

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ  
ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ  
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ  
ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΘΕΜΑ:**

**“ΤΑ ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΗ ΚΑΙ Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥΣ ΩΣ  
ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΣΕ ΦΡΟΥΤΑ ΚΑΙ  
ΛΑΧΑΝΙΚΑ”**

**ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ: ΒΑΡΖΑΚΑΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ**

**ΧΡΥΣΟΛΩΡΑΣ ΜΙΧΑΗΛ**

**ΚΑΛΑΜΑΤΑ 2012**

*Ευχαριστώ πολύ τον καθηγητή μου κ. Βαρζάκα,  
για τη στήριξη και βοήθεια του  
στην εκπόνηση της πτυχιακής μου εργασίας,  
καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές και γνώσεις  
που μου προσέφερε όλο αυτό το διάστημα.*

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	5
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ</u>	
ΟΡΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ.....	7
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ</u>	
2.1. Γενική Εμφάνιση, Δομή, Βιοσύνθεση – Βιοχημική Σύνθεση .....	9
2.2. Δομή-φυσικοχημικές ιδιότητες .....	11
2.3. Βιοσύνθεση-Βιομηχανική σύνθεση και η εμπορική .....	14
2.4. Απορρόφηση, των μεταφορών και των καροτενοειδών RDA .....	17
2.5. Χρήση φυσικών εκχυλισμάτων από μείγμα καροτενοειδών .....	29
2.6. Τα καροτενοειδή ως αντιοξειδωτικά λιπιδίων .....	22
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ</u>	
3.1. Φυσικές Ιδιότητες .....	27
3.2. Φασματοσκοπικές ιδιότητες .....	27
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ</u>	
<u>ΟΞΕΙΔΩΣΗ</u>	
4.1. Χημική οξείδωση .....	30
4.2. Αυτοοξείδωση .....	31
4.3. Φωτοοξείδωση .....	32
4.4. Ενζυματική οξείδωση.....	32
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ</u>	
<u>ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΕΣ</u>	
5.1. Φωτολειτουργίες .....	35
5.2. Αντιοξειδωτικά.....	36
5.3. Βιολογική λειτουργία .....	37

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

### ΧΡΗΣΕΙΣ

6.1. Χρωστικές / χρωματικές ύλες / μέσα .....	42
6.2. Ιατρικές εφαρμογές .....	42

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

### ΤΑ ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΗ ΣΤΑ ΛΑΧΑΝΙΚΑ

7.1. Αλλαγές κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, του μαγειρέματος και της επεξεργασίας.....	44
7.2. Μοναδικά καροτενοειδή .....	44
7.2.1. Μαρούλι .....	46
7.2.3. Καλαμπόκι .....	46
7.2.4. Πιπέρι .....	46
7.2.5. Γλυκοπατάτες .....	47
7.2.6. Τομάτα .....	48

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΩΟ

### ΔΙΑΝΟΜΗ / ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΩΝ ΣΕ ΔΥΟ ΛΑΧΑΝΙΚΑ

8.1. Πατάτα .....	49
8.1.1. Εντοπισμός .....	51
8.1.2. Διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν τη διανομή/κατανομή των καροτενοειδών .....	55
8.1.3. Αλλαγές κατά τη διάρκεια αποθήκευσης, του μαγειρέματος και επεξεργασίας .....	56
8.2. Μπιζέλι .....	61
8.1.1. Chick-μπιζέλια .....	62
8.1.2. Μεταβολές κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, του μαγειρέματος και της επεξεργασίας .....	62

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΑΤΟ

### ΔΙΑΝΟΜΗ / ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΩΝ ΣΤΗΝ ΤΟΜΑΤΑ

9.1. Τομάτα .....	66
9.2. Κατανομή /διανομή στα άλλα τμήματα του φυτού .....	68
9.3. Επίδραση διαφόρων παραγόντων στη περιεκτικότητα του καροτενοειδούς .....	69
9.3.1. Αλλαγές κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης .....	69
9.3.2. Διαλογή .....	70
9.3.3. Εφαρμογές καλλιέργειας .....	70
9.4. Αλλαγές κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης και της επεξεργασίας .....	70
9.4.1. Αποθήκευση .....	71
9.4.2. Επεξεργασία .....	71

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

### ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΒΙΟΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΩΝ

10.1. Φυτοορμόνες .....	73
10.2. Φως .....	73
10.3. Θερμοκρασία .....	74
10.4. Λιπάσματα .....	75
10.5. Διάφοροι παράγοντες .....	76
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....	77
ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ (ΕΠΕΞΗΓΗΣΗ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΟΡΩΝ) .....	79
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	80
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	81

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα καροτενοειδή κίτρινου, πορτοκαλί και κόκκινου χρώματος είναι μεταξύ των πιο γνωστών και σημαντικών φυσικών χρωστικών ουσιών, της τα καροτένια των καρότων, το λυκοπένιο, η κόκκινη δηλαδή χρωστική της τομάτας και του καρπουζιού, η ασταξανθίνη των οστρακόδερμων, η καψορουβίνη του κοκκινοπίπερου κλπ. Βρίσκονται σε ανώτερα φυτά της στα φύκια, της μύκητες και στα βακτήρια, σε φωτοσυνθετικούς και μη φωτοσυνθετικούς ιστούς συνοδεύοντας της χλωροφύλλες. Αντίθετα με της χλωροφύλλες και της ανθοκυανίνες, τα καροτενοειδή μπορούν να βρεθούν και στα ζώα, όπου είναι και η αιτία για τα χρώματα των πουλιών, των ψαριών, των εντόμων και για κάποια ασπόνδυλα ζώα. Από τη στιγμή που τα καροτενοειδή σχηματίζονται μόνο στα φυτά, τα φυτικά καροτενοειδή αποτελούν την πηγή όλων των ζωικών καροτενοειδών. Ζωικά προϊόντα της το γάλα, το βούτυρο και ο κρόκος του αυγού περιέχουν καροτενοειδή. Τα καροτενοειδή αποτελούν βασικό στοιχείο της διαίτας των ζώων γιατί μ' αυτά συνθέτουν τα απαραίτητα ποσά βιταμίνης Α. Γι' αυτό το λόγο τα καροτενοειδή και κυρίως τα καροτένια χαρακτηρίζονται σαν προβιταμίνες Α.

Τα καροτενοειδή έχουν πάρει το όνομά της από το κύριο χαρακτηριστικό της ομάδας της το β-καροτένιο, την πορτοκαλί χρωστική ουσία που απομονώθηκε πρώτα από τα καρότα (*Baucus carota*) από τον Wachenroeder το 1824. Έξι χρόνια αργότερα ο Berzelius ονόμασε της χρωστικές ουσίες των κίτρινων φύλλων, ξανθοφύλλες. Το 1906 ο Tswett κατάφερε τον πρώτο διαχωρισμό των χρωστικών ουσιών των φύλλων με το να εφεύρει την χρωματογραφική μέθοδο. Ξεχώρισε τέσσερις καροτενοειδείς χρωστικές ουσίες από δύο πράσινες χλωροφύλλες και αναγνώρισε ότι οι κίτρινες χρωστικές ουσίες σχηματίζουν οικογένεια. Ένα χρόνο αργότερα τα καροτενοειδή χαρακτηρίστηκαν σαν ισοπρενοειδή παράγωγα (Willstaetter και Mieg, 1907). Το 1930, ο Karrer αποσαφήνισε την δομή του β-καροτένιου και της βιταμίνης Α. Εξαιτίας της δουλειάς που έγινε στη σχολή του, καθιερώθηκε η δομή των περισσότερων καροτενοειδών της και αναγνωρίστηκε η συμμετρική δομή πολλών καροτενοειδών. Ο Zechmeister εισήγαγε την έννοια των πολυενίων και ο Kuhn απέδειξε την σχέση μεταξύ του χρώματος και της συζυγίας των διπλών δεσμών στην αλυσίδα.

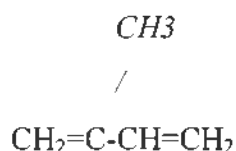
Το 1934 ο Zechmeister εξέδωσε την πρώτη μονογραφία για τα καροτενοειδή (Zechmeister, 1934). Τον ίδιο χρόνο ο Lederer εξέδωσε τρεις μονογραφίες για τα καροτενοειδή, όπου μία από της οποίες αναφερόταν ειδικά στα φυτικά καροτενοειδή (Lederer, 1934). Ακολούθησε περαιτέρω εργασία από της Kaper και Jucker (1948) και ο Goodwin (1952) διεξήγαγε έρευνα εκ της σχετικής συγκριτικής βιοχημείας των καροτενοειδών. Εν τω μεταξύ, ο αριθμός των καροτενοειδών που είχαν ανακαλυφθεί αυξήθηκε από 15 σε 80 εξαιτίας της βελτίωσης των μεθόδων της απομόνωσης, της ανάπτυξης, της αφομοίωσης της χρωματογραφίας από την σχολή του Kuhn και του Strain, των μεθόδων οξειδωτικής μείωσης και της εξέλιξης των συνθετικών μεθόδων.

Προφανώς σε μια τόσο μη κορεσμένη ουσία, της μεγάλος αριθμός γεωμετρικών ισομερών διατάξεων από «cis» και «trans» είναι πιθανόν. Αυτό το θέμα διερευνήθηκε από τον Zechmeister (1962). Μετά το 1960 της ο της διαχωρισμός της λεπτής στρώσης χρωματογραφίας επέτρεψε ραγδαία πρόοδο σ' αυτόν το τομέα. Η παροχή πρόσθετων φασματοσκοπικών μεθόδων, της ο υπέρυθρος (IR), ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR) και η φασματομέτρηση της μάζας έφεραν μια επαναστατική πρόοδο. Στη στερεοχημεία εφαρμόζονται η οπτική περιστροφική διάχυση (ORD) και ο κυκλικός διχροϊσμός (CD).

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

## ΟΡΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

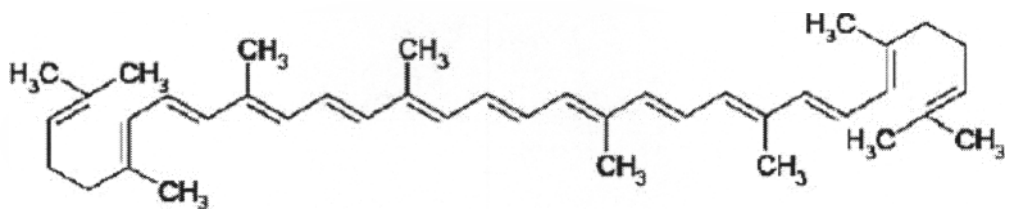
Τα καροτενοειδή είναι ισοπrenoειδή πολυένια και σχηματίζονται από την ένωση οκτώ μονάδων C<sub>5</sub> ισοπρενίου :



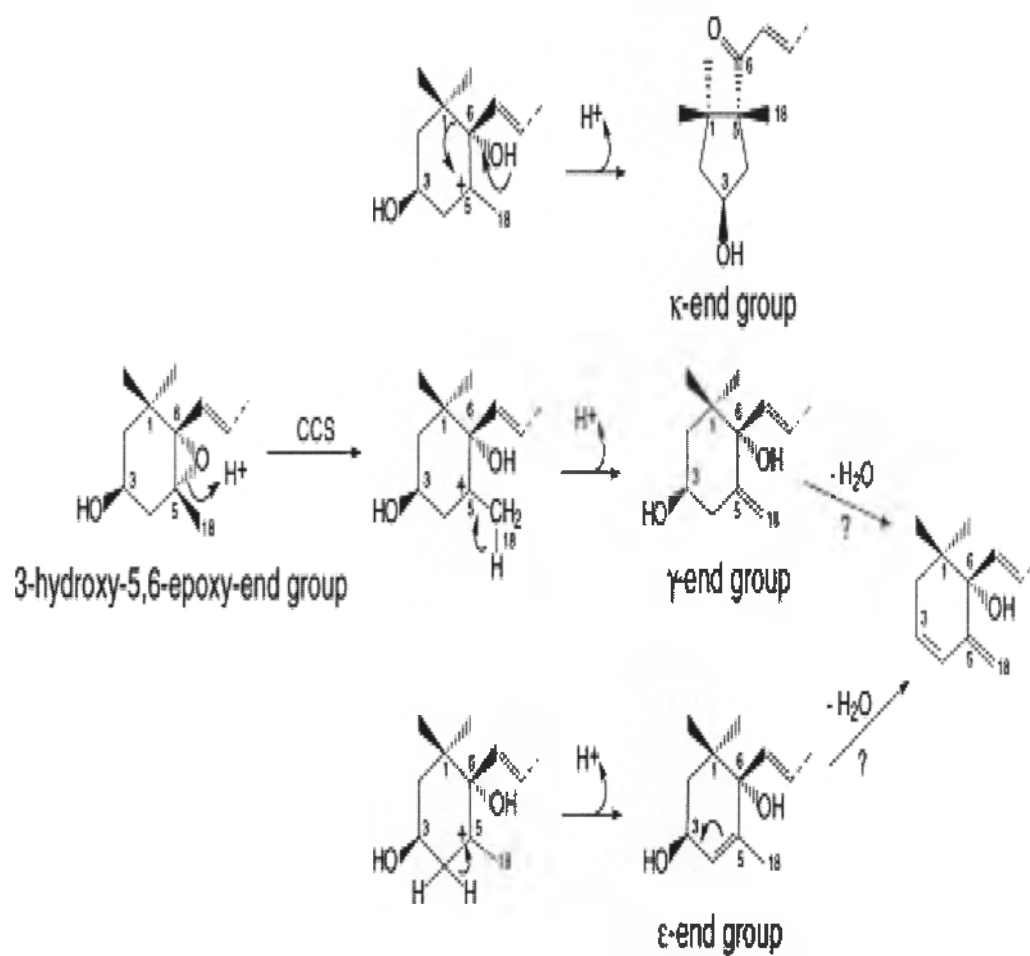
Οι ισοπρενείς ομάδες συνδέονται κατά τον συνηθισμένο τρόπο head- to-tail εκτός από το κέντρο του μορίου όπου εκεί η σειρά αντιστρέφεται σε tail-to-tail έτσι ώστε το μόριο να είναι συμμετρικό. Σαν αποτέλεσμα, οι δύο μεθυλικές ομάδες κοντά στο κέντρο της αλυσίδας πολυενίου χωρίζονται από 6 άτομα άνθρακα C και οι άλλες μεθυλικές ομάδες από πέντε άτομα άνθρακα C, όπως απεικονίζεται στο πρωτότυπο λυκοπένιο (σχήμα 1). Από την βασική του δομή σχεδόν όλα τα άλλα καροτενοειδή μπορούν να προέλθουν τυπικά από την υδρογενετική, τη κυκλοποίηση, την οξείδωση ή από οποιονδήποτε συνδυασμό αυτών των διαδικασιών. Η αρίθμηση του μορίου από το τέλος προς το κέντρο είναι 1-15, για τις επιπρόσθετες μεθυλικές ομάδες είναι 16-20 και για το συμμετρικό μέρος είναι 1'-20'. Οι προηγούμενοι κανόνες που διατυπώθηκαν εν συντομία από τον Karrer ολοκληρώθηκαν από τον JUPAC.

Η επόμενη συζήτηση χρησιμοποιεί ασήμαντα ονόματα, τα οποία για τα πολύ γνωστά καροτενοειδή έχουν καθιερωθεί, συνήθως προερχόμενα από την πηγή από την οποία απομονώθηκαν για πρώτη φορά. Αυτά τα ονόματα συμπληρώθηκαν από τα πιο πρόσφατα σχεδόν συστηματικά ονόματα που βασίζονται στο κύριο όνομα καροτένιο. Το όνομα ενός ειδικού καροτενοειδούς υδρογονάνθρακα γίνεται από την πρόσθεση δύο ελληνικών γραμμάτων σαν προθέματα στο κύριο όνομα. Αυτά τα προθέματα είναι χαρακτηριστικά των δύο τελικών ομάδων C<sub>9</sub>, για παράδειγμα: ακυκλικό (Ψ), κυκλοεξάνιο (β,ε), κυκλοπεντάνιο (κ) . (Σχήμα 2)





Σχήμα 1. Λυκοπένιο



Σχήμα 2. Μερικοί σχεδιασμοί τύπου end-group καροτενίων

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

### **2.1. Γενική Εμφάνιση, Δομή, Βιοσύνθεση – Βιοχημική Σύνθεση**

Τα καροτενοειδή είναι μια κατηγορία φυσικών χρωστικών, υπεύθυνα για το πορτοκαλί και κόκκινο χρώμα σε γνωστά τρόφιμα όπως τα πορτοκάλια, οι τομάτες, τα καρότα και για το κίτρινο χρώμα σε πολλά λουλούδια. Έχουν μελετηθεί για πολλά χρόνια λόγω των διαφορετικών ρόλων τους σε φωτοβιολογία, φωτοχημεία και φωτοιατρική (Bohm *et al.*, 1997). Τα καροτενοειδή προστίθενται επίσης ως χρωστικές σε πολλά βιομηχανοποιημένα τρόφιμα, ποτά, και ζωοτροφές, είτε στις μορφές των φυσικών εκχυλισμάτων (π.χ. annatto, πάπρικα ή εκχυλίσματα κατιφέ) ή ως καθαρές ενώσεις παρασκευασμένες από χημικές συνθέσεις (Akoḥ & Min, 1997).

Τα καροτενοειδή συχνά περιγράφονται ως προβιταμίνες A, εφόσον αυτή η συγκεκριμένη βιταμίνη είναι ένα προϊόν του μεταβολισμού των καροτενοειδών. Η κατανομή των καροτενοειδών μεταξύ των διαφορετικών ομάδων φυτών δεν δείχνει κάποιο προφανές μοτίβο (Coultrate, 1996). Το β-καροτένιο είναι το πιο άφθονο σε φυλλώδη λαχανικά, αν και το χρώμα του συγκαλύπτεται από τη συνύπαρξη του με χλωροφύλλη, και επίσης έχει την υψηλότερη δραστηριότητα σε βιταμίνη A. Η ζεαξανθίνη, το α-καροτένιο και η ανθεραξανθίνη είναι επίσης παρούσες σε μικρές ποσότητες. Στην τομάτα, το λυκοπένιο είναι το κύριο καροτενοειδές, ενώ τα φρούτα περιέχουν διάφορες αναλογίες σε κρυπτοξανθίνη, λουτεΐνη και ανθεραξανθίνη. Περαιτέρω, μερικά ζώα οφείλουν το χρώμα τους σε καροτενοειδή, ειδικά τα πτηνά (κίτρινο και κόκκινο χρώμα των φτερών) και ψάρια (σολομός), ενώ ο σχηματισμός συμπλόκου με πρωτεΐνη μπορεί να τροποποιήσει το χρώμα τους σε μπλε ή πράσινο (Sivell *et al.*, 1984.) Το συνολικό περιεχόμενο καροτενοειδών, διαφόρων υλικών τροφίμων δίδεται στον πίνακα 2- (Hankin *et al.*, 1993).

Παρότι έχουν εντοπιστεί κοντά στα 600 είδη καροτενοειδών στη φύση μόνο 50 κατέχουν τη δραστηριότητα της προβιταμίνης A (Bierri & McKenna, 1981), και περίπου 40 περιέχονται σε μια τυπική ανθρώπινη διαίτα, ενώ από αυτά μόνον 14 και ορισμένες μεταβολίτες τους έχουν ανιχνευθεί στο αίμα και τους ιστούς.

**Πίνακας-1.** Περιεκτικότητα σε καροτενοειδή επιλεγμένων τροφίμων και λαχανικών (μg/100g)

(Mangels *et al.*, 1993)

Στοιχείο Τροφίμων	β-καροτένιο	α-καροτένιο	λουτεΐνη	Β-κροπτοξανθίνη
Μουστάρδα χόρτα, μγρ	2,700	0	9900	0
Σπανάκι, μγρ	5500	0	12600	0
Μπρόκολο, μγρ	1300	1	1800	0
Καρότα, μγρ	9800	3700	260	0
Καλαμπόκι, κίτρινο μγρ	51	50	780	0
Ασπρη σκουός	2400	110	1300	0
Μάνγκο, ωμό	1300	0	0	54
Παπάγια, ωμά	99	0	0	470
Cantaloupe ωμό	3000	35	0	0

μγρ = μαγειρεμένα

**Πίνακας-2** Συνολική περιεκτικότητα σε καροτενοειδή των επιλεγμένων ειδών διατροφής  
(Hankin *et al.*, 1993)

<b>Τρόφιμα</b>	<b>(μ g/100g του βρώσιμο τμήμα)</b>
Κόκκινο φοινικέλαιο	30000
Καρότα	15000
Φυλλώδη λαχανικά	685
Τομάτες	100
Βερίκοκα (νωπά)	250
Μπανάνες	30
Γλυκοπατάτες (λευκές)	50
Γλυκοπατάτες (κίτρινες)	670
Χυμός πορτοκαλιού	8

Ένα κανονικό και ποικίλο φαγητό παρέχει 1000-4000 μ g καροτενοειδών την ημέρα (Ball, 1988). Στην πραγματικότητα, η ημερήσια πρόσληψη των καροτενοειδών είναι γενικά πιο μεταβλητή από την πρόσληψη πρωτεΐνης, λίπους και υδατανθράκων, όπως χαρακτηρίζεται από μεγάλες διακυμάνσεις. Για παράδειγμα, μία μερίδα 100g μαγειρεμένα χόρτα, σπανάκι και μπρόκολο, παρέχουν πολύ διαφορετικές ποσότητες καροτενοειδών, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.1 (Mangels *et al.*, 1993).

Τα καροτενοειδή πιστεύεται ότι παίζουν έναν αριθμό ζωτικών ρόλων στην φυσιολογία του βασιλείου των φυτών, και τελικά εμπλέκονται με τη φωτοσύνθεση, τη θεμελιώδη αντίδρασης ζωής στον πλανήτη (Yamamoto, 1991). Επιπλέον, υπάρχουν πάρα πολλές αποδείξεις ότι αυτές οι φυσικές χρωστικές έχουν διάφορες αντιοξειδωτικές λειτουργίες και παρουσιάζουν επίσης μία τεχνολογική και βιολογική δράση έναντι της οξείδωσης των λιπιδίων (Chow, 1992).

## **2.2. Δομή-φυσικοχημικές ιδιότητες**

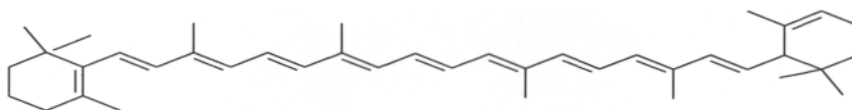
Τα καροτενοειδή είναι τερπενοειδή με 40 άτομα άνθρακα έχοντας το ισοπρένιο ως βασική δομική μονάδα τους. Μία γενική υποδιαίρεση, ιδιαίτερα χρήσιμη από χρωματογραφικής άποψης, είναι σε "καροτένια" που είναι αυστηρά

υδρογονάνθρακες ( $\alpha$  - και  $\beta$  - καροτένιο, λυκοπένιο) και "ξανθοφύλλες" τα οποία περιέχουν πολικές ομάδες στα άκρα αντανακλώντας το οξειδωτικό στάδιο στο σχηματισμό τους (Straub , 1987). Η δομή κάποιων σημαντικών καροτενοειδών στα τρόφιμα δίδονται στο Σχήμα 3.

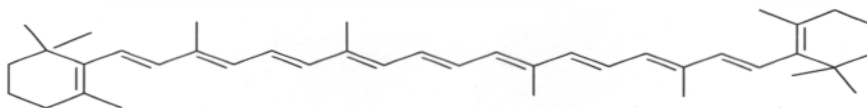
Το πιο απλό καροτένιο είναι το λυκοπένιο, από το οποίο  $\alpha$  - και  $\beta$ - καροτένιο αντλούν με κυκλοποίηση στο τέλος της αλυσίδας. Οι ξανθοφύλλες προκύπτουν αρχικά από υδροξυλίωση των καροτινών, και οι επακόλουθες αντιδράσεις οξειδώσεως τους οδηγούν στο σχηματισμό εποξειδίων όπως η ανθεραξανθίνη. Η θερμική κατεργασία των καροτενοειδών μερικές φορές οδηγεί στην ισομερείωση τους. Για παράδειγμα, το  $\alpha$  - και  $\beta$  καροτένιο που διαφέρει μόνο ως προς τη θέση ενός διπλού δεσμού στην κυκλική ακραία ομάδα μπορεί να εμφανίζει και τα δύο περαιτέρω *cis/trans*-ισομερισμού κατά μήκος της αλυσίδας τερπενίου (Madhoni *et al*,1996.). Τα πιο φυσικά καροτενοειδή έχουν μια διαμόρφωση *trans* για όλους τους συζυγείς διπλούς δεσμούς.

