φύλλα (Σχήμα 2), είναι δερματώδη, μικρόμισχα, ωοειδή, με απεστρογγυλεμένη βάση και κολπωτά οδοντωτές παρυφές. Τα άνθη είναι μονογενή και ο καρπός (Σχήμα 2) είναι πλατύς με μεγάλο κύπελλο, που καλύπτει περίπου μέχρι το μέσο το σπέρμα και φέρει μεγάλα γλωσσοειδή λέπια, που μπορεί να στρέφονται προς τα πάνω (*Q. aegilops* var. *tyrica*) ή προς τα πίσω, (*Q. aegilops* var. *macrolepis*) (Ντούρος, 2002; Παπαδόπουλος et al., 2002).

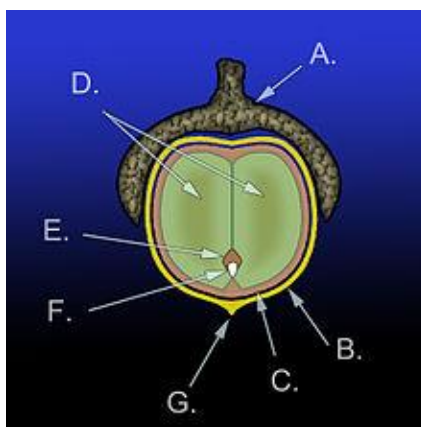


Σχήμα 2. Φύλλα και καρποί ήμερης βελανιδιάς

2.4. Ο καρπός της βελανιδιάς

2.4.1. Γενικά

Το βελανίδι ή βάλανος ή δρυοβάλανος, είναι ο καρπός της βελανιδιάς και περιβάλλεται σχεδόν μέχρι τη μέση από ένα μεγάλο κύπελλο με χαρακτηριστικά παχιά λέπια (Βλάμη et al., 2003). Κάθε βελανίδι (Σχήμα 3) περιέχει ένα σπέρμα, που αποτελείται από ένα μικρό έμβryo το οποίο περιέχει δύο σαρκώδη τμήματα (κοτυληδόνες) με αποθέματα τροφής, ριζίδιο και βλαστίδιο. Το σπέρμα περιβάλλεται από το περισπέρμιο και το περικάρπιο και η βάση του βελανιδιού καλύπτεται από το κέλυφος που έχει μορφή κυπέλλου. Το μέγεθος των βελανιδιών ποικίλει από 1 έως 6 εκατοστά μήκος και 0,8 έως 4 εκατοστά πλάτος (Müller-Schwarze, 2009).



Σχήμα 3. Μορφολογία και ανατομία του βελανιδιού (A. κέλυφος, B. περικάρπιο, C. περισπέρμιο, D. 2 κοτυληδόνες, E. βλαστίδιο, F. Ριζίδιο, G. ύπερος)

Τα βελανίδια ωριμάζουν στο τέλος Σεπτεμβρίου - αρχές Οκτωβρίου (Ofcarcik & Burns, 1971; Βλάμη et al., 2003; Dunham, 2009;), οι καρποί εμφανίζονται μόνοι ή σε ζεύγος και μετά την ωρίμανση έχουν καφέ χρώμα. Η πτώση των καρπών συμβαίνει τον Δεκέμβριο - Ιανουάριο (Ραδόγλου, 2002). Η ποιότητα και ο όγκος των καρπών εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η συχνότητα των βροχοπτώσεων, οι παγετοί, η ποιότητα του εδάφους, αλλά και το είδος του δέντρου (Dunham, 2009).

Το βελανίδι, είναι καρπός που συλλέγεται, αποθηκεύεται και επεξεργάζεται σχετικά εύκολα ακόμη και για τις ποικιλίες που απαιτούν αποπίκραση, και σε αντίθεση με το καλαμπόκι, το κριθάρι, το σιτάρι και το ρύζι δεν απαιτεί όργωμα, άρδευση και προσθήκη λιπασμάτων. Επίσης, σε αντίθεση με πολλά άλλα τρόφιμα, τα βελανίδια δεν είναι απαραίτητο να φαγωθούν ή να υποβληθούν σε επεξεργασία αμέσως, αλλά μπορούν να αποθηκευτούν για μεγάλο χρονικό διάστημα (Keegan, 2011).

Από διατροφικής άποψης, τα βελανίδια αποτελούν τροφή πλούσια σε θρεπτικά συστατικά (πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, λίπη, ιχνοστοιχεία, βιταμίνες), τα οποία ποικίλουν από είδος σε είδος (Keegan, 2011; Rashid et al., 2014). Παρόλο που τα βελανίδια των περισσότερων ποικιλιών είναι άγευστα, όπως το καλαμπόκι και το σιτάρι, κάποια έχουν γλυκιά γεύση και μπορούν να καταναλωθούν ωμά, ως ξηροί καρποί (Bainbridge, 1986; Al Jassim et al., 1998), ενώ οι περισσότερες ποικιλίες με κατάλληλη επεξεργασία, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή ψωμιού, μπισκότων, κέικ, ζυμαρικών και άλλων βρώσιμων προϊόντων (Kobs, 2008; Sabrin, 2009; Claudia, 2013; Rashid et al., 2014).

Τα βελανίδια είναι μία από τις σημαντικότερες τροφές της άγριας φύσης στις περιοχές όπου εμφανίζονται οι βελανιδιές. Αποτελούν σημαντικό μέρος της διατροφής των πουλιών, των σκίουρων και διάφορων τρωκτικών, αλλά και μεγάλων θηλαστικών όπως οι χοίροι, τα αιγοπρόβατα, τα ζαρκάδια και τα ελάφια (Al Jassim et al., 1998; Cantos et al., 2003; Müller-Schwarze, 2009).

2.4.2. Χημική σύσταση

Η χημική σύσταση του βελανιδιού έχει μελετηθεί πειραματικά από πολλούς ερευνητές (Ofcarcik & Burns, 1971; Bainbridge, 1985; Al Jassim et al., 1998; Nieto et al., 2002; Rakić et al., 2006; Ghafour et al., 2010; Owais & Abdelrahman, 2010; Rababah et al., 2010), και ποικίλει ανάλογα με το είδος, τις εδαφοκλιματικές συνθήκες της περιοχής και τον βαθμό ωρίμανσης του καρπού (εποχή συγκομιδής) (Dunham, 2009; Tejerina et al., 2011). Μία σύνοψη αυτών των μεταβλητών, από 18 είδη βελανιδιών, παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Χημική σύσταση καρπών βελανιδιού από 18 διαφορετικά είδη (Bainbridge, 1986)

Συστατικό	Εύρος περιεκτικότητας %
Υγρασία	8.7 - 44.6
Πρωτεΐνες	2.3 - 8.6
Λίπη	1.1 - 31.3
Υδατάνθρακες	32.7 - 89.7
Τανίνες	0.1 - 8.8
Θερμιδική αξία (Kcal/100 g)	265 - 577

2.4.3. Διατροφική αξία

2.4.3.1. Πρωτεΐνες

Τα βελανίδια περιέχουν πολλά απαραίτητα αμινοξέα και η περιεκτικότητα 18 διαφορετικών ειδών φαίνεται στον Πίνακα 2. Παρόλο που το ποσοστό των πρωτεϊνών στα βελανίδια δεν είναι ιδιαίτερα υψηλό (2.3 - 8.6%) (Bainbridge, 1986; Owais & Abdelrahman, 2010; Rababah et al., 2010), σύμφωνα με τα ευρήματα διαφόρων μελετών που προέκυψαν από τον προσδιορισμό των περιεχόμενων αμινοξέων φαίνεται πως οι πρωτεΐνες του βελανιδιού είναι υψηλότερης βιολογικής αξίας από τις πρωτεΐνες άλλων καρπών όπως π.χ. του καρυδιού τύπου pecan (Ofcarcik & Burns, 1971). Επίσης, η ποικιλία *Q. Calliprinos* υπερέρχει σε πρωτεΐνες (8,04%) από το κριθάρι του οποίου η περιεκτικότητα είναι 7,33% (Owais & Abdelrahman, 2010).

Όπως διαπιστώνεται στην έρευνα των Rakić et al. (2006), η θερμική επεξεργασία (200°C – 20min) των καρπών, έχει θετική επίδραση στην περιεκτικότητα σχετικών εκχυλισμάτων σε πρωτεΐνες, αυξάνοντας το ποσοστό τους από 4,18% σε 4.51 % σε δείγμα βελανιδιού της ποικιλίας *Q. Robur*. Στην ίδια έρευνα, παρατηρείται ακόμη μεγαλύτερη αύξηση των πρωτεϊνών στο αποξηραμένο εναιώρημα του θερμικά

επεξεργασμένου βελανιδιού (14,06%), οδηγώντας έτσι στην παραγωγή ενός υψηλά πρωτεϊνούχου προϊόντος. Η αύξηση αυτή μπορεί να οφείλεται σε μεγαλύτερου βαθμού υδρόλυση των πρωτεϊνών, είτε λόγω μερικής μετουσίωσης των πρωτεϊνών με τη θέρμανση, είτε λόγω απενεργοποίησης αναστολέων πρωτεολυτικών ενζύμων με τη θέρμανση (Belitz et al., 2009).

Πίνακας 2. Περιεκτικότητα των καρπών βελανιδιού σε αμινοξέα από 18 διαφορετικά είδη (Bainbridge, 1986)

Αμινοξέα	Περιεκτικότητα (mg/g)
Γλυκίνη	0.98 - 1.37
Αλανίνη	1.02 - 1.57
Βαλίνη	0.97 - 1.22
Λευκίνη	1.69 - 2.08
Ισολευκίνη	0.63 - 0.72
Σερίνη	0.94 - 1.23
Θρεονίνη	0.87 - 1.13
Μεθειονίνη	0.26 - 0.31
Φαινυλαλανίνη	0.90 - 1.09
Τυροσίνη	0.68 - 0.99
Λυσίνη	1.19 - 1.51
Αργινίνη	1.48 - 2.25
Ιστιδίνη	0.71 - 1.05
Προλίνη	1.41 - 1.58
Ασπαρτικό οξύ	2.75 - 3.66
Γλουταμινικό οξύ	3.10 - 4.33

2.4.3.2. Υδατάνθρακες

Το κύριο συστατικό των καρπών βελανιδιού είναι το άμυλο (47-55%) (Ofcarcik & Burns, 1971; Correia & Beirão-da-Costa, 2010; Correia & Beirão-da-Costa, 2011), και η περίθλαση ακτίνων X έδειξε ότι η δομή του αμύλου των ποικιλιών *Q. Crispula* και *Q. mongolica* είναι μεταξύ αυτής του καλαμποκιού και της πατάτας (Bainbridge, 1986).

Τα βελανίδια είναι επίσης πλούσια σε φυτικές ίνες και η περιεκτικότητα ποικίλει ανάλογα με το είδος. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα διαφόρων μελετών, το είδος *Q. ithaburensis* φαίνεται να περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό φυτικών ινών (44,7%) (Rababah et al., 2010), ακολουθεί το *Q. calliprinos* με ποσοστό 26,31% (Owais & Abdelrahman, 2010) και έπειτα το *Q. aegilops* με ποσοστό 23,6% (Al Jassim et al., 1998). Και οι τρεις ποικιλίες υπερέχουν σημαντικά σε ίνες σε σχέση με το κριθάρι (5,3%) (Al Jassim et al., 1998), το σιτάρι (7,6%) και το καλαμπόκι (7 %) (Widyaratne & Zijlstra, 2007).

2.4.3.3. Βιταμίνες

Τα βελανίδια αποτελούν εξαιρετικές πηγές ορισμένων βιταμινών (Bainbridge, 1986; Keegan, 2011). Περιέχουν από 5 - 54,8 mg βιταμίνης C ανά 100 g ακατέργαστου βελανιδιού, τιμή συγκρίσιμη με την περιεκτικότητα σε βιταμίνη C του λεμονιού, που είναι 58,1 mg ανά 100 g, ενώ το είδος *Q. phellos* περιέχει 54mg /g βιταμίνης A. Αξίζει να σημειωθεί, ότι λιγότερο από 30g βελανιδιών καλύπτουν την ημερήσια συνιστώμενη πρόσληψη βιταμίνης A που είναι 1500 mg (Bainbridge, 1986).

Σημαντική είναι και η παρουσία της βιταμίνης E, γνωστή για την αντιοξειδωτική της δράση σε δείγματα βελανιδιού. Πιο συγκεκριμένα, βελανίδια των ποικιλιών *Q. rotundifolia*, *Q. ilex*, και *Q. Suber*, βρέθηκε ότι περιέχουν 19, 31, και 38 mg/kg ξηρού υλικού, αντίστοιχα, α-τοκοφερόλης και 113, 66, και 74 mg/kg ξηρού υλικού, αντίστοιχα, γ-τοκοφερόλης (Cantos et al., 2003).

2.4.3.4. Λιπίδια

Τα βελανίδια περιέχουν λιπίδια, όπως τριγλυκερίδια (Charef et al., 2008), λιπαρά οξέα (Cantos et al., 2003; Rakić et al., 2007; Charef et al., 2008; Sabrin, 2009; Tejerina et al., 2011;), στερόλες (β-σιτοστερόλη, στιγμαστερόλη, καμπεστερόλη) (Lopes & Bernardo-Gil, 2005; Rakić et al., 2007), τερπένια, στεροειδή και σαπωνίνες (Ghafour et al., 2010). Αξιοσημείωτο είναι ότι τα βελανίδια περιέχουν περισσότερα λιπαρά από τα αμύγδαλα (Anderson, 2007).

Από τα λιπαρά οξέα, αυτό που βρίσκεται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα στα βελανίδια είναι το ελαϊκό οξύ, σε ποσοστό 66.74%, 67.00% και 63.13% για τις ποικιλίες *Q. rotundifolia*, *Q. ilex* και *Q. suber*, αντίστοιχα, ακολουθεί το λινελαϊκό οξύ σε ποσοστό 14.29%, 16.12% και 21.32%, αντίστοιχα, και το παλμιτικό οξύ σε ποσοστό 12.52%, 13.40% και 10.54%, αντίστοιχα. Σε μικρότερο ποσοστό (0,68%-1,15%), περιέχεται το α-λινολενικό οξύ στις τρεις παραπάνω ποικιλίες (Cantos et al., 2003; Charef et al., 2008; Sabrin, 2009). Η περιεκτικότητα σε λινελαϊκό οξύ (ω-6 πολυακόρεστο λιπαρό οξύ) και σε α-λινολενικό οξύ (ω-3 πολυακόρεστο λιπαρό οξύ), είναι ιδιαίτερα σημαντική για την σύνθεση των εικοσανοειδών, αλλά και για την πρόληψη των καρδιαγγειακών παθήσεων (Rakić et al., 2007). Άλλα λιπαρά οξέα που βρίσκονται σε μικρότερες ποσότητες στα βελανίδια είναι το παλμιτελαϊκό οξύ, το στεατικό οξύ, το γαδελαϊκό οξύ και το μυριστικό οξύ (Cantos et al., 2003).

2.4.3.5. Τανίνες

Οι τανίνες είναι πολύπλοκες, υδρόφιλες, μη αζωτούχες και μη τοξικές φαινολικές ενώσεις (Rakić et al., 2004; Rakić et al., 2006; Tejerina et al., 2011), που περιέχονται στα βελανίδια σε ποσοστό από 0.1 - 8.8% (Bainbridge, 1986) και είναι υπεύθυνες για την πικρή γεύση ορισμένων ποικιλιών (Bainbridge, 1986; Dunham, 2009). Η συγκέντρωση των τανινών ποικίλει στα διάφορα τμήματα του βελανιδιού (Müller-Schwarze, 2009) και σύμφωνα με τους Ghafour et al. (2010), η μεγαλύτερη συγκέντρωση στις ποικιλίες *Q. aegilops* και *Q. libani*, βρίσκεται στο περικάρπιο (180.814 και 117.663 mg/g, αντίστοιχα), ακολουθεί ο καρπός (149.907 και 109.539 mg/g, αντίστοιχα) και την μικρότερη συγκέντρωση τανινών έχει το κέλυφος (158.229 και 109.048 mg/g, αντίστοιχα), ενώ στην ποικιλία *Q. infectoria*, οι περισσότερες

τανίνες βρίσκονται στον καρπό (91.339 mg/g), ακολουθεί το περικάρπιο (56.146 mg/g) και το κέλυφος (51.802 mg/g).

2.4.3.6. Άλλα συστατικά

Τα βελανίδια περιέχουν επίσης υψηλά ποσοστά μετάλλων και ιχνοστοιχείων και είναι πλούσια πηγή αντιοξειδωτικών και φαινολικών ουσιών, για τα οποία γίνεται εκτενής αναφορά στα κεφάλαια που ακολουθούν.

2.4.4. Χρήσεις βελανιδιού

2.4.4.1. Γενικά

Τα βελανίδια χρησιμοποιούνται κυρίως ως ζωοτροφή για αιγοπρόβατα και χοίρους (Bainbridge, 1986; Al Jassim et al., 1998; Cantos et al., 2003; Charef et al., 2008; Rababah et al., 2010; Awawdeh, 2011;). Μάλιστα, σύμφωνα με τους Cantos et al. (2003), το κρέας των χοίρων που τρέφονται με βελανίδια είναι καλύτερης ποιότητας από το κρέας των χοίρων που τρέφονται με συμβατικές ζωοτροφές, καθώς είναι πλούσιο σε ελαϊκό οξύ (Charef et al., 2008).

Τα βελανίδια όμως δεν χρησιμοποιούνται μόνο για την τροφή των ζώων. Το βελανιδάλευρο, μπορεί να αναμιχθεί με άλλα άλευρα για την παρασκευή ψωμιού, μπισκότων και κέικ, αυξάνοντας την θρεπτική τους αξία (Bainbridge, 1986; Sabrin, 2009; Rababah et al., 2010; Claudia, 2013) και τα τεμαχισμένα βελανίδια είναι εξαιρετικά για σούπες (Bainbridge, 1986; Anderson, 2007). Αφού ξηραθούν και αλεστούν σε κόκκους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατο του καφέ (Bainbridge, 1986; Rakić et al., 2007; Rababah et al., 2010; Claudia, 2013) και ορισμένες ποικιλίες, που από την φύση τους έχουν γλυκιά γεύση, μπορούν να καταναλωθούν ως ξηροί καρποί (Bainbridge, 1986; Al Jassim et al., 1998). Ακόμη, από τα βελανίδια παράγεται λάδι το οποίο προσομοιάζει σε γεύση και ποιότητα με το ελαιόλαδο (Bainbridge, 1985; Charef et al., 2008; Claudia, 2013).

Εκτός των άλλων, τα βελανίδια χρησιμοποιούνται και για την παραγωγή καυσόξυλων και κάρβουνου (Charef et al., 2008) και το καπάκι τους αποτελεί εξαιρετικό δεσμικό

και βαφικό υλικό για την κατεργασία των δερμάτων (Γιαννακοπούλου, 2002; Βλάμη et al., 2003). Από ένα είδος βελανιδιάς, το φελλόδεντρο (*Quercus suber*), εξάγεται από το εξωτερικό μέρος του κορμού του φυτού ένα υλικό γνωστό ως φελλός, το οποίο έχει πολλές εφαρμογές χάρη στις ιδιότητές του (Fernandes et al., 2009).

Τα βελανίδια έχουν και φαρμακευτικές ιδιότητες, καθώς το εκχύλισμά τους είναι καταπραϋντικό και μπορεί να εφαρμοστεί επάνω σε πληγές. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης για να ανακουφίσει τα ξαναμμένα μάτια, επειδή είναι ικανό ψυκτικό (Anderson, 2007), και δρα θετικά στις αιμορροΐδες, τη φλεβίτιδα και τον πονόλαιμο, την διάρροια, τη δυσεντερία, την αμυγδαλίτιδα, τη φαρυγγίτιδα και τη λαρυγγίτιδα (Rakić et al., 2004; Anderson, 2007). Ένα ακόμη πεδίο εφαρμογής των βελανιδιών είναι η κοσμετολογία, καθώς αποτελούν εξαιρετικές πηγές αντιοξειδωτικών ουσιών.

2.4.4.2. Άλευρο βελανιδιού

Το άλευρο του βελανιδιού είναι άλευρο υψηλής διατροφικής αξίας και περιέχει σημαντικές ποσότητες ασβεστίου, μαγνησίου, φωσφόρου, καλίου, θείου, λιπιδίων, υδατανθράκων και πρωτεϊνών (Rashid et al., 2014). Από την φύση του δεν περιέχει γλουτένη, γεγονός που το καθιστά ένα λειτουργικό συστατικό, το οποίο μπορεί να αντικαταστήσει το κοινό άλευρο σίτου ή άλλα άλευρα ελεύθερα γλουτένης, με σκοπό να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή προϊόντων που προορίζονται για άτομα με δυσανεξία στη γλουτένη και πάσχουν από κοιλιοκάκη (Claudia, 2013).

Η αντικατάσταση του κοινού αλεύρου με άλευρο βελανιδιού έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή προϊόντων υψηλής βιολογικής αξίας, εξαιτίας της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε αντιοξειδωτικές ουσίες (Sabrin, 2009; Rashid et al., 2014). Μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως βασικό συστατικό είτε σε συγκεκριμένη ποσότητα αναμιγμένο με άλλα άλευρα, για την παρασκευή ψωμιού, μπισκότων, κέικ, ζυμαρικών και γλυκών (Sabrin, 2009). Σε συνδυασμό με άλλα άλευρα, λειτουργεί ως φυσικό ενισχυτικό γεύσης αλλά και ως φυσικό συντηρητικό, λόγω της περιεκτικότητάς του σε τανίνες που δρουν ως αναστολείς της μικροβιακής αλλοίωσης, επεκτείνοντας έτσι την διάρκεια ζωής των προϊόντων χωρίς να καθίσταται αναγκαία η χρήση πρόσθετων ουσιών (Rashid et al., 2014). Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3, το άλευρο βελανιδιού της ποικιλίας *Q. aegilops*, έχει

μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε λιπαρά και υδατάνθρακες από το άλευρο σίτου, υστερεί όμως στην περιεκτικότητα πρωτεϊνών.

Πίνακας 3. Χημική σύσταση αλεύρου βελανιδιού και αλεύρου σίτου (Rashid et al., 2014)

Συστατικό	Περιεκτικότητα % Άλευρο βελανιδιού (<i>Q. aegilops</i>)	Περιεκτικότητα % Άλευρο σίτου
Τέφρα	2,8	1,4
Υγρασία	10,2	12,8
Λίπος	10,5	2,9
Πρωτεΐνες	2,9	13,6
Υδατάνθρακες	73,5	69,3

Από την έρευνα των Rashid et al. (2014), διαπιστώθηκε ότι υποκαθιστώντας κατά 15% το άλευρο σίτου με βελανιδάλευρο για την παρασκευή μίας παραδοσιακής Ιρακινής συνταγής ονόματι “Kulicha”, τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος, όσον αφορά τη γεύση, την υφή, το χρώμα και την οσμή, επηρεάστηκαν θετικά. Κατά την Sabrin (2009), η αντικατάσταση του αλεύρου σίτου με άλευρο βελανιδιού σε ποσοστό 50%, για την παρασκευή μπισκότων, επηρέασε σε αρκετά μεγάλο βαθμό τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των μπισκότων, τα οποία όμως θεωρήθηκαν αποδεκτά από τους καταναλωτές. Τα μπισκότα που παρασκευάστηκαν με την προσθήκη αλεύρου βελανιδιού ήταν πιο μαλακά, πιθανόν εξαιτίας της μεγαλύτερης περιεκτικότητάς του σε λιπαρά ή της διαφοράς που παρουσιάζεται στην δομή του αμύλου των δύο ειδών αλεύρου. Στην ίδια έρευνα, κατά την παρασκευή κέικ με προσθήκη 25% αλεύρου βελανιδιού και 75% αλεύρου σίτου, τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος δεν παρουσίασαν καμία μεταβολή, πράγμα που σημαίνει ότι προέκυψε προϊόν υψηλότερης θρεπτικής αξίας, χωρίς όμως να αλλοιωθεί η γεύση, η υφή ή η οσμή του.

2.4.4.3. Έλαιο βελανιδιού

Από τα βελανίδια εξάγεται έλαιο το οποίο μπορεί να συγκριθεί σε ποιότητα και γεύση με το ελαιόλαδο (Bainbridge, 1986). Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται ορισμένες από τις ιδιότητες του ελαίου του βελανιδιού σε σύγκριση με το ελαιόλαδο. Τα κυριότερα λιπαρά οξέα του ελαίου του βελανιδιού είναι το ελαϊκό (C18:1), το λινελαϊκό (C18:2) και το παλμιτικό οξύ (C16:0), με το λινελαϊκό και το παλμιτικό να ξεπερνούν κατά πολύ την περιεκτικότητας στο ελαιόλαδο. Ως ω-6 πολυακόρεστο λιπαρό οξύ, το λινελαϊκό οξύ, θεωρείται ιδιαίτερα σημαντικό και πολύτιμο για την ανθρώπινη υγεία (Lopes & Bernardo-Gil, 2005).

Πίνακας 4. Ιδιότητες ελαίου βελανιδιού και ελαιολάδου (Bainbridge, 1986)

Παράμετρος	Έλαιο βελανιδιού*	Ελαιόλαδο
Ειδικό βάρος	0.91	0.914-0.919
Δείκτης διάθλασης	1.4627	1.466-1.468
Αριθμός σαπωνοποίησης	191.45	187-196
Ελαϊκό οξύ (C18:1) %	58.31	83.5-84.4
Παλμιτικό οξύ (C16:0) %	11.43	6.9-9.4
Λινελαϊκό οξύ (C18:2) %	37.5	4.0-4.6

*Μ.Ο. 5 ποικιλιών

Παρόλο που το βελανίδι στην πλειοψηφία των ποικιλιών, δεν μπορεί να θεωρηθεί ένας ιδιαίτερα ελαιούχος καρπός, η περιεκτικότητά του σε έλαιο (περίπου 9% για τις ποικιλίες *Q. suber* και *Q. ilex*), είναι της τάξης άλλων φυτικών υλικών που χρησιμοποιούνται στην φαρμακευτική βιομηχανία για την αξιοποίηση των ευεργετικών τους ιδιοτήτων, όπως για παράδειγμα οι φύτρες σιταριού που έχουν περιεκτικότητα σε λίπος μικρότερη από 10% (Charef et al., 2008). Ορισμένες ποικιλίες όμως, περιέχουν περισσότερο από 30% έλαιο, ποσότητα που είναι ίση ή και μεγαλύτερη από αυτήν που περιέχει η ελιά (Bainbridge, 1986).

