



ΔΙΕΘΝΕΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΕΛΛΑΔΟΣ

Σχολή Επιστημών Υγείας
Τμήμα Επιστημών Διατροφής και Διαιτολογίας

**Παραγωγή κονσερβοποιημένων φιλέτων ψαριού
υψηλής διατροφικής αξίας**

Πτυχιακή Εργασία
Κυριακίδης Αριστείδης

Θεσσαλονίκη
Οκτώβριος 2020

© Διεθνές Πανεπιστήμιο Ελλάδος, 2020

Η παρούσα Εργασία καθώς και τα αποτελέσματα αυτής, αποτελούν συνιδιοκτησία του ΔΠΠΑΕ και του φοιτητή, ο καθένας από τους οποίους έχει το δικαίωμα ανεξάρτητης χρήσης, αναπαραγωγής και αναδιανομής τους (στο σύνολο ή τμηματικά) για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, σε κάθε περίπτωση αναφέροντας τον τίτλο και το συγγραφέα της Εργασίας καθώς και το όνομα του ΔΠΠΑΕ όπου εκπονήθηκε.

Σχολή Επιστημών Υγείας
Τμήμα Επιστημών Διατροφής και Διαιτολογίας

Παραγωγή κονσερβοποιημένων φιλέτων ψαριού υψηλής διατροφικής αξίας

Πτυχιακή Εργασία

Κυριακίδης Αριστείδης

Επιβέπων Καθηγητής

Κοκοκύρης Λάμπρος, Αναπληρωτής Καθηγητής,

Τμήμα Επιστημών Διατροφής και Διαιτολογίας,

Διεθνές Πανεπιστήμιο της Ελλάδος

Μέλη Τριμελούς Επιτροπής

Κοκοκύρης Λάμπρος, Αναπληρωτής Καθηγητής

Τερζίδης Μιχάλης, Επίκουρος Καθηγητής

Καλογιούρη Νατάσα, Εξωτερική Συνεργάτις

Θεσσαλονίκη

Οκτώβριος 2020

«Σε όλους όσοι πιστεύουν σε μένα»

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	i
Abstract.....	ii
Κατάλογος Εικόνων/Σχημάτων.....	iii
Κατάλογος Πινάκων	iv
Συντομογραφίες και Ακρωνύμια	v
Πρόλογος.....	vi
1. Γενική Εισαγωγή	1
1.1 Διατροφική αξία ψαριών.....	1
1.1.1 Διατροφική αξία νωπών φιλέτων κιτρινόπτερου τόνου (<i>Thunnus albacares</i>)	2
1.1.2 Διατροφική αξία νωπών φιλέτων γαύρου (<i>Engraulis encrasicolus</i>) και σαρδέλας (<i>Sardina pilchardus</i>)	3
1.2 Προσεγγιστική σύσταση ιχθύων.....	4
1.2.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την προσεγγιστική σύσταση – Λίπος και υγρασία	5
1.2.2 Λιπαρά οξέα και χοληστερόλη.....	5
1.2.3 Πρωτεΐνες και τέφρα	6
1.3 Συσχέτιση μεγέθους σώματος ιχθύος και προσεγγιστικής σύστασης-Συσώρευση ανόργανων στοιχείων στο γαύρο (<i>Engraulis encrasicolus</i>) και τη σαρδέλα (<i>Sardina pilchardus</i>).....	7
1.4 Βαρέα μέταλλα	8
1.4.1 Επίδραση των βαρέων μετάλλων στην ανθρώπινη υγεία	9
1.5 Συντήρηση τροφίμων με θερμική επεξεργασία	10
1.6 Συντήρηση ψαριών με κλασική κονσερβοποίηση.....	11
1.6.1 Επιλογή πρώτης ύλης.....	11
1.6.2 Παραλαβή, διαλογή και ταξινόμηση της πρώτης ύλης.....	12
1.6.3 Προκαταρκτικές εργασίες.....	12
1.6.4 Προετοιμασία του προϊόντος για κονσερβοποίηση	13
1.6.5 Επιλογή και προετοιμασία των μέσων συσκευασίας	14
1.6.6 Γέμισμα των δοχείων, προσθήκη υλικού πλήρωσης, απαέρωση, κλείσιμο και πλύσιμο κονσερβών.....	17
1.6.7 Απομάκρυνση του αέρα από τα πληρωμένα με το προϊόν δοχεία.....	17
1.6.8 Κλείσιμο των δοχείων.....	17
1.6.9 Θέρμανση των σφραγισμένων δοχείων σε αποστειρωτήρες.....	18
1.6.10 Ψύξη των κονσερβών.....	19
1.6.11 Επισήμανση, συσκευασία και αποθήκευση κονσερβών	19
1.6.12 Ωρίμανση των κονσερβών σε λάδι και σάλτσα	21
1.7 Κονσερβοποίηση τόνου	22
1.8 Κονσερβοποίηση γαύρου	25
1.9 Κονσερβοποίηση σαρδέλας.....	27
2. Υλικά και Μέθοδοι	31
2.1 Κονσέρβες ψαριών.....	30
2.1.1 Είδη ψαριών και μέσο συντήρησης.....	30
2.1.2 Σύσταση ανθόνερων (AWs)	30
2.2 Περιγραφή των μεθόδων	31
2.2.1 Προσδιορισμός υγρασίας	31
2.2.2 Προσδιορισμός τέφρας	31

2.2.3 Προσδιορισμός ολικών πρωτεΐνων.....	32
2.2.4 Προσδιορισμός ολικού λίπους.....	32
2.2.5 Προσδιορισμός μετάλλων και ιχνοστοιχείων	33
2.2.6 Προσδιορισμός λιπαρών οξέων	33
3. Αποτελέσματα	35
3.1 Προσεγγιστική σύσταση των φιλέτων κιτρινόπτερου τόνου	35
3.2 Περιεκτικότητα σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία των φιλέτων κιτρινόπτερου τόνου	35
3.3 Περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα των φιλέτων κιτρινόπτερου τόνου	35
3.4 Προσεγγιστική σύσταση των φιλέτων γαύρου	38
3.5 Περιεκτικότητα σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία των φιλέτων γαύρου.....	38
3.6 Περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα των φιλέτων γαύρου	38
3.7 Προσεγγιστική σύσταση των φιλέτων σαρδέλας.....	41
3.8 Περιεκτικότητα σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία των φιλέτων σαρδέλας.....	41
3.9 Περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα των φιλέτων σαρδέλας.....	41
3.10 Προσεγγιστική σύσταση των τριών φιλέτων ψαριού.....	44
3.11 Περιεκτικότητα σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία των τριών ειδών φιλέτων ψαριού	45
3.12 Περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα των τριών ειδών φιλέτων ψαριού.....	48
3.13 Περιεκτικότητα σε αντιοξειδωτικές ενώσεις των τριών ειδών φιλέτων ψαριού	50
4. Συζήτηση	57
4.1 Κονσερβοποίηση και διατροφική αξία φιλέτων ψαριού	57
4.2 Επίδραση της άλμης (NaCl) στη λιπιδιακή υπεροξείδωση των φιλέτων	58
4.3 Επίδραση των πολυφαινολικών ενώσεων στην επιβράδυνση της λιπιδιακής υπεροξείδωσης των φιλέτων	60
4.4 Προφίλ των λιπαρών οξέων (Fatty Acids Profile) των φιλέτων ψαριού συντηρημένων σε πολυφαινολικά διαλύματα άλμης	62
5. Συμπεράσματα	64
Παράρτημα : «Natural compounds identified in biological floral waters».....	65
Βιβλιογραφικές Αναφορές	73
Βιβλιογραφικές Αναφορές Παραρτήματος	81

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΟΝΣΕΡΒΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΦΙΛΕΤΩΝ ΨΑΡΙΟΥ ΥΨΗΛΗΣ ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗΣ ΑΞΙΑΣ

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η ανάδειξη της διατροφικής αξίας κονσερβοποιημένων φιλέτων κιτρινόπτερου τόνου (*Thunnus albacares*), γαύρου (*Engraulis encrasicolus*) και σαρδέλας (*Sardina pilchardus*) σε διαλύματα άλμης βασισμένων σε ανθόνερα από ελληνικά αρωματικά φυτά, όπως ρίγανη (*Origanum vulgare*), δάφνη (*Laurus nobilis*), μελισσόχορτο (*Melissa officinalis*) ή/και φασκόμηλο (*Salvia officinalis*).

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων της προσεγγιστικής σύστασης (ολικές πρωτεΐνες, ολικά λιπίδια, υγρασία και τέφρα) εφαρμόστηκαν σταθμικές και ογκομετρικές μέθοδοι ανάλυσης, ενώ για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των φιλέτων σε λιπαρά οξέα, μέταλλα - ιχνοστοιχεία (πολυστοιχειακή ανάλυση) και αντιοξειδωτικές ενώσεις, χρησιμοποιήθηκε μια σειρά αναλυτικών τεχνικών, όπως αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID), φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής με μικροκυματικά επαγόμενο πλάσμα (MP-AES) και υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης με ανιχνευτή παράταξης φωτοδιόδων (HPLC-PDA) ,αντίστοιχα. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε κονσέρβες κιτρινόπτερου τόνου συντηρημένου σε ανθόνερα ρίγανης, φασκόμηλου, μελισσόχορτου και δάφνης, σε κονσέρβες γαύρου σε ανθόνερα ρίγανης, δάφνης και μελισσόχορτου, σε κονσέρβες σαρδέλας σε ανθόνερα ρίγανης, δάφνης και φασκόμηλου, καθώς και σε κονσέρβες κιτρινόπτερου τόνου συντηρημένου σε απλή άλμη (NaCl). Τα κονσερβοποιημένα φιλέτα κιτρινόπτερου τόνου, γαύρου ή/και σαρδέλας σε άλμη ανθόνερων βρέθηκαν πλούσια σε: δεκατέσσερις βιοδραστικές φαινολικές ενώσεις και φλαβονοειδή (όπως ρουτίνη, βανιλλικό οξύ, μυρικετίνη, κερκετίνη, απιγενίνη, συριγγαλδεϋδη, σιναπικό οξύ, κατεχίνη, λουτεολίνη, ροσμαρινικό οξύ, p-κουμαρικό οξύ, συρριγικό οξύ, γαλλικό οξύ, επικατεχίνη), πολυακόρεστα ω-3 λιπαρά οξέα με κυριότερα το εικοσαπενταενοϊκό οξύ (EPA: 465,7 mg/100g) και το δοκοσαεξαενοϊκό οξύ (DHA: 846 mg/100g), πολυακόρεστα ω-6 λιπαρά οξέα με κυριότερο το αραχιδονικό (ARA: 41,6 mg/100g), μέταλλα (όπως P, Ca, Na, Mg) και απαραίτητα ιχνοστοιχεία (όπως Fe, Zn, Mn, Cu, Se, Co και Mo). Τα φιλέτα σαρδέλας εμφάνισαν τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ολικές πρωτεΐνες, ω-3 και ω-6 πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (EPA, DHA, ARA), καθώς τη μεγαλύτερη συγκέντρωση για τα περισσότερα ανόργανα στοιχεία. Βαρέα μέταλλα - μη απαραίτητα ιχνοστοιχεία (Pb, Hg, Cs, Cd, Tl, U, Pd) ανιχνεύθηκαν σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από τα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα, όπως αυτά ορίζονται από την Ευρωπαϊκή Νομοθεσία (Κανονισμός ΕΚ 1881/2006).

ABSTRACT

CANNED FISH FILLETS OF HIGH NUTRITIONAL VALUE

The aim of the present study was to highlight the nutritional value of canned yellowfin tuna (*Thunnus albacares*), anchovy (*Engraulis encrasicolus*) and sardine (*Sardina pilchardus*) fillets preserved in floral waters-based brines of Greek aromatic plants, including oregano (*Origanum vulgare*), bay-laurel (*Laurus nobilis*), lemon balm (*Melissa officinalis*) and/or garden sage (*Salvia officinalis*).

In order to determine the proximate composition of the fish fillets (i.e. total proteins, total lipids, moisture and ash), a number of gravimetric and volumetric analytical methods were performed. Profiles of fatty acids, metals-trace elements (i.e. multi-element analysis) and antioxidant compounds were determined by gas chromatography with flame-ionization detection (GC-FID), microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) and high-pressure liquid chromatography with photodiode array detection (HPLC-PDA), respectively. The analyses were carried out in samples obtained from canned yellowfin tuna fillets in floral waters of origano, garden sage, lemon balm and bay laurel; canned anchovy in floral waters of oregano, bay laurel and lemon balm; canned sardine in floral waters of oregano, bay laurel and garden sage, as well as canned yellowfin tuna fillets in NaCl brine (control). The canned fillets were found rich in: fourteen bioactive phenolic compounds and flavonoids (i.e. rutin, vanillic acid, myricetin, quercetin, apigenin, syringaldehyde, sinapic acid, catechin, luteolin, rosmarinic acid, p-coumaric acid, syringic acid, gallic acid, epicatechin); long chained polyunsaturated omega-3 fatty acids -with major ones being eicosapentaenoic acid (EPA:465,7 mg/100g) and docosahexaenoic acid (DHA: 846 mg/100g); polyunsaturated omega-6 fatty acids - with predominant component being arachidonic acid (ARA: 41,6 mg/100g); metals (P, Ca, Na, Mg) and essential trace elements (Fe, Zn, Mn, Cu, Se, Co and Mo). The sardine fillets showed the highest value in total proteins, omega-3 and omega-6 polyunsaturated fatty acids (EPA, DHA and ARA), as well as the highest concentration for the majority of inorganic elements. Heavy metals -non essential trace elements (i.e. Pb, Hg, Cs, Cd, Tl, U, Pd) were detected in concentrations lower than the maximum acceptable limits, as defined by the European Legislation (EC 1881/2006).

Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων

Εικόνα 1. Παράμετροι προσεγγιστικής σύστασης ιχθύος.....	4
Εικόνα 2. Κονσέρβα κιτρινόπτερου τόνου συντηρημένου σε ανθόνερα ρίγανης, δάφνης, μελισσόχορτου και φασκόμηλου.....	20
Εικόνα 3. Λευκός τόνος.....	23
Εικόνα 4. Τόνος σε φυσικό χυμό.....	23
Εικόνα 5. Αλίπαστες αντσούγιες σε αλάτι.....	26
Εικόνα 6. Σαρδέλα σε σογιέλαιο.....	29
Εικόνα 7. Είδη ψαριών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη φιλετοποίηση.....	30
Εικόνα 8. Όργανα χημικής ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν.....	34
Εικόνα 9. Φιλέτα κιτρινόπτερου τόνου σε ανθόνερα.....	64
Σχήμα 1. Διαγραμματική απεικόνιση της κονσερβοποίησης ψαριών.....	21
Σχήμα 2. Απεικόνιση των διαφορών στην προσεγγιστική σύσταση των φιλέτων κιτρινόπτερου τόνου, γαύρου και σαρδέλας.....	44
Σχήμα 3. Διαφορές στην περιεκτικότητα σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία των τριών ειδών.....	47
Σχήμα 4. Χρωματογράφημα άλμης 1% στα 270 nm.....	50
Σχήμα 5. Χρωματογράφημα των ανθόνερων ρίγανης (<i>Origanum vulgare</i>).....	50
Σχήμα 6. Χρωματογράφημα της άλμης βασισμένης σε ανθόνερα του φιλέτου κιτρινόπτερου τόνου (<i>Thunnus albacares</i>) στα 270nm.....	51
Σχήμα 7. Χρωματογράφημα της άλμης βασισμένης σε ανθόνερα του φιλέτου σαρδέλας (<i>Sardina pilchardus</i>) στα 270nm (sardine-mixt AWs based brine).....	52
Σχήμα 8. Μηχανισμοί οξειδωσης πολυακόρεστων λιπαρών οξέων μέσω ριζών αλογόνου.....	58
Σχήμα 9. Υπεροξειδωση των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (PUFAs) και μηχανισμός δράσης των πολυφαινολικών αντιοξειδωτικών ενώσεων (ΠΦ).....	61

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Διάκριση αλιευμάτων και αντιπροσωπευτικά είδη	1
Πίνακας 2. Παράμετροι προσεγγιστικής σύστασης ιχθύος	4
Πίνακας 3. Τρόποι προθέρμανσης ψαριών.....	14
Πίνακας 4. Κονσέρβες τόνου και συστατικά υλικού πλήρωσης	23
Πίνακας 5. Κονσέρβες σαρδέλας και συστατικά υλικού πλήρωσης.....	28
Πίνακας 6. Είδη ψαριών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη φιλετοποίηση.....	30
Πίνακας 7. Προσεγγιστική σύσταση (%) των φιλέτων κιτρινόπτερου τόνου (n=4)	35
Πίνακας 8. Σύσταση σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία των φιλέτων κιτρινόπτερου τόνου	36
Πίνακας 9. Σύσταση σε κορεσμένα, μονοακόρεστα και πολυακόρεστα ω-3 κα ω-6 λιπαρά οξέα των φιλέτων κιτρινόπτερου τόνου	37
Πίνακας 10. Προσεγγιστική σύσταση (%) των φιλέτων γαύρου (n=4)	38
Πίνακας 11. Σύσταση σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία των φιλέτων γαύρου	39
Πίνακας 12. Σύσταση σε κορεσμένα, μονοακόρεστα και πολυακόρεστα ω-3 κα ω-6 λιπαρά οξέα των φιλέτων γαύρου	40
Πίνακας 13. Προσεγγιστική σύσταση (%) των φιλέτων σαρδέλας (n=4).....	41
Πίνακας 14. Σύσταση σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία των φιλέτων σαρδέλας.....	42
Πίνακας 15. Σύσταση σε κορεσμένα, μονοακόρεστα και πολυακόρεστα ω-3 κα ω-6 λιπαρά οξέα των φιλέτων σαρδέλας.....	43
Πίνακας 16. Μέση τιμή (\pm SD) των παραμέτρων προσεγγιστικής σύστασης (%) των φιλέτων κιτρινόπτερου τόνου, γαύρου και σαρδέλας, n=4 για κάθε είδος	44
Πίνακας 17. Μέση τιμή (\pm SD) των συγκεντρώσεων των 25 μετάλλων και ιχνοστοιχείων που προσδιορίστηκαν ποσοτικά στα δείγματα κιτρινόπτερου τόνου, γαύρου και σαρδέλας.....	46
Πίνακας 18. Πολυακόρεστα ω-3 λιπαρά οξέα με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις και στα τρία είδη φιλέτων	48
Πίνακας 19. Μέση τιμή (\pm SD) των συγκεντρώσεων των 32 λιπαρών οξέων που προσδιορίστηκαν ποσοτικά στα δείγματα κιτρινόπτερου τόνου, γαύρου και σαρδέλας Προσεγγιστική σύσταση (%) των φιλέτων σαρδέλας (n=4).....	49
Πίνακας 20. Τα αντιοξειδωτικά που ταυτοποιήθηκαν στα φιλέτα κιτρινόπτερου τόνου, γαύρου ή/και σαρδέλας στα βασισμένα σε ανθόνερα διαλύματα άλμης, ο βαθμός διάχυσής τους από την άλμη στα φιλέτα κάθε είδους (%), ο μέσος βαθμός διάχυσης (\pm SD) και ο αριθμός ταξινόμησης των αντιοξειδωτικών ανάλογα με την τιμή του μέσου βαθμού διάχυσης	53
Πίνακας 21. Συγκεντρωτικός πίνακας των χημικών δομών των αντιοξειδωτικών ενώσεων που ταυτοποιήθηκαν στα δείγματα κιτρινόπτερου τόνου, γαύρου και σαρδέλας.....	55

Συντομογραφίες και Ακρωνύμια

EPA	Εικοσαπενταενοϊκό οξύ
DHA	Δοκοσαεξαενοϊκό οξύ
ARA	Αραχιδονικό οξύ
SFAs	Κορεσμένα λιπαρά οξέα
MUFAs	Μονοακόρεστα λιπαρά οξέα
PUFAs	Πολυακόρεστα λιπαρά οξέα
DV	Daily Value

Πρόλογος

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η ανάδειξη της διατροφικής αξίας κονσερβοποιημένων φιλέτων κιτρινόπτερου τόνου (*Thunnus albacares*), γαύρου (*Engraulis encrasicolus*) και σαρδέλας (*Sardina pilchardus*) σε διαλύματα άλμης βασισμένα σε ανθόνερα (Floral Waters). Είναι γνωστό πως τα νωπά φιλέτα κιτρινόπτερου τόνου, γαύρου και σαρδέλας διαθέτουν πολύ υψηλή διατροφική αξία και είναι ευρέως διαδεδομένα στην ελληνική αγορά, λόγω της περιεκτικότητάς τους σε πρωτεΐνες υψηλής βιολογικής αξίας, πολυακόρεστα ω-3 και ω-6 λιπαρά οξέα, πολύτιμες βιταμίνες (A,D, βιταμίνες συμπλέγματος B), καθώς και απαραίτητα μέταλλα και ιχνοστοιχεία. Με τη διαδικασία της κονσερβοποίησης και της συντήρησής τους σε πολυφαινολικά διαλύματα άλμης, φαίνεται πως περιορίζεται η υπεροξειδωση των λιπιδίων της σάρκας και μπορεί να επέλθει επιβράδυνση του ταγγίσματος. Τα ανθόνερα αποτελούν παραπροϊόν της διαδικασίας παραγωγής αιθέριων ελαίων από αρωματικά φυτά μέσω απόσταξης με υδρατμούς. Είναι πλούσια σε αντιοξειδωτικές ενώσεις, έχουν ευχάριστη γεύση-οσμή (flavor) και μπορούν να συμβάλουν στον περιορισμό της οργανοληπτικής υποβάθμισης του φιλέτου ψαριού που συντηρείται σε αυτά. Τα αρωματικά φυτά που επιλέχθηκαν ήταν: η ρίγανη (*Origanum vulgare*), η δάφνη (*Laurus nobilis*), το φασκόμηλο (*Salvia officinalis*) και το μελισσόχορτο (*Melissa officinalis*), σε διαφορετικούς συνδυασμούς ανά είδος φιλέτου.