### 1. Καροτένια (υδρόφοβα καροτενοειδή)

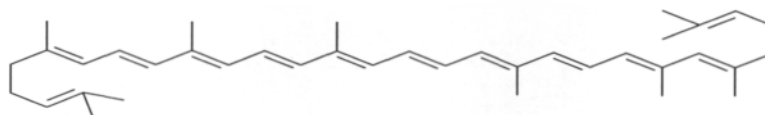
$\alpha$  - καροτένιο



$\beta$  - καροτένιο

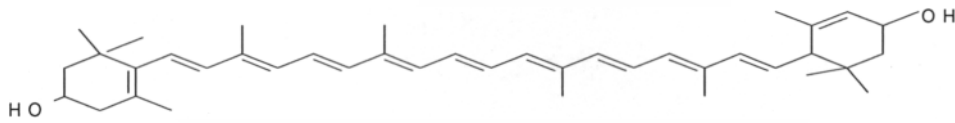


$\gamma$  - λυκοπένιο

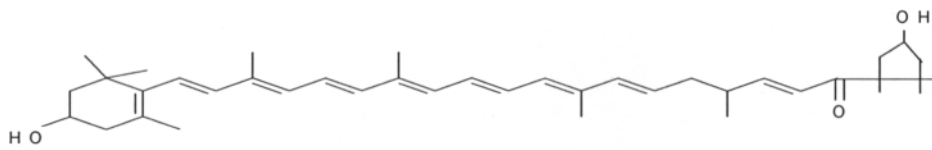


## 2. Ξανθοφύλλες (πολικά καροτενοειδή)

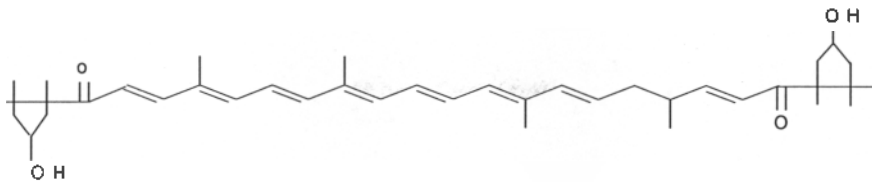
Λουτεΐνη



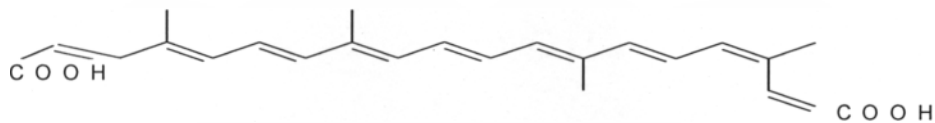
Καψανθίνη



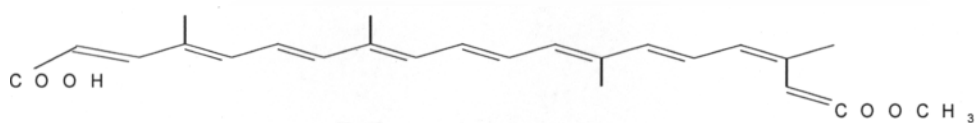
Καρορουμίνη



Νορμπιξίνη



Μπιξίνη

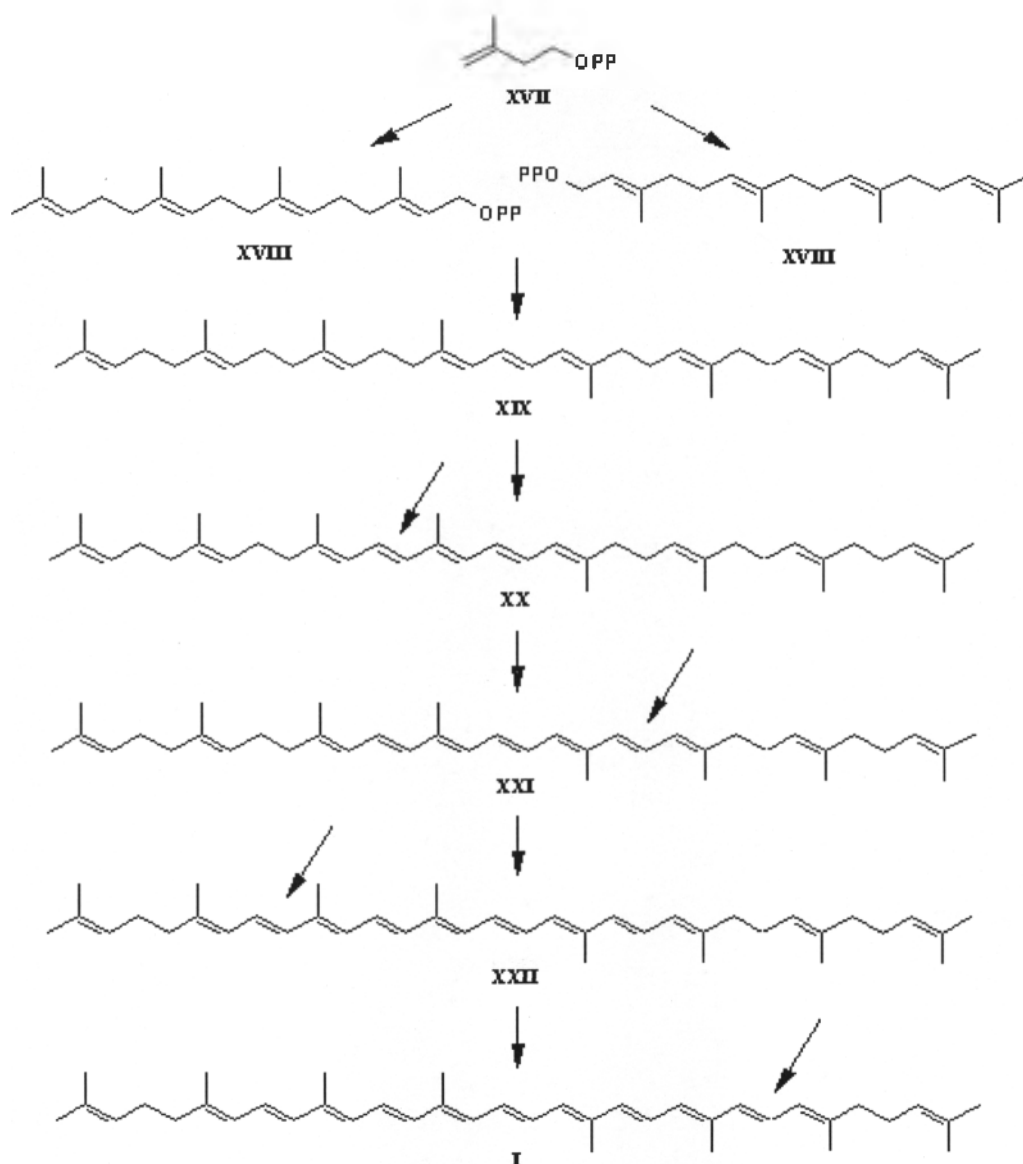


Σχήμα 3. Δομή από τα πιο κοινά φυσικά καροτενοειδή (Straub, 1987).

Σύμφωνα με τον Britton (1995), το συζευγμένο χρωμοφόρο πολυένιο καθορίζει τις ιδιότητες απορρόφησης του φωτός, και επομένως τα χρώματα, έχοντας επίσης μια ισχυρή επίδραση στις φυσικοχημικές ιδιότητες του μορίου. Δομικά χαρακτηριστικά όπως το μέγεθος, το σχήμα, και η πολικότητα είναι ουσιώδεις καθοριστικοί παράγοντες της ικανότητας ενός καροτενοειδούς να ταιριάζει σωστά μέσα στο περιβάλλον, για να μπορέσει να λειτουργήσει. Τα καροτενοειδή σε φυτά είναι γενικά αδιάλυτα στο νερό και συνδυάζονται με λιπίδια στα κύτταρα του χλωροπλάστη. Λόγω της υδατο-διαλυτότητας τους δεν αποπλένονται όταν τα λαχανικά παρασκευάζονται και μαγειρεύονται, ούτε αλλάζουν το χρώμα τους σημαντικά με θερμότητα ή pH, ιδιαίτερα εάν τα κύτταρα του χλωροπλάστη παραμένουν σχετικά άθικτα (De Ritter και Purcell, 1981). Από την άλλη μεριά, είναι ελαφρώς διαλυτά σε έλαια σε θερμοκρασία δωματίου και σε μη πολικούς οργανικούς διαλύτες, όπως το χλωροφόρμιο και την ακετόνη (Simpson, 1983). Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι, ανεξάρτητα από τη μέθοδο διατήρησης τροφίμων που χρησιμοποιούνται, τα καροτενοειδή υφίστανται βραδεία αποικοδόμηση κατά την αποθήκευση, με μια απώλεια ανάλογα τη μήτρα και τις συνθήκες αποθήκευσης τους (Meissonnier, 1983).

### **2.3. Βιοσύνθεση-Βιομηχανική σύνθεση και η εμπορική χρήση των καροτενοειδών**

Τα καροτενοειδή συντίθενται στη φύση από τα φυτά και πολλούς μικροοργανισμούς. Τα ζώα μπορούν να μεταβολίζουν σε ένα χαρακτηριστικό τρόπο, αλλά δεν είναι σε θέση να τα συνθέσουν (Bieri & McKenna, 1983). Όντας τερπενοειδή, συντίθενται από τη βασική μονάδα με 5 άτομα άνθρακα (XVII, Σχήμα-4). Αυτή η ένωση μετατρέπεται σε διφωσφορικό γερανύλιο-γερανύλιο (geranyl-geranyl) (XVIII). Ο διμερισμός του οδηγεί σε φυτοένιο και σε σταδιακή αφυδρογόνωση μέσω φυτοφλουενίου (X), ζήτα-καροτένιο (XXI) και νευροσπορένιο (XXII), και δίνει λυκοπένιο (I).



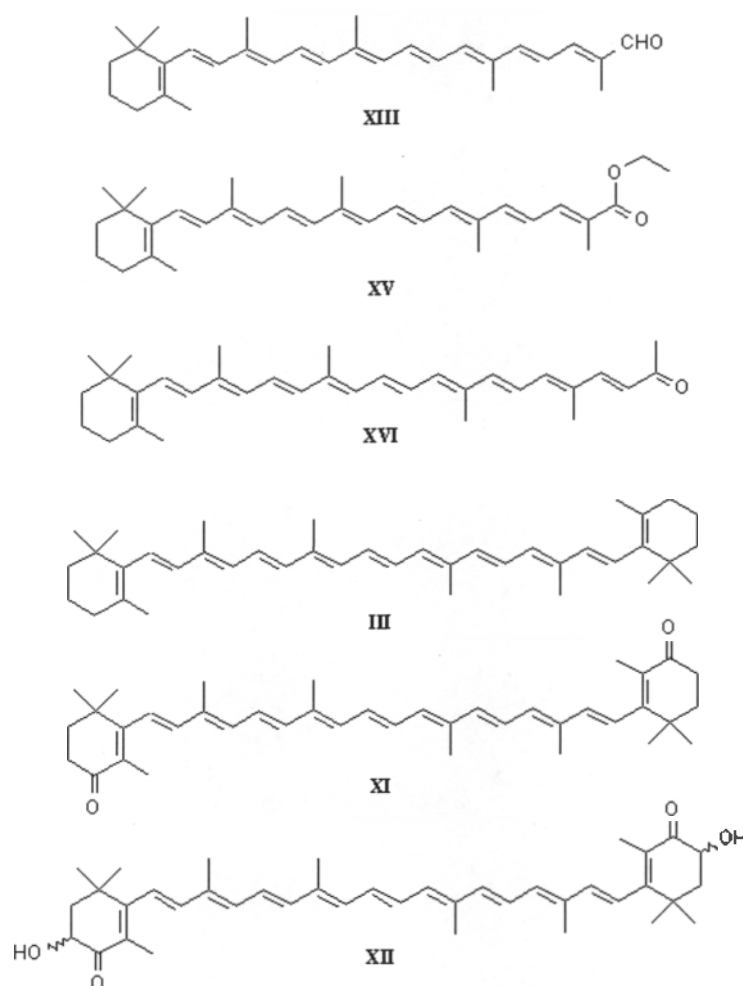
Σχήμα 4. Βιοσύνθεση των φυσικών καροτενοειδών (Bieri & Mckena, 1983)

Μεταγενέστερες κυκλοποιήσεις, αφυδοογονώσεις, και αντιδράσεις οξειδώσεως, οδήγησαν στην εμφάνιση και άλλων φυσικών καροτενοειδών. (Goodwin, 1980).

Οι τεχνολογικές πρόοδοι έχουν κάνει δυνατή τη σύνθεση, σε λογικές τιμές, των καροτενοειδών καλά ελεγχόμενη, αναπαραγωγή χρωμάτων, χωρίς παραλλαγές της ποιότητας, και σε όγκο που μπορεί να προγραμματιστεί για να καλύψει τις ανάγκες της βιομηχανίας τροφίμων (Basu *et al.*, 1999). Πρόσφατα, έξι συνθετικά καροτενοειδή έχουν καταστεί εμπορικά σημαντικά: β-από-8'-καροτενάλη (XIII), β-



από-8'-καροτενοϊκο οξύ (XV), κιτραναξανθίνη (XVI), β-καροτένιο (III), κανθαξανθίνης (XI), και ένα μίγμα των στερεοϊσομερών της ασταξανθίνης (XII).



Σχήμα 5. Τα εμπορικά συνθετικά καροτενοειδή (Basu *et al.*, 1999).

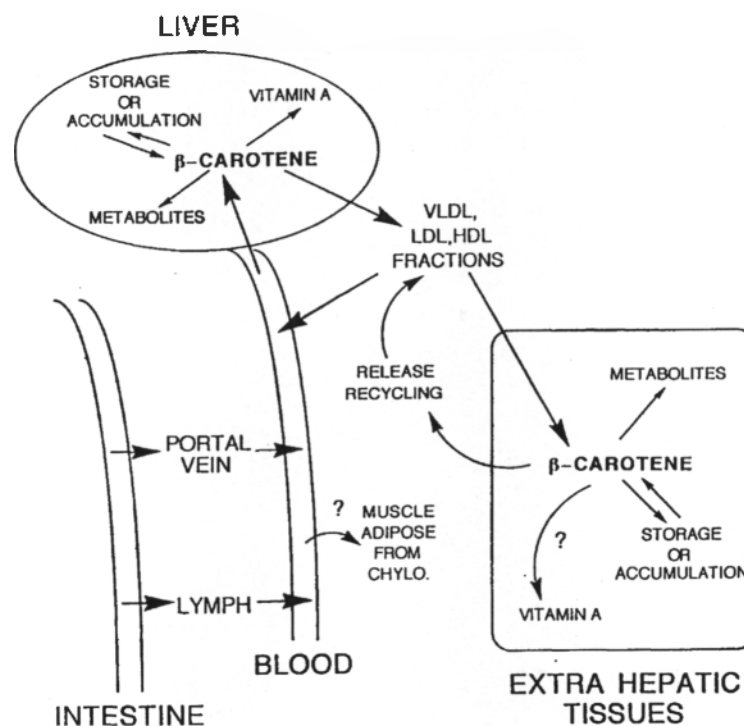
Τα καροτενοειδή έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα από την βιομηχανία τροφίμων ως χρωστικές για την παραγωγή πολλών τροφίμων. Οι μικροδιασπορές των καροτενοειδών χρησιμοποιούνται σε χρωματισμό λίπους με βάση τα δημητριακά, όπως η μαργαρίνη, το βούτυρο, τα λίπη, το τυρί και οι σάλτσες. Οι υδατο-διαλυτές μορφές των καροτενοειδών έχουν αναπτυχθεί για τον χρωματισμό του νερού με βάση τα δημητριακά, όπως τα πορτοκαλί-τύπου ποτά, μίγματα κέικ, πουτίγκες, ξηρές και κονσερβοποιημένες σούπες (Boileau *et al.*, 1999).

## 2.4. Απορρόφηση, των μεταφορών και των καροτενοειδών RDA

Η διαδικασία απορρόφησης και μεταφοράς των καροτενοειδών είναι αρκετά πολύπλοκη και σε μεγάλο βαθμό δεν είναι καλά κατανοητή. Ως απορρόφηση ορίζεται η κίνηση των διαιτητικών καροτενοειδών, ή των μεταβολιτών τους στην λεμφική κυκλοφορία (Erdman *et al.*, 1993). Αρκετές διεργασίες είναι απαραίτητες για να συμβεί η βέλτιστη απορρόφηση :

- i.) Επαρκής πέψη της μήτρας τροφίμων για να απελευθερώσει τα καροτενοειδή,
- ii.) σχηματισμός μικκυλίων λιπιδίου στο λεπτό έντερο,
- iii.) προσρόφηση των καροτενοειδών από επιθηλιακά κύτταρα του βλεννογόνου, και
- iv.) μεταφορά των καροτενοειδών ή μεταβολικών προϊόντων τους στο λεμφική ή πυλαία κυκλοφορία.

Μετά από την απορρόφηση μέσω παθητικής διάχυσης, τα καροτενοειδή ακολουθούν μεταβολισμό χυλομικρών, όπου λαμβάνονται από το ήπαρ και απελευθερώνονται στην κυκλοφορία του αίματος σε λιποπρωτεΐνες (Faure *et al.*, 1999). Σε κατάσταση νηστείας, οι καροτίνες των υδρογονανθράκων μεταφέρονται από VLDL και LDL λιποπρωτεϊνών, που κατοικούν στο υδρόφοβο πυρήνα των σωματιδίων, ενώ οι περισσότερες πολικά ξανθοφύλλες βρίσκονται κυρίως στην HDL, πιο κοντά στην επιφάνεια (Krisinsky *et al.*, 1988). Όπως απεικονίζεται στο *σχήμα 6* τα καροτενοειδή συσσωρεύονται ή αποθηκεύονται σε ιστούς. Υποτίθεται ότι τουλάχιστον στο ήπαρ, το βήτα-καροτένιο και άλλα καροτενοειδή προβιταμίνης A θα είναι διαθέσιμα για μετατροπή σε βιταμίνη A (Cremien & Power, 1985). Η παράδοση των καροτενοειδών σε ιστό εξω-ηπατικής επιτυγχάνεται μέσω της αλληλεπίδρασης των σωματιδίων λιποπρωτεΐνης με υποδοχή και περαιτέρω αποικοδόμηση τους από εξω-ηπατικά ένζυμα όπως λιποπρωτεΐνη λιπάσης. Οι λιπώδεις ιστοί και το ήπαρ φαίνονται ποσοτικά να είναι οι κύριες θέσεις αποθηκείωσης, ενώ τα επνεφρίδια, τα νεφρά και οι όρχεις περιέχουν επίσης μια υψηλή συγκέντρωση ανά γραμμάριο. Έχει βρεθεί, ότι το ήπιο μαγείρεμα και η πρόσθετη κατάποση των διαιτητικών λιπών βελτιώνει την απορρόφηση των καροτενοειδών.



Σχήμα 6. Μεταφορά μετά την απορρόφηση του β-καροτένιου στο ήπαρ και στους εξωηπατικούς ιστούς (Erdman *et al.*, 1993)

Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στην απελευθέρωση των καροτενοειδών από τα κυτταρικά συστατικά των φυτών κατά τη θέρμανση και τον σχηματισμό των καροτενοειδών που περιέχουν μυκήλια από διαιτητικό λίπος, τα οποία διευκολύνουν την απορρόφηση των καροτενοειδών στο έντερο (Khachik *et al.*, 1997).

Είναι γενικά αποδεκτό ότι ο όρος συγκέντρωση καροτενοειδών αντανακλά την άμεση πρόσληψη. Παρά το γεγονός ότι, αυτό είναι ένας σημαντικός παράγοντας, μπορεί να εμπλέκονται και άλλοι, όπως το φύλο, το κάπνισμα, το ποτό, οι εποχιακές διακυμάνσεις και η γεωγραφική προέλευση (Olmedilla *et al.*, 1994).

Η συγκέντρωση των μεγάλων καροτενοειδών, που βρέθηκαν σε ανθρώπινο ορό και στους ιστούς δίδονται στον πίνακα 1.3 (Basu *et al.*, 1999). Έχει βρεθεί ότι 2 μg β-καροτένιου είναι ισοδύναμα με 1 μg αμφιβληστροειδούς στην ικανότητά του να θεραπεύσει την ανεπάρκεια βιταμίνης A στον άνθρωπο. Το RDA (Συνιστώμενη Ημερήσια Πρόσληψη) ωστόσο, χρησιμοποιεί συντελεστές μετατροπής του 6 προς 1 και 12 προς 1 για το β-καροτένιο και άλλα καροτενοειδή που δρουν με προβιταμίνη

Α αντιστοίχως, αναγνωρίζοντας ότι σε σύγκριση με περισσότερες μορφές διαιτητικών καροτινών είναι πολύ πιο φτωχή η απορρόφηση (Simpson *et al.*, 1985). Επομένως, για τα προϊόντα που περιέχουν β-καροτένιο και άλλα καροτενοειδή προβιταμίνης Α:

Σύνολο RE (ισοδύναμο του αμφιβληστροειδούς): (μg β-καρ/6) + (μg άλλων προβιταμινών Α/12)

Το RDA(Συνιστώμενη Ημερήσια Πρόσληψη) για τους άνδρες είναι 900 μg / ημέρα, και για τις γυναίκες 700 μg / ημέρα, εκτός από τις εγκυμονούσες (770 μg / ημέρα) και τις λεχώνες (1.300μg / ημέρα).

Το αμερικανικό Ινστιτούτο Ιατρικής (2000) εισήγαγε ένα νέο όρο, "αμφιβληστροειδής ισοδύναμη δραστηριότητα" ή RAE, για να εκφράσει την δράση των καροτενοειδών της βιταμίνης Α.

1 RAE =

1 μg διαιτητικής ή συμπληρωματικής βιταμίνης Α

2 μg β-καροτένιου σε λάδι

12 μg διαιτητικού β-καροτένιου

24 μg άλλων καροτενοειδών προβιταμίνης Α στη διατροφή

Η εκτιμώμενη RAE είναι 625 μg / ημέρα για τους άνδρες και 500 μg / ημέρα για τις γυναίκες.

## **2.5. Χρήση φυσικών εκχυλισμάτων από μείγμα καροτενοειδών**

Οι κύριες καροτενοειδείς χρωστικές που υπάρχουν σε κοινά φυσικά εκχυλίσματα δίδονται στον Πίνακα 1.4 Εξάλλου, κάποιες γενικές πληροφορίες σχετικά με τα εκχυλίσματα που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη μελέτη δίνονται παρακάτω:

<b>Πίνακας-3.</b> Συγκέντρωση των επιλεγμένων καροτενοειδών σε ανθρώπινο ορό και ιστούς (Basu <i>et al.</i> , 1999)				
<b>Καροτενοειδή</b>	<b>Ορό (<math>\mu\text{mol} / \text{L}</math>)</b>	<b>Ήπαρ (<math>\mu\text{mol} / \text{g}</math>)</b>	<b>Νεφρο (<math>\mu\text{mol} / \text{g}</math>)</b>	<b>Πνεύμονας (<math>\mu\text{mol} / \text{g}</math>)</b>
Λυκοπένιο	0,13 - 0,82	0,20 - 17,2	0,093-2,4	0,1 - 1,0
$\beta$ -καροτένιο	0,09 - 0,91	0,039-19,4	0,093-2,8	0,1 - 1,6
Λουτεΐνη	0,16 - 0,72	0,10 - 3,0	0,037-2,1	0,1 - 2,3
$\beta$ -κρυπτοξανθίνη	0,05 - 0,38	0,037-20,0	0,019-3,9	0,1 - 2,5
$\alpha$ -καροτένιο	0,02 - 0,22	0,075-10,8	0,037-1,5	0,1 - 1,0

<b>Πίνακας-4.</b> Φυσικά εκχυλίσματα από καροτενοειδή		
<b>Φυσικό εκχύλισμα</b>	<b>Φυσική πηγή</b>	<b>Κύρια καροτενοειδή</b>
Εκχύλισμα καροτένιου	Καρότο, ρίζα, φοινικέλαιο	$\alpha$ - $\beta$ ,καροτένια
Εκχύλισμα λυκοπένιου	Τομάτες	λυκοπένιο, $\beta$ -καροτένιο
Εκχύλισμα ξανθοφύλλων	Άνη Marigold (Tageta Erecta)	Η λουτεΐνη, εστέρες λουτεΐνης,Ζεαξανθίνη
Εκχύλισμα πάπρικας	Capsicum annuum	Καψανθίνη, καψορουμπίνη
Ανάττο	Bixa Orellana	Νορμπιξίνη, Μπιξίνη

**(i) Φυσικό εκχύλισμα από καροτίνες**

Εκχυλίσματα καρότου, έλαιο καρότου, και φοινικέλαιο που σχετίζονται με εκχυλίσματα είναι διαθέσιμα στην αγορά και τα κύρια συστατικά τους είναι  $\alpha$ - και  $\beta$ -καροτένια. Τα καθαρισμένα κρυσταλλικά προϊόντα, διασπορά των μικροκρυστάλλων σε έλαιο και έλαιο καρότου, είναι επίσης παραγόμενα για εμπόριο (Bauernfeind, 1981).

**(ii) Φυσικό εκχύλισμα Λυκοπένιου τομάτας .**

Το λυκοπένιο είναι ένα τετρατερπενικό καροτενοειδές με 40 άτομα άνθρακα που απορροφά φως στην ερυθρή περιοχή του και καθορίζει το χρώμα της τομάτας και

του καρπουζιού. Για βιομηχανικές χρήσεις το φυσικό λυκοπένιο καθαρίζεται εύκολα από απόβλητα μεταποίησης τομάτας (Wanndai & Shaikly, 1985)

**(iii) Εξευγενισμένο εκχύλισμα Marigold.**

Το εξευγενισμένο εκχύλισμα marigold είναι μια φυσική κίτρινη χρωστική των τροφίμων και μια σταθερή πηγή του καροτενοειδούς λουτεΐνη, ένα φυσιολογικό συστατικό του ανθρώπινου πλάσματος και του αμφιβληστροειδή (Vargas & Lopez, 1996). Το προϊόν περιέχει μόνο τα φυσικά εκχυλίσματα από τα λουλούδια Marigold (*Tagetes Erecta*) χωρίς χημικές ουσίες, εκτός τα αντιοξειδωτικά.

**(iv) Εκχύλισμα ελαιοδιαλυτής πάπρικας**

Το εκχύλισμα πάπρικας (*Capsicum annuum*) είναι το παλαιότερο και το πιο σημαντικό φυσικό χρωματικό καροτενοειδές των τροφίμων, που χρησιμοποιείται ως ξηρά σκόνη ή ελαιοδιαλυτής πάπρικας που είναι το εκχύλισμα ελαίου χρωστικών και αρωματικών συστατικών από το λοβό (Pérez-Gálvez και Mínguez-Mosquera, 2004 Mordí, 1993). Η ελαιοδιαλυτή πάπρικα, σε αντίθεση με πάπρικα εδάφους, είναι ένα υγρό προϊόν πλήρως διαλυτό στα έλαια και συνεπώς δεν προσδίδει στίγματα ή φυτικούς ιστούς στο προϊόν. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα της ελαιοδιαλυτής είναι η δυνατότητα της τυποποίησης του χρώματος του εκχυλίσματος ελαίου αφού η πάπρικα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η θερμοκρασία ξήρανσης, η περιεκτικότητα σε υγρασία και οι συνθήκες αποθήκευσης (Deli *et al.*, 1992).

**(v) Φυσικά παρασκευάσματα από σπόρους Annatto**

Ο όρος ανάττο περιλαμβάνει μια σειρά παρασκευασμάτων που αποτελούνται από χρωστικές τύπου καροτενοειδών, όλα βασισμένα σε εκχυλίσματα του σπόρου του δέντρου *Bixa orellana* που φύτεται σε αφθονία στις τροπικές χώρες (Baumfeind, 1981). Η μπιξίνη είναι το κύριο συστατικό των ελαιο-διαλυτών παρασκευασμάτων, και η νορμπιξίνη των υδατο-διαλυτών προϊόντων. Η νορμπιξίνη λαμβάνεται από φρέσκους σπόρους annatto μέσω αλκαλικής εκχύλισης μετά από μια καθίζηση των χρωστικών με ένα ανόργανο οξύ. Το εκχύλισμα στη συνέχεια διηθείται πιέζεται και ξηραίνεται σε ελεγχόμενη θερμοκρασία ώστε να επιτραπεί η διατήρησή της (Scotter *et al.*, 1998). Παράγει πορτοκαλί διαλύματα, κατάλληλα για τρόφιμα συμπεριλαμβανομένων των προϊόντων τυριού, βούτυρο, μαργαρίνη και σάλτσα σαλάτας. Το κύριο συστατικό χρωματισμού των annatto είναι το απο-καροτινοειδές 9-cis-μπιξίνης, η διαλυτότητα του οποίου επιτυγχάνεται με τη θέρμανση ενός παρασκευάσματος των σπόρων σε λάδι, σε μέγιστη θερμοκρασία 130 °C υπό κενό.

Υπό τις συνθήκες αυτές, η 9-cis-μπιξίνη υφίσταται ισομερίωση για να παράγει διαλύματα λαδιού που περιέχουν διάφορες αναλογίες της χρωστικής και εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το χρόνο εκχύλισης (Scotter, 1995).

## 2.6. ΤΑ ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΗ ΩΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΛΙΠΙΔΙΩΝ

Τα καροτενοειδή είναι μια κατηγορία φυσικών χρωστικών, γνωστή σε όλους ως υπεύθυνη για το πορτοκαλί, κόκκινο και κίτρινο χρώμα σε λουλούδια, πολλά λαχανικά, φρούτα καθώς και για την δράση τους ως προβιταμίνη Α. (Edge *et al*, 1997. Etoh *et al*, 2000. Grobush *et al*, 2000 Ribayamercado *et al*, 2000) Τα περισσότερα καροτενοειδή είναι που χουν τερπενοειδή ισοπρένιο ως βασική δομική μονάδα τους. Μια γενική υποδιαίρεση είναι σε:

- (i) «καροτένια», τα οποία είναι απόλυτοι υδρογονάνθρακες (α-καιβ- καροτένιο, λυκοπένιο) και
- (ii) «ξανθοφύλλες» (λουτεΐνη, μπιξίνη, καψανθίνη κλπ), τα οποία περιέχουν πολικές ομάδες άκρα αντανakλώντας την οξειδωτική βήμα στο σχηματισμό τους (Bohm *et al*, 1999?. Faure *et al*, 1999?.. Kovary *et al*, 2001).