Το λάδι των βελανιδιών μπορεί να παραχθεί πιο οικονομικά από ότι το ελαιόλαδο, καθώς τα βελανίδια δεν είναι τόσο ευαίσθητα στην αλλοίωση κατά τη συγκομιδή,

όσο οι ελιές (Bainbridge, 1985). Επίσης, στην μελέτη των Lopes & Bernardo-Gil (2005), βρέθηκε ότι το λάδι του βελανιδιού είναι πιο ανθεκτικό στην τάγγιση από το ελαιόλαδο. Μετά την εξαγωγή λαδιού ο εναπομείναντας πολτός μπορεί είτε να χρησιμοποιηθεί για ζωοτροφή (Bainbridge, 1986; Keegan, 2011), είτε να αξιοποιηθεί περαιτέρω για την απομόνωση του αμύλου (Lopes & Bernardo-Gil, 2005).

2.4.5. Συγκομιδή και προετοιμασία βρώσιμου βελανιδιού

Η συγκομιδή των βελανιδιών γίνεται με παρόμοιο τρόπο με αυτόν που συλλέγονται τα αμύγδαλα, τα φουντούκια και άλλοι ξηροί καρποί. Τα βελανίδια πρέπει να συλλέγονται απευθείας από το δέντρο και εάν αυτό δεν καθίσταται δυνατό, θα πρέπει να μαζεύονται την ίδια μέρα που πέφτουν στο έδαφος (Bainbridge, 1985). Στη συνέχεια απλώνονται στον ήλιο ή ξηραίνονται σε φούρνο, πριν αποθηκευτούν σε καλά αεριζόμενο και δροσερό χώρο (Bainbridge, 1986; Kobs, 2008).

Τα βελανίδια πολλών ειδών έχουν γλυκιά γεύση και μπορούν να καταναλωθούν αμέσως μετά την συγκομιδή χωρίς να απαιτούν κάποια προκατεργασία. Τέτοιες ποικιλίες αναφέρεται ότι είναι η *Q. aegilops*, *Quercus gambelii*, *Q. mongolica.*, *Q. emoryi*, *Q. dumosa*, *Q. vaccinifolia*, *Q. stellata*, *Q. virginiana*, *Q. garryana*, *Q. agrifolia*, *Q. macrocarpa*, *Q. lobata*, *Q. pumila*, *Q. muehlenbergii*, *Q. alba*, *Q. michauxii*, *Q. brandegeei*, *Q. gramuntia* και *Q. ilex* var *ballota*. Σαφώς υπάρχουν και άλλες ποικιλίες με εξίσου καλή γεύση ή και καλύτερη (Bainbridge, 1985, 1986; Al Jassim et al., 1998).

Ένας περιοριστικός παράγοντας για την κατανάλωση των περισσότερων ποικιλιών, είναι η παρουσία των τανινών που είναι υπεύθυνες για την πικρή γεύση των βελανιδιών (Kobs, 2008; Dunham, 2009; Sabrin, 2009; Keegan, 2011). Ωστόσο, η απομάκρυνση των τανινών πραγματοποιείται εύκολα με έκπλυση με νερό. Το νερό θα πρέπει να αλλάζεται αρκετές φορές για την διευκόλυνση της διαδικασίας ενώ η χρήση ζεστού νερού επιταχύνει τα αποτελέσματα (Bainbridge, 1986).

Η περιεκτικότητα των τανινών μπορεί να μειωθεί από 9% σε 0,18% χωρίς να επηρεάζεται η σύνθεση των απαραίτητων αμινοξέων και η θερμιδική αξία του καρπού (Bainbridge, 1986; Dunham, 2009). Μία αρνητική συνέπεια είναι ότι κατά την έκπλυση, μαζί με τις τανίνες απομακρύνονται και ορισμένες επιθυμητές

φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν στα βελανίδια. Ωστόσο, ακόμη και μετά την αποπύκνωση, τα βελανίδια παραμένουν καλές πηγές πολυφαινόλων (Kobs, 2008). Τα βελανίδια, προτού να υποστούν επεξεργασία, μπορούν να αφηθούν ώστε να βλαστάνουν. Όπως συμβαίνει και με άλλους καρπούς και σπόρους με την βλάστηση αυξάνεται η θρεπτική αξία του καρπού (Keegan, 2011).

2.5. Αντιοξειδωτικά

2.5.1. Εισαγωγή

Γενικά, ως αντιοξειδωτικό, ορίζεται κάθε ουσία η οποία βρίσκεται σε μικρές συγκεντρώσεις σε σύγκριση με το υπόστρωμα που οξειδώνεται και η οποία καθυστερεί σημαντικά ή αποτρέπει την οξείδωση του υποστρώματος αυτού (Shahidi, 1997). Επίσης, ως αντιοξειδωτικές ουσίες χαρακτηρίζονται οι ουσίες που εμποδίζουν τις αντιδράσεις των ελεύθερων ριζών με αναστολή της έναρξης ή της διάδοσής τους και μπορούν να μειώσουν την οξειδωτική βλάβη στο ανθρώπινο σώμα (Ismail et al., 2004).

Ένα αντιοξειδωτικό πρέπει να συνδυάζει τις εξής ιδιότητες (Μπόσκος, 1997):

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

Τα περισσότερα αντιοξειδωτικά είναι αρωματικές ενώσεις που διαθέτουν μία τουλάχιστον υδροξυλική ή αμινική ομάδα και χρησιμοποιούνται κυρίως σε συνδυασμό με τους λεγόμενους συνεργούς, σταθεροποιητές και συμπλοκοποιητές, προκειμένου η χρήση τους να είναι πιο αποτελεσματική (Μπόσκος, 1997; Belitz et al., 2009). Έχουν τη δυνατότητα να σταθεροποιούν ή να απενεργοποιούν τις ελεύθερες ρίζες πριν αυτές επιτεθούν στα κύτταρα του οργανισμού προλαμβάνοντας το οξειδωτικό στρες, που αποτελεί παράγοντα πρόκλησης ασθενειών (Madhavi et al., 1995; Pokorný et al., 2001). Γενικά, τα αντιοξειδωτικά, δεν μπορούν να επηρεάσουν

τον τελικό βαθμό οξειδωσης, καθυστερούν όμως σημαντικά τα αρχικά στάδια της αυτοοξειδωσης (Basu et al., 1999).

Οι κύριες λειτουργίες των αντιοξειδωτικών είναι:

- Απομάκρυνση του οξυγόνου
- Απομάκρυνση ιόντων με καταλυτικές αντιδράσεις
- Απομάκρυνση των ενδιάμεσων μιας οξειδωτικής διαδικασίας
- Εγκλωβισμός των αρχικών ελεύθερων ριζών
- Διάσπαση των αλυσιδωτών αντιδράσεων (Visioli et al., 2002)

Οι κυριότερες αντιοξειδωτικές ουσίες είναι οι βιταμίνες A, E, C, το β-καροτένιο, το σελήνιο (Se) και οιθειώδεις ενώσεις. Στα αντιοξειδωτικά κατατάσσονται επίσης ο σίδηρος (Fe), ο ψευδάργυρος (Zn), ο χαλκός (Cu), ο οποίος είναι απαραίτητος για την λειτουργία πολλών ενζύμων του ανοσοποιητικού συστήματος, το μαγγάνιο (Mn), οι πρωτεΐνες, τα φυσικοχημικά παράγωγα (ισοφλαβόνες, πολυφαινόλες, κατεχίνες), οι μεταλοπορφυρίνες, η κυστεΐνη και το α-λιποϊκό οξύ (Gutteridge & Halliwell, 1994).

2.5.2. Ελεύθερες ρίζες και δραστικά είδη οξυγόνου

Οι βλάβες που προκαλούνται στα κύτταρα και τα κυτταρικά συστατικά, τις οποίες τα αντιοξειδωτικά μπορούν να αποτρέψουν, οφείλονται στην διαδικασία της οξειδωσης και προκύπτουν από τη δράση των ελεύθερων ριζών (Shahidi, 1997). Ως ελεύθερη ρίζα ορίζεται ένα άτομο ή μόριο με ένα ή περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια και ανεξάρτητη παρουσία (Rosen, 1999). Επειδή περιέχουν ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο, οι ελεύθερες ρίζες, είναι ιδιαίτερα δραστικές και έχουν σύντομη ημιζωή. Μπορούν να δράσουν είτε ως δότες είτε ως δέκτες ηλεκτρονίων ενεργώντας οξειδωτικά ή αναγωγικά (Shahidi, 1997).

Οι πιο επιβλαβείς ελεύθερες ρίζες προέρχονται από ενώσεις που περιλαμβάνουν το οξυγόνο και ονομάζονται δραστικά είδη οξυγόνου (ΔΕΟ) (Μπόσκος, 1997). Όταν τα δραστικά είδη οξυγόνου και οι ελεύθερες ρίζες αντιδρούν με άλλα βιομόρια, ξεκινά μια αλυσιδωτή αντίδραση, κατά την οποία δημιουργούνται συνεχώς νέα άτομα ή ενώσεις με ασύζευκτα ηλεκτρόνια (Διάδοση) (Madhavi et al., 1995). Η πολύ μεγάλη βλαπτική επίδραση των ελεύθερων ριζών οφείλεται ακριβώς στον πολλαπλασιασμό

των μεταβολών που προκαλούνται από παρόμοιες αλυσιδωτές αντιδράσεις . Η αντίδραση σταματά όταν όλες οι ελεύθερες ρίζες αντιδράσουν προς προϊόντα που δεν παρέχουν πλέον νέες ελεύθερες ρίζες (Τερματισμός) (Madhavi et al., 1995; Μπόσκος, 1997).

Οι αντιδράσεις που παίρνουν μέρος κατά την οξειδωση είναι η εξής (Μπόσκος, 1997):

ΈΝΑΡΞΗ: R^{\cdot} (ελεύθερη ρίζα)

ΔΙΑΔΟΣΗ: $R^{\cdot} + O_2 \rightarrow ROO^{\cdot}$ (ρίζα υπεροξειδίου)

$ROO^{\cdot} + RH^{\cdot} \rightarrow ROOH + R^{\cdot}$

$ROOH + RH^{\cdot} \rightarrow RO^{\cdot}$

ΤΕΡΜΑΤΙΣΜΟΣ: $R^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow R-R$

$ROO^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow ROOR$

$ROO^{\cdot} + ROO^{\cdot} \rightarrow ROOR + O_2$ (αδρανή προϊόντα)

Τα κυριότερα δραστικά είδη οξυγόνου είναι η ρίζα σουπεροξειδίου ($O_2^{\cdot-}$), η ρίζα υδροξυλίου (OH^{\cdot}), η ρίζα υπεροξειδίου (ROO^{\cdot}), το O_2 απλής κατάστασης, το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και το υποχλωριώδες οξύ ($HOCl$). Στα δραστικά αυτά μοριακά είδη συμπεριλαμβάνεται επίσης και η δραστική μορφή αζώτου, το μονοξείδιο του αζώτου (NO^{\cdot}), το οποίο είναι ελεύθερη ρίζα (Rosen, 1999).

Οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να προκαλέσουν αλλοιώσεις στη δομή των λιπιδίων, των πρωτεϊνών αλλά και στο DNA (Valko et al., 2007). Τα λιπίδια και ιδιαίτερα τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα προσβάλλονται εύκολα από τις ελεύθερες ρίζες, εξαιτίας των πολλαπλών διπλών δεσμών, με αποτέλεσμα το σχηματισμό υπεροξειδίων. Η δράση τους στις πρωτεΐνες έχει βρεθεί ότι μπορεί να προκαλέσει μείωση της δραστικότητας των ενζύμων. Τέλος, οι ελεύθερες ρίζες προκαλούν οξειδωτικές βλάβες στο DNA που μπορεί να εξελιχθούν σε κακοήθεις νεοπλασίες αλλά και να οδηγήσουν στην επιτάχυνση της διαδικασίας του γήρατος . Ακόμη, οι ελεύθερες ρίζες θεωρούνται υπεύθυνες για την πρόκληση ασθενειών όπως η αθηροσκλήρωση, τα καρδιαγγειακά νοσήματα, το Αλτσχάιμερ, το εγκεφαλικό, η εμφάνιση φλεγμονών

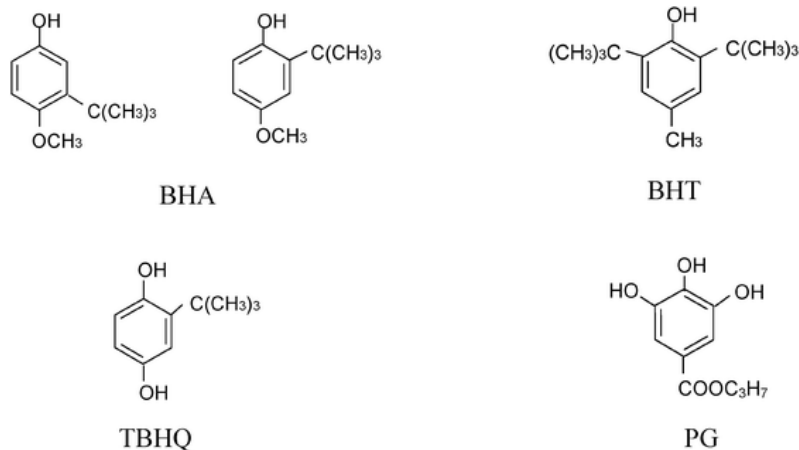
αλλά και η εξασθένηση του ανοσοποιητικού συστήματος (Basu et al., 1999; Gropper & Smith, 2012).

2.5.3. Διάκριση αντιοξειδωτικών

Τα αντιοξειδωτικά, ως προς την φύση τους διακρίνονται σε συνθετικά (τεχνητά) και φυσικά αντιοξειδωτικά. Φυσικά ονομάζονται αυτά που προσλαμβάνει ο οργανισμός μας μέσω της τροφής και τα πιο διαδεδομένα είναι οι τοκοφερόλες. Άλλα φυσικά αντιοξειδωτικά είναι η βιταμίνη C (ασκορβικό οξύ), το ασκορβικό νάτριο και ασβέστιο, η λεκιθίνη, το κιτρικό οξύ, το τρυγικό οξύ, το φωσφορικό οξύ, θειούχες φυτικές ενώσεις, ο παλμιτικός εστέρας της βιταμίνης C, τα καροτένια, οι κατεχίνες και οι πολυφαινόλες (Moure et al., 2001). Τα φυσικά αντιοξειδωτικά δρουν ως αποσβέστες των ελεύθερων ριζών δεσμευοντάς τες ή αναστέλλοντας την παραγωγή τους (Shahidi, 1997).

Τα συνθετικά αντιοξειδωτικά προστίθενται στα τρόφιμα για την επιβράδυνση της οξείδωσης και έχουν ισχυρότερη αντιοξειδωτική δράση, μεγαλύτερη σταθερότητα και μικρότερο κόστος από τα φυσικά αντιοξειδωτικά (Chen et al., 1992). Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως αντιοξειδωτικό, μία συνθετική ένωση δεν πρέπει να είναι τοξική, πρέπει να είναι ιδιαίτερα δραστική σε χαμηλές συγκεντρώσεις (0,01-0,02%) και να επικεντρώνεται στην επιφάνεια της λιπώδους ή της ελαιώδους φάσης (Belitz et al., 2009).

Τα σημαντικότερα συνθετικά αντιοξειδωτικά (Σχήμα 4) που επιτρέπονται σήμερα ως πρόσθετα είναι η βουτυλιωμένη υδροξυανισόλη (BHA), το βουτυλιωμένο υδροξυτολουόλιο (BHT), ο προπυλικός εστέρας του γαλλικού οξέος (PG) και η διτριτοταγής-βουτυλο-υδροκινόνη (TBHQ) (Moure et al., 2001). Γενικά, τα συνθετικά αντιοξειδωτικά δρουν ως σταθεροποιητές της διατροφικής και φυσικής αξίας των προϊόντων. Τοξικολογικές μελέτες σε πειραματόζωα, όμως, έχουν δείξει ότι τα BHT, BHA και οι εστέρες του γαλλικού οξέος μπορεί να προκαλέσουν αλλοιώσεις στο ήπαρ και τα νεφρά, δερματίτιδα καθώς και αλλεργικές αντιδράσεις (Kahl & Kappus, 1993).

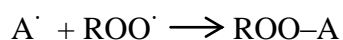
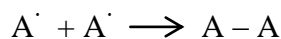
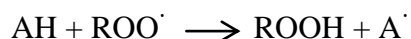


Σχήμα 4. Χημικές δομές των συνθετικών αντιοξειδωτικών

2.5.4. Μηχανισμός δράσης αντιοξειδωτικών

Τα αντιοξειδωτικά γενικά λειτουργούν είτε παρεμποδίζοντας τη δημιουργία δραστικών ειδών οξυγόνου, είτε σταματώντας τη διάδοση των ελεύθερων ριζών που προκαλείται από τις αλυσιδωτές αντιδράσεις. Επίσης, είναι δυνατόν η παρουσία κάποιου αντιοξειδωτικού να συμβάλλει στη διατήρηση της αντιοξειδωτικής δράσης κάποιου άλλου αντιοξειδωτικού και στην περίπτωση αυτή έχουμε συνεργατική δράση των δύο αντιοξειδωτικών (Shahidi, 1997).

Ο μηχανισμός δράσης των αντιοξειδωτικών περιλαμβάνει την απενεργοποίηση και την αναστολή της δράσης της ελεύθερης ρίζας συντελώντας στην άρση της αλυσιδωτής αντίδρασης και στην παραγωγή σταθερών προϊόντων, μέσω διμερισμού (Μπόσκος, 1997). Πιο συγκεκριμένα, ένα μόριο αντιοξειδωτικού AH δίνει ένα άτομο H σε μία ρίζα, ενδιάμεσο της αυτοξειδωτικής πορείας, (ROO[·]) και τη μετατρέπει σε σταθερή ένωση ROOH, ενώ το ίδιο οξειδώνεται σχηματίζοντας ρίζα (A[·]), η οποία όμως σταθεροποιείται μέσω συντονισμού και δεν είναι αρκετά ενεργή, για να τροφοδοτήσει τις αλυσιδωτές αντιδράσεις της αυτοξείδωσης (στάδιο διάδοσης). Τέλος οι ρίζες αντιδρούν μεταξύ τους και η πορεία τερματίζεται:



Παράλληλα, ορισμένα φυσικά αντιοξειδωτικά, όπως τα καροτενοειδή, αντιδρούν με το μονήρες οξυγόνο ($^1\text{O}_2$) και το μετατρέπουν σε κανονικό, παρεμποδίζοντας με τον τρόπο αυτό το σχηματισμό των μορίων που ξεκινούν την αυτοοξειδωση (Belitz et al., 2009).

Γενικότερα, ο βαθμός προστασίας των τροφίμων από τα αντιοξειδωτικά ποικίλει και εξαρτάται από τη σύσταση του ίδιου του τροφίμου, από τη γειτνίαση των λιπιδίων του με άλλα συστατικά (πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, νερό) και από το αντιοξειδωτικό. Πιο αποτελεσματική είναι η χρήση συνδυασμού αντιοξειδωτικών που εμφανίζουν συνεργιστική δράση και όχι απλά προσθετική (Gutteridge & Halliwell, 1994).

2.5.5. Σημασία των αντιοξειδωτικών για την υγεία

Η πρόσληψη αντιοξειδωτικών συστατικών μέσω της καθημερινής διατροφής συμβάλλει στην προαγωγή της υγείας και της ευεξίας, όπως αποδεικνύεται από πολλές επιστημονικές μελέτες. Μέσα στις τροφές υπάρχουν εκατοντάδες αντιοξειδωτικά, τα οποία είτε ενισχύουν τους αμυντικούς μηχανισμούς του οργανισμού, είτε διαθέτουν την ικανότητα να αντιμετωπίζουν απευθείας τις ελεύθερες ρίζες και να περιορίζουν ή να αποτρέπουν τις οξειδωτικές φθορές που προκαλούν (Valko et al., 2007).

Κάθε τροφή περιέχει έναν ιδιαίτερο συνδυασμό αντιοξειδωτικών και ως εκ τούτου συνεισφέρει μοναδικά στην προστασία του ανθρώπινου οργανισμού. Τροφές όπως τα φρούτα, τα λαχανικά, τα όσπρια, τα προϊόντα ολικής άλεσης, οι σπόροι, τα βότανα, τα καρυκεύματα και οι ξηροί καρποί, ξεχωρίζουν για τις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες (Basu et al., 1999).

Όταν η διαθεσιμότητα των αντιοξειδωτικών είναι μειωμένη επέρχεται συστηματική καταστροφή των κυττάρων από τις αντιδράσεις των ελεύθερων ριζών, έχοντας ως συνέπεια συσσωρευμένη καταστροφή, η οποία επιφέρει αποτελέσματα οξειδωτικού στρες. Οξειδωτικό στρες καλείται η ανισορροπία μεταξύ οξειδωτικών και αντιοξειδωτικών ουσιών (Pokorný et al., 2001). Το οξειδωτικό στρες εκτιμάται ότι συμβάλλει στην ανάπτυξη ενός ευρέος φάσματος ασθενειών και η αντιμετώπισή του μέσω μιας αντιοξειδωτικής διατροφής θεωρείται απαραίτητη για την πρόληψη ή την αντιμετώπιση σοβαρών νοσημάτων όπως η νόσος Αλτσχάιμερ, τα καρδιαγγειακά νοσήματα, ο καρκίνος, η νόσος του Πάρκινσον, η ρευματοειδής αρθρίτιδα καθώς και παθήσεις που προκαλούνται από τον διαβήτη (Shahidi, 1997).

Παρόλο που η προστατευτική δράση των αντιοξειδωτικών που λαμβάνονται διαμέσου της τροφής είναι μεγάλη, δεν ισχύει το ίδιο όταν αυτά χορηγούνται με την μορφή συμπληρώματος. Από δοκιμές που έχουν διεξαχθεί για την αντιμετώπιση του καρκίνου, αποδεικνύεται ότι δεν υπάρχει καμία βελτίωση της υγείας με την χορήγηση υπό μορφή συμπληρώματος, α -τοκοφερόλης και β -καροτένιο (Basu et al., 1999).

Επιδημιολογικές μελέτες δείχνουν ότι η υψηλή κατανάλωση φρούτων και λαχανικών, τα οποία είναι πλούσια σε ασκορβικό οξύ και καροτενοειδή καθώς και σε άλλα θρεπτικά συστατικά, σχετίζεται με μειωμένο κίνδυνο για την εμφάνιση ορισμένων ασθενειών όπως ο καρκίνος και τα καρδιαγγειακά νοσήματα. Η βιταμίνη E και τα καροτενοειδή φαίνεται να αναστέλλουν τον πολλαπλασιασμό και την νεοπλασματική μεταλλαγή που σχετίζονται με την ανάπτυξη του καρκίνου, το ασκορβικό οξύ αναστέλλει τον σχηματισμό νιτροζαμίνης, η οποία σχετίζεται με τον καρκίνο του στομάχου ενώ τα φλαβονοειδή μειώνουν την οξειδωτική βλάβη που προκαλείται από τις ελεύθερες ρίζες στο DNA (Nielsen, 1994; Gropper & Smith, 2012).

2.6. Πολυφαινόλες

2.6.1. Εισαγωγή

Οι πολυφαινόλες είναι αντιοξειδωτικές ουσίες που βρίσκονται στα φυτά και τα προστατεύουν από το στρες, την υπερϊώδη ακτινοβολία και τις μολύνσεις. Πρόκειται για μόρια με παρόμοιες χημικές δομές, που ανήκουν στην ευρύτερη ομάδα των φυτοχημικών ουσιών. Οι φυτοχημικές ουσίες βρίσκονται στα φυτικά τρόφιμα και παρουσιάζουν ενεργό και ωφέλιμη βιολογική δράση (Naczki & Shahidi, 2004). Από τα δεκάδες χιλιάδες φυτοχημικά μόρια, οι πολυφαινόλες αποτελούν την μεγαλύτερη ομάδα απαριθμώντας 8000 μόρια (Dai & Mumper, 2010).

Από χημικής άποψης, οι πολυφαινόλες είναι ενώσεις με ένα ή περισσότερα υδροξύλια, απευθείας συνδεδεμένα σε έναν ή περισσότερους αρωματικούς ή/ και ετεροκυκλικούς δακτυλίους (Quideau et al., 2011). Η δομή τους μπορεί να είναι απλή όπως των φαινολικών οξέων έως εξαιρετικά πολύπλοκη όπως των τανινών. Στην πλειονότητα τους είναι συζευγμένες με υδατάνθρακες μέσω των υδροξυλίων τους. Τα συζευγμένα σάκχαρα μπορεί να είναι μονοσακχαρίτες, δισακχαρίτες ή ολιγοσακχαρίτες. Η γλυκόζη είναι ο πιο κοινός εκπρόσωπος των σακχάρων, αν και απαντώνται επίσης η γαλακτόζη, η ραμνόζη, η ξυλόζη και η αραβινόζη, καθώς και το

γλυκουρονικό και γαλακτουρονικό οξύ. Οι πολυφαινόλες μπορούν επίσης να είναι ενωμένες με καρβοξυλικά και οργανικά οξέα, αμίνες και λιπίδια (Ignat et al., 2011).

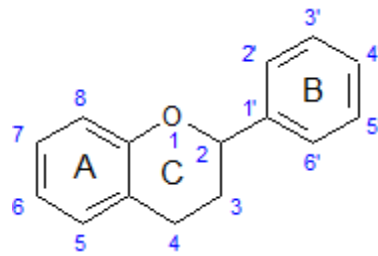
Οι πολυφαινόλες συμβάλλουν στο χρώμα, τη γεύση, τη λειτουργικότητα και τη θρεπτική αξία των τροφίμων. Ορισμένες πολυφαινόλες θεωρούνται αντιδιατροφικά συστατικά καθώς προσδίδουν πικρή και στυφή γεύση και γι' αυτό στην βιομηχανία τροφίμων συνήθως αφαιρούνται ώστε τα τρόφιμα να γίνουν περισσότερο αποδεκτά από τον καταναλωτή. Για παράδειγμα, οι χυμοί από ρόδι αναμειγνύονται με χυμούς μήλου προκειμένου να μειωθεί η δριμύτητα και η πικράδα (Quideau et al., 2011).

