

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑΙ ΣΤΟΝ ΚΑΦΕ ΚΑΙ Η
ΠΙΘΑΝΗ ΕΥΕΡΓΕΤΙΚΗ ΤΟΥΣ ΔΡΑΣΗ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΜΠΗΤΡΟΥ ΒΑΡΒΑΡΑ

ΚΑΛΑΜΑΤΑ
2012

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑΙ ΣΤΟΝ ΚΑΦΕ ΚΑΙ Η
ΠΙΘΑΝΗ ΕΥΕΡΓΕΤΙΚΗ ΤΟΥΣ ΔΡΑΣΗ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΜΠΗΤΡΟΥ ΒΑΡΒΑΡΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΒΑΜΒΑΚΑΣ ΣΩΤΗΡΙΟΣ

ΚΑΛΑΜΑΤΑ
2012

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	σελ.5
2. ΤΟ ΚΑΦΕΟΔΕΝΔΡΟ	σελ.7
2.1. Βοτανικά χαρακτηριστικά	σελ.7
2.2. Εδαφοκλιματικές απαιτήσεις	σελ.8
3. ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΚΑΦΕ	σελ.9
4. ΣΥΓΚΟΜΙΔΗ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	σελ.10
4.1. Συγκομιδή	σελ.10
4.2. Ξήρανση	σελ.10
4.3. Ταξινόμηση	σελ.11
4.4. Γυάλισμα	σελ.13
4.5. Καβούρδισμα	σελ.13
4.6. Άλεση και συσκευασία	σελ.15
5. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΚΑΦΕ	σελ.16
5.1. Χημική σύσταση πριν το καβούρδισμα	σελ.16
5.2. Χημική σύσταση μετά το καβούρδισμα	σελ.16
5.2.1. Πρωτεΐνες	σελ.16
5.2.2. Υδατάνθρακες	σελ.16
5.2.3. Λιπίδια	σελ.16
5.2.4. Οξέα	σελ.16
5.2.5. Καφεΐνη	σελ.17
5.2.6. Αρωματικές ουσίες	σελ.17
5.2.7. Ιχνοστοιχεία	σελ.18
5.2.8. Άλλα συστατικά	σελ.18
6. ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΚΑΙ Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥΣ	σελ.19
6.1. Αντιοξειδωτικά και μηχανισμός ελεύθερων ριζών	σελ.19
6.2. Τα αντιοξειδωτικά στον καφέ	σελ.20
6.3. Κατάταξη και μηχανισμοί δράσης των αντιοξειδωτικών ουσιών	σελ.22
6.4. Η δράση των αντιοξειδωτικών	σελ.25

7. ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	σελ.27
7.1. Εισαγωγή	σελ.27
7.2. Δομή- κατηγορίες φαινολικών ενώσεων	σελ.27
7.2.1. Φαινολικά οξέα	σελ.27
7.2.2. Φλαβονοειδή	σελ.27
7.2.3. Στιλβένια	σελ.28
7.2.4. Λιγνάνες	σελ.28
7.3. Αντιοξειδωτική δράση των φαινολικών ενώσεων	σελ.28
8. ΚΥΡΙΟΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ	σελ.30
8.1. Μέθοδος Folin-Ciocalteu	σελ.30
8.2. Μέθοδος του δείκτη υπερμαγγανικού καλίου ($Kmno_4$)	σελ.30
8.3. Μέθοδος DPPH	σελ.31
8.4. Μέθοδος HPLC και μέθοδος TLC	σελ.32
8.5. Μέθοδος FRAP	σελ.33
8.6. Μέθοδος ABTS	σελ.34
8.7. Μέθοδος ORAC	σελ.34
8.8. Μέθοδος της χημειοφωταύγειας	σελ.35
9. Η ΕΥΕΡΓΕΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΤΟΥ ΚΑΦΕ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ	σελ.36
9.1. Νόσος Αλτσχάιμερ	σελ.36
9.2. Διαβήτης τύπου 2	σελ.37
9.3. Καρκίνος	σελ.39
9.4. Διάφορα συστήματα του οργανισμού	σελ.40
10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ	σελ.41
11. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	σελ.42

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο καφές εξαπλώθηκε σε όλη την Ευρώπη από την Αφρική στα μέσα του 17^{ου} αιώνα και η σύσταση του εξαρτάται από την ποικιλία, την περιοχή προέλευσης και τις κλιματολογικές συνθήκες. Δυο είναι οι κυριότερες ποικιλίες καφέ που κατακλύζουν την παγκόσμια αγορά, η Arabica και η Robusta. Οι καβουρδισμένοι κόκκοι των δυο αυτών ειδών για τον μέσο καταναλωτή είναι όμοιοι, στην πραγματικότητα όμως τόσο οι κόκκοι όσο και τα φυτά διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Για παράδειγμα, η περιεκτικότητα της καφεΐνης του καφέ της ποικιλίας Robusta είναι πολύ μεγαλύτερη αυτής του καφέ της ποικιλίας Arabica, ενώ υστερεί στα αιθέρια έλαια που αρωματίζουν το χαρμάνι του καφέ (Γεράρδης, 1998).

Στις περιοχές της Αραβίας, Τουρκίας, Ελλάδας και Βαλκανίων κυρίαρχος είναι ο τρόπος παρασκευής του φρυγμένου και αλεσμένου καφέ που βράζεται με το νερό και πίνουμε τον καφέ έχοντας στον πάτο του φλιτζανιού το κατακάθι και έναν πηχτό αφρό στην επιφάνεια το καϊμάκι. Ανεξάρτητα, αν για λόγους οικονομικούς και κλιματολογίας, ο καφές που πίνουμε στην Ελλάδα είναι πιο λεπτοκομμένος και πιο ξανθός (λιγότερο ψημένος) σπάνια αναμιγνύεται με αρωματικά και όταν λέμε "ελληνικός" αυτά εννοούμε (Γεράρδης, 1998).

Με τον όρο φρυγμένο καφέ εννοούμε, το καβούρδισμα των απαλλαγμένων από το κέλυφος τους κόκκων καφέ, σε θερμοκρασία 200- 250° C, ώστε το τελικό προϊόν να έχει το χαρακτηριστικό άρωμα και γεύση (Κ.Τ.Π., 2003).

Ο καφές είναι ένα χημικό μίγμα και περιέχει πάνω από χίλια διαφορετικά χημικά συστατικά περιλαμβάνοντας υδατάνθρακες, λιπίδια, πρωτεΐνες, βιταμίνες, ιχνοστοιχεία, αλκαλοειδή και φαινολικές ενώσεις και σε αυτά οφείλονται οι διαφορετικές επιδράσεις του καφέ στον ανθρώπινο οργανισμό (Hidgon & Frei, 2006).

Στον καφέ υπάρχουν διάφορα φυσικά αντιοξειδωτικά που αντιπροσωπεύονται κυρίως από φαινολικές ενώσεις (Borelli et al, 2002) όπως το φερουλικό οξύ, το καφεϊκό οξύ που βρίσκεται στον καφέ εστεροποιημένο με την 5-OH του κινικού οξέος και ονομάζεται χλωρογενικό οξύ, η κερκετίνη, η μυρικετίνη (Παπαγεωργίου, 2005), οι ταννίνες (Farah & Donangelo, 2006), οι προανθοκυανίνες (Parras et al., 2006), οι ανθοκυανιδίνες όπως οι κυανιδίνες, οι πελαργονιδίνες και μία πεονιδίνη και οι λιγνάνες (Farah & Donangelo, 2006).

Άλλα αντιοξειδωτικά είναι τα μελανοειδή που αποτελούν προϊόντα της αντίδρασης Maillard μεταξύ πρωτεϊνών και υδατανθράκων και επηρεάζουν το χρώμα και το άρωμα του καφέ (Lopez-Galilea et al, 2006, Cammerer & Kroh, 2006), η καφεΐνη, και οι τοκοφερόλες (α,β,γ) μαζί με τις τοκοτριενόλες (Gonzalez, 2001). Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι να δούμε ποιες είναι οι αντιοξειδωτικές ουσίες που περιέχονται στον καφέ και η πιθανή ευεργετική τους δράση.



2. ΤΟ ΚΑΦΕΟΔΕΝΔΡΟ

2.1. Βοτανικά χαρακτηριστικά

Το δέντρο του καφέ ανήκει στην οικογένεια Rubiaceae, είναι ένας αειθαλής κορμώδης θάμνος που όταν καλλιεργείται φτάνει περίπου τα 2,5m ύψος. Αυτοφυές μπορεί να φτάσει τα 8-10m. Συνήθως όμως το φυτό κλαδεύεται στο 1,20- 1,50m. Η ρίζα της εισχωρεί βαθιά στο έδαφος και διακλαδίζεται πολύ. Ο κορμός της δεν είναι χοντρός και τα κλαδιά της λυγίζουν εύκολα. Από τα 50 περίπου είδη φυτού καφέα πρακτική αξία και ενδιαφέρον παρουσιάζουν μόνο 3-4 είδη, από τους καρπούς των οποίων κατακλύζεται η παγκόσμια αγορά. Η βοτανολογία το κατατάσσει στις ρονβιΐδες, τα φύλλα του φύονται κατά ζεύγη, το σχήμα τους είναι λογχοειδές- οβάλ, έχουν έντονο, σκούρο πράσινο χρώμα και είναι σαρκώδη και λαμπερά. Τα λουλούδια της καφέας αναπτύσσονται σε μπουκέτα στο μίσχο των φύλλων. Είναι άσπρα με πολύ έντονο και ευχάριστο άρωμα. Ο καρπός- δρύμη με κουκούτσι μοιάζει με του κερασιού. Η διάμετρός του είναι περίπου 15mm του μέτρου. Όταν ωριμάζει γίνεται κατακόκκινος.

Η παγκόσμια παραγωγή κατακλύζεται από δύο ποικιλίες καφέ, την Arabica και την Robusta. Οι ψημένοι κόκκοι των δύο αυτών ειδών για τους μη ειδικούς είναι όμοιοι, στην πραγματικότητα όμως τόσο οι κόκκοι όσο και τα φυτά διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Η Robusta χωρίς κλάδεμα φτάνει τα 10m ενώ η Arabica τα 6-8m. Ο καρπός της Arabica είναι ίσιος, επιμηκυμένος, το μεσαίο αυλάκι είναι ελικοειδές, το χρώμα συχνά πράσινο με αποχρώσεις γαλάζιου. Οι καρποί της Robusta κατά κανόνα τείνουν στο στρογγυλό, το αυλάκι δεν είναι έντονο και στα χρώματα δείχνουν γκριζοπράσινοι. Όμως, εκτός από τις μορφολογικές, υπάρχουν σημαντικές διαφορές στην περιεκτικότητα των ουσιών που περικλείουν. Η καφεΐνη στη Robusta υπερτερεί, ενώ υστερούν τα αιθέρια έλαια που αρωματίζουν το χαρμάνι του καφέ.

Τα φυτά της καφέας αρχίζουν να παράγουν καρπούς από το τέταρτο έτος. Μεταξύ του έβδομου και όγδοου έτους βρίσκονται στην κορύφωσή τους και ζουν μέχρι 30 χρόνια (Γεράρδης, 1998).

2.2. Εδαφοκλιματικές απαιτήσεις

Η καφέα απαιτεί εύκρατο και ζεστό κλίμα. Το καφεόδενδρο χρειάζεται σταθερή θερμοκρασία όλο τον χρόνο (περίπου στους 21°C). Προτιμά εδάφη χωρίς μεγάλη υγρασία, γόνιμα και βαθιά. Και σε υψόμετρο 300-1000m. Έχει παρατηρηθεί ότι ο καφές των φυτών που φυτρώνουν σε ύψος πάνω από 900m από την επιφάνεια της θάλασσας είναι περισσότερο αρωματικός. Αυτές οι συνθήκες συναντώνται αρμονικά στην Νότια Αμερική, όπου η τεράστια παραγωγή συμβαδίζει με την σταθερά καλή ποιότητα των ποικιλιών. Αγαπά τους σκιερούς τόπους και γι' αυτό την καλλιεργούν κάτω από άλλα δέντρα, που λέγονται παραμάνες. Υποφέρει από το δυνατό άνεμο και από τις κατακλυσμιαίες βροχές της τροπικής ζώνης, πράγμα που υποχρεώνει τους καλλιεργητές να παίρνουν διάφορα προστατευτικά μέτρα για να την προφυλάξουν από τις καιρικές μεταβολές. Τη φυτεύουν σε απάνεμα μέρη και σε κατηφορικό έδαφος, που δεν κρατά τα νερά της βροχής. Εκτός απ' αυτό, φυτεύουν ανάμεσα στα καφεόδενδρα άλλα ψηλότερα δέντρα, για να κρύβουν τον ήλιο. Η καλλιέργειά της γενικά είναι δύσκολη και απαιτεί πολλές φροντίδες.

Η *Arabica* είναι πιο ευαίσθητη στη θερμοκρασία και προσβάλλεται ευκολότερα από τα παράσιτα. Αντίθετα, η *Robusta* αντέχει στις θερμοκρασίες πάνω από 30 ° C και γι' αυτήν της την ανθεκτικότητα άλλωστε ονομάσθηκε έτσι (Γεράρδης, 1998).

3. ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΚΑΦΕ

Μόνο 3 από τα 70 είδη καφέ καλλιεργούνται και αυτά είναι: *Coffea Arabica* το οποίο παρέχει περίπου το 75% της παγκόσμιας παραγωγής, *Coffea canephora* το οποίο παρέχει περίπου το 25% και το *Coffea liberica* και άλλα τα οποία παρέχουν λιγότερο από 1% της παγκόσμιας παραγωγής. Η ποσότητα (kg) των φρέσκων σπόρων καφέ που δίνουν 1kg εμπορεύσιμου καφέ είναι για το *Coffea Arabica* 6.38, για το *Coffea canephora* 4.35 και για το *Coffea liberica* 11.5.