Η εργασία χωρίζεται σε δύο μέρη: το θεωρητικό και το πειραματικό μέρος. Στο θεωρητικό μέρος παρουσιάζονται η διατροφική αξία των νωπών φιλέτων κιτρινόπτερου τόνου, γαύρου και σαρδέλας, οι παράμετροι που συνιστούν την προσεγγιστική σύστασή τους, θέματα που σχετίζονται μ'αυτή (π.χ. μέγεθος σώματος ιχθύος), η περιεκτικότητά τους σε βαρέα μέταλλα, καθώς και όλα τα στάδια που απαρτίζουν τη διαδικασία συντήρησης των ψαριών με τη μέθοδο της κλασσικής κονσερβοποίησης. Στο πειραματικό μέρος περιγράφονται οι εργαστηριακές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν, όπως ο προσδιορισμός της προσεγγιστικής σύστασης και περιεκτικότητας των φιλέτων σε λιπαρά οξέα, μέταλλα, απαραίτητα και μη-απαραίτητα ιχνοστοιχεία, καθώς και ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των διαλυμάτων άλμης σε πολυφαινολικές αντιοξειδωτικές ενώσεις. Τέλος, αναλύονται και συζητούνται τα αποτελέσματά των αναλύσεων.

Η συγκεκριμένη εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ανάλυσης Μεταβολισμού, Βιοανόργανης Χημείας και Βιολογίας Οργανισμών του Τμήματος Διατροφής και Διαιτολογίας του Διεθνούς Πανεπιστημίου της Ελλάδος στο πλαίσιο του πρότζεκτ καινοτομίας «Aroma2fish Project» («Ευρωπαϊκό Πρόγραμμα ADRION - Έργο BLUE_BOOST»), υπο την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή Κοκοκύρη Λάμπρου, στον οποίο και θα ήθελα να εκφράσω τις πιο θερμές μου ευχαριστίες για τη στήριξη και την πολύτιμη καθοδήγησή του. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Εξωτερική Συνεργάτιδα του τμήματος Καλογιούρη Νατάσα και τον Επίκουρο Καθηγητή Τερζίδη Μιχάλη, μέλη της τριμελούς επιτροπής, για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους.

Σίνδος, Οκτώβριος 2020

Κυριακίδης Αριστείδης

1. Γενική Εισαγωγή

1.1. Διατροφική αξία ψαριών

Τα ψάρια ανήκουν στα αλιεύματα μαζί με τα μαλάκια, τα μαλακόστρακα ή οστρακόδερμα και τα εχινόδερμα (**Πίνακας 1**). Η κατανάλωσή τους στην Ελλάδα είναι πολύ συνηθισμένο φαινόμενο. Τα ψάρια τα οποία προτιμώνται σε μεγαλύτερο βαθμό είναι: η σαρδέλα (*Sardina pilchardus*), ο γαύρος (*Engraulis encrasicolus*) και η μαρίδα (*Spicara smaris*) (Vareltzis, 1997). Αποτελούν, όπως και το σύνολο των αλιευμάτων, ομάδα τροφίμων με σπουδαία διατροφική αξία και τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ανόργανα στοιχεία (μέταλλα και ιχνοστοιχεία) (Falco et al., 2006· Nadal et al., 2008). Ειδικότερα, είναι πλούσια σε πρωτεΐνες υψηλής βιολογικής αξίας, λιποδιαλυτές βιταμίνες, συμπεριλαμβανομένων των Α, D και Ε, βιταμίνες του συμπλέγματος Β (B12) και πολυακόρεστα ω-3/ ω-6 λιπαρά οξέα, όπως το EPA και το DHA (USEPA/USFDA, 2017a · Kalantzi et al., 2016 · Renieri et al., 2014 · Hoekstra et al., 2013 · Lund, 2013 · Olmedo et al., 2013b · Storelli & Barone, 2013 · Kalogeropoulos et al., 2012 · Larsen et al., 2011 · Vieira et al., 2011 · Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008 · Domingo et al., 2007). Επιπροσθέτως, μπορεί να περιέχουν πληθώρα βιοδραστικών συστατικών που συμμετέχουν στη ρύθμιση κυτταρικών και μοριακών διεργασιών μεταξύ των οποίων ταυρίνη, φυτοστερόλες, αντιοξειδωτικά και φωσφολιπίδια, αλλά και απαραίτητα ανόργανα στοιχεία, όπως Fe, Co, Cu, Zn, Ni, Mo, Cr, Mg, Se, V, P και Ca. Τα στοιχεία αυτά συμμετέχουν στο σχηματισμό και τη διαμόρφωση του σκελετού, την ενεργοποίηση ενζύμων και τη ρύθμιση της οξεοβασικής ισορροπίας του οργανισμού (Afonso et al., 2013).

ΑΛΙΕΥΜΑΤΑ

A. Ιχθύες

Οστεϊχθύες (Μπακαλιάρος, Τόνος, Σολομός, Ρέγκα, Σαρδέλα, Σκουμπρί, Γλώσσα, Πέστροφα, Χέλι κ.α.)

Χονδριχθύες (Γαλέος, Σαλάχι, Κεντρώνι κ.α.)

B. Μαλάκια

Κεφαλόποδα (Χταπόδι, Καλαμάρι, Σουπιά κ.α.)

Οστρακοειδή ή Δίθυρα (Μύδια, Στρείδια, Χτένια, Αχιβάδες κ.α.)

Γ. Μαλακόστρακα ή οστρακόδερμα

Μακρύουρα (Γαρίδα, Αστακός, Καραβίδα κ.α.)

Βραχύουρα (Καβούρια, Καβουρομάνες κ.α.)

Δ. Εχινόδερμα (Αχινοί)

Πίνακας 1 Διάκριση αλιευμάτων και αντιπροσωπευτικά είδη

1.1.1 Διατροφική αξία νωπών φιλέτων κιτρινόπτερου τόνου (*Thunnus albacares*)

Ο κιτρινόπτερος τόνος (*Thunnus albacares*) αποτελεί είδος ιχθύος θαλασσινού νερού με υψηλή διατροφική αξία και χαμηλό οικονομικό κόστος (μαζί με τον *Thunnus obesus*) (Peng et al., 2013).

Είναι πλούσια πηγή αμινοξέων, καθώς έχουν ταυτοποιηθεί σε δείγματα αυτού δεκαοκτώ αμινοξέα, με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να κατέχουν το γλουταμινικό οξύ (Glu), το ασπαραγινικό οξύ (Asp) και η λυσίνη (Lys). Σχετικά υψηλές βρέθηκαν οι συγκεντρώσεις της λευκίνης (Leu) και της αργινίνης (Arg), ενώ της τρυπτοφάνης (Trp) πολύ χαμηλή (Peng et al., 2013). Αποτελεί εξαιρετική πηγή απαραίτητων αμινοξέων με αμινοξικό σκορ που υπερβαίνει το 100% (Peng et al., 2013). Τα ευρήματα αυτά αναδεικνύουν τη διαιτητική αξία του συγκεκριμένου είδους ιχθύος, προσδίδοντάς του υψηλό DV (Daily Value) – όρος που περιγράφει τη συνεισφορά του πρωτεϊνικού περιεχομένου ενός τροφίμου στην κάλυψη των ημερήσιων πρωτεϊνικών αναγκών του οργανισμού - αντίστοιχο με το DV των οσπρίων ή άλλων τροφίμων ζωικής προέλευσης, όπως του άπαχου χοιρινού ή του κοτόπουλου (Mohanty et al., 2017). Σύμφωνα με τον USDA (2005), ο κιτρινόπτερος τόνος (*Thunnus albacares*) θα μπορούσε να αξιοποιηθεί ως επισιτιστικό μέσο για την καταπολέμηση της οφειλόμενης σε χαμηλή πρωτεϊνική πρόσληψη υποθρεψίας (Protein-Calorie Malnutrition), παρέχοντας επαρκείς ποσότητες πρωτεΐνης υψηλής βιολογικής αξίας σε εκατομμύρια κατοίκους των αναπτυσσόμενων χωρών.

Μεταξύ των δεκαοκτώ αμινοξέων που δομούν το μυϊκό ιστό του *Thunnus albacares* περιλαμβάνονται και αμινοξέα γνωστά για τη συμμετοχή τους στην αναδόμηση ενός ιστού, όπως η *αλανίνη* (Ala), η *προλίνη* (Pro), η *σερίνη* (Ser), η *ισολευκίνη* (Ile) και η *φαινυλαλανίνη* (Phe). Ειδικότερα, η περιεκτικότητά του σε *λευκίνη* (Leu) μπορεί να διεγείρει τη μυϊκή πρωτεϊνοσύνθεση και να συμβάλει στη θεραπεία κατά τη διάρκεια καταστάσεων στρες, όπως κάψιμο, σήψη ή τραύμα (Mischoulon & Fava 2002), ενώ η περιεκτικότητά του σε αργινίνη μπορεί να ενισχύσει την ανάκαμψη ενός ατόμου από προεκλαμψία, υπέρταση, στυτική δυσλειτουργία ή άγχος (Dorniak-Wall, Grivell, Dekker, Hague & Dodd, 2014). Η υψηλή συγκέντρωση σε λυσίνη, τέλος, φαίνεται να συμβάλει στην πρόληψη και τη θεραπεία του επιχειλίου έρπητα (Chen, Sander, & Dale, 2003).

Ο κιτρινόπτερος τόνος είναι διατροφικά πλούσιος όχι μόνο σε απαραίτητα αμινοξέα, αλλά και σε απαραίτητα για την υγεία πολυακόρεστα ω-3 και ω-6 λιπαρά οξέα (PUFAs). Οι Peng et al. (2013) προσδιόρισαν την περιεκτικότητα δειγμάτων αυτού σε απαραίτητα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα: Τη μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφάνισε το ω-3 22:6 DHA, ενώ ακολουθούν το ω-6 20:4 αραχιδονικό οξύ, το ω-3 20:5 EPA και το ω-6 18:2 λινελαϊκό οξύ. Οι Mohanty et al. (2017) υπολόγισαν το πηλίκω ω-3/ω-6 στα δείγματα του *Thunnus albacares* και το βρήκαν ίσο με 0,7. Από τα κορεσμένα λιπαρά οξέα, το κορεσμένο λιπαρό οξύ που βρέθηκε στη μεγαλύτερη συγκέντρωση ήταν το 16:0 παλμιτικό οξύ.

1.1.2. Διατροφική αξία νωπών φιλέτων γαύρου (*Engraulis encrasicolus*) και σαρδέλας (*Sardina pilchardus*)

Ο γαύρος (*Engraulis encrasicolus*) και η σαρδέλα (*Sardina pilchardus*) αποτελούν είδη ιχθύων με πλούσια σύσταση σε μακροθρεπτικά και μικροθρεπτικά συστατικά. Εκτός από την υψηλή περιεκτικότητά τους σε Se, περιλαμβάνουν μεγάλο ποσοστό πρωτεϊνών υψηλής βιολογικής αξίας, υδατάνθρακες, βιταμίνες και άλλα ανόργανα στοιχεία.

Αναλυτικότερα, η διατροφική αξιολόγηση της σαρδέλας και του γαύρου έδειξε πως τα συγκεκριμένα είδη είναι πλούσια σε απαραίτητα μέταλλα και ιχνοστοιχεία (Mg, Fe, Cu, Zn, Mo, Ca, P, Se) σε όλα τα ενδαιτήματα τα οποία εξετάστηκαν, ανεξάρτητα από την ανθρωπογενή επιβάρυνσή τους (Simboura et al., 2016 · Pavlidou et al., 2015): Τις υψηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζουν τα στοιχεία Se, P, Ca, Mg και ακολουθούν ο Zn και ο Fe (Sofoulaki et al., 2019). Το As το οποίο εντοπίστηκε βρίσκεται σε ίχνη και σε κάθε περίπτωση η τιμή συγκέντρωσής του είναι χαμηλότερη από τα επιτρεπτά όρια.

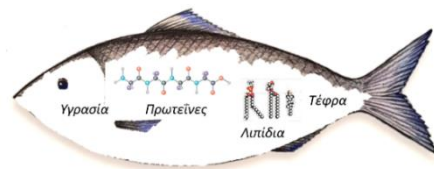
Η μεγάλη περιεκτικότητα των δειγμάτων γαύρου και σαρδέλας σε Se (συνεισφορά κατά 89-210% στην κάλυψη των ημερήσιων διατροφικών αναγκών), συνεπάγεται μεγάλα ωφέλη στην υγεία των καταναλωτών, καθώς φαίνεται να διαθέτει αντικαρκινικές, καρδιο- και νευροπροστατευτικές ιδιότητες (Larsen et al., 2011; Kaneko & Ralston, 2007), καθώς και αντισταθμιστική δράση απέναντι στα βαρέα μέταλλα Cd, Ag, Tl και Pb (Copat et al., 2014 · Marval-Leon et al., 2014 · Renieri et al., 2014). Ως αποτέλεσμα, η εβδομαδιαία κατανάλωση ακόμη και μισού κιλού περίπου σαρδέλας και γαύρου (480,76g) από θαλάσσιες περιοχές της Ελλάδας μπορεί πρακτικά να μη συνεπάγεται κανένα κίνδυνο, με τα ωφέλη για την υγεία των καταναλωτών να υπερτερούν (Sofoulaki et al., 2019).

1.2. Προσεγγιστική σύσταση ιχθύων

Η προσεγγιστική σύσταση (proximate composition) είναι όρος που περιγράφει την ποσοτική σύσταση ενός ιχθύος και αναφέρεται κατά κύριο λόγο: α) Στα επίπεδα υγρασίας (moisture), β) ολικών πρωτεϊνών (crude protein), γ) ολικών λιπών (crude fat) και δ) τέφρας (ash). Τα επίπεδα υδατανθράκων (crude fibre) είναι συνήθως πολύ χαμηλά.

	Παράμετροι (% υγρού βάρους)
Προσεγγιστική σύσταση	Υγρασία
	Πρωτεΐνες
	Λίπη
	Υδατάνθρακες
	Τέφρα

Πίνακας 2 Παράμετροι προσεγγιστικής σύστασης ιχθύος



Εικόνα 1 Παράμετροι προσεγγιστικής σύστασης ιχθύος

1.2.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την προσεγγιστική σύσταση - Λίπος και υγρασία

Στην περίπτωση της σαρδέλας (*Sardina pilchardus*), κατά την περίοδο της ωοτοκίας η οποία λαμβάνει χώρα τους χειμερινούς μήνες, παρατηρείται σημαντική ελάττωση του ποσοστού λίπους και αντίστοιχη αύξηση των επιπέδων υγρασίας στους ιστούς της (Zotos & Vouzanidou, 2012). Ειδικότερα, τους μήνες Δεκέμβριο, Ιανουάριο και Απρίλιο όταν η φωτοπερίοδος είναι μικρότερη παρατηρήθηκαν πολύ χαμηλά ποσοστά λίπους, ενώ κατά τους μήνες Ιούνιο, Σεπτέμβριο και Οκτώβριο με μεγαλύτερη φωτοπερίοδο, παρατηρήθηκαν υψηλότερα ποσοστά (Zotos & Vouzanidou, 2012). Σύμφωνα με τους Shirai et al. (2002), χαμηλά ποσοστά λίπους κατά τους χειμερινούς μήνες και υψηλά ποσοστά κατά τους θερινούς, έχουν παρατηρηθεί και στο ιαπωνικό είδος σαρδέλας *Sardinops melanostictus*.

Κατά τους μήνες της ωοτοκίας, η ολική σύσταση σε λίπος καθώς και η σύσταση σε ω-3 λιπαρά οξέα των δειγμάτων σαρδέλας παρουσιάζουν αρνητική συσχέτιση. Από την άλλη πλευρά, θετική βρέθηκε η συσχέτιση μεταξύ των επιπέδων λίπους του ψαριού και της σύστασης σε κορεσμένα λιπαρά οξέα (Zlatanov & Laskaridis, 2007). Τα κορεσμένα λιπαρά οξέα, ως επί το πλείστο, αποθηκεύονται στο λιπώδη ιστό της σαρδέλας και λειτουργούν ως πηγή ενέργειας για μελλοντική χρήση κατά την περίοδο της ωοτοκίας. Τα δε επίπεδά τους αυξάνονται, κυρίως, κατά τις περιόδους εντατικής πρόσληψης τροφής (Gockse et al., 2004; Shirai et al., 2002).