2.6.2. Κατηγορίες πολυφαινολών

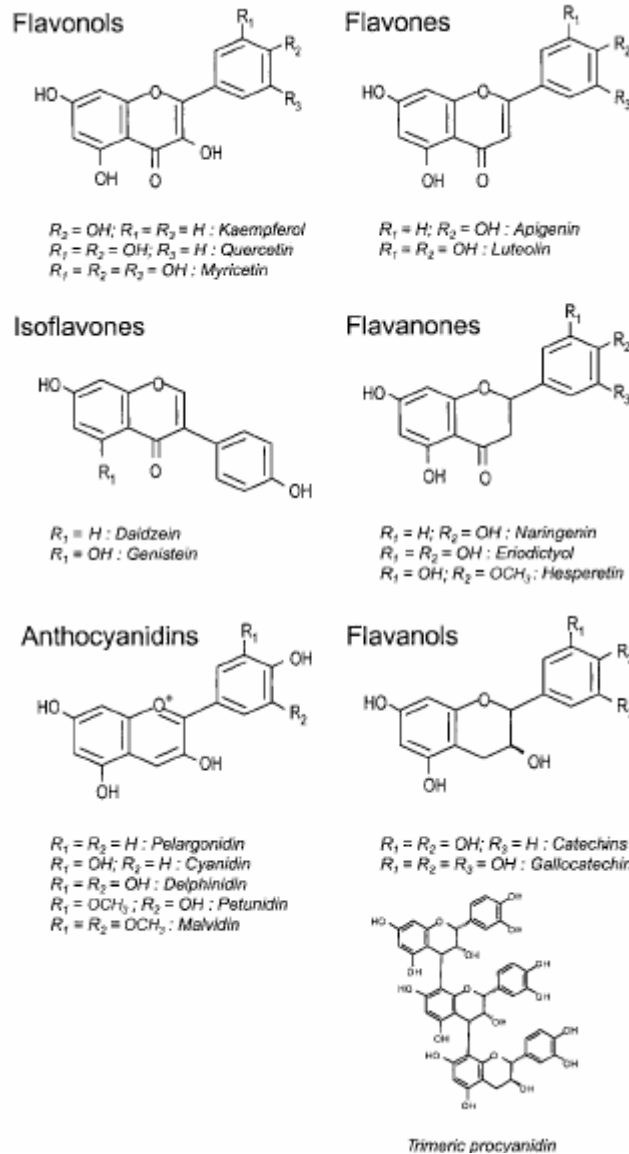
Οι πολυφαινόλες, ανάλογα με τον αριθμό των φαινολικών δακτυλίων που περιέχουν και την δομή του ανθρακικού τους σκελετού, κατατάσσονται στα φαινολικά οξέα, τα φλαβονοειδή, τα στιλβένια, και τις λιγνάνες (Ignat et al., 2011).

Τα φαινολικά οξέα αποτελούν την δεύτερη πιο διαδεδομένη κατηγορία των φαινολικών ενώσεων, ανευρίσκονται σχεδόν σε όλα τα φυτικά τρόφιμα και αποτελούνται από δύο υποομάδες, τα υδροξυβενζοϊκά και τα υδροξυκινναμωμικά οξέα. Το πιο διαδεδομένο φαινολικό οξύ είναι το καφεϊκό οξύ το οποίο αντιπροσωπεύει το 75 έως 100% υδροξυκινναμωμικών οξέων που υπάρχουν στα φρούτα. Άλλα ευρέως διαδεδομένα φαινολικά οξέα είναι και το κουμαρικό οξύ, το φερουλικό οξύ, το γαλλικό οξύ, το βανιλικό οξύ και το σιναπτικό οξύ (Manach et al., 2004).

Η μεγαλύτερη υποομάδα των πολυφαινολών είναι τα φλαβονοειδή και περιλαμβάνουν τις φλαβονόλες, τις φλαβόνες, τις φλαβανόλες (κατεχίνες), τις φλαβανόνες, τις ανθοκυανιδίνες και τις ισοφλαβόνες, διαθέτοντας συνολικά περισσότερα από 5000 στελέχη (Naczki & Shahidi, 2006). Τα φλαβονοειδή έχουν κοινή δομή, η οποία χαρακτηρίζεται από 2 αρωματικούς δακτυλίους (A και B) που συνδέονται μεταξύ τους με τρία άτομα άνθρακα και σχηματίζουν έναν οξυγονωμένο ετεροκυκλικό δακτύλιο (C), όπως φαίνεται στο Σχήμα 5. Στο Σχήμα 6 φαίνονται οι χημικές δομές των κυριότερων φλαβονοειδών (Manach et al., 2004).



Σχήμα 5. Βασική δομή και σύστημα αρίθμησης των φλαβονοειδών



Σχήμα 6. Χημικές δομές φλαβονοειδών

Οι διαφορές μεταξύ των επιμέρους τάξεων των φλαβονοειδών συνίστανται στον δακτύλιο πυρόνης και στον αριθμό των υδροξυλίων στους δακτύλιους A και B. Τα φλαβονοειδή έχουν σχετικά μικρά μοριακά βάρη και είναι γενικά ευδιάλυτα, ανάλογα

με την πολικότητα και τη χημική τους δομή (βαθμός υδροξυλίωσης, γλυκοζυλίωσης, ακυλίωσης, κλπ). Στα φλαβονοειδή ανήκουν και οι τανίνες οι οποίες ανάλογα με τη δομή τους διαχωρίζονται σε συμυκνωμένες και υδρολυόμενες τανίνες (Manach et al., 2004).

Τα στυλβένια δεν είναι ευρέως διαδεδομένα και απαντώνται σε μικρές ποσότητες στο καθημερινό διαιτολόγιο του ανθρώπου. Από αυτά, η ρεσβερατρόλη που απαντάται στο κρασί, έχει μελετηθεί για την αντικαρκινική της δράση και την πρόληψη των καρδιαγγειακών παθήσεων.

Οι λιγνάνες βρίσκονται σε αφθονία στον λιναρόσπορο, ενώ σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις απαντώνται στα σιτηρά, στους σπόρους, στα φρούτα και σε ορισμένα λαχανικά. Οι λιγνάνες μεταβολίζονται από βακτήρια του εντέρου σε εντεροδιόλη και εντερολακτόνη, οι οποίες έχουν την ικανότητα να αναστέλλουν την ανάπτυξη των καρκινικών κυττάρων (Dai & Mumper, 2010).

2.6.3. Αντιοξειδωτική δράση πολυφαινολών

Η προστατευτική δράση των πολυφαινολών αποδίδεται εν μέρει στην ικανότητά τους να δρουν ως "δεσμευτές" (scavengers) των ελεύθερων ριζών ή ως αποδομητές των αλυσιδωτών οξειδωτικών αντιδράσεων και η αντιοξειδωτική τους ικανότητα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την χημική τους δομή. Τα ορθο- και παρα-διφαινολικά παράγωγα έχουν σημαντική αντιοξειδωτική ικανότητα, η οποία αυξάνεται με την υποκατάσταση ατόμων H με αιθυλο- ή n-βουτυλο-ομάδες λόγω αύξησης της ηλεκτρονικής πυκνότητας του OH μέσω του επαγωγικού φαινομένου (Bravo, 1998).

Η αντιοξειδωτική τους δράση εκδηλώνεται με προστασία της LDL χοληστερόλης από την οξείδωση, που οδηγεί στην μείωση της αποτιθέμενης χοληστερόλης στους ιστούς και της αθηρωματικής πλάκας στα αγγεία, περιορίζοντας έτσι τον κίνδυνο για εμφάνιση καρδιοπαθειών. Τα φαινολικά αντιοξειδωτικά εμπλέκονται στην οξείδωση των λιπιδίων και άλλων μορίων δίνοντας ταχύτατα ένα άτομο υδρογόνου σε ελεύθερες ρίζες, εξουδετερώνοντάς τις. Επίσης δρουν ως δεσμευτές μεταλλικών ιόντων, τα οποία συχνά είναι υπεύθυνα για την οξείδωση, δημιουργώντας χημικά σύμπλοκα (Halliwell, 1999; Shahidi, 1997).

2.6.4. Πηγές πολυφαινολών

Οι φαινολικές ενώσεις είναι ευρέως διαδεδομένες στα φρούτα, στα λαχανικά, στα μπαχαρικά, στα όσπρια, στα δημητριακά και στους ξηρούς καρπούς αλλά και στο κρασί, την μύρα, το κακάο, το τσάι και το ελαιόλαδο (Κυριτσάκης, 1984; Stratil et al., 2007). Η περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες ποικίλει σημαντικά, ανάλογα με το τρόφιμο και ανάλογα με το είδος. Για παράδειγμα οι ανθοκυανίνες υπάρχουν μόνο στα κόκκινα σταφύλια και στα μήλα. Αυτή η διακύμανση μπορεί να οφείλεται στις περιβαλλοντικές συνθήκες στις οποίες καλλιεργείται το κάθε τρόφιμο, όπως η έκθεση στον ήλιο, η βροχή, ο τύπος του εδάφους, το περιβάλλον του θερμοκηπίου, η βιολογική καλλιέργεια αλλά και η απόδοση καρπών από δέντρο σε δέντρο, το στάδιο ωρίμανσης του καρπού και ορισμένοι γενετικοί παράγοντες (Manach et al., 2004).

Τα βατόμουρα, τα ακτινίδια, τα δαμάσκηνα, τα κεράσια και τα μήλα είναι πλούσιες πηγές υδροξυκιναμωμικών οξέων. Τρόφιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε φλαβονόλες είναι τα κρεμμύδια, το μπρόκολο, και τα βατόμουρα. Οι φλαβόνες απαντώνται μόνο σε δύο λαχανικά της ανθρώπινης διατροφής, το μαϊντανό και το σέλινο, ενώ οι φλαβονόνες είναι βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις μόνο στα εσπεριδοειδή (Naczk & Shahidi, 2006).

Οι φλαβανόλες απαντώνται στα τρόφιμα σε δύο μορφές προανθοκυανιδινών, εκ των οποίων οι πλουσιότερες πηγές είναι η σοκολάτα, το πράσινο τσάι, το κόκκινο κρασί και οι ξηροί καρποί. Οι φλαβανόλες αποτελούν τις κύριες πολυφαινόλες των μήλων και η περιεκτικότητά τους διαφέρει μεταξύ των διαφόρων ειδών και χρωμάτων. Το πράσινο τσάι είναι ο κύριος εκπρόσωπος των κατεχινών από τις οποίες οι κυριότερες είναι ο (-)-3-γαλλικός εστέρας επιγαλλοκατεχίνης (EGCG), η (-) επιγαλλοκατεχίνη (EGC), ο (-)-3-γαλλικός εστέρας επικατεχίνης (ECG) και η (-) επικατεχίνη (EC) (Hu & Kitts, 2001). Οι προανθοκυανιδίνες βρίσκονται επίσης σε πολλά άλλα φρούτα, όπως τα ροδάκινα, τα μούρα και τα μήλα (Manach et al., 2004).

Οι ισοφλαβόνες και η trans-ρεσβερατρόλη είναι σημαντικές βιοδραστικές πολυφαινόλες, γνωστές ως φυτοοιστρογόνα λόγω του ότι είναι ικανές να αντιδρούν με οιστρογονικούς υποδοχείς. Οι ισοφλαβόνες συναντώνται κυρίως στη σόγια αλλά βρίσκονται σε ικανοποιητικά ποσοστά στα όσπρια, τους ξηρούς καρπούς και τα λαχανάκια Βρυξελλών, ενώ η ρεσβερατρόλη βρίσκεται σε υψηλά ποσοστά στα σταφύλια και το κρασί (Venkatachalam & Sathe, 2006).

Το ελαιόλαδο αποτελεί πλούσια πηγή φαινολικών συστατικών τα οποία συμβάλλουν στην σταθερότητα και το άρωμά του. Από αυτά, η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη αναφέρονται συνήθως ως τα κύρια συστατικά, ενώ άλλα φαινολικά συστατικά που εμφανίζονται στην σύνθεση του ελαιολάδου είναι η ελευροπαΐνη, το καφεϊκό οξύ, το φερουλικό οξύ, το π-κουμαρικό οξύ, το όρθο-κουμαρικό οξύ, το πρωτοκατεχικό οξύ, το σιναπικό οξύ, το π-υδροξυβενζοϊκό οξύ, η απιγενίνη, το γαλλικό οξύ, κ.ά. Η συγκέντρωση των ολικών φαινολών συνήθως κυμαίνεται από 50 ως 200 ppm αλλά μπορούν να βρεθούν και ελαιόλαδα με περιεκτικότητα ως και 1000 ppm (Κυριτσάκης, 1984).

2.6.5. Σημασία των πολυφαινολών για την υγεία

Έρευνες δείχνουν ότι οι φαινολικές ενώσεις παίζουν σημαντικό ρόλο στην μείωση του κινδύνου για την εμφάνιση διαφόρων νοσημάτων όπως τα καρδιαγγειακά νοσήματα, ο καρκίνος, οι μικροβιακές λοιμώξεις, ο διαβήτης, και διάφορες φλεγμονές. Η μείωση του κινδύνου φαίνεται να εξαρτάται από την ποσότητα αλλά και το είδος των πολυφαινολών που προσλαμβάνονται μέσω της καθημερινής διατροφής (Dai & Mumper, 2010).

Οι πολυφαινόλες έχουν πολλές ευεργετικές ιδιότητες όσον αφορά την προστασία της κυτταρικής λειτουργίας. Παρουσιάζουν χημειοπροστατευτική δράση έναντι της καρκινογένεσης, αναστέλλουν την απόπτωση που προκαλείται λόγω της παρουσίας των ελεύθερων ριζών και προστατεύουν το DNA από την δράση τους (Halliwell, 1999). Η πρόσληψη των πολυφαινολών σε φυσιολογικά επίπεδα μπορεί να μην είναι επαρκής για την πρόληψη του καρκίνου, όταν όμως αυτές προσλαμβάνονται σε αυξημένη ποσότητα, τα αποτελέσματα είναι ευεργετικά (Dai & Mumper, 2010).

Με την κατανάλωση πλούσιων σε πολυφαινόλες ροφημάτων, συμπεριλαμβανομένου του χυμού κόκκινων σταφυλιών, του τσαγιού και του κόκκινου κρασιού, έχει αποδειχθεί ότι μειώνεται η λιποπρωτεΐνη χαμηλής πυκνότητας LDL, και σε ορισμένες περιπτώσεις αυξάνεται η λιποπρωτεΐνη υψηλής πυκνότητας HDL, εμποδίζοντας μια σειρά από ασθένειες όπως η θρόμβωση, η αρτηριοσκλήρωση, το έμφραγμα και το ήπιο εγκεφαλικό επεισόδιο (Quideau et al., 2011).

Η κατανάλωση μούρων, τα οποία είναι πλούσια σε πολυφαινόλες, έχει επίσης αποδειχθεί ότι έχει ευεργετική επίδραση στην λειτουργία των αιμοπεταλίων, της HDL χοληστερόλης και της αρτηριακής πίεσης. Η κατανάλωση ελαιολάδου αυξάνει την HDL χοληστερόλη, μειώνει τα τριγλυκερίδια, και προλαμβάνει το οξειδωτικό στρες (Pandey & Rizvi, 2009). Μία πιθανή αιτία για την ευεργετική του δράση είναι η περιεκτικότητά του σε υδροξυτυροσώλη και τυροσώλη, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την χαρακτηριστική γεύση και το χρώμα του παρθένου ελαιολάδου (Salvini et al., 2006).

Τα φλαβονοειδή έχουν θετική επίδραση στην λειτουργία των αιμοφόρων αγγείων και των ενδοθηλιακών κυττάρων, παρουσιάζοντας αντιθρομβωτικές και αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες. Έχει αποδειχθεί ότι μειώνουν την αρτηριακή πίεση και το οξειδωτικό στρες, καθώς και τον κίνδυνο για την εμφάνιση καρδιαγγειακών νοσημάτων (Naczki & Shahidi, 2006). Έρευνες δείχνουν ότι οι πολυφαινόλες του πράσινου τσαγιού, και κυρίως ο εστέρας επιγαλλοκατεχίνης (EGCG), έχουν αντικαρκινική δράση, εμποδίζουν την εξέλιξη της καρκινογένεσης, προστατεύουν το DNA από μεθυλίωση, δρουν ως αναστολείς πρωτεασώματος στα ογκώδη κύτταρα, παρουσιάζουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες, ρυθμίζουν την εξέλιξη του κυτταρικού κύκλου και προκαλούν την απόπτωση των ογκωδών κυττάρων (Chen & Dou, 2008).

Σε άτομα που βρέθηκαν θετικά στον ιό HIV, μια κατάσταση όπου το οξειδωτικό στρες μπορεί εύκολα να αυξηθεί, η κατανάλωση αυξημένης ποσότητας χυμού φρούτων (φραγκοστάφυλο, μήλο, κόκκινο σταφύλι, αχλάδι) και πράσινου τσαγιού, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας στο αίμα, την βελτίωση της λειτουργίας του ανοσοποιητικού συστήματος και την μείωση της βλάβης στο DNA (Arendt et al., 2001).

2.7. Αντιοξειδωτικά στα βελανίδια

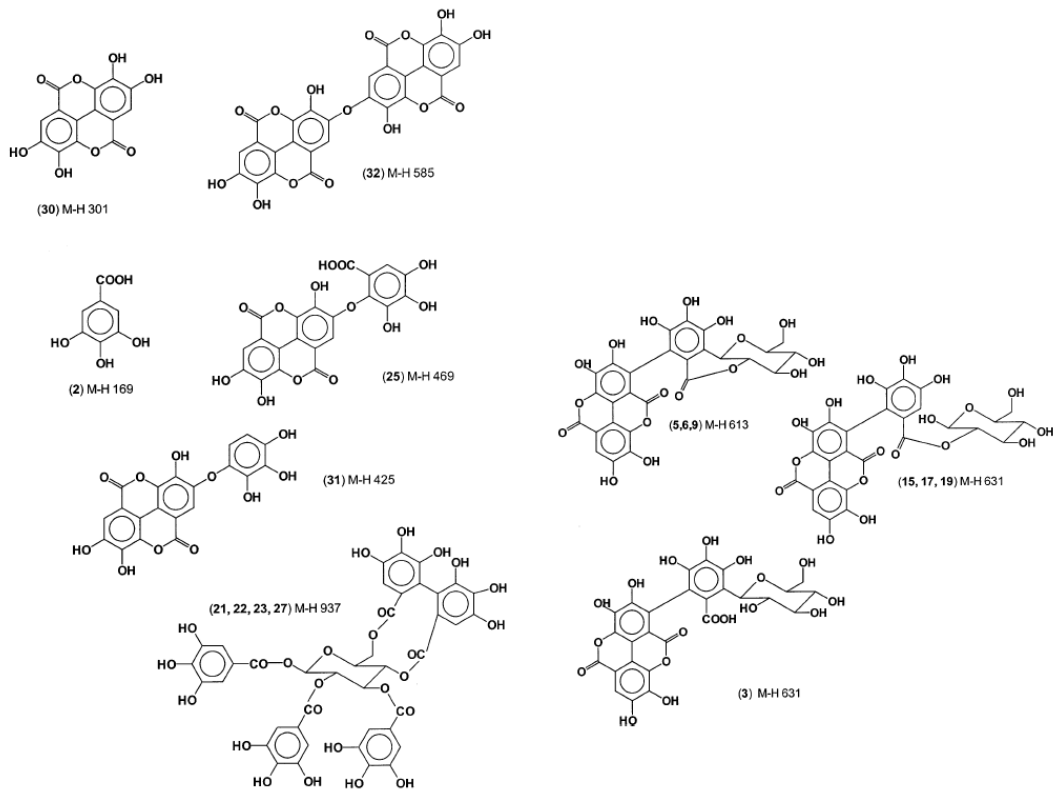
Το πλούσιο αντιοξειδωτικό δυναμικό των βελανιδιών οφείλεται στην μεγάλη περιεκτικότητά τους σε φαινολικές ουσίες και τοκοφερόλες. Η ενσωμάτωση των προϊόντων βελανιδιού στην καθημερινή διατροφή, λόγω της μεγάλης τους αντιοξειδωτικής ικανότητας, συμβάλλει στην μείωση της οξείδωσης των λιπιδίων, της αλλοίωσης της γεύσης και του μπαγιατέματος, ενώ τα υψηλά επίπεδα των

φαινολικών ενώσεων, λόγω των ευεργετικών τους ιδιοτήτων, κατατάσσουν τα προϊόντα αυτά στα εν δυνάμει λειτουργικά τρόφιμα (Rakić et al., 2007; Sabrin, 2009).

Το φαινολικό περιεχόμενο των βελανιδιών διαφοροποιείται σημαντικά μεταξύ των διαφορετικών ποικιλιών και επηρεάζεται από περιβαλλοντικούς αλλά και γενετικούς παράγοντες (Kobs, 2008; Ghafour et al., 2010). Σύμφωνα με την έρευνα της Kobs (2008), στην οποία μελετήθηκαν 15 διαφορετικές ποικιλίες βελανιδιών της Νοτιοανατολικής Αμερικής, η περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες κυμαίνεται από 14,3 mg GAE/g (ισοδύναμα γαλλικού οξέος) έως 107 mg GAE/g.

Η περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες, που μελετήθηκε σε μη επεξεργασμένα βελανίδια χρησιμοποιώντας την μέθοδο Folin-Ciocalteu, βρέθηκε ότι είναι 39.4 ± 3.6 mg GAE/g για τη ποικιλία *Q. valentina* και 27.4 ± 0.3 mg GAE/g για την ποικιλία *Q. alba*, ενώ μετά την επεξεργασία για την απομάκρυνση των τανινών, η περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες μειώθηκε σε 39 mg GAE/g και 6.6 mg GAE/g για τις δύο ποικιλίες, αντίστοιχα. Παρά την σημαντική μείωση του φαινολικού περιεχομένου μετά την έκπλυση, τα βελανίδια παραμένουν καλές πηγές πολυφαινολών με περιεκτικότητα ίση ή και μεγαλύτερη από αυτή των φουντουκιών, των αμυγδάλων και των φιστικιών και με θερμιδική αξία μικρότερη από πολλούς άλλους καρπούς (Kobs, 2008).

Από τις 32 φαινολικές ενώσεις που έχουν ταυτοποιηθεί στα βελανίδια του γένους *Quercus*, οι περισσότερες αποτελούν φαινολικά οξέα και ανήκουν στην ομάδα των υδροξυβενζοϊκών οξέων. Στο Σχήμα 7, φαίνονται οι χημικές δομές ορισμένων φαινολικών οξέων που απαντώνται στα βελανίδια. Τα φαινολικά οξέα που ανιχνεύθηκαν είναι το γαλλικό οξύ καθώς και τα παράγωγά του όπως οι γαλλικοί εστέρες της γλυκόζης, ο συνδυασμός των γαλλικών και των εξα-υδροξυ-διφαινιλικών εστέρων και τα παράγωγα του ελλαγικού οξέος (Cantos et al., 2003).



Σχήμα 7. Χημική δομή ορισμένων φαινολικών οξέων των βελανιδιών

Το φαινολικό περιεχόμενο της ποικιλίας *Q. robur*, κυμάνθηκε από 11,76% έως 14,93% (Rakić et al., 2006). Σύμφωνα με τους Rakić et al. (2007), η περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες για τις ποικιλίες *Q. robur* και *Q. cerris* χρησιμοποιώντας την μέθοδο Folin-Ciocalteu, είναι 0,223 και 0,229 mg GAE/g ξηρού υλικού, αντίστοιχα. Στην ίδια μελέτη, τα θερμικά επεξεργασμένα δείγματα (200 °C - 10min) των δύο ποικιλιών, παρουσίασαν μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα, με τις ολικές φαινόλες να αυξάνονται σε 0,237 mg GAE/g ξηρού υλικού για την ποικιλία *Q. robur* και σε 0,247 mg GAE/g ξηρού υλικού για την ποικιλία *Q. cerris*.

Στην έρευνα των Cantos et al. (2003), στην οποία το περιεχόμενο των ολικών φαινολών προσδιορίστηκε με τη μέθοδο HPLC-DAD (υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης με χρήση ανιχνευτή με συστοιχία διόδων), τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ποικιλία *Q. ilex* υπερέρχει σε ολικές φαινόλες (2257 μg/g βελανιδιού) σε σχέση με τις ποικιλίες *Q. rotundifolia* (1488 μg/g βελανιδιού) και *Q. suber* (406 μg/g βελανιδιού). Σύμφωνα με τους Tejerina et al. (2011), που μελέτησαν το περιεχόμενο σε ολικές φαινόλες της ποικιλίας *Q. ilex* με φασματοφωτομετρική μέθοδο, λαμβάνοντας υπόψη τον βαθμό ωρίμανσης των καρπών, η περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες φαίνεται να είναι υψηλότερη στα βελανίδια κατά το δεύτερο μισό του Νοεμβρίου (14,3 mg/kg

ξηρού υλικού) και χαμηλότερη κατά το δεύτερο μισό του Ιανουαρίου (8,4 mg/kg ξηρού υλικού).

Εκτός από το είδος και τον βαθμό ωρίμανσης των καρπών, σημαντικές διαφοροποιήσεις στο φαινολικό περιεχόμενο παρουσιάζονται και στα διάφορα τμήματα του βελανιδιού (καρπός, περικάρπιο, κέλυφος). Σύμφωνα με τους Ghafour et al. (2010), που μελέτησαν δείγματα βελανιδιού τριών ποικιλιών (*Q. aegilops*, *Q. libani* και *Q. infectoria*) αλλά και τα τμήματά τους (καρπός, περικάρπιο, κέλυφος), ως προς το φαινολικό περιεχόμενο χρησιμοποιώντας την μέθοδο Folin-Ciocalteu, η ποικιλία *Q. aegilops* υπερέρχει σε φαινολικά αντιοξειδωτικά (232,58 mg ισοδύναμων ταννικού οξέος/g ξηρού υλικού), σε σύγκριση με την *Q. libani* (224,12mg ισοδύναμων ταννικού οξέος/g ξηρού υλικού) και την *Q. infectoria* (193,08mg ισοδύναμων ταννικού οξέος/g ξηρού υλικού). Στην ίδια μελέτη, λαμβάνοντας υπόψη τις μέσες τιμές των τριών ποικιλιών, προκύπτει ότι την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες παρουσιάζει το περικάρπιο (236,64 mg ισοδύναμων ταννικού οξέος/g ξηρού υλικού), με τον καρπό (210,77 mg ισοδύναμων ταννικού οξέος/g ξηρού υλικού) και το κέλυφος (202,35 mg ισοδύναμων ταννικού οξέος/g ξηρού υλικού) να ακολουθούν.