Ένα μεγάλο σώμα των επιστημονικών στοιχείων δείχνει ότι τα καροτενοειδή καθαρίζουν και απενεργοποιούν τις ελεύθερες ρίζες τόσο *in vitro* και *in vivo* (Tessa *et al*, 1995 Kokias και Gordon, 2003) (Bub *et al*, 2000, Matos *et al*, 2000) Έχει αναφερθεί ότι η αντιοξειδωτική δράση τους καθορίζεται από:

- Αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων και τη σταθερότητα του αντιοξειδωτικού ελεύθερης ρίζας
- Την αλληλεπίδραση με άλλα αντιοξειδωτικά και
- Τη δομή και πίεση οξυγόνου των καροτενοειδών του δοκιμασμένου συστήματος (Khachik *et al.*, 1997).

Επιπλέον, η αντιοξειδωτική δράση των καροτενοειδών χαρακτηρίζεται από τα δεδομένα της βιβλιογραφίας για:

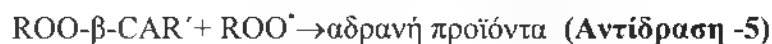
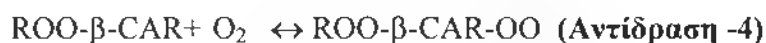
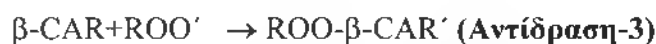
- τον σχετικό ρυθμό οξείδωσης τους με μια σειρά από ελεύθερες ρίζες, και
- την ικανότητά τους να αναστέλλουν την υπεροξειδωση των λιπιδίων σε λιποσώματα (Bast *et al*, 1998 Mordí, 1993.).

Η αντιοξειδωτική δράση των καροτενοειδών είναι μια άμεση συνέπεια της χημείας της μακράς αλυσίδας πολυενίου τους: ένα πολύ δραστικό, πλούσιο σε ηλεκτρόνια σύστημα συζυγών διπλών δεσμών ευπαθές σε προσβολή από

ηλεκτρόφιλα αντιδραστήρια, και σταθεροποιημένου σχηματισμού ριζών (Mortensen & Skibsted, 1998). Συνεπώς, αυτό το δομικό χαρακτηριστικό είναι κυρίως υπεύθυνο για τη χημική δραστηριότητα των καροτενοειδών προς οξειδωτικούς παράγοντες και τις ελεύθερες ρίζες, και, κατά συνέπεια, για κάθε ρόλο αντιοξειδωτικού (Jorgensen και Skibsted, 1993 Farombi και Burton, 1999).

Το β-καροτένιο έχει λάβει σημαντική προσοχή τα τελευταία χρόνια σαν ένα πιθανό αντιοξειδωτικό για το σπάσιμο της αλυσίδας, (Pryor et al., 2000). Μολονότι δεν έχει τα δομικά χαρακτηριστικά που σχετίζονται με τα συμβατικά κύρια αντιοξειδωτικά, η ικανότητά του να αλληλεπιδρά με ελεύθερες ρίζες είναι καλά τεκμηριωμένη (Mortensen & Skibsted, 1997. Boileau et al., 1999). Οι Burton και Ingold (1984) ήταν οι πρώτοι ερευνητές που ερεύνησαν τους μηχανισμούς με τους οποίους το β-καροτένιο δρα ως το αντιοξειδωτικό που σπάει την αλυσίδα. Στην πραγματικότητα, το εκτεταμένο σύστημα συζυγών διπλών δεσμών καθιστά τα καροτενοειδή πολύ ευαίσθητα σε ρίζες, μια διαδικασία η οποία τελικά οδηγεί στην μορφή ελεύθερων ριζών του καροτενοειδούς μορίου.

Σύμφωνα με αυτό το συγκεκριμένο μηχανισμό, το β-καροτένιο είναι ικανό σαρώσεως υπεροξειδικών (peroxyl) ριζών (*Αντίδραση-3*). Η ρίζα του άνθρακα που προκύπτει (ROO-β-CAR<sup>•</sup>) αντιδρά γρήγορα και αναστρέψιμα με οξυγόνο για να σχηματίσουν μία νέα, αλυσίδα που φέρει υπεροξειδική ρίζα (ROO-β-CAR-OO<sup>•</sup>). Το κεντρικό άτομο άνθρακα σταθεροποιήθηκε σε τέτοιο βαθμό, (*Αντίδραση-4*) που όταν η πίεση του οξυγόνου μειώνεται, η ισορροπία αυτής της αντίδρασης μετατοπίζεται επαρκώς προς τα αριστερά, για να μειώσει αποτελεσματικά την συγκέντρωση των υπεροξειδικών ριζών και συνεπώς να μειώσει το ποσό της αυτοοξειδωσης στο σύστημα (Palozza Krinsky, 1992). Επιπλέον, η προσθήκη της ρίζας του β-καροτένιου μπορεί επίσης να προκαλέσει τερματισμό (Burton, 1988) αντιδρώντας με μια άλλη υπεροξειδική ρίζα (*Αντίδραση-5*).



Για να κατανοήσουμε το μηχανισμό της αντιοξειδωτικής δράσης των καροτενοειδών, είναι επίσης σημαντικό να αναλύσουμε τα προϊόντα οξειδωσης που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της δράσης τους ως αντιοξειδωτικά. Μια σχέση



μεταξύ του προϊόντος σχηματισμού των αντιδράσεων οξειδωσης και την αντιοξειδωτική δράση των καροτενοειδών που έχει προταθεί από Palozza et al.(1995).

Σε περισσότερες λεπτομέρειες, έχει αναφερθεί ότι η αντίδραση σχηματισμού εποξειδίου (ομολυτική σχάση) απελευθερώνει μία αλκοξειδική ρίζα και δεν θα αναμενόταν να παραχθεί ένα αντιοξειδωτικό αποτέλεσμα (Liebler, 1993). Ωστόσο, η ετερολυτική διάσπαση θα οδηγούσε σε θραύσματα καρβονύλιου, ένα διαλκυλικό υπεροξειδίο και άλλα προϊόντα μη - ρίζας, ούτως ώστε η οξείδωση του β- καροτένιου με αυτό τον τρόπο να οδηγήσει στην κατανάλωση των δύο υπεροξυλικών ριζών και έτσι σε μια αντιοξειδωτική δράση.

Η δραστηριότητα των καροτενοειδών επηρεάζεται επίσης έντονα από την πίεση του οξυγόνου ( $pO_2$ ) των πειραματικών συνθηκών. Οι Kioikias και Oreoroulou (2006) έχουν παρατηρήσει ότι ορισμένα φυσικά μίγματα καροτενοειδών ανέστειλαν την οξείδωση με άζωτο των γαλακτωμάτων έλαιο-σε-νερό ηλίανθου (που λειτουργούν ταχέως υπό χαμηλή  $pO_2$ ) από την άποψη τόσο των πρωτογενών και δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης. Ωστόσο, άλλες μελέτες (Heinonen et al, 1997. Henry et al, 1998) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα καροτενοειδή, όχι μόνο δεν αναστέλλουν την αυτοοξείδωση παρουσία οξυγόνου των λιπιδίων (υψηλά  $pO_2$ ) αλλά ασκούν ακόμη και ένα προοξειδωτικό χαρακτήρα, ένα φαινόμενο που παρατηρήθηκε επίσης σε υψηλές συγκεντρώσεις καροτενοειδών (Lomínsky, et al., 1997). Σε αμφότερες τις περιπτώσεις η έλλειψη αντιοξειδωτικής δράσης μπορεί να οφείλεται κυρίως σε έναν πιο αυξημένο σχηματισμό καροτενιακών-υπεροξειδικών ριζών, προωθώντας τη διάδοση της αυτοοξειδώσεως.

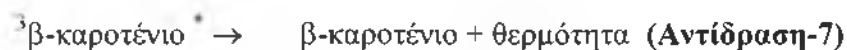
Στην πραγματικότητα, σε ζωντανούς οργανισμούς, η μερική πίεση του οξυγόνου στα τριχοειδή του ενεργού μυός είναι μόνο περίπου 20 torr, ενώ στον ιστό θα πρέπει να είναι σημαντικά χαμηλότερη (Kasaikina et al, 1998. Kritchevsky, 1999) Βέβαια, αυτό είναι σύμφωνα με τη θεωρία ότι τα καροτενοειδή μπορούν να λειτουργήσουν ως βιολογικά αντιοξειδωτικά υπό ορισμένους όρους, μια υπόθεση η οποία έχει αποδειχθεί σε πολλές κλινικές δοκιμές (Olmedella et al, 1997. Dugas et al, 1999).

Ο Kioikias (2002) ανέφερε ότι κατά τη διάρκεια της αέριας αυτοοξείδωσης (30 °C) του ηλιέλαιου σε γαλάκτωμα, διάφορα καροτενοειδή ανέστειλαν την παραγωγή των πτητικών αλδευδών, και δεν ασκείται καμία επίδραση έναντι του σχηματισμού

υδροϋπεροξειδίων στο στάδιο της αέριας οξειδωσης. Παρόμοια αποτελέσματα είχαν αναφερθεί από την Warner και Frankel (1987) κατά τη διάρκεια της αυτοοξειδωσης σογιέλαιου. Επιπλέον, οι Kioikias και Gordon (2003) παρατήρησαν ότι η νορμπιξίνη (υδατοδιαλυτό καροτενοειδές) ανέστειλε έντονα την θερμική επιταχυνόμενη αυτοοξειδωση (60 ° C) από ελαιόλαδο σε γαλάκτωμα, σε αντίθεση με άλλα λιποδιαλυτά καροτενοειδή, τα οποία δεν παρουσίασαν κανένα αντιοξειδωτικό χαρακτήρα.

Η ανακάλυψη ότι τα καροτενοειδή απενεργοποιούν το μονό μοριακό οξυγόνο ήταν μια σημαντική πρόοδος στην κατανόηση τόσο των τεχνολογικών όσο και των βιολογικών επιδράσεων (Kyritsakis και Dugan, 1985). Σύμφωνα με τους Bradley και Min (1992) η προσθήκη διαφόρων καροτενοειδών στα τρόφιμα που περιέχουν ακόρεστα έλαια μπορεί να βελτιώσει την ατομική τους ζωή. Ο μηχανισμός με τον οποίο τα καροτενοειδή, και ειδικότερα το β-καροτένιο δρουν ως καταστολείς του οξυγόνου μπορεί να συνοψισθεί ως εξής: (Reisch, 1997)

Με την παρουσία του β-καροτένιου το απλό οξυγόνο θα ανταλλάσσει κατά προτίμηση ενέργεια για την παραγωγή του τριπλής κατάστασης καροτένιου, ενώ το οξυγόνο έρχεται πίσω στην αρχική του ενεργειακή κατάσταση και, συνεπώς θα είναι αδρανοποιημένο (*Αντίδραση-6*). Η μεταφορά ενέργειας από απλό οξυγόνο σε καροτενοειδές λαμβάνει χώρα μέσω ενός μηχανισμού ανταλλαγής μεταφοράς ηλεκτρονίων. Το τριπλής κατάστασης β-καροτένιο απελευθερώνει ενέργεια με τη μορφή θερμότητας, και το καροτενοειδές επιστρέφει στην κανονική κατάσταση ενέργειας (*Αντίδραση-7*). Με το μηχανισμό αυτό, τα καροτενοειδή δρουν τόσο αποτελεσματικά, που ένα καροτενοειδές μόριο είναι σε θέση να απενεργοποιήσει-σταματήσει έως 1000 μόρια απλού οξυγόνου.



Κατά τη διάρκεια της ευαισθητοποιημένης φωτοοξειδωσης της χλωροφύλλης σογιέλαιου, η καροτενοειδής αντιοξειδωτική δράση ενισχύθηκε με αυξανόμενη συγκέντρωση και αριθμό διπλών δεσμών (Lee και Min, 1990). Η καψανίμη, ένα καροτενοειδές που περιέχει 11 συζυγιακούς διπλούς δεσμούς, μία συζευγμένο κετο-ομάδα και ένα δακτύλιο κυκλοπεντανίου, έχει αναφερθεί να ασκήσει μια υψηλότερη αντιφωτοοξειδωτική δράση από αυτή του β-καροτένιου η οποία έχει τον ίδιο αριθμό

των διπλών δεσμών, αλλά καμία από τις λειτουργικές ομάδες ( Nielsen et al, 1997. Chen et al, 1999).

Οι Kiockias και Gordon (2004) συζήτησαν την in vivo αντιοξειδωτική δράση στην ζωή των διαιτητικών καροτενοειδών με στοιχεία βιβλιογραφίας από τυχόν προοξειδωτικές επιδράσεις.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

### **3.1. Φυσικές Ιδιότητες**

Τα καροτενοειδή είναι λιπίδια και γι' αυτόν το λόγο είναι λιποδιαλυτά, επίσης είναι διαλυτά σε διαλυτικά λίπους, όπως η ακετόνη, η αλκοόλη, ο δΐαιθυλικός αιθέρας και το χλωροφόρμιο. Τα καροτένια είναι διαλυτά σε μη πολωμένα διαλυτικά όπως ο πετρελαϊκός αιθέρας και το εξάνιο, ενώ οι ξανθοφύλλες διαλύονται καλύτερα σε πολωμένα διαλυτικά όπως οι αλκοόλες. Εκτός για τα περισσότερα ακόρεστα καροτένια (φυτοένιο, φυτοφλουένιο, ζ-καροτένιο), τα καροτενοειδή είναι στερεά σε θερμοκρασία δωματίου και μπορούν να (από) κρυσταλλωθούν σε πολλές μορφές, με χρώματα που ποικίλουν από πορτοκαλοκόκκινα μέχρι και σκούρο βιολετί, με τα κατάλληλα διαλυτικά μείγματα.

### **3.2. Φασματοσκοπικές ιδιότητες**

Τα καροτενοειδή μπορούν να απορροφήσουν φως στην υπεριώδη και ορατή περιοχή του φάσματος. Το υπόλοιπο μεταδίδεται ή αντανακλάται και έτσι τα καροτενοειδή εμφανίζονται έγχρωμα. Η χαρακτηριστική δομή που ευθύνεται για την απορρόφηση του φωτός είναι το χρωμοφόρο, το οποίο στα καροτενοειδή είναι το σύστημα των συζυγών διπλών δεσμών, Κάθε καροτενοειδές χαρακτηρίζεται από ένα ηλεκτρονικό φάσμα απορρόφησης. Κατά συνέπεια η φασματοσκοπική απορρόφηση είναι μια σημαντική τεχνική στην ανάλυση των καροτενοειδών. Η θέση της μέγιστης απορρόφησης, συνήθως 3, είναι μια συνάρτηση του αριθμού των συζυγών διπλών δεσμών. Οι θέσεις της μέγιστης απορρόφησης επηρεάζονται από το μήκος του χρωμοφόρου, τη θέση του τελικού διπλού δεσμού στην αλυσίδα ή στον δακτύλιο και από την έξοδο της σύζευξης ενός διπλού δεσμού στο δακτύλιο ή τον αποκλεισμό της μέσω της εποξειδωσης.

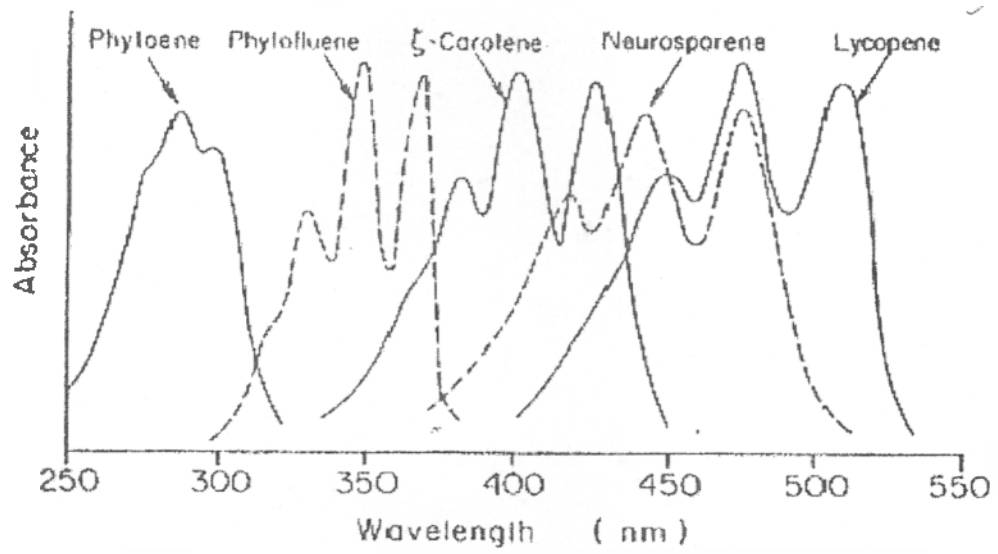
Η σταδιακή βαθοχρωμική μετακίνηση (κίνηση με μακρύτερο μήκος κύματος) απεικονίζεται από την απορρόφηση φασμάτων των ακυκλικών καροτενοειδών αυξημένου μήκους χρωμοφόρου (σχήμα 7). Τα χρωμοφόρα του φυτοενίου (τρεις συζυγείς διπλοί δεσμοί) και του φυτοφλουενίου (πέντε συζυγείς διπλοί δεσμοί) δεν έχουν αρκετό μήκος για να παρέχουν χρώμα. Και οι δύο ουσίες έχουν τα φάσματα απορρόφησης τους στην υπεριώδη περιοχή με το φυτοφλουένιο να παρουσιάζει ένα

γαλαζοπράσινο υπεριώδη φθορισμό. Τα καροτενοειδή απορροφούν κυρίως στην γαλάζια περιοχή (470-500 nm) αλλά επίσης απορροφούν στην πρασινογαλάζια (470-500 nm) και στην πράσινη (500-530 nm) περιοχή του φάσματος και το χρώμα τους καθορίζεται από το φως που αντανακλούν (ή μεταδίδουν όταν βρίσκονται σε διάλυμα). Το ζ-καροτένιο έχει ένα χρωμοφόρο με επτά συζυγείς διπλούς δεσμούς, με ευρύ απορρόφηση κυρίως στην ιώδη περιοχή του φάσματος και γι' αυτό το λόγο παρουσιάζει ένα ελαφρό κίτρινο χρώμα. Με εκτόπιση των εύρων απορρόφησης μιας χρωστικής ουσίας προς τις περιοχές μακρύτερου μήκους κύματος, η απόχρωση μεταβάλλεται από κίτρινη (νευροσπορένιο) σε πορτοκαλί έως και κόκκινη (λυκοπένιο).

Όλες οι ενώσεις έχουν ένα τυπικό με τρεις-περιοχές (three-peaked) καροτενοειδές φάσμα απορρόφησης με καλά-καθορισμένα μέγιστα και ελάχιστα (τέλεια δομή). Ένας κλειστός δακτύλιος όπως το β-καροτένιο παράγει μια λιγότερο καθορισμένη τέλεια δομή. Η εισαγωγή μιας ομάδας καρβονυλίου μαζί με το σύστημα πολυενίου προξενεί μια βαθochρωμική μετακίνηση και την απώλεια της τέλει δομής. Η επίδραση άλλων, υποκαταστατών όπως OH είναι αμελητέα, για παράδειγμα το β-καροτένιο, η κρυπτοξανθίνη και η ζεαξανθίνη όλα έχουν το ίδιο φάσμα απορρόφησης.

Τα χρησιμοποιημένα διαλύματα επηρεάζουν τη θέση της μέγιστης απορρόφησης : ο πετρελαϊκός αιθέρας και η αιθανόλη έχουν λίγη ή καθόλου επίδραση, το χλωροφόρμιο και το βενζόλιο παράγουν μια βαθochρωμική μετακίνηση των + 15 nm και το ανθρακικό δισουλφίδιο προκαλεί μια αλλαγή +35 nm.

Η μέγιστη απορρόφηση μερικών συνηθισμένων καροτενοειδών στα λαχανικά παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.



Σχήμα 7. Φάσμα απορρόφησης των ακυκλικών καροτενοειδών προς το αυξημένο μήκος του χρωμοφόρου (Britton, 1993)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

### ΟΞΕΙΔΩΣΗ

Εξ' αιτίας του συστήματος των συζυγών διπλών δεσμών στο μόριο, τα καροτενοειδή καταστρέφονται εύκολα από την οξειδωτική μείωση.

#### **4.1. Χημική οξείδωση**

Οι κλασικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στην αποσαφήνιση της δομής των καροτενοειδών περιλαμβάνουν και την οξειδωτική μείωση (Karrer και Jucker 1948, Liaaen-Jensen 1971). Τα διάφορα οξειδωτικά είναι το οξυγόνο, το όζον, το αλκαλικό υπερμαγγανικό άλας, το χρωμικό οξύ και άλλα. Η φύση των προϊόντων που έχουν διασπασθεί εξαρτάται από την τοποθεσία στην οποία γίνεται η επίθεση. Με την οζονόλυση επέρχεται ο οξειδωτικός διαχωρισμός των δεσμών άνθρακα-άνθρακα και τα σχηματιζόμενα καρβοξυλικά οξέα επιτρέπουν τον χαρακτηρισμό της τελικής ομάδας των καροτενοειδών.

Η κλιμακωτή αποικοδόμηση με το υπερμαγγανικό άλας ή με το χρωμικό οξύ χρησιμοποιήθηκε εκτεταμένα. Τα προϊόντα αποικοδόμησης είναι αποκαροτενοειδή και κετόνες (με σκελετό λιγότερο από 40 άτομα άνθρακα).

Η οξειδωτική διάσπαση του κεντρικού διπλού δεσμού του β-καροτένιου με υπεροξειδίου του υδρογόνου απέδωσε μικρές ποσότητες αλδεύδης βιταμίνης A (αμφιβληστροειδής) (Hunter και Williams, 1945). Με μείωση μετασχηματίστηκε σε αλκοόλη βιταμίνης A (ρετινόλη).

Η οξείδωση του β-καροτένιου με  $MgO_2$  απουσία αέρος, απέδωσε αμφιβληστροειδής (10%), β-άπο-10'-καροτενάλη (2%) και μικρά ποσά β-άπο-8'-καροτενάλη. Από το λυκοπίνιο, με τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, απέδωσε μικρά ποσά άπο-8-λυκοπενάλη.

Τα καροτενοειδή που περιέχουν β-δακτυλίους, υποκαθιστάμενα ή όχι στις θέσεις 3 και 3' εύκολα οξειδώνονται από το μονοπερθαιτικό οξύ κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες.

## 4.2. Αυτοοξειδωση

Αυτοοξειδωση είναι ο στιγμιαίος συνδυασμός οξυγονούχων ουσιών στον αέρα σε θερμοκρασία δωματίου. Και σε διάλυμα και ( από ) κρυσταλλωμένα, τα καροτενοειδή υφίστανται αυτοοξειδωση με παρουσία οξυγόνου, μια ελεύθερη-ριζική αλυσιδωτή διαδικασία. Η διαδικασία ενθαρρύνεται από την θερμοκρασία, το φως, την υγρασία και κάποια μέταλλα. Επειδή η καροτενοειδή αυτοοξειδωση γίνεται ευρέως κατά την διάρκεια της επεξεργασίας και της αποθήκευσης των τροφών, έχει ερευνηθεί έντονα χρησιμοποιώντας το β-καροτένιο, την πιο σημαντική προ βιταμίνη Α, σε πρότυπα συστήματα. Το β-καροτένιο που υπεβλήθη σε αυτοοξειδωση για 15 έως 20 ημέρες, οξειδώθηκε σε 5,6- και 5,8- μονό- και διεποξειδία, σε κρυπτοξανθίνη και σε εποξειδική κρυπτοξανθίνη.

### *Επίδραση θερμοκρασίας:*

Ο ρυθμός οξείδωσης του λυκοπενίου, σε διάλυμα ή ( από ) κρυσταλλωμένο, αυξάνει με τη θερμοκρασία. Η ίδια επίδραση παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια οξείδωσης του β-καροτενίου. Ο ρυθμός της αντίδρασης αυξήθηκε παρουσία αλάτων δισθενών ιόντων χαλκού. Τα προϊόντα της αντίδρασης ήταν trans και cis ισομερή των 5,6- και 5,8- μονό- και διεποξειδίων, που δείχνουν ότι η επίδραση οξυγόνου συμβαίνει στους τελικούς διπλούς δεσμούς.

Σε υψηλότερες θερμοκρασίας (190-220°C) σχηματίζονται πτητικές χημικές ενώσεις από την θερμική αποικοδόμηση του β-καροτενίου, κυρίως β-ιονόνη, διυδροακτινιδιολίδη και 5,6-έποξυ-β-ιονόνη. Με τη θέρμανση του β-καροτενίου στους 180°C σε σφραγισμένους σωλήνες και σε υπερθέρμανση (ψήσιμο), αποκτήθηκαν τα ίδια προϊόντα αποικοδόμησης όπως στην αυτοοξειδωση ή στη χημική οξείδωση (Marty και Berset, 1986). Το μείγμα των 5,6- και 5,8- μονό- και διεποξειδίων διαχωρίστηκε με την HPLC. Αυτές οι χημικές ενώσεις βρέθηκαν, για πρώτη φορά, να σχηματίζονται κατά την διάρκεια της θερμικής αποικοδόμησης.

### *Επίδραση της περιεκτικότητας του νερού:*

Είναι γνωστό ότι τα καροτενοειδή οξειδώνονται πιο γρήγορα σε αφυδατωμένα προϊόντα, επειδή το νερό που είναι προσκολλημένο στην επιφάνεια της τροφής σχηματίζει μια προστατευτική μεμβράνη. Ερευνήθηκε η επίδραση του νερού στη σταθερότητα των καροτενοειδών σε χαμηλής-υγρασίας συστήματα (Chou και Breene, 1972). Το πρότυπο σύστημα αποτελείται από β-καροτένιο καταναμημένο ομοιόμορφο και σε κρυσταλλική κυτταρίνη. Η αντίδραση αποχρωματισμού



εμφανίστηκε να είναι πρώτης τάξεως, με τη παρουσία του νερού ή αντιοξειδωτικών αναστέλλοντας τον ρυθμό αποχρωματισμού.

### 4.3. Φωτοοξείδωση

Φωτοοξείδωση είναι η οξειδωτική λεύκανση παραγόμενη από το οξυγόνο στον αέρα. Ο ρυθμός του αποχρωματισμού αυξάνεται με την παρουσία μιας ευαισθητοποιούσας ουσίας π.χ. το μπλε τολουϊκό οξύ, το Rose Bengal. Η φωτοοξείδωση του β-καροτενίου, με ή χωρίς την παρουσία της ευαισθητοποιούσας ουσίας κατάληξε γενικά σε προϊόντα που ήταν *cis* - ισομερή β-καροτενίου και 5,6- , 5,8- εποξειδιά του. Το προϊόν που οξειδώθηκε περισσότερο ήταν το αυροχρώμιο (Zinsou και Costes, 1973).

Φωτοσυνθετικές χρωστικές ουσίες καταστράφηκαν κάτω από μια ποικιλία από οξειδωτικές συνθήκες για να βρουν εάν σχηματίστηκε η ουσία του φυτού, ξανθοξίνη (Wagner και Elstner, 1989). Ακολούθησε ο ρυθμός της φωτοοξείδωσης των χρωστικών ουσιών του χλωροπλάστη με την παρουσία της φωτοευαισθητοποιούσας ουσίας Rose Bengal, σε πεντάλεπτα διαστήματα με την ένδειξη της μείωσης της μέγιστης απορρόφησης καθεμιάς από τις χρωστικές ουσίες. Μέσα σε 30 λεπτά το 69% της νεοξανθίνης, το 55% της βιολαξανθίνης, το 42% της λουτεΐνης και το 43% του β-καροτενίου υπέστησαν λεύκανση ενώ οι χλωροφύλλες έμειναν σχεδόν ανέπαφες και η ξανθοξίνη δε σχηματίστηκε.