Περίπου 80 ποικιλίες από τα τρία είδη καφέ που αναφέρθηκαν παραπάνω είναι γνωστά. Οι πιο σημαντικές από το είδος *Coffea Arabica* είναι η *typica*, *bourbon*, *maragogips* και *mocca* και από το είδος *Coffea canephora* είναι η *robusta* (η πιο κοινή), *typica*, *uganda* και *quillon*. Όλες οι ποικιλίες από το είδος *Coffea canephora* πωλούνται κάτω από το κοινό όνομα "robusta". Τα ονόματα του πράσινου καφέ μπορεί να είναι χαρακτηριστικά του τόπου καταγωγής του. Για παράδειγμα η χώρα και το λιμάνι που εξάγεται. Σημαντικοί εξαγόμενοι καφέδες του είδους *Arabica* είναι για παράδειγμα ο *Kenyan*, ο *Tanzanian*, ο *Colombian*, ο *Salvadorian*, ο *Guatemalon* ή ο *Mexican*. Μη εξαγόμενοι καφέδες του είδους *Arabica* είναι ο ελαφρύς *Santos* και οι βαρύς *Rio* και *Bahia*. Οι καφέδες *robusta* που δεν εξάγονται είναι για παράδειγμα από την Αγκόλα, την Μαδαγασκάρη, την Ουγκάντα και την Ακτή Ελεφαντοστού (Knox & Huffaker, 1997).

Οι καφέδες του είδους *Arabica* ιδιαίτερα αυτοί από την Κένυα, την Κολομβία και την Κεντρική Αμερική έχουν ένα απαλό, πλούσιο και καθαρό άρωμα. Ο *Arabica Santos* από την Βραζιλία είναι ένα σημαντικό συστατικό των χαρμανιών του καβουρδισμένου καφέ λόγω του ώριμου και πλούσιου αρώματός του. Ο καφές *Robusta* από την άλλη είναι πιο δυνατός, αλλά τραχύς στο άρωμα (Γεράρδης, 1998).

4. ΣΥΓΚΟΜΙΔΗ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

4.1. Συγκομιδή

Η συγκομιδή του καφέ λαμβάνει μέρος τους μήνες Δεκέμβριο και Φεβρουάριο στον Τροπικό του Καρκίνου, βόρεια του Ισημερινού και τους μήνες Μάιο μέχρι και τον Αύγουστο στον Τροπικό του Αιγόκερου, νότια του Ισημερινού.

Η ανθοφορία και η καρποφορία ακολουθούν το τόξο του χρόνου και αυτή η συνεχής φυτική δραστηριότητα απαιτεί από τους ανθρώπους μόχθο, φροντίδα και σταθερό έλεγχο. Ο μεγαλύτερος κίνδυνος είναι το διαφορετικό επίπεδο ωρίμανσης στην ίδια συγκομιδή. Οι κόκκοι που δεν έχουν ωριμάσει τελείως δίνουν, όταν αναμειχθούν, ένα άρωμα πάρα πολύ έντονο και πικρό (Γεράρδης, 1998). Κατά τη διάρκεια της συγκομιδής των καρπών από το καφεόδενδρο απαιτείται ιδιαίτερος χειρισμός και αυτό γιατί οι κόκκοι δεν ωριμάζουν ταυτόχρονα ακόμη και στο ίδιο δέντρο. Η διάρκεια της συγκομιδής μπορεί να ανέλθει σε έως και 12 εβδομάδες (Knox & Huffaker, 1997).

Έτσι ένας σημαντικός παράγοντας για την ιδανική ποιότητα είναι η αρχική συγκομιδή, σε σχέση, με την ωρίμανση των φασολιών καφέ, που εξαρτάται από τις συγκεκριμένες κλιματικές συνθήκες και την επιλογή του παραγωγού (Mazzafera, 1999). Υπάρχουν δύο τεχνικές συγκομιδής, το picking και το stripping. Στην τεχνική του picking, κατάλληλοι άνθρωποι ξεδιαλέγουν καθημερινά τους ώριμους καρπούς. Είναι πιο ακριβό γιατί είναι αποκλειστικά χειρωνακτική εργασία. Το stripping, πρακτική και γρήγορη τεχνική, συνίσταται στο να συλλέγονται οι καρποί με ένα εργαλείο που τους ξεσπειρίζει από τους μίσχους ρίχνοντας τους στη γη. Όμως με αυτόν τον τρόπο εκτός από το ότι δεν λύνεται το πρόβλημα του ξεδιαλέγματος απόλυτα, προκαλούνται και ζημιές στα φυτά. Η ποιότητα της συγκομιδής με αυτήν την τεχνική είναι κατώτερη από εκείνη που μπορούμε να έχουμε με το picking (Γεράρδης, 1998).

4.2. Ξήρανση

Μετά τη συλλογή των ώριμων καρπών του καφέ, επόμενος στόχος είναι ο διαχωρισμός των κόκκων του καρπού από τα τέσσερα στρώματα που τον

περιβάλλουν. Δύο μέθοδοι εφαρμόζονται για αυτόν τον σκοπό που είναι η ξηρή ή αλλιώς φυσική μέθοδος και η υγρή μέθοδος.

Κατά την φυσική ή ξηρή μέθοδο, που χρησιμοποιείται κυρίως στη Βραζιλία, οι ώριμοι καρποί μεταφέρονται άμεσα σε μία κεντρική μονάδα επεξεργασίας, στην οποία οι καρποί απλώνονται σε πλατφόρμες που βρίσκονται εκτεθειμένες στο φως του ηλίου, μέχρι να συρρικνωθούν και να διαχωριστούν από την εξωτερική μεμβράνη (εξωτερικό περικάρπιο). Αφού γίνει η συρρίκνωση, ακολουθεί απομάκρυνση του εξωτερικού περικαρπίου και κάποιου μέρους του σπεροδέρματος με την βοήθεια αποφλοιωτών (κωνικοί κοχλίες με ελικοειδές βήμα). Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι ορισμένες φορές οι καρποί αφήνονται 3-4 ημέρες, πριν την ξήρανσή τους στον ήλιο, ώστε να ζυμωθεί η πούλπα του καρπού, προκειμένου να αποκτήσει ο καφές έντονα αρωματικά χαρακτηριστικά (Κνοx & Huffaker, 1997).

Κατά την υγρή μέθοδο, που χρησιμοποιείται κυρίως για τους καφέδες της ποικιλίας *Arabica*, οι ώριμοι καρποί συνθλίβονται μηχανικά σε ένα περιστρεφόμενο κύλινδρο που στην επιφάνειά του φέρει εγκοπές, έτσι ώστε το εξωτερικό περικάρπιο και η πούλπα να απομακρυνθούν από τον καρπό (Belitz & Grosch, 1999). Εν συνεχεία οι καρποί μεταφέρονται σε μεγάλες δεξαμενές ζύμωσης στις οποίες επιτελείται μια ελεγχόμενη ενζυματική αντίδραση που επιτρέπει την διόγκωση του καρπού και την χαλάρωση των κόκκων του καφέ που υπάρχουν στο εσωτερικό του. Αυτή η ζύμωση μπορεί να διαρκέσει από 12-36 ώρες ανάλογα με τις συνθήκες της ατμόσφαιρας και την φύση των καρπών του καφέ (Κνοx & Huffaker, 1997). Κατά την διάρκεια αυτής της ζύμωσης, η κολλώδης ουσία που φέρει ο καρπός, υδρολύεται από τα ένζυμα του καρπού και από τους μικροοργανισμούς που βρίσκονται στο εξωτερικό περίβλημά του και διαλύεται απευθείας με την έκπλυση των κόκκων με νερό. Τέλος, οι κόκκοι ξηραίνονται με την βοήθεια της ηλιακής ενέργειας ή με τη χρήση ζεστού αέρα (58-65°C) (Belitz & Grosch, 1999).

Συγκρίνοντας τις δύο παραπάνω μεθόδους, η ξηρή μέθοδος είναι πολύ πιο απλή σε σχέση με την υγρή, αλλά η υγρή μέθοδος, αν και πολύπλοκη, δίνει καφέ καλύτερης ποιότητας (Lee, 1975).

4.3. Ταξινόμηση

Για την ταξινόμηση των κόκκων του καφέ κατά μεγέθη, ακολουθείται η αγγλική μέθοδος η οποία τους κατατάσσει σε κατηγορίες από N° 10-N° 20.

Ο έλεγχος του μεγέθους των κόκκων γίνεται από ειδικά κόσκινα, τα οποία είναι τοποθετημένα το ένα πάνω στο άλλο. Οι πιο χοντροί κόκκοι παραμένουν στο επάνω κόσκινο που έχει και τη μεγαλύτερη διάμετρο και οι υπόλοιποι πέφτουν μέχρι να φτάσουν στο αντίστοιχο με το μέγεθος τους κόσκινο που θα τους συγκρατήσει. Το N° 10, ο μικρότερος σε μέγεθος κόκκος, είναι περίπου 4mm, ενώ το N° 20 είναι 8mm. Σε εξαιρετικές περιπτώσεις βρίσκονται κόκκοι ακόμα μεγαλύτερου μεγέθους οι οποίοι ονομάζονται και γίγαντες. Πιστεύεται πως η σχέση μεγέθους κόκκου και ποιότητας είναι ανάλογη, εκτός από εξαιρετικές περιπτώσεις, όπως του BLUE MOUNTAIN της Τζαμάικα που είναι ο ακριβότερος καφές στον κόσμο. Η περιορισμένη παραγωγή του διοχετεύεται αποκλειστικά στην Ιαπωνία. Το μέγεθος που βρίσκει κανείς σήμερα στο εμπόριο είναι το N° 17/18 (6,75-7,20mm). Έμποροι, εισαγωγείς και καφεκόπτες λένε πως οι χοντροί κόκκοι αν δεν είναι μαζεμένοι σπόρο σπόρο παρουσιάζουν πολλές πιθανότητες να έχουν προσβληθεί από σκουλήκι. Η καθαρότητα (δύναμη-οξύτητα) μίας παρτίδας καφέ καθορίζεται και από τον αριθμό των ξένων σωμάτων και των σπασμένων κόκκων σε δείγμα 300g. Το N° 1 αυτής της κλίμακας χαρακτηρίζει ένα άψογο δείγμα ενώ το N° 2/3 που είναι συνηθισμένο στην ελληνική αγορά περιλαμβάνει 5-10 καχεκτικούς κόκκους. Ενδεικτικά το N° 6 μπορεί να είναι ένα δείγμα στο οποίο συσσωρεύονται μέχρι και 95 κόκκοι με ελαττώματα, ενώ στο N° 12 θα βρεθούν γύρω στους 10 μαύρους και 12 μη αποφλοιωμένους (Γεράρδης, 1998).

Για τα δείγματα παίρνονται κόκκοι από πολλά σακιά μίας συγκεκριμένης παρτίδας με τη βοήθεια του κλέφτη. Ο κλέφτης είναι ένας σωλήνας που καταλήγει σε κυρτή, αιχμηρή λάμα με την οποία διαστέλλονται οι ίνες του σακίου χωρίς να κόβονται. Μέσα στο σωλήνα κυλούν οι κόκκοι και δειγματίζονται. Το χρώμα των κόκκων έχει μια κλίμακα χαρακτηριστικών που αρχίζει από το γαλαζωπό και καταλήγει στο ανοιχτό καφέ περνώντας από διαβαθμίσεις, όπως γαλαζοπράσινο, πράσινο, γκριζοπράσινο, κιτρινωπό κ. ά.

Οι χρωματισμοί αφορούν τους κόκκους της ποικιλίας Arabica. Οι κόκκοι της ποικιλίας Robusta εμφανίζονται από πρασινωποί προς το κίτρινο μέχρι καφετί. Στην ελληνική αγορά όλα αυτά ονομάζονται με το γενικό όρο πράσινος καφές (Knox & Huffaker, 1997).

4.4. Γυάλισμα

Μερικοί καφέδες περνάνε από επεξεργασία γυαλίσματος, στην οποία αφαιρείται η επιδερμίδα του κόκκου. Με αυτόν τον τρόπο αποκτούν πιο όμορφη εμφάνιση και εξαφανίζεται το υποπροϊόν του καβουρδίσματος, οι φλούδες. Για πολλούς το γυάλισμα επιφέρει αισθητή υποβάθμιση της ποιότητας του καφέ, γιατί το γυάλισμα προκαλεί το ζέσταμα των κόκκων και φυσικοχημικές αλλοιώσεις.

4.5. Καβούρδισμα

Οι χλωροί καρποί έχουν μια γήινη, φυτική μυρωδιά και γι' αυτό πρέπει να γίνει μια θερμική επεξεργασία η οποία ονομάζεται καβούρδισμα, με τη βοήθεια της οποίας θα αναδειχθεί το πραγματικό άρωμά τους. Το καβούρδισμα, σε ένα εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 200–250°C προκαλεί έντονες αλλαγές. Ο όγκος των σπόρων αυξάνεται (50–80%) και αλλάζει η δομή και το χρώμα τους. Το πράσινο χρώμα αντικαθίσταται από το καφέ, παρατηρείται μια απώλεια βάρους της τάξεως του 13–20%, και μια σταδιακή αύξηση στην εμφάνιση του χαρακτηριστικού αρώματος των καβουρδισμένων σπόρων.

Ταυτόχρονα, το ειδικό βάρος πέφτει από το 1.126–1.272g/cm³ στο 0.570–0.694g/cm³, έτσι παρατηρείται οι καβουρδισμένοι σπόροι να επιπλέουν στο νερό ενώ οι χλωροί να βυθίζονται. Οι σκληροί και άθραυστοι σπόροι γίνονται εύθραυστοι και μαλακοί μετά το καβούρδισμα.

Τέσσερις κύριες φάσεις διακρίνονται κατά τη διάρκεια του καβουρδίσματος που είναι το στέγνωμα, η ωρίμανση, η αποσύνθεση και τέλος το πλήρες καβούρδισμα. Οι αρχικές αλλαγές λαμβάνουν μέρος περίπου στους 50°C όταν η πρωτεΐνη στα κύτταρα των ιστών μετουσιώνεται και το νερό εξατμίζεται. Το μαύρισμα εμφανίζεται πάνω από τους 100°C κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης των οργανικών συστατικών, που συνοδεύεται από διόγκωση και μια αρχική ξηρή απόσταξη. Περίπου στους 150°C λαμβάνει χώρα μια έκλυση των πτητικών συστατικών (νερό, CO₂, CO) η οποία έχει ως αποτέλεσμα μια αύξηση στον όγκο του σπόρου. Η φάση της αποσύνθεσης, η οποία αρχίζει στους 180–200°C, είναι χαρακτηριστική γιατί οι σπόροι αναγκάζονται να σκάσουν (ανοίγουν στην εγκοπή του σπόρου), ταυτόχρονα έχουμε δημιουργία γαλαζωπού καπνού, και

απελευθέρωση του αρώματος του καφέ. Τελικώς έχοντας πραγματοποιήσει άριστη καραμελοποίηση, η φάση του πλήρους καβουρδίσματος έχει επιτευχθεί, κατά τη διάρκεια της οποίας η περιεχόμενη υγρασία των σπόρων πέφτει στο τελικό επίπεδο της τάξεως του 1.5–3.5%. Η διαδικασία του καβουρδίσματος χαρακτηρίζεται από το μετασχηματισμό των αρχικών χημικών ενώσεων σε νέες.