Στην έρευνα των Cantos et al. (2003), η ολική αντιοξειδωτική ικανότητα των βελανιδιών τριών ποικιλιών (*Q. suber*, *Q. rotundifolia* και *Q. ilex*) προσδιορίστηκε με τις μεθόδους DPPH και ABTS για το περικάρπιο και το ενδοσπέρμιο. Η υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα ανιχνεύθηκε στο περικάρπιο της ποικιλίας *Q. suber* χρησιμοποιώντας την μέθοδο DPPH, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5. Τα αποτελέσματα είναι εκφρασμένα σε mg ισοδύναμων Trolox (TEAC)/g περικαρπίου ή ενδοσπερμίου.

Πίνακας 5. Αντιοξειδωτική ικανότητα του περικαρπίου και του ενδοσπερμίου τριών ποικιλιών βελανιδιού (Cantos et al., 2003)

	<i>Q. suber</i>		<i>Q. rotundifolia</i>		<i>Q. ilex</i>	
	DPPH	ABTS	DPPH	ABTS	DPPH	ABTS
Περικάρπιο (mg TEAC/g)	3.15	1.57	1.96	1.27	1.54	1.31
Ενδοσπέρμιο (mg TEAC/g)	1.16	0.81	2.49	0.81	2.42	1.23

Στην έρευνα των Rakić et al. (2007), η ολική αντιοξειδωτική ικανότητα των ποικιλιών *Q. robur* και *Q. cerris* προσδιορίστηκε με τις μεθόδους DPPH και FRAP σε

δείγματα βελανιδιού, θερμικά επεξεργασμένα (200 °C - 10min) και μή. Και στις δύο περιπτώσεις τα αποτελέσματα έδειξαν υψηλή αντιοξειδωτική ικανότητα και μάλιστα, στην περίπτωση των θερμικά επεξεργασμένων βελανιδιών, και με τις δύο μεθόδους προσδιορισμού, η αντιοξειδωτική ικανότητα ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με τα αρχικά δείγματα και των δύο ποικιλιών.

Τα βελανίδια, εκτός από την μεγάλη τους περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες, αποτελούν πλούσιες πηγές τοκοφερολών, γνωστές για την αντιοξειδωτική τους δράση. Σύμφωνα με τους Cantos et al. (2003), οι ποικιλίες *Q. rotundifolia*, *Q. ilex* και *Q. suber* περιέχουν 19, 31, και 38 mg α-τοκοφερόλης/kg ξηρού υλικού, αντίστοιχα και 113, 66, και 74 mg γ-τοκοφερόλης/kg ξηρού υλικού, αντίστοιχα. Στην έρευνα των Tejerina et al. (2011), κατά την οποία λαμβάνεται υπόψη ο βαθμός ωρίμανσης του καρπού, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ποικιλία *Q. ilex* παρουσιάζει την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε α-τοκοφερόλη (13,3 mg/kg ξηρού υλικού) κατά το πρώτο μισό του Ιανουαρίου και την μικρότερη περιεκτικότητα (12,4 mg/kg ξηρού υλικού) κατά το δεύτερο μισό του Ιανουαρίου. Η γ-τοκοφερόλη, που βρίσκεται σε μεγαλύτερη ποσότητα στις διάφορες ποικιλίες βελανιδιού σε σχέση με την α-τοκοφερόλη, βρίσκεται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα (107,9 mg/kg ξηρού υλικού) κατά το δεύτερο μισό του Ιανουαρίου και σε μικρότερη περιεκτικότητα (57,5 mg/kg ξηρού υλικού), κατά το δεύτερο μισό του Νοεμβρίου.

2.8. Μέθοδοι προσδιορισμού των πολυφαινολών και της αντιοξειδωτικής ικανότητας

2.8.1. Εισαγωγή

Έχουν αναπτυχθεί ποικίλες μέθοδοι για τον προσδιορισμό της ολικής αντιοξειδωτικής ικανότητας και των φαινολικών ενώσεων διαφόρων βιολογικών δειγμάτων. Οι μέθοδοι αυτοί είναι απαραίτητοι λόγω: (α) της δυσκολίας της μέτρησης κάθε αντιοξειδωτικού συστατικού ξεχωριστά και (β) των πιθανών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαφόρων αντιοξειδωτικών συστατικών σε πολύπλοκα βιολογικά δείγματα (Dai & Mumper, 2010). Ο προσδιορισμός της αντιοξειδωτικής δράσης ενός δείγματος περιλαμβάνει κυρίως την ικανότητα του δείγματος να δώσει ηλεκτρόνια (ή άτομα υδρογόνου) σε ένα ειδικό δραστικό είδος οξυγόνου ή σε κάθε δέκτη ηλεκτρονίων και το προϊόν της αντίδρασης αυτής μετράται τελικά με μία αναλυτική μέθοδο (Stratil et al., 2007). Οι σπουδαιότερες αναλυτικές μέθοδοι μέτρησης της αντιοξειδωτικής δράσης είναι η μέθοδος Folin-Ciocalteu, η μέθοδος DPPH, η μέθοδος ABTS, η μέθοδος ORAC, η μέθοδος FRAP και η μέθοδος της χημειοφωταύγειας μεταξύ άλλων.

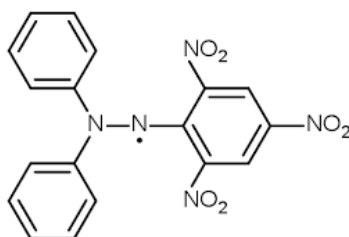
2.8.2. Μέθοδος Folin-Ciocalteu

Πρόκειται για φωτομετρική μέθοδο που μετρά το σύνολο των φαινολικών ουσιών και βασίζεται στην οξείδωση των φαινολικών ενώσεων του δείγματος από το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Χρησιμοποιείται για την μέτρηση του ολικού φαινολικού περιεχομένου χωρίς να γίνεται διάκριση μεταξύ μονομερών, διμερών ή μεγαλύτερων φαινολικών συστατικών. Το κύριο αντιδραστήριο της μεθόδου, το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu, είναι διάλυμα σύνθετων πολυμερών ιόντων που σχηματίζονται από φωσφο-μολυβδαινικά (H₃PMo₁₂O₄₀) και φωσφο-βολφραμικά (H₃PW₁₂O₄₀) ετεροπολυμερή οξέα. Τα φαινολικά ιόντα οξειδώνονται με ταυτόχρονη αναγωγή των ετεροπολυμερών οξέων. Κατά την οξείδωση των φαινολών, το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu ανάγεται προς μείγμα κυανών οξειδίων του βολφραμίου (W₈O₂₃) και του μολυβδαινίου (Mo₈O₂₃). Το σχηματιζόμενο κυανό χρώμα παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση περίπου στα 750 nm και είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων. Η αλκαλικότητα ρυθμίζεται με διάλυμα Na₂CO₃. Οι φαινολικές ουσίες που προσδιορίζονται με τον δείκτη Folin-

Ciocalteu εκφράζονται πολύ συχνά σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος (Ainsworth & Gillespie, 2007).

2.8.3. Μέθοδος DPPH

Η μέθοδος DPPH (1,1-διφαινύλο-2-πικρύλουδράζυλο) είναι μία μέθοδος εκτίμησης του πολυφαινολικού περιεχομένου που βασίζεται στη μέτρηση της ικανότητας δέσμευσης ελεύθερων ριζών 1,1-διφαινύλο-2-πικρύλουδράζυλο (DPPH), (Σχήμα 8). Η αντίδραση των αντιοξειδωτικών με την σταθερή έγχρωμη ελεύθερη ρίζα DPPH έχει ως αποτέλεσμα τον αποχρωματισμό τους (Mishra et al., 2012). Η μέθοδος αυτή μετρά την συνολική αντιοξειδωτική ικανότητα των πολυφαινολών και πλεονεκτεί σε σύγκριση με άλλες μεθόδους καθώς δεν αποτελεί χρονοβόρα διαδικασία. Οι φωτομετρήσεις πραγματοποιούνται περίπου μία ώρα μετά την παρασκευή του διαλύματος στα 520-700nm. Υψηλή αντιοξειδωτική ικανότητα συνεπάγεται αυξημένη δέσμευση των ελεύθερων (κατά τα άλλα σταθερών) ριζών του DPPH., παραγωγή ανοιχτόχρωμου προϊόντος (από ιώδες σε ανοιχτό κίτρινο) και κατ' επέκταση μειωμένη τιμή απορρόφησης. Η ικανότητα αυτή του δεσμευτικού παράγοντα στηρίζεται στην προσφορά ενός ατόμου υδρογόνου κάθε φορά, γεγονός που οδηγεί σε αύξηση του βαθμού δέσμευσης ελεύθερων ριζών. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε ισοδύναμα Trolox (μονάδες συγκέντρωσης) συνήθως σε mmol/l (Roginsky & Lissi, 2005). Για την έκφραση των αποτελεσμάτων συχνά χρησιμοποιούνται και άλλα πρότυπα καθώς επίσης και τιμές % παρεμπόδισης.



Σχήμα 8. Η ελεύθερη ρίζα DPPH

2.9. Ανόργανα συστατικά (Na, K, Ca)

2.9.1. Εισαγωγή

Τα οργανικά συστατικά του σώματος, οι υδατάνθρακες, τα λίπη και οι πρωτεΐνες, αποτελούνται κυρίως από άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο και άζωτο. Αυτά, μαζί με το νερό, αποτελούν το 96% του βάρους του. Το υπόλοιπο 4% είναι τα ανόργανα συστατικά. Τα ανόργανα συστατικά που έχουν κάποια λειτουργία στο σώμα, και άρα είναι απαραίτητα, πρέπει να λαμβάνονται με την τροφή, γιατί δεν μπορούν να σχηματιστούν στο σώμα (Smith, 1988).

Για να θεωρηθούν κάποια στοιχεία απαραίτητα για τον οργανισμό θα πρέπει: 1) να υπάρχουν σε σταθερή συγκέντρωση στους ιστούς του οργανισμού, 2) η έλλειψή τους από την τροφή να δημιουργεί προβλήματα στον οργανισμό τα οποία εξαφανίζονται, όταν τα στοιχεία αυτά προστεθούν και πάλι στην τροφή (Harris, 2014).

Από τα στοιχεία αυτά, μερικά υπάρχουν σε αρκετά μεγάλες ποσότητες στο σώμα και ονομάζονται μακροστοιχεία (macroelements) και είναι το ασβέστιο, ο φώσφορος, το νάτριο, το κάλιο, το χλώριο, το μαγνήσιο και το θείο (Smith, 1988). Τα στοιχεία αυτά είναι απαραίτητα για τον άνθρωπο σε ποσότητες >50 mg/ημέρα (Belitz et al., 2009).

2.9.2. Πηγές Na, K και Ca και σημασία για την υγεία

Η περιεκτικότητα του σώματος σε νάτριο είναι 1,4 g/kg (Belitz et al., 2009). Το νάτριο συμβάλλει στην διατήρηση του pH και της οσμωτικής πίεσης των υγρών του σώματος. Η σχέση των κατιόντων νατρίου και καλίου στις μεμβράνες των κυττάρων έχει σημασία για τις φωσφορυλιώσεις και αποφωσφορυλιώσεις των πρωτεϊνών (Μπόσκος, 1997). Επιπλέον, ενεργοποιεί κάποια ένζυμα, όπως την αμυλάση (Belitz et al., 2009). Πηγές νατρίου είναι κυρίως τα ζωικά αλλά και τα φυτικά τρόφιμα καθώς επίσης και το νερό. Κατά την παρασκευή των τροφίμων στο εργοστάσιο αυξάνεται συχνά η περιεκτικότητα σε νάτριο γιατί πολλά πρόσθετα, π.χ. συντηρητικά, ενισχυτικά της γεύσης κλπ. έχουν ως συστατικό τους το στοιχείο αυτό (Μπόσκος, 1997). Η απορρόφηση του νατρίου είναι γρήγορη, ξεκινάει 3-6 λεπτά μετά την πρόσληψη και ολοκληρώνεται 3 ώρες μετά. Οι ελάχιστες απαιτήσεις για ενήλικες κυμαίνονται από 1,3 έως 1,6 g/ημέρα και η ανεπαρκής ή υπερβολική πρόσληψη νατρίου έχει ως αποτέλεσμα σοβαρές δυσλειτουργίες. Χαμηλή πρόσληψη σε νάτριο

μπορεί να επιτευχθεί με μία ανάλατη δίαιτα ή χρησιμοποιώντας διαιτητικό αλάτι (υποκατάστατο άλατος) (Belitz et al., 2009).

Η συγκέντρωση του καλίου στο σώμα είναι 2 g/kg και αποτελεί το πιο κοινό κατιόν του ενδοκυτταρικού υγρού. Το κάλιο συνήθως περιορίζεται μέσα στα κύτταρα. Ρυθμίζει την οσμωτική πίεση μέσα στο κύτταρο, συμμετέχει στη μεταφορά μέσω της κυτταρικής μεμβράνης αλλά και στην ενεργοποίηση ενός αριθμού γλυκολυτικών και αναπνευστικών ενζύμων. Σε μία φυσιολογική διατροφή η πρόσληψη καλίου είναι 2 έως 5,9 g/ημέρα. Η ελάχιστη ημερήσια πρόσληψη υπολογίζεται στα 782 mg. Η ανεπάρκεια καλίου σχετίζεται με αρκετά συμπτώματα και μπορεί να είναι αποτέλεσμα υποσιτισμού ή κατά κύριο λόγο κατανάλωση ανεπαρκών σε κάλιο τροφίμων, π.χ. λευκό ψωμί, λίπος ή λάδι. Ιδιαίτερα πλούσιες πηγές καλίου αποτελούν οι πατάτες και η μελάσα (Belitz et al., 2009).

Το ασβέστιο βρίσκεται κυρίως (99% του συνόλου) στα οστά και στα δόντια. Πιστεύεται ότι η μορφή με την οποία απαντά το ασβέστιο στα οστά είναι αυτή του υδροξυαπατίτη $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Μπόσκος, 1997). Η ολική συγκέντρωση ασβεστίου στο σώμα είναι περίπου 1500 g. Εξαιτίας των μεγάλων ποσοτήτων ασβεστίου σε όλο το σώμα, αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά ανόργανα συστατικά. Το ασβέστιο αποτελεί θεμελιώδες θρεπτικό στοιχείο γιατί συμμετέχει στην δόμηση του μυϊκού συστήματος και ελέγχει βασικές διεργασίες όπως συστολή των μυών (κινητικό σύστημα, χτύπος της καρδιάς), θρόμβωση του αίματος, λειτουργία των εγκεφαλικών κυττάρων και ανάπτυξη των κυττάρων. Ανεπάρκεια ασβεστίου προκαλεί πολλές σοβαρές δυσλειτουργίες (Belitz et al., 2009). Η συνιστώμενη διαιτητική πρόσληψη ασβεστίου είναι 1000mg την ημέρα και αυξάνεται σε περιπτώσεις κύησης ή γαλουχίας (Μπόσκος, 1997). Το γάλα και τα προϊόντα του αποτελούν την κύρια πηγή ασβεστίου, ενώ ακολουθούν σε μεγάλη απόσταση τα φρούτα και τα λαχανικά, τα δημητριακά, το κρέας, το ψάρι και τα αυγά. Για την απορρόφηση του ασβεστίου απαιτείται επαρκής ποσότητα βιταμίνης D (Belitz et al., 2009).

2.9.3. Μέθοδοι προσδιορισμού Na, K και Ca

Το νάτριο, το κάλιο και το ασβέστιο προσδιορίζονται με τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό όλων τα ανόργανων συστατικών και οι σημαντικότερες από αυτές είναι (Nielsen, 1994):

- φλογοφωτομετρία (φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής με φλόγα)
- φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα ή φούρνο γραφίτη
- φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP)
- ιοντική χρωματογραφία
- φασματοσκοπία ακτίνων X
- ανάλυση μέσω ενεργοποίησης με νετρόνια
- ανάλυση μέσω εκλεκτικών ηλεκτροδίων
- ογκομετρικές αναλύσεις
- σταθμικές αναλύσεις
- χρωματομετρικές, ηλεκτροχημικές αναλύσεις

Μεταξύ των διαφόρων τεχνικών που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των ανόργανων συστατικών αυτές που χρησιμοποιούνται περισσότερο και θεωρούνται πιο γρήγορες και αποτελεσματικές είναι οι τεχνικές της ατομικής φασματοσκοπίας .

Στην ατομική φασματοσκοπία μια ουσία εξαχνώνεται και αποσυντίθεται σε άτομα όταν εκτεθεί σε υψηλή ενέργεια. Η μέτρηση της συγκέντρωσης του κάθε στοιχείου βασίζεται στο γεγονός ότι άτομα στην αέρια φάση απορροφούν ή εκπέμπουν ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος. Η ατομική φασματοσκοπία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό ανόργανων στοιχείων με αποτελεσματικότητα (μεγάλη ευαισθησία, εκλεκτικότητα, ταχύτητα) για ποιοτικούς και ποσοτικούς αναλυτικούς σκοπούς, καθώς το φάσμα απορρόφησης και εκπομπής κάθε ατόμου χημικού στοιχείου αποτελείται από διακριτές αντιπροσωπευτικές γραμμές (δακτυλικό αποτύπωμα του στοιχείου). Έτσι, το κάθε στοιχείο μπορεί να ταυτοποιηθεί και να εκτιμηθεί η συγκέντρωσή του με ακρίβεια ακόμα και παρουσία άλλων στοιχείων (Skoog et al., 2000).

Τύποι ατομικής φασματοσκοπίας είναι η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης και η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής. Στην ατομική απορρόφηση, άτομα απορροφούν μέρος χαρακτηριστικής ακτινοβολίας που εκπέμπει η πηγή (οξείες

γραμμές, χαρακτηριστικές του προς ανάλυση στοιχείου εκπέμπονται από λυχνία κοίλης καθόδου), ενώ το υπόλοιπο της ακτινοβολίας φθάνει στον ανιχνευτή. Στην ατομική εκπομπή, άτομα που βρίσκονται ήδη σε διεγερμένη κατάσταση μετακινούνται σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση εκπέμποντας ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος. Οι δυο τεχνικές παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες στην αρχή λειτουργίας, στην απαιτούμενη προκατεργασία των δειγμάτων, στις πιθανές παρεμποδίσεις και στην απαιτούμενη οργανολογία (Skoog et al., 2000).

Η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής με φλόγα (φλογοφωτομετρία) είναι τεχνική απλή, χαμηλού κόστους, ταχεία, που παρέχει αποτελέσματα ικανοποιητικής ευαισθησίας, ακρίβειας και επαναληψιμότητας κατά την ανάλυση στοιχείων που δεν απαιτούν υψηλή ενέργεια διέγερσης. Βασίζεται στην μέτρηση της εκπεμπόμενης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η οποία προέρχεται από την αποδιέγερση ήδη διεγερμένων ατόμων του προς ανάλυση στοιχείου. Η ταχεία αποδιέγερση των διεγερμένων σωματιδίων συνοδεύεται από παραγωγή απλών γραμμωτών φασμάτων στην υπεριώδη και ορατή περιοχή, τα οποία χρησιμεύουν στον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό τους (Skoog et al., 2000).

2.9.4. Περιεκτικότητα των βελανιδιών σε Na, K και Ca

Η περιεκτικότητα των καρπών σε ανόργανα συστατικά ποικίλει μεταξύ των διαφόρων ειδών και εξαρτάται από περιβαλλοντικούς, γενετικούς και κλιματολογικούς παράγοντες (Koivistoinen et al., 1980). Στην έρευνα των Rakić et al. (2006), στην οποία το ανόργανο περιεχόμενο δειγμάτων βελανιδιού της ποικιλίας *Q. robur* προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα βελανίδια έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε Ca και K και μάλιστα αρκετά υψηλότερη από αυτήν του σόργου, του κριθαριού, του σιταριού, του ρυζιού και της βρώμης. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι με την θερμική επεξεργασία των δειγμάτων (200 °C - 20 min), το ποσοστό σε Ca και K αυξήθηκε από 0,10% σε 0,62% όσον αφορά το Ca, και από 0,83% σε 0,88% όσον αφορά το K (Rakić et al., 2006). Σύμφωνα με τους Owais & Abdelrahman (2010), η περιεκτικότητα σε Ca της ποικιλίας *Q. calliprinos* που προσδιορίστηκε φασματοφωτομετρικά είναι 1634,29 μg/g σε υγρή βάση και 1954,38 μg/g σε ξηρή βάση.

Από τα αποτελέσματα της έρευνας των Rababah et al. (2010) που διεξήχθη με ατομική φασματοσκοπία απορρόφησης, προέκυψε ότι η ποικιλία *Q. ithaburensis* περιέχει 195,4 mg Na/g ξηρού υλικού και 106,75mg K/g ξηρού υλικού, ενώ η ποικιλία *Q. calliprinos* περιέχει 167,9 mg Na/g ξηρού υλικού και 82,4 mg K/g ξηρού υλικού. Και στις δύο ποικιλίες η μεγαλύτερη περιεκτικότητα νατρίου βρέθηκε στο κέλυφος του βελανιδιού, ενώ η μεγαλύτερη περιεκτικότητα καλίου βρέθηκε στις κοτυληδόνες (Rababah et al., 2010).

3. Σκοπός της εργασίας

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση του περιεχομένου καρπών και παραπροϊόντων βελανιδιού σε φαινολικά αντιοξειδωτικά και μακροστοιχεία με διατροφικό ενδιαφέρον.

Για την εξυπηρέτηση του παραπάνω σκοπού πραγματοποιήθηκε:

- α) διερεύνηση εκείνων των παραμέτρων που μπορεί να επηρεάσουν την εκχυλισσιμότητα επιλεγμένων μακροστοιχείων (Na, K, Ca) και φαινολικών ουσιών στο περιεχόμενο εκχυλισμάτων βελανιδιού,
- β) διερεύνηση για το πώς επηρεάζεται η περιεκτικότητα του βελανιδιού και του νερού έκπλυσης σε μακροστοιχεία και φαινολικές ενώσεις, από την διαδικασία της αποπύκρωσης.

4. Πειραματικά δεδομένα

4.1. Φυτικά υλικά

Τα φυτικά υλικά που αποτέλεσαν το αντικείμενο έρευνας της παρούσας εργασίας είναι βελανίδια της ποικιλίας *Quercus aegilops*. Η συγκομιδή πραγματοποιήθηκε τον Οκτώβριο του 2011 στην Κέα (Τζια). Τα δείγματα τα οποία αναλύθηκαν ως προς την αντιοξειδωτική τους δράση, το περιεχόμενο σε ολικές φαινόλες και μακροστοιχεία, είναι τα παρακάτω:

α) Βελανίδια κατηγορίας Α (μεγάλου μεγέθους βελανίδια που δεν έχουν υποστεί έκπλυση, με λίγη ή καθόλου παρασίτωση).

β) Βελανίδια κατηγορίας Β (μικρότερου μεγέθους βελανίδια που δεν έχουν υποστεί έκπλυση, ελαφρώς προσβεβλημένα από παρασίτωση).

γ) Βελανίδια κατηγορίας Α, που έχουν αφεθεί να βλαστάνουν κατά την αποθήκευση.

δ) Βελανίδια κατηγορίας Α, τα οποία υπέστησαν επεξεργασία με θαλασσινό νερό για 2 εβδομάδες μαζί με το κύπελλο, το οποίο αφαιρέθηκε μετά την ξήρανση.

ε) Άλευρο βελανιδιού κατηγορίας Α, το οποίο παρασκευάστηκε ως εξής: Μετά την συγκομιδή, τα βελανίδια αφέθηκαν να ξηραθούν φυσικά σε εξωτερικό χώρο, προτού αποθηκευθούν σε καθαρές σακούλες. Τα αποξηραμένα βελανίδια, παρέμειναν σε νερό για 20 ώρες (350 L νερού για κάθε 50 kg βελανιδιών) και στη συνέχεια τεμαχίστηκαν με έναν κοινό πολυκόπτη. Ακολούθως, τα βελανίδια ξεπλύθηκαν, αφέθηκαν για μία νύχτα σε νερό σε αναλογία 50:1 και κατόπιν το νερό αποστραγγίστηκε συμπαρασύροντας μαζί και τις ανεπιθύμητες τανίνες. Το μίγμα αυτό των βελανιδιών αφέθηκε σε νερό για 2 ημέρες με ταυτόχρονη, κατά διαστήματα, ανάδευση και αλλαγή του νερού κάθε 15 με 20 ώρες. Στη συνέχεια, το μίγμα αφυδατώθηκε (40 °C) σε ξηραντήρα σήραγγας και αλέσθηκε σε σφυρόμυλο.

στ) Φλούδες βελανιδιών κατηγορίας Α, για την προετοιμασία των οποίων ακολουθήθηκαν τα βήματα που αναφέρθηκαν στην παρασκευή του αλεύρου, εξαιρουμένης της άλεσης.

Όλα τα δείγματα, εξαιρουμένου του αλεύρου, αλέσθηκαν σε σφυρόμυλο (0.5-1.0 mm) και αποθηκεύθηκαν σε σκοτεινό περιβάλλον και θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε όσο το δυνατόν πιο σύντομα μετά την δειγματοληψία.