1.2.2 Λιπαρά οξέα και χοληστερόλη

Το λιπαρό οξύ που ανιχνεύτηκε στις υψηλότερες συγκεντρώσεις στα δείγματα σαρδέλας και τους έξι μήνες ήταν το κορεσμένο C16:0 παλμιτικό οξύ. Παρατηρήθηκε, ακόμη, πως κατά τους μήνες της ωοτοκίας (Δεκέμβριο και Ιανουάριο) το ολικό άθροισμα των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (PUFAs) υπερίσχυε επί του συνόλου των λιπαρών οξέων, ενώ κατά τους καλοκαιρινούς μήνες το ολικό άθροισμα των μονοακόρεστων λιπαρών οξέων (MUFAs) ήταν μεγαλύτερο. Συνάγεται, επομένως, το συμπέρασμα πως κατά την αναπαραγωγική περίοδο τα λιπαρά οξέα που καταναλώνονται σε μεγαλύτερο βαθμό είναι τα μονοακόρεστα (MUFAs) και ακολουθούν τα κορεσμένα (SFAs) (Zotos & Vouzanidou 2012).

Στον αντίποδα, τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (PUFAs) εξαντλούνται σε μικρότερο βαθμό κυρίως λόγω του πολύ σημαντικού ρόλου τους στη διαμόρφωση της κυτταρικής φωσφολιπιδιακής διπλοστοιβάδας, αλλά και στην αποθήκευση των λιπιδίων για μελλοντική αξιοποίηση.

Ανακεφαλαιωτικά, η σαρδέλα συγκρινόμενη με άλλα ψάρια, όπως ο γαύρος (*Engraulis encrasicolus*), η μαρίδα (*Spicara smaris*), το σκουμπρί (*Scomber scombrus*), το λαυράκι (*Dicentrarchus labrax*), ο μπακαλιάρος (*Merluccius merluccius*) ή η γόπα (*Boops boops*),

αποτελεί άριστη πηγή DHA και EPA κατά τη διάρκεια των έξι αυτών μηνών και ενδεχομένως καθ' όλη τη διάρκεια του έτους (Zlatanov & Laskaridis, 2007; Zotos & Vouzanidou, 2012). Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν πραγματοποιηθεί αναλύσεις και για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της χοληστερόλης σε δείγματα σαρδέλας (Karakoltsidis et al., 1995 · Luzia et al., 2003 · De Leonardis & Macciola 2004 · Zotos & Vouzanidou 2012)

1.2.3 Πρωτεΐνες και τέφρα

Τα πρωτεϊνικά επίπεδα στην ελληνική σαρδέλα (*Sardina pilchardus*), καθώς και τα επίπεδα τέφρας, παρέμειναν σταθερά κατά τους έξι μήνες της ανάλυσης των δειγμάτων (Ιανουάριο, Απρίλιο, Ιούνιο, Σεπτέμβριο, Οκτώβριο και Δεκέμβριο).

Για τον προσδιορισμό της ποιότητας των πρωτεϊνών που δομούν το μυϊκό ιστό της σαρδέλας αναφέρεται στη βιβλιογραφία πως έχει χρησιμοποιηθεί *in vitro* μέθοδος πέψης των με το πρωτεολυτικό ένζυμο πεψίνη. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν παραπλήσια με τα αποτελέσματα της πέψης των πρωτεϊνών του κοτόπουλου ή του χοιρινού, καθιστώντας τις πρωτεΐνες υψηλής βιολογικής αξίας (Villegas et al., 1968 · Karakoltsidis, Zotos, & Constantinides, 1995).

Η τέφρα αποτελείται κυρίως από μεταλλικά στοιχεία (Murray & Burt, 2001): Υψηλά επίπεδα τέφρας μπορούν να συσχετιστούν με υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων και ιχνοστοιχείων. Το ποσοστό τέφρας, επομένως, μπορεί να παράσχει πληροφορίες σχετικά με την αναλογία οστών-σάρκας, δεδομένου ότι υπάρχουν στοιχεία που συναντώνται στα οστά σε μεγάλες συγκεντρώσεις και άλλα στη σάρκα. Όσο μεγαλύτερη η σκελετική μάζα ενός ψαριού, τόσο μεγαλύτερο και το ποσοστό τέφρας (Rasmussen and Ostensfeld, 2000 · Daramola et al., 2007).

1.3 Συσχέτιση μεγέθους σώματος ιχθύος και προσεγγιστικής σύστασης – Συσσώρευση ανόργανων στοιχείων στο γαύρο (*Engraulis encrasicolus*) και τη σαρδέλα (*Sardina pilchardus*)

Οι Sofoulaki et al. (2018) μελέτησαν δύο παραμέτρους που μπορούν να επιδράσουν στα επίπεδα συγκέντρωσης (βιοσυσσώρευση) πληθώρας μετάλλων και ιχνοστοιχείων, όπως για παράδειγμα Li, Na, Mg, P, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Pd, Cd, Cs, Ba, Hg, Tl, Pb και U, στους ιστούς γαύρου και σαρδέλας από θαλάσσιες περιοχές της Ελλάδας, ως αποτέλεσμα της εκτεταμένης ρύπανσης των ενδιαιτημάτων τους. Αυτές είναι: α) το σωματικό μέγεθος (μήκος και βάρος) και β) η προσεγγιστική σύστασή τους. Ιδιαίτερη σημασία είχε το γεγονός πως τέτοιου είδους επιδράσεις δεν είχαν μελετηθεί διεξοδικά στο παρελθόν (Bat et al., 2014; Marval-León et al., 2014; Güngör & Kara, 2018).

Συγκριτικά με τον γαύρο (*Engraulis encrasicolus*), η σαρδέλα έχει μεγαλύτερο ποσοστό ολικού λίπους και μέγεθος σώματος (μήκος και βάρος) με αποτέλεσμα να παρατηρούνται διαφορετικές συσχετίσεις:

α) Οι αρνητικές συσχετίσεις που παρατηρήθηκαν επιβεβαιώνουν τις παρατηρήσεις των τελευταίων δύο δεκαετιών: Ψάρια με χαμηλό λιπιδιακό περιεχόμενο, κατ' επέκταση με υψηλό πρωτεϊνικό περιεχόμενο, εμφανίζουν υψηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης ανόργανων στοιχείων. Η πρόταση αυτή έρχεται σε συμφωνία με το γεγονός πως τα μέταλλα και τα λίπη εμφανίζουν χαμηλό βαθμό αγκιστείας (Grigorakis, 2007 · Kalani et al., 2016). Εν αντιθέσει, οι θετικές συσχετίσεις που παρατηρήθηκαν για τα περισσότερα ανόργανα στοιχεία οδήγησαν στο συμπέρασμα πως το υψηλό λιπιδιακό περιεχόμενο των ψαριών, κατ' επέκταση το χαμηλό πρωτεϊνικό τους περιεχόμενο πρέπει να σχετίζεται με χαμηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης ανόργανων στοιχείων (Kalantzi et al., 2016 ; Grigoris, 2007). Ενδιαφέρουσα είναι η πρόταση των Yee-Duarte et al., (2017) σύμφωνα με την οποία η συσσώρευση πολλών ανόργανων στοιχείων σε ψάρια με υψηλό λιπιδιακό περιεχόμενο, μπορεί να πυροδοτήσει την ενεργοποίηση ενός «αποτοξινωτικού» μηχανισμού, ο οποίος αντλεί την απαραίτητη ενέργεια από το λιπώδη ιστό και μπορεί να οδηγήσει στην ελάττωσή του.

β) Η δεύτερη παράμετρος που εξετάστηκε αφορούσε την επίδραση του σωματικού μεγέθους των ψαριών (μήκος και βάρος) στη συσσώρευση ανόργανων στοιχείων στους ιστούς του γαύρου και της σαρδέλας. Ψάρια τα οποία ζούσαν στο ίδιο ενδιαίτημα, κατ' επέκταση ίδιο ρύπανσης, και είχαν μικρότερο σωματικό μέγεθος, εμφάνιζαν υψηλότερα επίπεδα ανόργανων στοιχείων, όπως Cu, Fe, Hg, Cd, Ni, As, Pb, Zn, Se, Li, Rb, Ba, Tl, V, Cs, ενώ, ψάρια του ίδιου οικοσυστήματος με μεγαλύτερο σωματικό μέγεθος εμφάνιζαν χαμηλότερα επίπεδα ανόργανων στοιχείων (αρνητικές συσχετίσεις). Ωστόσο, στη διαμόρφωση του βαθμού βιοσυσσώρευσής τους συμβάλλουν και άλλοι παράγοντες, όπως η ηλικία και το φύλο του ψαριού (Sarkar et al., 2008) ή το είδος στο οποίο ανήκει – ακόμη και για στενά συνδεδεμένα είδη. Αυτές οι διαφορές μπορούν να αποδοθούν στη διαφορετική προσεγγιστική σύσταση σώματος των συγκεκριμένων

ειδών ψαριών (proximate composition), το σωματικό μέγεθος (μήκος και βάρος), τον τρόπο διατροφής τους ή τη διαφορετική αναπαραγωγική φάση κατά την περίοδο της δειγματοληψίας (Sofoulaki et al., 2018).

Συμπερασματικά, ψάρια με χαμηλότερο λιπιδιακό περιεχόμενο και υψηλότερη πρωτεϊνική σύσταση, κατ' επέκταση και υψηλότερα επίπεδα τέφρας, καθώς και μικρότερο σωματικό μέγεθος φαίνεται να εμφανίζουν υψηλότερα επίπεδα μετάλλων και ιχνοστοιχείων συσσωρευμένων στους ιστούς τους. Στην αντίθετη περίπτωση, η βιοσυσσώρευση παρατηρείται σε μικρότερο βαθμό.

1.4 Βαρέα μέταλλα

Οι ιχθύες βρίσκονται ψηλά στην τροφική πυραμίδα. Καταναλώνουν πληθώρα τροφικών οργανισμών, με αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη συσσώρευση μετάλλων στον οργανισμό τους, πάντοτε σε συνδυασμό με τους μηχανισμούς συσσώρευσης βαρέων μετάλλων που φέρουν οι ίδιοι οι οργανισμοί.

Σύμφωνα με τους Νεοφύτου & Νεοφύτου (2017) αποτελούν, συνήθως, δείκτες ρύπανσης των υδάτινων οικοσυστημάτων, διότι μπορούν να δώσουν σημαντικές πληροφορίες για την ύπαρξη διαφόρων χημικών ουσιών τόσο στην υδάτινη στήλη όσο και στο ίζημα. Οι συγκεντρώσεις τους στους ιστούς των υδρόβιων οργανισμών αντανακλά είτε προηγούμενη είτε παρούσα έκθεσή τους σε αυτού του είδους τους ρύπους. Τα τοξικά μέταλλα που βρίσκονται στο νερό, χαρακτηρίζονται ως βαρέα, συναθροιζόμενα με τα παράγωγά τους και τα σύμπλοκα μόριά τους. Η τοξικότητά τους διαφέρει από μέταλλο σε μέταλλο και από οργανισμό σε οργανισμό. Γενικά, η παρουσία τους στο νερό εξαρτάται άμεσα από τους βιογεωχημικούς τους κύκλους, αλλά και από τις ανθρωπογενείς επιδράσεις. Το χρώμιο (Cr), ο χαλκός (Cu), ο ψευδάργυρος (Zn), το κάδμιο (Cd), ο σίδηρος (Fe), ο μόλυβδος (Pb), το μαγγάνιο (Mn) και το νικέλιο (Ni) είναι μερικά από τα βαρέα μέταλλα που οι υπερβατικές συγκεντρώσεις τους στο νερό επιβαρύνουν το υδάτινο περιβάλλον.

- Μέσω του επιθηλίου των βραγχίων
- Μέσω του δέρματος
- Μέσω του πεπτικού συστήματος κατά την κατάποση της τροφής.

1.4.1 Επίδραση των βαρέων μετάλλων στην ανθρώπινη υγεία

Οι υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, συμπεριλαμβανομένων των Hg, Cd ή Pb και μεταλλοειδών (As) μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές βλάβες σε διάφορα όργανα, όπως στον εγκέφαλο, τους νεφρούς, τους πνεύμονες, το ήπαρ ή το αναπτυσσόμενο έμβryo, να έχουν αιματολογικές και ανοσολογικές επιδράσεις, να προκαλέσουν σκελετικές βλάβες, καρδιολογικές και νευρολογικές διαταραχές, καρκινογένεση, διαταραχή της γνωστικής λειτουργίας και της συμπεριφορικής ανάπτυξης, καθώς και χρόνιες ή οξείες ασθένειες (Renieri et al., 2014 · Afonso et al., 2013 · Vieira et al., 2011 · Castro- Gonzalez and Mendez-Armenta, 2008 · Copat et al., 2013 · USEPA/ USFDA, 2017a · Copat et al., 2018). Τοξική δράση μπορεί να εκδηλώσουν και απαραίτητα για την υγεία μέταλλα, όταν απαντώνται σε υψηλές συγκεντρώσεις (Nadal et al., 2008 · Yildirim et al., 2009 · Copat et al., 2018). Ωστόσο, έχει αποδειχθεί πως η εφαρμογή μιας δίαιτας πλούσιας σε θαλασσινά είναι ικανή να αντισταθμίσει τους πιθανούς κινδύνους που σχετίζονται με την κατανάλωσή τους (Lund, 2013 · USFDA, 2009; FAO/WHO, 2011 · Larsen et al., 2011), καθώς τα απαραίτητα αλλά και τα τοξικά μέταλλα μπορούν να αλληλεπιδρούν σε μεταβολικό επίπεδο. Τέτοιες αλληλεπιδράσεις, για παράδειγμα, είναι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ Se και Hg, Pb, Cd ή μεταξύ Cd και Pb και των απαραίτητων μετάλλων Zn, Fe, Ca (Copat et al., 2014 · Renieri et al., 2014 · Afonso et al., 2013 · Castro- Gonzalez and Mendez-Armenta, 2008).

1.5 Συντήρηση τροφίμων με θερμική επεξεργασία

Οι τρόποι συντήρησης των τροφίμων με θερμική επεξεργασία διαφοροποιούνται ως προς τις συνέπειες που έχει η επεξεργασία αυτή στις βλαστικές μορφές και τα σπόρια είτε των παθογόνων είτε των αλλοιογόνων μικροοργανισμών που αναπτύσσονται. Σ' αυτούς περιλαμβάνονται:

- Η κλασική κονσερβοποίηση (θέρμανση σε θερμό νερό ή με ατμό των ερμητικώς σφραγισμένων δοχείων που περιέχουν το προς συντήρηση προϊόν για καθορισμένο χρονικό διάστημα σε θερμοκρασία υψηλότερη ή χαμηλότερη από 100° C
- Η ασηπτική κονσερβοποίηση (ταχεία θέρμανση του προς συντήρηση προϊόντος για βραχύ χρονικό διάστημα σε έναν εναλλάκτη θερμότητας και σε θερμοκρασία υψηλότερη από 100° C, η οποία συνοδεύεται από ασηπτική ψύξη και συσκευασία του κάτω από ασηπτικές συνθήκες σε προαποστειρωμένους περιέκτες) και
- Η παστερίωση (ταχεία θέρμανση του προς συντήρηση προϊόντος για ορισμένο χρονικό διάστημα σε εναλλάκτη θερμότητας και σε θερμοκρασία χαμηλότερη από 100° C, που συνοδεύεται από τη συσκευασία του σε κατάλληλους περιέκτες ως έχει ή μετά από ταχεία ψύξη του).

Τα κονσερβοποιημένα τρόφιμα έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής, ιδίως όταν αποθηκεύονται σε χώρους που έχουν θερμοκρασία χαμηλότερη από 30° C (πάνω από 2 έτη). Η συντήρηση με κονσερβοποίηση δεν αποσκοπεί στην παραγωγή βιολογικώς ή βακτηριολογικώς στειρών προϊόντων, αλλά μόνο εμπορικώς στειρών προϊόντων. Η εμπορική στείρωση υποδηλώνει την απουσία από το προϊόν όλων των βλαστικών μορφών και των σπορίων των παθογόνων και των τοξινογόνων μικροοργανισμών και όλων των μικροοργανισμών και των ενζύμων που στις συνθήκες της διατήρησής του είναι σε θέση να προκαλέσουν αλλοιώσεις. Τα εμπορικώς στείρα προϊόντα εμφανίζουν ένα χαμηλό μικροβιακό φορτίο, που αποτελείται από βλαστικές μορφές αλλοιογόνων μικροοργανισμών οι οποίες δεν μπορούν να πολλαπλασιαστούν στις συνθήκες της διακίνησής τους, ούτε είναι σε θέση να προκαλέσουν ανεπιθύμητες οργανοληπτικές μεταβολές. Οι μικροοργανισμοί αυτοί δεν πρέπει να είναι βακτήρια που προκαλούν σήψη (σαπροφυτικά βακτήρια) ή βακτήρια του γένους *Clostridium* που προκαλούν πρωτεόλυση ή σχηματισμό αερίων. Στα προϊόντα αυτά ενδέχεται να έχουν επιβιώσει και ενδοσπόρια αλλοιογόνων τα οποία δεν είναι σε θέση να βλαστήσουν στις συνθήκες διακίνησης των κονσερβών (Κιοσέογλου & Μπλέκας, 2014).

1.6 Συντήρηση ψαριών με κλασική κονσερβοποίηση

Σύμφωνα με τους (Κιοσέογλου & Μπλέκας, 2014 · Μπλούκας κ.ά., 2018), η κονσερβοποίηση των ψαριών αποτελεί την επεξεργασία κατά την οποία τα προϊόντα μετά την παρασκευή τους δέχονται θερμική επεξεργασία, αφού τοποθετηθούν σε κατάλληλο περιέκτη ο οποίος προηγουμένως έχει κλείσει ερμητικά. Από τα ψάρια, κατάλληλα για κονσερβοποίηση θεωρούνται τα λιπαρά ψάρια, όπως οι σαρδέλες, ο τόνος, το σκουμπρί, ο κολιός, ο γαύρος, ο σολομός κ.ά., ενώ αντίθετα, τα άπαχα ψάρια δίνουν κονσερβοποιημένα προϊόντα στεγνά και γενικά κατώτερης ποιότητας.

Τα στάδια κλασικής κονσερβοποίησης των ψαριών περιλαμβάνουν:

- Την επιλογή της πρώτης ύλης
- Την παραλαβή, τη διαλογή και την ταξινόμηση της πρώτης ύλης
- Τις προκαταρκτικές εργασίες
- Την προετοιμασία του προϊόντος για κονσερβοποίηση
- Την επιλογή του περιέκτη
- Το γέμισμα του περιέκτη με το προϊόν
- Την προετοιμασία και την προσθήκη του υλικού πλήρωσης
- Το ερμητικό κλείσιμο του περιέκτη
- Το πλύσιμο του περιέκτη
- Τη θερμική επεξεργασία, δηλαδή τη θέρμανση και την ψύξη του προϊόντος
- Τη σήμανση του περιέκτη και πιθανόν την τοποθέτηση ετικέτας
- Την αποθήκευση
- Την ωρίμανση των κονσερβών σε λάδι και σάλτσα

1.6.1 Επιλογή πρώτης ύλης

Η κλασική κονσερβοποίηση προϋποθέτει επιλογή της πρώτης ύλης, επειδή η ποιότητα του τελικού προϊόντος εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την ποιότητα της πρώτης ύλης. Την πρώτη ύλη για την κονσερβοποίηση αποτελούν τα νωπά ή κατεψυγμένα ψάρια. Τα νωπά ψάρια πρέπει να είναι φρέσκα, γι' αυτό μετά την αλίευσή τους οδηγούνται αμέσως για επεξεργασία. Μέχρι να τύχουν επεξεργασίας μπορούν να διατηρηθούν για περιορισμένο χρόνο με πάγο και με ψυχρό νερό. Ωστόσο, μεγάλες ποσότητες ψαριών που προορίζονται για κονσερβοποίηση συντηρούνται με κατάψυξη στους -30°C .