Η συνεχής λειτουργία της διαδικασίας καβουρδίσματος απαιτεί ικανότητα και εμπειρία για την παραλαβή ομοιόμορφου χρώματος και άριστου αρώματος, αλλά και για να ελαχιστοποιηθεί η φθορά λόγω υπερβολικού καβουρδίσματος, καψαλίσματος ή καψίματος.

Κατά τη διάρκεια του καβουρδίσματος, η θερμότητα μεταφέρεται με την επαφή των σπόρων πάνω στα τοιχώματα της συσκευής καβουρδίσματος, ή με ζεστό αέρα ή με εύφλεκτα αέρια (μεταφορά θερμότητας). Η πρώτη περίπτωση δεν παρουσιάζει πλέον ενδιαφέρον επειδή η μεταφορά της θερμότητας δεν είναι ίση σε όλη τη μάζα του καφέ και ο χρόνος που απαιτείται είναι μεγάλος (20–30min). Στην δεύτερη και τρίτη περίπτωση (χρόνος καβουρδίσματος 6-15min) γίνονται προσπάθειες για να αυξηθεί η μεταφορά θερμότητας όσο το δυνατό περισσότερο με την εφαρμογή διαφόρων μεθόδων κατά τη διαδικασία. Φυγόκεντροι καβουρδιστές (περιστρεφόμενα επίπεδα ταψιά), περιστρεφόμενοι κυλινδρικοί καβουρδιστές, καβουρδιστές ρευστού στρώματος (90% μεταφορά θερμότητας) και άλλα, χρησιμοποιούνται είτε συνεχόμενα, είτε διακεκομμένα. Σε μια καινούργια διαδικασία που ονομάζεται διαδικασία σύντομου καβουρδίσματος (short-time roasting process) απαιτείται χρόνος 2–5min, και η φάση της προθέρμανσης μειώνεται σημαντικά από την καλύτερη μεταφορά θερμότητας. Η εξάτμιση του νερού προχωρά με την εκβολή ατμού, προκαλώντας έτσι μεγαλύτερη αύξηση στον όγκο του σπόρου από τις συμβατικές διαδικασίες καβουρδίσματος. Συνεπώς η πυκνότητα στη θεμελιώδη κατάσταση του καφέ που καβουρντίστηκε με αυτή τη διαδικασία είναι 15–25% χαμηλότερη.

Η διαδικασία του καβουρδίσματος ελέγχεται ηλεκτρονικά ή με τη δοκιμή καβουρντισμένων σπόρων. Το τελικό προϊόν περνάει γρήγορα σε κόσκινα για να ψυχθεί ή ψεκάζεται με νερό με σκοπό να αποφευχθεί το υπερβολικό καβούρδισμα, ή το κάψιμο και η απώλεια αρώματος. Κατά τη διάρκεια του καβουρδίσματος, δημιουργούνται ατμοί και κυτταρικά υπολείμματα (κόκκοι σπερμοδέρματος), που απομακρύνονται είτε με αναρρόφηση με τη βοήθεια κενού είτε σε μεγαλύτερες μονάδες, με αποτέφρωση. Ο βαθμός του επιθυμητού καβουρδίσματος διαφέρει

από χώρα σε χώρα. Στις Η.Π.Α. και στην Κεντρική Ευρώπη οι σπόροι καβουρδίζονται μέχρι ενός ελαφρού χρώματος (200–220°C, 3–10min, με παρατηρούμενη απώλεια βάρους 14–17%), και στη Γαλλία, Ιταλία και χώρες των Βαλκανίων, σε ένα σκούρο χρώμα (230°C, με παρατηρούμενη απώλεια βάρους 20%) (Κnox & Huffaker, 1997).

4.6. Άλεση και συσκευασία

Μετά το καβούρδισμα οι κόκκοι του καφέ ψύχονται και αλέθονται σε αλεστικές μηχανές. Εφόσον ο καφές προσδιορίζεται για μεγάλη χρονική διάρκεια συντήρησης είναι πολύ ευαίσθητος στο οξυγόνο. Για το λόγο αυτό, το υλικό συσκευασίας θα πρέπει να έχει χαμηλή διαπερατότητα σε οξυγόνο ενώ και το επίπεδο του οξυγόνου μέσα στη συσκευασία θα πρέπει να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα. Αυτό είναι και ο λόγος που χρησιμοποιούνται ευρύτατα θερμοσφραγιζόμενα σακουλάκια με εσωτερική επικάλυψη στρώματος αλουμινίου (Αρβανιτογιάννης κ.ά., 2001).

Εάν οι κόκκοι του καφέ έχουν προηγουμένως καβουρδιστεί τότε αυτοί απαλλάσσονται από τυχόν ελαττωματικούς σπόρους που φέρουν, είτε χειρονακτικά, είτε μηχανικά με τη βοήθεια ηλεκτρονικών αισθητήρων. Ο εμπορικά διαθέσιμος καφές αποτελείται από μίγμα 4-8 διαφορετικών ποικιλιών, οι οποίες λόγω των διαφορετικών φυσικών ιδιοτήτων που έχουν, καβουρδίζονται ξεχωριστά (Belitz & Grosch, 1999).

Ο χρόνος ζωής του καφέ εξαρτάται από την επεξεργασία του καβουρδίσματος και από την εμπορική συσκευασία του. Έτσι οι ακαβούρδιστοι κόκκοι καφέ έχουν διάρκεια ζωής 1-3 χρόνια, ενώ οι καβουρδισμένοι κόκκοι παραμένουν φρέσκοι μόνο για 8-10 εβδομάδες. Ο καφές σε συσκευασία κενού (απουσία οξυγόνου) διατηρείται για 6-8 μήνες, αλλά από τη στιγμή που θα ανοιχθεί η συσκευασία, ο χρόνος ζωής του καφέ μειώνεται σε 1-2 εβδομάδες.

5. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΚΑΦΕ

5.1. Χημική σύσταση πριν το καβούρδισμα του καφέ

Η σύσταση των ακαβούρδιστων κόκκων καφέ εξαρτάται από την ποικιλία, την καταγωγή και το κλίμα. Η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες είναι 8,7-12,2%, των υδατοδιαλυτών συστατικών είναι 29-36,2%, των λιπιδίων είναι 8.3-17% και η υγρασία είναι 5-12,1%.

5.2. Χημική σύσταση μετά το καβούρδισμα του καφέ

5.2.1. Πρωτεΐνες

Οι πρωτεΐνες υπόκεινται εκτεταμένες αλλαγές κατά την θέρμανση, παρουσία υδρογονανθράκων. Παρατηρείται μια αλλαγή στη σύσταση των αμινοξέων μετά το καβούρδισμα. Τα βασικά αμινοξέα κυρίως αλανίνη, γλουταμινικό οξύ και λευκίνη παρουσιάζουν αύξηση στον καβουρδισμένο καφέ ενώ αμινοξέα όπως αργινίνη, ασπαρτικό οξύ, κυστίνη, ιστιδίνη, λυσίνη, σερίνη, θρεονίνη και μεθειονίνη μειώνονται σε κάποιο βαθμό. Επίσης ίχνη ελεύθερων αμινοξέων εμφανίζονται στον καβουρδισμένο καφέ (Belitz & Grosch, 1999, Lee, 1975).

5.2.2. Υδατάνθρακες

Οι περισσότεροι υδατάνθρακες που εμπεριέχονται στον ακαβούρδιστο καφέ, όπως κυτταρίνη και πολυσακχαρίτες είναι μη υδατοδιαλυτοί. Όμως κατά την διάρκεια του καβουρδίσματος ένα μέρος των πολυσακχαριτών διασπάται σε μικρότερα μόρια τα οποία είναι διαλυτά στο νερό (Belitz & Grosch, 1999).

5.2.3. Λιπίδια

Ο ακαβούρδιστος καφές περιέχει λιπίδια, όπως τριγλυκερίδια (75%), στερόλες (σιγμαστερόλη, σιτοστερόλη), λιπαρά οξέα (λινολεϊκό, λινολενικό, ολεϊκό, παλμιτικό, στεαρικό, μπεχενικό) και πεντακυκλικά διτερπένια (μεθυλκαφεστόλη, καφεστόλη, καχγεόλη). Η δομή των λιπιδίων εμφανίζει μεγάλη σταθερότητα κατά το καβούρδισμα (Belitz & Grosch, 1999).

5.2.4. Οξέα

Τα περισσότερα οξέα που περιέχονται στον καφέ ανήκουν στην κατηγορία των χλωρογενικών οξέων. Κατά την διάρκεια του μέτριου καβουρδίσματος

αποικοδομείται περίπου το 30% ενώ κατά τη διάρκεια παρατεταμένου καβουρδίσματος το ποσοστό αποικοδόμησης μπορεί να φτάνει μέχρι και 70% (Belitz & Grosch, 1999).

5.2.5. Καφεΐνη

Η περιεκτικότητα της καφεΐνης στους ακαβούρδιστους κόκκους καφέ της ποικιλίας Arabica είναι 0.8-2.5% ενώ της ποικιλίας Robusta το ποσοστό μπορεί να φτάσει μέχρι και 4%. Κατά τη διαδικασία του καβουρδίσματος το ποσοστό αυτό μειώνεται ελάχιστα. Έτσι το ποσοστό καφεΐνης για την ποικιλία Arabica μειώνεται στο 1.2% και για την ποικιλία Robusta στο 2% (Belitz & Grosch, 1999).

5.2.6. Αρωματικές ουσίες

Η ομάδα των αλυφατικών ενώσεων περιλαμβάνει υδατάνθρακες, αλκοόλες και, κυρίως, καρβονυλικές ενώσεις οι οποίες παράγονται κατά το καβούρδισμα από τη διάσπαση των υδατανθράκων. Επίσης συναντούμε αρκετές αλκυκλικές ενώσεις όπως για παράδειγμα κυκλοπεντανόνη, κυκλοπέντε-2-όνη, κυκλοέξαν-2-όνη, κυκλοπεντανιδιόνη-(1,2) και κυκλοεξανοδιόνη-(1,2).

Οι φαινόλες είναι οι επικρατέστερες στις αρωματικές ενώσεις και το πιο πιθανό είναι να παραλαμβάνονται από τη θερμική διάσπαση των χλωρογενικών οξέων. Φαινολικοί αιθέρες, καρβονύλια, εστέρες και πολυκυκλικές ενώσεις βρίσκονται επίσης.

Υπάρχει μεγάλος αριθμός ετεροκυκλικών ενώσεων, που ανάμεσά τους υπάρχουν πολλά 2- και 2,5-υποκατάστατα φουρανίου, τα οποία πιθανότατα προκύπτουν από την πυρόλυση της σακχαρόζης και άλλων σακχάρων.

Επίσης βρίσκουμε πολλές πυρρόλες, πυραζίνες, θειοφίνες, θειαζόλες και οξαζόλες.

Αναλύσεις αρώματος του εκχυλίσματος (Aroma Extract Dilution Analyses) έδειξαν ότι από το μεγάλο μέρος των πτητικών ενώσεων μόνο οι 28 είναι ενεργές ως προς την οσμή και συμβάλουν σημαντικά στην οσμή και τη γεύση του καφέ. Αυτό το κομμάτι αποτελείται από 18 ενώσεις για τον καβουρδισμένο καφέ Arabica και Robusta, συν ακεταλδεΐδες, προπανάλη, μεθυλοπροπανάλη, 2- και 3-μεθυλοβουτανάλη, 2-μεθυλ-3-φουρανθιόλη, μεθανεθιόλη, διμέθυλο τρισουλφίδιο, 2-αιθενυλ-3,5-διμεθυλ-πυραζίνη και 2-αιθενυλ-3-αιθυλ-5-μεθυλ-πυραζίνη. Βασικό συστατικό του αρώματος είναι οι 2-φουρφοφυλοθιόλη, 3-μεθυλ-2-βουτανοθιόλη και ο 3-μερκαπτο-3-μεθυλβουτυλομυρμηκικός εστέρας που είναι υπεύθυνοι για την καβουρδισμένη/θειούχα αίσθηση στον καφέ. Η γήινη/καβουρδισμένη αίσθηση

μπορεί να προκαλείται από τις πυραζίνες, η εντύπωση της μυρωδιάς της καραμέλας από τις φουρανόνες και η φαινολική/καπνιστή μυρωδιά από την γουαϊκόλη και την 4-βινυλγουαϊκόλη.

Ο καφές Robusta διαφέρει πολύ από τον Arabica έχοντας χαμηλότερες συγκεντρώσεις στις μεθιονάλη, 2-ισοβουτυλ-3-μεθοξυπυραζίνη, 4-υδροξύ-2,5-διμεθυλ-3(2H)-φουρανόνη και 2,3-πενταδιόνη αλλά και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των αλκυλ-πυραζινών, γουαϊκόλης, 4-αιθυλγουαϊκόλη και 4-βινυλγουαϊκόλη.

Το άρωμα του καφέ δεν παραμένει σταθερό, η αίσθηση της φρεσκάδας χάνεται γρήγορα. Οι πολύ πτητικές αρωματικές ουσίες μεθανεθιόλη και 2,3-πενταδιόνη είναι κατάλληλοι δείκτες της φρεσκάδας (Belitz & Grosch, 1999).

5.2.7. Ιχνοστοιχεία

Τα ιχνοστοιχεία που περιέχονται στον καφέ είναι το κάλιο (1.1%), το ασβέστιο (0.2%) και το μαγνήσιο (0.2%). Πολλά άλλα στοιχεία υπάρχουν σε ποσότητες που δεν μπορούν να ανιχνευθούν (Belitz & Grosch, 1999).