4.2. Αντιδραστήρια/Διαλύτες/Πρότυπες ενώσεις

Για την παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων K γνωστών συγκεντρώσεων χρησιμοποιήθηκαν πυκνά διαλύματα ($1000 \pm 0,002$ ppm με 2-5% HNO_3), της εταιρίας Merk (Darmstadt, Germany). Για την παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων Ca και Na γνωστών συγκεντρώσεων, χρησιμοποιήθηκαν πυκνά πρότυπα διαλύματα (1000 ppm) από την εταιρία Polysciense Nise (USA). Χρησιμοποιήθηκε επίσης απιονισμένο νερό, μεθανόλη 99,8% της εταιρίας Chem –Lab (Belgium), HNO_3 65% της εταιρίας Merk (Stockholm), γαλλικό οξύ της εταιρίας Sigma-Aldrich (Germany), DPPH• (1,1-διφαινύλο-2-πικρύλουδράζυλο, 90%), αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu και Na_2CO_3 (99.8%) της εταιρίας Panreac Quimica (Spain).

4.3. Όργανα-Συσκευές

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε Na, K, και Ca έγινε με διάταξη φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής (φλογοφωτόμετρο, Jenway, Essex), ενώ ο προσδιορισμός των φαινολικών αντιοξειδωτικών ουσιών έγινε με φασματοφωτόμετρο (Thermo Electron Corporation, England).

Άλλα όργανα και συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν:

- Φούρνος μικροκυμάτων (Microwave Thermo Scientific, England)
- Υδατόλουτρο (Buchi 461 Waterbath, Switzerland)
- Λουτρό υπερήχων (Elmas 30H Elmasonic, Germany)
- Κόσκινα (Tam'sense Typ, Roto-Lab N° 80614)
- Σφυρόμυλος (APEX, Chemical Engineers)
- Ζυγοί ακριβείας δύο και τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (Kern, Germany)
- Αυτόματες πιπέτες 20-200 μL και 100-1000 μL (Gilson, France)
- Συσκευή ανάδευσης (Gallenkawp, England)
- Κωνικές φιάλες των 50, 100 και 500 ml
- Ογκομετρικές φιάλες των 50, 100 και 1000ml
- Δοκιμαστικοί σωλήνες

- Ποτήρια ζέσεως των 50, 100 και 200ml
- Ογκομετρικοί κύλινδροι των 50, 100 και 500 ml
- Σιφόνια μετρήσεως των 1, 5, 10 και 50ml
- Σιφόνια πληρώσεως των 1, 5, 10 και 50ml
- Υδροβολείς
- Σπάτουλες
- Στατό
- Μαγνητάκια ανάδευσης
- Γυάλινα χωνιά διήθησης
- Διηθητικό χαρτί

4.4. Παρασκευή φυτικών εκχυλισμάτων

Για την επιλογή των κατάλληλων παραμέτρων εκχύλισης για τον προσδιορισμό των ολικών φαινολών, των μακροστοιχείων και την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής δράσης, παρασκευάστηκε μία σειρά υδατικών και μεθανολικών εκχυλισμάτων από βελανίδια της κατηγορίας Β. Τα εκχυλίσματα έγιναν σε λουτρό υπερήχων, σε μικροκύματα και σε υδατόλουτρο με συνθήκες περιβάλλοντος. Σε όλες τις περιπτώσεις, το υλικό τεμαχίστηκε λίγο πριν την εκχύλιση. Για την επιλογή των συνθηκών (πρακτικές εκχύλισης, αναλογία φυτικού υλικού/διαλύτη, χρόνος εκχύλισης), αξιοποιήθηκαν συνήθειες πρακτικές τις βιβλιογραφίας που εφαρμόζονται στα βελανίδια ή άλλα αντίστοιχα φυτικά υλικά (Ofcarcik & Burns, 1971; Makris et al., 2007; Rakić et al., 2007; Stratil et al., 2007; Sabrin, 2009).

- **Παρασκευή εκχυλισμάτων με την βοήθεια μικροκυμάτων.** Κατάλληλη ποσότητα υλικού χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή υδατικών και μεθανολικών εκχυλισμάτων (2% w/v αναλογία υλικού/διαλύτη) για 1 min. Μεγαλύτερη έκθεση στα μικροκύματα αποφεύχθηκε για τον περιορισμό των απωλειών, λόγω εξάτμισης του διαλύτη.
- **Παρασκευή εκχυλισμάτων σε λουτρό υπερήχων.** Κατάλληλη ποσότητα υλικού χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή υδατικών και μεθανολικών εκχυλισμάτων (2% w/v αναλογία υλικού/διαλύτη) τα οποία αφέθηκαν σε λουτρό υπερήχων για 30 min.
- **Παρασκευή εκχυλισμάτων με περιοδική ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου.** Κατάλληλη ποσότητα υλικού χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή υδατικών και μεθανολικών εκχυλισμάτων (2% w/v αναλογία υλικού/διαλύτη) τα οποία αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες, υπό ανάδευση.

Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις, μετά το πέρας της εκχύλισης, το εκχύλισμα διηθήθηκε (με διηθητικό χαρτί) για την απομάκρυνση των στερεών υπολειμμάτων. Κάθε εκχύλισμα προέκυψε από τη συνένωση τριών ίδιων εκχυλισμάτων για την αποφυγή σφαλμάτων που οφείλονται στη διαδικασία παρασκευής του.

4.5. Διαδικασία έκπλυσης βελανιδιών

Για την εκτίμηση της επίδρασης των παραμέτρων έκπλυσης στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του υλικού και των προϊόντων έκπλυσης ακολουθήθηκαν οι παρακάτω πρακτικές.

- **Επίδραση του μεγέθους σωματιδίων.** Επαρκής ποσότητα ολόκληρου, θρυμματισμένου ή κονιοποιημένου βελανιδιού (κατηγορία Β), εκπλύθηκε για 1, 2 και 3 ημέρες με νερό (5% w/v αναλογία υλικού/διαλύτη), με ταυτόχρονη περιοδική ανάδευση και η ανανέωση του νερού πραγματοποιούνταν κάθε ημέρα.
- **Επίδραση της αναλογίας υλικού/διαλύτη.** Επαρκής ποσότητα θρυμματισμένου βελανιδιού (5%, 15% ή 30% w/v αναλογία υλικού/διαλύτη), κατηγορίας Β, εκχυλίστηκε με νερό για 2 ημέρες, με ταυτόχρονη περιοδική ανάδευση και η ανανέωση του νερού πραγματοποιούνταν κάθε ημέρα.
- **Επίδραση του μέσου έκπλυσης.** Επαρκής ποσότητα θρυμματισμένου βελανιδιού (5% w/v αναλογία υλικού/διαλύτη), κατηγορίας Β, εκχυλίστηκε για 1 και 2 ημέρες με α) νερό σε θερμοκρασία δωματίου, β) νερό σε θερμοκρασία 60 °C και γ) υδατικό διάλυμα NaCl (3,5% w/v, προκειμένου να προσομοιωθεί η περιεκτικότητα σε αλάτι του θαλασσινού νερού) σε θερμοκρασία δωματίου. Το μίγμα αναδεύτηκε περιοδικά και η ανανέωση του νερού πραγματοποιούνταν κάθε ημέρα.

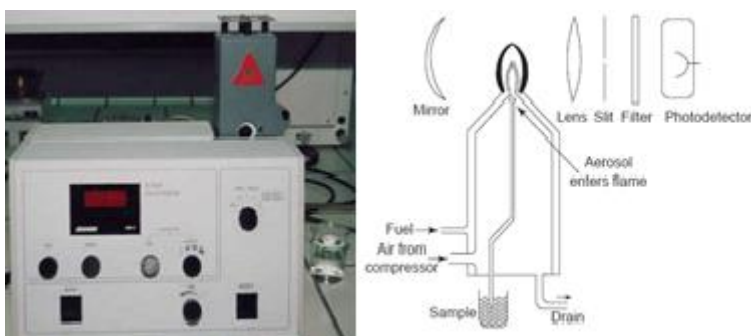
Τα απόνερα από κάθε έκπλυση συλλέχθηκαν, διηθήθηκαν και αναλύθηκαν ως προς το περιεχόμενό τους σε ολικές φαινόλες και μακροστοιχεία (Na, K, Ca). Μετά την διαδικασία έκπλυσης, από τον εναπομείναντα καρπό ο οποίος υπέστη ξήρανση, παρασκευάστηκαν υδατικά και μεθανολικά διαλύματα (2% w/v αναλογία υλικού/διαλύτη), τα οποία εκχυλίστηκαν σε μικροκύματα για 1 min.

Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις, μετά το πέρας της εκχύλισης, το εκχύλισμα διηθήθηκε (με διηθητικό χαρτί) για την απομάκρυνση των στερεών υπολειμμάτων. Κάθε εκχύλισμα προέκυψε από τη συνένωση τριών ίδιων εκχυλισμάτων για την αποφυγή σφαλμάτων που οφείλονται στη διαδικασία παρασκευής του.

4.6. Προσδιορισμός του ανόργανου περιεχομένου των εκχυλισμάτων βελανιδιού

Ο προσδιορισμός Na, K και Ca στα υπό μελέτη εκχυλίσματα βελανιδιού πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής με φλόγα (φλογοφωτομετρικός προσδιορισμός).

Για τον προσδιορισμό των στοιχείων Na, K, Ca χρησιμοποιήθηκε σύστημα φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής με φλόγα (Σχήμα 9). Η ατομοποίηση των στοιχείων πραγματοποιήθηκε με φλόγα που προέκυψε από το συνδυασμό καύσιμου αερίου και αέρα (ως οξειδωτικό αέριο). Τα μέταλλα μετρήθηκαν με την επιλογή του κατάλληλου φίλτρου για το κάθε προς προσδιορισμό στοιχείο (Na: 589.3 nm, K: 766.5 nm, Ca: 422.7 nm). Από πυκνά πρότυπα διαλύματα των στοιχείων Na, K, Ca παρασκευάζονταν κάθε φορά σειρά διαλυμάτων γνωστών συγκεντρώσεων (Na: 0.25-40 ppm, K: 0.2-10 ppm, Ca: 10-1000 ppm), τα οποία αναλύονταν για την κατασκευή πρότυπων καμπυλών αναφοράς (γραμμική συνάρτηση συγκέντρωσης-ακτινοβολίας εκπομπής). Ενδεικτικά, στο Παράρτημα Α παρουσιάζονται δεδομένα από την ανάλυση των πρότυπων διαλυμάτων των στοιχείων και οι αντίστοιχες καμπύλες αναφοράς. Για κάθε σειρά πειραμάτων, πραγματοποιούνταν παρασκευή νέων προτύπων διαλυμάτων και εκ νέου ανάλυσή τους, ενώ σε κάθε σειρά πειραμάτων γινόταν έλεγχος της επαναληψιμότητας της μέτρησης για κάθε στοιχείο σε ενδεικτικό δείγμα ($n=7$). Η επαναληψιμότητα των μετρήσεων ήταν σε κάθε περίπτωση ικανοποιητική ($CV\% < 10$, $n=7$). Συγκεκριμένα, το εύρος των τιμών του συντελεστή διασποράς (CV) ήταν: Na: 5.5 – 10.4%, K: 2.1 – 6.4%, Ca: 1.4 – 5.6%.



Σχήμα 9. Φλογοφωτόμετρο το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία για τον προσδιορισμό των στοιχείων Na, K, Ca στα υπό μελέτη φυτικά εκχυλίσματα

4.7. Προσδιορισμός φαινολικών αντιοξειδωτικών

4.7.1. Προσδιορισμός ολικών φαινολών με τη χρωματομετρική μέθοδο Folin-Ciocalteu

Για κάθε εξεταζόμενο δείγμα (εκχύλισμα ή πρότυπο) παρασκευάστηκε υδατικό ή μεθανολικό διάλυμα κατάλληλης συγκέντρωσης. Σε ογκομετρική φιάλη των 10 mL προστέθηκαν 5 mL απιονισμένου νερού, κατάλληλη ποσότητα δείγματος (0.1-0.5 mL) και 0.5 mL αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu. Ακριβώς 3 min αργότερα, προστέθηκε 1 mL κορεσμένου διαλύματος Na_2CO_3 (35%) και το μίγμα αραιώθηκε στα 10 mL με απιονισμένο νερό. Μετά την παρέλευση μίας ώρας στο σκοτάδι, μετρήθηκε η απορρόφηση στα 725 nm ως προς διάλυμα αναφοράς. Για την κατασκευή κατάλληλης καμπύλης αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα γαλλικού οξέος 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 800, 1000 ppm (mg/L). Ενδεικτικά, στο Παράρτημα Β παρουσιάζονται δεδομένα από την ανάλυση των πρότυπων διαλυμάτων καθώς και οι αντίστοιχες καμπύλες αναφοράς. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg προτύπου/g ξηρού φυτικού εκχυλίσματος ή/και g ξηρού φυτικού υλικού. Η επαναληψιμότητα των μετρήσεων ($\text{CV}\% < 5$, $n=3$) κρίθηκε ικανοποιητική. Η μέτρηση για κάθε δείγμα έγινε εις τριπλούν και τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως ο μέσος όρος \pm την τυπική απόκλιση.

4.7.2. Εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας με την μέθοδο DPPH

Η εκτίμηση της αντιοξειδωτικής δράσης των φυτικών εκχυλισμάτων έγινε βάσει του πρωτοκόλλου που περιγράφεται από τους Nenadis & Tsimidou (2002), με τις εξής τροποποιήσεις: Σε γυάλινη κυψελίδα μεταφέρθηκαν 2900 μL μεθανολικού διαλύματος ρίζας DPPH• 0,1 mM και σε αυτά προστέθηκαν 100 μL μεθανολικού εκχυλίσματος. Η μείωση της [DPPH•] στο μίγμα της αντίδρασης μετρήθηκε με καταγραφή της απορρόφησης στα 516 nm σε χρόνο 0 και μετά από 30 min. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως «% παρεμπόδιση της οξείδωσης» (% Inhibition of bleaching, %Inh), σύμφωνα με την εξίσωση $\% \text{Inh} = [\text{Abs}_{516}(t=0) - \text{Abs}_{516}(t)] \times 100 / \text{Abs}_{516}(t=0)$. Η επαναληψιμότητα της μέτρησης ήταν ικανοποιητική ($\text{CV}\% < 7$, $n=3$). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν για κάθε εξεταζόμενο δείγμα και τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως ο μέσος όρος \pm την τυπική απόκλιση.

5. Αποτελέσματα – Συζήτηση

Κατά την διάρκεια της προκαταρκτικής μελέτης (παράγραφοι 4.4. και 4.5.), για την επιλογή των παραμέτρων εκχύλισης και την εκτίμηση της επίδρασης των παραμέτρων έκπλυσης στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του υλικού και των προϊόντων έκπλυσης καθώς και της συγκριτικής μελέτης του ανόργανου περιεχομένου και των φαινολικών αντιοξειδωτικών ουσιών, χρησιμοποιήθηκαν αντιπροσωπευτικά δείγματα βελανιδιού τα οποία συλλέχθηκαν τον Οκτώβριο του 2011 στην Κέα (Τζια) και αφορούν τις παρακάτω κατηγορίες:

❖ Κατηγορία Α

- Ανεπεξέργαστο βελανίδι το οποίο χωρίστηκε σε
 - ✓ Καρπό
 - ✓ Φλούδες
- Βελανίδι το οποίο έχει υποστεί ζύμωση
- Βελανίδι που έχει υποστεί επεξεργασία με θαλασσινό νερό
- Άλευρο βελανιδιού

❖ Κατηγορία Β

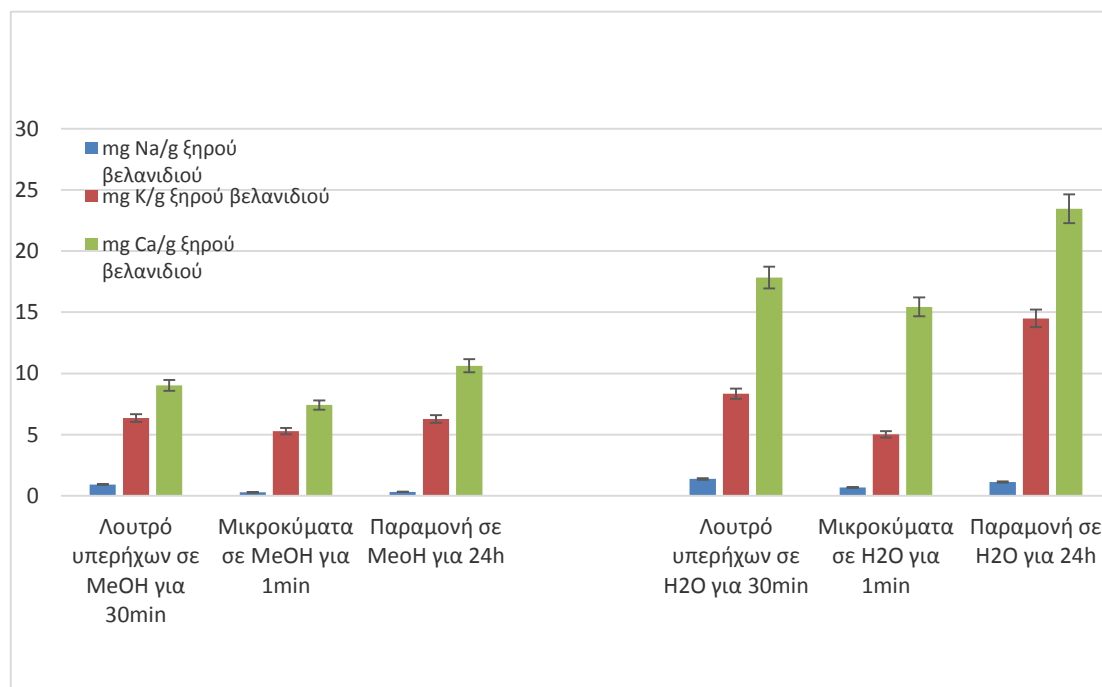
5.1. Αποτελέσματα προκαταρκτικής μελέτης

5.1.1. Επίδραση του διαλύτη και της τεχνικής εκχύλισης στο περιεχόμενο εκχυλισμάτων βελανιδιού σε Na, K, Ca και φαινολικά αντιοξειδωτικά.

Δεδομένου ότι οι παράμετροι εκχύλισης παίζουν καθοριστικό ρόλο στο περιεχόμενο των εκχυλισμάτων σε Na, K, Ca και φαινολικά αντιοξειδωτικά (Nacz & Shahidi, 2006; Ignat et al., 2011), εξετάστηκαν τριών ειδών εκχυλίσματα χρησιμοποιώντας ως διαλύτες νερό και μεθανόλη. Πιο συγκεκριμένα, στις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν, ο χρόνος εκχύλισης σύμφωνα με την σχετική βιβλιογραφία, κυμαίνεται από 1min έως 24h (Nacz & Shahidi, 2006). Για την παρασκευή των εκχυλισμάτων χρησιμοποιήθηκαν βελανίδια κατηγορίας Β, με διάμετρο κόκκων 0.5-1 mm. Οι τεχνικές που ακολουθήθηκαν είναι οι εξής:

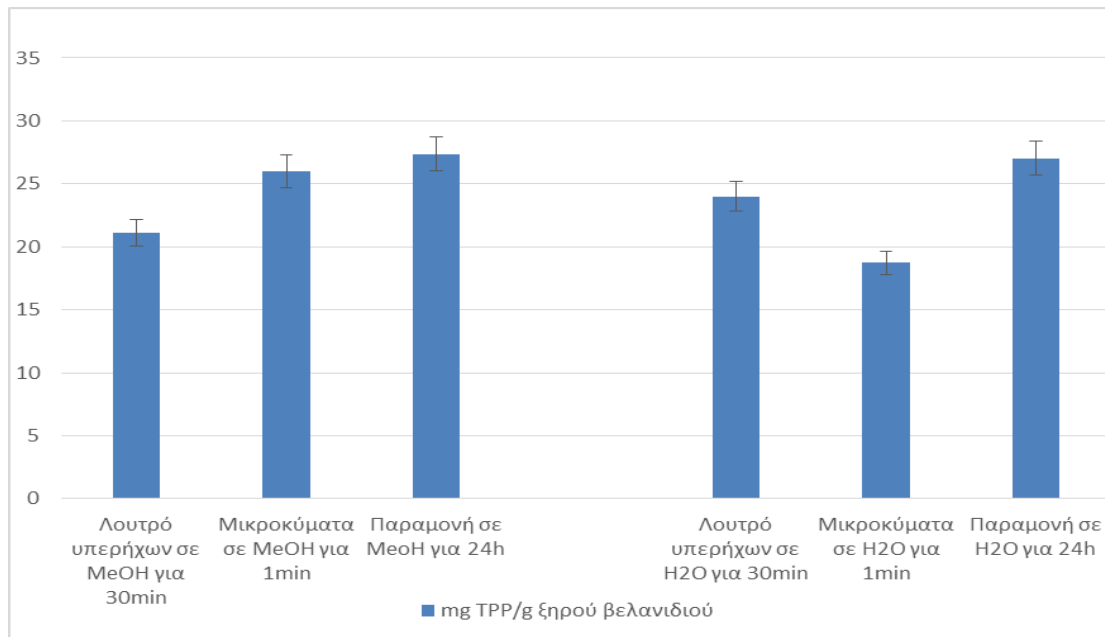
- Παρασκευή εκχυλισμάτων με την χρήση λουτρού υπερήχων
- Παρασκευή εκχυλισμάτων με παραμονή υπό περιοδική ανάδευση
- Παρασκευή εκχυλισμάτων με την βοήθεια μικροκυμάτων

Στα σχήματα 10 και 11 που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προκαταρκτικής μελέτης για την επίδραση του διαλύτη αλλά και της τεχνικής εκχύλισης σε μακροστοιχεία και σε φαινολικές ενώσεις, αντίστοιχα.



Σχήμα 10. Επίδραση του διαλύτη και της μεθόδου εκχύλισης στο ανόργανο περιεχόμενο των εκχυλισμάτων βελανιδιού

Όπως φαίνεται στο σχήμα 10, τα υδατικά διαλύματα υπερτερούν σε σχέση με τα μεθανολικά. Επιπλέον, στα διαλύματα που παρασκευάστηκαν με παραμονή για 24 ώρες σε νερό, εκχυλίστηκε περισσότερο το Ca και το K σε σύγκριση με τα εκχυλίσματα που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας μικροκύματα και λουτρό υπερήχων. Όσον αφορά την περιεκτικότητα των εκχυλισμάτων σε Na, αυτή δεν φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά ούτε από την τεχνική εκχύλισης αλλά ούτε και από τον διαλύτη καθώς δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των διαφορετικών εκχυλισμάτων.



Σχήμα 11. Επίδραση του διαλύτη εκχύλισης και της μεθόδου εκχύλισης στο περιεχόμενο σε φαινολικές ενώσεις (TPP= φαινολικές ενώσεις)

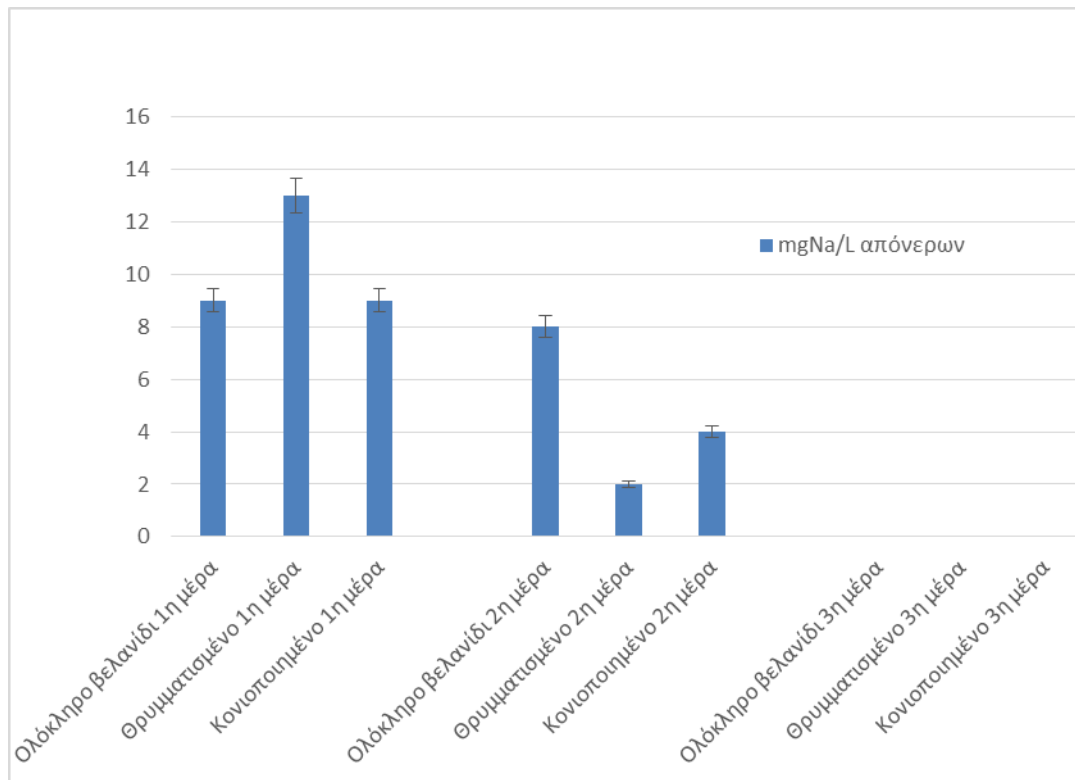
Όπως φαίνεται στο σχήμα 11, η επίδραση του διαλύτη και της μεθόδου εκχύλισης στο περιεχόμενο σε φαινολικές ενώσεις δεν παρουσίασε μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ των εκχυλισμάτων. Ωστόσο, στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης η μεθανόλη, η χρήση υπερήχων φαίνεται να υστερεί σε σχέση με τα μικροκύματα και την 24 ωρών παραμονή υπό περιοδική ανάδευση. Όσον αφορά τα υδατικά εκχυλίσματα, παρατηρείται μεγαλύτερη εκχύλιση του φαινολικού περιεχομένου από το υλικό κατά την 24ωρη παραμονή υπό περιοδική ανάδευση, με την χρήση λουτρού υπερήχων και μικροκυμάτων να ακολουθούν. Ως εκ τούτου και λαμβάνοντας υπόψη παράγοντες όπως η αποτελεσματικότητα, το κόστος, η αξιοπιστία, ο χρόνος καθώς και το γεγονός ότι το νερό αποτελεί έναν φιλικό προς το περιβάλλον διαλύτη, για τον σκοπό της παρούσας εργασίας επιλέχθηκε να αναλυθούν περαιτέρω τα υδατικά διαλύματα, χρησιμοποιώντας ως τεχνική εκχύλισης τα μικροκύματα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι και τα μεθανολικά και τα υδατικά διαλύματα αποτελούν εξαιρετικές πηγές φαινολών.