### 4.4. Ενζυματική οξείδωση

Η *in vitro* οξείδωση των καροτενοειδών καταλύεται από διάφορα οξειδωτικά ένζυμα.

#### *Λιποξυγενάση:*

Η λιποξυγενάση είναι ένα από τα πιο κύρια οξειδωτικά ένζυμα στα φυτά, καταλύει την οξείδωση με μοριακό οξυγόνο ακόρεστων λιπαρών οξέων που περιέχουν *cis*, *cis*-1,4-σύστημα πενταδιένης σ' ένα *cis* και *trans*- συζυγών διέννης υδρουπεροξειδίου. Αυτό με τη σειρά του οξειδώνει τις χρωστικές ουσίες που βρέθηκαν στο φυτικό ιστό, στις χλωροφύλλες και στα καροτενοειδή.

Η λιποξυγενάση υπάρχει σε πολλαπλές μορφές, τα ισοένζυμα που έχουν διαχωριστεί σαν τύπος 1, τύπος 2 και τύπος 3, βασισμένη σ' ένα βέλτιστο pH, σε υπόστρωμα και σε ειδικότητα προϊόντος.

Η λιποξυγενάση αποσπάστηκε και καθαρίστηκε από διάφορες πηγές όπως το μπιζέλι, το κουκί, η πατάτα, το τριφύλλι, η σόγια, η μελιτζάνα και μπουμπούκια κουνουπιδιού (Eskin et al., 1977). Η ραγδαία καταστροφή του καροτένιου (μια απώλεια της τάξης του 45% σε 80%) που συμβαίνει στο τριφύλλι κατά την διάρκεια της διαδικασίας του πεδίου ίασης (με αλάτισμα, πάστωμα ή κάπνισμα) αναγνωρίστηκε ότι οφείλετε στην λιποξειδάση. Αναφέρθηκε επίσης, η ενζυμική καταστροφή των καροτενοειδών στους χλωροπλάστες των φύλλων του σπανακιού (Friend και Nakayama, 1959). Το β-καροτίνιο εξαφανίστηκε πιο γρήγορα και επακολούθησε από την εξαφάνιση της βιολαξανθίνης και της λουτεΐνης. Ο βαθμός αλληλεπίδρασης του β-καροτένιου και του ενζύμου ήταν πιο αδύνατος από εκείνον της λουτεΐνης και της λιποξυγενάσης αλλά η αναστολή του ενζύμου ήταν παρόμοια. Οι διαφορές ανάμεσα στα δύο καροτενοειδή υποτίθεται ότι προέρχονται από τη διαφορετική τους πολικότητα.

Τα διάφορα ισοένζυμα της λιποξυγενάσης διαφέρουν αισθητά ως προς την ενέργεια τους στην λεύκανση του καροτένιου. Έτσι ένα καθορισμένο ισοένζυμο λιποξυγενάσης μπιζελιού (λιποξυγενάση-2) είναι ένα πολύ ισχυρό οξειδωτικό ένζυμο (Areus- et al., 1973). Οι αντίστοιχοι αριθμοί αντικατάστασης είναι περίπου 1200 mole β-καροτένιου min/mole και 4600 mole λινολεικού οξέος min/mole. Το ένζυμο επίσης συν-οξειδώνει τη χλωροφύλλη, αλλά η ενέργεια είναι μόνο 1/100 της ενέργειας λεύκανσης του καροτένιου. Ένα άλλο ισοένζυμο η λιποξυγενάση-1 από σπόρους σόγιας γονότυπων, στερείται την λευκαντική ενέργεια του καροτένιου και της χλωροφύλλης (Hildebrand και Hymowitz, 1982). Ωστόσο η λιποξυγενάση-1 είναι ικανή να λευκάνει το καροτένιο και τη χλωροφύλλη κάτω από αναερόβιες συνθήκες με την παραγωγή ενώσεων καρβονυλίου (Klein et al., 1984). Το καροτένιο λευκάνθηκε γρηγορότερα από την χλωροφύλλη. Ο σχηματισμός μιας σύνθετης ρίζας ενζύμου λιπαρού οξέος που αντιδρά με τις φυτικές χρωστικές φαίνεται να είναι μια προϋπόθεση για τη λεύκανση.

Η λιποξυγενάση επηρεάζει τον προσδιορισμό του καροτένιου στα λαχανικά. Η περιεκτικότητα του καροτένιου ζεματισμένων λαχανικών είναι συχνά 1,2- προς 1,3- fold υψηλότερα από τις πρώτες ύλες. Η διαφορά οφείλεται στην διήθηση της

στερεάς ύλης κατά την διάρκεια του ζεματίσματος και στην καταστροφή του καροτένιου από την λιποξυγενάση στα ωμά λαχανικά όταν δεν έχει προστεθεί κανένα αντιοξειδωτικό.

Η ανασταλτική επίδραση των φαινολικών χημικών ενώσεων των λαχανικών στην λεύκανση του καροτένιου που καταλύεται από την λιποξυγενάση, μελετήθηκε με τη βοήθεια ενός πρότυπου συστήματος (Oszmianski και Lee,1990). Τα λαχανικά μπορούν να είναι: το σπανάκι, το μπρόκολο, τα καρότα, τα πράσινα φασόλια και τα μπιζέλια. Η ανασταλτική επίδραση έχει μεγάλη σχέση με τη συγκέντρωση και την φύση της φαινολικής ένωσης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

### ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΕΣ

#### 5.1. Φωτολειτουργίες

Η παγκόσμια παρουσία των καροτενοειδών στους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς όπως τα συμπλέγματα χλωροφύλλης-καροτενοειδή-πρωτεΐνη που βρίσκονται στις φωτοσυνθετικές μεμβράνες, έχουν μια αιτιολογία. Από την ποικιλία των λειτουργιών που αποδίδονται σε αυτές τις χρωστικές ουσίες, δύο σημαντικές φωτοσυνθέσεις, απαραίτητες για την επιβίωση των φυτών έχουν καθιερωθεί ξεκάθαρα: 1) βοηθητικές χρωστικές ουσίες στην φωτοσύνθεση και 2) προστατευτικοί παράγοντες φωτοσυνθετικού οργάνου κατά της πιθανής καταστροφής από το ορατό φως.

#### *Ο ρόλος στην φωτοσύνθεση:*

Οι χλωροφύλλες κατέχουν πρωταρχικό ρόλο στην φωτοσύνθεση. Για τη μέγιστη χρησιμοποίηση του φωτός, βοηθιούνται από βοηθητικές χρωστικές ουσίες που απορροφούν σε διάφορα μήκη κύματος από τις χλωροφύλλες και μεταφέρουν την απορροφημένη ενέργεια φωτός στις χλωροφύλλες. Αποδείξεις ότι τα καροτενοειδή μπορούν, να μεταφέρουν ενέργεια στις χλωροφύλλες, βρέθηκαν από την μέτρηση της αύξησης του φθορισμού της χλωροφύλλης στον φωτισμό με φως από μήκη κύματος απορροφηθέντα από καροτενοειδή. Η απόδοση της μεταφοράς διαφέρει πάρα πολύ στους διάφορους οργανισμούς και από το ένα καροτενοειδές στο άλλο.

Ο μηχανισμός μεταφοράς ενέργειας από τα καροτενοειδή δεν έχει ακόμα καλά κατανοηθεί αλλά η μεταφορά είναι πιο αποδοτική μόνο όταν και τα δύο μόρια βρίσκονται κοντά στο σύμπλεγμα χρωστική ουσία- πρωτεΐνη (Goedheer, 1979). Έχει αποδειχθεί ότι και το β-καροτένιο και οι ξανθοφύλλες έχουν την ικανότητα να μεταφέρουν απορροφημένη ενέργεια στις χλωροφύλλες (Siefertman-Harms, 1981). Για τη μεγαλύτερη συγκέντρωση του συμπλέγματος χλωροφύλλη α/b-πρωτεΐνη από χλωροπλάστες μαρουλιού, η αποδοτικότητα της μεταφοράς ενέργειας από τα καροτενοειδή στην χλωροφύλλη α διαπιστώθηκε ότι ήταν 1000/0 (Siefertmann-Harms και Ninnemann, 1982). Αφού το σύμπλεγμα χρωστικής ουσίας-πρωτεΐνης κυρίως συνδέει τις ξανθοφύλλες, αποδεικνύεται ότι οι ξανθοφύλλες περιλαμβάνονται στην μεταφορά ενέργειας.

### **Φωτοπροστασία:**

Η καταστροφή που προκλήθηκε από την ορατή ακτινοβολία στα κύτταρα μπορεί να μεταβληθεί από την παρουσία ενδογενών καροτενοειδών. Η χλωροφύλλη ήταν η ενδογενής φωτοευαισθητοποιός ουσία που ήταν υπεύθυνη για την καταστροφή (Sistrom et al., 1956).

Η φωτοευαισθητοποίηση περιλαμβάνει βλαβερές φωτοχημικές αντιδράσεις που ξεκινούν από την διεγερμένη ευαισθητοποιό στην τριαδική κατάσταση. Στα φωτοσυνθετικά φυτά η ευαισθητοποιός ουσία είναι η χλωροφύλλη, η οποία σε διεγερμένη κατάσταση μπορεί είτε να ξεκινήσει οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με το σχηματισμό ελεύθερων ριζών, είτε να μεταφέρει την ενέργεια στο οξυγόνο σχηματίζοντας έτσι το πολύ δραστικό ηλεκτρόνιο οξυγόνου,  $^1\text{O}_2$ . Τα καροτενοειδή προστατεύουν τους οργανισμούς αποσβένοντας κατ' ευθείαν την παραπάνω ενέργεια της διεγερμένης χλωροφύλλης ή αποσβένοντας το ηλεκτρόνιο του οξυγόνου.

Η δράση μερικών ζιζανιοκτόνων είναι βασισμένη στην φωτοπροστατευτική λειτουργία των καροτενοειδών. Όταν η καροτενοειδής βιοσύνθεση εμποδίζεται από τα ζιζανιοκτόνα, η προστασία δεν παρέχεται πλέον και το φυτό σκοτώνεται στο αποκορύφωμα των εντάσεων (Britton 1979).

Τα καροτενοειδή, υποτίθεται ότι εμπλέκονται στην φωτοσυνθετική μεταφορά ηλεκτρονίων. Λόγω της στενής σχέσης τους με το κέντρο αντίδρασης του PS II και του εκτεταμένου χρωμοφόρου τους, τα καροτενοειδή μπορούν να μεσολαβήσουν στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

## **5.2. Αντιοξειδωτικά**

Πέρα από τα κατασταλτικά δραστικά είδη που σχηματίζονται από τις φωτοχημικές αντιδράσεις (τριαδικές ευαισθητοποιές ουσίες,  $^1\text{O}_2$ ), τα καροτενοειδή μπορούν να ενεργήσουν σαν αντιοξειδωτικά και γι' αυτό το λόγο μπορούν να προστατεύσουν τα κύτταρα και τους οργανισμούς από την οξειδωτική καταστροφή (Krinsky, 1979, 1989).

Η προστασία οφείλεται στην ικανότητα των καροτενοειδών να καταστέλλουν τα είδη ελεύθερων ριζών. Αναφέρθηκε ακόμη, η άμεση καταστολή ή αναστολή των ειδών των ριζών από το β-καροτένιο (Packer et al., 1981). Ειδικά, το β-καροτένιο παρουσιάζει καλή αντιοξειδωτική συμπεριφορά στην δέσμευση ριζών μόνο σε χαμηλή μερική πίεση  $3 \cdot 10^{-2}$  atm (2% οξυγόνο). Τέτοιες χαμηλές μερικές πιέσεις

βρίσκονται στους περισσότερους ιστούς κάτω από φυσιολογικές συνθήκες, Σε υψηλότερες πιέσεις οξυγόνου το β-καροτένιο χάνει την αντιοξειδωτική του ενέργεια και δείχνει μια αυτοκαταλυτική προοξειδωτική επίδραση. Αυτά τα αποτελέσματα εξηγούν την αποτελεσματικότητα του β-καροτένιου στην ανασταλτικότητα λιπιδικής υπεροξειδάσης (Krinsky και Deneke, 1982).

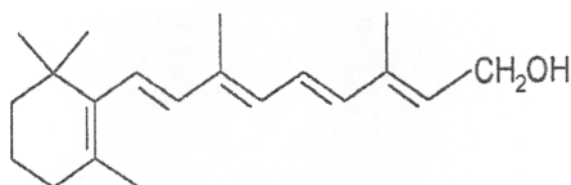
Επίσης αρκετά φυσιολογικά υπάρχοντα καροτένια και ξανθοφύλλες εκτοπίζουν το β-καροτένιο στην  $^1O_2$  κατασταλτική τους απόδοση, με το λυκοπένιο να είναι το πιο αποτελεσματικό (Di Mascio et al., 1989).

### 5.3. Βιολογική λειτουργία

Ο ρόλος των καροτινοειδών στην ανθρώπινη διατροφή:

#### *Τα καροτενοειδή της προβιταμίνης Α*

Μια από τις πιο σημαντικές φυσιολογικές λειτουργίες των καροτενοειδών είναι να δρουν σαν πρόδρομοι της βιταμίνης Α στους ζωικούς οργανισμούς. Σχεδόν όλα τα ζωικά είδη είναι ικανά να μετατρέψουν ενζυματικά φυτικά καροτενοειδή μιας ειδικής δομής σε βιταμίνη Α. Η βιταμίνη Α είναι η πρωταρχική αλκοολική ρετινόλη:



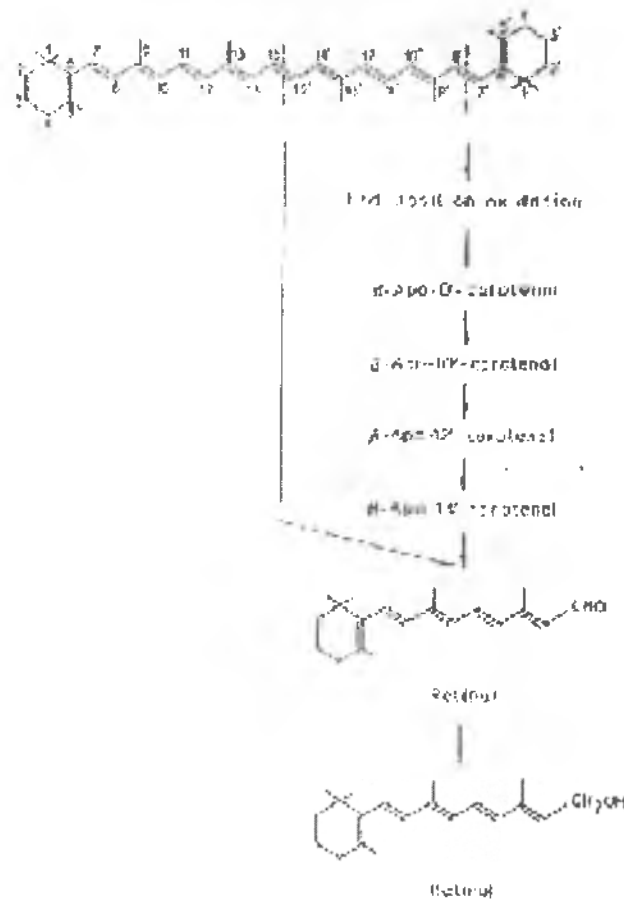
Σαράντα καροτενοειδή έχουν καταγραφεί σαν πρόδρομοι της βιταμίνης Α (Banemfeind 1981). Από αυτά τα 10 παρακάτω βρίσκονται στα λαχανικά: β-καροτένιο, α-καροτένιο, γ-καροτένιο, β-ζεακαροτένιο, 5,6-εποξείδιο β-καροτενίου, 5,8-εποξείδιο β-καροτενίου, β-κρυπτοξανθίνη, 5,6-εποξείδιο κρυπτοξανθίνης και 3'-υδροξύ-α-καροτένιο. Το β-καροτένιο είναι η πιο γνωστή προβιταμίνη Α, αφού υπάρχει σε όλα σχεδόν τα λαχανικά. Στα πράσινα λαχανικά είναι η μόνη προβιταμίνη Α. Βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα στα κίτρινα λαχανικά όπως τα καρότα, το καλαμπόκι και τις κίτρινες γλυκοπατάτες. Το α-καροτένιο συνοδεύει το β-καροτένιο στα καρότα και σε χαμηλά επίπεδα σε κάποια λαχανικά με φύλλα και ακόμη στις κολοκύθες και στις γλυκοκολοκύθες. Το γ-καροτένιο βρίσκεται στα καρότα και στις τομάτες. Το

5,6-εποξειδίου β-καροτενίου βρίσκεται στις άσπρες γλυκοπατάτες και στις κίτρινες πιπεριές, η κρυπτοξανθίνη στο καλαμπόκι, στις κολοκύθες, στις γλυκοκολοκύθες και στις πιπεριές, το β-ζεακαροτένιο στο καλαμπόκι και στις κολοκύθες και το εποξειδίου κρυπτοξανθίνης στις πιπεριές.

Η ενέργεια της βιταμίνης Α κάποιων καροτενοειδών που βρέθηκε στα καροτενοειδή είναι καταγεγραμμένη στον πίνακα 2 (όσον αφορά το β-καροτένιο βαθμολογημένη 100%).

Θεωρητικά το β-καροτένιο πρέπει να δώσει αύξηση μέσω κεντρικής διάσχισης σε δύο μόρια βιταμίνης Α. Η μετατροπή του β-καροτενίου γίνεται κυρίως στον εντερικό βλεννογόνο από τον οποίο ένα διαλυτό ένζυμο έχει απομονωθεί. Το ένζυμο που καταλύει την κεντρική διάσχιση του β-καροτενίου είναι η 15,15' -διοξυγενάση, η οποία προκύπτει σε διαφορετικά είδη ζώων (Lakshmanan et al., 1972). Αυτό το ένζυμο αποδίδει δύο μόρια του αμφιβληστροειδούς, το οποίο στη συνέχεια ανάγεται σε ρετινόλη. Η πρόσφατα σχηματισμένη ρετινόλη εστεροποιείται με μεγάλα λιπαρά οξέα, μεταφέρεται στη λέμφο και αποθηκεύεται στο συκώτι. Η *in vitro* κεντρική διάσχιση του β-καροτενίου καταλυμένη (που καταλύθηκε) από το ένζυμο διοξυγενάσης δεν μπορούσε να αντιγραφεί (Hansen και Maret, 1988). Αλλά στη συνέχεια η ενζυματική μετατροπή του β-καροτενίου σε αμφιβληστροειδές από ένα κυτοσολικό ένζυμο λαγού και ποντικού εντερικού βλεννογόνου αποδείχθηκε κατηγορηματικά και στα δύο, *in vivo* και *in vitro* (Lakshmanan et al., 1989).

Ενώ ένα μόριο του β-καροτενίου μπορεί να μετατραπεί σε δύο μόρια βιταμίνης Α, βιοπροσδιορισμοί δείχνουν ότι μόνο το μισό από το μόριο είναι ενεργό. Αυτό το γεγονός εξηγήθηκε μεταξύ άλλων πραγμάτων σαν αποτέλεσμα της μη ολοκληρωμένης επαναρόφησης.



Σχήμα 8. Ο μεταβολισμός του β – καροτένιου σε βιταμίνη α

Οι πηγές της βιταμίνης Α στον άνθρωπο είναι από τη διατροφή. Η τροφή των ζώων παρέχει την μισή από την ολική βιταμίνη Α όπως προσχηματίστηκε η βιταμίνη Α, και η τροφή των φυτών (φρούτα και λαχανικά) παρέχει το άλλο μισό όπως τα καροτενοειδή προβιταμίνης Α. Η ενέργεια της βιταμίνης Α των καροτενοειδών εξαρτάται από την φύση και το ποσό των βιολογικά ενεργών καροτενοειδών, την κατάσταση ισομερίωσης, την σταθερότητά της στην γαστροεντερική οδό και την ικανότητά της στη πέψη.

Το 1974 το NAS-Recommended Dietary Allowances Panel εισήγαγε τον όρο "ισοδύναμη ρετινόλη" για να εκφράσει το περιεχόμενο της βιταμίνης Α πέρα από την παγκόσμια μονάδα ενέργειας (IU = 0,3 μg ρετινόλη) (NAS-NRC 1974). Εξ' ορισμού, ισοδύναμο ρετινόλης:

- = 1 μg ρετινόλης
- = 6 μg β-καροτενίου



- = 12 μg άλλου καροτενοειδούς προβιταμίνης A
- = 3,3 IU ενέργεια βιταμίνης A για την ρετινόλη
- = 10 IU ενέργεια βιταμίνης A από το β-καροτένιο
- = 20 IU ενέργεια βιταμίνης A από άλλα καροτενοειδή προβιταμίνης A.

(IU = International unit = παγκόσμια μονάδα)

Για τον υπολογισμό των συνολικών ισοδύναμων ρετινόλης που αντιστοιχούν στο β-καροτένιο και σε άλλες προβιταμίνες σε μικρογραμμάρια, χρησιμοποιείται η επόμενη εξίσωση:

$$\text{Συνολικά ισοδύναμα ρετινόλης} = \frac{\mu\text{g } \beta\text{-καροτένιου}}{6} + \frac{\mu\text{g } \text{άλλων καροτενοειδών προβιταμίνης A}}{12}$$

Η συνιστώσα καθημερινή παροχή είναι 1000 ισοδύναμα ρετινόλης.

Τα καροτενοειδή που απορροφούνται από το φαγητό, από τον άνθρωπο δεν απορροφούνται εκλεκτικά. Το β-καροτένιο μπορεί να απορροφηθεί άθικτο ή μετατρέπόμενο σε βιταμίνη A. Τα καροτενοειδή βρίσκονται συνήθως στο λίπος και στο αίμα, αλλά επίσης στο γάλα, στον αμφιβληστροειδή χιτώνα του ματιού, στη καρδιά, στο συκώτι, στο πάγκρεας, στα νεύρα, στο μυελό των οστών, στα επινεφρίδια, στα σπερμοφόρα κυστίδια, στο πλακούντα και στα ωχρά σωμάτια.

Εάν καταναλώνεται υπερβολικό φαγητό με υψηλό περιεχόμενο καροτένιου, μια υψηλή περιεκτικότητα καροτενοειδών βρίσκεται στο αίμα (καροτεναιμία) και στο δέρμα, το οποίο γίνεται κίτρινο (καροτενοδερμία) αλλά δεν θεωρείται επικίνδυνο επειδή δεν προκαλεί υπερβιταμίνωση A.

Καροτενοειδή	Ενέργεια (%)
all-trans-β-καροτένιο	100
9-cis-β-καροτένιο	38
13cis-β-καροτένιο	53
all trans-β-καροτένιο	53
9-cis-α-καροτένιο(U)	13
13-cis-α-καροτένιο (B)	16

all-trans-κρυπτοξανθίνη	57
9-cis-κρυπτοξανθίνη (U)	27
15-cis-κρυπτοξανθίνη	42
5,6-εποξείδιο β καροτένιου	21
5,6-εποξείδιο-β καροτένιου (μουτατοχώμιο)	50
γ-καροτένιο	42-50
β-ζεακαροτένιο	20-40

**Πίνακας 5.** Η συγκριτική ενέργεια της βιταμίνης Α σε μερικά λαχανικά.  
 Πηγές: Zechmeister (1962) και Bauernfeind (1972).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

### ΧΡΗΣΕΙΣ

#### 6.1. Χρωστικές / χρωματικές ύλες / μέσα

Κάποιες φυσικές φυτικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σαν έγχρωμες ουσίες στο φαγητό είναι το αννάτο (βιξίνη, ένα C<sub>25</sub> διαποκαροτενοειδές που είναι η κύρια χρωστική ουσία), τα εκχυλίσματα πάπρικας (καψανθίνη και καψορουβίνη), το τριφύλλι, τα εκχυλίσματα τομάτας και καρότου. Αυτά τα φυσικά εκχυλίσματα σταδιακά αντικαθίστανται από συνθετικά καροτενοειδή δηλαδή από β-καροτένιο, β-από-Β' -καροτενάλη και κανθαξανθίνη (4,4'- δίκετο-β-καροτένιο). Το β-καροτένιο, το οποίο έχει αξία βιταμίνης Α, είναι το πιο προτεινόμενο, παράγοντας κίτρινο σε πορτοκαλί χρώμα. Τα άλλα δύο χρωματικά μέσα παράγουν κόκκινη απόχρωση. Αυτά τα καροτενοειδή προστίθενται κατευθείαν στην τροφή για ανθρώπινη κατανάλωση. Άλλα καροτενοειδή που ονομάζονται μέσα χρώσης (μέσα εναπόθεσης χρωστικής), όταν προστίθενται στην τροφή των ζώων χρωματίζουν είτε τον σωματικό ιστό (δέρμα και λίπος) είτε τα προϊόντα των ζώων όπως το γάλα, τα αυγά, το βούτυρο και το τυρί (Bauernfeid 1981).

#### 6.2. Ιατρικές εφαρμογές

Η κύρια χρήση των τροφικών καροτενοειδών είναι ο εμποδισμός ή η διόρθωση της έλλειψης βιταμίνης Α στον άνθρωπο.

Τα καροτενοειδή θεωρούνται πιθανές ουσίες εμπόδισης καρκίνου (Mathews-Roth ,1985). Αυτό προέκυψε από πειραματικές μελέτες με συγκεκριμένα ζωικά πρότυπα συστήματα και με αναδρομικές και πιθανές επιδημιολογικές μελέτες. Σε πρότυπα ζώων ερευνήθηκε ότι έχουν την ίδια γνωστή αντιόγκου επίδραση όπως στην βιταμίνη Α. Και το β-καροτένιο και η κανθαξανθίνη, ανεξάρτητα από την ενέργεια της βιταμίνης Α, μπορούν να εμποδίσουν ή να επιβραδύνουν την ανάπτυξη των όγκων του δέρματος που προκύπτει από την UV-B (290-320 nm) ακτινοβολία (Mathews-Roth 1982). Καθιερώθηκε ότι τα καροτενοειδή έρχονται σε σύγκριση με την φάση εξέλιξης της υν -B καρκινογένεσης; (Mathews-Roth και Krinsky, 1987). Σε άλλα ζώα, η θεραπεία με β-καροτένιο, με κανθαξανθίνη και εκχυλίσματα φυκιών προκάλεσε εξασθένηση του' καρκινώματος (Shklar και Schwartz, 1988). Η εμπόδιση

της έμμεσης και άμεσης χημικής καρκινογένεσης; από τα καροτενοειδή (β-καροτένιο και κανθαξανθίνη) αποδίδεται στην ικανότητα τους να αντιδρούν αντιοξειδωτικά (Santamaria et al., 1988).

Επιδημιολογικές αποδείξεις έχουν δείξει μια πιθανή σχέση αυξημένης διατροφικής κατανάλωσης ορισμένων λαχανικών με χαμηλά ποσοστά καρκίνου, το αποτέλεσμα αποδίδεται σε μια συγκεκριμένη προληπτική δράση του β-καροτένιου (Peto et al., 1981). Η υπόθεση κίνησε μεγάλο ενδιαφέρον και έντονες έρευνες.