Ο τρόπος κατάψυξης, οι συνθήκες διατήρησης με κατάψυξη και κυρίως η απόψυξη, αν δε γίνουν σωστά, επηρεάζουν αρνητικά την ποιότητα του κονσερβοποιημένου προϊόντος. Τα ψάρια που προορίζονται για κονσερβοποίηση πρέπει να καταψύχονται αμέσως μετά τη σύλληψή τους και πριν ο μυϊκός τους ιστός εισέλθει στο στάδιο της μυϊκής ακαμψίας. Αν τα ψάρια καταψυχθούν ολόκληρα, όταν το pH τους μειωθεί κάτω από 6,6, τότε κατά την απόψυξή τους, όταν κοπούν σε φιλέτα, οι μυοτόμοι χωρίζονται μεταξύ τους και δημιουργούν κενά (χάσματα) τα οποία υποβαθμίζουν την εμφάνιση του

προϊόντος και κάνουν δύσκολη την παραπέρα επεξεργασία του. Η απόψυξη των καταψυγμένων ψαριών γίνεται κατά κανόνα με τη βύθισή τους μέσα σε δεξαμενή με τρεχούμενο νερό, του οποίου η θερμοκρασία δεν πρέπει να ξεπερνά τους 10°C

1.6.2 Παραλαβή, διαλογή και ταξινόμηση της πρώτης ύλης

Η παραλαβή της πρώτης ύλης γίνεται από ειδικευμένο άτομο το οποίο ελέγχει αν αυτή είναι σύμφωνη με τις προδιαγραφές που έχουν συμφωνηθεί μεταξύ της βιομηχανίας και του προμηθευτή. Ιδιαίτερα στην περίπτωση της νωπής πρώτης ύλης ελέγχεται σε αντιπροσωπευτικά δείγματα η φρεσκότητα των αλιευμάτων. Στα ψάρια ελέγχονται τα βράγχια, το χρώμα των ματιών και άλλα χαρακτηριστικά.

Η διαλογή της πρώτης ύλης αποσκοπεί στην απομάκρυνση των ψαριών ή των τμημάτων αυτών που δεν πληρούν τις προδιαγραφές της βιομηχανίας για την παραγωγή του προϊόντος. Έτσι κατά τη διαλογή των ψαριών απομακρύνονται τα πολύ μικρά ψάρια, τα κτυπημένα και συμπιεσμένα ψάρια, καθώς και τα ψάρια που ανήκουν σε άλλα είδη. Η ταξινόμηση γίνεται με ειδικά μηχανήματα και αποβλέπει στην κατάταξη της πρώτης ύλης σε κατηγορίες με βάση το μέγεθός της. Η διεργασία αυτή είναι απαραίτητη για δύο βασικούς λόγους:

- Να εξασφαλίσει προϊόν με τεμάχια ομοιόμορφου μεγέθους
- Να εξασφαλίσει ομοιόμορφη θερμική επεξεργασία σε όλα τα τεμάχια του προϊόντος.

1.6.3 Προκαταρκτικές εργασίες

Βασική αρχή της κονσερβοποίησης αποτελεί το γεγονός ότι το κονσερβοποιημένο προϊόν πρέπει να είναι εξ ολοκλήρου εδώδιμο. Κατά συνέπεια, για να εξασφαλισθεί η αρχή αυτή πρέπει να απομακρυνθούν από την πρώτη ύλη τα τμήματα εκείνα τα οποία δεν μπορούν να καταναλωθούν. Έτσι, τα μικρά ψάρια αποκεφαλίζονται, κόβεται η ουρά τους και απομακρύνεται ο πεπτικός σωλήνας. Τα μεγάλα ψάρια εκσπλαχνίζονται και κόβεται η ουρά, καθώς και τα θωρακικά και τα ραχιαία πτερύγια.

Η διεργασία αυτή γίνεται με μηχανικά μέσα, τα οποία ταυτόχρονα κάνουν και το πλύσιμο της πρώτης ύλης με νερό που εκτοξεύεται με πίεση. Το πλύσιμο είναι απαραίτητο για την απομάκρυνση του αίματος και του γλοιώδους στρώματος από την επιφάνεια του ψαριού και γενικά για τον καθαρισμό των μερών του ψαριού που λερώθηκαν και μολύνθηκαν κατά την αφαίρεση των σπλάχνων. Ταυτόχρονα με το πλύσιμο μειώνεται σημαντικά ο πληθυσμός των μικροοργανισμών που έχουν αναπτυχθεί στην επιφάνεια του ψαριού.

Το δέρμα, αν και είναι εδώδιμο, κατά κανόνα αφαιρείται από πολλά ψάρια και ιδίως από τον τόνο και το σκουμπρί, κυρίως για λόγους ελκυστικότερης παρουσίασης του προϊόντος στον καταναλωτή. Η αφαίρεση του δέρματος γίνεται με το χέρι ή με χημικό τρόπο. Στη δεύτερη περίπτωση τα ψάρια βυθίζονται για σύντομο χρονικό διάστημα σε

διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) θερμοκρασίας 70-80°C και pH 11-14. Τα ψάρια ψεκάζονται με κρύο νερό υπό πίεση με σκοπό την απομάκρυνση του χαλαρού δέρματος και στη συνέχεια βυθίζονται σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος με pH 1-4, με σκοπό την εξουδετέρωση των υπολειμμάτων του καυστικού νατρίου, και ξεπλένονται με τρεχούμενο νερό.

Πολλά ψάρια, όπως οι σαρδέλες, μπορούν να κονσερβοποιηθούν χωρίς προηγουμένως να χωρισθούν σε φιλέτα για την απομάκρυνση των οστών, επειδή αυτά μαλακώνουν πάρα πολύ στη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας και γίνονται εδώδιμα. Τα ψάρια που κονσερβοποιούνται μαζί με τα οστά τους αποτελούν εξαιρετική πηγή ασβεστίου, φωσφόρου και άλλων πολύτιμων ιχνοστοιχείων.

Τα μεγαλύτερα, όμως, ψάρια τεμαχίζονται σε φέτες ή σε φιλέτα. Στις φέτες το ψάρι τεμαχίζεται κάθετα προς τη σπονδυλική του στήλη και από τα τεμάχια κρέατος απομακρύνεται η κεφαλή. Οι φέτες στις οποίες τεμαχίζονται τα ψάρια πρέπει να έχουν πάχος 3-5% μεγαλύτερο από το βάθος του περιέκτη στον οποίο θα τοποθετηθούν. Αυτό γίνεται, γιατί κατά τη θερμική επεξεργασία επέρχεται συρρίκνωση στη σάρκα των ψαριών. Στα φιλέτα ο τεμαχισμός γίνεται παράλληλα προς τη σπονδυλική στήλη. Κατά τη φιλετοποίηση απομακρύνονται τα οστά της σπονδυλικής στήλης.

1.6.4 Προετοιμασία του προϊόντος για κονσερβοποίηση

Οι βοηθητικές ύλες που χρησιμοποιούνται κατά την κλασική κονσερβοποίηση συμβάλλουν στη διατήρηση ή στη βελτίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των πρώτων υλών και στην ταχύτερη ολοκλήρωση της θερμικής επεξεργασίας. Το είδος των εργασιών που γίνονται στο στάδιο της προετοιμασίας των προϊόντων για κονσερβοποίηση εξαρτάται από το είδος του προϊόντος. Το στάδιο αυτό περιλαμβάνει: α) το αλάτισμα, β) την προθέρμανση και γ) την αποξήρανση των ψαριών.

Οι πιο σημαντικές από τις βοηθητικές ύλες είναι: το νερό, η ζάχαρη, το χλωριούχο ασβέστιο, το χλωριούχο νάτριο, διάφορα οργανικά οξέα (οξικό οξύ, κιτρικό οξύ), τοματοχυμός, ο χυμός φρούτου και διάφορα έλαια.

Το νερό διευκολύνει τη μετάδοση της θερμότητας στις πρώτες ύλες κατά το στάδιο της θερμικής επεξεργασίας. Κατά την κονσερβοποίηση αλιευμάτων χρησιμοποιείται κυρίως με τη μορφή χλωριούχου νατρίου (άλμη) και πρέπει να έχει τα χαρακτηριστικά του πόσιμου νερού.

Το χλωριούχο νάτριο (NaCl) χρησιμοποιείται σε υγρή μορφή ως άλμη (1-2% w/v) ή σε στερεή μορφή κατά την κονσερβοποίηση των αλιευμάτων. Συχνά η άλμη περιέχει οξικό οξύ (οξάλη) ή ζάχαρη, φυσικά εκχυλίσματα ή/και αρτύματα. Κατά τον αλατισμό τα ψάρια διατηρούνται για ένα διάστημα, ανάλογα με το μέγεθός τους, βυθισμένα σε άλμη με στόχο την ενίσχυση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του προϊόντος. Για το σκοπό αυτό στην άλμη προστίθεται αλάτι (1.5-2%), ουσίες ενίσχυσης της γεύσης, χρωστικές, άρωμα καπνού και κιτρικό οξύ. Το κιτρικό οξύ σκληραίνει το δέρμα του

ψαριού και εμποδίζει τη συγκόλλησή του στα τοιχώματα του περιέκτη κατά τη θερμική επεξεργασία.

Πριν από τη θερμική επεξεργασία είναι απαραίτητη η προθέρμανση των ψαριών που πρόκειται να κονσερβοποιηθούν, ιδιαίτερα στα προϊόντα στα οποία θα προστεθεί σπορέλαιο ή σάλτσα. Σκοπός της προθέρμανσης είναι να προκαλέσει τη θρόμβωση των πρωτεϊνών στη σάρκα του ψαριού με αποτέλεσμα την έξοδο του νερού, που αδυνατεί να συγκρατήσει το προϊόν. Αν δε γίνει προθέρμανση και η θρόμβωση των πρωτεϊνών γίνει στη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας μέσα στον ερμητικά κλεισμένο περιέκτη, τότε το νερό που θα εξέλθει από τη σάρκα του ψαριού μαζί με τις διαλυτές πρωτεΐνες και άλλες ουσίες θα σχηματίσει ένα λευκό-γκρίζο πήγμα (ίζημα), το οποίο επηρεάζει αρνητικά την εμφάνιση και γενικά υποβαθμίζει την ποιότητα του προϊόντος.

Η προθέρμανση των ψαριών μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους παρακάτω τρόπους:

Ζεμάτισμα με ατμό, νερό ή σπορέλαιο σε θερμοκρασία 100°C
Τηγάνισμα σε σπορέλαιο θερμοκρασίας 160°C
Ξήρανση σε θερμό αέρα σε θερμοκρασία χαμηλότερη από 100°C
Ψήσιμο σε θερμό αέρα στους 103-105°C ή υπέρυθρη ακτινοβολία
Θερμό κάπνισμα στους 70°C

Πίνακας 3 Τρόποι προθέρμανσης ψαριών

Η θερμοκρασία στην οποία γίνεται το ψήσιμο των ψαριών εξαρτάται από την περιεκτικότητα των ψαριών σε λίπος. Τα λιπαρά ψάρια ψήνονται σε θερμοκρασία 90-100 °C, ενώ τα άπαχα ψάρια σε θερμοκρασία 110-130 °C. Οι απώλειες βάρους κατά το ψήσιμο μπορούν να φθάσουν σε ποσοστό 18-20% του αρχικού βάρους του προϊόντος. Επίσης, στα λιπαρά ψάρια εφαρμόζεται κάπνισμα, με επιπλέον στόχο να αποκτήσει το προϊόν ιδιαίτερο άρωμα. Στις κονσέρβες που θα χρησιμοποιηθεί λάδι ή σάλτσα το προϊόν πρέπει να αποβάλει μεγαλύτερη ποσότητα υγρασίας και να αποξηρανθεί. Αυτό επιτυγχάνεται με παράταση του χρόνου προθέρμανσης ή με τη χρησιμοποίηση κατάλληλου ξηραντήρα.

1.6.5 Επιλογή και προετοιμασία των μέσων συσκευασίας

Τα κριτήρια για την επιλογή των καταλληλότερων μεταλλικών δοχείων είναι:

- Η διαβρωτική ικανότητα των πρώτων υλών που πρόκειται να κονσερβοποιηθούν.
- Η παραγωγική διαδικασία που πρόκειται να ακολουθηθεί.
- Ο χρόνος παραμονής των τελικών προϊόντων σε αποθήκευση πριν αυτά διατεθούν στην κατανάλωση.
- Οι συνθήκες που αναμένεται να επικρατούν στο χώρο αποθήκευσης των τελικών προϊόντων πριν αυτά διατεθούν στην κατανάλωση.

- Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες αναμένεται να πραγματοποιηθεί η μεταφορά των τελικών προϊόντων και οι ιδιαιτερότητες της αγοράς στην οποία θα διατεθούν.

Στην κονσερβοποίηση των ψαριών ως περιέκτες χρησιμοποιούνται οι μεταλλικές κονσέρβες από λευκοσίδηρο και αλουμίνιο. Κυρίως χρησιμοποιούνται κονσέρβες λευκοσιδήρου δύο ή τριών τεμαχίων και κονσέρβες αλουμινίου δύο τεμαχίων. Όλες οι μεταλλικές κονσέρβες φέρουν μηχανισμό εύκολου ανοίγματος και έχουν επιστρωθεί στο εσωτερικό τους με ειδικό βερνίκι. Στην εξωτερική τους επιφάνεια οι κονσέρβες αλουμινίου είναι λιθογραφημένες. Οι κονσέρβες λευκοσιδήρου, αν δεν είναι λιθογραφημένες, είναι καλυμμένες με ειδικό βερνίκι. Κατά κανόνα, οι κονσέρβες λευκοσιδήρου τριών τεμαχίων έχουν κυλινδρικό σχήμα και η χωρητικότητά τους είναι από 100 g έως 1.7 kg. Η χρήση επιχρισμένων λευκοσιδηρών δοχείων είναι αναγκαία όταν οι πρώτες ύλες ελευθερώνουν θείο κατά τη θερμική επεξεργασία, όπως συμβαίνει με τα ψάρια που είναι πρώτες ύλες πλούσιες σε θειούχα αμινοξέα. Η απελευθέρωση του θείου έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό έγχρωμων κηλίδων στην επιφάνεια του λευκοσιδήρου που συμβάλλει στη μείωση της εμπορικής αξίας των κονσερβών. Τα δοχεία καθαρίζονται πριν το γέμισμά τους με διαβίβαση ατμού και στη συνέχεια αέρα υπό πίεση. Κατά τη μεταφορά τους πρέπει να λαμβάνονται μέτρα που αποτρέπουν τη μηχανική καταπόνηση και τη δημιουργία αμυχών στο εσωτερικό τους.

Όλες οι κονσέρβες δύο τεμαχίων έχουν σχήμα κυλινδρικό, ελλειψοειδές ή παραλληλεπίπεδο με μικρό ύψος. Οι κονσέρβες αυτές παρουσιάζουν δυο βασικά πλεονεκτήματα:

- Έχουν πολύ μεγάλη επιφάνεια σε σχέση με τον όγκο τους, γεγονός που ευνοεί τη γρήγορη μετάδοση της θερμότητας στο εσωτερικό του προϊόντος κατά τη θερμική επεξεργασία
- Έχουν ισχυρά τοιχώματα, ικανά να αντέξουν τις πιέσεις που ασκούνται σε αυτά κατά τη θερμική επεξεργασία. Κατά συνέπεια κατά το γέμισμα των κονσερβών αυτών δεν είναι απαραίτητο το ελεύθερο διάστημα και δεν κινδυνεύουν να παραμορφωθούν κατά τη θερμική επεξεργασία.

1.6.6 Γέμισμα των δοχείων, προσθήκη υλικού πλήρωσης, απαέρωση, κλείσιμο και πλύσιμο κονσερβών

Το γέμισμα των δοχείων έχει ιδιαίτερη οικονομική σημασία επειδή τα δοχεία πρέπει να περιέχουν την τεχνικώς επιτρεπτή μέγιστη ποσότητα πρώτης ύλης και την τεχνικώς δυνατή ελάχιστη ποσότητα βοηθητικών υλών (σιρόπι, άλμη, οξάλμη). Για την εξασφάλιση του ομοιόμορφου γεμίσματος των δοχείων χρησιμοποιούνται ειδικοί ηλεκτρονικοί ζυγοί εξοπλισμένοι με διάταξη απομάκρυνσης των δοχείων που περιέχουν πρώτη ύλη περισσότερη της τεχνικώς ή λιγότερη της νομοθετικώς επιτρεπτής.

Το υλικό πλήρωσης αποτελείται από τη ρευστή φάση και διάφορα και άλλα συστατικά και προστίθεται σε ποσοστό μέχρι και 25% του καθαρού βάρους του προϊόντος. Η ρευστή φάση μπορεί να είναι άλμη, σογιέλαιο, σάλτσα ντομάτας ή άλλη σάλτσα. Η

προσθήκη της ρευστής φάσης γίνεται με γεμιστική μηχανή. Η ρευστή φάση βελτιώνει το άρωμα του προϊόντος, διώχνει τον αέρα που είναι εγκλωβισμένος στο προϊόν, βοηθάει στο γρηγορότερο ρυθμό μετάδοσης της θερμότητας και δίνει τη δυνατότητα να ενσωματωθούν στο προϊόν διάφορες ουσίες που προστίθενται σε πολύ μικρές ποσότητες.

Το γέμισμα γίνεται με μηχανικά μέσα ή με τα χέρια. Και στις δύο περιπτώσεις είναι απαραίτητος ο έλεγχος του βάρους του δοχείου με την πρώτη ύλη. Το γέμισμα των κονσερβών γίνεται με τα χέρια ή με μηχανικά μέσα, ανάλογα με το προϊόν. Τα ψάρια που συσκευάζονται ολόκληρα πρέπει να έχουν το ίδιο μέγεθος. Τεμάχια από μεγάλα ψάρια κόβονται με τέτοιο τρόπο, ώστε σε κάθε κονσέρβα να τοποθετηθούν αυτοτελή τεμάχια ψαριού. Τα μικρά ψάρια, όπως οι σαρδέλες, τοποθετούνται στις κονσέρβες με σειρά το ένα δίπλα στο άλλο και με εναλλαγή κεφάλι-ουρά. Μετά την τοποθέτηση του προϊόντος ζυγίζεται το καθαρό βάρος της κονσέρβας, το οποίο πρέπει να βρίσκεται μέσα στα όρια των προδιαγραφών.

Το γέμισμα με τα χέρια γίνεται πάνω σε ειδικές τράπεζες στις οποίες προσάγονται τα άδεια δοχεία με μεταφορική ταινία. Κατά το γέμισμα με τη βοήθεια μηχανικών μέσων χρησιμοποιούνται είτε ημιαυτόματες είτε αυτόματες γεμιστικές μηχανές εξοπλισμένες συνήθως με μια δοσιμετρική αντλία για την προσθήκη των βοηθητικών υλών (σιρόπι, άλμη ή οξάλμη).