5.2. Διαδικασία έκπλυσης βελανιδιών

5.2.1. Επίδραση του μεγέθους σωματιδίων στο περιεχόμενο των εκχυλισμάτων βελανιδιού σε Na, K, Ca

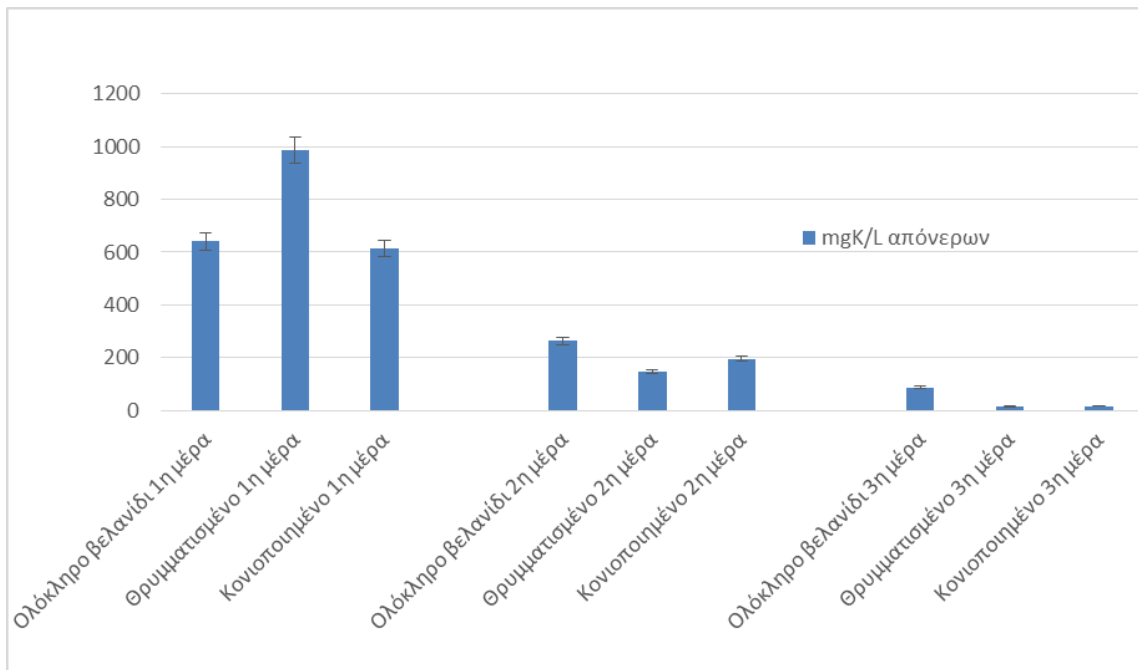
Στην παρούσα ενότητα, μελετάται το πώς επηρεάζεται η περιεκτικότητα σε Na, K και Ca των απόνερων (νερών έκπλυσης) δειγμάτων βελανιδιού (ολόκληρων, θρυμματισμένων, κονιοποιημένων), κατηγορίας Β, μετά από επεξεργασία τριών ημερών με απιονισμένο νερό (5% w/v αναλογία υλικού/διαλύτη). Το μίγμα αναδεύτηκε περιοδικά και το νερό ανανεώνονταν κάθε ημέρα. Μετά το πέρας της διαδικασίας, τα απόνερα συλλέχθηκαν, διηθήθηκαν και αναλύθηκαν ως προς το περιεχόμενό τους σε μακροστοιχεία.

Στα σχήματα 12, 13 και 14 που ακολουθούν, παρουσιάζεται η επίδραση του μεγέθους σωματιδίων στο περιεχόμενο των απόνερων μετά από την επεξεργασία για τρεις ημέρες, σε Na, K και Ca. Το φυτικό υλικό που χρησιμοποιείται φαίνεται να είναι μία πολλά υποσχόμενη πηγή των συγκεκριμένων μακροστοιχείων, η περιεκτικότητα των οποίων είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή που αναφέρεται στην βιβλιογραφία για τα περισσότερα δημητριακά (Booth et al., 1996; Ragaei et al., 2006; Hager et al., 2012).



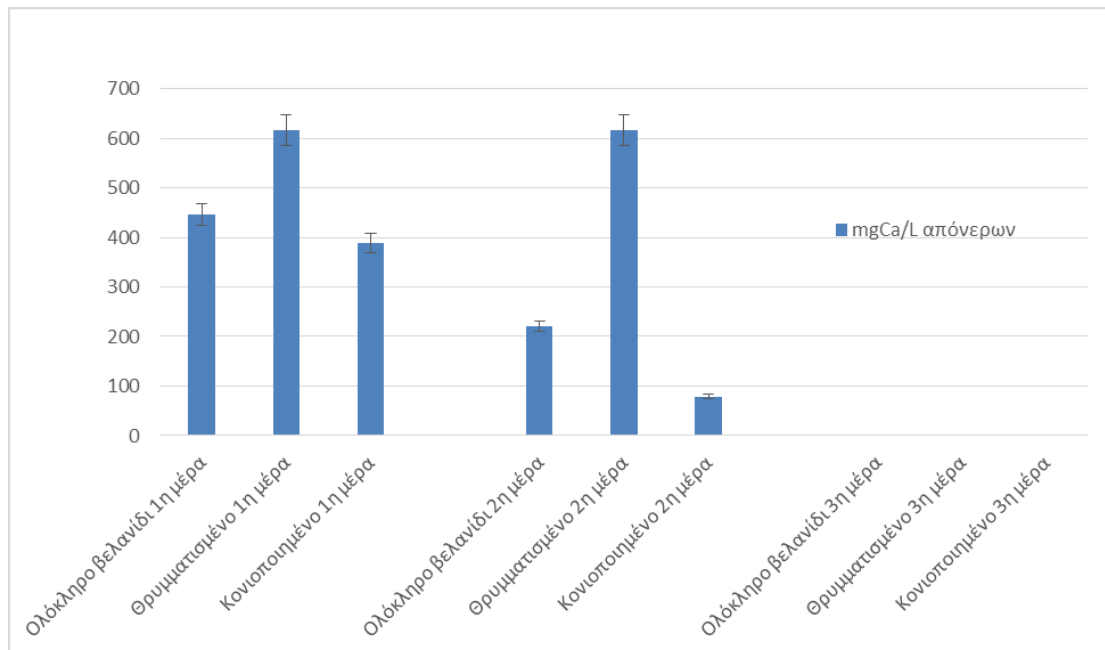
Σχήμα 12. Περιεκτικότητα σε Na των απόνερων 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} ημέρας από δείγματα ολόκληρων, θρυμματισμένων και κονιοποιημένων βελανιδιών

Όπως φαίνεται στο σχήμα 12, η περιεκτικότητα σε Na μειώνεται σταδιακά ανάλογα με τον βαθμό κατάτμησης, ενώ το περιεχόμενο των απόνερων της 3^{ης} ημέρας σε Na, είναι μηδενικό. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι το θρυμματισμένο βελανίδι παρουσιάζει την μεγαλύτερη απώλεια Na την 1^η ημέρα, σε σχέση με το ολόκληρο και το κονιοποιημένο βελανίδι.



Σχήμα 13. Περιεκτικότητα σε Κ των νερών έκπλυσης 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} ημέρας από δείγματα ολόκληρων, θρυμματισμένων και κονιοποιημένων βελανιδιών

Από τα αποτελέσματα όπως αυτά φαίνονται στο σχήμα 13, συμπεραίνεται ότι η περιεκτικότητα σε Κ μειώνεται σταδιακά ανάλογα με τον βαθμό κατάτμησης με τα απόνερα της 3^{ης} ημέρας να παρουσιάζουν την μικρότερη περιεκτικότητα. Όπως και στην περίπτωση του Na, παρατηρείται ότι τα απόνερα του θρυμματισμένου βελανιδιού έχουν την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Κ την 1^η ημέρα, σε σύγκριση με το ολόκληρο και το κονιοποιημένο βελανίδι τα οποία χάνουν μεγάλη ποσότητα Κ την 2^η ημέρα με την περιεκτικότητα να μειώνεται κατά 20% περίπου. Τα επίπεδα του Κ στα υπό εξέταση νερά έκπλυσης φαίνεται να είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με εκείνα που εξετάστηκαν από τους Rakić et al. (2006) σε δείγματα της ποικιλίας *Q. Robur*.



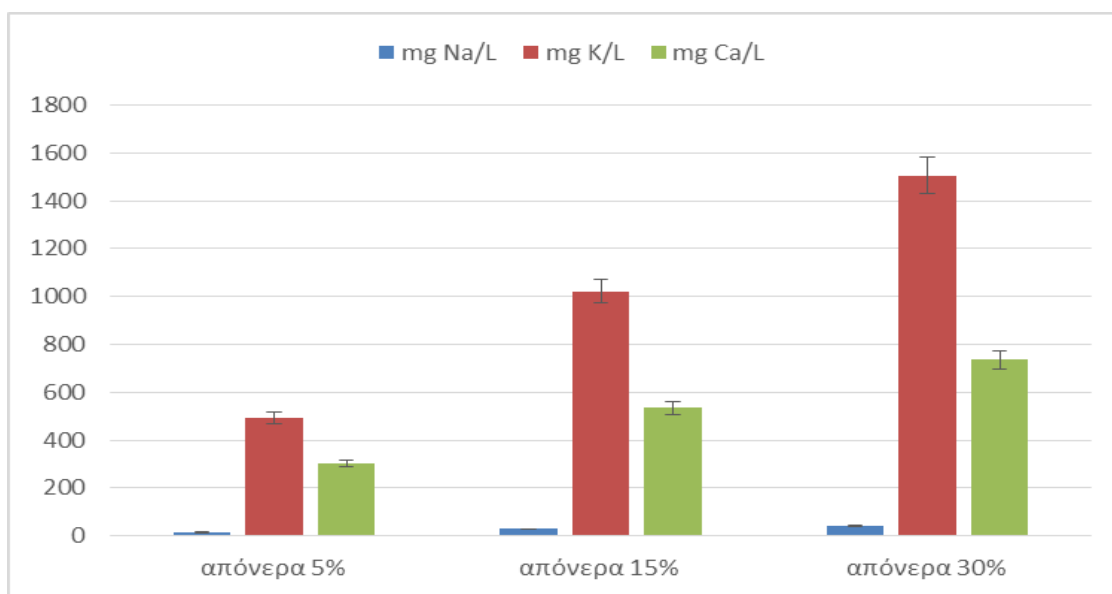
Σχήμα 14. Περιεκτικότητα σε Ca των απόνευρων 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} ημέρας από δείγματα ολόκληρων, θρυμματισμένων και κονιοποιημένων βελανιδιών

Όπως φαίνεται στο σχήμα 14, η περιεκτικότητα σε Ca μειώνεται βαθμιαία στα νερά έκπλυσης μετά από 3 ημέρες έκπλυσης με απιονισμένο νερό. Η μεγαλύτερη απώλεια Ca παρατηρείται στα νερά έκπλυσης του κονιοποιημένου βελανιδιού, ενώ την 3^η μέρα η περιεκτικότητα σε Ca είναι μηδενική. Αξιοσημείωτο είναι ότι η περιεκτικότητα σε Ca των δειγμάτων που μελετήθηκαν είναι περίπου 10 φορές υψηλότερη από αυτήν που αναφέρεται για την ποικιλία *Q. Robur* (Rakić et al., 2006), γεγονός που μπορεί να οφείλεται στις διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται μεταξύ των φυτικών υλικών ίδιου είδους ακόμη και όταν τα υπό εξεταζόμενα δείγματα αναλύονται κάτω από τις ίδιες συνθήκες (Booth et al., 1996).

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, παρατηρείται μεγάλη μείωση των μακροστοιχείων που υπάρχουν στο βελανίδι κατά την επεξεργασία του, δημιουργώντας την ανάγκη για εύρεση τρόπων περιορισμού των απωλειών. Όταν το υλικό είναι σε θρυμματισμένη μορφή ευνοεί την απώλεια των μακροστοιχείων.

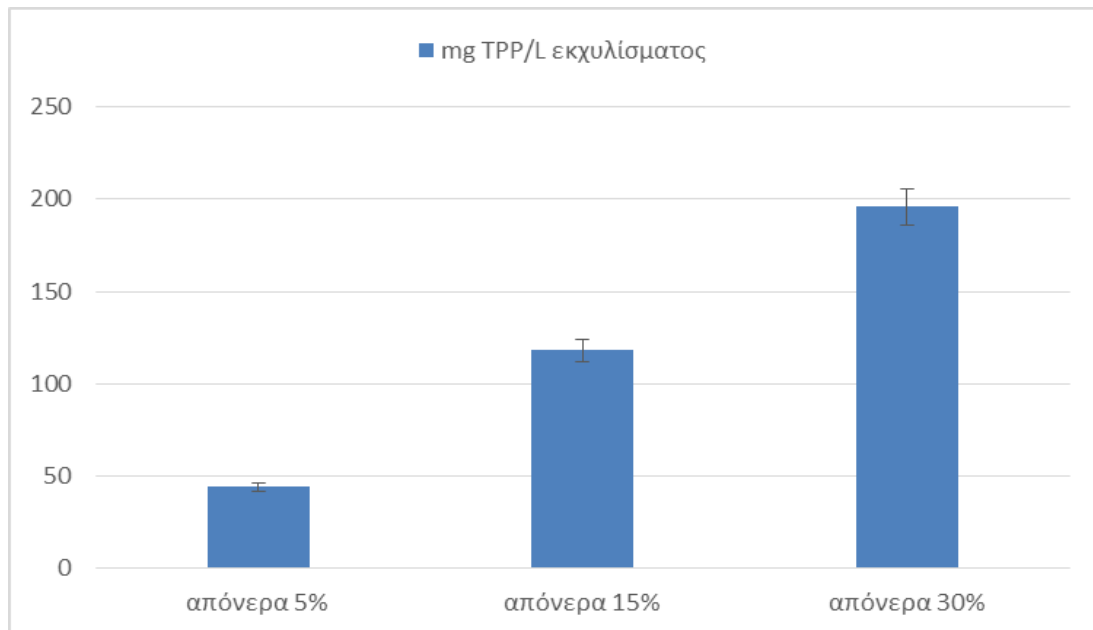
5.2.2. Επίδραση της αναλογίας υλικού/διαλύτη στο περιεχόμενο εκχυλισμάτων βελανιδιού σε Na, K, Ca και σε φαινολικές ενώσεις

Η διερεύνηση της επίδρασης της αναλογίας ξηρού υλικού/διαλύτη στο περιεχόμενο των εκχυλισμάτων σε Na, Ca, K και φαινολικές ουσίες, πραγματοποιήθηκε στα απόνερα μετά από επεξεργασία θρυμματισμένου βελανιδιού κατηγορίας B, με απιονισμένο νερό για μία ημέρα. Οι αναλογίες που εξετάστηκαν ήταν 5%, 15% και 30% w/v, ξηρού βελανιδιού/νερό. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρουσιάζονται στα σχήματα 15 και 16, στα οποία φαίνεται η επίδραση της αναλογίας υλικού/διαλύτη στο περιεχόμενο των απόνερων σε μακροστοιχεία και φαινολικές ενώσεις.



Σχήμα 15. Περιεκτικότητα σε μακροστοιχεία (Na, K, Ca) στα απόνερα 1^η ημέρας (5%, 15% και 30% w/v, αναλογία υλικού/διαλύτη)

Όπως φαίνεται στο σχήμα 15, η σταδιακή αύξηση της περιεκτικότητας των απόνερων σε μακροστοιχεία είναι ανάλογη με την αύξηση της αναλογίας υλικού/διαλύτη.



Σχήμα 16. Περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες στα απόνερα 1^η ημέρας (5%, 15% και 30% w/v, αναλογία υλικού/διαλύτη) (TPP= φαινολικές ενώσεις)

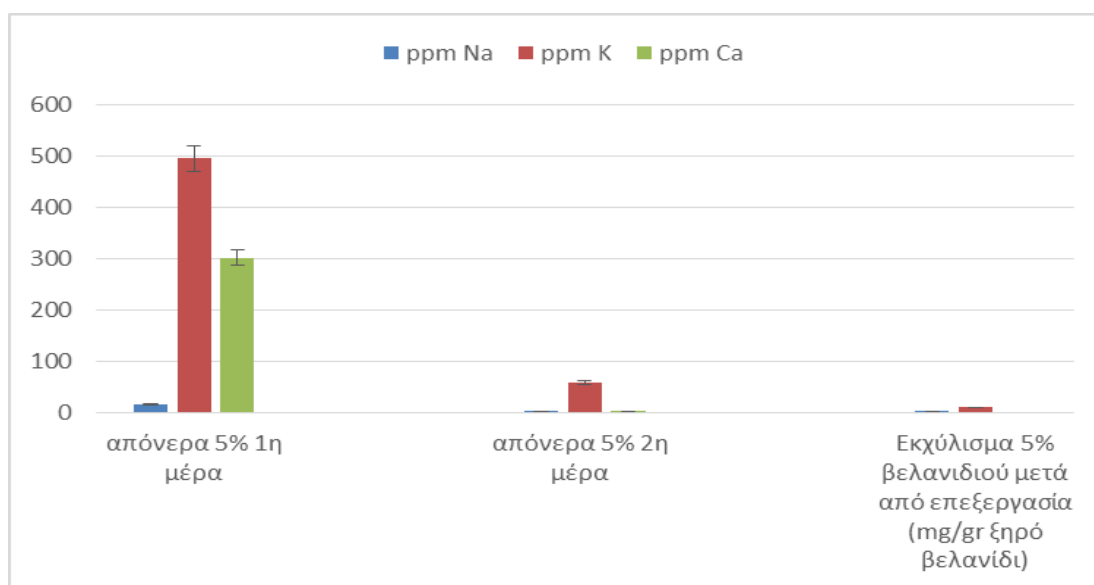
Στα αποτελέσματα του σχήματος 16, παρατηρείται και πάλι ότι η αύξηση της συγκέντρωσης υλικού/διαλύτη, αυξάνει και την συγκέντρωση των ολικών φαινολών στα απόνερα έκπλυσης.

Συμπερασματικά, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του υλικού (ξηρό βελανίδι) στον διαλύτη (απιονισμένο νερό), αυξάνεται και η περιεκτικότητα των νερών έκπλυσης σε ολικές φαινόλες και μακροστοιχεία.

5.2.3. Επίδραση του χρόνου προκατεργασίας στο περιεχόμενο εκχυλισμάτων βελανιδιού μετά από έκπλυσή τους σε Na, K, Ca και φαινολικές ενώσεις

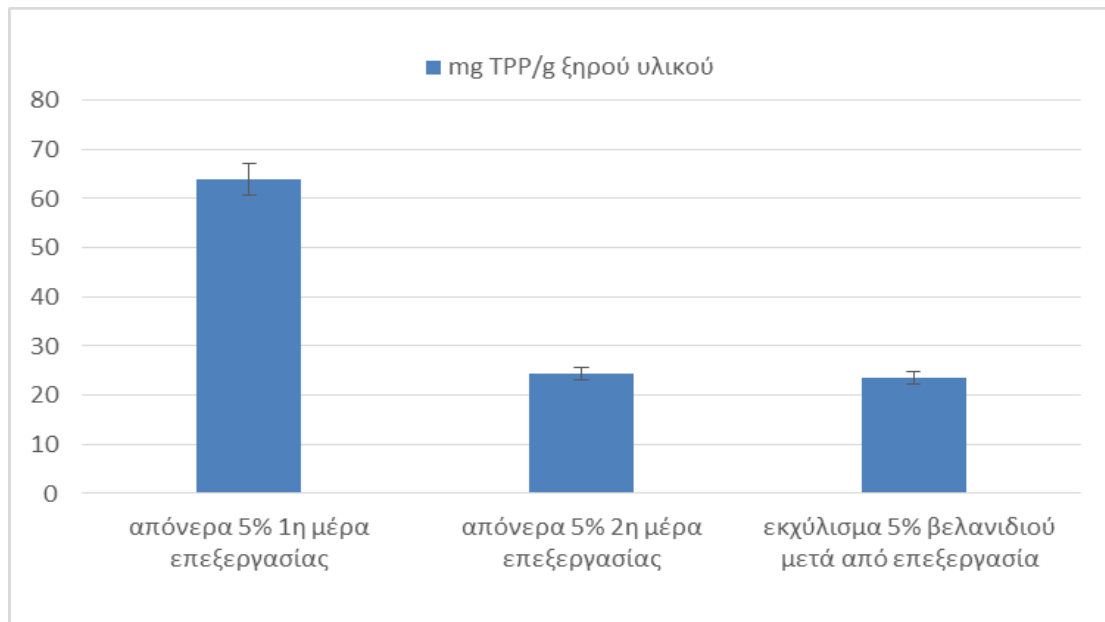
Στην παρούσα ενότητα, μελετάται το πώς επηρεάζει ο χρόνος προκατεργασίας το περιεχόμενο των εκχυλισμάτων και του ίδιου του βελανιδιού σε Na, K, Ca και φαινολικές ενώσεις. Για την προκατεργασία χρησιμοποιήθηκε δείγμα θρυμματισμένου βελανιδιού, κατηγορίας Β και απιονισμένο νερό (5% w/v, αναλογία υλικού/διαλύτη), ενώ ο χρόνος προκατεργασίας ήταν 2 ημέρες. Τα απόνερα προέκυψαν από την παραμονή του υλικού στο απιονισμένο νερό για μία και δύο ημέρες. Μετά την παρέλευση των 2 ημερών, η εναπομένουσα ποσότητα βελανιδιού συλλέχθηκε, τεμαχίστηκε με διάμετρο κόκκων 0.5-1 mm και εκχύλιστηκε στα μικροκύματα με απιονισμένο νερό για 1 min.

Στα σχήματα 17 και 18 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την μελέτη επίδρασης του χρόνου στην περιεκτικότητα σε μακροστοιχεία και ολικές φαινόλες, αντίστοιχα.



Σχήμα 17. Επίδραση του χρόνου επεξεργασίας στο περιεχόμενο σε Na, K και Ca στα απόνερα της 1^{ης} και 2^{ης} ημέρας και στο εκχύλισμα βελανιδιού μετά από 2 ημέρες παραμονής σε νερό και επεξεργασία στα μικροκύματα

Στο σχήμα 17, παρατηρείται ότι μετά την πρώτη ημέρα της επεξεργασίας το περιεχόμενο των απόνερων σε ανόργανα στοιχεία είναι πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με τα απόνερα μετά την επεξεργασία δύο ημερών το οποίο μειώνεται περίπου στο 1/3. Στο εκχύλισμα του βελανιδιού μετά από 2 ημέρες παραμονής σε νερό και μετά από επεξεργασία στα μικροκύματα, το Ca είναι μηδενικό αλλά και το K όπως και το Na μειώνονται δραματικά.



Σχήμα 18. Επίδραση του χρόνου επεξεργασίας στο περιεχόμενο φαινολικών ενώσεων στα απόνερα της 1^{ης} και 2^{ης} ημέρας και στο εκχύλισμα βελανιδιού μετά από 2 ημέρες παραμονής σε νερό και επεξεργασία στα μικροκύματα (TPP= φαινολικές ενώσεις)

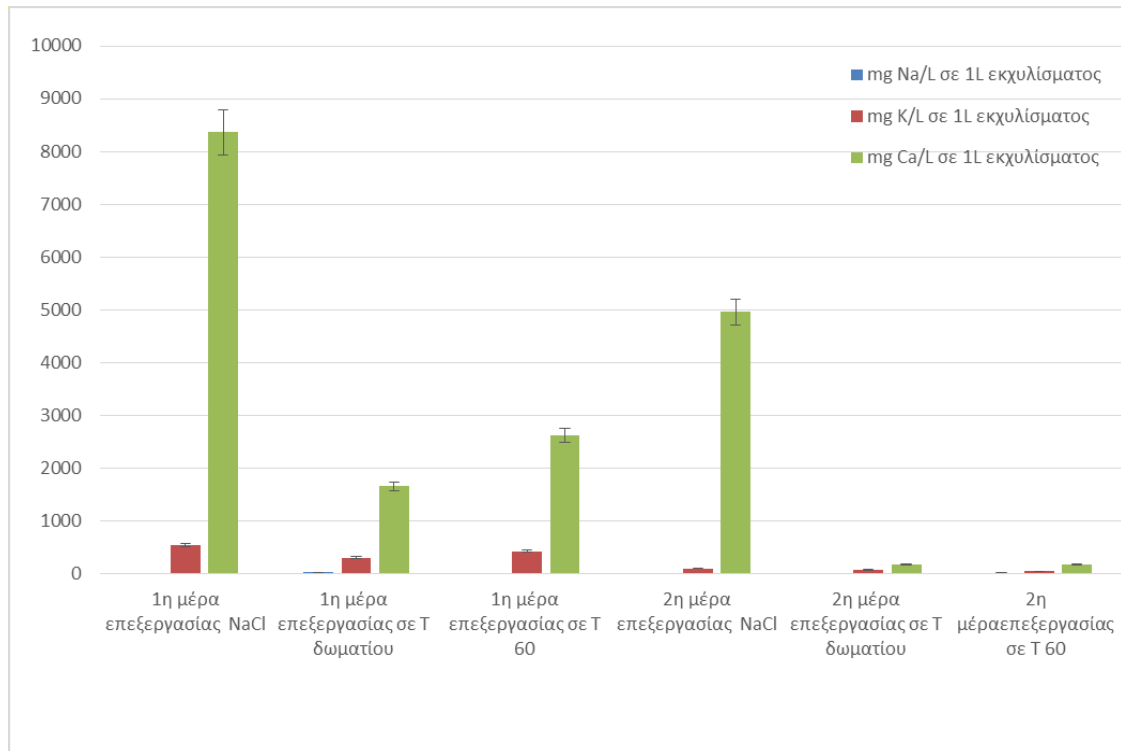
Στο σχήμα 18, παρατηρείται ότι με την πάροδο του χρόνου το φαινολικό περιεχόμενο μειώνεται. Πιο συγκεκριμένα, την πρώτη ημέρα της επεξεργασίας τα απόνερα είναι πλούσια σε φαινολικές ουσίες ενώ την δεύτερη ημέρα καθώς και μετά την επεξεργασία στα μικροκύματα η περιεκτικότητα μειώνεται κατά περίπου 1/3. Ωστόσο, παρά την απομάκρυνση των φαινολικών συστατικών στο νερό έκπλυσης, το υλικό φαίνεται να διατηρεί μεγάλο μέρος του φαινολικού του περιεχομένου.