Οι αναδρομικές και οι εκ των υστέρων μελέτες έχουν δείξει έντονα ότι το β-καροτένιο προστατεύει από το καρκίνο το συκώτι και άλλα όργανα (Temple και Basu, 1988). Οι δυνατοί μηχανισμοί της ενέργειας του β-καροτένιου είναι πολλαπλοί:

- (α) ενεργεί μετά την μετατροπή της σε βιταμίνη Α,
- (β) αλλάζει τον καρκινογενή μεταβολισμό,
- (γ) ενεργεί σαν αντιοξειδωτικό και
- (δ) αυξάνει τις ανοσοποιητικές άμυνες

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

### ΤΑ ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΗ ΣΤΑ ΛΑΧΑΝΙΚΑ

Τα καροτενοειδή στα φαγώσιμα λαχανικά μπορούν να συγκεντρωθούν σε διάφορα μέρη των φυτών όπως στις ρίζες, στους μίσχους, στα φύλλα, στα λουλούδια, στα φρούτα και στους σπόρους. Από την στιγμή που οι χλωροφύλλες είναι αμετάβλητο συμπλήρωμα από τους τέσσερις καροτινοειδής χλωροπλάστες, τα καροτενοειδή πρόκειται να υπάρχουν σε όλα τα φύλλα των λαχανικών, σε άγουρα φρούτα ή ανώριμα ανθισμένα λαχανικά. Υπερισχύουν στα πορτοκαλο-κίτρινα ή κόκκινα λαχανικά όπως τα καρότα, οι τομάτες και οι κολοκυνθίδες (ανήκουν στην οικία Cucurbitaceae).

Εξαιτίας της σημασίας της θρεπτικής αξίας του φαγητού και επειδή το β-καροτένιο είναι πανταχού παρών καροτενοειδές προβιταμίνης η έρευνα στα λαχανικά έχει περιοριστεί κυρίως στον προσδιορισμό του β-καροτένιου. Αυτός ο προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε μόλις αποδείχτηκε η ενέργεια της προβιταμίνης του β-καροτένιου. Από τη στιγμή που το εξωτερικό χρώμα είναι ένα σημαντικό γνώρισμα ποιότητας, αναλύθηκε, το μεγαλύτερο μέρος, χρωματομετρικά από μη καταστροφικές μεθόδους.

#### **7.1. Αλλαγές κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, του μαγειρέματος και της επεξεργασίας**

Τα λαχανικά μετά τη συγκομιδή συνεχίζουν να αναπνέουν, αφού εξακολουθούν να είναι ζωντανοί οργανισμοί. Οι αλλαγές που συμβαίνουν στα μαζεμένα λαχανικά περιλαμβάνουν την απώλεια του νερού, τη μετατροπή του αμύλου σε ζάχαρη, αλλαγές στη γεύση και στο χρώμα, την αποσκλήρυνση, τη βλάστηση και τη φθορά. Για να διατηρήσεις φρέσκα λαχανικά σε ζωντανή κατάσταση, είναι συνήθως απαραίτητο να επιβραδύνεις αυτές τις διαδικασίες με το να ελέγξεις τις συνθήκες αποθήκευσης (υγρασία, οξυγόνο και θερμοκρασία).

Οι καροτενοειδείς αλλαγές που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης εξαρτώνται από την φυσιολογική ημερομηνία των μαζεμένων λαχανικών, δηλαδή υπάρχει μια αύξηση με την συνέχιση της ωρίμανσης ή μια μείωση με το τέλος της ζωής του λαχανικού.

Τα περισσότερα λαχανικά επεξεργάζονται παρά τρώγονται ωμά. Η επεξεργασία περιλαμβάνει το σπυτικό μαγείρεμα, τη βιομηχανική κονσερβοποίηση, τη ψύξη/πήξη, την αφυδάτωση και το καθαρισμό. Αυτές οι διαδικασίες περιλαμβάνουν τη θερμική επεξεργασία και την έκθεση στην οξείδωση η οποία αυξάνεται από το φως ή τη παρουσία ενζύμων. Τα άκρως ακόρεστα καροτενοειδή είναι πολύ ευάλωτα σε τέτοιες επεξεργασίες

Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, δομές που συμβαίνουν φυσιολογικά διακόπτονται. Τα καροτεπρωτεϊνικά συμπλέγματα, τα οποία είναι πιο σταθερά από τα ελεύθερα καροτενοειδή, καταστρέφονται και τα καροτενοειδή εκτίθενται στην αποσύνθεση. Στην απουσία οξυγόνου, η μόνη , επίδραση της θέρμανσης είναι να επιφέρει τη μετατροπή των φυσικών trans ισομερών σε cis ισομερή, τα οποία είναι λιγότερα σταθερά και έχουν μειώσει την ενέργεια της βιταμίνης Α. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, συντομεύοντας το χρόνο της θερμικής επεξεργασίας, μειώνοντας την παρουσία οξυγόνου στο ελάχιστο και προσθέτοντας αντιοξειδωτικά καταλήγει σε ελάχιστη καροτενοειδής οξείδωση. Το ζεμάτισμα αδρανοποιεί την ενέργεια του ενζύμου των οξυγενάσεων και της λιποξυγενάσης. Η ψύξη μετά το ζεμάτισμα δεν προκαλεί αποσύνθεση στο καροτενοειδές. Τα αφυδατωμένα λαχανικά είναι εκτεθειμένα στη μέγιστη καταστροφή. Η ξήρανση της ψύξης προτιμάται από τη ξήρανση του αέρα, η οποία περιλαμβάνει μια μεγάλη έκθεση στο οξυγόνο και στη ζέση. Τα αφυδατωμένα προϊόντα, κονιοποιημένα ή λυοφιλημένα, με μια μεγάλη περιοχή επιφάνειας ευάλωτη σε καταστροφή είναι λιγότερα σταθερά. Πρέπει να αποθηκευτούν σε ευνοϊκότερες ενέργειες νερού, σε αδρανή ατμόσφαιρα και με προστιθέμενα αντιοξειδωτικά.

Οι έρευνες για τις επιδράσεις της αποθήκευσης και της επεξεργασίας πάνω στα καροτενοειδή, ενδιαφέρονται κυρίως για τη θρεπτική αξία της τροφής και γι' αυτό το λόγο εστιάζονται στη συγκράτηση του β-καροτένιου, την κυριότερη και πανταχού παρούσα προβιταμίνη Α.

Εκπληκτικά, μετά την κονσερβοποίηση, η διατήρηση του καροτένιου βρέθηκε να αυξάνει. Σταδιακά βρέθηκε ότι η αιτία αυτής της φανεράς αύξησης ήταν η διήθηση των διαλυτών στερεών κατά την επεξεργασία.

Αν και πολλά είδη λαχανικών μπορούν να αποθηκευτούν και να επεξεργαστούν, υπάρχουν αισθητές διαφορές μεταξύ κάθε είδους στην προσαρμοστικότητα αυτής της μεθόδου. Γι' αυτό το λόγο, αλλαγές κατά την διάρκεια

της αποθήκευσης, του μαγειρέματος και της επεξεργασίας αναπτύσσονται για κάθε λαχανικό.

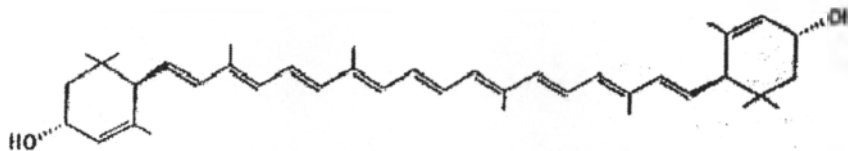
## 7.2. Μοναδικά καροτενοειδή

Κάποια λαχανικά έχουν μια βιοσυνθετική ιδιότητα και παράγουν καροτενοειδή που βρίσκονται αποκλειστικά στην αντίστοιχη οικογένεια ή γένος ή ακόμη στο αντίστοιχο είδος αν και σπάνια μπορούν αυτά να βρεθούν σε άλλα γένη.

### 7.2.1. Μαρούλι

Στο πράσινο μαρούλι μια ασυνήθιστη ξανθοφύλλη που ονομάζεται "λακτουκαξανθίνη" βρίσκεται κατά μήκος των καροτενοειδών χλωροπλαστών (Siefertman-Harms et al., 1981). Ανήκει στα στερεοϊσομερή της *e-e*-καροτένιο-3,3'-διόλη, από τα οποία δέκα ισομερή είναι θεωρητικά δυνατό να συμβούν. Εφτά βρέθηκαν στο ζωικό βασίλειο [π.χ. *chiriquixanthin* (καροτενοειδές) στους βατράχους και *τονοξανθίνη* στο θαλάσσιο ψάρι]. Η λακτουκαξανθίνη είναι το μόνο ισομερές που βρέθηκε στα φυτά, κυρίως στο γένος *Lactuca* και σε λίγα σχετικά γένη *Cichorieae*. Η δομή του φαίνεται στο σχήμα 9.

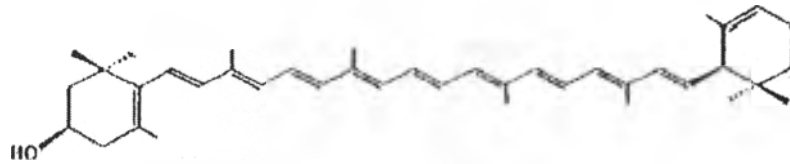
Μία από τις *τονοξανθίνες* του ψαριού (3*S*, 6*S*, 3'*S*, 6'*S*). είναι το εναντιομερές της λακτουκανζίνης (Ikuno et al., 1985).



Σχήμα 9. Λακτουκαξανθίνη (3*R*, 6~'*R*, 6'*R*)-*e, e*-καροτένιο-3,3'-διόλη

### 7.2.3. Καλαμπόκι

Η *α*-κρυπτοξανθίνη ή η *ζ*είνοξανθίνη είναι το μονουδροξύ παράγωγο του *α*-καροτενίου. Μπορεί να έχει το υδροξύλιο στο β- ή στο ο-δακτύλιο, η δεύτερη ένωση είναι *προβιταμίνη Α*. Η δομή της χρωστικής ουσίας ήταν *αμφιλεγόμενη* για πολύ καιρό, αλλά φαίνεται ότι το πιο γνωστό παράγωγο είναι αυτό που στερείται *προβιταμίνη Α*-3-ύδροξυ-*α*-καροτένιο (σχήμα 10).



Σχήμα 10. α-κρυπτοξανθίνη ή ζείνοξανθίνη (3*R*,6'*R*)-β,ε-καροτένιο-3-όλη

Η χρωστική ουσία εντοπίστηκε για πρώτη φορά στους σπόρους του κίτρινου καλαμποκιού και αργότερα στα δενδρύλλια του καλαμποκιού αλλά σε ποσότητες πολύ μικρές για να χαρακτηριστεί (White et al. 1942, Moster et al. 1952). Απομονωμένα σεβαστά (μεγάλα) ποσά από γλουτεΐνη καλαμποκιού αποκτήθηκαν σε κρυσταλλική μορφή (petzold και Quackenbush, 1960 ). Στοιχεία έδειξαν ότι είναι ευρέως κατανεμημένη στα έμφυτα καλαμπόκια και έτσι ονομάστηκε ζείνοξανθίνη. Βάση των φυσικών ιδιοτήτων της και της έλλειψης της ενέργειας της προβιταμίνης Α, έγινε πρόταση να είναι 3-ύδροξυ-α-καροτένιο.

Εντωμεταξύ, η α-κρυπτοξανθίνη απομονώθηκε από άλλες πηγές φυτών: εσπεριδοειδή φρούτα, κίτρινη πιπεριά και χειμερινά κεράσια, στα οποία η μία ή η άλλη δομή ήταν προσδιορισμένη (Curl 1956, Bodea και Nicoara 1957, Cholnoky et al. 1958a). Η δομή που προτάθηκε για τα εσπεριδοειδή α-κρυπτοξανθίνη ήταν σωστή. Στη συνέχεια αποδείχτηκε ότι η α-κρυπτοξανθίνη που απομονώθηκε από τις κίτρινες πιπεριές [ *Capsicum annuum* var. *lycopersiciforme flavum* (ποικιλία πιπεριάς) ] και η ζείνοξανθίνη είναι πανομοιότυπες με το να είναι και οι δύο 3-ύδροξυ-α-καροτένιο (Szabolis και Ronai, 1969).

Πρόσφατα το 3' -ύδροξυ-α-καροτένιο εντοπίστηκε για πρώτη φορά στη φύση, στα κόκκινα φύκια (Bjornland et al.,1984). Προτάθηκε ότι το β,ε-καροτένιο-3-όλη πρέπει να ονομαστεί ζείνοξανθίνη και το β,ε-καροτένιο-3' -όλη, α-κρυπτοξανθίνη.

Η α-κρυπτοξανθίνη (προβιταμίνη Α) βρέθηκε σχεδόν σε όλα τα δείγματα και στο *C. pepo* βρέθηκαν η κρυπτοξανθίνη και η ζείνοξανθίνη. Η μπερδεμένη χρήση των δύο ασήμαντων ονομάτων πρέπει να τακτοποιηθεί.

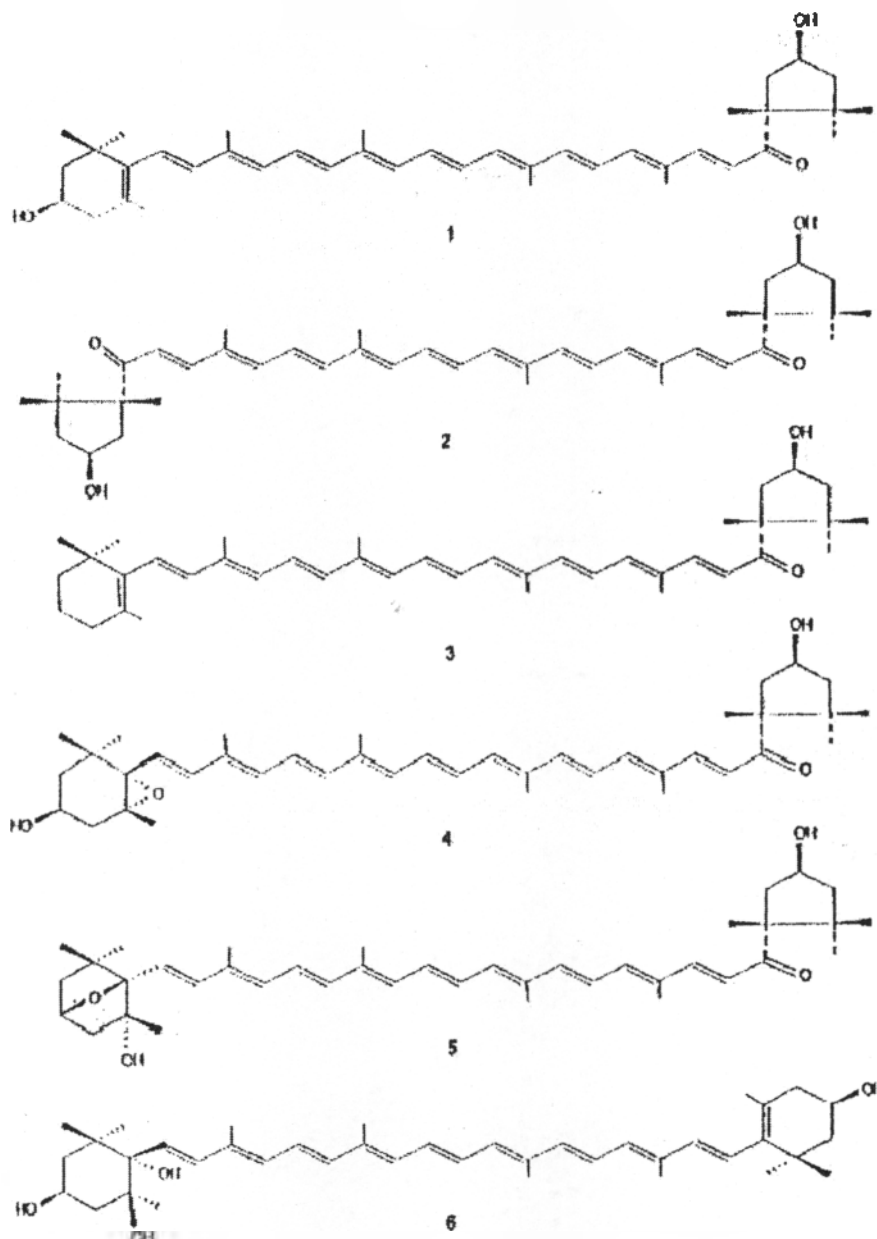
#### 7.2.4. Πιπέρι

Τα καροτενοειδή που δίνουν το όμορφο κόκκινο χρώμα στους καυτερούς καρπούς, στις γλυκές πιπεριές και στην πάπρικα, που είναι μοναδικά, έχουν την



ομάδα κετό- στην κεντρική αλυσίδα και υδροξυλιωμένο δακτύλιο κυκλοπεντανίου (K) στην μία ή και στις δύο άκρες. Οι δομές δίνονται στο σχήμα 11.

Η πιο άφθονη χρωστική ουσία είναι η καψανθίνη. Η δεύτερη' μεγαλύτερη χρωστική ουσία είναι η καψορουβίνη και η επόμενη η κρυπτοκαψίνη, μια ελάχιστη χρωστική ουσία στο Capsicum (Curl 1962, Danies et al. 1970).



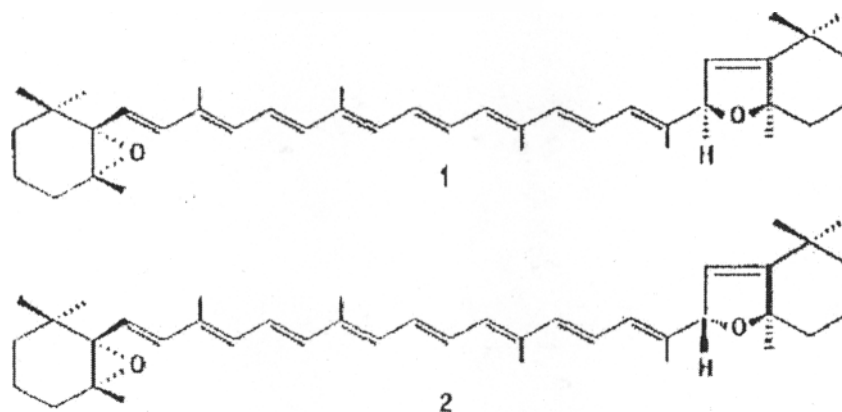
Σχήμα 11. Δομές καροτενοειδών που έχουν την ομάδα κετο- στην κεντρική αλυσίδα

### 7.2.5. Γλυκοπατάτες

Αν και έχουν χαμηλό ολικό περιεχόμενο καροτενοειδούς, περίπου 5 μg/(g fresh wt), το σχήμα των Βραζιλιάνικων άσπρων γλυκοπατατών είναι ασυνήθιστο

(Almeida και Penteado, 1988). Κυριαρχούνται από δύο διεποξειδία του β-καροτένιου : λουτεοχρώμιο (47%) και β-καροτένιο 5,6,5',6' -διεποξειδίο 26% (σχήμα 12).

Το λουτεοχρώμιο εντοπίστηκε σαν ελάχιστη χρωστική ουσία στη πορτοκαλί Centennial γλυκοπατάτα (0,2%) (Purcell 1968). Σαν ελάχιστη χρωστική ουσία παρουσιάστηκε επίσης και στα φρούτα, στη σάρκα της μπανάνας (Gross et al., 1976). Το β-καροτένιο 5,6,5',6'-διεποξειδίο εντοπίστηκε σαν ελάχιστη χρωστική ουσία στα μήλα και στα κίτρινα κεράσια (Valadon και Mtunmery 1967, Gross 1985).



Σχήμα 12. Διεποξειδία β-καροτενίων των βραζιλιάνικων γλυκοπατατών με άσπρη σάρκα

### 7.2.6. Τομάτα

Το λυκοπένιο είναι το πρωταρχικό καροτένιο της τομάτας, συνοδευόμενο από τους πιο κορεσμένους πρόδρομους, αλλά άλλα, μικρότερα καροτενοειδή απομονώθηκαν και αναγνωρίστηκαν. Δύο ύδροξυ παράγωγα λυκοπενίου - το μονοϋδροξύ λυκοπένιο λυκοξανθίνης (ψ,ψ-καροτεν-16-όλη) και διυδροξύ λυκοπένιο λυκοφύλλης (ψ,ψ-καροτεν-16,16'-όλη) - απομονώθηκαν από τη τομάτα το 1936 από τον Zechmeister και Cholonokey. Η λυκοξανθίνη, που βρέθηκε σε μεγαλύτερες ποσότητες από την λυκοφύλλη, αναφέρθηκε πολλές φορές στη τομάτα (Went. et. al. 1942, Curl 1961, Ben-Aziz et al. ] 975), και μαζί με τις ξανθοφύλλες λυκοπενίου ακολούθησαν στην ωρίμανση των τοματών Marzano και στις τομάτες-κεράσια (Edwards και Reuter 1967, Laval-Martín et al. 1975).

Μια σειρά από εποξειδία σε πολύ μικρές ποσότητες απομονώθηκαν από τις κόκκινες τομάτες και αναγνωρίστηκαν σαν εποξειδία φυτοενίου, φυτο φλουενίου, ζ-καροτένιου και λυκοπενίου (Britton και Goodwin 1969, Ben-Aziz et al. 1973). Όλα ήταν 1,2-έποξυ παράγωγα. Το 5,6-εποξειδίο λυκοπενίου επίσης εντοπίστηκε, όπως;

και δύο αποπαράγωγα λυκοπενίου, που ονομάστηκαν από-6 -λυκοπενάλη και από-8 – λυκοπενάλη.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

## ΔΙΑΝΟΜΗ / ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΩΝ

### ΣΕ ΔΥΟ ΛΑΧΑΝΙΚΑ

#### 8.1. Πατάτα

Η πατάτα (η γνωστή πατάτα, άσπρη ή Ιρλανδική) είναι μια από τις τροφές του κόσμου όπου είναι απαραίτητη η συγκομιδή της. Το εδώδιμο μέρος του φυτού είναι ένας βολβός (δηλ. το διογκωμένο τέλος του υπόγειου μίσχου). Η πατάτα είναι γηγενής της Βόρειας Αμερικής, όπου καλλιεργήθηκε περίπου 2000 χρόνια πριν. Η εισαγωγή της στην Ευρώπη έγινε το 16<sup>ο</sup> αιώνα. Στο 17<sup>ο</sup> αιώνα ήταν μια τεράστια σοδειά στην Ιρλανδία όπου τον επόμενο αιώνα καλλιεργήθηκε ιδιαίτερα στην Γερμανία και στην δυτική Αγγλία.

Το εξωτερικό χρώμα του βολβού ποικίλει από καφετί σε βαθύ βιολετί και η σάρκα είναι συνήθως άσπρη προς κίτρινη, αλλά περιστασιακά και βιολετί. Το χρώμα της πατάτας, άσπρο προς κίτρινο, θεωρείται σημαντικός δείκτης ποιότητας και για την ίδια τη πατάτα και για τα προϊόντα της. Οι πατάτες, ακόμα και οι άσπρες, περιέχουν καροτενοειδή, σε πολύ χαμηλά ποσοστά ωστόσο.

Η έρευνα στις καροτενοειδείς πατάτες προχώρησε αργά ίσως εξαιτίας των πολυάριθμων τεχνικών προβλημάτων που τέθηκαν από το υλικό που περιέχει υψηλό-άμυλο και χαμηλή περιεκτικότητα καροτενοειδών, Γι' αυτό το λόγο οι πρόωρες δημοσιευμένες πληροφορίες διαφέρουν τόσο πολύ, ώστε ελάχιστα μπορούν να συγκριθούν. Για να μπορέσει ο αναγνώστης να καταλάβει εύκολα τα ποσοτικά αποτελέσματα, αυτά δίνονται σε  $\mu\text{g}/(100\text{g wt})$ .

Η σχέση μεταξύ του χρώματος της σάρκας της πατάτας και της συνολικής περιεκτικότητας καροτενοειδούς δόθηκε για πρώτη φορά από τον Caldwell et al. (1945). Όλα τα καροτενοειδή σε 19 ποικιλίες ασπρόσαρκων πατατών ποίκιλαν από 14 σε 54  $\mu\text{g}/(100\text{g fresh wt})$ , και σε 3 ποικιλίες κιτρινόσαρκων πατατών ποίκιλαν από 110 σε 187  $\mu\text{g}/(100\text{g fresh wt})$ .

Αξιόπιστα αποτελέσματα βγήκαν πριν δύο δεκαετίες εξαιτίας της χρήσης μιας ειδικώς προσαρμοσμένης HPLC μέθοδος (Iwanzik et al., 1983). Οπότε αναλύθηκε η καροτενοειδής κατανομή των 13 γερμανικών πατατών, οι οποίες καλλιεργήθηκαν στο Σάξονι κάτω από όμοιες συνθήκες. Τα αποτελέσματα δίνονται στον πίνακα 7.

Συζυγείς διπλοί δεσμοί			
Καροτενοειδή	Στην αλυσίδα	Στο δακτύλιο	Μέγιστη απορρόφηση(nm)
Φυτοφλουένιο	5	-	331,348,367
ζ-Καροτένιο	7	-	380,400,424
Λυκοπένιο	11	-	447,472,504
β-Ζεακαροτένιο	8	1	405,428,455
α-Καροτένιο	9	1	423,444,473
β-Καριτένιο	9	2	425,45,478
Ζεαξανθίνη	9	2	425,45,478
Ανθεραξανθίνη	9	1	420,444,472
Μουτατοξανθίνη	8	1-	404,427,453
Βιολαξανθίνη	9	-	418,440,470
Βιολεοξανθίνη	9	-	415,436,464
Καψανθίνη	9(+1=C=O)	1	476

**Πίνακας 6.** Μέγιστη απορρόφηση μερικών συνηθισμένων καροτενοειδών στα λαχανικά  
 Πηγές: Davies(1976)

	Monza	Granola	Assia	Roxi	Irmgrand	Culpa	Terrine	Tempora	Satuma	Kristallia
Είδος καροτενοειδούς	Ποσοστό ολικών καροτενοειδών									
Β-καροτένιο	-	-	-	-	-	-	-	0,9	-	-
Λουτεΐνη	25,7	15,5	23,0	22,0	25,9	17,4	32,9	37,9	28,8	54,7
Υποξειδίο λουτεΐνης	14,5	5,7	26,5	6,5	19,8	20,9	25,6	18,0	39,9	10,9
Βιολαξανθίνη	55,2	74,4	46	67,8	44,8	56,2	24,9	39,5	36,2	29,6
Νεοξανθίνη	4,6	3,5	4,5	3,7	9,5	5,5	16,6	3,8	5,1	4,8
Ολικά καροτενοειδή[ $\mu\text{g}$ /(100g fresh wt)]	342.7	328.9	192.6	171. 2	157.0	150.2	113.5	112.8	85.9	73.5

**Πίνακας 7.** Κατανομή καροτενοειδών σε 13 γερμανικές καλλιέργειες πατατών(*Solanum tuberosum*)

Πηγές: Από τον Iwanzik et al.(1983)

Συμπέρασμα. Η συνολική περιεκτικότητα σε καροτενοειδή ήταν 27 έως 343  $\mu\text{g}/(100\text{g fresh wt})$ . Καλλιέργειες με περίπου 300  $\mu\text{g}/(100\text{g fresh wt})$  ήταν έντονα κίτρινες, ενώ καλλιέργειες με 30 έως 70  $\mu\text{g}/(100\text{g fresh wt})$  ήταν ασπρόσαρκες.

Σε βολβό κίτρινης πατάτας μια τυπική καροτενοειδής κατανομή σε  $\mu\text{g}/(100\text{g fresh wt})$  είναι η ακόλουθη :  $\beta$ -καροτένιο 3-5, λουτεΐνη (+ ζεαξανθίνη) 40-70, εποξειδίο λουτεΐνης (+ ανθεραξανθίνη) 15-18, βιολαξανθίνη 8-110, νεοξανθίνη 4-6 και νεοξανθίνη A 8-10 (Tevini et al. 1984b).