Κατά το γέμισμα των δοχείων πρέπει να λαμβάνεται ιδιαίτερη μέριμνα για τον όγκο του εσωτερικού διάκενου (head space). Ένα περιορισμένο εσωτερικό διάκενο λόγω υπερβολικού γεμίσματος των λευκοσιδηρών δοχείων ενδέχεται να προκαλέσει παραμόρφωση των άκρων τους λόγω διάτασης της πλαγίας ή της διπλής ραφής κατά τη θέρμανση των κονσερβών στους αποστειρωτήρες. Το μεγάλο εσωτερικό διάκενο στα λευκοσιδηρά δοχεία καθιστά αναγκαία μια πολύ προσεκτική απαέρωση προκειμένου να περιορισθεί ο κίνδυνος διάνοιξης της πλευρικής ραφής εξαιτίας της έντονης τάσης που αναπτύσσεται στα τοιχώματά τους στη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας.

Το ερμητικό κλείσιμο των κονσερβών γίνεται σε κλειστικές μηχανές με τη διπλή ραφή. Κατά την τοποθέτηση της υγρής φάσης στις κονσέρβες, ιδίως όταν αυτή είναι σπορέλαιο ή σάλτσα, η εξωτερική επιφάνεια της κονσέρβας περιαλείφεται με την υγρή φάση. Για τον καθαρισμό τους οι κονσέρβες, αμέσως μετά το ερμητικό τους κλείσιμο, πλένονται σε αυτόματες μηχανές με ζεστό νερό και απορρυπαντικό, ξεπλένονται με ψεκασμό καθαρού νερού και στεγνώνουν με θερμό αέρα, πριν οδηγηθούν για θερμική επεξεργασία.

1.6.7 Απομάκρυνση του αέρα από τα πληρωμένα με το προϊόν δοχεία

Η απομάκρυνση του αέρα από τα πληρωμένα με το προϊόν δοχεία αποσκοπεί κατά κύριο λόγο στη δημιουργία αναερόβιου περιβάλλοντος εντός του δοχείου που αποτελεί κύρια προϋπόθεση αποτροπής μια μικροβιακής αλλοίωσης του περιεχομένου του από αερόβια βακτήρια μετά τη θερμική επεξεργασία. Είναι αναγκαία επειδή:

- Συμβάλλει στην ελάττωση της πίεσης που θα αναπτυχθεί εντός των δοχείων στη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας λόγω διαστολής του εγκλεισμένου αέρα.
- Συμβάλλει στην απομάκρυνση του οξυγόνου, που ευθύνεται για ανεπιθύμητες μεταβολές στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και τη διατροφική αξία του προϊόντος, αλλά και για την επιτάχυνση της γαλβανικής διάβρωσης στα λευκοσιδηρά δοχεία όπου δρα ως καθοδικός αποπολωτής.
- Συμβάλλει στην επίτευξη του απαραίτητου στα δοχεία κενού, μετά τη θερμική επεξεργασία και τη ψύξη, προκειμένου τα άκρα των λευκοσιδηρών δοχείων να παραμείνουν επίπεδα ή ελαφρώς κοίλα.

Το κενό που αναπτύσσεται στην κονσέρβα επηρεάζεται από τη θερμοκρασία που έχει το πληρωτικό υλικό κατά το κλείσιμο των δοχείων, από το εσωτερικό διάκενο και το μέγεθος του δοχείου, από τη θερμοκρασία στην οποία εκτίθεται το πληρωτικό υλικό κατά τη θερμική επεξεργασία και, κυρίως, από τον εγκλεισμένο στο πληρωτικό υλικό αέρα. Το πολύ υψηλό κενό, ιδίως στα λευκοσιδηρά δοχεία που έχουν μεγάλο όγκο, έχει ως αποτέλεσμα την παραμόρφωση του σχήματος του κορμού τους. Η απομάκρυνση του αέρα μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, όπως με:

- Θερμό γέμισμα των δοχείων
- Διαβίβαση ρεύματος υπέρθερμου ατμού στα δοχεία πριν το κλείσιμό τους
- Κλείσιμο των δοχείων σε συνθήκες υποπίεσης

1.6.8 Κλείσιμο των δοχείων

Το κλείσιμο αποσκοπεί στην παραγωγή κονσερβών με επαρκές όριο ζωής. Ενδεχόμενα σφάλματα κατά το κλείσιμο των δοχείων, που συχνά δε γίνονται αντιληπτά ακόμη και με τη βοήθεια ειδικών συσκευών, θεωρούνται υπεύθυνα για την επιμόλυνση του περιεχομένου τους κατά την ψύξη, ιδίως όταν δε χρησιμοποιείται χλωριωμένο νερό.

Κατά το κλείσιμο αναγράφεται στο άκρο των λευκοσιδηρών δοχείων ο κωδικός αναγνώρισης, ένας συνδυασμός γραμμάτων και αριθμών που υποδηλώνουν το είδος και την ποιότητα του περιεχομένου τους, καθώς και την ημερομηνία παραγωγή τους. Η αναγραφή του κωδικού αυτού επιτυγχάνεται με τη χρήση διάταξης κατάλληλης για ανάγλυφη εκτύπωση ή εκτύπωση με ανεξίτηλο χρώμα. Με τη βοήθεια του κωδικού είναι εφικτή η ανάκληση όλων των δοχείων μιας παρτίδας όταν κάποια από αυτά εμφανίσουν πρόβλημα κατά τη διακίνησή τους.

Για το κλείσιμο των λευκοσιδηρών δοχείων χρησιμοποιούνται είτε αυτόματα είτε ημιαυτόματα κλειστικά μηχανήματα στα οποία επιτυγχάνεται η ενσωμάτωση του άκρου στον κορμό του δοχείου με διπλή αναδίπλωση η οποία έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό της διπλής ραφής Η ελαστική ύλη του άκρου, που ρευστοποιείται λόγω της θερμότητας που εκλύεται στη διάρκεια της διπλής αναδίπλωσης, γεμίζει τα κενά τμήματα της διπλής ραφής και εξασφαλίζει την πλήρη στεγανότητα της κονσέρβας.

1.6.9 Θέρμανση των σφραγισμένων δοχείων σε αποστειρωτήρες

Τα κονσερβοποιημένα προϊόντα ψαριών διακρίνονται με βάση το pH του πληρωτικού τους υλικού σε δυο κατηγορίες:

- Σε προϊόντα μέσης οξύτητας με pH 4.5-5.3 και
- Σε προϊόντα χαμηλής οξύτητας με pH>5.3

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι κονσέρβες που περιέχουν σάλτσα τομάτας. Στα προϊόντα αυτά μπορεί να αναπτυχθούν βακτήρια του γένους *Clostridium* (*Clostridium botulinum*), τα οποία, όπως προαναφέρθηκε, μπορούν να οδηγήσουν σε πρωτεόλυση ή σχηματισμό αερίων. Κατά συνέπεια στα προϊόντα αυτά πρέπει να εφαρμοσθεί αποστείρωση με σκοπό την καταστροφή των σπορίων του. Για να είναι ασφαλή τα προϊόντα αυτά για την υγεία του καταναλωτή, πρέπει να αποστειρωθούν στους 121°C για 2.52 min ή να δεχθούν άλλη ισοδύναμη θερμική επεξεργασία.

Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα περισσότερα κονσερβοποιημένα προϊόντα ψαριών. Στα προϊόντα αυτά, όπως και στην προηγούμενη κατηγορία, μπορεί να αναπτυχθούν βακτήρια του είδους *C. Botulinum* ή συχνότερα θερμοανθεκτικότερα βακτήρια. Για το λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητη αυστηρότερη θέρμανση συγκριτικά με την προηγούμενη κατηγορία. Στην πράξη εφαρμόζεται αποστείρωση στους 121.1°C για 6-14 min ή άλλη ισοδύναμη θερμική επεξεργασία.

Η θέρμανση των σφραγισμένων δοχείων σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 100° C γίνεται σε στατικά ή περιστρεφόμενα αυτόκλειστα συνεχούς ή ασυνεχούς λειτουργίας, που λειτουργούν σε συνθήκες αυξημένης πίεσης (μέχρι 2-3 ατμόσφαιρες). Για την επεξεργασία πέντε έως δέκα τόννων πρώτης ύλης ανά ώρα είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση υδροστατικών αποστειρωτήρων συνεχούς λειτουργίας. Η διάρκεια της παραμονής των δοχείων στον αποστειρωτήρα καθορίζεται από το μέγεθός τους και από το είδος του πληρωτικού υλικού. Στην πράξη προτιμώνται οι αποστειρωτήρες ασυνεχούς λειτουργίας επειδή είναι πολύ πιο φθηνοί. Το μέσο θέρμανσης μπορεί να είναι ατμός, μίγμα ατμού-αέρα ή νερό. Ο ατμός αποτελεί το πιο καλό μέσο θέρμανσης σε ό,τι αφορά τη μετάδοση της θερμότητας που επιτυγχάνεται με συμπύκνωση και μεταφορά μέσω υλικού φορέα (οι συντελεστές επιφανειακής μεταφοράς θερμότητας είναι κατά κανόνα υψηλότεροι από 10.000 W/m² · °C).

Μετά τη θέρμανση στην καθορισμένη θερμοκρασία ακολουθεί ταχεία ψύξη των κονσερβών με κρύο νερό, το οποίο πρέπει να είναι χλωριωμένο.

1.6.10 Ψύξη των κονσερβών

Η ψύξη των κονσερβών συμβάλλει στην ταχεία ελάττωση της θερμοκρασίας του πληρωτικού υλικού των δοχείων και σε αποτροπή της αλλοίωσης των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του. Η ψύξη πρέπει να είναι σταδιακή επειδή στη διάρκεια της θέρμανσης αυξάνεται η πίεση εντός των δοχείων λόγω της διαστολής του αέρα που δεν απομακρύνθηκε στη διάρκεια της απαέρωσης, αλλά και λόγω αύξησης της τάσης ατμών του νερού. Η πίεση που αναπτύσσεται εντός των δοχείων κατά τη θέρμανση αντισταθμίζεται σε μεγάλο βαθμό από την εξωτερική πίεση που ασκείται στα δοχεία μέσα στο αυτόκλειστο. Μετά το πέρας της θέρμανσης, η εξωτερική πίεση ελαττώνεται ταχύτατα, ενώ η πίεση στο εσωτερικό των δοχείων μειώνεται με πολύ βραδύτερο ρυθμό, αφού το περιεχόμενο της κονσέρβας δεν μπορεί να ψυχθεί με την ίδια ταχύτητα. Αυτή η διαφορά μεταξύ της πίεσης στο αυτόκλειστο και της πίεσης εντός των δοχείων μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την παραμόρφωση των άκρων στα λευκοσιδηρά δοχεία, τα οποία φαίνονται να είναι διογκωμένα αν και η πίεση στο εσωτερικό τους είναι κανονική, ή μια επιμόλυνση του περιεχομένου του εξαιτίας της αναρρόφησης μιας πολύ μικρής ποσότητας νερού ψύξης διαμέσου της διπλής ραφής.

Οι κονσέρβες πρέπει να ψύχονται στους 38° C επειδή στη θερμοκρασία αυτή στεγνώνουν εύκολα και δεν είναι δυνατή η μικροβιακή αλλοίωση του περιεχομένου τους λόγω ανάπτυξης των θερμοάντοχων βακτηρίων που έχουν επιβιώσει, ιδίως όταν αυτές αποθηκεύονται σε μη δροσερούς χώρους. Η ψύξη των λευκοσιδηρών δοχείων σε θερμοκρασία χαμηλότερη από 35° C, η οποία δεν επιτρέπει το ταχύ στέγνωμά τους, ευνοεί την εξωτερική διάβρωση.

Η ψύξη γίνεται με καταιονισμό ψυχρού νερού, κυρίως στους αποστειρωτήρες ανοιχτού τύπου ασυνεχούς λειτουργίας, με εισαγωγή ψυχρού νερού από τον πυθμένα, στα αυτόκλειστα ασυνεχούς λειτουργίας, αφού σταματήσει η παροχή του ατμού και αποκατασταθεί η ατμοσφαιρική πίεση μετά από βαθμιαία εισαγωγή ψυχρού αέρα, ή με σταδιακή εισαγωγή ψυχρού νερού από τον πυθμένα, στα αυτόκλειστα συνεχούς λειτουργίας, με ή χωρίς αντικατάσταση των υδρατμών από πεπιεσμένο αέρα.

1.6.11 Επισήμανση, συσκευασία και αποθήκευση κονσερβών

Μετά την ψύξη των κονσερβών, που γίνεται μέσα στους αποστειρωτήρες, οι κονσέρβες εξέρχονται από τον αποστειρωτήρα. Αφού στεγνώσουν, τοποθετείται σε αυτές ο κωδικός αριθμός και η ετικέτα, εφόσον η εξωτερική επιφάνεια της κονσέρβας δεν είναι λιθογραφημένη. Πριν την επικόλληση της ετικέτας, το στεγνό δοχείο καλύπτεται επιφανειακά με στρώμα ειδικής κόλλας, για την επάλειψη της οποίας χρησιμοποιείται ειδική μηχανή. Ακολούθως, οι επισημασμένες κονσέρβες τοποθετούνται σε χαρτονοκιβώτια και αποθηκεύονται σε χώρους οι οποίοι πρέπει να αερίζονται καλά και να έχουν χαμηλή θερμοκρασία και σχετικά χαμηλή υγρασία (ξηρό περιβάλλον). Η θερμοκρασία στους χώρους αυτούς πρέπει να διατηρείται σταθερή. Η χαμηλή σχετική υγρασία των χώρων αποθήκευσης και ο πολύ καλός αερισμός τους παρεμποδίζουν τη

1. Γενική Εισαγωγή

συμπύκνωση των υδρατμών στην επιφάνεια των λευκοσιδηρών δοχείων, με συνέπεια να αποτρέπεται η εξωτερική διάβρωσή τους.

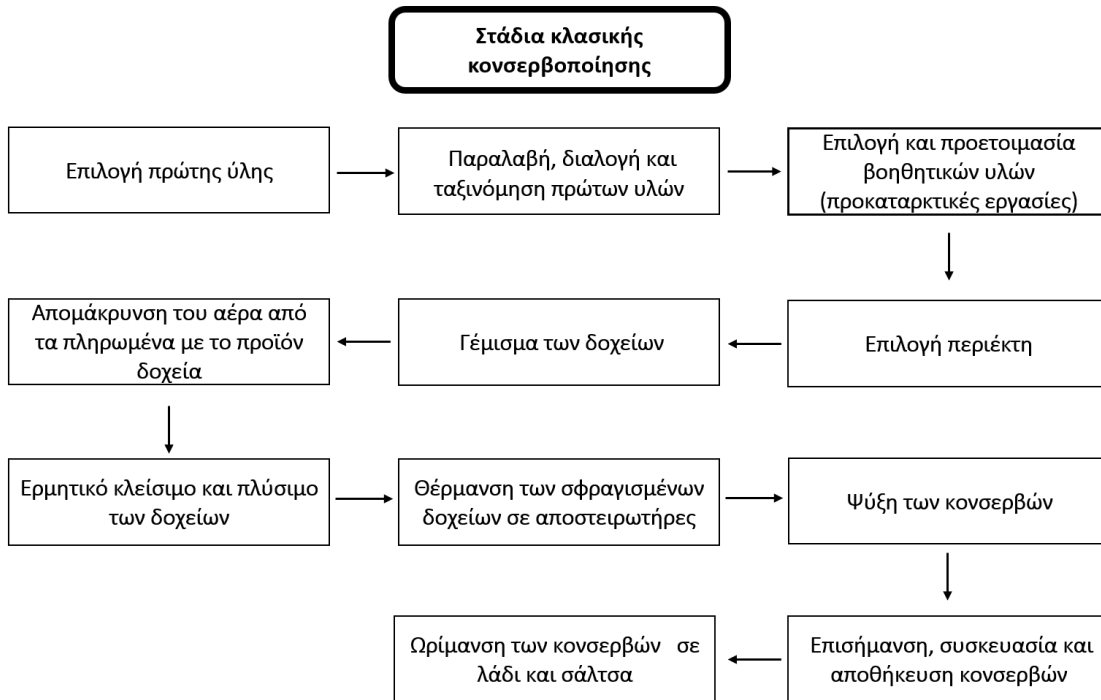
Οι κονσέρβες αλουμινίου είναι πάντα λιθογραφημένες και δεν απαιτούν ετικέτα, ενώ πολλές κονσέρβες λευκοσιδήρου δύο τεμαχίων τοποθετούνται απευθείας σε χάρτινο κουτί στο οποίο αναγράφονται όλες οι πληροφορίες που δίνει η ετικέτα.



Εικόνα 2 Κονσέρβα κιτρινόπτερου τόνου συντηρημένου σε ανθόνερα ρίγανης, δάφνης, μελισσόχορτου και φασκόμηλου

1.6.12 Ωρίμανση των κονσερβών σε λάδι και σάλτσα

Τα κονσερβοποιημένα προϊόντα σε λάδι ή σε σάλτσα πρέπει να ωριμάσουν, πριν καταναλωθούν. Ο χρόνος που απαιτείται για την ωρίμανση είναι περίπου δύο εβδομάδες για τα προϊόντα σε σάλτσα ντομάτας και 3-6 εβδομάδες για τα προϊόντα σε λάδι. Κατά το χρόνο της ωρίμανσης το λάδι και η σάλτσα διεισδύουν στη σάρκα των ψαριών και βελτιώνουν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος, όπως το άρωμα, το χρώμα και την υφή του προϊόντος.



Σχήμα 1 Διαγραμματική απεικόνιση της κονσερβοποίησης ψαριών

1.7 Κονσερβοποίηση τόνου

Πρώτη ύλη: Στη χώρα μας την πρώτη ύλη για την παραγωγή κονσερβών τόνου αποτελεί ο καταψυγμένος τόνος που εισάγεται από το εξωτερικό και συντηρείται με κατάψυξη στους -20° έως -30°C. Πριν τη χρησιμοποίησή του, ο τόνος αποψύχεται κυρίως με εμβάπτιση σε δεξαμενή με τρεχούμενο νερό. Από τα είδη τόνου που χρησιμοποιούνται για κονσερβοποίηση τη μεγαλύτερη εμπορική αξία έχει ο λευκός τόνος (Albacore), ο οποίος έχει λευκό κρέας.

Προκαταρκτικές εργασίες: Μετά την απόψυξή τους τα ψάρια εκσπλαχνίζονται, πλένονται και ελέγχονται. Τα μεγαλύτερα ψάρια τεμαχίζονται σε φέτες.

Προθέρμανση: Τα τεμάχια ψαριού ή ολόκληρα ψάρια του ίδιου μεγέθους τοποθετούνται σε κάνιστρα από ανοξείδωτο χάλυβα και μεταφέρονται με βαγονέτα στο θάλαμο προθέρμανσης. Στο θάλαμο κυκλοφορεί ατμός θερμοκρασίας 102-103°C. Σε αυτόν παραμένουν τα ψάρια για 1-8 ώρες, μέχρις ότου η θερμοκρασία στον πυρήνα τους, δηλαδή στο βραδύτερα θερμαινόμενο σημείο, φθάσει τους 71°C. Στη συνέχεια ψύχονται για μια ολόκληρη νύχτα, ώστε η σάρκα τους να γίνει συμπαγής. Οι απώλειες βάρους κατά την προθέρμανση και την ψύξη των ψαριών ανέρχονται σε 22-26% του αρχικού βάρους.