5.2.8. Άλλα συστατικά

Τα μελανοειδή, ενώσεις καφέ χρώματος, βρίσκονται στο διαλυτό μέρος του καβουρντισμένου καφέ. Παραλαμβάνονται από αντιδράσεις Maillard ή καραμελοποίηση των υδρογονανθράκων. Οι δομές αυτών των ενώσεων δεν έχουν διευκρινιστεί ακόμα. Προφανώς, το χλωρογενικό οξύ παίρνει και αυτό μέρος σε τέτοιες αντιδράσεις αμαύρωσης αφού το καφεϊκό οξύ έχει αναγνωριστεί στις αλκάλι-υδρολυσάτες των μελανοειδών.

Δευτερογενή προϊόντα από τη θερμόλυση των μειγμάτων των υδρογονανθράκων και των πρωτεϊνών πιθανότατα να συμμετέχουν στην δημιουργία της πικρής γεύσης στον καβουρδισμένο καφέ. Το παραπάνω έχει αποδειχθεί σε συστήματα μοντέλων μειγμάτων σακχάρων και αμινοξέων.

Ιδιαίτερα έντονες πικρές γεύσεις παραλαμβάνονται με τη συνθέρμανση σακχαρόζης και προλίνης. Εκχύλισμα καβουρδισμένου καφέ διαχωρίστηκε από χρωματογραφία gel σε κλάσματα με γεύση καφέ. Αυτά τα κλάσματα περιέχουν υδρογονάνθρακες, αμινοξέα και τρυγονελλίνη (Belitz & Grosch, 1999).

6. ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΚΑΙ Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥΣ

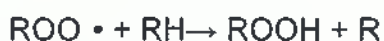
6.1. Αντιοξειδωτικά και μηχανισμός ελεύθερων ριζών

Τα αντιοξειδωτικά είναι ουσίες που εμποδίζουν ή επιβραδύνουν την οξείδωση των συστατικών των τροφίμων (Μπόσκος, 1997) επειδή έχουν την ικανότητα να απενεργοποιούν την περίσσεια των ελεύθερων ριζών (οι σημαντικότερες είναι μορφές οξυγόνου που έχουν υποστεί μερική αναγωγή) με δύο βασικούς μηχανισμούς, 1) μεταφέροντας και προσφέροντας υδρογόνο και 2) προσφέροντας μονήρες ηλεκτρόνια. Οι προαναφερθέντες μηχανισμοί λειτουργούν σχεδόν παράλληλα και με κυριαρχία του ενός ή του άλλου μηχανισμού (Prior et al., 2005).

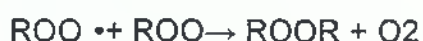
Ως ελεύθερη ρίζα ορίζεται κάθε είδος ατόμου ή χημικής ένωσης που έχει την ικανότητα ανεξάρτητης (‘‘ελεύθερης’’) ύπαρξης και μπορεί να περιέχει ένα ή και περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Οι ελεύθερες ρίζες είναι ασταθείς και ιδιαίτερα δραστικές ενώσεις. Αρχικά δημιουργείται με κάποιο τρόπο μια ελεύθερη ρίζα (έναρξη). Τα κυριότερα από τα αρχικά προϊόντα της αυτοοξείδωσης είναι τα υδρουπεροξειδία. Αυτά στην συνέχεια δίνουν νέες ρίζες υπεροξειδίων, άλλα υδρουπεροξειδία και νέες ρίζες από το υδρογιοανθρακικό τμήμα του μορίου (διάδοση). Με τον τρόπο αυτό οι αντιδράσεις των ελεύθερων ριζών τείνουν να είναι αλυσιδωτές αναγεννώντας συνέχεια νέα άτομα ή ενώσεις με ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Η αντίδραση θα σταματήσει όταν όλες οι ελεύθερες ρίζες αντιδράσουν προς προϊόντα που δεν παρέχουν πλέον νέες ελεύθερες ρίζες. Η αλληλουχία των αντιδράσεων μπορεί να παραταθεί ως εξής:

Έναρξη: $R\cdot$ (ελεύθερη ρίζα)

Διάδοση: $R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$ (ρίζα υπεροξειδίου)



Τερματισμός: $R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$



Τα τελευταία είναι αδρανή προϊόντα που δεν προκαλούν έναρξη ή διάδοση της αντίδρασης.

Με βάση τον ανωτέρω μηχανισμό πιστεύεται ότι επιτελείται η αυτοξειδωση των λιπών και των ελαίων, δηλαδή η αντίδρασή τους με το οξυγόνο.

Τα περισσότερα αντιοξειδωτικά είναι αρωματικές ενώσεις, που διαθέτουν μια τουλάχιστον ελεύθερη υδροξυλική ή αμινική ομάδα. Οι σημαντικότερες ενώσεις που προστίθενται στα τρόφιμα ανήκουν στις πολυκυκλικές φαινόλες με μια ή περισσότερες υδροξυλομάδες (Μπόσκος, 1997).

Γενικά η τάξη των αντιοξειδωτικών των τροφίμων περιέχει τις ενώσεις εκείνες που εμποδίζουν τις αλυσιδωτές αντιδράσεις ελεύθερων ριζών, που σχετίζονται με την οξείδωση των λιπιδίων.

Τα αντιοξειδωτικά χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με τους σταθεροποιητές και συμπλοκοποιητές. Τα μίγματα αυτά συντελούν στην ενεργοποίηση και την βελτίωση της αντιοξειδωτικής δράσης, στη διερεύνηση της εφαρμογής των αντιοξειδωτικών σε περισσότερες κατηγορίες τροφίμων, καθώς και στην ευκολότερη χρησιμοποίησή τους.

6.2. Τα αντιοξειδωτικά στον καφέ

Στον καφέ υπάρχουν φυσικά αντιοξειδωτικά που αντιπροσωπεύονται κυρίως από φαινολικές ενώσεις (Bogelli et al., 2002). Τα χλωρογενικά οξέα αποτελούν τις κύριες φαινολικές ουσίες, που υπάρχουν στον κόκκο του καφέ, και περιλαμβάνουν διάφορες ομάδες ενώσεων. Τα συγγενικά ισομερή του χλωρογενικού οξέος σχηματίζονται από εστεροποίηση ενός μορίου κινικού οξέος και ένα με τρία μόρια ενός συγκεκριμένου trans-υδροξυ-κινναμωμικού οξέος, όπως το καφεϊκό οξύ, το φερρουλικό οξύ και το κουμαρικό οξύ, τα οποία είναι τα πιο κοινά στον καφέ.

Αυτές οι ομάδες των ενώσεων περιλαμβάνουν καφεοϋλκινικά οξέα, δικαφεοϋλκινικά οξέα, φερρουοϋλκινικά οξέα, π-κουμαροϋλκινικά οξέα, και 6 σύμπλοκα διεστέρων των καφεοϋλφερρουοϋλκινικών οξέων.

Η ολική σύσταση σε χλωρογενικά οξέα μπορεί να ποικίλει ανάλογα με το είδος, την καλλιέργεια, τον βαθμό ωρίμανσης, τις συνθήκες ανάπτυξης του φυτού του καφέ καθώς και το κλίμα. Γενικά, οι τιμές των ολικών χλωρογενικών οξέων στον καφέ που αναφέρονται στην βιβλιογραφία κυμαίνονται από 4- 8.4% στον *Coffea arabica*, έως 7-14.4% στον *Coffea canephora*.

Στο περικάρπιο και στην σάρκα του σπόρου του καφέ οι κύριες φαινολικές ενώσεις είναι οι ταννίνες. Οι υδρολυόμενες ταννίνες βρίσκονται σε ποσό 0.8- 2.8%. Μικρά ποσά συμπυκνωμένων ταννινών ανιχνεύονται στην σάρκα. Η επεξεργασία της σάρκας με αλκάλια και η αποθήκευση της αποξηραμένης σάρκας προκαλεί σημαντική μείωση στην σύσταση του καφέ σε ταννίνες (-39% ανά χρόνο) (Farah & Donangelo, 2006).

Άλλες φαινολικές ενώσεις στον καφέ είναι η κερκετίνη και η μυρικετίνη που ανήκουν στις φλαβονόλες και οι προανθοκυανιδίνες (Παπαγεωργίου, 2005).

Στον καφέ εκτός από τα φυσικά αντιοξειδωτικά που αντιπροσωπεύονται κυρίως από φαινολικές ενώσεις, ανιχνεύονται και άλλα αντιοξειδωτικά όπως τα μελανοειδή, που είναι ενώσεις καφέ χρώματος.

Τα μελανοειδή τα οποία βρίσκονται στο διαλυτό μέρος του καβουρδισμένου καφέ αποτελούν προϊόντα της αντίδρασης Maillard μεταξύ πρωτεϊνών και υδατανθράκων και επηρεάζουν το χρώμα και το άρωμα του καφέ (LopezGalilea et al., 2006, Cammerer & Kroh, 2006). Τα μελανοειδή είναι ένα από τα κύρια συστατικά του ροφήματος του καφέ και είναι υπεύθυνα για τη ισχυρή αντιοξειδωτική ικανότητα και τη ικανότητα δέσμευσης μετάλλων που έχει το ρόφημα του καφέ (Borrelli et al., 2002). Ο μηχανισμός της αντιοξειδωτικής τους ικανότητας οφείλεται κυρίως σε αντιδράσεις εξουδετέρωσης των ελευθέρων ριζών (Cammerer & Kroh, 2006).

Ένα άλλο κύριο συστατικό του καφέ, η καφεΐνη, έχει αντιοξειδωτική ικανότητα και ραδιοπροστατευτική επίδραση στους ιστούς (Lee et al., 2000).

Αντίθετα με το χλωρογενικό οξύ, η καφεΐνη απορροφάται ταχύτατα και αποτελεσματικά από τον ανθρώπινο οργανισμό και στην συνέχεια μεταβολίζεται στο ήπαρ, και παράγονται διμέθυλξανθίνες και μεθυλουρικό οξύ τα οποία θεωρούνται αντιοξειδωτικά (Crews et al., 2001).

Άλλα αντιοξειδωτικά του καφέ θεωρούνται και οι τοκοφερόλες (α,β,γ) μαζί με τις τοκοτριενόλες (Gonzalez, 2001).

Η αντιοξειδωτική ικανότητα των φαινολικών ουσιών του καφέ μειώνεται λόγω της θερμικής του επεξεργασίας αλλά εξαιτίας των σχηματιζόμενων προϊόντων από την αντίδραση Maillard η ολική αντιοξειδωτική ικανότητα του καφέ διατηρείται ή ακόμη και ενισχύεται. (Lopez-Galilea et al., 2006, Cammerer & Kroh, 2006, Borrelli et al., 2002).

6.3. Κατάταξη και μηχανισμοί δράσης των αντιοξειδωτικών ουσιών

Τα αντιοξειδωτικά ανάλογα με τον μηχανισμό δράσης τους, μπορούν να χωριστούν στις εξής κατηγορίες:

- Πρωτοταγή αντιοξειδωτικά:

Τα πρωτοταγή αντιοξειδωτικά διακόπτουν τις αντιδράσεις διάδοσης των ελεύθερων ριζών παρέχοντας άτομα υδρογόνου στις ελεύθερες ρίζες. Σε αυτή την κατηγορία εντάσσονται οι φαινολικές ενώσεις. Παραδείγματα πρωτογενών αντιοξειδωτικών αποτελούν η ΒΗΑ (βουτυλιωμένη υδροξυανισόλη), το ΒΗΤ (βουτυλιωμένο υδροξυτολουόλιο), η ΤΒΗQ (δι-τριπ-βουτυλουδροκινόνη), ο ΡG (προπυλικός εστέρας γαλλικού οξέος), οι φυσικές και συνθετικές τοκοφερόλες, καφεϊκό οξύ, καρνοσόλη, ροσμαρινικό οξύ κ.ά. (Γαλάνης και Δούλιας, 2001).

Όσον αφορά στα φαινολικά αντιοξειδωτικά δρουν μέσω του μηχανισμού ελεύθερων ριζών. Αντιδρούν με αυτές και σχηματίζουν ενώσεις που δεν έχουν την τάση να δίνουν νέες ελεύθερες ρίζες. Η δράση τους αυξάνεται όταν χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό. Το φαινόμενο αυτό λέγεται συνέργεια ή συνεργισμός ή συνεργιστική δράση (Μπόσκοκς, 1997).

Συνοπτικά ο μηχανισμός με τον οποίο δρουν τα φαινολικά αντιοξειδωτικά δίνεται με τις παρακάτω αντιδράσεις:



(Roberfroid & Calderon, 1990)

- Δευτεροταγή αντιοξειδωτικά:

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν κάποιες ομάδες αντιοξειδωτικών με διαφορετικές ιδιότητες και είναι:

1. Ενώσεις που δημιουργούν χημικά σύμπλοκα (συνεργιστικές ενώσεις). Οι ενώσεις αυτές σχηματίζουν χημικά σύμπλοκα με μεταλλικά ιόντα, όπως αυτά του

χαλκού και του σιδήρου. Με τον τρόπο αυτό δεσμεύουν σωματίδια που δρουν ως εκκινητές της οξειδωσης. Παραδείγματα αποτελούν το κιτρικό οξύ, τα αμινοξέα, το αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA), κ.ά. Ωστόσο για να εκδηλωθεί η αντιοξειδωτική τους δράση, πρέπει να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με κάποιο άλλο αντιοξειδωτικό (Roberfroid & Calderon, 1990).

2. Ενώσεις που απομακρύνουν το οξυγόνο. Οι ενώσεις αυτές αντιδρούν με το οξυγόνο οπότε, σχηματίζοντας ενώσεις με αυτό, εμποδίζουν την αντίδρασή του με τα λιπίδια που αποτελεί έναρξη της αυτοοξειδωσης. Την ικανότητα αυτή παρουσιάζουν αντιοξειδωτικά όπως το ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C), ο παλμιτικός του εστέρας, το ερυθροβικό οξύ και τα άλατά του με νάτριο, κ.ά. (Pokorny et al., 2001).

3. Τα αναγωγικά, τα οποία αναγεννούν φαινόλες και εμφανίζουν το φαινόμενο του συνεργισμού. Το ασκορβικό οξύ, με τη μορφή εστέρων με λιπαρά οξέα (για να είναι λιποδιαλυτό) πιστεύεται ότι αναγεννά τα φαινολικά αντιοξειδωτικά, παρέχοντας υδρογόνο στις φαινόξυ-ρίζες και έτσι έχει μία έμμεση δράση ως αντιοξειδωτικό. Ως, αναγωγικό, το ασκορβικό οξύ μεταφέρει άτομα υδρογόνου στις κινόνες, που σχηματίζονται στην ενζυμική αμαύρωση των φαινολικών ουσιών και αυτό παρέχει μία προστασία στις πρόσφατα κομμένες επιφάνειες των φρούτων και λαχανικών.