Οι ξανθοφύλλες στον βολβό της πατάτας είναι εν μέρει εστεροποιημένες (Costes et al. 1976, Fishwich και Wright 1980). Μια ειδική προσαρμοσμένη HPLC μέθοδος επιτρέπει τον ποσοτικό προσδιορισμό των μονό- και διεστέρων καροτενοειδών τμημάτων σε διάφορες καλλιέργειες πατάτας (Tevini et al., 1984a). Τα αποτελέσματα δίνονται στον πίνακα 8.

Ποσοστό ολικών καροτενοειδών			
Καλλιέργειες	Ελεύθερα	Μονοεστέρες	Διεστέρες
Irmgard	71,1	1,8	27,1
Irmgard	68,6	3,0	28,4
Saturna	75,1	2,0	22,9
Saturna	76,5	1,7	21,8
Ilse	83,4	2,6	13,9
Herta	71,6	2,0	26,4
Sommerstarke	~98,0	-	~ 1,0

**Πίνακας 8.** Κατανομή των ελεύθερων και εστεροποιημένων καροτενοειδών σε ποικιλίες καλλιέργειων πατάτας.

Πηγές: Από τον Tevini et al. (1984)

Συμπέρασμα. Σε όλες τις κίτρινες πατάτες, οι καροτενοειδείς διεστέρες κυριαρχούσαν, ποικίλλοντας από 20% έως 30%, ενώ στις άσπρες πατάτες (π.χ. Sommerstaerke) οι εστέρες ήταν σχεδόν απόντες. Τα παρακάτω ακυλιωμένα λιπαρά οξέα αναγνωρίστηκαν και μετρήθηκαν : παλμιτικό (38%), λινολεϊκό (210/0), στεατικό (20,4%), λινολενικό (9,4%), μυριστικό (4,9%) και ελαϊκό (0,9%). Ατομικοί εστέρες δεν αναγνωρίστηκαν.

Τα καροτενοειδή των πατατών δεν είναι ομοιόμορφα κατανομημένα μέσα στον βολβό (Tevini et al., 1984b). Αυτή η μεταβολή απεικονίζεται στο πίνακα 9.

Είδος καροτενοειδούς	Το εξωτερικό μέρος	Φλοιός	Το εσωτερικό μέρος
Νεοξανθίνη	21,8	30,9	21,0
Βιολαξανθίνη	75,0	96,8	74,8
Υποξειδίο λουτενης	11,8	14,4	7,3
Λουτεΐνη	80,5	68,3	48,0
Καροτενοειδής διστέρας	24,6	30,1	28,6
Ολικά καροτενοειδή	213,7	240,5	179,7

**Πίνακας 9.** Κατανομή καροτενοειδών μέσα στη ρίζα (βολβός) της πατάτας cv. Satuma [  $\mu\text{g}/(100\text{g fresh wt})$ ].

Πηγές: Από τον Tevini et al. (1984b).

### 8.1.1. Εντοπισμός

Όλα τα υποκυψελοειδή τμήματα των κυττάρων του βολβού πατάτας περιείχαν καροτενοειδή, με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις να βρίσκονται στα μικρόσωμα τμήματα, στις λεπτές μεμβράνες και στα μιτοχόνδρια. Το φυτοφλουένιο, το ζ-καροτένιο και το α-καροτένιο αναγνωρίστηκαν στα μικρόσωμα τμήματα. Η λουτεΐνη, η βιολαξανθίνη και η νεοξανθίνη βρέθηκαν ελεύθερες ή εστεροποιημένες στις λεπτές μεμβράνες και στα μιτοχόνδρια (Costes et al., 1976).

Το τμήμα του περιβεβλημένου λιπιδίου, στις μεμβράνες των αμυλοπλαστών της πατάτας, περιείχε από 0,7% έως 1 % w/w καροτενοειδή. Αναγνωρίστηκαν και μετρήθηκαν τα ακόλουθα καροτενοειδή : 5,6-εποξειδίο β-καροτένιου (7%), κρυπτοξανθίνη (8%), λουτεΐνη και ζεαξανθίνη (24%), ανθεραξανθίνη (11 %), βιολαξανθίνη (30%) και νεοξανθίνη (20%), το 17% έως 22% των ξανθοφυλλών εστεροποιήθηκαν (Fishwick και Wright, 1980).

Η συνολική περιεκτικότητα των καροτενοειδών όλων των βολβών ήταν 1,6  $\mu\text{g}/(\text{g fresh wt})$  με μια παρόμοια κατανομή καροτενοειδών και με την ίδια αναλογία καροτενοειδών εστέρων.



### 8.1.2. Διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν τη διανομή/κατανομή των καροτενοειδών

Εκτός από τις ενδοποικιλιακές διαφορές, ακολούθησαν αλλαγές κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης και των περιβαλλοντικών παραγόντων. Μια και μόνο έρευνα που έγινε νωρίς, ακολούθησε την κατανομή των αλλαγών των καροτενοειδών σε έξι Βρετανικές ποικιλίες σε τρία στάδια ωρίμανσης (Pendlington et al., 1960).

Οι οκτώ πιο άφθονες χρωστικές ουσίες ήταν κοινές σε όλες τις ποικιλίες και ανεξάρτητες από την ωρίμανση. Αναγνωρίστηκαν με κάποια επιφύλαξη σαν β-καροτένιο, 5,6-μονοεποξειδίο β-καροτένιου, 5,6,5',6'- διεποξειδίο κρυπτιξανθίνης, λουτεΐνη, *cis*-βιολαξανθίνη, *cis*-ανθεραξανθίνη, *cis*-νεοξανθίνη και ένα μη αναγνωρισμένο καροτενοειδές. Τα καροτενοειδή των πατατών King Edward αναλύθηκαν κατά την διάρκεια 10 σταδίων ωριμότητας. Η συνολική περιεκτικότητα των καροτενοειδών παράλληλα με τις κλιματολογικές συνθήκες ευνοούσαν τη γρήγορη ανάπτυξη μέχρι τον έβδομο θερισμό (127 ημέρες μετά την εμφύτευση).

Οι μεταβολές σε μεμονωμένα αλλά και σε όλα τα καροτενοειδή σε δύο καλλιέργειες πατάτας Γερμανίας που καλλιεργήθηκαν σε δυο τοποθεσίες απεικονίζονται στο πίνακα 10 (Tevini et al., 1984).

Καλλιέργειες				
Είδος καροτενοειδούς [μg/(100g fresh wf)]	Irngrad (Luben)	Irngrad (Ohrdodf)	Saturna (Luben)	Saturna (Ohrdorf)
Νεοξανθίνη	23,0	23,4	15,5	16,1
Βιολαξανθίνη	141,0	151,7	83,2	88,6
Υποξειδίο λουτεΐνης	24,7	26,6	15,4	15,5
Λουτεΐνη	41,2	47,2	43,7	46,9
Καροτενοειδής διστεράς	89,6	105,6	48,8	48,4
β-Καροτένιο	3,4	3,7	3,4	3,8
Ολικά καροτενοειδή	322,9	358,2	210,0	219,3

**Πίνακας 10.** Κατανομή καροτενοειδών σε δύο καλλιέργειες πατατών που αναπτύσσονται σε διαφορετικές τοποθεσίες.

*Πηγές: Από τον Tevini et al. (1984b).*

Συμπέρασμα Είναι ότι η τοποθεσία δεν επιδρά σημαντικά στη διανομή/κατανομή των καροτινοειδών.

### **8.1.3. Αλλαγές κατά τη διάρκεια αποθήκευσης, μαγειρέματος και επεξεργασίας**

Μεταβολές στα καροτινοειδή κατά τη διάρκεια αποθήκευσης, μαγειρέματος και επεξεργασίας στις πατάτες ερευνήθηκαν συστηματικά στις γερμανικές πατάτες με τη μέθοδο HPLC. Τα αποτελέσματα θα αναλυθούν παρακάτω.

#### **• Αποθήκευση**

Σε μια αναφορά βρέθηκε ότι η αναλογία εποξειδικά /μη εποξειδικά καροτενοειδή, η οποία στις ώριμες πατάτες είναι 1, ήταν 0,8 στις αποθηκευμένες άγουρες πατάτες (Pendlington 1960).

Παρατηρήθηκαν αλλαγές στα καροτενοειδή οκτώ γερμανικών καλλιεργειών πατάτας κατά τη διάρκεια εξάμηνης αποθήκευσης (Tevini et.al.,1984a,b). Καθορίστηκαν τα επίπεδα των συνολικών καροτενοειδών, των ατομικών καροτενοειδών και των διεστέρων καροτενοειδών. Σε μερικές κίτρινες καλλιέργειες πατατών (Tempora, Innaged και Saturna) η συνολική περιεκτικότητα καροτενοειδών αυξήθηκε κατά 15%, ενώ στις Clivia και Isle μειώθηκε από 5% έως 10% περίπου αλλά παρέμεινε η ίδια στις άσπρες Sommerstarke.

Στις Clivia, με 500 μg/(100g fresh wt) ολικά καροτενοειδή, το επίπεδο όλων των ελεύθερων ξανθοφυλλών (λουτεΐνη, 5,6-εποξειδίο λουτεΐνης, βιολαξανθίνη και νεοξανθίνη) μειώθηκε, ιδιαίτερα της βιολαξανθίνης. Από την άλλη πλευρά το επίπεδο των καροτενοειδών διεστέρων αυξήθηκε κατά 80%. Αυτή η αύξηση των διεστερικών ξανθοφυλλών παρατηρήθηκε επίσης στις άλλες επτά καλλιέργειες πατατών. Στις Hertha και στις Saturna σχεδόν διπλασιάστηκε ενώ στις Inngard και στις Tempora αυξήθηκε κατά 30% περίπου και παρέμεινε η ίδια στις Isle και στις Summerstäke.

Οι ακανόνιστες αυξομειώσεις των επιπέδων των ελεύθερων και εστεροποιημένων καροτενοειδών κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης μπορεί να αποδοθούν στις ενδοκαλλιεργικές διαφορές ή στα διαφορετικά αρχικά στάδια ωρίμανσης των θερισμένων πατατών. Αυτό επίσης ισχύει για το βαθμό εστεροποίησης, ο οποίος είναι γνωστό ότι αυξάνεται στα γινωμένα φρούτα και στους ιστούς που δεν έχουν ακόμη ζωή.

### • *Μαγείρεμα*

Η περιεκτικότητα σε καροτένιο στις πατάτες καθορίστηκε ύστερα από δύο θερμικές κατεργασίες (96-98°C και 190-200°C) (Simeonova 1965). Παρατηρήθηκε μια εμφανή αύξηση στη περιεκτικότητα του καροτενίου. Η περιεκτικότητα σε καροτένιο ήταν 14,6 , 18,3 και 16,7 μg! (100g dry wt) στις ωμές, στις μαγειρεμένες στον ατμό και στις ψημένες στο φούρνο φθινοπωρινές πατάτες.

Για να δοκιμαστεί η θερμοσταθερότητα των καροτενοειδών των πατατών κατά τη διάρκεια του μαγειρέματος, οι πατάτες Satuma μαγειρεύτηκαν στους 90° και στους 100°C για διαφορετικά χρονικά διαστήματα (Tevini et al., 1984). Σε αυτές τις θερμοκρασίες όλες οι ελεύθερες ξανθοφύλλες υποβιβάστηκαν απότομα, ιδιαίτερα η βιολαξανθίνη, η κύρια χρωστική ουσία. Μετά από 10 λεπτά μαγειρέματος στους 90° ή στους 100°C περισσότερη από τη μισή βιολαξανθίνη καταστράφηκε και μετά από 30 λεπτά εξαφανίστηκε ολοκληρωτικά. Εν αντιθέσει, οι καροτενοειδής διστερές ήταν πολύ περισσότερο σταθεροί. Μετά από 10 και 30 λεπτά η συγκράτηση ήταν 88% και 60% αντιστοίχως.

Αλλαγές στα ατομικά καροτενοειδή κατά τη διάρκεια του μαγειρέματος ακολουθούν στο πίνακα 11, που δείχνει τη προετοιμασία των κόκκων πατάτας, τα αρχικά δύο στάδια κατεργασίας που περιλαμβάνουν το μαγείρεμα. Η βιολαξανθίνη είναι η λιγότερη σταθερή. Μειώθηκε στο μισό από το αρχικό της επίπεδο στο στάδιο του προ μαγειρέματος και εξαφανίστηκε τελείως στο στάδιο του μαγειρέματος, είτε καταστράφηκε είτε μετατράπηκε εν μέρει σε λουτεοξανθίνη και ουροξανθίνη. Η λουτεΐνη, σε αντίθεση, είναι σταθερή και μειώνεται λίγο μόνο κατά τη διάρκεια του μαγειρέματος. Οι διστερικές ξανθοφύλλες ήταν σχετικά σταθερές, 15% του αρχικού τους επιπέδου καταστράφηκε μετά το στάδιο του προ μαγειρέματος και 65% κατά τη διάρκεια του μαγειρέματος. Μετά από τη πρώτη "υγρή φάση", το 60% της αρχικής ποσότητας του συνολικού καροτενοειδούς ακόμη υπάρχει στις κατεργασμένες πατάτες.

### • *Επεξεργασία*

Η ψύξη και η αφυδάτωση χρησιμοποιούνται στις πατάτες.

Αφυδάτωση. Αν και μικρά συστατικά, τα λιπίδια και τα καροτενοειδή, όντως πάρα πολύ ευπαθή στην αυτοοξειδωση, είναι υπεύθυνα για την αυτοοξειδωτική αποικοδόμηση των αφυδατωμένων προϊόντων πατάτας που καταλήγουν σε λεύκανση και γίνονται άγευστα (Stute 1981).

Η επίδραση της ξήρανσης στη συνολική περιεκτικότητα των καροτενοειδών ακολούθησε τις γερμανικές καλλιέργειες, τις κομμένες με κύβους *Grandifolia* και τις κομμένες σε φέτες *Culpra* (Tevini et al., 1984). Υψηλές καροτενοειδείς απώλειες (έως 50%) συνέβησαν και στις δύο καλλιέργειες, ανεξάρτητα από τη μορφή του προϊόντος. Κατά τη διάρκεια μιας εβδομήμερης αποθήκευσης αφυδατωμένων προϊόντων, οι καροτενοειδείς απώλειες συνεχίστηκαν, και γίνονταν μεγαλύτερες σε υψηλότερες θερμοκρασίας αποθήκευσης.

Αργότερα, ακολούθησαν οι καροτενοειδείς αλλαγές στη διάρκεια όλων των σταδίων επεξεργασίας που περιλαμβάνουν και τη προετοιμασία των αφυδατωμένων πατατών (Tevini και Bergthaller, 1985). Μελετήθηκε η καλλιέργεια *Grandifolia* με μια αρχική συνολική περιεκτικότητα καροτενοειδών των 600 μg(100g fresh wt).

Το ξεφλούδισμα στις πατάτες προκάλεσε μια απώλεια της τάξεως του 20% έως και 30% των συνολικών καροτενοειδών, γεγονός που εξηγείται από την υψηλή συγκέντρωση καροτενοειδών που βρίσκεται στις φλούδες. Κατά τη διάρκεια του κοψίματος της πατάτας, συμβαίνει μια περαιτέρω απώλεια γύρω στο 10%, εξαιτίας της ενζυματικής ενέργειας της υπεροξειδάσης και της λιποξυγενάσης. Το ζεμάτισμα στο νερό ή στον ατμό προκάλεσε μια περαιτέρω απώλεια της τάξεως του 10% έως και 20% χωρίς διαφορές μεταξύ των δύο μεθόδων, με συνολική συγκράτηση καροτενοειδών 40%. Οι απώλειες προκλήθηκαν αποκλειστικά από τη ζέστη, το ένζυμο ήταν μετουσιωμένο στη διαδικασία του ζεματίσματος. Σ' αυτή τη φάση εμφανίστηκαν τα μη αναγνωρισμένα καροτενοειδή, πιθανών *cis*-ισομερή. Η συγκέντρωσή τους αυξήθηκε στα βήματα που ακολούθησαν. Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης, η οποία συμπεριλάμβανε τη παρατεινόμενη θέρμανση στον αέρα, μια μεγάλη ποσότητα καροτενοειδών οξειδώθηκε και η συγκράτηση μειώθηκε στο 8%. Κάτω από ευνοϊκότερες συνθήκες ξήρανσης, η συγκράτηση μπορεί να αυξηθεί μέχρι και 25%

Κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης των αφυδατωμένων πατατών στους 35°C, η περιεκτικότητα σε καροτενοειδή μειώθηκε σταδιακά με τη συγκράτηση να είναι 30% και 10% μετά από εννέα εβδομάδες αποθήκευσης με ένα υψηλότερο βαθμό φθοράς στην αρχή.

Τα αποτελέσματα των ποιοτικών και ποσοτικών αλλαγών στα καροτενοειδή κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας των κόκκων πατάτας, απεικονίζονται στο πίνακα 11 (Tevini et al., 1986).

Στάδια επεξεργασίας					
Είδος καροτενοειδούς [μg(100g fresh/wt)]	Ωμές	Προμαγειρεμένες	Μαγειρεμένες	Ξηρές	Τέλος προϊόντος
Νεοξανθίνη	96,2	60,2	15,5	17,5	9,2
Ισομερές νεοξανθίνης	39,4	19,0	13,6	26,9	8,8
Βιολαξανθίνη	582,2	260,2	-	22,5	19,9
Λουτεοξανθίνη	-	-	29,8	33,1	-
Αουροξανθίνη	52,9	-	31,4	68,5	30,6
Μουτατοξανθίνη	-	16,0	39,3	51,5	16,6
Ισομερές μουτατοξανθίνης	-	18,8	59,5	74,5	20,7
Λουτεΐνη	267,7	233,9	246,8	260,1	129,5
β-κατοτένιο	20,2	-	-	-	-
Ολικοί διεστέρες	146,6	124,2	143,6	103,5	19,9
Ανθεραξανθίνη	-	44,6	-	-	-
Ολικά καροτενοειδή (HPLC)	1213,3	777,0	496,0	629,5	245,9
Ολικά καροτενοειδή	1149,0	1052,7	745,1	651,6	264,6

**Πίνακας 11.** Ποιοτικές και ποσοτικές αλλαγές στα καροτενοειδή, κατά τη διάρκεια προετοιμασίας των κόκκων πατάτας  
*Πηγές: Από τον Tardini et al. (1986)*

Συμπέρασμα. Ύστερα από τα "υγρά" βήματα του μαγειρέματος, η συγκράτηση των καροτενοειδών ήταν περίπου 60%. Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης, διάφορα προϊόντα αποικοδόμησης όπως τα 5,8-εποξειδία (λουτεοχρώμιο,μουτατοχρώμιο) σχηματίστηκαν. Στο τελευταίο προϊόν η συνολική περιεκτικότητα των καροτενοειδών έπεσε στο 20% έως 40% από αυτή που βρέθηκε στις φρέσκιες πατάτες. Το πιο σταθερό καροτενοειδές ήταν η λουτεΐνη κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας και της αποθήκευσης των κόκκων. Η αποθήκευση σε αδρανής ατμόσφαιρα ή σε κενό εμποδίζει την αποικοδόμηση των καροτενοειδών.

## 8.2. Μπιζέλι

Ολοκληρωμένες αναλύσεις των καροτενοειδών σε σπόρους μπιζελιών που υποθέτουμε ότι είναι καροτενοειδή χλωροπλάστες, δεν έχουν ποτέ αναφερθεί. Γενικώς, το β-καροτένιο ήταν καθορισμένο. Λοιπόν, σε τέτοια περίπτωση έχουν προσδιοριστεί οι ολικές ξανθοφύλλες, και πιο πρόσφατα η β-κρυπτοξανθίνη. Όπως συνήθως, το περιεχόμενο σε β-καροτένιο ποικίλει μεταξύ των καλλιεργειών με στάδιο ωριμότητας και μέγεθος σπόρου. Το περιεχόμενο σε καροτένιο ήταν 3 έως 5  $\mu\text{g}/(\text{g fresh wt})$ . Τα γερά πράσινα μπιζέλια περιείχαν 13,9  $\mu\text{g}/(\text{g dry wt})$ , τα κίτρινα μπιζέλια 14,8  $\mu\text{g}/(\text{g dry wt})$  (Murray 1948). Μία λεπτομερής ανάλυση του τμήματος “ακατέργαστου καροτένιου” των φρέσκων μπιζελιών αποκαλύπτει ότι τα περιεχόμενα σε β-καροτένιο και σε all-trans-β-καροτένιο συνοδεύονται από δύο cis-β-ισομερή (Panalakis και Murray, 1970) (πίνακας 12).

Οι ξηροί σπόροι μπιζελιού είχαν πολύ χαμηλό περιεχόμενο σε καροτένιο, 10 έως 100 φορές λιγότερο απ' ό,τι στα πράσινα μπιζέλια (Fordham 1975). Οι ενδοποικιλιακές διαφορές ήταν σημαντικές: 3,16 , 13,0 και 37,4  $\mu\text{g}/(100\text{g})$  στα μπιζέλια Mammoth Melting, Thomas Laxton και Early Alaska. Οι βλαστοί περιείχαν 3 έως και 10 φορές λιγότερο καροτένιο. Το περιεχόμενο σε καροτένιο από τέσσερα φορτία διαφορετικής σοδειάς από ένα μόνο χωράφι έδειξε μικρότερες μεταβολές [19,3 και 20,9  $\mu\text{g}/(\text{g dry wt})$ ]. Οι ενδοποικιλιακές μεταβολές έγιναν αντιληπτές στις καλλιέργειες Early Sweet, Trojan, Reva και Freezer, οι οποίες περιέχουν 14,0 , 15,0 , 18,0 και 12,6  $\mu\text{g}/(\text{g dry wt})$ , αντιστοίχως. Το περιεχόμενο σε καροτένιο επίσης ποίκιλε με το μέγεθος. Η ταξινόμηση κατά μέγεθος 3 και 5 των μπιζελιών Early Sweet που περιείχαν 15,3 και 11,4  $\mu\text{g}/(\text{g dry wt})$ , αποδεικνύει οριστικά ότι τα μικρότερα μπιζέλια έχουν υψηλό περιεχόμενο καροτενοειδών. Σε μια πιο λεπτομερή μελέτη, τα καροτενοειδή του πράσινου μπιζελιού διαχωρίστηκαν χρωματογραφικά σε τρία κύρια τμήματα - υδρογονάνθρακες, μονουδροξείδια καροτενοειδών και πολυοξείδια καροτενοειδών - τα οποία είχαν τότε προσδιοριστεί/καθοριστεί. Το ολικό περιεχόμενο των καροτενοειδών ήταν 38,5  $\mu\text{g}/(\text{g dry wt})$ , όπου στους υδρογονάνθρακες αποδίδονται τα 15,8, στα μονουδροξείδια καροτενοειδή τα 1,2 και στα πολυοξείδια καροτενοειδή τα 15,3  $\mu\text{g}/(\text{g dry wt})$  (Edwards και Lee, 1986). Το τμήμα του καροτενοειδούς υδρογονάνθρακα αποτελείται μόνο από β-καροτένιο.

### 8.1.1. Chick-μπιζέλια

Τα chick-μπιζέλια αναπτύσσονται και καταναλώνονται σαν σπόροι οσπρίου, στην Ασία και στην Αφρική. Η Ασία συμβάλει το 92% στη παγκόσμια παραγωγή. Στο Middle-East τα chick-μπιζέλια τρώγονται σαν πράσινο λαχανικό σε διάφορα στάδια ωριμότητας, όταν οι σπόροι είναι ακόμη πράσινοι και τρυφεροί. Αυτοί οι άγουροι σπόροι περιέχουν καροτένιο, το οποίο είναι σχεδόν ανύπαρκτο στους ξηρούς σπόρους. Το β-καροτένιο στους σπόρους του chick-μπιζελιού αναλύθηκε σε πέντε στάδια ανάπτυξης (Abu-Shakra et al., 1970). Το επίπεδο του β-καροτενίου μειώθηκε με την ωριμότητα. Δεκατέσσερις ημέρες μετά την άνθιση του σπόρου, το β-καροτένιο ήταν 1,23 μg/(g fresh wt) ή 52,4 μg/(g dry wt), είκοσι οχτώ ημέρες μετά την άνθιση ήταν 6,8 μg/(g fresh wt) ή 29 μg/(g dry wt) και σαράντα δύο ημέρες μετά την άνθιση η μείωση είναι στα 3,3 μg/(g fresh wt) ή 13,8 μg/(g dry wt).

### 8.1.2. Μεταβολές κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, του μαγειρέματος και της επεξεργασίας .

#### • Αποθήκευση

Υπάρχει μία απόκλιση -της απώλειας του καροτενίου σε τρεις καλλιέργειες πράσινων μπιζελιών που μελετήθηκαν κατά την αποθήκευσή τους κάτω από διάφορες συνθήκες, μετά τη συγκομιδή και πριν τη κονσερβοποίηση (Kelley et al., 1950). Η συγκράτηση είναι υψηλή στα μπιζέλια Pride και μειώνεται στις καλλιέργειες Shasta και Thomas Laxton. Μια ελάχιστη συγκράτηση του 73% συμβαίνει στα μπιζέλια Pride όταν πλένονται και κρατιούνται για 5 ώρες στη σκιά, 82% όταν πλένονται και κρατιούνται σε ψυχρό μέρος αποθήκευσης για 48ώρες και 85% όταν κρατιούνται για 26ώρες σε παγωμένο χιόνι. Στα μπιζέλια Shasta η συγκράτηση καροτενίου ήταν γύρω στο 80% για όλες τις συνθήκες αποθήκευσης. Στα μπιζέλια Thomas Laxton η συγκράτηση ήταν σημαντικά μικρότερη, η ελάχιστη συγκράτηση του 57% συμβαίνει στη ψυχρή αποθήκευση και οι άλλες τιμές συγκρατήσεως κυμαίνονται μεταξύ 73 και 88%.

Επίσης αναφέρθηκαν, οι επιδράσεις του χειρισμού της θέσεως της σοδειάς πάνω στο περιεχόμενο της βιταμίνης στα μπιζέλια (Lee et al., 1982). Κατά τη διάρκεια της μεταφοράς από τον αγρό στη βιομηχανική εγκατάσταση και η φόρτωση στις βιομηχανικές εγκαταστάσεις (γύρω στη 1 ώρα), η συγκράτηση του καροτενίου

ήταν 95%.

Μπιζέλια με ή χωρίς φλοιό αποθηκεύτηκαν στους 0°C, στους 4°C και στους 12 με 28°C έως και τριάντα δύο ημέρες. Οι απώλειες του καροτένιου επηρεάζονται ιδιαίτερα από τη θερμοκρασία αποθήκευσης. Ο ρυθμός μείωσης του περιεχομένου σε καροτένιο ήταν υψηλός σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 40%) και χαμηλός σε θερμοκρασίες  $\leq 4^{\circ}\text{C}$  ( $\leq 26\%$ ). Η επίδραση άλλων παραγόντων όπως οι διάφορες ποικιλίες, ο σχηματισμός της σοδειάς ή οι συνθήκες αναπτύξεως ήταν αμελητέα σε σύγκριση με την επίδραση της θερμοκρασίας (Bottcher 1987).

#### • *Μαγείρεμα*

Μελετήθηκαν δύο μέθοδοι μαγειρέματος (Oser et al., 1943). Η συγκράτηση καροτένιου των μπιζελιών ακολουθώντας τη νέα βελτιωμένη μέθοδο μαγειρέματος ήταν 94%, ενώ μετά από το παλιό τρόπο μαγειρέματος η συγκράτηση ήταν 82%. Επίσης αναφέρθηκαν, οι συγκρατήσεις καροτένιου 78%, 95% και 104% κατά το μαγείρεμα φρέσκων μπιζελιών (Gueuant και O' Hara 1953, Panalaks και Murray 1970, Weits et al. 1970).