5.3. Επίδραση του μέσου εκχύλισης στην περιεκτικότητα των απόνερων και του βελανιδιού σε Na, K, Ca και φαινολικές ενώσεις μετά από επεξεργασία 2 ημερών

Στην παρούσα ενότητα, μελετάται πώς το μέσο εκχύλισης (NaCl 3,5%, T° δωματίου, T°60) επηρεάζει την διαδικασία απομάκρυνσης μακροστοιχείων και φαινολών. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε είναι θρυμματισμένο βελανίδι, κατηγορίας B και ως διαλύτης έκπλυσης χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό (5% w/v αναλογία υλικού/διαλύτη), ενώ ο χρόνος προκατεργασίας ορίστηκε στις 2 ημέρες. Η ανάδευση του μίγματος πραγματοποιήθηκε περιοδικά και το νερό ανανεώνονταν κάθε ημέρα. Τα απόνερα συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν ως προς την περιεκτικότητά τους σε μακροστοιχεία και ολικές φαινόλες. Μετά από την πάροδο της 1^{ης} και 2^{ης} ημέρας προκατεργασίας, το υλικό συλλέχθηκε, κονιοποιήθηκε και εκχυλίστηκε με απιονισμένο νερό στα μικροκύματα για 1min. Τα μέσα που χρησιμοποιήθηκαν για την έκπλυση ήταν:

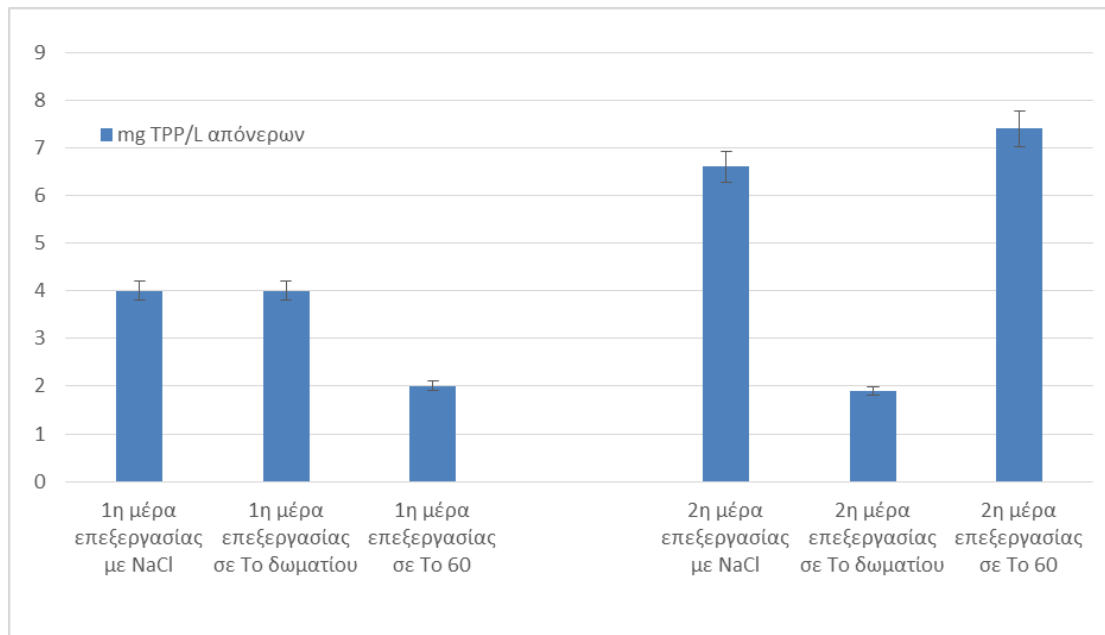
- Παραμονή σε NaCl 3,5% για 2 ημέρες με περιοδική ανάδευση
- Παραμονή σε T° δωματίου με απιονισμένο νερό και περιοδική ανάδευση
- Παραμονή σε T° 60 με απιονισμένο νερό

Στα σχήματα 19, 20 και 21 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης για την επίδραση του μέσου εκχύλισης στα απόνερα 1^{ης} και 2^{ης} ημέρας σε μακροστοιχεία, στα απόνερα 1^{ης} και 2^{ης} ημέρας σε ολικές φαινόλες και στα εκχυλίσματα του βελανιδιού 1^{ης} και 2^{ης} ημέρας σε ολικές φαινόλες, αντίστοιχα.



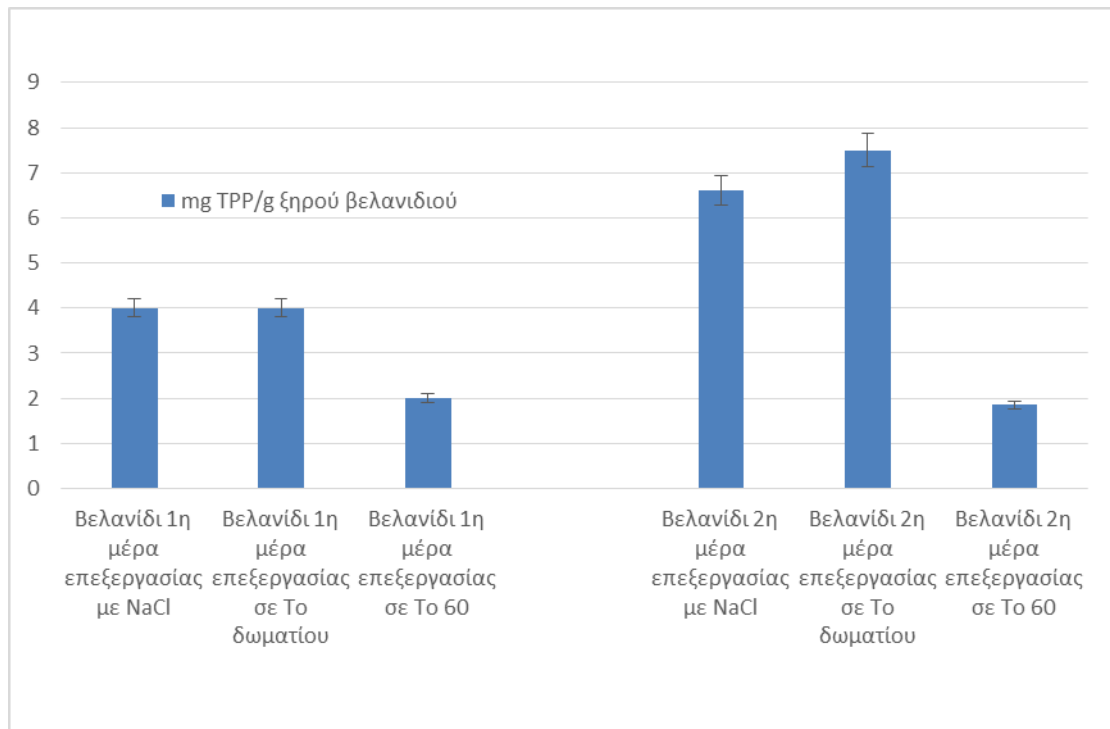
Σχήμα 19. Περιεκτικότητα των απόνερων της 1^{ης} και της 2^{ης} ημέρας με διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας σε Na, K και Ca

Στο σχήμα 19, παρατηρείται ότι με την επεξεργασία με NaCl 3,5% τα απόνερα της 1^{ης} αλλά και 2^{ης} ημέρας είναι πλούσια σε Ca. Στα απόνερα των βελανιδιών που επεξεργάστηκαν με απιονισμένο νερό σε θερμοκρασία δωματίου αλλά και στους 60°C δεν υπήρξε μεγάλη απόκλιση μεταξύ τους στην περιεκτικότητα σε Na, K και Ca. Συμπερασματικά, η μεγαλύτερη απώλεια Ca παρατηρείται κατά την επεξεργασία του βελανιδιού με NaCl 3,5%, με τις επεξεργασίες σε θερμοκρασία 60°C και σε θερμοκρασία δωματίου να ακολουθούν.



Σχήμα 20. Περιεκτικότητα σε φαινολικές ενώσεις στα απόνερα της 1^{ης} και 2^{ης} ημέρας με διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας (TPP= φαινολικές ενώσεις)

Όπως φαίνεται στο σχήμα 20, κατά την επεξεργασία με NaCl 3,5% και την επεξεργασία σε θερμοκρασία δωματίου δεν εμφανίζονται έντονες αποκλίσεις μεταξύ των απόνερων της 1^{ης} ημέρας. Αντίθετα, την 2^η ημέρα υπάρχει πιο έντονη απώλεια φαινολικών ουσιών με την επεξεργασία σε θερμοκρασία 60°C. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα, το NaCl βοηθάει στην απομάκρυνση των ολικών φαινολών από το βελανίδι.



Σχήμα 21. Περιεκτικότητα των εκχυλισμάτων βελανιδιού σε φαινολικές ουσίες την πρώτη και την δεύτερη μέρα επεξεργασίας σε διαφορετικές συνθήκες (TPP= φαινολικές ενώσεις)

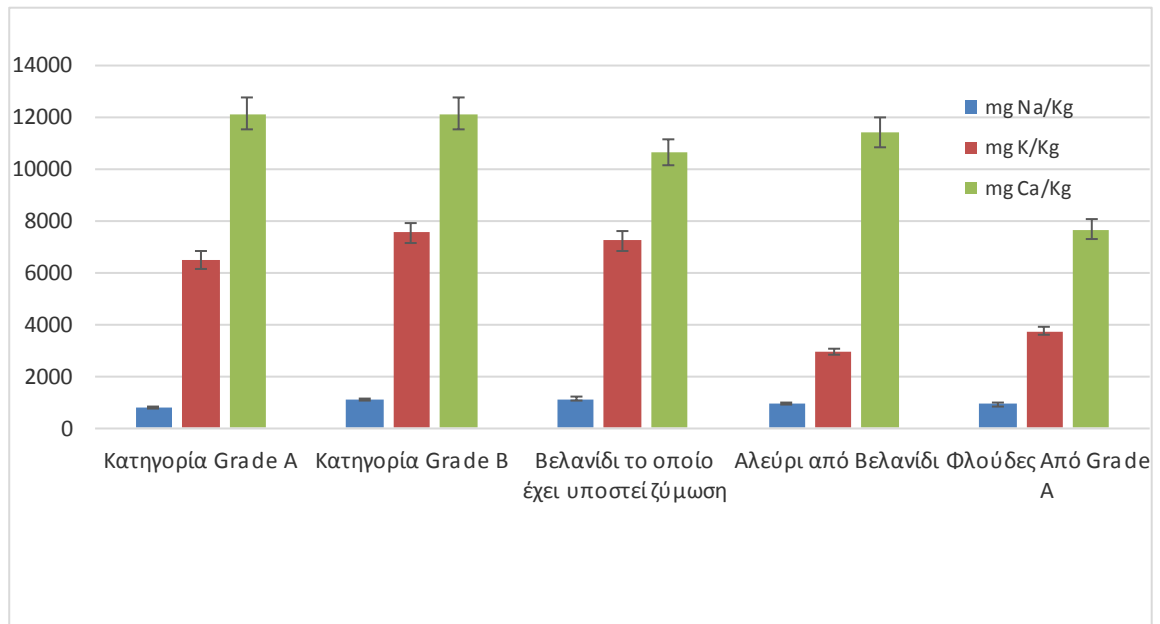
Στο σχήμα 21, φαίνεται η ποσότητα των φαινολικών ενώσεων που έχει απομείνει στα εκχυλίσματα βελανιδιού μετά την 1^η και 2^η ημέρα επεξεργασίας με NaCl 3,5%, νερό σε T δωματίου, και νερό σε θερμοκρασία 60 °C. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι μετά από μία σειρά τεχνικών επεξεργασίας με διαφορετικό μέσο εκχύλισης, το βελανίδι εξακολουθεί να περιέχει στον καρπό του ικανοποιητική ποσότητα ολικών φαινολών.

5.4. Περιεκτικότητα των εκχυλισμάτων βελανιδιού σε Na, K ,Ca , φαινολικές ουσίες και εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας με βάση την κατηγορία και τον τρόπο επεξεργασίας τους

Προκειμένου να διερευνηθεί το δυναμικό του υλικού σε ολικές φαινόλες καθώς και η αντιοξειδωτική του δράση, μελετήθηκαν τα παραπάνω σε σειρά εκχυλισμάτων καρπών βελανιδιού κατηγορίας A, B, κατηγορίας A μετά από ζύμωση, καθώς και σε άλευρο και φλούδες βελανιδιού κατηγορίας A.

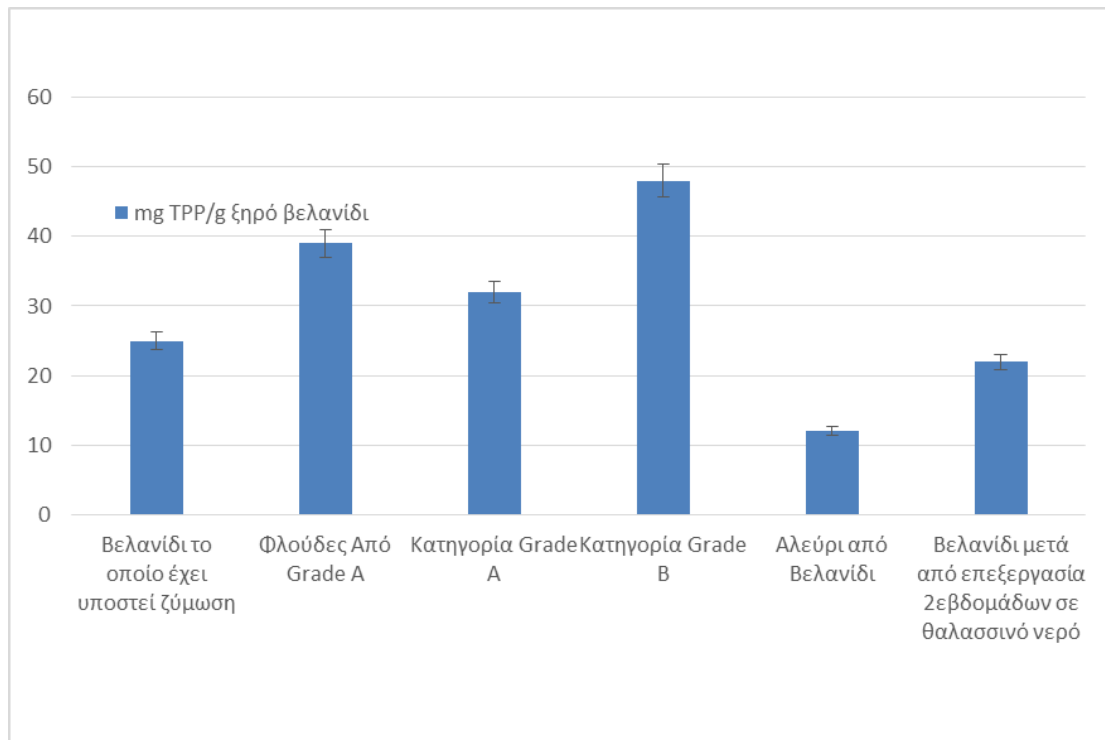
Για την μελέτη που πραγματοποιείται την σύγκριση των αποτελεσμάτων ανάλογα με την διαφορετικότητα του υλικού, χρησιμοποιήθηκαν βελανίδια ποικιλίας *Quercus aegilops*. Τα βελανίδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κατηγορίας A (για τις ανάγκες της μελέτης χωρίστηκε σε φλούδες και καρπό), κατηγορίας B (δεύτερης διαλογής, μικρό σε μέγεθος βελανίδι), βελανίδι κατηγορίας A το οποίο έχει υποστεί ζύμωση, άλευρο βελανιδιού κατηγορίας A έτοιμο για χρήση και βελανίδι το οποίο έχει υποστεί επεξεργασία με θαλασσινό νερό για 2 εβδομάδες. Τα βελανίδια κάθε κατηγορίας θρυμματίστηκαν και εκχυλίστηκαν με νερό αλλά και με μεθανόλη για 1 min στα μικροκύματα.

Στα σχήματα 22, 23 και 24 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του προσδιορισμού της περιεκτικότητας σε μακροστοιχεία, φαινολικές ενώσεις και της εκτίμησης της αντιοξειδωτικής δράσης, αντίστοιχα, ανάλογα με την κατηγορία και την επεξεργασία που έχουν υποστεί τα βελανίδια.



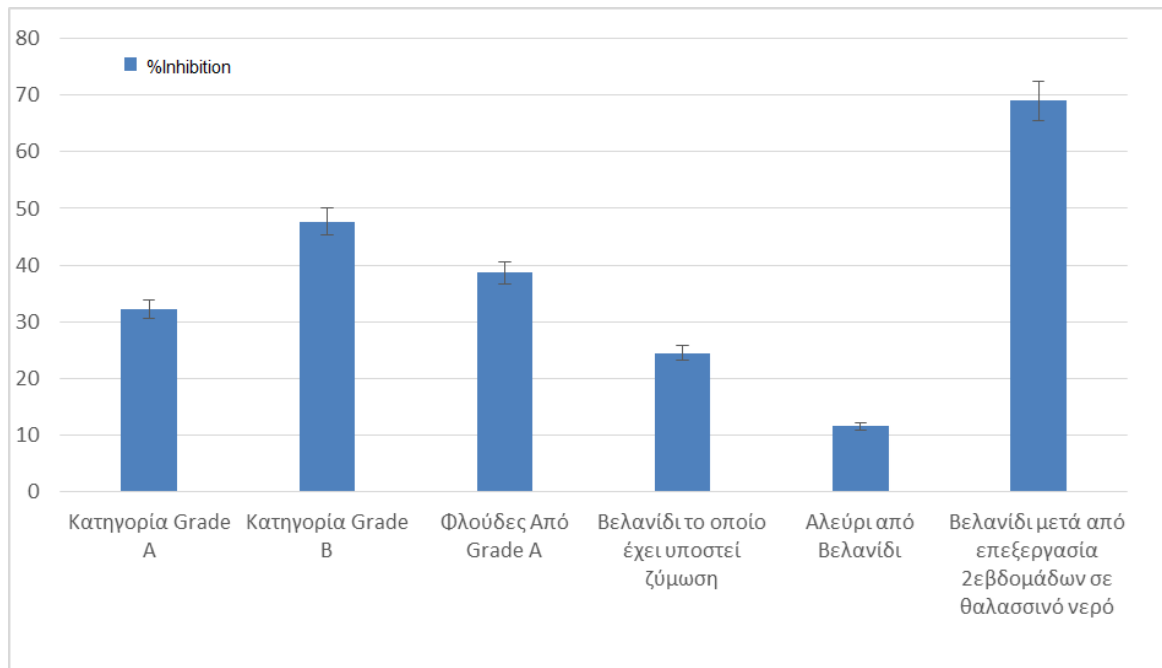
Σχήμα 22. Περιεκτικότητα των εκχυλισμάτων σε Na, K και Ca ανάλογα με την κατηγορία και τον βαθμό επεξεργασίας του βελανιδιού

Όπως φαίνεται στο σχήμα 22, η περιεκτικότητα σε Ca και Na δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα και μόνο στο εκχύλισμα που προέκυψε από τις φλούδες παρατηρείται μία μικρή μείωση. Η περιεκτικότητα σε K διαφοροποιείται μόνο στις φλούδες και στο εκχύλισμα του αλεύρου. Γενικά, δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες διαφοροποιήσεις μεταξύ των διαφορετικών δειγμάτων.



Σχήμα 23. Περιεκτικότητα των εκχυλισμάτων σε ολικές φαινόλες ανάλογα με την κατηγορία και τον βαθμό επεξεργασίας του βελανιδιού (TPP= φαινολικές ενώσεις)

Όπως φαίνεται στο σχήμα 23, στο εκχύλισμα του αλεύρου όπως και στο εκχύλισμα βελανιδιού το οποίο έχει υποστεί επεξεργασία με θαλασσινό νερό η περιεκτικότητα σε φαινόλες ήταν κατά πολύ μειωμένη σε σχέση με τις υπόλοιπες κατηγορίες. Μεταξύ των υπόλοιπων κατηγοριών δεν υπάρχουν έντονες αποκλίσεις. Το εκχύλισμα που προέκυψε από τις φλούδες παρουσιάζει αυξημένα επίπεδα φαινολών ενώ η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε φαινόλες παρουσιάζεται στο εκχύλισμα που προέκυψε από βελανίδια κατηγορίας B.



Σχήμα 24. Αντιοξειδωτική ικανότητα (%Inh) των εκχυλισμάτων ανάλογα με την κατηγορία και τον βαθμό επεξεργασίας του βελανιδιού

Όπως φαίνεται στο σχήμα 24, την μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα παρουσιάζουν το εκχύλισμα βελανιδιού κατηγορίας B και το εκχύλισμα βελανιδιού το οποίο έχει υποστεί επεξεργασία με θαλασσινό νερό για 2 εβδομάδες, ενώ μειωμένη είναι η αντιοξειδωτική ικανότητα του εκχυλίσματος του αλεύρου.

6. Συμπεράσματα

Τα υδατικά και μεθανολικά διαλύματα του βελανιδιού αποτελούν καλές πηγές μακροστοιχείων και φαινολών.

Διάφοροι τύποι καρπών βελανιδιού (Α, Β, μετά από ζύμωση, επεξεργασία με θαλασσινό νερό) αλλά και σχετικών προϊόντων (άλευρο) και παραπροϊόντων (φλούδες, νερά έκπλυσης) αποτελούν καλές πηγές φαινολικών αντιοξειδωτικών και μακροστοιχείων.

Οι φλούδες, το παραπροϊόν από το βελανίδι κατηγορίας Α, παρουσίασαν σημαντικά επίπεδα φαινολών και αξιοσημείωτη αντιοξειδωτική δράση.

Τα προϊόντα έκπλυσης (απόνερα) των βελανιδιών είναι πλούσια σε φαινόλες και μακροστοιχεία. Παρουσιάζουν μεγάλη αντιοξειδωτική δράση και θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν από την βιομηχανία φαρμάκων και καλλυντικών.

Όταν το υλικό είναι σε θρυμματισμένη μορφή, κατά την έκπλυσή του με νερό, παρατηρείται εντονότερη απώλεια μακροστοιχείων.

Όσο αυξάνεται η αναλογία υλικού/διαλύτη αυξάνεται και η περιεκτικότητα του νερού έκπλυσης (απόνερα) σε φαινολικές ενώσεις και μακροστοιχεία.

Η παρατεταμένη έκπλυση των βελανιδιών πάνω από μία ημέρα φαίνεται να στερεί το υλικό από τα μακροστοιχεία του (ιδιαίτερα το Ca το οποίο είναι σημαντικό για τον οργανισμό) αλλά και να οδηγεί σε μεγάλη απώλεια φαινολών.

Το υλικό (καρπός βελανιδιού) φαίνεται να διατηρεί τις φαινολικές ενώσεις του μετά από την επεξεργασία 2 ημερών.

Τα μακροστοιχεία και οι φαινολικές ενώσεις απομακρύνονται πιο εύκολα όταν η θερμοκρασία του νερού έκπλυσης είναι αυξημένη.

Η επεξεργασία με νερό έκπλυσης παρουσία NaCl 3,5% οδηγεί σε μεγαλύτερη απώλεια Ca.

7. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- Ταυτοποίηση των φαινολικών ουσιών που υπάρχουν στον καρπό βελανιδιού
- Προσδιορισμός των τανινών στον καρπό βελανιδιού και στα νερά έκπλυσης
- Διερεύνηση της σύστασης του ελαίου που εξάγεται από τον καρπό βελανιδιού
- Προσδιορισμός των φαινολικών συστατικών και της αντιοξειδωτικής δράσης και με άλλες μεθόδους
- Προσδιορισμός και άλλων ανόργανων συστατικών του καρπού βελανιδιού χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους
- Μελέτη των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών βρώσιμων προϊόντων βελανιδιού

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Βλάμη, Β., Ζόγκαρης, Σ., & Δημόπουλος Παναγιώτης. (2003). *Βελανιδοδάσος Ξηρομέρου-Αιτωλοακαρνανία*. Αιτωλοακαρνανία: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ.
- Γαλανοπούλου, Ν., Ζαμπετάκης, Γ., Μαυρή, Μ., & Σιαφάκα, Α. (2007). *Διατροφή και Χημεία Τροφίμων*. Αθήνα: Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης.
- Γιαννακοπούλου, Ε. (2002). Δάση Βελανιδιάς (17ος – 19ος αιώνας): Παράγοντας Οικονομίας- Πρόκληση Ανταγωνισμού. Παρουσιάστηκε στο Δάση Βαλανιδιάς: παρελθόν, παρόν και μέλλον, Μεσολόγγι: Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα (Τ.Ε.Ι.) Μεσολογγίου, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα (Τ.Ε.Ι.) Λαμίας.
- Κυριτσάκης, Α. (1984). *Εργαστηριακές Ασκήσεις Τεχνολογίας και Ποιοτικού Ελέγχου Λιπαρών Υλών*. Θεσσαλονίκη. Ανακτήθηκε από <http://index.lib.teithe.gr:8180/xmlui-2/handle/123456789/2772>
- Μπόσκος, Δ. (1997). *Χημεία τροφίμων*. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Γαρταγάνη.
- Ντούρος, Γ. (2002). Δρύες και δρυοδάση. Παρουσιάστηκε στο Δάση Βαλανιδιάς: παρελθόν, παρόν και μέλλον, Μεσολόγγι: Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα (Τ.Ε.Ι.) Μεσολογγίου, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα (Τ.Ε.Ι.) Λαμίας.
- Παπαδόπουλος, Α., Βελτσίστας, Θ., & Παντέρα, Α. (2002). Η Βαλανιδιά (*Quercus ithaburensis* Decaisne) και η θέση της στα Μεσογειακά Δασικά Οικοσυστήματα. Παρουσιάστηκε στο Δάση Βαλανιδιάς: παρελθόν, παρόν και μέλλον, Μεσολόγγι: Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα (Τ.Ε.Ι.) Μεσολογγίου, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα (Τ.Ε.Ι.) Λαμίας.
- Ραδόγλου, Κ. (2002). Οικοφυσιολογικά Χαρακτηριστικά των Δασών Βαλανιδιάς και Δασοκομικοί Χειρισμοί. Παρουσιάστηκε στο Δάση Βαλανιδιάς: παρελθόν, παρόν και μέλλον, Μεσολόγγι: Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα (Τ.Ε.Ι.) Μεσολογγίου, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα (Τ.Ε.Ι.) Λαμίας.