4. Οι αποσβεστές διηγευμένου (singlet) οξυγόνου, οι οποίοι απενεργοποιούν το μονήρες οξυγόνο. Εδώ ανήκουν οι τοκοφερόλες και το β-καροτένιο.

5. Ένζυμα. Αυτά δρουν είτε απομακρύνοντας το εν διαλύσει οξυγόνο, είτε απομακρύνοντας συστατικά του τροφίμου που είναι ευοξειδωτά. Παραδείγματα για την κατηγορία αυτή αποτελούν αντίστοιχα η οξειδάση της γλυκόζης, η υπεροξειδάση της δισμουτάσης, η καταλάση και η υπεροξειδάση της γλουταθειόνης (Roberfroid & Calderon, 1990).

6. Η μεθυλοσιλικόνη και οι στερόλες με αιθυλιδενική πλευρική αλυσίδα, όπως το πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο, εμποδίζουν τον οξειδωτικό πολυμερισμό σε θερμαινόμενα έλαια.

7. Τέλος σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα αντιοξειδωτικά με πολλαπλή ή μη πλήρως γνωστή δράση. Τέτοια είναι τα φωσφολιπίδια και τα προϊόντα των αντιδράσεων Maillard (Μπόσκος, 1997).

Τα αντιοξειδωτικά με βάση τη προέλευσή τους διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες :

- Φυσικά αντιοξειδωτικά:

Η πλειοψηφία των φυσικών αντιοξειδωτικών είναι φαινολικές ενώσεις οι οποίες χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: τις τοκοφερόλες, τα φλαβονοειδή και τα φαινολικά οξέα.

Οι τοκοφερόλες είναι η πιο γνωστή και ευρέως χρησιμοποιούμενη κατηγορία. Διακρίνονται σε δύο ομάδες, τις τοκοφερόλες (Toc) και τις τοκοτριενόλες (Toc-3). Η κάθε ομάδα περιλαμβάνει τέσσερα ομόλογα, δηλαδή α-, β-, γ- και δ- τοκοφερόλη και αντίστοιχα α-, β-, γ- και δ-- τοκοτριενόλη (Pokorny et al., 2001). Η αντιοξειδωτική τους ικανότητα αυξάνεται από το α- ομόλογο προς το δ-, εν αντιθέσει με τη βιταμινική τους δράση που ελαττώνεται (Γαλάνης & Δούλιας, 2001).

- Συνθετικά αντιοξειδωτικά:

Τα αντιοξειδωτικά αυτά συντίθενται βιομηχανικά. Πολλά από αυτά, αν και παρουσιάζουν ακόμη και έντονη αντιοξειδωτική δράση, δεν χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα τροφίμων, λόγω των αρνητικών επιπτώσεών τους στον ανθρώπινο οργανισμό. Συνθετικά αντιοξειδωτικά, που επιτρέπονται ως πρόσθετα τροφίμων είναι το BHT, το BHA, το Trolox (υδατοδιαλυτό ανάλογο της βιταμίνης E), το TBHQ και το PG (Pokorny et al., 2001).

Στις μέρες μας τα συνθετικά αντιοξειδωτικά μέσα χρησιμοποιούνται σε πολλούς κλάδους της βιομηχανίας. Στην κατηγορία των τροφίμων και των ειδών διατροφής τα αντιοξειδωτικά επιβραδύνουν την αυτοξείδωση των λιπών και προστατεύουν μ'αυτόν τον τρόπο την επιβλαβή επίδραση του οξυγόνου στα λίπη, τα καροτινοειδή, τις λιποδιαλυτές βιταμίνες A και E και σ' άλλα συστατικά των τροφίμων.

Οι συστηματικές έρευνες έχουν οδηγήσει στη διατύπωση των βασικών αρχών, που διέπουν την εφαρμογή των αντιοξειδωτικών ουσιών στη βιομηχανία των τροφίμων. Γενικά, οι ουσίες αυτές δρουν ως σταθεροποιητές της διατροφικής και φυσικής αξίας των προϊόντων. Ασφαλώς δεν χρησιμοποιούνται για την αναβάθμιση της ποιότητας στις πρώτες ύλες ή κατά τα στάδια της επεξεργασίας και συντήρησης των τελικών προϊόντων.

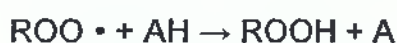
6.4. Η δράση των αντιοξειδωτικών

Η δράση των αντιοξειδωτικών στηρίζεται στην απομάκρυνση ή την εξουδετέρωση των $\text{ROO} \cdot$ και $\text{R} \cdot$ ελευθέρων ριζών και σε ορισμένες περιπτώσεις στη πλήρη αναστολή της οξειδωσης (στα σουλφονικά, στη διάσπαση από τα υπεροξειδία). Επειδή τα περισσότερα αντιοξειδωτικά δημιουργούν αλυσιδωτές αντιδράσεις, επιταχύνουν την παραγωγή ελεύθερων ριζών $\text{ROO} \cdot$ και $\text{R} \cdot$, με τη δημιουργία μιας ανενεργού και αντιοξειδωτικής ελεύθερης ρίζας (Roberfroid & Calderon, 1990).

Η ανενεργοποίηση και η αναστολή της δράσης της ελεύθερης ρίζας συντελεί στην άρση της αλυσιδωτής αντίδρασης και στην παραγωγή σταθερών προϊόντων, μέσω διμερισμού. Η άμεση αντίδραση του αντιοξειδωτικού (AH) μ' ένα υπόστρωμα ελεύθερης ρίζας $\text{R} \cdot$, δίνεται από την αντίδραση :



Και φαίνεται να μην έχει την παραμικρή σχέση με την αντίδραση του αντιοξειδωτικού με την ελεύθερη ρίζα ενός υπεροξειδίου $\text{ROO} \cdot$:



Με τον ίδιο μηχανισμό δημιουργείται και ένα σύμπλοκο μεταξύ του μορίου του αντιοξειδωτικού και της ελεύθερης ρίζας του υπεροξειδίου:

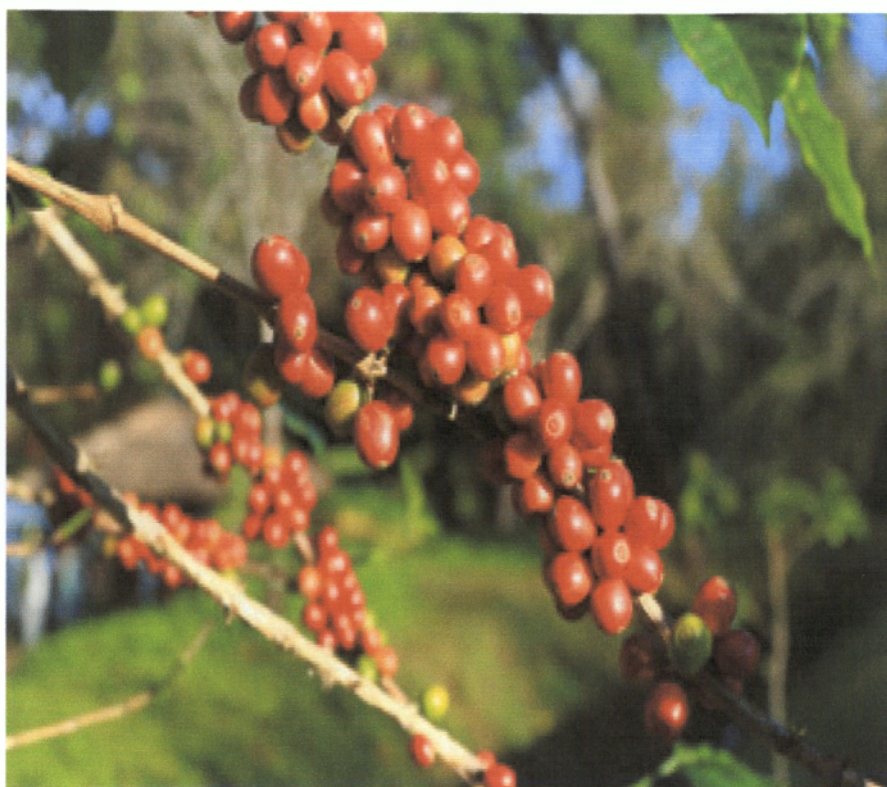


Που μπορεί να αντιδράσει με άλλες ελεύθερες ρίζες και να οδηγήσει στην αναστολή της οξειδωσης. Σε ορισμένες περιπτώσεις (μερική πίεση ατμοσφαιρικού οξυγόνου-θερμοκρασία δωματίου) διασπάται η αλυσίδα της ελεύθερης ρίζας και έχουμε σύγκρουση δύο ελεύθερων υπεροξειδικών ριζών:



Επιγραμματικά αποδεικνύεται, πως όλοι οι αναστολείς της οξειδωσης πρέπει αφενός να είναι ενεργοί, ώστε να αντιδράσουν με τις ελεύθερες ρίζες και να διασπάσουν την αλυσίδα και αφετέρου μεταφορικά ενεργά, για να αποφευχθεί η άμεση αντίδραση του οξυγόνου με την ανταλασσόμενη ελεύθερη ρίζα. Η μεγάλη δραστηριότητα των αντιοξειδωτικών, σε συνδυασμό με τις υψηλές συγκεντρώσεις κατά τη φάση της διάδοσης, μπορεί για παράδειγμα να οδηγήσει στη λειτουργία των αντιοξειδωτικών ως μεταφορέων και κατά συνέπεια στη δράση τους ως προοξειδωτικών.

Όλοι αυτοί οι παράγοντες καθιστούν ολοφάνερο πως η προσθήκη των αντιοξειδωτικών πρέπει να γίνεται πολύ πριν από το στάδιο της προαγωγής (διάδοση). Αν όμως στο υπόστρωμα αυξηθεί η συγκέντρωση των ελεύθερων ριζών, τότε το προστιθέμενο αντιοξειδωτικό ανταποκρίνεται γρήγορα και θα καταναλωθεί, οπότε είναι πλέον αδύνατο να επιβραδυνθεί με παρεμβολή η πρόοδος της αλυσιδωτής αντίδρασης (Μπόσκος, 1997).



7. ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

7.1. Εισαγωγή

Οι φαινολικές ενώσεις ανήκουν στα φυσικά αντιοξειδωτικά και είναι μία πολύ μεγάλη τάξη ενώσεων που περιλαμβάνει τα φαινολικά οξέα, τα φλαβονοειδή, τα στιλβένια και τις λιγνάνες (Παπαγεωργίου, 2005).

7.2. Δομή – κατηγορίες φαινολικών ενώσεων

Η δομή των φαινολικών ενώσεων ποικίλει και έτσι μπορούμε να συναντήσουμε απλές φαινολικές ενώσεις όπως φαινολικά οξέα με έναν ανθρακικό σκελετό 6 ατόμων άνθρακα, μέχρι σύνθετες φαινολικές ενώσεις αποτελούμενες από πολυμερισμένα μόρια όπως είναι οι ταννίνες.

Οι φαινολικές ενώσεις είναι παράγωγα του βενζολίου με ένα ή περισσότερα υδροξύλια στον φαινολικό δακτύλιο και ανάλογα με την δομή του ανθρακικού σκελετού κατατάσσονται στα φαινολικά οξέα, στα φλαβονοειδή, στα στιλβένια και τις λιγνάνες (Manach et al., 2004).

7.2.1. Φαινολικά οξέα

Τα φαινολικά οξέα αποτελούν την δεύτερη πιο διαδεδομένη κατηγορία των φαινολικών ενώσεων, τα οποία ανευρίσκονται σχεδόν σε όλα τα φυτικά τρόφιμα (Manach et al., 2004). Στην τάξη αυτή ανήκουν τα υδροξυπαράγωγα του βενζοϊκού οξέος, τα παράγωγα του φαινυλοξικού οξέος και τα παράγωγα του κινναμωνικού οξέος. Κυριότερος αντιπρόσωπος των παραγώγων αυτών είναι το καφεϊκό οξύ, που βρίσκεται στον καφέ εστεροποιημένο με την 5-OH του κινικού οξέος και ονομάζεται χλωρογενικό οξύ (Παπαγεωργίου, 2005).

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).

7.2.2. Φλαβονοειδή

Τα φλαβονοειδή αποτελούν τη μεγαλύτερη τάξη των φαινολικών ενώσεων (Manach et al., 2004).

Η τάξη των φλαβονοειδών αποτελείται από τις παρακάτω οικογένειες: φλαβόνες, ισοφλαβόνες, φλαβονόλες, φλαβανόλες, φλαβανόνες, ανθοκυανίνες και

προανθοκυανιδίνες που διαφέρουν κυρίως στον ετεροκυκλικό C-δακτύλιο (Heim et al., 2002). Όλες οι οικογένειες των φλαβονοειδών προέρχονται από ένα κοινό βιοσυνθετικό δρόμο. Επιπλέον μετατροπές γίνονται σε διάφορα στάδια με αποτέλεσμα μεταβολές στην έκταση της υδροξυλίωσης, της μεθυλίωσης, το διμερισμό και τη γλυκοσυλίωση. Στις φλαβονόλες ανήκει και η κερκετίνη που είναι η κυριότερη φλαβονόλη στη διατροφή μας και βρίσκεται και στον καφέ. Στον καφέ βρίσκεται και η μυρικετίνη. Τα φλαβονοειδή μπορεί να είναι μονομερή, διμερή ή ολιγομερή. Οι πολυμερείς ενώσεις ονομάζονται ταννίνες και ανάλογα με τη δομή τους διαχωρίζονται σε συμπυκνωμένες και υδρολυόμενες ταννίνες. Οι συμπυκνωμένες ταννίνες είναι πολυμερή των φλαβονοειδών, ενώ οι υδρολυόμενες περιέχουν συνήθως γαλλικό οξύ εστεροποιημένο με υδατάνθρακα (Παπαγεωργίου, 2005).

7.2.3. Στιλβένια

Τα στιλβένια δεν είναι ευρέως διαδεδομένα στα φυτικά τρόφιμα. Απαντώνται σε μικρές ποσότητες στο καθημερινό διαιτολόγιο του ανθρώπου. Το πιο κοινό είναι η *trans*-ρεσβερατρόλη, η οποία έχει απομονωθεί από το κρασί και το φλοιό των κόκκινων ποικιλιών του σταφυλιού και έχει πλήθος βιολογικών ιδιοτήτων (Manach et al., 2004).