Διαλογή κρέατος: Μετά την ψύξη η σάρκα των ψαριών γίνεται συμπαγής. Από τα ψάρια απομακρύνεται η κεφαλή, η ουρά και τα πτερύγια και αφαιρείται το δέρμα και τα οστά. Από τη σάρκα του ψαριού διαχωρίζεται το άσπρο κρέας, το οποίο θεωρείται εκλεκτής ποιότητας, από το μαύρο κρέας, που προκύπτει από τους ερυθρούς μύες κατά την προθέρμανση.

Τεμαχισμός και συσκευασία: Το κρέας από συμπαγή τεμάχια κόβεται σε φέτες με πάχος ίσο περίπου με το βάθος της κονσέρβας και τοποθετείται στις κονσέρβες. Το υπόλοιπο κρέας που αποτελείται από μικρότερα τεμάχια συμπιέζεται σε μηχανή, ώστε να αποκτήσει κυλινδρικό σχήμα, τεμαχίζεται σε κατάλληλα μεγέθη και τοποθετείται στις κονσέρβες. Σε κάθε περίπτωση οι κονσέρβες ζυγίζονται, ώστε το καθαρό τους βάρος να βρίσκεται μέσα στα όρια των προδιαγραφών.

Προσθήκη υλικού πλήρωσης: Οι κονσέρβες τόνου που κυκλοφορούν στην αγορά και το υλικό πλήρωσης αυτών δίνονται στον πίνακα Χ. Βασικό συστατικό του υλικού πλήρωσης στις κονσέρβες τόνου αποτελεί η υγρή φάση η οποία αποτελείται από νερό ή φυτικά έλαια. Σε όλα τα προϊόντα προστίθεται αλάτι και διάφορα συστατικά ανάλογα με το προϊόν.

Προϊόν	Συστατικά υλικού πλήρωσης
Τόνος σε αγνό λάδι ελιάς	Ελαιόλαδο, αλάτι
Τόνος σε λάδι ελιάς με ρίγανη	Ελαιόλαδο, αλάτι, ρίγανη
Τόνος σε λάδι σόγιας	Σογιέλαιο, αλάτι
Τόνος λευκός (albacore) σε σογιέλαιο	Σογιέλαιο, αλάτι
Τόνος σε ηλιέλαιο	Ηλιέλαιο, αλάτι
Τόνος σε νερό	Νερό, αλάτι
Φιλέτο τόνου σε φυσικό χυμό	Νερό, αλάτι
Τόνος με αρακά	Φυτικό έλαιο, αρακάς, αλάτι, νερό, κρασί, ντοματοπολτός, πατατάλευρο, ζάχαρη, μπαχαρικά
Τόνος με λαχανικά	Ποικίλα λαχανικά. Υπόλοιπα συστατικά όπως στο προηγούμενο

Πίνακας 4 Κονσέρβες τόνου και συστατικά υλικού πλήρωσης



Εικόνα 3 Λευκός τόνος



Εικόνα 4 Τόνος σε φυσικό χυμό

Υπόλοιπα στάδια: Μετά την προσθήκη του υγρού πλήρωσης ακολουθεί το ερμητικό κλείσιμο των κονσερβών, το πλύσιμο με απορρυπαντικό, η αποστείρωση και η ταχεία ψύξη με κρύο και χλωριωμένο νερό, η σήμανση, η τοποθέτηση ετικέτας, η συσκευασία σε χαρτοκιβώτια και η αποθήκευση (Μπλούκας κ.α. ,2011).

1.8 Κονσερβοποίηση γαύρου

Πρώτη ύλη: Ο γαύρος ανήκει στα σπυδαιότερα αλίπαστα ψάρια μαζί με το μπακαλιάρο, τη ρέγκα και το σκουμπρί. Η συντήρηση των ψαριών με αλατισμό στηρίζεται στη δημιουργία δυσμενούς περιβάλλοντος μέσα στο προϊόν, το οποίο παρεμποδίζει την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Το δυσμενές αυτό περιβάλλον επιτυγχάνεται με την είσοδο του χλωριούχου νατρίου στη σάρκα του προϊόντος.

Προκαταρκτικές εργασίες: Ο αλατισμός που εφαρμόζεται στα ψάρια διακρίνεται σε ξηρό και υγρό αλατισμό.

Ξηρός αλατισμός: Στον ξηρό αλατισμό τα ψάρια τοποθετούνται κατά στρώματα μέσα σε πλαστικά βαρέλια ή λευκοσιδηρά δοχεία έτσι, ώστε μεταξύ δύο διαδοχικών στρωμάτων ψαριού να παρεμβάλλεται ένα στρώμα από αλάτι. Το αλάτι διαχέεται στο εσωτερικό του ψαριού και σχηματίζει με το νερό αλατούχο διάλυμα. Όμως η ωσμωτική πίεση που επικρατεί στην επιφάνεια του ψαριού είναι μεγαλύτερη από εκείνη που έχει το αλατούχο διάλυμα στο εσωτερικό της σάρκας του ψαριού. Η διαφορά αυτή έχει ως αποτέλεσμα να εξέρχεται από το ψάρι νερό και να σχηματίζει με το αλάτι που περιβάλλει αυτό τη φυσική άλμη. Αυτή απομακρύνεται από το χώρο αλατισμού των ψαριών μέσω οπής που υπάρχει στον πυθμένα του δοχείου. Σε ορισμένες περιπτώσεις κρίνεται αναγκαίο να γίνει αναδιάταξη και επανατοποθέτηση των ψαριών σε στρώματα και κάλυψη του κάθε στρώματος με αλάτι. Στην περίπτωση αυτή τα ψάρια τοποθετούνται με αντίστροφη σειρά, δηλαδή τα ψάρια που ήταν στα επάνω στρώματα τοποθετούνται στο κάτω μέρος της νέας διάταξης.

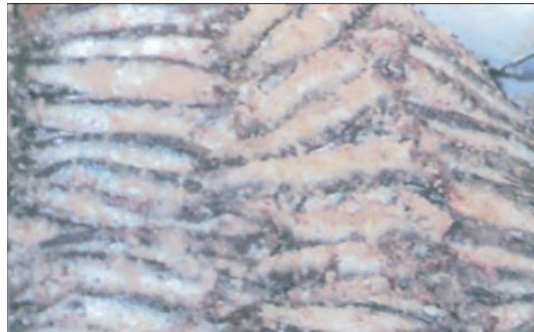
Υγρός αλατισμός: Στον υγρό αλατισμό τα ψάρια παραμένουν βυθισμένα μέσα σε τεχνητή άλμη που παρασκευάζεται με τη διάλυση χλωριούχου νατρίου σε νερό. Σε ορισμένες περιπτώσεις εφαρμόζεται συνδυασμός ξηρού και υγρού αλατισμού. Κατά τη μέθοδο αυτή τα ψάρια τοποθετούνται και πάλι μέσα σε βαρέλια σε στρώματα με αλάτι, όπως και στον ξηρό αλατισμό. Η φυσική άλμη που σχηματίζεται δεν απομακρύνεται, αλλά συγκεντρώνεται μέσα στο βαρέλι και καλύπτει τα ψάρια. Αν χρειασθεί, προστίθεται επιπλέον άλμη, με σκοπό τα ψάρια να βρεθούν πλήρως βυθισμένα σε αυτή, αμέσως μετά την έναρξη του αλατισμού. Προκειμένου να εξασφαλισθεί η πλήρης κάλυψη των ψαριών με άλμη, στην κορυφή του στρώματος των ψαριών τοποθετούνται πρόσθετα βάρη.

Ωρίμανση: Όταν ολοκληρωθεί η επεξεργασία αλατισμού και σταματήσει η έξοδος νερού από τα ψάρια, αυτά διατηρούνται για 4-8 εβδομάδες ή και για ακόμη μεγαλύτερο διάστημα σε περιβάλλον με χαμηλές θερμοκρασίες, πριν διατεθούν στην κατανάλωση. Κατά τη διατήρησή τους κάτω από τις συνθήκες αυτές τα ψάρια υφίστανται ωρίμανση, κατά την οποία αποκτούν χαρακτηριστικό άρωμα. Τα ένζυμα που προκαλούν την ωρίμανση προέρχονται από το πεπτικό σύστημα του ψαριού, αν δεν έχει απομακρυνθεί, καθώς επίσης από τη σάρκα του ψαριού και τα βακτήρια που αναπτύσσονται σε αυτή και στην άλμη. Κυριαρχούν, κυρίως, οι αντιδράσεις λιπόλυσης και πρωτεόλυσης, τα προϊόντα των οποίων δίνουν χαρακτηριστικό άρωμα στο τελικό προϊόν.

Συσκευασία: Τα αλίπαστα ψάρια μετά την ωρίμανσή τους μπορούν να συσκευασθούν με διάφορους τρόπους και να προωθηθούν στην αγορά. Οι συνηθέστεροι από αυτούς είναι οι εξής:

- Να τοποθετηθούν ολόκληρα μαζί με αλάτι σε βερνικωμένα κουτιά λευκοσιδήρου που κλείνουν με διπλή ραφή.
- Να τοποθετηθούν ολόκληρα χωρίς το δέρμα σε κονσέρβες μαζί με άλμη.
- Να χωρισθούν σε φιλέτα ή σε φέτες και να συσκευασθούν μαζί με σογιέλαιο: α) σε κονσέρβες, β) σε γυάλινα βάζα και γ) σε πλαστικές σακούλες με επιφάνεια καλυμμένη με αλουμίνιο, γνωστές ως «μεταλλιζέ σακούλες».

Προσθετικές ύλες: Στα αλίπαστα ψάρια δεν επιτρέπεται η προσθήκη χρωστικών ουσιών ,όμως επιτρέπεται η προσθήκη συντηρητικών και αντιοξειδωτικών ουσιών, όπως τα σορβικά και τα θειώδη άλατα (Μπλούκας κ.α. ,2011).



Εικόνα 5 Αλίπαστες αντσούγιες σε αλάτι

1.9 Κονσερβοποίηση σαρδέλας

Πρώτη ύλη: Η κονσερβοποίηση της σαρδέλας γίνεται από τον Απρίλιο έως το Νοέμβριο, επειδή την περίοδο αυτή η περιεκτικότητα του ψαριού σε λίπος είναι μεγαλύτερη από 10%. Συναντάται, κυρίως, στη Μεσόγειο και στον Ανατολικό Ατλαντικό. Στη Μεσόγειο απαντούν έξι είδη από τα οποία ο χαρακτηριστικότερος αντιπρόσωπος είναι η *Sardina pilchardus*, γνωστή ως σαρδέλα. Τα ψάρια μεταφέρονται στη βιομηχανία σε τελάρα με πάγο. Κατά την παραλαβή τους ελέγχονται για τη φρεσκότητά τους. Κατά την ταξινόμηση γίνεται επιλογή των ψαριών, έτσι ώστε στο 1 kg να περιέχονται 20-40 τεμάχια.

Καθαρισμός: Ο καθαρισμός της σαρδέλας περιλαμβάνει τον αποκεφαλισμό, την απομάκρυνση των σπλάχνων, την κοπή της ουράς και το πλύσιμο. Οι εργασίες αυτές γίνονται είτε με τα χέρια, είτε με μηχανήματα.

Τοποθέτηση σε άλμη: Μετά τον καθαρισμό και τη διαλογή τους τα ψάρια τοποθετούνται σε δεξαμενές με άλμη που περιέχει 25% αλάτι και 3-4% οξικό οξύ. Στην άλμη παραμένουν τα ψάρια για 15-40 min, ανάλογα με το μέγεθός τους. Με την τοποθέτηση των ψαριών στην άλμη επιδιώκεται να απομακρυνθεί από την επιφάνειά τους η γλίτσα και το αίμα, το προϊόν να αποβάλει ένα μέρος της υγρασίας του, η σάρκα των ψαριών να γίνει άσπρη και να προσλάβει ορισμένη ποσότητα χλωριούχου νατρίου και προπάντων να σκληρύνει το δέρμα, ώστε να μη κολλά στα τοιχώματα της κονσέρβας κατά τη θερμική επεξεργασία.

Προθέρμανση: Μετά την έξοδό τους από την άλμη τα ψάρια τοποθετούνται σε κάνιστρα, για να στραγγίσουν και μεταφέρονται με ταινία μπροστά από εξειδικευμένες εργάτριες οι οποίες κάνουν τη διαλογή. Στη συνέχεια τα ψάρια υφίστανται προθέρμανση με στόχο να αποβάλουν υγρασία σε ποσοστό 10-20%. Η προθέρμανση γίνεται πριν ή μετά την τοποθέτηση των ψαριών στις κονσέρβες. Η προθέρμανση των ψαριών πριν την τοποθέτησή τους στις κονσέρβες γίνεται με μια από τις παρακάτω μεθόδους:

Ζεμάτισμα: Τα ψάρια τοποθετούνται σε κάνιστρα και ζεματίζονται με ατμό για 7-10 min. Στη συνέχεια διέρχονται για μια περίπου ώρα μέσα από τούνελ στο οποίο κυκλοφορεί θερμός αέρας, με θερμοκρασία 43- 50 °C, με σκοπό να στεγνώσουν και να χάσουν υγρασία. Τα ψάρια ψύχονται με ψυχρό αέρα και τοποθετούνται στις κονσέρβες.

Τηγάνισμα: Τα ψάρια τοποθετούνται σε κάνιστρα και διέρχονται μέσα από λεκάνη με σπορέλαιο, που διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία 150-160 °C, μέχρι να τηγανιστούν. Στη συνέχεια στραγγίζονται, ψύχονται με ψυχρό αέρα και τοποθετούνται στις κονσέρβες.

Ψήσιμο: Τα ψάρια τοποθετούνται σε κάνιστρα και διέρχονται μέσα από τούνελ όπου κυκλοφορεί θερμός αέρας, με θερμοκρασία 104-105°C. Εκεί παραμένουν για 15-20 min και στη συνέχεια ψύχονται με ψυχρό αέρα και τοποθετούνται στις κονσέρβες.

Η προθέρμανση των ψαριών μετά την τοποθέτησή τους στις κονσέρβες γίνεται ως εξής: Οι κονσέρβες διέρχονται από τούνελ με ατμό, στο οποίο η θερμοκρασία διατηρείται

1. Γενική Εισαγωγή

στους 100°C. Αφού παραμείνουν στο τούνελ για 8-30 min, αναστρέφονται, για να στραγγίσουν και στη συνέχεια, προκειμένου να στεγνώσουν, διέρχονται από νέο τούνελ στο οποίο κυκλοφορεί θερμός αέρας με θερμοκρασία 43-50°C.

Προσθήκη του υλικού πλήρωσης. Μετά την προθέρμανση στις κονσέρβες προστίθεται το υλικό πλήρωσης. Στις κονσέρβες σαρδέλας αυτό αποτελείται κυρίως από σογιέλαιο και αλάτι, το οποίο προστίθεται σε ποσοστό μέχρι 1.5%. Οι κονσέρβες σαρδέλας που κυκλοφορούν στην αγορά και τα συστατικά που αποτελούν το υλικό πλήρωσης σε κάθε μια από αυτές δίνονται στον επόμενο πίνακα (Πίνακας X)

Προϊόν	Υλικό πλήρωσης κονσερβών
Σαρδέλες σε σογιέλαιο	Σογιέλαιο, αλάτι
Σαρδέλες σε σογιέλαιο με λεμόνι	Σογιέλαιο, αλάτι, λεμόνι
Σαρδέλες καπνιστές	Σογιέλαιο, αλάτι
Σαρδέλες ριγανάτες σε σογιέλαιο	Σογιέλαιο, αλάτι, ρίγανη, κίτρινο οξύ
Σαρδέλες πικάντικες	Σογιέλαιο, αλάτι, καυτερή πιπεριά (αγγουράκι τουρσί, καρότα)
Σαρδέλες σε σάλτσα ντομάτας	Σογιέλαιο, αλάτι, σάλτσα ντομάτας, καρυκεύματα
Σαρδέλες φούρνου	Σογιέλαιο, αλάτι, σάλτσα ντομάτας, σκόρδο, καρυκεύματα
Σαρδέλες μαρινάτες	Σογιέλαιο, αλάτι, χυμός ντομάτας, άμυλο, ξύδι, καρυκεύματα

Πίνακας 5. Κονσέρβες σαρδέλας και συστατικά υλικού πλήρωσης

Υπόλοιπα στάδια: Μετά την προσθήκη του υλικού πλήρωσης ακολουθεί το ερμητικό κλείσιμο των κονσερβών, το πλύσιμο με απορρυπαντικό, η αποστείρωση και η ταχεία ψύξη με κρύο και χλωριωμένο νερό, η σήμανση, η συσκευασία σε χαρτοκιβώτια και η αποθήκευση, στη διάρκεια της οποίας γίνεται και η ωρίμανση του προϊόντος (Μπλούκας κ.α. ,2011).



Εικόνα 6 Σαρδέλα σε σογιέλαιο

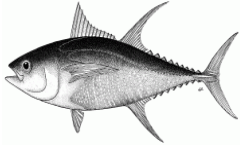


2. Υλικά και Μέθοδοι

2.1 Κονσέρβες ψαριών

2.1.1 Είδη ψαριών και μέσο συντήρησης

Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε τέσσερις κονσέρβες κιτρινόπτερου τόνου (yellowfin tuna) συντηρημένου σε ανθόνερα, τέσσερις κονσέρβες γαύρου (anchovy) σε ανθόνερα, τέσσερις κονσέρβες σαρδέλας (sardine) σε ανθόνερα και σε τέσσερις κονσέρβες κιτρινόπτερου τόνου συντηρημένου σε νερό.

Πίνακας 6 Είδη ψαριών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη φιλετοποίηση

Είδος	Κιτρινόπτερος τόνος	Γαύρος	Σαρδέλα
Επιστημονική Ονομασία	<i>Thunnus albacares</i> L., 1758	<i>Engraulis encrasicolus</i> L., 1758	<i>Sardina pilchardus</i> W., 1792
Εικόνα 7 (FAO)			

2.1.2 Σύσταση ανθόνερων (AWs)

Μετά την αξιολόγηση των δεδομένων που λήφθηκαν από τις αναλύσεις της αντιοξειδωτικής ικανότητας, της γεύσης και της οσμής-γεύσης (flavor) των αρωματικών νερών (AWs) διαφόρων αρωματικών φυτών, όπως της ρίγανης (*Origanum vulgare*), του μελισσόχορτο (lemon balm), της δάφνης (*Laurus nobilis*) και του φασκόμηλου (*Salvia officinalis*), παρασκευάστηκαν τρία μίγματα, τα οποία και χρησιμοποιήθηκαν σε διαφορετικές αναλογίες. Το πρώτο μίγμα (tuna-mixt AWs), περιείχε ανθόνερα και από τα τέσσερα αρωματικά φυτά, το δεύτερο μίγμα (anchovy-mixt AWs) περιείχε ανθόνερα από ρίγανη, δάφνη και μελισσόχορτο, ενώ το τρίτο μίγμα (sardine-mixt AWs) περιείχε ανθόνερα από ρίγανη, δάφνη και φασκόμηλο. Τα τρία μίγματα χρησιμοποιήθηκαν ως συνδυαλύτες για την παραγωγή τριών διαλυμάτων άλμης βασισμένων στα ανθόνερα (AWs based-brine solutions). Αυτά ήταν: (α) το βασισμένο σε ανθόνερα διάλυμα άλμης του κιτρινόπτερου τόνου (tuna-mixt AWs brine), (β) το βασισμένο σε ανθόνερα διάλυμα

άλμης του γαύρου (anchovy-mixt AWs brine) και (γ) το βασισμένο σε ανθόνερα διάλυμα άλμης της σαρδέλας (sardine-mixt AWs brine).