Ξένη Βιβλιογραφία

- Ainsworth, E. A., & Gillespie, K. M. (2007). Estimation of total phenolic content and other oxidation substrates in plant tissues using Folin–Ciocalteu reagent. *Nature protocols*, 2(4), 875–877.
- Al Jassim, R. A. M., Ereifej, K. I., Shibli, R. A., & Abudabos, A. (1998). Utilization of concentrate diets containing acorns (< i> Quercus aegilops</i> and< i> Quercus coccifera</i>) and urea by growing Awassi lambs. *Small Ruminant Research*, 29(3), 289–293.
- Anderson, M. K. (2007). Indigenous Uses, Management, and Restoration of Oaks of the Far Western United States. *United States Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service, National Plant Data Center*.
- Arendt, B. M., Boetzer, A. M., Lemoch, H., Winkler, P., Rockstroh, J. K., Berthold, H. K., ... Goerlich, R. (2001). Original Communications-Plasma antioxidant capacity of HIV-seropositive and healthy subjects during long-term ingestion of fruit juices or a fruit-vegetable-concentrate containing antioxidant. *European journal of clinical nutrition*, 55(9), 786–792.
- Awawdeh, M. S. (2011). Alternative feedstuffs and their effects on performance of Awassi sheep: a review. *Tropical animal health and production*, 43(7), 1297–1309.
- Bainbridge, D. A. (1985). Acorns as Food: Oak Bibliography. *Sierra Nature Prints, Twain Harte, CA*.
- Bainbridge, D. A. (1986). Use of acorns for food in California: past, present, future. Στο *Symposium on Multiple-use Management of California's Hardwoods* (σσ 12–14).
- Basu, T. K., Temple, N. J., Garg, M. L., & others. (1999). *Antioxidants in human health and disease*. CABI Pub.
- Belitz, H. D., Grosch, W., & Schieberle, P. (2009). *Food chemistry, 4th revised and extended edn*. Springer, Heidelberg.
- Booth, C. K., Reilly, C., & Farmakalidis, E. (1996). Mineral composition of Australian ready-to-eat breakfast cereals. *Journal of Food Composition and Analysis*, 9(2), 135–147.
- Bravo, L. (1998). Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. *Nutrition reviews*, 56(11), 317–333.
- Cantos, E., Espín, J. C., López-Bote, C., de la Hoz, L., Ordóñez, J. A., & Tomás-Barberán, F. A. (2003). Phenolic compounds and fatty acids from acorns (*Quercus* spp.), the main dietary constituent of free-ranged Iberian pigs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(21), 6248–6255.
- Charef, M., Yousfi, M., Saidi, M., & Stocker, P. (2008). Determination of the fatty acid composition of acorn (*Quercus*), *Pistacia lentiscus* seeds growing in Algeria. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85(10), 921–924.
- Chen, C., Pearson, A. M., & Gray, J. I. (1992). Effects of synthetic antioxidants (BHA, BHT and PG) on the mutagenicity of IQ-like compounds. *Food Chemistry*, 43(3), 177–183.
- Chen, D., & Dou, Q. P. (2008). Tea polyphenols and their roles in cancer prevention and chemotherapy. *International journal of molecular sciences*, 9(7), 1196–1206.
- Claudia, P. (2013). Acorn bread: A traditional food of the past in Sardinia (Italy). *Journal of Cultural Heritage*, 14(3), S71–S74.
- Correia, P. M. dos R. (2010). *Physicochemical, morphological, functional and structural characterisation of chestnut and acorn starch*. UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA, Instituto Superior de Agronomia.

- Correia, P. R., & Beirão-da-Costa, M. L. (2010). Chestnut and acorn starch properties affected by isolation methods. *Starch-Stärke*, 62(8), 421–428.
- Correia, P. R., & Beirão-da-Costa, M. L. (2011). Effect of Drying Temperatures on Starch-Related Functional and Thermal Properties of Acorn Flours. *Journal of food science*, 76(2), E196–E202.
- Dai, J., & Mumper, R. J. (2010). Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. *Molecules*, 15(10), 7313–7352.
- Dunham, S. B. (2009). Nuts about acorns: A pilot study on acorn use in Woodland period subsistence in the eastern Upper Peninsula of Michigan. *Wisconsin Archaeologist*, 90, 113–130.
- Fernandes, A., Fernandes, I., Cruz, L., Mateus, N., Cabral, M., & de Freitas, V. (2009). Antioxidant and biological properties of bioactive phenolic compounds from *Quercus suber* L. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57(23), 11154–11160.
- Fotelli, M. N., Radoglou, K. M., & Constantinidou, H.-I. (2000). Water stress responses of seedlings of four Mediterranean oak species. *Tree Physiology*, 20(16), 1065–1075.
- Ghafour, N., Hoshyar, A. A., & Raad, M. A. (2010). Determination of some chemical constituents of oak plants (*Quercus* spp) in the mountain Oak forest of Sulaimani governorate. *J. Zankoy Sulaimani*, 13(1), 129–142.
- Govaerts, R., & Frodin, D. G. (1998). World checklist and bibliography of Fagales. *Kew: Royal Botanic Gardens, Kew vii*, 407p.-illus.. ISBN, 1900347466.
- Gropper, S., & Smith, J. (2012). *Advanced nutrition and human metabolism*. Cengage Learning.
- Gutteridge, J., & Halliwell, B. (1994). Antioxidants in nutrition, health, and disease.
- Hager, A.-S., Wolter, A., Jacob, F., Zannini, E., & Arendt, E. K. (2012). Nutritional properties and ultra-structure of commercial gluten free flours from different botanical sources compared to wheat flours. *Journal of Cereal Science*, 56(2), 239–247.
- Halliwell, B. (1999). Establishing the significance and optimal intake of dietary antioxidants: the biomarker concept. *Nutrition reviews*, 57(4), 104–113.
- Harris, E. D. (2014). *Minerals in Food: Nutrition, Metabolism, Bioactivity*. DEStech Publications, Inc.
- Hu, C., & Kitts, D. D. (2001). Evaluation of antioxidant activity of epigallocatechin gallate in biphasic model systems in vitro. *Molecular and cellular biochemistry*, 218(1-2), 147–155.
- Ignat, I., Volf, I., & Popa, V. I. (2011). A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food Chemistry*, 126(4), 1821–1835.
- Ismail, A., Marjan, Z. M., & Foong, C. W. (2004). Total antioxidant activity and phenolic content in selected vegetables. *Food Chemistry*, 87(4), 581–586.
- Johnson, P. S., Shifley, S. R., & Rogers, R. (2009). *The ecology and silviculture of oaks*. CABI.
- Kahl, R., & Kappus, H. (1993). [Toxicology of the synthetic antioxidants BHA and BHT in comparison with the natural antioxidant vitamin E]. *Zeitschrift für Lebensmittel-untersuchung und-forschung*, 196(4), 329–338.
- Keegan, K. (2011). Growing Staple Crops, 47–49.
- Kobs, L. M. (2008). *Dietary polyphenolic intake from acorns and acorn meal*. University of Georgia.

- Koivistoinen, P., & others. (1980). Mineral element composition of Finnish foods: N, K, Ca, Mg, P, S, Fe, Cu, Mn, Zn, Mo, Co, Ni, Cr, F, Se, Si, Rb, Al, B, Br, Hg, As, Cd, Pb and ash. *Acta agriculturae scandinavica*, (Suppl. 22).
- Lopes, I. M., & Bernardo-Gil, M. G. (2005). Characterisation of acorn oils extracted by hexane and by supercritical carbon dioxide. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107(1), 12–19.
- Madhavi, D. L., Deshpande, S. S., & Salunkhe, D. K. (1995). *Food antioxidants: Technological: Toxicological and health perspectives*. CRC Press.
- Makris, D. P., Boskou, G., & Andrikopoulos, N. K. (2007). Recovery of antioxidant phenolics from white vinification solid by-products employing water/ethanol mixtures. *Bioresource technology*, 98(15), 2963–2967.
- Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Rémésy, C., & Jiménez, L. (2004). Polyphenols: food sources and bioavailability. *The American journal of clinical nutrition*, 79(5), 727–747.
- Mason, S., & Nesbitt, M. (2009). Acorns as food in southeast Turkey: implications for prehistoric subsistence in Southwest Asia. *From foragers to farmers: papers in honour of Gordon C. Hillman*. Oxbow Books, Oxford, 71–85.
- Mishra, K., Ojha, H., & Chaudhury, N. K. (2012). Estimation of antiradical properties of antioxidants using DPPH assay: A critical review and results. *Food Chemistry*, 130(4), 1036–1043.
- Moure, A., Cruz, J. M., Franco, D., Domínguez, J. M., Sineiro, J., Domínguez, H., ... Parajó, J. C. (2001). Natural antioxidants from residual sources. *Food Chemistry*, 72(2), 145–171. doi:10.1016/S0308-8146(00)00223-5
- Müller-Schwarze, D. (2009). *Hands-On Chemical Ecology*. Springer.
- Naczki, M., & Shahidi, F. (2004). Extraction and analysis of phenolics in food. *Journal of Chromatography A*, 1054(1), 95–111.
- Naczki, M., & Shahidi, F. (2006). Phenolics in cereals, fruits and vegetables: occurrence, extraction and analysis. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 41(5), 1523–1542.
- Nenadis, N., & Tsimidou, M. (2002). Observations on the estimation of scavenging activity of phenolic compounds using rapid 1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH•) tests. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(12), 1191–1195.
- Nielsen, S. S. (1994). *Introduction to the chemical analysis of foods*. Jones and Bartlett Boston.
- Ofcarcik, R. P., & Burns, E. E. (1971). Chemical and physical properties of selected acorns. *Journal of Food Science*, 36(4), 576–578.
- Owais, S. J., & Abdelrahman, M. M. (2010). Physical and nutritional characteristics of pods and fruits of some trees at Northern part of Jordan. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 8(2), 747–750.
- Pandey, K. B., & Rizvi, S. I. (2009). Plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2(5), 270–278.
- Pokorný, J., Yanishlieva, N., & Gordon, M. (2001). *Antioxidants in food: practical applications*. Elsevier.
- Quideau, S., Deffieux, D., Douat-Casassus, C., & Pouységou, L. (2011). Plant polyphenols: chemical properties, biological activities, and synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(3), 586–621.

- Rababah, T. M., Ereifej, K. I., Al-Mahasneh, M. A., Alhamad, M. N., Alrababah, M. A., & others. (2010). The physicochemical composition of acorns for two mediterranean *Quercus* species. *Jordan Journal of Agricultural Sciences*, 4(2).
- Ragae, S., Abdel-Aal, E.-S. M., & Noaman, M. (2006). Antioxidant activity and nutrient composition of selected cereals for food use. *Food Chemistry*, 98(1), 32–38.
- Rakić, S., Maletić, R. O., Perunović, M. N., & Svrzić, G. (2004). Influence of thermal treatment on tannin content and antioxidation effect of oak acorn *Quercus cerris* extract. *Journal of Agricultural Sciences, Belgrade*, 49(1), 97–107.
- Rakić, S., Petrović, S., Kukić, J., Jadranin, M., Tešević, V., Povrenović, D., & Šiler-Marinković, S. (2007). Influence of thermal treatment on phenolic compounds and antioxidant properties of oak acorns from Serbia. *Food Chemistry*, 104(2), 830–834.
- Rakić, S., Povrenović, D., Tešević, V., Simić, M., & Maletić, R. (2006). Oak acorn, polyphenols and antioxidant activity in functional food. *Journal of Food Engineering*, 74(3), 416–423.
- Rashid, R. M. S., Sabir, D. A., & Hawramee, O. K. (2014). Effect of sweet acorn flour of common oak (*Quercus aegilops* L.) on locally Iraqi pastry (kulicha) products.
- Roginsky, V., & Lissi, E. A. (2005). Review of methods to determine chain-breaking antioxidant activity in food. *Food Chemistry*, 92(2), 235–254. doi:10.1016/j.foodchem.2004.08.004
- Rosen, G. M. (1999). *Free Radicals: Biology and Detection by Spinn Trapping*. Oxford University Press.
- Sabrin, M. D. (2009). *Characterization of acorn meal*. University of Georgia. Ανακτήθηκε από https://getd.libs.uga.edu/pdfs/sabrin_michael_d_200908_ms.pdf
- Salvini, S., Sera, F., Caruso, D., Giovannelli, L., Visioli, F., Saieva, C., ... others. (2006). Daily consumption of a high-phenol extra-virgin olive oil reduces oxidative DNA damage in postmenopausal women. *British journal of nutrition*, 95(04), 742–751.
- Santos, S. A., Pinto, P. C., Silvestre, A. J., & Neto, C. P. (2010). Chemical composition and antioxidant activity of phenolic extracts of cork from *Quercus suber* L. *Industrial Crops and Products*, 31(3), 521–526.
- Shahidi, F. (1997a). *Natural antioxidants: chemistry, health effects, and applications*. The American Oil Chemists Society.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2000). *Αρχές της ενόργανης ανάλυσης*.
- Smith, K. (1988). *Trace minerals in foods* (T. 28). CRC Press.
- Stratil, P., Klejduš, B., & Kubáň, V. (2007a). Determination of phenolic compounds and their antioxidant activity in fruits and cereals. *Talanta*, 71(4), 1741–1751.
- Tejerina, D., García-Torres, S., Cabeza de Vaca, M., Vázquez, F. M., & Cava, R. (2011). Acorns (*Quercus rotundifolia* Lam.) and grass as natural sources of antioxidants and fatty acids in the “montanera” feeding of Iberian pig: Intra- and inter-annual variations. *Food chemistry*, 124(3), 997–1004.
- Valko, M., Leibfritz, D., Moncol, J., Cronin, M. T. D., Mazur, M., & Telser, J. (2007). Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 39(1), 44–84. doi:10.1016/j.biocel.2006.07.001
- Venkatachalam, M., & Sathe, S. K. (2006). Chemical composition of selected edible nut seeds. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(13), 4705–4714.
- Visioli, F., Poli, A., & Gall, C. (2002). Antioxidant and other biological activities of phenols from olives and olive oil. *Medicinal research reviews*, 22(1), 65–75.

Widyaratne, G. P., & Zijlstra, R. T. (2007). Nutritional value of wheat and corn distiller 's dried grain with solubles: Digestibility and digestible contents of energy, amino acids and phosphorus, nutrient excretion and growth performance of grower-finisher pigs. *Canadian journal of animal science*, 87(1), 103–114.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.

Ενδεικτική παρουσίαση πρότυπων καμπυλών για προσδιορισμό Na, K, Ca με φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής.

Για την κατασκευή των πρότυπων καμπυλών Na, K, Ca, χρησιμοποιήθηκε πρότυπο πυκνό διάλυμα και με την βοήθεια του τύπου της αραιώσης παρασκευάστηκαν νέα αραιωμένα διαλύματα γνωστών συγκεντρώσεων.

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

Όπου,

C_1 = η συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος

V_1 = ο όγκος του διαλύματος

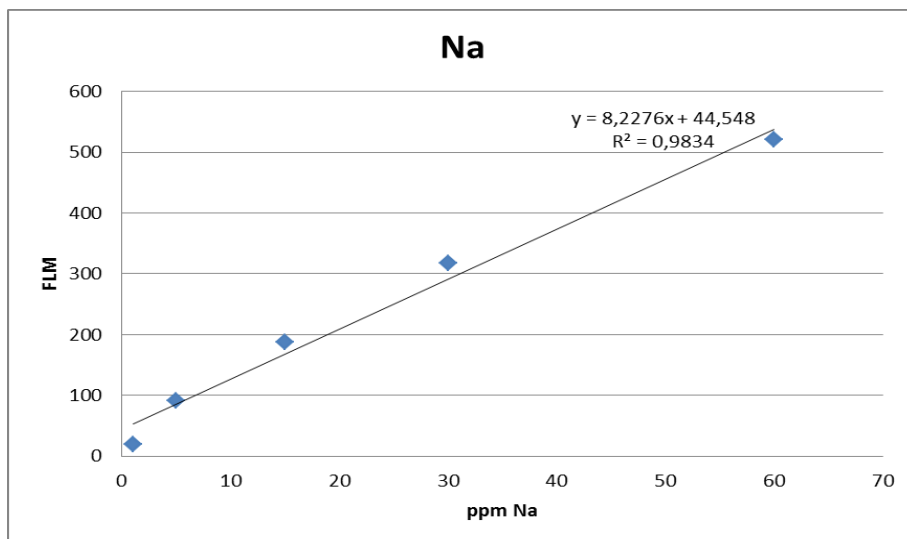
C_2 = η συγκέντρωση του αραιωμένου διαλύματος

V_2 = ο όγκος του αραιωμένου διαλύματος

Η πρότυπη καμπύλη του Na που φαίνεται παρακάτω στο σχήμα 1Π κατασκευάστηκε από τις τιμές του πίνακα 1Π και η εξίσωση της καμπύλης αναφοράς που προέκυψε είναι: $y = 8,2276x + 44,548$ με $R^2 = 0,9834$, όπου το y αντιστοιχεί στην ένδειξη του φλογοφωτομέτρου και το x στα ppm Na.

Πίνακας 1Π. Αποτελέσματα ενδείξεων φλογοφωτόμετρου για την κατασκευή πρότυπης καμπύλης Na

Na ppm	FLM
1	19
5	91
15	188
30	318
60	520

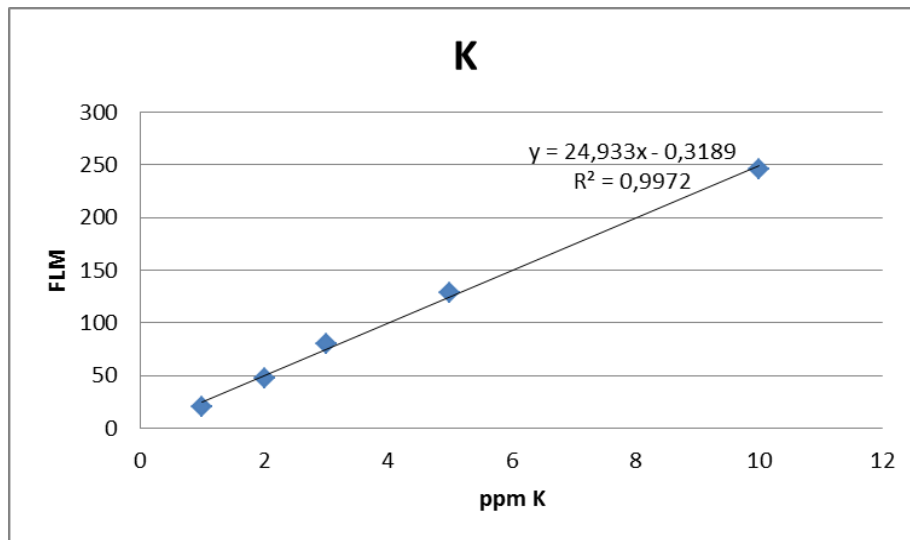


Σχήμα 1Π. Πρότυπη καμπύλη αναφοράς για τον προσδιορισμό Na

Η πρότυπη καμπύλη του K φαίνεται στο σχήμα 2Π και κατασκευάστηκε από τις τιμές του πίνακα 2Π. Η εξίσωση της καμπύλης αναφοράς που προέκυψε είναι: $y = 24,933x - 0,3189$ με $R^2 = 0,9972$, όπου το y αντιστοιχεί στην ένδειξη του φλογοφωτομέτρου και το x στα ppm K.

Πίνακας 2Π. Αποτελέσματα ενδείξεων φλογοφωτόμετρου για την κατασκευή πρότυπης καμπύλης K

K ppm	FLM
1	20
2	47
3	80
5	129
10	246

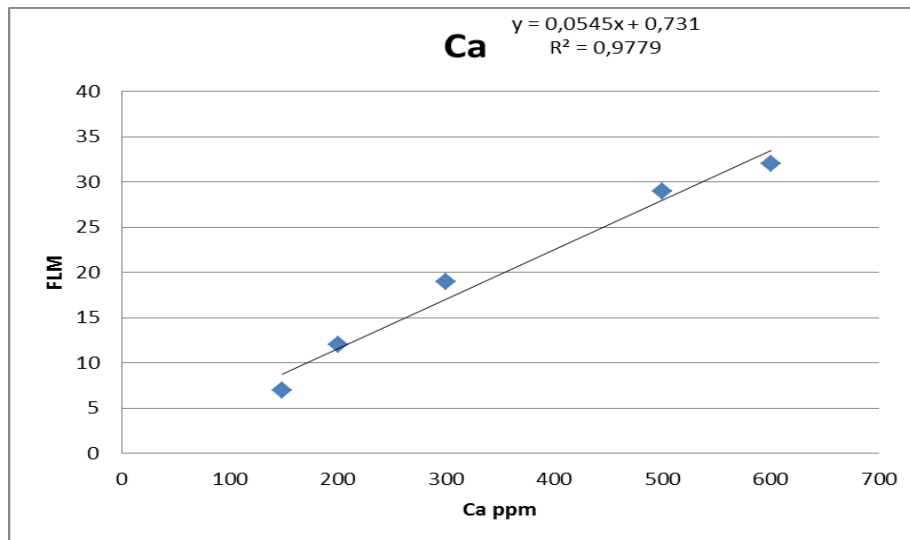


Σχήμα 2Π. Πρότυπη καμπύλη αναφοράς για τον προσδιορισμό K

Η πρότυπη καμπύλη του Ca φαίνεται στο Σχήμα 3Π κατασκευάστηκε από τις τιμές του πίνακα 3Π και η εξίσωση της καμπύλης αναφοράς που προέκυψε είναι: $y = 0,0545x + 0,731$ με $R^2 = 0,9779$, όπου το y αντιστοιχεί στην ένδειξη του φλογοφωτομέτρου και το x στα ppm Ca.

Πίνακας 3Π. Αποτελέσματα ενδείξεων φλογοφωτόμετρου για την κατασκευή πρότυπης καμπύλης Ca

Ca ppm	FLM
148	7
200	12
300	19
500	29
600	32



Σχήμα 3Π. Πρότυπη καμπύλη αναφοράς για τον προσδιορισμό Ca

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.

Ενδεικτική παρουσίαση πρότυπης καμπύλης γαλλικού οξέος για προσδιορισμό ολικών φαινολών με την μέθοδο Folin-Ciocalteu.

Για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης πραγματοποιήθηκε η εξής διαδικασία:

Κατάλληλη ποσότητα γαλλικού οξέος ζυγίστηκε και διαλύθηκε σε νερό/μεθανόλη για την παρασκευή διαλύματος 1000 ppm και με την βοήθεια του τύπου της αραιώσης παρασκευάστηκαν νέα αραιωμένα διαλύματα γνωστών συγκεντρώσεων.

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

Όπου,

C_1 = η συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος

V_1 = ο όγκος του διαλύματος

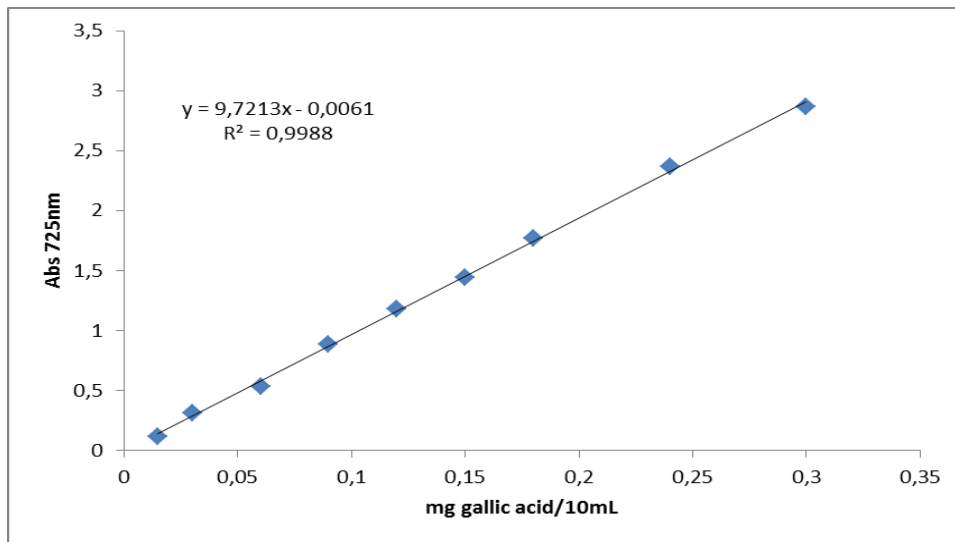
C_2 = η συγκέντρωση του αραιωμένου διαλύματος

V_2 = ο όγκος του αραιωμένου διαλύματος

Η πρότυπη καμπύλη γαλλικού οξέος που φαίνεται παρακάτω στο σχήμα 4Π κατασκευάστηκε από τις τιμές του πίνακα 4Π και η εξίσωση της καμπύλης αναφοράς που προέκυψε είναι: $y = 9,713x + 0,0061$ με $R^2 = 0,9988$, όπου το y αντιστοιχεί στην ένδειξη του φασματοφωτομέτρου.

Πίνακας 4Π. Αποτελέσματα ενδείξεων φασματοφωτομέτρου για την κατασκευή πρότυπης καμπύλης

Συγκέντρωση γαλλικού οξέος	όγκος (mL)	mg/10mL	ABS (725nm)
50	0,05	0,015	0,117
100	0,1	0,03	0,315
200	0,2	0,06	0,532
300	0,3	0,09	0,884
400	0,4	0,12	1,176
500	0,5	0,15	1,439
600	0,6	0,18	1,769
800	0,8	0,24	2,366



Σχήμα 4Π. Καμπύλη αναφοράς γαλλικού οξέος για προσδιορισμό φαινολών