7.2.4. Λιγνάνες

Οι λιγνάνες ενώ έχουν απομονωθεί από ανθρώπινο πλάσμα όσο και από ανθρώπινα ούρα, στα τρόφιμα τα συναντάμε σε μικρά ποσοστά. Στο παχύ έντερο μεταβολίζονται σε διάφορες ουσίες που είναι γνωστές για την δράση τους ως αγωνιστές αλλά και ανταγωνιστές των οιστρογόνων (Manach et al., 2004).

7.3. Αντιοξειδωτική δράση των φαινολικών ενώσεων

Τα φαινολικά οξέα λειτουργούν ως ουσίες που τερματίζουν τις αντιδράσεις των ελευθέρων ριζών και σαν χηλικοποιητές μεταλλικών ιόντων είναι ικανά να καταλύουν την υπεροξειδάση των λιπιδίων. Τα φαινολικά αντιοξειδωτικά (PPH) εμπλέκονται στην οξειδωση των λιπιδίων και άλλων μορίων με το να δίνουν ταχύτατα ένα άτομο υδρογόνου σε ελεύθερες ρίζες (ROO·, RO·) όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις:





Επιπλέον, τα ενδιάμεσα της φαινόξυ-ρίζας είναι σχετικά σταθερά και συνεπώς δεν μπορεί εύκολα να ξεκινήσει μια νέα αλυσιδωτή αντίδραση. Τα ενδιάμεσα της φαινόξυ-ρίζας δρουν επίσης ως οι ουσίες που τερματίζουν τον πολλαπλασιασμό των ριζών αντιδρώντας με άλλες ελεύθερες ρίζες:



Ωστόσο κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες (υψηλή συγκέντρωση φαινολικών αντιοξειδωτικών, υψηλό pH, παρουσία σιδήρου) τα φαινολικά αντιοξειδωτικά μπορούν να εκκινήσουν μια πορεία αυτοξειδωσης και να συμπεριφερθούν ως προοξειδωτικά (Shahidi & Wanasundara, 1992).

Η ικανότητα των πολυφαινολών ως αντιοξειδωτικές ενώσεις εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την χημική τους δομή. Η φαινόλη η ίδια είναι ανενεργή σαν αντιοξειδωτικό, αλλά τα ορθο- και παρα- διαφαινολικά έχουν αντιοξειδωτική ικανότητα η οποία αυξάνει με την αντικατάσταση ατόμων με αιθυλ- ή n- βουτυλ- ομάδες (Shahidi & Wanasundara, 1992).

Τα φλαβονοειδή είναι μεταξύ των πιο ισχυρών φυσικών αντιοξειδωτικών επειδή έχουν ένα ή περισσότερα από τα παρακάτω δομικά στοιχεία τα οποία εμπλέκονται στην αντιοξειδωτική δράση.

1. Μία ο-διαφαινολική ομάδα στο δακτύλιο B, η οποία προσφέρει υψηλή σταθερότητα στο σχηματισμό ριζών και συμμετέχει στον εκτοπισμό των ηλεκτρονίων.
2. Έναν 2-3 διπλό δεσμό σε συζυγία με την 4-οξο δράση στον C δακτύλιο, υπεύθυνο για τον εκτοπισμό ηλεκτρονίων από τον B δακτύλιο και
3. Υδροξυλάσες στις θέσεις 3 και 5 μαζί με την 4-οξο δράση στους A και C δακτύλιους για μέγιστη δυνατότητα δέσμευσης των ριζών (Ratty & Das, 1988).

8. ΚΥΡΙΟΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ

8.1. Μέθοδος Folin-Ciocalteu

Είναι μία φωτομετρική τεχνική που εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό του ολικού φαινολικού περιεχομένου σε φυσικά προϊόντα και βασίζεται στην <<αναγωγική δράση>> παρουσία πολυφαινολικών ομάδων. Η μέθοδος είναι εξαιρετικά χρήσιμη αφού επιτρέπει την εκτίμηση του συνόλου των πολυφαινολικών συστατικών ενός φυσικού προϊόντος, συμπεριλαμβανομένων και αυτών που δεν έχουν μέχρι σήμερα ταυτοποιηθεί.

Η μέθοδος βασίζεται σε χρωματομετρική οξειδοαναγωγική αντίδραση με την οποία προσδιορίζεται το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο του δείγματος, χωρίς διαχωρισμό μεταξύ μονομερών, διμερών και μεγαλύτερων φαινολικών συστατικών. Το αντιδραστήριο FC είναι διάλυμα σύνθετων πολυμερών ιόντων που σχηματίζονται από φωσφο-μολυβδαινικά και φωσφο-βολφραμικά ετεροπολυμερή οξέα. Τα φαινολικά ιόντα οξειδώνονται με ταυτόχρονη αναγωγή των ετεροπολυμερών οξέων:



Το προϊόν είναι σύμπλεγμα μολυβδαινίου-βολφραμίου (Mo-W) χαρακτηριστικής μπλε χρώσης που απορροφά στο ορατό (725nm). Η αλκαλικότητα ρυθμίζεται με κορεσμένο διάλυμα Na_2CO_3 (35%, w/v) που δεν διαταράσσει τη σταθερότητα του FC και του προϊόντος της αντίδρασης αφενός, αφετέρου αποτελεί προϋπόθεση παρουσίας των φαινολικών ιόντων (Balentine et al., 1997). Γενικά, οι φαινόλες που καθορίζονται από τον δείκτη FC εκφράζονται πολύ συχνά σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος (Σουφλερός, 1997).

8.2. Μέθοδος του δείκτη υπερμαγγανικού καλίου ($KMnO_4$)

Όπως και η μέθοδος Follin-Ciocalteu έτσι και αυτή προσδιορίζει τις ολικές φαινολικές ουσίες σε ένα δείγμα. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην οξείδωση των φαινολικών ουσιών από το υπερμαγγανικό κάλιο, στη θερμοκρασία του

περιβάλλοντος. Το τέλος της αντίδρασης σημειώνεται με την αλλαγή του χρώματος του δείκτη carmin-indigo, από το κυανό στο κίτρινο. Ο δείκτης αυτός οξειδώνεται πριν από ορισμένα συστατικά του δείγματος, αλλά μετά από τις φαινολικές ουσίες. Η αλλαγή του χρώματός του συμπίπτει με το τέλος της οξείδωσης των φαινολικών ουσιών, έτσι ώστε να αποφεύγεται παραπέρα κατανάλωση (KMnO_4) για οξείδωση άλλων διαφόρων συστατικών του δείγματος (Σουφλερός, 1997).

8.3. Μέθοδος DPPH

Η μέθοδος DPPH (1,1-διφαινυλο-2-πικρύλουδράζυλο) είναι μία μέθοδος εκτίμησης του πολυφαινολικού περιεχομένου που βασίζεται στη μέτρηση της ικανότητας δέσμευσης ελεύθερων ριζών 1,1-διφαινυλο-2-πικρύλουδράζυλο (DPPH). Στην ικανότητα αυτή των πολυφαινολών, αποδίδεται η αντιοξειδωτική τους δράση, με αποτέλεσμα η μέθοδος αυτή να δίνει μετρήσεις της συνολικής αντιοξειδωτικής ικανότητας των πολυφαινολών. Αποτελεί *in vitro* τεχνική και πλεονεκτεί ως προς το ότι η δέσμευση των ελεύθερων ριζών του DPPH από τις πολυφαινόλες του δείγματος και η φασματοφωτομέτρηση του συνολικού διαλύματος αντίδρασης (π.χ. εκχύλισμα-DPPH) δεν είναι χρονοβόρες διαδικασίες. Οι φωτομετρήσεις πραγματοποιούνται περίπου μία ώρα μετά την παρασκευή του διαλύματος στα 520-700nm. Υψηλή αντιοξειδωτική ικανότητα συνεπάγεται αυξημένη δέσμευση των ελευθέρων (κατά τα άλλα σταθερών) ριζών του DPPH, παραγωγή ανοιχτόχρωμου προϊόντος (από κίτρινος σε ανοιχτό κίτρινο) και κατά 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 ελευθέρων ριζών (Balentine et al., 1997, Roginsky & Lissi, 2004). Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε ισοδύναμα Trolox (μονάδες συγκέντρωσης) συνήθως σε mmol/l (Roginsky & Lissi, 2004).

8.4. Μέθοδος HPLC και μέθοδος TLC

Οι πλέον χρησιμοποιούμενες τεχνικές διαχωρισμού, ταυτοποίησης και ποσοτικού προσδιορισμού των φαινολικών ουσιών των τροφίμων είναι η χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC) και η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC).

Η HPLC ονομάζεται η μέθοδος χρωματογραφίας στήλης, η οποία εκτελείται με τη βοήθεια ενός συγκροτήματος οργάνων (συσκευή υγρού χρωματογράφου). Ως κινητή φάση χρησιμοποιούνται αδρανείς διαλύτες (οργανικοί, νερό, ρυθμιστικά διαλύματα και άλλα) υπό ελεγχόμενη πίεση, ενώ η στατική φάση αποτελείται από πυριτική πηκτή ή από πολυμερείς ενώσεις. Ανάλογα με το είδος της στατικής φάσης, η μέθοδος HPLC αποδίδει χρωματογραφικούς διαχωρισμούς σύμφωνα με τις αρχές προσρόφησης ή της κατανομής ή συνδυασμού αυτών, ή της ιοντοανταλλαγής ή τέλος της μοριακής διήθησης.

Τα συστατικά διαχωρίζονται καθώς διέρχονται από τη στατική φάση της στήλης, με τη βοήθεια της κινητής φάσης που αποτελείται από διαλύτες κατάλληλης πολικότητας για τον διαχωρισμό. Από τη σύγκριση του χρόνου έκλουσης με αυτούς προτύπων ουσιών σε όμοιες χρωματογραφικές συνθήκες γίνεται προσδιορισμός του κάθε συστατικού.

Η HPLC υπερέχει της TLC επειδή επιτυγχάνονται αποτελεσματικότεροι διαχωρισμοί ώστε να είναι δυνατή μια καλύτερη ποιοτική ανάλυση. Σ'αυτή συμβάλλουν σημαντικά: α) οι χρησιμοποιούμενες στήλες silica για τον διαχωρισμό μη πολικών φαινολών με ισοκρατική έκλυση και αντίστροφης φάσης για τον διαχωρισμό πολικών φαινολών με την βαθμωτή έκλυση, και β) ο συνηθέστερα χρησιμοποιούμενος ανιχνευτής υπεριώδους, αφού όλες οι φαινολικές ενώσεις εμφανίζουν ένα ή περισσότερα μέγιστα απορρόφησης στην περιοχή από τα 230 μέχρι τα 290nm.

Η χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC) είναι μια σημαντική τεχνική διαχωρισμού φαινολικών συστατικών και ανίχνευσης μεταξύ αυτών που εμφανίζουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες. Ο διαχωρισμός γίνεται σε πλάκες με στατική φάση κυτταρίνη, πολυαμίδιο και συνηθέστερα silica gel, ενώ ως σύστημα ανάπτυξης μίγματα διαφόρων διαλυτών. Για την επιλογή των καταλληλότερων από αυτά λαμβάνεται υπόψη η πολικότητα των συστατικών των οποίων

επιδιώκεται ο διαχωρισμός. Επειδή ελάχιστες φαινολικές ενώσεις είναι έγχρωμες και επομένως απευθείας ανιχνεύσιμες πάνω στην πλάκα, συνήθως η τελευταία παρατηρείται στο υπεριώδες φως και ψεκάζεται με διάφορα αντιδραστήρια. Η εμφάνιση φθορισμού και χαρακτηριστικών χρώσεων αποτελεί ένδειξη παρουσίας φαινολικών ενώσεων με ιδιαίτερα δομικά χαρακτηριστικά ή και αντιοξειδωτική δράση (Harbome, 1997).

8.5. Μέθοδος FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power Assay)

Η δοκιμή FRAP (ferric reducing antioxidant power) είναι μία γρήγορη και άμεση φασματοφωτομετρική μέθοδος υπολογισμού της συνολικής αντιοξειδωτικής δύναμης (αναγωγικής ικανότητας) ενός φυτικού εκχυλίσματος (Soobrattee et.al., 2005) και στηρίζεται στην αναγωγή, κάτω από όξινες συνθήκες, του συμπλόκου Fe⁺³-τριπυριδύλο-τριαζίνη (Fe⁺³-TPTZ) σε δισθενή μορφή, που αποκτά έντονο μπλε χρώμα και απορροφά στα 593 nm. Οι συνθήκες της δοκιμής ευνοούν την αναγωγή του τρισθενούς συμπλόκου από το σύνολο των αντιοξειδωτικών ουσιών που βρίσκονται στο διάλυμα δοκιμής (Benzie & Strain, 1996).

Το ποσοστό της μείωσης του ferrylmetmyoglobin που καθορίζεται φασματοσκοπικά (spectroscopy) στην ορατή περιοχή, προτάθηκε για να χαρακτηρίζει την αντιοξειδωτική ικανότητα των φλαβονοειδών. Ωστόσο, η ερώτηση για τη σχέση μεταξύ της μεθόδου FRAP και της αντιοξειδωτικής ικανότητας παραμένει ανοιχτή (Benzie & Strain, 1996).

Η μέθοδος αυτή θεωρείται μια οικονομική και αξιόπιστη μέθοδος αλλά έχει το μειονέκτημα ότι δεν προσδιορίζει τις θειολικές ομάδες σαν αντιοξειδωτικά. Όμως επειδή δεν υπάρχουν αντιοξειδωτικές θειόλες σε διαιτητικά φυτά και στα παράγωγά τους, παρά μόνο στο σκόρδο, η μέθοδος FRAP μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μέτρηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας σε φυτικό υλικό (Harvorsen et al, 2002). Τα αποτελέσματα συνήθως εκφράζονται ως ισοδύναμα βιταμίνης C (Huang et al., 2005).