Σε κάθε κονσέρβα και συγκεκριμένα στη σάρκα κάθε ψαριού έγιναν οι ακόλουθες αναλύσεις: προσδιορισμός υγρασίας, προσδιορισμός τέφρας, προσδιορισμός πρωτεϊνών, προσδιορισμός ολικού λίπους, προσδιορισμός μετάλλων ιχνοστοιχείων, προσδιορισμός λιπαρών οξέων και προσδιορισμός αντιοξειδωτικών ουσιών.

2.2. Περιγραφή των μεθόδων

2.2.1 Προσδιορισμός υγρασίας

Για τον προσδιορισμό της υγρασίας ζυγίστηκε δείγμα αρχικού βάρους ενός γραμμαρίου ($w_1=1g$) και τοποθετήθηκε σε πυραντήριο στους 110 °C για 50 λεπτά. Μετά την ολοκλήρωση της ξήρανσης (σταθεροποίηση του τελικού βάρους μετά από επαναλαμβανόμενες μετρήσεις) και τη ζύγιση του τελικού βάρους (w_2) υπολογίστηκε το επί τοις εκατό ποσοστό της υγρασίας με σταθμικό προσδιορισμό.

2.2.2 Προσδιορισμός τέφρας

Λήφθηκε χωνευτήριο το οποίο , αφού καθαρίστηκε και ξηράνθηκε, ζυγίστηκε και τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα. Στη συνέχεια, στο προζυγισμένο χωνευτήριο ζυγίστηκε κατάλληλη ποσότητα τροφίμου, η οποία ποικίλλει αναλόγως του είδους του τροφίμου. Το χωνευτήριο με το δείγμα τροφίμου θερμάνθηκε , αρχικώς, σε λύχνο Bunsen μέχρι να έχει απανθρακωθεί και να σταματήσει η έκλυση καπνού. Κατόπιν, το δείγμα πυρώθηκε στους 500-550 °C μέχρι να έχει γίνει πλήρης αποτέφρωση και να παραχθεί τέφρα με ομογενή υφή και χρώμα λευκό έως ανοικτό γκρι. Εάν η τέφρα μετά την διαδικασία της αποτέφρωσης παραμένει σκουρόχρωμη, τότε η διαδικασία είναι ατελής και πρέπει να συνεχιστεί για περισσότερο χρόνο. Μετά το πέρας της αποτέφρωσης, το χωνευτήριο με την τέφρα τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα, ώστε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου, και ζυγίστηκε μέχρι σταθεροποίησης του βάρους.

Υπολογισμοί

$$\% \text{ τέφρα} = [m_{\text{τέφρας}} / m_{\text{τροφ}}] \times 100 = [(m_3 - m_1) / (m_2 - m_1)] \times 100,$$

όπου:

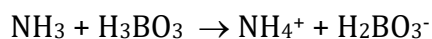
$$m_1 = m_{\text{χωνευτηρίου}}$$

$$m_2 = m_{\text{χωνευτηρίου}} + \text{νωπού δείγματος τροφίμου}$$

$$m_3 = m_{\text{χωνευτηρίου}} + \text{τέφρα}$$

2.2.3 Προσδιορισμός ολικών πρωτεϊνών

Ζυγίστηκε 1g δείγμα και τοποθετήθηκε στη συσκευή χώνευσης velp (sample digestion) σε σωλήνες των 250 ml. Προστέθηκαν 10 mL H₂SO₄ και το δείγμα θερμάνθηκε για 15 λεπτά στους 120 °C. Το διαλυτοποιημένο δείγμα μεταφέρθηκε στη συσκευή απόσταξης Kjeldahl, η οποία τέθηκε σε λειτουργία, και έγινε προσθήκη απιονισμένου νερού και NaOH 32% w/v. Ακολούθησε η απόσταξη της αμμωνίας σε βορικό οξύ με αποτέλεσμα αυτή να μετατρέπεται σε δισόξινο βορικό αμμώνιο σύμφωνα με την αντίδραση:



Τέλος, το απόσταγμα ογκομετρήθηκε με πρότυπο διάλυμα HCl 0,1 N με προσθήκη δείκτη ερυθρό του μεθυλίου.

$$\text{mol HCl} = \text{mol NH}_3 = \text{mol N στο δείγμα}$$

$$C_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}} / V \Rightarrow n_{\text{HCl}} = C (V - V_0),$$

όπου: C = η συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος HCl

V = ο όγκος του διαλύματος HCl που καταναλώνεται κατά την ογκομέτρηση

V₀ = ο όγκος του διαλύματος HCl που καταναλώνεται στον λευκό προσδιορισμό

N = η κανονικότητα του διαλύματος υδροχλωρικού οξέος

w = τα g του δείγματος

2.2.4 Προσδιορισμός ολικού λίπους

Σε ηθμό ζυγίστηκε με ακρίβεια 1 g τροφίμου και τοποθετήθηκε μέσα στον θάλαμο εκχυλίσεως (σφαιρική φιάλη). Προστέθηκε ο διαλύτης εκχύλισης από τον θάλαμο εκχυλίσεως μέχρι να συμπληρωθούν τα 2/3 του όγκου της σφαιρικής φιάλης και η συσκευή ετοιμάζεται ώστε να τεθεί σε λειτουργία. Η φιάλη θερμάνθηκε και ο διαλύτης άρχισε να εξατμίζεται. Οι ατμοί του διαλύτη αφού έφτασαν στον ψυκτήρα υγροποιήθηκαν και άρχισαν να ρέουν εντός του θαλάμου εκχύλισης που περιείχε το δείγμα και να εκχυλίζουν το λίπος. Ο θάλαμος εκχύλισης είναι σχεδιασμένος έτσι ώστε όταν ο διαλύτης που περιβάλλει το δείγμα υπερβαίνει ένα ορισμένο επίπεδο υπερχειλίζει και ρέει μέσα στη φιάλη ζέσεως με το διαλυμένο λίπος, ολοκληρώνοντας ένα πλήρη κύκλο ή σιφωνισμό. Όταν η εκχύλιση ολοκληρώθηκε, έγινε εξάτμιση του διαλύτη από τη φιάλη με τη χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα, ο οποίος επιτυγχάνει ταχεία απομάκρυνση μεγάλης ποσότητας πτητικών διαλυτών από διαλύματα υπό ελαττωμένη πίεση. Στη συνέχεια προσδιορίστηκε το ολικό λίπος σταθμικά. Από τη διαφορά βάρους

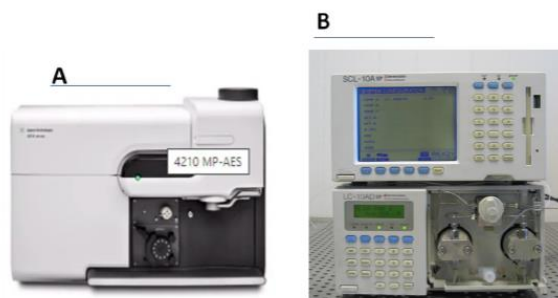
του φιαλιδίου πριν και μετά, υπολογίστηκε το ξηρό βάρος των λιπιδίων και έγινε αναγωγή στο τρόφιμο.

2.2.5 Προσδιορισμός μετάλλων και ιχνοστοιχείων

Δείγμα 0,5 g τοποθετήθηκε σε κωνική φιάλη με π. HNO₃ 5 mL για 1 h στους 100 °C. Προστέθηκαν 2 mL H₂O₂ σε μικροκύματα για 75 min, ως τους 200 °C, 31.9–40.2 bar, settings: Phase 1: Power = 800 W, Ramp = 15 min, Hold = 15 min; Phase 2: Power = 600 W, Hold = 15 min). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε MP-AES, Agilent 4210.

2.2.6 Προσδιορισμός λιπαρών οξέων

Το δείγμα ιστού ομογενοποιήθηκε με διάλυμα χλωροφορμίου:μεθανόλης 1:2 (v/v) ανά 0,8 (v) περιεχόμενου νερού, ανάλογα με το ποσοστό υγρασίας του νωπού ιστού. Το μίγμα του εκχυλίσματος διηθήθηκε σε χωνί Büchner και το ίζημα-υπόλειμμα εκπλύθηκε με διάλυμα χλωροφορμίου-μεθανόλης-νερού 1:2:0,8 (v/v/v), δύο φορές. Τα ενωμένα διηθήματα συλλέχθηκαν και μεταφέρθηκαν σε διαχωριστική χοάνη. Συμπληρώθηκε ο όγκος με υπολογισμένες ποσότητες χλωροφορμίου και νερού, έτσι ώστε η τελική αναλογία χλωροφορμίου-μεθανόλης-νερού να καταστεί περίπου ίση με 1:1:0,9 (v/v/v), προκειμένου να γίνει διφασικό το σύστημα. Από τη διαχωριστική χοάνη παραλήφθηκε η κάτω χλωροφορμική φάση, που περιείχε τα λιπίδια. Σε περίπτωση που κατά τον διαχωρισμό των δύο φάσεων δημιουργηθεί γαλάκτωμα, προστίθεται NaCl και η χοάνη αναταράσσεται προκειμένου να καταστραφεί το γαλάκτωμα, η το σύστημα τοποθετείται σε ψυγείο. Για την συντήρηση των λιπιδίων εξατμίστηκε ο διαλύτης σε περιστρεφόμενη συσκευή κενού (Flash Evaporator) στους 35 °C και στη συνέχεια τα λιπίδια αναδιαλύθηκαν σε χλωροφόρμιο-μεθανόλη 9:1 (v/v) και φυλάχθηκαν σε χαμηλή θερμοκρασία. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε GC-FID, Varian 38



Εικόνα 8 Όργανα χημικής ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν

A. Υψηλής ευαισθησίας φασματόμετρο οπτικής εκπομπής (MP-AES) που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό μετάλλων και ιχνοστοιχείων στα φιλέτα ψαριού (πολυστοιχειακή ανάλυση).

B. Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης με ανιχνευτή παράταξης φωτοδιόδων (HPLC-PDA) που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των αντιοξειδωτικών ενώσεων.

3. Αποτελέσματα

Στα φιλέτα ψαριών προσδιορίστηκαν τα ολικά ποσοστά υγρασίας και τέφρας, καθώς και μακροθρεπτικά συστατικά, όπως ολικές πρωτεΐνες και ολικά λιπίδια.

3.1 Προσεγγιστική σύσταση φιλέτων κιτρινόπτερου τόνου

Πίνακας 7 Προσεγγιστική σύσταση (%) των φιλέτων κιτρινόπτερου τόνου (n=4)

Σε ανθόνερα	
Προσεγγιστική σύσταση (%)	Τόνος Κιτρινόπτερος
Υγρασία	82,4 (±5,4)
Ολικές Πρωτεΐνες	24,6 (±3,8)
Ολικά Λιπίδια	0,46 (±0,01)
Τέφρα	2,2 (±0,2)

Όλες οι παράμετροι της προσεγγιστικής σύστασης των φιλέτων κιτρινόπτερου τόνου εκφράστηκαν επί υγρού βάρους (wet weight) (Πίνακας 7).

3.2 Περιεκτικότητα σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία των φιλέτων κιτρινόπτερου τόνου

Στα φιλέτα τόνου προσδιορίστηκαν υψηλές συγκεντρώσεις ανόργανων στοιχείων, όπως μέταλλα (φωσφόρος και ασβέστιο: 6,41 και 5,21 g/kg αντίστοιχα) και ιχνοστοιχεία (σίδηρος, ψευδάργυρος, στρόντιο, μαγγάνιο και μόλυβδος, κοβάλτιο, μολυβδαίνιο, υδράργυρος, καΐσιο ,κάδμιο: 22,4 ,15,2 ,6,62 ,4,72 mg/kg και 110,1 , 29,8, 27,5 ,25,32 ,14,11 ,8,5 μg/kg αντίστοιχα, Πίνακας 8).

3.3 Περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα των φιλέτων κιτρινόπτερου τόνου

Τα φιλέτα κιτρινόπτερου τόνου βρέθηκαν πλούσια σε κορεσμένα (C16:0, C18:0, C17:0, C15:0: 1548, 237, 73,1, 67,9 mg/100g αντίστοιχα), μονοακόρεστα (C20:1 cis n-9, C18:1 cis n-7, C22:1 cis n-9: 142,1 ,114 ,80 mg/100g αντίστοιχα), πολυακόρεστα ω-3 (C20:5 cis n-3, C18:4 cis n-3, C18:3 cis n-3: 465, 62,3 ,32,9 mg/100g αντίστοιχα) και πολυακόρεστα ω-6 λιπαρά οξέα (C20:4 cis n-6, C22:6, C22:4 cis n-6, C18:3 cis n-6: 41,2 ,.....,25,1 ,12,4 mg/100g αντίστοιχα, Πίνακας 9).

3. Αποτελέσματα

Πίνακας 8 Σύσταση σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία των φιλέτων κιτρινόπτερου τόνου

α/α	Μέταλλα και Ιχνοστοιχεία	Κοινή Ονομασία	Μονάδες	Κιτρινόπτερος Τόνος
1	Na	Νάτριο		1,74 ± 0,04
2	P	Φωσφόρος	g/Kg	6,41 ± 0,06
3	Ca	Ασβέστιο		5,21 ± 0,05
4	Mg	Μαγνήσιο		0,62 ± 0,06
5	Mn	Μαγγάνιο		4,72 ± 0,06
6	Fe	Σίδηρος		22,4 ± 0,8
7	Cu	Χαλκός		0,52 ± 0,06
8	Zn	Ψευδάργυρος		15,2 ± 0,8
9	As	Αρσενικό		3,52 ± 0,04
10	Rb	Ρουβίδιο	mg/Kg	0,82 ± 0,07
11	Sr	Στρόντιο		6,62 ± 0,06
12	Li	Λίθιο		0,022 ± 0,004
13	V	Βανάδιο		0,29 ± 0,01
14	Ni	Νικέλιο		0,19 ± 0,01
15	Se	Σελήνιο		0,91 ± 0,02
16	Ba	Βάριο		0,37 ± 0,006
17	Co	Κοβάλτιο		29,8 ± 0,8
18	Mo	Μολυβδαίνιο		27,5 ± 0,4
19	Pd	Παλλάδιο		0,13 ± 0,04
20	Cd	Κάδμιο		8,5 ± 0,1
21	Cs	Καίσιο	μg/Kg	14,11 ± 0,43
22	Hg	Υδράργυρος		25,32 ± 0,43
23	Tl	Θάλλιο		6,18 ± 0,04
24	Pb	Μόλυβδος		110,1 ± 0,5
25	U	Ουράνιο		2,52 ± 0,05

3. Αποτελέσματα

Πίνακας 9 Σύσταση σε κορεσμένα, μονοακόρεστα και πολυακόρεστα ω-3 και ω-6 λιπαρά οξέα των φιλέτων κιτρινόπερου τόνου

Λιπαρά οξέα	Κοινή ονομασία	Κιτρινόπερος Τόνος (mg/100g)
Κορεσμένα		
C12:0	Λαουρικό οξύ	12,7 ± 0,7
C13:0	Τριδεκυλικό οξύ	4,52 ± 0,04
C14:0 iso	Ισομυριστικό οξύ	1,89 ± 0,04
C15:0	Πενταδεκυλικό οξύ	67,9 ± 0,96
C15:0 iso	Ισοπενταδεκυλικό οξύ	14,3 ± 0,15
C16:0	Παλμιτικό οξύ	1548 ± 6,10
C16:0 iso	Ισοπαλμιτικό οξύ	7,85 ± 0,08
C17:0	Μαργαρικό οξύ	73,1 ± 1,09
C18:0	Στεατικό οξύ (Στεαρικό)	237 ± 2,55
C19:0	Εννεαδεκυλικό οξύ	8,7 ± 0,15
C20:0	Αραχιδικό οξύ	11,2 ± 0,1
C21:0	Ενικοσυλικό οξύ	3,5 ± 0,01
C22:0	Βεχενικό οξύ	9,4 ± 0,07
C23:0	Τριεικοσυλικό οξύ	11,8 ± 0,19
C24:0	Λιγνοκηρικό οξύ	5,6 ± 0,08
Μονοακόρεστα		
C14:1 cis n-5	Μυριστελαϊκό οξύ	5,24 ± 0,05
C14:1 trans n-5	trans-Μυριστελαϊκό οξύ	2,92 ± 0,03
C18:1 trans n-9	Ελαϊδικό οξύ	1,3 ± 0,08
C18:1 cis n-7	Βακκενικό οξύ	114 ± 1,6
C20:1 cis n-9	Γαδολενικό οξύ (Γαδολεικό)	142,1 ± 1,1
C22:1 cis n-9	Ερουκικό οξύ	80 ± 1,1
Πολυακόρεστα		
C18:2 trans n-6	Λινελελαϊδικό οξύ	5,4 ± 0,1
C18:3 cis n-6	γ-Λινολενικό οξύ	12,4 ± 0,1
C18:3 cis n-3	α-Λινολενικό οξύ	32,9 ± 0,4
C18:4 cis n-3	Στεατιδονικό οξύ (Στεαριδονικό)	62,3 ± 0,2
C20:2 cis n-6	Εικοσαδιενοϊκό οξύ	9,2 ± 0,05
C20:3 cis n-3	Εικοσιτριενοϊκό οξύ	7,8 ± 0,08
C20:3 cis n-6	Δι-ομο-γ-λινολενικό οξύ	2,6 ± 0,07
C20:4 cis n-6	Αραχιδονικό οξύ	41,1 ± 0,05
C20:5 cis n-3	EPA (Εικοσαπενταενοϊκό οξύ)	465 ± 1,4
C22:4 cis n-6	Εικοσιδυοτετρενοϊκό οξύ	25,1 ± 0,49
C22:6 cis n-3	DHA (Δοκοσαεξαενοϊκό οξύ)	270

3.4 Προσεγγιστική σύσταση φιλέτων γαύρου

Πίνακας 10 Προσεγγιστική σύσταση (%) των φιλέτων γαύρου (n=4)

Σε ανθόνερα	
Προσεγγιστική σύσταση (%)	Γαύρος
Υγρασία	79,6
Ολικές Πρωτεΐνες	21,2 ($\pm 1,1$)
Ολικά Λιπίδια	2,7 ($\pm 0,2$)
Τέφρα	1,6 ($\pm 0,3$)

Όλες οι παράμετροι της προσεγγιστικής σύστασης των φιλέτων γαύρου εκφράστηκαν επί υγρού βάρους (wet weight) (**Πίνακας 10**).

3.5 Περιεκτικότητα σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία των φιλέτων γαύρου

Στα φιλέτα γαύρου προσδιορίστηκαν υψηλές συγκεντρώσεις ανόργανων στοιχείων, όπως μέταλλα (φωσφόρος και ασβέστιο: 6,14 και 5,13 g/kg αντίστοιχα) και ιχνοστοιχεία (σίδηρος, ψευδάργυρος, στρόντιο, μαγγάνιο και μόλυβδος, κοβάλτιο, μολυβδαίνιο, υδράργυρος, κάισιο ,κάδμιο: 20,2 ,14,1 ,7,54 ,4,23 mg/kg και 100,3 ,32,4 ,21,2 ,19,08 ,15,33 ,8,1 μg/kg αντίστοιχα, **Πίνακας 11**).