#### • *Επεξεργασία*

Ζεμάτισμα. Από τα αποτελέσματα του ζεματίσματος, αποδεικνύεται ότι υπήρχε μια μικρή ή καμία απώλεια καροτένιου από τα μπιζέλια (Lee et al. 1946, Gueuant και O' Hara 1953, Lynch et al. 1959, Aczel 1973).

Κονσερβοποίηση. Γενικώς, η συγκράτηση καροτένιου σε κονσερβοποιημένα πράσινα φασόλια ήταν πολύ καλή - 100% ή ακόμα περισσότερο (Kelley et al. 1950, Gueuant και O' Hara 1953, Aczel 1973) (πίνακας 10). Από την άλλη πλευρά, αναφέρθηκαν απώλειες καροτένιου σε κονσερβοποιημένα μπιζέλια μετά από δύο χρόνια αποθήκευσης (Gueuant et al., 1946).

Σε μερικά λαχανικά μελετήθηκαν οι επιδράσεις της διαδικασίας στο περιεχόμενο του ισομερούς καροτένιου (Panalaks και Murray, 1970). Τα αποτελέσματα για τα πράσινα μπιζέλια δίνονται στο πίνακα 12.



Δείγμα*	Ακατέργαστρο καροτένιο	α- καροτένιο	Νέο-β-καροτένιο Β	Νέο-β-καροτένιο U	All-trans-β-καροτένιο
Φρέσκα μπιζέλια, β-ισομερή	15,7	1,1	1,7	1,5	10,7
			12,2	10,8	77,0
Κονσερβοποιημένα μπιζέλια β-ισομερή	14,1	0,6	2,4	1,9	8,5
			18,8	14,8	66,4
Αφυδατωμένα μπιζέλια	7,8	0,4	0,9	1,1	5,6
			11,8	14,5	73,7
Μαγειρεμένα μπιζέλια β-ισομερή	16,4	1,3	1,6	2,0	11,3
			10,7	13,4	75,8

**Πίνακας 12.** Το περιεχόμενο σε καροτένιο στα μπιζέλια, πριν και μετά την επεξεργασία και το μαγείρεμα.

*Πηγές Από τους Panalaks και Murray (1970).*

\* Το περιεχόμενο των μπιζελιών είναι σε  $\mu\text{g}/(\text{g dry wt})$ . Οι τιμές των β-ισομερών είναι σε ποσοστά

Συμπέρασμα: Στα φρέσκα μπιζέλια το cis-β-ισομερές αποτελείται από τμήμα β-καροτένιου γύρω στο 11 % και 12%. Αυτές οι σχετικές αναλογίες αλλάζουν στη τύχη.

Πριν αρκετά χρόνια, ερευνήθηκε η επίδραση της επεξεργασίας στο περιεχόμενο της βιταμίνης στα μπιζέλια (Lee et al. 1982, Edwards και Lee 1986). Το περιεχόμενο σε καροτένιο στα μπιζέλια ήταν 14,9 , 17,5 και 13,3  $\mu\text{g}/(\text{g .dry wt})$  στα ακατέργαστα, στα ζεματισμένα και στα κονσερβοποιημένα μπιζέλια. Αυτό διαφέρει στις κονσέρβες διαφορετικού μεγέθους, κονσέρβες #300 και #10 περιέχουν 19,2 και 14,2  $\mu\text{g}/(\text{g dry wt})$ . Η απώλεια μπορεί να οφείλεται στη μεγάλη έκθεση των κονσερβών #10 στη θέρμανση.

Τα διαφορετικά αποτελέσματα της περιεκτικότητας της βιταμίνης στα επεξεργασμένα μπιζέλια από τρία φυτά θεωρούνται σαν αιτία για τις διαφορετικές εφαρμογές της επεξεργασίας, οι οποίες είναι ευαίσθητες στη πρόοδο.

Σε μία δεύτερη αναφορά, τα καροτενοειδή του μπιζελιού διαχωρίστηκαν σε τρία τμήματα και προσδιορίστηκαν, και τα περιεχόμενα όλων των τμημάτων ήταν υψηλότερα στα κονσερβοποιημένα μπιζέλια σε σχέση με τα φρέσκα πράσινα μπιζέλια. Η αύξηση ήταν η αιτία για την απώλεια των καροτενοειδών εξαιτίας της ενέργειας; της λιποξυγενάσης στα φρέσκα μπιζέλια κατά τη διάρκεια της απόσταξης. Τα φρέσκα πράσινα μπιζέλια συγχωνεύθηκαν και παρέμειναν για 2 ώρες πριν την απόσταξη εμφανίζοντας 68% μείωση στα ολικά καροτενοειδή. Η απώλεια ήταν εμπόδιο κατά τη διάρκεια της αύξησης της αντιοξειδωσης (πυρογαλλόλη).

Ψύξη. Γενικά, οι απώλειες καροτένιου στα μπιζέλια κατά τη διάρκεια της ψύξης και της κατεψυγμένης; αποθήκευσης είναι μικρές (Fitzgerald και Fellers, 1938) . Μερικές απώλειες συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της καταψυγμένης αποθήκευσης; μη ζεματισμένων μπιζελιών (Zscheile et al., 1943). Κατά τη διάρκεια κατεψυγμένης αποθήκευσης για 11 μήνες στους - 400C, οι απώλειες καροτένιου ήταν αμελητέες αλλά το πεδίο τιμών έγινε από 7% σε 26% στους -180C (Simson et al., 1939).

Παρατηρήθηκαν μερικές διαφορές στην περιεκτικότητα του καροτένιου στα κατεψυγμένα μπιζέλια Thomas Laxton σε διαφορετικές αναλογίες, μετά τη ψύξη, μετά την αποθήκευση ή μετά το μαγείρεμα. Το πεδίο τιμών της περιεκτικότητας; του καροτένιου έγινε από 4,4 σε 5,8  $\mu\text{g}/(\text{g fresh wt})$  (Lee και άλλοι, 1946).

Δεν βρέθηκαν διαφορές στη συγκράτηση του καροτένιου μεταξύ των ζεματισμένων, κατεψυγμένων και μαγειρεμένων πράσινων φασολιών, ούτε σημειώθηκαν διαφορές κατά τη διάρκεια αποθήκευσης 12 μηνών στους - 23°C (Gueuant και O' Hara, 1953).

Πριν αρκετά χρόνια, στα κατεψυγμένα πράσινα φασόλια, όπου καλλιεργούνται στην Ισπανία, βρέθηκε να περιέχουν δύο φορές τόσο β-καροτένιο όσο στα φρέσκα μπιζέλια, δηλαδή 1,5 και 3,2  $\mu\text{g}/(\text{g fresh wt})$  (Arques et al., 1988).

Αφυδάτωση. Διαφορετικά αποτελέσματα αναφέρθηκαν γύρω από τα επίπεδα καροτένιου στα αφυδατωμένα μπιζέλια. Σε μία αναφορά αναφέρεται ότι τα αφυδατωμένα μπιζέλια περιείχαν μόνο τη μισή ποσότητα σε σχέση με τα φρέσκα μπιζέλια, ενώ σε άλλη αναφορά αναφέρεται ότι υπάρχουν ίσες ποσότητες β-καροτένιου στα φρέσκα, στα ξηραμένα με αέρα ή στα ξηραμένα με ψύξη μπιζέλια (Panalaks και Murray 1970, Weits et al., 1970).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΑΤΟ

### ΔΙΑΝΟΜΗ / ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΩΝ

### ΣΤΗΝ ΤΟΜΑΤΑ

#### 9.1. Τομάτα

Το κόκκινο χρώμα της τομάτας οφείλεται σ' ένα σημαντικό καροτένιο, το λυκοπένιο, που βρέθηκε σε επίπεδο μέχρι και 90% των συνολικών καροτενοειδών. Η έρευνα της χρωστικής ουσίας "λυκοπερσικινόνη" αρχίζει το 1913 από τον Duggar. Γύρω στα 15 χρόνια αργότερα ερευνήθηκε το περιεχόμενο σε βιταμίνης Α στις τομάτες (Morgan και Smith 1928, House et al. 1929). Ήταν αποδεδειγμένο ότι οι χρωστικές ουσίες των καροτένιων, η ύπαρξη του λυκοπένιου είναι η πιο άφθονη, συνοδεύονταν από β-καροτένιο. Η δομή του β-καροτένιου και λυκοπένιου ήταν διευκρινισμένη (Karrer et al. 1930, Kuhn και Grundmann 1932). Επιπλέον, οι ελεύθερες και εστεροποιημένες ξανθοφύλλες ήταν επίσης διαχωρισμένες. Η συγκέντρωση σε λυκοπένιο ήταν 78 μg/g, και η ποσότητα του β-καροτένιου ήταν περίπου το ένα δέκατο από αυτό του λυκοπένιου.

Το συνολικό περιεχόμενο των καροτενοειδών στις ποικιλίες της τομάτας είναι μεταξύ 70 και 190 μg/(g fresh wt). Τα καροτενοειδή είναι τα επικρατέστερα καροτένια, αποτελώντας το 90 έως 95% των συνολικών καροτενοειδών. Οι κοινές κόκκινες τομάτες επίσης περιέχουν άχρωμους πρόδρομους φυτοενίου και φυτοφλουενίου (15-30%) και μικρότερες χρωστικές ουσίες όπως β-καροτένιο, ζ-καροτένιο, γ-καροτένιο και νευροσπορένιο (Trombly και Porter 1953, Kargelet al. 1960, Curl 1961, Williams et al. 1967, Koskitalo και Ormrod 1972, Raymundo et al. 1976, Lee και Robinson 1980, Johjima και Ogura 1983).

Η διανομή / κατανομή σε τέσσερις καλλιέργειες κόκκινων τοματών απεικονίζεται στο πίνακα 13.

Ποσοστό ολικών καροτενοειδών				
Είδος καροτενοειδούς	Κοινές	Early Redchief	Summer Sunrise	New Yorker
Φυτοένιο	8,0	19,7	9,2	25,0
Φυτοφλουένιο	3,9	8,4	7,8	5,0
β-καροτένιο	14,3	2,3	6,9	5,7
ζ-καροτένιο	0,7	2,0	1,7	1,1
γ-καροτένιο	2,0	0,5	0,5	0,8
Νευροσπορένιο	0,6	0,4	0,1	0,2
Λυκοπένιο	70,5	66,7	73,7	62,2
Ολικά καροτενοειδή	1140,4	950,0	1700,0	922,0

**Πίνακας 13.** Κατανομή καροτενοειδών σε τέσσερις κόκκινες καλλιέργειες τοματών

*Πηγές: Από τους Williams et al. (1989b).*

Η κατανομή των καροτενοειδών μέσα στα φρούτα δεν είναι ομοιόμορφη. Το εξωτερικό περικάρπιο έχει την υψηλότερη συγκέντρωση καροτενοειδών και τα περιεχόμενα της κοιλότητας έχουν το υψηλότερο περιεχόμενο καροτένιου (Bauerfeind 1981). Στην τομάτα κεράσι η κατανομή των χρωστικών ουσιών είναι διαφορετική στην εσωτερική "μάζα" και στην εξωτερική "σάρκα" (Laval-Martinet al., 1975). Ενώ το β-καροτένιο είναι ισότιμα κατανεμημένο, το λυκοπένιο κυριαρχεί στη σάρκα στην οποία η συνολική περιεκτικότητα καροτενοειδούς είναι εξαπλάσια από αυτή στη μάζα.

Εκτός από τις κοινές κόκκινες τομάτες, υπάρχουν πολυάριθμα είδη και mutants τομάτες διαφόρων χρωμάτων, κυμαίνοντας από άσπρο έως βαθύ πορτοκαλί.

Μερικά είδη τομάτας έχουν πορτοκαλί χρώμα είτε γιατί δεν μπορούν να συνθέσουν καθόλου λυκοπένιο είτε γιατί κυριαρχούν καροτένια εκτός του λυκοπένιου. Στα είδη beta, το β-καροτένιο είναι η πρωταρχική χρωστική ουσία (Tomes 1963). Στο είδος delta, χρώματος κοκκινοπορτοκαλί περιέχεται δ-καροτένιο σαν η κύρια χρωστική ουσία (Kargel et al. 1960, Tomes 1963, Cabibel et al. 1981, Johjima και Ogura 1983). Οι τομάτες τύπου μανταρίνι δεν συνθέτουν όλο το trans-λυκοπένιο αλλά, το προλυκοπένιο, το πολύ-οίε ισομερή του λυκοπένιου.

## 9.2. Κατανομή /διανομή στα άλλα τμήματα του φυτού

Τα καροτενοειδή των σπόρων της τομάτας κεράσι με συνολική περιεκτικότητα καροτενοειδούς 23,7 μ(g/g fresh wt), ήταν τα επικρατέστερα τέσσερα καροτένια (980/0) (Rodríguez et al., 1975). Αποτελούνται από φυτοφλουένιο (1,7%), α-καροτένιο (2,5%), β-καροτένιο (54,4%), β- ζεακαροτένιο (1,3%), γ-καροτένιο (3,4%) και λυκοπένιο (34,6%). Σε αντίθεση με το περικάρπιο, το β-καροτένιο ήταν η κυριότερη χρωστική ουσία και το λυκοπένιο βρέθηκε σε επίπεδα του ενός δεκάτου από τα επίπεδα του στις εμπορικές τομάτες.

Στους σπόρους δύο κόκκινων τοματών και μιας τομάτας μανταρίνι, η λουτεΐνη ήταν η χρωστική ουσία που κυριαρχούσε (Rymal και Nakayama, 1974). Οι σπόροι της κόκκινης τομάτας των καλλιεργειών Chico Grande και Rutgers περιείχαν τρία κύρια καροτενοειδή : λουτεΐνη (64,4% και 90,2%), β- καροτένιο (21,5% και 5,3%) και λυκοπένιο (1;4% και 4,5%), αντιστοίχως. Οι σπόροι της μανταρίνι τομάτας Golden Jubilee περιείχαν λουτεΐνη (59,7%), β-καροτένιο (22,2%) και ζ-καροτένιο (18,1%). Η περιεκτικότητα καροτένιου στις τομάτες που απομένουν δίνονται στο πίνακα 14.

Ποσοστό ολικών καροτενοειδών						
Είδος καροτενοειδούς	RS1	RS2	RS3	RS4	RS5	RS6
Φυτοένιο	-	-	20,0	10,7	10,8	9,0
Φυτοφλουένιο	-	-	2,5	2,1	2,6	2,4
β-καροτένιο	100	75,0	55,0	17,0	9,8	2,6
γ-καροτένιο	-	8,3	10,0	4,3	2,3	0,7
ζ-καροτένιο	-	-	2,5	1,4	1,6	0,6
Λυκοπένιο	-	16,7	10,0	64,3	72,9	84,7
Ολικά καροτενοειδή [μg/(fresh wt)]	1,2	2,4	4,0	14,0	30,6	97,7

**Πίνακας 14.** Αλλαγές των κύριων καροτενίων στην ωρίμανση των τοματών

Homestead

Πηγές Από τους Meredith και Pursell (1966)

\*RS = στάδια ωρίμανσης 1 = ώριμη-Πράσινη, 2 = έχει υποστεί σπάσιμο, 3 = turning, 4 = ροζ, 5 = ελαφρό κόκκινο, 6 = κόκκινο

### **9.3. Επίδραση διαφόρων παραγόντων στη περιεκτικότητα του καροτενοειδούς.**

#### **9.3.1. Αλλαγές κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης.**

Η τομάτα είναι ένα από τα πιο σπουδαία καροτενογενικά φρούτα. Έτσι, οι αλλαγές της χρωστικής ουσίας που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης του φρούτου μελετήθηκαν πιο έντονα απ' ό τι στα άλλα φρούτα. Κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης το χρώμα της κόκκινης τομάτας αλλάζει βαθμηδόν από πράσινο σε άσπρο σε κίτρινο σε ροζ σε κόκκινο, καθώς οι χλωροπλάστες μετασχηματίζονται σε χρωμοπλάστες, οι χλωροφύλλες εξαφανίζονται και η καροτενογέννηση φθάνει στο τέλος.

Η ολική περιεκτικότητα σε καροτενοειδή εκδηλώνεται στο ελάχιστο στα μέσα της περιόδου. Αυτό το γεγονός παρατηρήθηκε για πρώτη φορά στη τομάτα κεράσι (Laval-Martin et al., 1975). Κατά τη διάρκεια της φάσης της μόνωσης που προηγείται της ωρίμανσης, στο granal σύστημα οι χλωροπλάστες υπέστησαν αποσύνθεση, και οι χλωροφύλλες και ένα μέρος των καροτενοειδών του χλωροπλάστη εξαφανίστηκαν (Laval-Martin 1974).

Αλλαγές στο περιεχόμενο του λυκοπένιου, του καροτένιου, των ξανθοφυλλών και ξανθοφυλλικού εστέρα παρατηρήθηκαν σε άγουρα, μισό-ώριμα και πλήρως ώριμα φρούτα. Η συγκέντρωση όλων των χρωστικών ουσιών αυξήθηκε, ιδιαίτερα του λυκοπένιου όπου έδειξε αύξηση 70-fold και του β-καροτένιου όπου έδειξε μια μείωση της αύξησης 5-fold (Kuhn και Grundman, 1932)

Αλλαγές στα καροτενοειδή που λαμβάνουν χώρα στις τομάτες Homestead απεικονίζονται στο πίνακα 9 (Meredith και Purcell, 1986).

Στην τομάτα κεράσι, η εξέλιξη της χρωστικής ουσίας κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας και της ωρίμανσης ακολουθήθηκε χωριστά στο εσωτερικό της μάζας και στην εξωτερική περιοχή του περικαρπίου (Laval-Martin et al., 1975). Οι χρωστικές ουσίες του χλωροπλάστη συσσωρεύτηκαν σε δύο μέρη, του φρούτου και παραμένουν σταθερές, εκτός από τις χλωροφύλλες και τη νεοξανθίνη. Το φυτοφλουένιο και το λυκοπένιο εμφανίστηκαν μόνο στο τέλος της ωρίμανσης και σχεδόν αποκλειστικά στο εξωτερικό μέρος του φρούτου. Η λυκοφύλλη και η λυκοξανθίνη μπορούσαν να ανιχνευτούν κατά τη διάρκεια ολόκληρης της περιόδου ωρίμανσης.

Επειδή η συγκέντρωση του λυκοπένιου αλλάζει σημαντικά από το ένα στάδιο ωρίμανσης στο άλλο, ήταν σκόπιμο να ληφθεί υπ όψιν ο δείκτης ωριμότητας (Cabibel και Ferry, 1979).

Σε πολλά φρούτα η διαδικασία ωρίμανσης, συμπεριλαμβανομένης και της καροτενογέννησης, συνεχίζεται και μετά τη συγκομιδή, όπου η τομάτα είναι ένα κλασικό παράδειγμα. Οι τομάτες που ωριμάζουν πάνω στο φυτό παράγουν περισσότερα καροτενοειδή από αυτές που ωριμάζουν κατά την αποθήκευση (Watada et al., 1976a).

### **9.3.2. Διαλογή**

Εντατικές μελέτες πραγματοποιήθηκαν πάνω στα γονίδια που είναι υπεύθυνα για την ποικιλία του χρώματος στα πολυάριθμα είδη τομάτας (Lincoln και Porter 1950, Jenkins και Mackinney 1955, Tomes 1967, 1969). Μια αντικειμενική έρευνα αναπτύχθηκε για τις διαλογές τομάτας με υψηλό περιεχόμενο β-καροτένιου. Αναπτύχθηκε μια μεγάλη ποικιλία beta με πορτοκαλο-κόκκινη σάρκα και περιεχόμενο σε καροτένιο 100 μg/g, το οποίο το 88% είναι β-καροτένιο (Kohler και άλλοι, 1947). Διαλέχτηκε η καλλιέργεια Caro-Red, με μέσο όρο περιεχόμενο β-καροτένιου 44 μg/g.

### **9.3.3. Εφαρμογές καλλιέργειας.**

Υπάρχουν διαφορετικές εφαρμογές καλλιέργειας, όπως το χωράφι, τα γυάλινα και πλαστικά θερμοκήπια καθώς και μέρη φρούτων όπου το φυτό επηρεάζει το περιεχόμενο σε καροτινοειδή των τοματών (Cabibel και Ferry, 1980). Τα φρούτα που καλλιεργούνται στο χωράφι είναι πλούσια σε καροτενοειδή, γεγονός που είναι γνωστό εδώ και 60 χρόνια.

## **9.4. Αλλαγές κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης και της επεξεργασίας.**

Οι τομάτες υποβάλλονται σε επεξεργασία για χυμούς και πάστες ή πουρέ, και τα δύο με έντονο χρώμα που μεταδίδεται από το λυκοπένιο. Συνεπώς, η έρευνα για τις αλλαγές στα καροτενοειδή αφορούσε και τα δύο μαζί με β-καροτένιο (προβιταμίνη) και με λυκοπένιο, το οποίο καθορίζει το χρώμα των προϊόντων .

#### 9.4.1. Αποθήκευση

Στις τομάτες που ωριμάζουν κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, το περιεχόμενο σε β-καροτένιου ποικίλει άμεσα με την ωριμότητα του φρούτου στη συγκομιδή (Watada et al., 1976a). Ο μέσος όρος του περιεχομένου του β-καροτένιου των ώριμων τοματών που συγκομίστηκαν ως ώριμες πράσινες, σκληρές (σφιχτές), και ώριμες ήταν 4,0 , 5,1 και 5,9  $\mu\text{g}/(\text{g fresh wt})$ , αντιστοίχως.

Παρατηρήθηκαν αλλαγές στα επίπεδα του β-καροτένιου και λυκοπένιου, κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης των τοματών (Veloso de Almeida et al., 1977). Οι διακυμάνσεις διαφέρουν μεταξύ των καλλιιεργειών. Το περιεχόμενο σε β-καροτένιου ήταν αμετάβλητο κατά τη διάρκεια της πρώτης εβδομάδας, αλλά το λυκοπένιο μειώθηκε πολύ γρήγορα, έως και 10% του αρχικού περιεχομένου στο τέλος της αποθηκευτικής περιόδου.

#### 9.4.2. Επεξεργασία

Κονσερβοποίηση. Ο κονσερβοποιημένος τοματοχυμός συγκρατεί το 95% της αρχικής περιεκτικότητας του καροτένιου κατά τη διάρκεια δύο χρόνων αποθήκευσης στους 10° έως 27°C. Στις γερές τομάτες η διατήρηση ήταν 84% μετά από 18 μήνες και μειώθηκε στο 75% μετά από 24 μήνες (Sheft et al., 1949). Κατά τη διάρκεια της θερμικής αποστείρωσης του τοματοχυμού, το λυκοπένιο μειώθηκε 1 % έως 2% μετά από 7 λεπτά στους 90° έως 100°C και 17% στους 130°C (Miki και Akatsu, 1970). Κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης του τοματοχυμού σε θερμοκρασία δωματίου για 6 μήνες, το περιεχόμενο σε λυκοπένιο παραμένει σταθερό και μειώθηκε έως 2% όταν εκτέθηκε στο φως του ήλιου για 6 μήνες (Miki και Akatsu, 1971).

Τα συγκριτικά ποσοστά του καροτένιου στις φρέσκοιες τομάτες, νέο-β-καροτένιο B (13,7%), νέο-β-καροτένιο U (3,8%) και όλο το trans-β-καροτένιο (82,5%) άλλαξαν σε 33,6%, 5,4% και 61,0% στις κονσερβοποιημένες τομάτες (Panalaks και Murray, 1970).

Αφυδάτωση. Ο παράγων επίδρασης της απώλειας του λυκοπένιου κατά τη διάρκεια της συμπύκνωσης του τοματοχυμού εμφανίστηκε να είναι η διάρκεια της θέρμανσης απ' ό,τι της θερμοκρασίας (Monselise και Berk, 1954).

Μελετήθηκε η σταθερότητα του λυκοπένιου κατά τη διάρκεια της θέρμανσης της τομάτας πολτού (Cole και Karur, 1957). Ο ρυθμός συντριβής του λυκοπένιου



ποικίλει σύμφωνα με την ύπαρξη διαθέσιμου οξυγόνου, τη θερμοκρασία και την ένταση φωτισμού. Η θέρμανση του τοματοπολτού στους 100°C στο φως της ημέρας παρουσία παραγόμενου οξυγόνου είχε απώλεια 15% μετά από 1 ώρα και 33% μετά από 3 ώρες. Μετά τη θέρμανση για 3 ώρες με παρουσία οξυγόνου και στο φως, η απώλεια αυξήθηκε με θερμοκρασία 20% στους 60°C και 60% στους 110°C.

Οι αλλαγές στη χρωστική ουσία και στο χρώμα, σαν αποτέλεσμα θερμικής συμπύκνωσης του τοματοπολτού ερευνήθηκαν στους χυμούς που επαναφέρονται στη φυσική κατάσταση από πάστες με 10%, 15% και 20% διαλυτά στερεά (Noble 1975). Τα ολικά καροτενοειδή ήταν υψηλά στους περισσότερους συμπυκνωμένους πολτούς, καταλήγοντας σε απώλειες 11%, 22% και 15% στο λυκοπένιο και 12%, 20% και 26% στα ολικά καροτενοειδή, σχετικά με τους ασυμπύκνωτους πολτούς τομάτας.

Κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης της τομάτας πουρέ, τα περιεχόμενα σε β-καροτένιο και λυκοπένιο μειώθηκαν (Aczel 1972). Ο ρυθμός μείωσης του λυκοπένιου ήταν μεγαλύτερος από αυτό του β-καροτένιου. Ένας χρόνος αποθήκευσης μειώνει το περιεχόμενο και των δύο χρωστικών ουσιών στο μισό της αρχικής αξίας, τα οποία είναι 190 και 380 μg/g. Η κύρια αιτία της εξασθένησης του χρώματος της σκόνης τομάτας κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης ήταν η οξειδωτική του λυκοπένιου καθώς και η trans-cis ισομερίωση του. Η υπερβολικά έντονη αποξήρανση ενισχύει τις απώλειες της οξειδωτικής. Η αποθήκευση σε αδρανή ατμόσφαιρα βελτιώνει τη διατήρηση του χρώματος (Lonvic et al, 1970).

Οι πάστες τομάτας φτιάχτηκαν από την χαρακτηριστική ροζ τομάτα. Τα περισσότερα φυσικά καροτενοειδή διατηρούνται μετά την επεξεργασία. Η συνολική περιεκτικότητα του καροτένιου αντιστοιχεί στην αύξηση του επιπέδου των ώριμων φρούτων (Liu και Luh, 1977).

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

## ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΒΙΟΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΩΝ

### 10.1. Φυτοορμόνες

Τα καροτενοειδή των φυτών επηρεάζονται αντίστροφα από ποικίλους ενδογενείς και εξωγενείς παράγοντες που επιδρούν στην ανάπτυξη του φυτού.

Η χρήση του αβισικού οξέος σε απομονωμένες τομάτες Rudgers μείωσε το χρόνο της αρχικής ωρίμανσης στο 50%, καθώς υπεδείχθη από την εμφάνιση του κόκκινου χρώματος (Mizrahi et al., 1978).