8.6. Μέθοδος ABTS

Η δοκιμή ABTS είναι πιθανώς η επικρατέστερη και συχνότερα χρησιμοποιούμενη μεταξύ δοκιμών για τον προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής ικανότητας στα τρόφιμα. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στον έλεγχο του αποχρωματισμού του ριζικού κατιόντος ABTS⁺ που παράγεται από την οξειδωση του αντιδραστηρίου 2,2'azinobis-(3-ethylbenzothiaziline-6-sulfonate) (ABTS). Η οξειδωση προκαλείται από την προσθήκη ενός χημικού οξειδωτικού παράγοντα (π.χ. K₂S₂O₈). Το ABTS⁺ παρουσιάζει μια ισχυρή απορρόφηση στα 600-750nm και μπορεί να καθοριστεί εύκολα φασματοφωτομετρικά. Ελλείψει φαινολικών ουσιών, το ABTS⁺ είναι σταθερό, αλλά όταν αντιδρά με ένα δότη χ-ατόμων, όπως οι φαινολικές ουσίες, μετατρέπεται σε μια "μη χρωματισμένη" μορφή, η οποία προσδιορίζεται φασματοφωτομετρικά. Επομένως, όταν η συγκέντρωση των φαινολικών ουσιών είναι μεγαλύτερη η μη χρωματισμένη μορφή του ABTS⁺ θα είναι πιο έντονη, δηλαδή θα έχουμε πιο έντονο αποχρωματισμό. Η ποσότητα του ABTS⁺ που καταναλώνεται λόγω της αντίδρασης με τις φαινολικές ουσίες εκφράζεται σε ισοδύναμα Trolox (μονάδες συγκέντρωσης) ή και σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος και εκφράζει την αντιοξειδωτική ικανότητα του δείγματος (Villano et al, 2004).

8.7. Μέθοδος ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity Assay)

Είναι μία μέθοδος προσδιορισμού της αντιοξειδωτικής ικανότητας. Χρησιμοποιεί μία <<γεννήτρια>> ελευθέρων ριζών, μέσω θερμικής αποσύνθεσης μίας αζωτοένωσης, ώστε να δώσει μία σταθερή ροή υπεροξυλο-ριζών σε ένα κορεσμένο διάλυμα αέρα. Τα αντιοξειδωτικά συναγωνίζονται με το υπόστρωμα για τις ρίζες και εμποδίζουν ή επιβραδύνουν την οξειδωση του υποστρώματος. Σύμφωνα με την πρότυπη μορφή αυτής της μεθόδου, ο ρυθμός της υπεροξειδωσης που προκαλείται από την ένωση 2,2'-diazobis (2-amidinopropane) dihydrochloride (AAPH ή ABAP) ρυθμίζεται μέσω της απώλειας του φθορισμού της β-PE είναι μία ένδειξη φθοράς από την αντίδρασή της με την υπεροξυλο-ρίζα. Συνήθως η χρονική υστέρηση που προκαλείται από το δείγμα συγκρίνεται με αυτή

που προκαλείται από το διάλυμα Trolox. Η ένταση του φθορισμού (485-525nm) μετρείται για 35min σε pH=7,4 και στους 37°C (Huang et al., 2005).

8.8. Μέθοδος της χημειοφωταύγειας

Η μέθοδος βασίζεται στην ικανότητα της λουμινόλης και συγγενών ενώσεων να εκπέμπουν φως υπό την ροή ελευθέρων ριζών. Η ένταση του παραγόμενου φωτός κατά την διάρκεια των αντιδράσεων της χημειοφωταύγειας είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης υπεροξειδίου. Η παρουσία των αντιοξειδωτικών προκαλεί μία πτώση της έντασης (Huang et al., 2005).

9. Η ΕΥΕΡΓΕΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΤΟΥ ΚΑΦΕ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

Ο καφές είναι ένα πολύπλοκο μείγμα από χημικές ουσίες που παρέχει σημαντικές ποσότητες χλωρογενικού οξέος και καφεΐνης. Ο αφιλτράριστος καφές είναι μια σημαντική πηγή καφεστόλης και καχγεόλης, οι οποίες είναι διτερπένια που εμπλέκονται στην αύξηση της χοληστερόλης στον οργανισμό. Τα αποτελέσματα από επιδημιολογικές μελέτες υποδεικνύουν ότι η κατανάλωση καφέ μπορεί να βοηθήσει στην πρόληψη πολλών χρόνιων παθήσεων, συμπεριλαμβανομένων το σακχαρώδη διαβήτη τύπου 2, της νόσου Πάρκινσον και την ηπατική νόσο (κίρρωση και ηπατοκυτταρικό καρκίνωμα). Σημαντικό ήταν επίσης το εύρημα ότι η καφεΐνη αναστέλλει την έκφραση κατεστραμμένων από τη νόσο Πάρκινσον εγκεφαλικών κυττάρων βελτιώνοντας την κίνηση των ασθενών.

9.1. Νόσος Αλτσχάιμερ

Οι δράσεις του καφέ για την πρόληψη και αντιμετώπιση της νόσου Αλτσχάιμερ έχουν διεγείρει το ενδιαφέρον των ερευνητών. Η σχέση καφέ και μνήμης οδήγησαν Πορτογάλους γιατρούς σε μια πρωτοποριακή μελέτη που εξέτασε κατά πόσο η κατανάλωση καφέ επηρέαζε τον κίνδυνο προσβολής από τη νόσο Αλτσχάιμερ. Η ασθένεια Αλτσχάιμερ χαρακτηρίζεται από τη συσσώρευση β-αμυλοειδούς ουσίας στον εγκέφαλο. Είναι αιτία άνοιας με σταδιακή απώλεια της μνήμης και των πνευματικών ικανοτήτων και αλλοιώσεων της προσωπικότητας. Η αύξηση της συχνότητας της ασθένειας προκαλεί μεγάλες ανησυχίες και συνεχίζονται αδιάκοπα οι προσπάθειες ανεύρεσης αποτελεσματικού τρόπου πρόληψης και αντιμετώπισης της. Οι Πορτογάλοι γιατροί διαπίστωσαν ότι η πρόσληψη καφεΐνης συσχετιζόταν με μειωμένο κίνδυνο προσβολής από τη νόσο Αλτσχάιμερ. Συγκεκριμένα βρήκαν ότι οι ασθενείς που προσβλήθηκαν από τη νόσο είχαν καταναλώσει λιγότερη καφεΐνη στα 20 χρόνια που προηγήθηκαν συγκριτικά με ανθρώπους που δεν παρουσίασαν τη νόσο. Νεώτερες επιδημιολογικές έρευνες έδειξαν ότι η μέτρια κατανάλωση καφεΐνης μπορεί να προστατεύει από τη μείωση της μνήμης που παρατηρείται φυσιολογικά λόγω γήρανσης. Παράλληλα εργασίες σε πειραματόζωα έδειξαν ότι η καφεΐνη πιθανόν να μπορεί να αντιστρέφει τις βλάβες του εγκεφάλου που παρατηρούνται σε

ασθενείς που πάσχουν από τη νόσο Αλτσχάιμερ και να αποκαθιστά σε σημαντικό βαθμό τη μνήμη τους. Η καφεΐνη εισέρχεται εύκολα στον εγκέφαλο. Οι επιστήμονες υποψιάζονται ότι η καφεΐνη μειώνει με διάφορους τρόπους τη β-αμυλοειδή ουσία που συσσωρεύεται σε πλάκες στον εγκέφαλο των ασθενών με νόσο Αλτσχάιμερ. Καταστέλλει τα δύο ένζυμα που απαιτούνται για την παραγωγή της β-αμυλοειδούς ουσίας και πιθανόν έτσι συμβάλλει στην προστασία της μνήμης. Επίσης καταστέλλει τις φλεγμονώδεις αντιδράσεις στον εγκέφαλο που οδηγούν στην αύξηση της εν λόγω ουσίας. Επισημαίνεται ότι προκαταρκτικές έρευνες σε ενήλικες που δεν είχαν άνοια έδειξαν ότι η καφεΐνη μειώνει γρήγορα τα επίπεδα στο αίμα της β-αμυλοειδούς ουσίας όπως διαπιστώθηκε και σε πειραματόζωα. Η μέτρια κατανάλωση καφέ, 3 έως 5 φλιτζάνια την ημέρα βρέθηκε ότι σχετίζεται με μείωση του κινδύνου προσβολής από τις νόσους Αλτσχάιμερ και Πάρκινσον. Σε μια άλλη έρευνα Καναδών γιατρών σε 4.615 ηλικιωμένους από τους οποίους οι 194 παρουσίασαν Αλτσχάιμερ, το συμπέρασμα ήταν ότι η κατανάλωση καφέ ήταν αντιστρόφως συσχετιζόμενη με τον κίνδυνο προσβολής από την ασθένεια. Δηλαδή, στην Καναδική έρευνα η κατανάλωση καφέ φάνηκε να έχει προστατευτική δράση κατά της νόσου Αλτσχάιμερ. Το 2007, μια ανασκόπηση των ερευνών που έγιναν για τη σχέση καφέ και νόσου Αλτσχάιμερ κατάληξε στο ίδιο συμπέρασμα. Τα ερευνητικά στοιχεία που στηρίζουν τη θέση ότι ο καφές ενεργεί εναντίον της νόσου Αλτσχάιμερ εμπλουτίζονται συνεχώς κατά τα τελευταία χρόνια. Χρειάζονται ακόμη και άλλες ερευνητικές εργασίες για να αποδειχτεί τελεσίδικα η σχέση καφέ, καφεΐνης και νόσου Αλτσχάιμερ. Αναμένοντας μπορούμε να απολαμβάνουμε τον καφέ μας του οποίου κάθε πιθανή ευεργετική για τον εγκέφαλο δράση θα είναι ευπρόσδεκτη.

9.2. Διαβήτης τύπου 2

Η μακροχρόνια κατανάλωση του καφέ συσχετίζεται με σημαντική μείωση του κινδύνου για διαβήτη τύπου 2. Η συχνότητα του διαβήτη αυξάνεται ανησυχητικά και αποτελεί μια σύγχρονη μάστιγα. Υπολογίζεται ότι λόγω υπερβολικού βάρους σώματος και παχυσαρκίας, ο αριθμός των διαβητικών σε όλο τον κόσμο θα ανέλθει μέχρι το 2010 σε 220 εκατομμύρια ανθρώπους. Στο διαβήτη τύπου 2 μειώνεται η ευαισθησία των κυττάρων του οργανισμού στη δράση της ινσουλίνης. Προκύπτουν τότε ψηλά επίπεδα γλυκόζης στο αίμα που είναι αιτία

σοβαρών προβλημάτων. Οι έρευνες συνεχίζουν να παράγουν στοιχεία που στηρίζουν τη θέση ότι η κατανάλωση καφέ απομακρύνει τον κίνδυνο για διαβήτη τύπου 2. Άτομα που πίνουν καφέ μακροχρόνια, φαίνονται να έχουν λιγότερες πιθανότητες να προσβληθούν από διαβήτη τύπου 2 σε σύγκριση με άτομα που δεν πίνουν καφέ. Ολλανδοί γιατροί ερευνώντας 17.000 άτομα ηλικίας από 30 έως 60 ετών βρήκαν ότι όσοι έπιναν τουλάχιστον 7 φλιτζάνια καφέ την ημέρα είχαν 50% λιγότερο κίνδυνο να προσβληθούν από το διαβήτη τύπου 2 συγκριτικά με άτομα που έπιναν λιγότερα από 2 φλιτζάνια καφέ ημερησίως. Αμερικανοί γιατροί από το πανεπιστήμιο του Χάρβαρντ σε άλλη επιδημιολογική εργασία που συμπεριέλαβε 41.934 άνδρες από το 1986 έως το 1998 και 84.276 γυναίκες από το 1980 έως το 1998 εξέτασαν τη σχέση κατανάλωσης καφέ και διαβήτη τύπου 2. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι άνδρες που έπιναν περισσότερα από 6 φλιτζάνια καφέ με καφεΐνη είχαν 50% λιγότερο κίνδυνο προσβολής από διαβήτη τύπου 2 σε σύγκριση με άνδρες που δεν έπιναν καθόλου καφέ. Οι γυναίκες που έπιναν περισσότερα από 6 φλιτζάνια καφέ με καφεΐνη είχαν 30% λιγότερο κίνδυνο για να προσβληθούν από διαβήτη τύπου 2 σε σύγκριση με γυναίκες που δεν έπιναν καθόλου καφέ. Η μείωση του κινδύνου για διαβήτη τύπου 2 σχετιζόταν με τη συνολική ποσότητα καφεΐνης που έπαιρναν οι συμμετέχοντες είτε από τον καφέ τους είτε από άλλα ποτά που έπιναν και που περιείχαν καφεΐνη. Ο καφές χωρίς καφεΐνη δεν είχε το ίδιο αποτέλεσμα. Αυτά είναι καλά νέα για τους λάτρεις του καφέ. Όμως ακόμα διερευνάται πως ο καφές δρα κατά του διαβήτη. Υπάρχουν και άλλες ωφέλιμες ουσίες στον καφέ εκτός από την καφεΐνη όπως το μαγνήσιο, το χλωρογενικό οξύ, κάλλιο και άλλες αντιοξειδωτικές ενώσεις. Οι ουσίες αυτές βρέθηκαν σε εργαστηριακές και κλινικές έρευνες ότι βοηθούν το μεταβολισμό της γλυκόζης (αύξηση ευαισθησίας στην ινσουλίνη, απορρόφηση γλυκόζης, έκκριση ινσουλίνης από το πάγκρεας) και κατά συνέπεια μειώνουν τον κίνδυνο για διαβήτη τύπου 2. Πιθανόν οι ουσίες αυτές βελτιώνουν την ευαισθησία των κυττάρων στην ινσουλίνη απομακρύνοντας έτσι τον κίνδυνο για σακχαρώδη διαβήτη. Ο καφές αποτελεί ένα από τα πλέον δημοφιλή ροφήματα παγκοσμίως και πιθανόν έχει μια απροσδόκητη ευεργετική δράση εναντίον του διαβήτη. Χρειάζονται και άλλες έρευνες για να αποδειχθεί τελεσίδικα ότι ο καφές συμβάλλει στην πρόληψη και θεραπεία του διαβήτη. Για αυτό δεν μπορεί σήμερα να συστήνεται η κατανάλωση καφέ σε μεγάλες ποσότητες για την αντιμετώπιση του διαβήτη (Dam, 2006).

9.3. Καρκίνος

Η μεγαλύτερη κατανάλωση καφέ συσχετίζεται με μείωση κινδύνου για καρκίνο του ήπατος. Ο καρκίνος του ήπατος αποτελεί την τρίτη συχνότερη αιτία θανάτων λόγω καρκίνου παγκόσμια. Στην Ιαπωνία τρεις μεγάλες προοπτικές επιδημιολογικές έρευνες έδειξαν ότι η αύξηση κατανάλωσης του καφέ σχετίζεται με μειωμένο κίνδυνο για καρκίνο του ήπατος. Σε ανάλογα συμπεράσματα κατέληξε και μεγάλη πληθυσμιακή έρευνα στη Φιλανδία. Η αναγνώριση των αιτιών που προκαλούν ηπατικό καρκίνο και η εύρεση των παραγόντων που προστατεύουν από αυτόν απαιτούνται για την πρόληψη και αντιμετώπιση του. Η επιρροή της διατροφής στη πρόκληση διαφόρων παθήσεων του συκωτιού έχει ήδη αναγνωρισθεί εδώ και πολλά χρόνια. Είναι γνωστές οι αρνητικές και δηλητηριώδεις επιδράσεις του αλκοόλ και της παχυσαρκίας (λιπώδες ήπαρ) στο συκώτι που οδηγούν σε κίρρωση ή καρκίνο ήπατος και μεγάλο αριθμό θανάτων (Hidgon & Frei, 2006). Εκτός από τα ερευνητικά δεδομένα που συσχετίζουν την κατανάλωση καφέ με μειωμένο κίνδυνο προσβολής από τον καρκίνο του ήπατος υπάρχουν στοιχεία και για άλλες μορφές καρκίνου. Υπάρχουν αποδείξεις ότι ο καφές προστατεύει από καρκίνο παχέος εντέρου και καρκίνο μαστού σε άνδρες. Δεν υπάρχουν στοιχεία που να στηρίζουν ότι ο καφές αυξάνει τον κίνδυνο για καρκίνο. Συσχετισμοί που βρέθηκαν μεταξύ καφέ και καρκίνου ουροδόχου κύστης το 1980 οφείλονταν στο ότι το κάπνισμα που υπήρχε ταυτόχρονα με την κατανάλωση του καφέ αύξανε τον κίνδυνο καρκίνου ουροδόχου κύστης. Σε νεώτερες έρευνες βρέθηκε ότι η υψηλή κατανάλωση καφέ σε γυναίκες με μεταλλάξεις των γονιδίων BRCA1 ή BRCA2 που αυξάνουν τον κίνδυνο για καρκίνο του μαστού δεν είναι βλαβερή. Μάλιστα είναι πιθανόν ότι η κατανάλωση καφέ σχετίζεται με μειωμένο κίνδυνο για τον εν λόγω καρκίνο εξαιτίας των φυτοοιστρογόνων που περιέχει ο καφές. Σε άλλη εργασία εξετάστηκε ο ρόλος του καφέ στον καρκίνο του πνεύμονα. Βρέθηκε ότι ο κίνδυνος προσβολής από καρκίνο του πνεύμονα μειώνεται ανάλογα με τα φυτοοιστρογόνα διατροφής. Τα άτομα με τη υψηλότερη λήψη φυτοοιστρογόνων είχαν σημαντική μείωση 46% του κινδύνου για καρκίνο πνεύμονα. Η προστατευτική δράση των φυτικών αυτών ουσιών παρατηρήθηκε σε νυν ή πρώην καπνιστές. Οι συσχετισμοί που παρατηρήθηκαν υποστηρίζουν τη θέση ότι η κατανάλωση φυτικών οιστρογόνων πιθανόν μειώνει τον κίνδυνο για καρκίνο πνεύμονα (Hidgon & Frei, 2006, Dam, 2006).

9.4. Διάφορα συστήματα του οργανισμού

Η καφεΐνη έχει ιδιότητες που επηρεάζουν διάφορα συστήματα του οργανισμού όπως τον εγκέφαλο και τους νεφρούς. Είναι διεγερτικό του κεντρικού νευρικού συστήματος. Πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι βελτιώνει τη μνήμη. Υπάρχουν στοιχεία που δίνουν ελπίδες ότι πιθανόν να βοηθά στην αποκατάσταση μέρους της μνήμης των ασθενών με Αλτσχάιμερ και στην αντιστροφή των βλαβών που δημιουργούνται στο εγκέφαλο τους λόγω της β-αμυλοειδούς ουσίας. Η καφεΐνη έχει διουρητική ιδιότητα. Σε υψηλές δόσεις λόγω της αυξημένης διούρησης μπορεί να προκαλεί αφυδάτωση. Για το λόγο αυτό όσοι πίνουν ροφήματα ή ποτά με υψηλές συγκεντρώσεις καφεΐνης θα πρέπει να παίρνουν και άφθονο νερό. Η καφεΐνη μπορεί να προκαλεί μείωση της όρεξης. Ανακουφίζει για σύντομο χρονικό διάστημα από την κούραση και τη νύστα. Η καφεΐνη χρησιμοποιείται για θεραπεία διαφόρων ειδών πονοκεφάλων, της ημικρανίας και των πονοκεφάλων τάσης. Ωστόσο σύμφωνα με ορισμένα δεδομένα οι υψηλές δόσεις καφεΐνης πιθανόν να έχουν αντίθετο αποτέλεσμα και να προκαλούν πονοκέφαλο. Η ευαισθησία του κάθε ατόμου στην καφεΐνη είναι διαφορετική. Αυτό σημαίνει ότι για τον καθένα είναι διαφορετική η ποσότητα που χρειάζεται για να προκαλέσει θετικά αποτελέσματα στην αρχή και στη συνέχεια να δημιουργήσει ανεπιθύμητες παρενέργειες. Η καφεΐνη χρησιμοποιείται και καταναλώνεται ευρέως. Σε πολλά φάρμακα που αγοράζονται χωρίς συνταγή, υπάρχει καφεΐνη.

Οι περισσότερες μελέτες για τον καφέ αναφέρουν ότι η κατανάλωσή του δεν συνδέεται με τον κίνδυνο καρδιαγγειακής νόσου. Ωστόσο, η κατανάλωση καφέ συνδέεται με την αύξηση των καρδιαγγειακών παθήσεων σε διάφορους παράγοντες κινδύνου, συμπεριλαμβανομένης της πίεσης του αίματος και της ομοκυστεΐνης του πλάσματος (Dorea & Costa, 2005, Hidgon & Frei, 2006).

10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία αναζητήθηκαν και μελετήθηκαν οι αντιοξειδωτικές ουσίες που περιέχονται στον καφέ. Η διαδικασία της συγκομιδής αλλά και της συνολικής επεξεργασίας στην οποία υπόκειται μέχρι το τελικό προϊόν να φτάσει στα χέρια των καταναλωτών αναπτύχθηκε ενώ παράλληλα γίνεται κατανοητή η κρισιμότητα του καθ' ενός σταδίου στη διαδικασία επεξεργασίας του καφέ. Επισημάνθηκε επίσης, η χημική σύσταση του καφέ πριν το καβούρδισμα, που είναι η διαδικασία η οποία κατέχει σημαντικό ρόλο στην γεύση και το άρωμα του τελικού προϊόντος, αλλά και μετά από αυτό.

Η καταγραφή των αντιοξειδωτικών ουσιών που περιέχονται στον καφέ παρουσιάζονται στη παρούσα πτυχιακή εργασία ενώ ταυτόχρονα γίνεται μνεία για τη σημασία τους στην διατήρηση της ποιότητας του προϊόντος.

Επιπροσθέτως, γίνεται ειδική αναφορά στις φαινολικές ενώσεις και στην αντιοξειδωτική τους δράση, ενώ ταυτόχρονα μελετώνται οι κυριότερες μέθοδοι προσδιορισμού και διαχωρισμού των φαινολικών ενώσεων και της αντιοξειδωτικής ικανότητας.

Τέλος, μελετήθηκε εάν υπάρχει ευεργετική δράση των αντιοξειδωτικών ουσιών στον ανθρώπινο οργανισμό, όπου διαπιστώθηκε πως πράγματι υπάρχει, αναδεικνύοντας τα οφέλη από την κατανάλωσή του, δίχως αυτό όμως να προσφέρει δικαιολογία για την αλόγιστη κατανάλωσή του αφού.

11. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Balentine, D.A., Wiseman, S.A. and Bouwens, L.C.M. (1997). The chemistry of tea flavonoids. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 37, 693-704.
- Belitz, H.D. and Grosch, W. (1999). Coffee, Tea, Cocoa. In: *Food Chemistry*, 4th Edition, pp. 874-904, Springer-Verlag, Berlin Germany.
- Benzie, I.F.F. and Strain, J.J. (1996). The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of antioxidant power: The FRAP assay, *Anal. Biochem.*, 239, 70-76.
- Borrelli, R.C., Visconti, A., Mennella, C., Anese, M. and Fogliano, V. (2002). Chemical Characterization and Antioxidant Properties of Coffee Melanoidins. *J. Agric. Food Chem.*, 50, 6527-6533.
- Cammerer, B. and Kroh, L.W. (2006). Antioxidant activity of coffee brews. *Eur. Food Res. Technol.*, 223, 469-474.
- Crews, H.M., Olivier, L. and Wilson, L.A. (2001). Urinary biomarkers for assessing dietary exposure to caffeine. *Food Addit. Contam.*, 18, 1075-1087.
- Dam, R.M. (2006). Coffee and type 2 diabetes: From beans to beta-cells. *Nutr. Metab. Cardiovasc. Dis.*, 16, 69-77.
- Dorea, J.G. and da Costa, T.H.M. (2005). Review article: Is coffee a functional food? *Brit. J. Nutr.* 93, 773-782.
- Farah, A. and Donangelo, C.M. (2006). Phenolic compounds in coffee. *Braz. J. Plant Physiol.*, 18(1), 23-36.
- Gonzalez, A.G., Pablos, F., Martin, M.J., Leon-Camacho, M. and Valdenebro, M.S. (2001). HPLC analysis of tocopherols and triglycerides in coffee and their use as authentication parameters. *Food Chemistry*, 73, 93-101.
- Harborne, J.B. (1997). Plant Phenolics in *Methods in Plant Biochemistry*. p.p. 197-199, Academy Press, London.
- Halvorsen, B., Holte, K., Myhrstad, M., Barikmo, I., Hvattum, E., Remberg, S., Wold, A., Haffner, K., Baugerd, H., Andersen, L., Moskaug, J., Jacobs, D., Jr. and Rune Blomhoff (2002). A Systematic Screening of Total Antioxidants in Dietary Plants. *Journal of Nutrition*, 132, 461-471.
- Higdon, J.V. and Frei, B. (2006). Coffee and health: A review of recent human research.

- Huang, D., Ou, B., and Prior R.L. (2005). The chemistry behind antioxidant capacity assays. *J. Agric. Food Chem.*, 53, 1841-1856.
- Knox, K. and Huffaker, J.S. (1997). What is coffee pp.1-14, Rosting and Blending pp.74-80. In: *Coffe Basics a quick and easy guide*, John Wiley and Sons Inc., New York.
- Lee, F.A. (1975). Coffee. In: *Basic Food Chemistry*, pp.282-303, The AVI Publishing Company, Inc., New York.
- Lopez-Galilea, I., Andueza, S., Leonardo, I. and Pena M.P. (2006). Concepcion Cid Influence of torrefacto roast on antioxidant and pro-oxidant activity of coffee. *Food Chemistry*, 94, 75–80.
- Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Remesy, C. and Jimenez, L. (2004). Polyphenols: food sources and bioavailability. *Am. J. Clin. Nutr.*, 79(5), 727-747.
- Mazzafera, P. (1999). Chemical composition of defective coffee beans. *Food Chemistry*, 64, 547-554.
- Parras, P., Martinez-Tome, M., Jimenez, A.M. and Murcia, M.A. (2007). Antioxidant capacity of coffees of several origins brewed following three different procedures. *Food Chemistry*, 102, 582–592.
- Pokorny, J., Yanishlieva, N. and Gordon M. (2001). *Antioxidants in Food Practical Applications*, Woodhead Publishing Limited.
- Prior, R.L., Wu, X.L. and Schaich, K. (2005). Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(10), 4290–4302.
- Ratty, A.K. and Das, N.P. (1988). Effects of flavonoids on nonenzymic lipid peroxidation: structure activity relationship. *Biohem.Med.Metab.Biol.* 39, 69-79.
- Roberfroid, M. and Calderon, P. (1990). *Free Radicals and Oxidation: Phenomena in Biological System*, 1,17-19, Belgium.
- Roginsky, V. and Lissi, E.A. (2004). Review of Methods to Determine ChainBreking Antioxidant Activity in Food. *Food Chemistry*, 92, 235-254.
- Villano, D., Fernandez-Pachon, M.S., Troncoso, A.M. and Garcia-Parrilia, M.C. (2004). The Antioxidant Activity of Wines Determined by the ABTS + Method: Influence of Sample Dilution and Time, *Talanta*, 64, 501-509.
- Αρβανιτογιάννης, Ι.Σ., Σάνδρου, Δ., Κούρτης, Λ. (2001). Ασφάλεια τροφίμων:

- Εφαρμογή της ανάλυσης επικινδυνότητας και κρίσιμων σημείων ελέγχου (HACCP) στις βιομηχανίες τροφίμων και ποτών. Σελ. 338-341, University Studio Press, Θεσσαλονίκη.
- Γαλανής, Δ. και Δούλιας, Π.Θ. (2001). Βιολογικά Αντιοξειδωτικά. Χημικά Χρονικά, 2, 49-50.
- Γεράρδης, Τ. (1998). Ο καφές ένα αραβικό παραμύθι. Πρώτη Έκδοση, σελ. 81-102, Τροχαλία, Αθήνα.
- Κώδικας Τροφίμων Ποτών και Αντικειμένων Κοινής Χρήσης (2003). Καφές. Τόμος Β', σελ. 247-250, Γενικό Χημείο Κράτους.
- Μπόσκος, Δ. (1997). Χημεία Τροφίμων. 4^η Έκδοση, Κεφ. ΙΧ, σελ. 230-232, Εκδόσεις Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη.
- Παπαγεωργίου, Γ.Ε. (2005). Βιοχημεία ελευθέρων ριζών, αντιοξειδωτικά και λιπιδική υπεροξειδάση. University Studio Press, σελ. 114-126, Θεσσαλονίκη.
- Σουφλερός, Ε. (1997). Οίνος και Αποστάγματα – Μέθοδοι Ανάλυσης. Κεφ.18, σελ.116-119, Τυπογραφία Παπαγεωργίου, Θεσσαλονίκη.