Το αιθυλένιο, το οποίο καλείται ως ορμόνη του φρούτου-ωρίμανσης, είναι πολύ συνηθισμένο να συμβάλλει θετικά στην ωρίμανση. Η ποιότητα του αιθυλενίου-ωρίμανσης των τοματών, όπου περιλαμβάνεται στις αλλαγές των καροτενοειδών, έχει ερευνηθεί επανειλημμένα (Russo et al., 1975). Μία επίδραση ήταν η μείωση του περιεχομένου σε λυκοπένιο σε μερικές καλλιέργειες. Οι τομάτες Veegan, όπου έφθασαν στο 90% της ανάπτυξης και επεξεργασμένες με αιθυλένιο, έδειξαν να επιταχύνουν την αναλογία της αφυδατωμένης χλωροφύλλης και τη γρήγορη σύνθεση του καροτένιου και του λυκοπένιου (Medina et al., 1981). Η ίδια επίδραση του αιθυλενίου παρατηρήθηκε σε διάφορες καλλιέργειες, παρουσιάζοντας τις τομάτες New Yorker με την υψηλότερη αύξηση σε λυκοπένιο (Elkner et al., 1984).

### 10.2. Φως

Τα καροτενοειδή συνθέτονται εντός των φρούτων, των βολβών και των ριζών όπου μόνο η χαμηλή ένταση του φωτός μπορεί να εισδύσει. Για πρακτικούς λόγους έχει μελετηθεί πλήρως η επίδραση του φωτός στην ανάπτυξη του χρώματος στις τομάτες. Η μελέτη έδειξε ότι το φως αυξάνει τη σύνθεση του καροτενοειδούς, με το κόκκινο φως γίνεται πιο αποτελεσματική από το άσπρο ή το πράσινο φως (Jen 1974). Στη πραγματικότητα, το κόκκινο φως προκάλεσε σύνθεση του καροτενοειδούς και το μακρινό-κόκκινο φως ανέστειλε την ωρίμανση των τοματών, έτσι ώστε να προτείνουν την ανταπόκριση του μεσολαβητή-φυτοχρωμίου (Thomas και Jen, 1974a,b). Οι σχετικές επιδράσεις του φωτός και του etherphon ( $C_2H_6 ClO_3P$ ) στην

ωρίμανση των αποσπασμένων τοματών έδειξαν ότι η βιοσύνθεση των καροτενοειδών εξαρτάται από το φως και ότι το etherphon δεν επιδρά στο ολικό περιεχόμενο του καροτενοειδούς (Paynter και Jen, 1976).

Από την άλλη πλευρά, οι τομάτες που ωρίμασαν στο σκοτάδι και στο φως περιλαμβάνουν το ίδιο πρότυπο καροτενοειδούς όπου έδειξαν ότι η καροτενογέννηση είναι ανεξάρτητη από το φως. Αυτό ενδέχεται να διεγερθεί από το φως, αλλά το φως δεν απαιτείται για την επαγωγή (Raymundo et al., 1976).

### 10.3. Θερμοκρασία

Γενικά, η άριστη θερμοκρασία για τη καροτενογέννηση στα φυτά είναι σχετικά χαμηλή. Η σύνθεση των κύριων χρωστικών ουσιών έδειξε ότι είναι ευαίσθητη στη θερμοκρασία. Η ευαισθησία στη θερμοκρασία ποικίλει από φυτό σε φυτό.

Η ευαισθησία στη θερμοκρασία μελετήθηκε πλήρως σε συνδυασμό με το σχηματισμό του λυκοπένιου στην τομάτα. Η άριστη θερμοκρασία για το σχηματισμό του λυκοπένιου στην τομάτα είναι 16°C έως 21°C ενώ πάνω από 30°C δε σχηματίζεται. Τα αποσπασμένα φρούτα, όπου ωρίμασαν σε θερμοκρασία μεταξύ των 32°C και 38°C, γίνονται κίτρινα και μετά η θερμοκρασία πέφτει (20-24°C) και αυτά αναπτύσσονται κανονικά (Went et al., 1942). η σύνθεση του β-καροτένιου δεν επηρεάστηκε από τη θερμοκρασία (Goodwin και Jamikom 1952, Tomes et al. 1956, Tomas 1963, Laval-Martin et al. 1975). Στις ώριμες τομάτες το β-καροτένιο συνθέτεται ' πρώτα, πριν τη μαζική συσσώρευση του λυκοπένιου (Raymundo et al. 1970, Laval-Martin 1975).

Η επίδραση της άριστης θερμοκρασίας στην ποιότητα του χρώματος και στη σύνθεση των χρωστικών ουσιών στις ώριμες τομάτες ερευνήθηκε από τους Koskitalo και Ommrod (1972). Τα φρούτα εκτεθειμένα στις ημερήσιες συνθήκες των 18°C έως 26°C είχαν το υψηλότερο περιεχόμενο χρωστικών ουσιών, με το λυκοπένιο να περιλαμβάνει το 90% των καροτενίων. Σε αυτές τις συνθήκες η αναλογία της βιοσύνθεσης του καροτενοειδούς ήταν υψηλότερη, ενώ στα φρούτα που είναι εκτεθειμένα στις ημερήσιες συνθήκες σε χαμηλή θερμοκρασία η διαδικασία ωρίμανσης ήταν επιβραδυνόμενη. Οι τομάτες, από διάφορους γενοτύπους που ωρίμασαν στο κλίμα, εκτεθειμένες στους 27,5°C ή στους 30°C κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης έδειξαν σημαντική μείωση στη συγκέντρωση του καροτενοειδούς και στο

σκάσιμο του χρώματος σε σύγκριση με τις τομάτες που διατηρούνται στους 25°C (Yakis et al., 1984). Επίσης μελετήθηκαν οι επιδράσεις της υψηλής θερμοκρασίας στους καρπούς της τομάτας από διάφορους γενοτύπους που ωρίμασαν στο κλίμα του θερμοκηπίου (Yakir et al. 1984). Ο μέσος όρος της θερμοκρασίας στις ημερήσιες συνθήκες ήταν 22,8°C έως 30,5°C και 16,9°C έως 24,7°C. Ένα υψηλότερο ποσοστό λυκοπένιου βρέθηκε σε όλα είδη που ωρίμασαν στην υψηλή θερμοκρασία θερμοκηπίου, τα οποία επίσης ωρίμασαν σε μια υψηλή αναλογία απ' ότι τα ελεγχόμενα φρούτα. Αυτά τα αποτελέσματα εξηγούνται από το γεγονός ότι τα φρούτα εκτέθηκαν μόνο στα τμήμα της ημέρας σε θερμοκρασίες πάνω από τους 30°C. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν πρώιμα, διαπιστώνοντας ότι οι τομάτες εκτέθηκαν σε θερμοκρασία μεγάλης διακύμανσης; πάνω στο κλίμα όπου ωριμάζουν κανονικά εάν η θερμοκρασία τη νύχτα είναι χαμηλότερη από τους 30°C (Sayre et al. 1953). Τα περιεχόμενα σε φυτοένιο και φυτοφλουένιο, οι πρώτοι έγχρωμοι πρόδρομοι στη βιοσύνθεση του καροτενοειδούς, είναι άσχετα αν δεν εξετάστηκαν σαν μέρος των αλλαγών στο πρότυπο του καροτενοειδούς που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης (Gross 1987).

#### **10.4. Λιπάσματα**

Η μελέτη για την επίδραση των λιπασμάτων στο περιεχόμενο του καροτένιου στις γλυκοπατάτες και στα καρότα έδειξε ότι τα υψηλά επίπεδα του αζώτου κατέληγαν σε αύξηση του περιεχόμενου σε καροτένιο αλλά δε σημειώθηκε τέτοια επίδραση από το κάλιο (Samuels και Landrau 1952, Habben 1973). Πρώιμα αποτελέσματα για την επίδραση των δύο λιπασμάτων παρουσιάστηκαν εν τούτοις αντιφατικά.

Αυξημένα ποσοστά Κ τροφοδοτούσαν τις τομάτες με αυξημένο το ολικό περιεχόμενο σε καροτενοειδή. Ακολουθούσε το λυκοπένιο με παρόμοια τάση, ενώ είχε αντίθετη επίδραση στα επίπεδα του β-καροτένιου (Trudel και Ozburn, 1971). Το τελευταίο αποτέλεσμα οφείλεται περισσότερο στη σχέση πρόδρομος-προϊόν ανάμεσα στις δύο χρωστικές ουσίες απ' ότι στο λίπασμα.

### 10.5. Διάφοροι παράγοντες

Διαφορετικές γεωργικές μεθόδους, όπως το πλαστικό θερμοκήπιο ή το χωράφι, καθώς και μέρη του φρούτου πάνω στο φυτό, επιδρούν στο περιεχόμενο του καροτενοειδούς στις τομάτες. Το υψηλότερο περιεχόμενο σε καροτένιο βρέθηκε στα φρούτα που αναπτύσσονται στο κλήμα. Το άμεσο πλαστικό κάλυμμα με διάτρητο σεντονόπανο πολυαιθυλενίου εφαρμοσμένο για ασφαλή ώρα δημιουργούσε τριπλάσια αύξηση στο περιεχόμενο του καροτένιου στο καρότο, ενώ στην ακάλυπτη καλλιέργεια η αύξηση ήταν μόνο διπλάσια. Στα μαρούλι η επίδραση ήταν αντίθετη, καλυμμένα και μη καλυμμένα φυτά περιείχαν 11,0 και 16,6 g/(g fresg wt) καροτένιου, αντιστοίχως (Benoit et al., 1984).

Ο Titavit (ασκορβικό τιτάνιο) επηρέασε τη δυναμική της ωρίμανσης της τομάτας προωθώντας τη κυκλοποίηση του λυκοπένιου, οπότε το περιεχόμενο σε β-καροτένιο βγήκε γύρω στο 18% έως 20% υψηλότερο στα επεξεργασμένα φρούτα (Biacs et al., 1988).

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Ποσοστό ολικών καροτενοειδών						
Λαχανικά	Ακατέργαστο καροτένιο [μg/(g fresh wt)]	Ακαθαρσία	Νέο-β- καροτένιο U	β- Καροτένιο	Νέο-β- καροτένιο B	α- Καροτένιο
Πράσινο πατζαρι	33	4	10	76	10	-
Μπρόκολο	12	13	1	80	6	-
Ποικιλίες λαχάνου	59	7	10	77	6	-
Ινδική μουστάρδα	41	6	9	78	7	-
Σπανάκι	46	5	12	76	7	-
Σέσκουλο	33	7	10	76	7	-
Κολοκύθι	4	42	4	45	3	6
Καροτα	96	5	1	62	3	29
Γλυκοπατάτα	65	10	0	86	4	-

**Πίνακας 15.** Συστατικά του ακατέργαστου καροτένιου σε ωμά λαχανικά

*Πηγές: Από τον Kammererer et al. (1945)*

	α-Καροτένιο*	β-Καροτένιο*
Σπαράγγια	17,41	581,37
Πράσινα πατζάρια	3,47	5027,67
Μπρόκολο	1,61	762,89
Καρότα	3789,67	7602,78
Πράσινα φασόλια	64,44	364,23
Πράσινο πιπέρι	33,78	217,13
Μαρούλι	4,43	329,86
Μπάμια	28,09	431,84
Αρακάς	16,02	557,56
Σπανάκι	0,00#	4312,01
Κολοκύθα	12,13	177,56
Γλυκοπατάτα	0,00#	8610,86

**Πίνακας 16.** Το περιεχόμενο σε προβιταμίνη Α στα λαχανικά

*Πηγές: Από τους Bareaui και Bushway (1986)*

\* Οι μονάδες είναι  $\mu\text{g}/(100\text{g})$  προϊόντος, ο μέσος όρος των ολικών αναλύσεων τοποθεσιών και μηνών.

#0,00 - Καμία ανίχνευση. Το όριο ανιχνεύσεως είναι  $1 \mu\text{g}/(100\text{g})$  προϊόντος για όλες τις συνθέσεις.

## ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ (ΕΠΕΞΗΓΗΣΗ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΟΡΩΝ)

Οι in vitro και in vivo έλεγχοι είναι οι έλεγχοι καταλληλότητας νέων ουσιών τροφίμων. Ένα από τα κυριότερα κριτήρια με βάση τα οποία προτείνονται νέες ουσίες για να χρησιμοποιηθούν ή να προστεθούν στα τρόφιμά, και βέβαια, μία από τις βασικότερες αρχές που ισχύουν στη λήψη των αποφάσεων για το σχεδιασμό νέων προϊόντων, είναι η διασφάλιση της υγείας των καταναλωτών. Τα νέα τρόφιμα δηλαδή (όπως αυτά κυκλοφορούν σήμερα) πρέπει να έχουν ελεγχθεί πλήρως όσον αφορά τις επιπτώσεις τους στη δημόσια υγεία.

In vitro έλεγχοι είναι μια σειρά από βραχύχρονους ελέγχους (short - term test), με τους οποίους ελέγχεται η μεταλλαξιγόνος δράση των ουσιών αυτών. In vivo έλεγχοι είναι η εξέταση της χημικής δομής των ουσιών.



## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όπως διαπιστώσαμε, τα καροτενοειδή είναι από τις σημαντικότερες και γνωστότερες φυσικές χρωστικές ουσίες. Τα καροτενοειδή μπορούν να βρεθούν και στα ζώα, όπου είναι και η αιτία για τα χρώματα των πουλιών, των ψαριών, των εντόμων, αλλά και στα φυτά. Πολλά προϊόντα που προσφέρονται από αυτούς τους οργανισμούς, περιέχουν καροτενοειδή. Γι' αυτό το λόγο, είναι το βασικό στοιχείο της διατροφής των ζώων, ώστε να συντεθούν τα απαραίτητα ποσά βιταμίνης Α και χαρακτηρίζονται σαν προβιταμίνες Α.

Αφού αναλύσαμε τη δομή, τη σύνθεση, τις ιδιότητες και τις λειτουργίες των καροτενοειδών, εξετάσαμε τη χρήση τους. Διαπιστώθηκε, ότι χρησιμοποιούνται στο φαγητό, μέσω φυσικών εκχυλίσματων. Τα καροτενοειδή προστίθενται στην τροφή και καταναλώνονται, ενώ άλλα, που ονομάζονται μέσα χρώσης προστίθενται στην τροφή των ζώων και χρωματίζουν είτε τον σωματικό ιστό (δέρμα και λίπος) είτε τα προϊόντα τους.

Επιπλέον, είναι χρήσιμα για την ίδια τη ζωή και την υγεία του ανθρώπου, καθώς έχει αποδειχθεί ότι η αυξημένη κατανάλωση ορισμένων λαχανικών, έχει ως αποτέλεσμα τα χαμηλά ποσοστά εμφάνισης καρκίνου στον ανθρώπινο οργανισμό. Όπως αναφέρθηκε, το αποτέλεσμα αποδίδεται σε μια συγκεκριμένη προληπτική δράση του β-καροτένιου. Αλλά και στα ζώα, η θεραπεία με β-καροτένιο, με κανθαξανθίνη και εκχυλίσματα φυκιών, προκάλεσε εξασθένηση του καρκινώματος. Η εμπόδιση της έμμεσης και άμεσης χημικής καρκινογένεσης από τα καροτενοειδή (β-καροτένιο και κανθαξανθίνη) οφείλεται, στην ικανότητα τους να αντιδρούν αντιοξειδωτικά. Γι' αυτούς τους λόγους, τα καροτενοειδή θεωρούνται πιθανές ουσίες εμπόδισης καρκίνου και η κατανάλωση τους, είναι απαραίτητη για τους έμβιους οργανισμούς. Η κύρια χρήση των τροφικών καροτενοειδών όμως, είναι ο εμποδισμός ή η διόρθωση της έλλειψης βιταμίνης Α στον άνθρωπο.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abu-Shakra, S., Mirza, S., and Tannous, R. (1970) Chemical composition and acid content of chickpea seeds at different stages of development. *J. Sci. Food Agric.* 21, 91-93.
- Almeida, L.B., and Penteado, M.V.C. (1988) Carotenoids and provitamin A of white fleshed Brazilian sweet potatoes (*Ipomoea batatas* Lam.). *J. Food Compos. Anal.* 1, 341-352.
- Arques, M.J., Font, G., and Farre, R. (1988). Determination of thiamin, riboflavin and Beta-carotene in fresh and frozen vegetable foods, *Anal. Bromatol: XL-1*, 181-186.
- Bauernfeind, J.C. (1972). Carotenoid vitamin A precursors and analogs in foods and feeds *J. Agric. Food Chem.* 20, 456-473.
- Bauernfeind, J.C., ed. (1981). *Carotenoids as Colorants and Vitamin A Precursors*. Academic Press, New York.
- Ben-Aziz A., Britton, G., and Goodwin, T.W. (1973). Carotene epoxides of *Lycopersicon esculentum*: 12, 2759-2764.
- Benoit, P., Ceustermans, C., Rouchaud, J., and Vlassak, K. (1984).
- Bias, P.A., Daood, H.G., Czinkotai, B., Hajdu, P., and Kiss-Kutz, N. (1988). Effect of Titavit treatment on the dynamics of tomato fruit ripeness. *Acta Hort* 220, 433-438.
- Bjornland, T., Borch, G., and Liaaen-Jensen, S. (1984). Configurational studies on red algae carotenoids. *Phytochemistry* 23, 1711-1715.
- Britton, G. (1983). *The Biochemistry of Natural Pigments*, Cambridge Texts in Chemistry and Biochemistry
- Britton, G. (1989) Carotenoids and polyterpenoids. *Nat. Prod. Rep.* 6, 359-392. Bodea, C., and Nicoté, E. (1957). The constitution of physoxanthin. *Ann.*
- Burger, M., Hein, L. W., Teply, L. J., Derse, P. H, and Krieger, C. H (1956). nutrients in frozen foods. Vitamin, mineral and proximate composition of frozen

- Bushway, R.J. (1986) Determination of .alpha.- and .beta.-carotene in some raw fruits and vegetables by high-performance liquid chromatography, *J. Agric. Food Chem*: 34,409-412.
- Carotenoid biosynthesis-a target for herbicide activ *Z. Naturforsch.* 34c, 979-985.
- Cabibel, M., and Ferry, P. (1980) Evolution of carotenoids in tomatoes as a function of ripeness levels and cultural condition *Annales de Technologie Agricole* 29,27-45.
- Cabibel, M., Lapize, F., and Ferry, P. (1981). Determination of carotenes in tomatoes by high performance liquid chromatography. Application to some varieties of tomatoes. *Sci. Aliment.* 1(4),489-500.
- Caldwell, J.S., Brunstetter, B.C., Culpepper, C.W., and Ezell, B.D. (1945).
- Causes and control discoloration in dehydration of white potatoes. *The Canner* 100, 13, 14, 15.
- Chem. 609, 181-185. Bottcher, H. (1987). Quality changes of green peas (*Pisum sativum* L.)
- Cholnoky, L., Szabolcs, J., and Nagy, E. (1958). Carotenoid color matters. IY. a-Cryptoxanthin. *Ann. Chem.* 616,207-218.
- Chou, H-E., and Breene, W.M. (1972). Oxidative decoloration of b-carotene in low- moisture model systems. *J. Food Sci.* 37,66-68.
- Clifcom, L.E. (1948). Factors influencing vitamin content of canned foods. *Adv. Food Res.* 1,39-104.
- Cole, E.R., and Kapur, N.S. (1957a). The stability of lycopene. Degradation by oxygen. *J. Sci. Food Agric.* 8, 360-365.
- Cole, E.R., and Kapur, N.S. (1957b). The stability of lycopene. Oxidation during heating of tomato pulps. *J. Sci. Food Agric.* 8,366-368.
- Costes, C., Burghoffer, C., Carayol, E., Ducet, G., and Diano, M. (1976).
- Occurrence of carotenoids in non-plastidial materials from potato tuber cells. *Plant. Sci. Lett.* 6, 153-159.
- Curl, L.A (1956). On the structure of hydroxy- $\alpha$ -carotene from orange juice. *Food Res.* 21, 689-693.
- Curl, A.L. (1961). The xanthophylls of tomatoes. *J. Food Sci.* 26, 106-111.

- Curl, AL. (1962). The carotenoids of red bell peppers. *Agric. Food Chem.* 10, 504-509
- Czygan, F.-C., ed. (1980). *Pigments Plants*, 2nd ed. Fischer, Stuttgart. Davies, B.H. (1976). Carotenoids. *Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments*, vol 2, T.W. Goodwin, ed. Academic Press, London: 38-165.
- Davies, B.H., Matthews, S., and Kirk, (1970). The nature and biosynthesis of the carotenoids of different colour varieties of *Capsicum annum*. *Phytochemistry* 9, 797-805.
- Di Mascio, P., Kaiser, S., and Sies, H. (1989). Lycopene as the most efficient biological singlet oxygen quencher. *Arch. Biochem. Biophys.* 279, 532-538.
- Edwards, C.G., and Lee, C.Y. (1986). Measurement of provitamin A carotenoids in fresh and canned carrots and green peas. *J. Food Sci.* 51, 534-535.
- Edwards, R.A., and Reuter, F.H. (1967). Pigment changes during the maturation of tomato fruits. *Food Technol. Aust.* 19, 352-357.
- Elkner, K., Bakowski, I, and Babik, J. (1984). The effect of ethrel on the chemical composition of tomatoes cultivated for processing. *Biul. Warzywniczy* 27, 531-553.
- Eskin, M.A.N., Grossman, S., and Pinsky, A (1977). Biochemistry of lipoxygenase in relation to food quality. *Critic. Rev. Food, Sci. Nutr.* 9, 1-40.
- Fishwick, M.I, and Wright, A.J. (1980). Isolation and characterization of amyloplast envelope membranes from *Solanum tuberosum*. *Phytochemistry* 19, 55-59.
- Fitzgerald, G.A, and Fellers, C.R. (1938). Carotene and ascorbic acid content of fresh market and commercially frozen fruits and vegetables. *Food Rev.* 3, 109-120.
- Fordham, J.R., Wells, C.E., and Chen, L.H. (1975). Sprouting of seeds and nutrient composition of seeds and sprouts. *J. Food Sci.* 40, 552-556.
- Fordham, J., and Nakayama, T.M. (1959). Destruction of carotenoids in isolated chloroplasts. *Nature* 184, B.A 66.
- Goedheer, J.C. (1979). Carotenoids in the photosynthetic apparatus. *Ber. Deutsch. Bot. Ges.* 92, 436.

- Goodwin, T.W., ed. (1976). *Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments*, vols. 1, 2, 2nd ed. Academic Press, London.
- Goodwin, T.W. (1980). *The Biochemistry of the Carotenoids*, vol. 1, 2nd ed. Chapman and Hall, London.
- Goodwin, T.W., and Jamikorn, M. (1952). Biosynthesis of carotenoids in Penning tomatoes. *Nature* 170, 104-105
- Gross, I. (1985). Carotenoid pigments in the developing cherry (*Prunus avium*) v. "Doenissen's Gelbe." *Gartenbauwiss.* 50, 88-90.
- Gross, J. (1987). *Pigments in Fruits*. Academic Press, London.
- Gross, J., Carmon, M., Lifshitz, A., and Costes, C. (1976). Carotenoids of banana pulp, peel and leaves. *Lebensm. Wiss. Technol.* 9, 211-214.
- Gueaant, N.B., and O' Hara, M.B. (1953). Vitamin retention in peas and lima beans after blanching, freezing, processing in tin and in glass, after storage and after cooking. *Food Technol.* 7, 473-477.
- Gueaant, N.B., Vavich, M.G., Fardio, Dutcher, R.A., and Stem, R.M. (1946). The nutritive value of canned foods. Changes in the vitamin content of foods During Canning. *J. Nutr.* 32, 435-438.
- Habben, J. (1973). Einfluss der Stickstoff- und Kaliumdüngung auf Ertrag und Qualität der Mohre (*Daucus carota* L.). *Landwirtsch. Forsch.* 26, 156-172.
- Hansen, S., and Maret, W. (1988). Retinal is not formed in vitro by enzymatic central cleavage of  $\beta$ -carotene. *Biochemistry* 27, 200-206.
- Heinonen, M.I., Ollilainen, Y., Linkola, E.K., Varo, P.T., and KoiVistoinen, P.E. (1989). Carotenoids in Finnish foods: vegetables, fruits and berries. *J. Agric. Food Chem.* 37, 655-659.
- Hildebrand, D.F., and Hytnowitz, Th. (1982). Carotene and chlorophyll bleaching by soybeans with and without seed lipoxygenase-1. *J. Agric. Food Chem.* 30, 705-708.
- Jen, J. J. (1974) Influence of direct plastic covering upon the quality of carrots and lettuce. *Acta Horti-* 154, 321-328.
- Kemmerer, A.R., Fraps, G.S., and Meinke, W.W. (1945). Constituents of the crude carotene of certain human foods. *Food Res.* 10, 66-71.

- Kohler, G.W., Lincoln, R.E., Porter, J.W., Zscheile, F.P., Caldwell, R.M., Harper, R.H., and Silver, W. (1947). Selection and breeding for high  $\beta$ -carotene content (provitamin A) in tomato. *Gaz.* 109,219-225.
- Koskitalo, L.N., and Ormrod, D.P (1972) Effects of sub-optimal ripening temperatures on the color quality and pigment composition in tomato fruit. *J. Food sci.* 37, 56-59.
- Krinsky, N.I (1979). Carotenoid protection against oxidation. 51,649-660.
- Krinsky, N.I (1989). Beta-carotene: Functions. In *New Protective Roles for Selected Nutrients*, G.A. Spiller and J. Scala, eds. Alan R. Liss, New York, 1-15.
- Lee, F.A., Gortner, W.A., and Whitcombe, J. (1946). Effect offering rate of vegetables. *Ind. Eng. Chem.* 38, 341-346.
- Lynch, L.J., Mitchell, R.S., and Casimir, D.J. (1959). Preservation of green peas. *Adv. Food Res.* 9, 61-151.
- Meredith, F.I., and Purcell, A.E. (1966). Changes in the concentration of carotenes of ripening Homestead tomatoes. *Proc. Am. Soc. Hortic. Sci.* 89, 544-548.
- Monselise, I.I., and Berk, Z. (1954). Oxidative destruction of lycopene during the manufacture of tomato puree. *Bul. Res. Council Isr.* 4, 188-191.
- Morgan, A., and Smith, L.L.W. (1928). Development of Vitamin A in tomatoes. *Soc. Exp. Biol. Med. Proc.* 26, 44.
- Moster, J.B., Quackenbush, F.W., and Porter, I.W. (1952). The carotenoids of corn seedlings. *Arch. Biochem. Biophys.* 38,287-290.
- Noble, AC. (1975). Investigation of the color changes in heat concentrated tomato pulp. *Food Chem.* 23, 48-49.
- Panalaks, T., and Murray, T.K (1970). The effect of processing in the carotene of carotene isomers in vegetables and peaches. *J. Inst. Can. Technol. Aliment.* 3, 145-151
- Pendlington, S., Dupont, M.S., and Trussel, F.J. (1960). The carotenoid pigments of *Solanum tuberosum*. *Biochem. J.* 94, 25 p.
- Raymundo, L.C., Chichester, C.o., and Simpson, KL. (1976). Light dependent carotenoid synthesis in tomato fruit. *J. Agric. Food Chem.* 24, 59-64.

- Rodrigues, D.B., Lee, T.-C., and Chichester, C.o. (1975). Comparative study of the carotenoid composition of the seeds of in penning *Momordica charantia* and tomatoes. *Plant Physiol*- 56,626-629.
- Rymal, K.S., and Nakayama, T.o.M. (1974). Major carotenoids of the seeds of three cultivars of the tomato. *J. Agric. Food Chem.* 22, 715-717.
- Samuels, G., and Landrau, P. (1952). The influence of fertilizers on the carotene content of sweet potatoes. *Agron. J.* 44, 348-352.
- Varzakas T. and Katsaros N. (2012). General occurrence, structure, physicochemical properties, biosynthesis- industrial synthesis and commercial use of carotenoids- Absorption, transport and RDA of carotenoids as well as commonly used natural extracts of mixed carotenoids. Proceedings of the conference of nutrition. Meteora April 2012.