3.6 Περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα των φιλέτων γαύρου

Τα φιλέτα γαύρου βρέθηκαν πλούσια σε κορεσμένα (C16:0, C18:0, C17:0, C15:0: 1320, 185, 75,4, 56,5 mg/100g αντίστοιχα), μονοακόρεστα (C20:1 cis n-9, C18:1 cis n-7, C22:1 cis n-9: 125,4 ,108 ,74 mg/100g αντίστοιχα), πολυακόρεστα ω-3 (C20:5 cis n-3, C18:4 cis n-3, C18:3 cis n-3: 422, 57,7 ,30,6 mg/100g αντίστοιχα) και πολυακόρεστα ω-6 λιπαρά οξέα (C20:4 cis n-6, C22:6, C22:4 cis n-6, C18:3 cis n-6: 38,2,.....,22,5 ,11,5 mg/100g αντίστοιχα, **Πίνακας 12**).

3. Αποτελέσματα

Πίνακας 11 Σύσταση σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία των φιλέτων γαύρου

α/α	Μέταλλα και Ιχνοστοιχεία	Κοινή Ονομασία	Μονάδες	Γαύρος
1	Na	Νάτριο		1,33 ± 0,07
2	P	Φωσφόρος	g/kg	6,14 ± 0,05
3	Ca	Ασβέστιο		5,13 ± 0,05
4	Mg	Μαγνήσιο		0,54 ± 0,05
5	Mn	Μαγγάνιο		4,23 ± 0,06
6	Fe	Σίδηρος		20,2 ± 0,4
7	Cu	Χαλκός		0,44 ± 0,05
8	Zn	Ψευδάργυρος		14,1 ± 0,6
9	As	Αρσενικό		2,72 ± 0,04
10	Rb	Ρουβίδιο	mg/kg	0,63 ± 0,06
11	Sr	Στρόντιο		7,54 ± 0,06
12	Li	Λίθιο		0,033 ± 0,004
13	V	Βανάδιο		0,170 ± 0,006
14	Ni	Νικέλιο		0,26 ± 0,01
15	Se	Σελήνιο		0,74 ± 0,01
16	Ba	Βάριο		0,21 ± 0,004
17	Co	Κοβάλτιο		32,4 ± 0,8
18	Mo	Μολυβδαίνιο		21,2 ± 0,5
19	Pd	Παλλάδιο		0,12 ± 0,04
20	Cd	Κάδμιο		8,1 ± 0,1
21	Cs	Καίσιο	μg/kg	15,33 ± 0,43
22	Hg	Υδράργυρος		19,08 ± 0,71
23	Tl	Θάλλιο		7,24 ± 0,04
24	Pb	Μόλυβδος		100,3 ± 0,4
25	U	Ουράνιο		2,74 ± 0,05

3. Αποτελέσματα

Πίνακας 12 Σύσταση σε κορεσμένα, μονοακόρεστα και πολυακόρεστα ω-3 κα ω-6 λιπαρά οξέα των φιλέτων γαύρου

Λιπαρά οξέα	Κοινή ονομασία	Γάυρος (mg/100g)
Κορεσμένα		
C12:0	Λαουρικό οξύ	11,5 ± 0,2
C13:0	Τριδεκυλικό οξύ	4,00 ± 0,04
C14:0 iso	Ισομυριστικό οξύ	1,63 ± 0,04
C15:0	Πενταδεκυλικό οξύ	56,5 ± 0,4
C15:0 iso	Ισοπενταδεκυλικό οξύ	13,1 ± 0,26
C16:0	Παλμιτικό οξύ	1320 ± 4,72
C16:0 iso	Ισοπαλμιτικό οξύ	6,30 ± 0,15
C17:0	Μαργαρικό οξύ	75,4 ± 1,2
C18:0	Στεατικό οξύ (Στεαρικό)	185 ± 1,92
C19:0	Εννεαδεκυλικό οξύ	7,53 ± 0,07
C20:0	Αραχιδικό οξύ	10,1 ± 0,1
C21:0	Ενικοσυλικό οξύ	3,1 ± 0,01
C22:0	Βεχενικό οξύ	8,1 ± 0,09
C23:0	Τριεικοσυλικό οξύ	10,4 ± 0,13
C24:0	Λιγνοκηρικό οξύ	4,8 ± 0,19
Μονοακόρεστα		
C14:1 cis n-5	Μυριστελαϊκό οξύ	4,65 ± 0,08
C14:1 trans n-5	trans-Μυριστελαϊκό οξύ	2,27 ± 0,11
C18:1 trans n-9	Ελαϊδικό οξύ	1,4 ± 0,07
C18:1 cis n-7	Βακκενικό οξύ	108 ± 0,7
C20:1 cis n-9	Γαδολενικό οξύ (Γαδολεϊκό)	125,4 ± 0,8
C22:1 cis n-9	Ερουκικό οξύ	74 ± 0,4
Πολυακόρεστα		
C18:2 trans n-6	Λινελελαϊδικό οξύ	5,7 ± 0,1
C18:3 cis n-6	γ-Λινολενικό οξύ	11,5 ± 0,4
C18:3 cis n-3	α-Λινολενικό οξύ	30,6 ± 0,1
C18:4 cis n-3	Στεατιδονικό οξύ (Στεαριδονικό)	57,7 ± 0,1
C20:2 cis n-6	Εικοσαδιενοϊκό οξύ	8,5 ± 0,07
C20:3 cis n-3	Εικοσιτριενοϊκό οξύ	6,5 ± 0,11
C20:3 cis n-6	Δι-ομο-γ-λινολενικό οξύ	2,4 ± 0,07
C20:4 cis n-6	Αραχιδονικό οξύ	38,2 ± 0,37
C20:5 cis n-3	EPA (Εικοσαπενταενοϊκό οξύ)	422 ± 1,3
C22:4 cis n-6	Εικοσιδυοτετρενοϊκό οξύ	22,5 ± 0,11
C22:6 cis n-3	DHA (Δοκοσαεξαενοϊκό οξύ)	820

3.7 Προσεγγιστική σύσταση φιλέτων σαρδέλας

Πίνακας 13 Προσεγγιστική σύσταση (%) των φιλέτων σαρδέλας (n=4)

Σε ανθόνερα	
Προσεγγιστική σύσταση (%)	Σαρδέλα
Υγρασία	81,4 (±6,7)
Ολικές Πρωτεΐνες	26,3 (±5,5)
Ολικά Λιπίδια	5,4 (±0,9)
Τέφρα	1,8 (±0,4)

Όλες οι παράμετροι της προσεγγιστικής σύστασης των φιλέτων σαρδέλας εκφράστηκαν επί υγρού βάρους (wet weight) (**Πίνακας 13**).

3.8 Περιεκτικότητα σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία των φιλέτων σαρδέλας

Στα φιλέτα σαρδέλας προσδιορίστηκαν υψηλές συγκεντρώσεις ανόργανων στοιχείων, όπως μέταλλα (φωσφόρος και ασβέστιο: 9,11 και 5,72 g/kg αντίστοιχα) και ιχνοστοιχεία (σίδηρος, ψευδάργυρος, στρόντιο, μαγγάνιο και μόλυβδος, κοβάλτιο, μολυβδαίνιο, υδράργυρος, καίσιο ,κάδμιο: 26,2 ,17,4 ,8,94 ,5,12 mg/kg και 101,4 ,35,2 ,24,9 ,19,44 ,17,22 ,8,2 μg/kg αντίστοιχα, **Πίνακας 14**).

3.9 Περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα των φιλέτων σαρδέλας

Τα φιλέτα σαρδέλας βρέθηκαν πλούσια σε κορεσμένα (C16:0, C18:0, C17:0, C15:0: 1652, 244, 82,5, 67,6 mg/100g αντίστοιχα), μονοακόρεστα (C20:1 cis n-9, C18:1 cis n-7, C22:1 cis n-9: 149,6 ,122 ,85 mg/100g αντίστοιχα), πολυακόρεστα ω-3 (C20:5 cis n-3, C18:4 cis n-3, C18:3 cis n-3: 510, 65,6 ,34,5 mg/100g αντίστοιχα) και πολυακόρεστα ω-6 λιπαρά οξέα (C20:4 cis n-6, C22:6, C22:4 cis n-6, C18:3 cis n-6: 45,4,.....,26,4 ,12,7 mg/100g αντίστοιχα, **Πίνακας 15**).

3. Αποτελέσματα

Πίνακας 14 Σύσταση σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία των φιλέτων σαρδέλας

α/α	Μέταλλα και Ιχνοστοιχεία	Κοινή Ονομασία	Μονάδες	Σαρδέλα	
1	Na	Νάτριο	g/kg	1,61 ± 0,07	
2	P	Φωσφόρος		9,11 ± 0,06	
3	Ca	Ασβέστιο		5,72 ± 0,06	
4	Mg	Μαγνήσιο		0,62 ± 0,04	
5	Mn	Μαγγάνιο	mg/kg	5,12 ± 0,05	
6	Fe	Σίδηρος		26,2 ± 0,8	
7	Cu	Χαλκός		0,63 ± 0,05	
8	Zn	Ψευδάργυρος		17,4 ± 1,2	
9	As	Αρσενικό		3,25 ± 0,04	
10	Rb	Ρουβίδιο		0,74 ± 0,07	
11	Sr	Στρόντιο		8,94 ± 0,06	
12	Li	Λίθιο		0,025 ± 0,004	
13	V	Βανάδιο		0,254 ± 0,013	
14	Ni	Νικέλιο		0,23 ± 0,01	
15	Se	Σελήνιο		0,87 ± 0,01	
16	Ba	Βάριο		0,32 ± 0,01	
17	Co	Κοβάλτιο		μg/kg	35,2 ± 0,6
18	Mo	Μολυβδαίνιο			24,9 ± 0,6
19	Pd	Παλλάδιο			0,11 ± 0,04
20	Cd	Κάδμιο	8,2 ± 0,1		
21	Cs	Καίσιο	17,22 ± 0,71		
22	Hg	Υδράργυρος	19,44 ± 0,71		
23	Tl	Θάλλιο	7,92 ± 0,08		
24	Pb	Μόλυβδος	101,4 ± 0,7		
25	U	Ουράνιο	2,92 ± 0,05		

3. Αποτελέσματα

Πίνακας 15 Σύσταση σε κορεσμένα, μονοακόρεστα και πολυακόρεστα ω-3 κα ω-6 λιπαρά οξέα των φιλέτων σαρδέλας

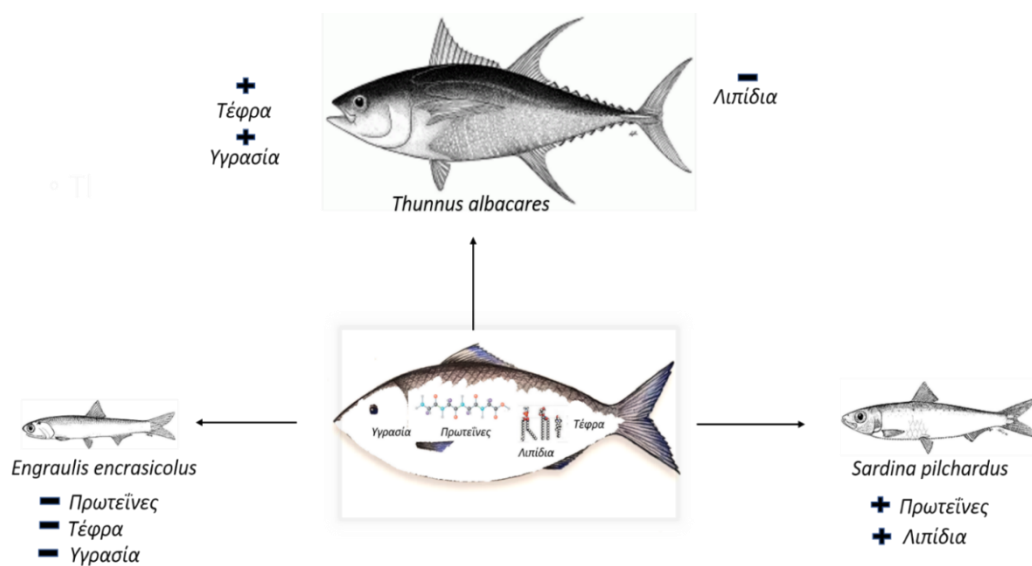
Λιπαρά οξέα	Κοινή ονομασία	Σαρδέλα (mg/100g)
Κορεσμένα		
C12:0	Λαουρικό οξύ	13,2 ± 0,4
C13:0	Τριδεκυλικό οξύ	4,84 ± 0,08
C14:0 iso	Ισομυριστικό οξύ	2,11 ± 0,04
C15:0	Πενταδεκυλικό οξύ	67,6 ± 0,7
C15:0 iso	Ισοπενταδεκυλικό οξύ	14,9 ± 0,18
C16:0	Παλμιτικό οξύ	1652 ± 2,74
C16:0 iso	Ισοπαλμιτικό οξύ	7,45 ± 0,19
C17:0	Μαργαρικό οξύ	82,4 ± 0,5
C18:0	Στεατικό οξύ (Στεαρικό)	244 ± 1,48
C19:0	Εννεαδεκυλικό οξύ	9,82 ± 0,19
C20:0	Αραχιδικό οξύ	11,6 ± 0,1
C21:0	Ενικοσυλικό οξύ	3,8 ± 0,01
C22:0	Βεχενικό οξύ	9,7 ± 0,15
C23:0	Τριεικοσυλικό οξύ	12,7 ± 0,19
C24:0	Λιγνοκηρικό οξύ	5,9 ± 0,16
Μονοακόρεστα		
C14:1 cis n-5	Μυριστελαϊκό οξύ	5,59 ± 0,06
C14:1 trans n-5	trans-Μυριστελαϊκό οξύ	2,70 ± 0,09
C18:1 trans n-9	Ελαιδικό οξύ	1,3 ± 0,07
C18:1 cis n-7	Βακκενικό οξύ	122 ± 0,7
C20:1 cis n-9	Γαδολενικό οξύ (Γαδολεϊκό)	149,6 ± 1,5
C22:1 cis n-9	Ερουκικό οξύ	85 ± 0,4
Πολυακόρεστα		
C18:2 trans n-6	Λινελαϊδικό οξύ	6,5 ± 0,1
C18:3 cis n-6	γ-Λινολενικό οξύ	12,7 ± 0,05
C18:3 cis n-3	α-Λινολενικό οξύ	34,5 ± 0,1
C18:4 cis n-3	Στεατιδονικό οξύ (Στεαριδονικό)	65,6 ± 0,2
C20:2 cis n-6	Εικοσαδιενοϊκό οξύ	9,7 ± 0,05
C20:3 cis n-3	Εικοσιτριενοϊκό οξύ	9,2 ± 0,12
C20:3 cis n-6	Δι-ομο-γ-λινολενικό οξύ	2,8 ± 0,08
C20:4 cis n-6	Αραχιδονικό οξύ	45,4 ± 0,45
C20:5 cis n-3	EPA (Εικοσαπενταενοϊκό οξύ)	510 ± 0,7
C22:4 cis n-6	Εικοσιδυοτετρενοϊκό οξύ	26,4 ± 0,44
C22:6 cis n-3	DHA (Δοκοσαεξαενοϊκό οξύ)	1450

3.10 Προσεγγιστική σύσταση των τριών ειδών φιλέτων ψαριού

Προσδιορίστηκαν στα φιλέτα κιτρινόπτερου τόνου, γαύρου και σαρδέλας τα επίπεδα υγρασίας, τέφρας και μακροθρεπτικών, όπως ολικές πρωτεΐνες και ολικά λιπίδια (%). Τα φιλέτα σαρδέλας παρουσίασαν τα μεγαλύτερα επίπεδα ολικών λιπιδίων, ενώ τα φιλέτα τόνου τα χαμηλότερα. Παρομοίως, τα φιλέτα σαρδέλας παρουσίασαν την υψηλότερη τιμή ολικών πρωτεϊνών, ενώ τα φιλέτα γαύρου τη χαμηλότερη. Τα υψηλότερα επίπεδα υγρασίας και τέφρας ανιχνεύθηκαν στα φιλέτα τόνου, με τις αντίστοιχες χαμηλότερες τιμές να προσδιορίζονται στα φιλέτα γαύρου (Πίνακας 16, Σχήμα 2).

Πίνακας 16 Μέση τιμή (\pm SD) των παραμέτρων προσεγγιστικής σύστασης (%) των φιλέτων κιτρινόπτερου τόνου, γαύρου και σαρδέλας, n=4 για κάθε είδος

Προσεγγιστική σύσταση (%)	Σε ανθόνερα			Σε νερό
	Κιτρινόπτερος Τόνος	Γαύρος	Σαρδέλα	Κιτρινόπτερος Τόνος
Υγρασία	82,4 (\pm 5,4)	79,6	81,4 (\pm 6,7)	85,3
Ολικές Πρωτεΐνες	24,6 (\pm 3,8)	21,2 (\pm 1,1)	26,3 (\pm 5,5)	24,9
Ολικά Λιπίδια	0,46 (\pm 0,01)	2,7 (\pm 0,2)	5,4 (\pm 0,9)	4,5
Τέφρα	2,2 (\pm 0,2)	1,6 (\pm 0,3)	1,8 (\pm 0,4)	2,1



Σχήμα 2 Απεικόνιση των διαφορών στην προσεγγιστική σύσταση των φιλέτων κιτρινόπτερου τόνου, γαύρου και σαρδέλας

3.11 Περιεκτικότητα σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία των τριών ειδών φιλέτων ψαριού

Τα δείγματα που εξετάστηκαν ήταν πολύ πλούσια σε ανόργανα στοιχεία, όπως φωσφόρος, ασβέστιο, νάτριο, μαγνήσιο και απαραίτητα ιχνοστοιχεία, όπως σίδηρος, ψευδάργυρος, μαγγάνιο, σελήνιο, χαλκός κ.α. Η υψηλότερη τιμή συγκέντρωσης που προσδιορίστηκε ήταν του φωσφόρου ($7,2 \pm 1,6$ g/kg, **Πίνακας 17**), ενώ η χαμηλότερη του Pd ($0,1 \pm 0,0$ μg/kg, **Πίνακας 17**). Τα φιλέτα κιτρινόπτερου τόνου ήταν τα πλουσιότερα σε νάτριο, αρσενικό, σελήνιο, ρουβίδιο, βάριο, βανάδιο, μόλυβδο, μολυβδαίνιο, υδράργυρο, κάδμιο και παλλάδιο. Τα φιλέτα σαρδέλας ήταν τα πλουσιότερα σε φωσφόρο, ασβέστιο, μαγνήσιο, σίδηρο, ψευδάργυρο, μαγγάνιο, στρόντιο, χαλκό, κοβάλτιο, καίσιο, θάλλιο και ουράνιο. Τα φιλέτα γαύρου, εν αντιθέσει, κατετάγησαν τρίτα ως προς την περιεκτικότητά τους σχεδόν για όλα τα μέταλλα και ιχνοστοιχεία, με εξαίρεση τις μέγιστες συγκεντρώσεις τους σε νικέλιο και λίθιο. Συνολικά, τα φιλέτα σαρδέλας ήταν τα πλουσιότερα σε ανόργανα στοιχεία (12) με τα φιλέτα κιτρινόπτερου τόνου να βρίσκονται στη δεύτερη θέση με πολύ μικρή διαφορά (11) και τα φιλέτα γαύρου στην τρίτη θέση με μόλις δύο (2) ανόργανα στοιχεία με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση (**Πίνακας 17, Σχήμα 3**).

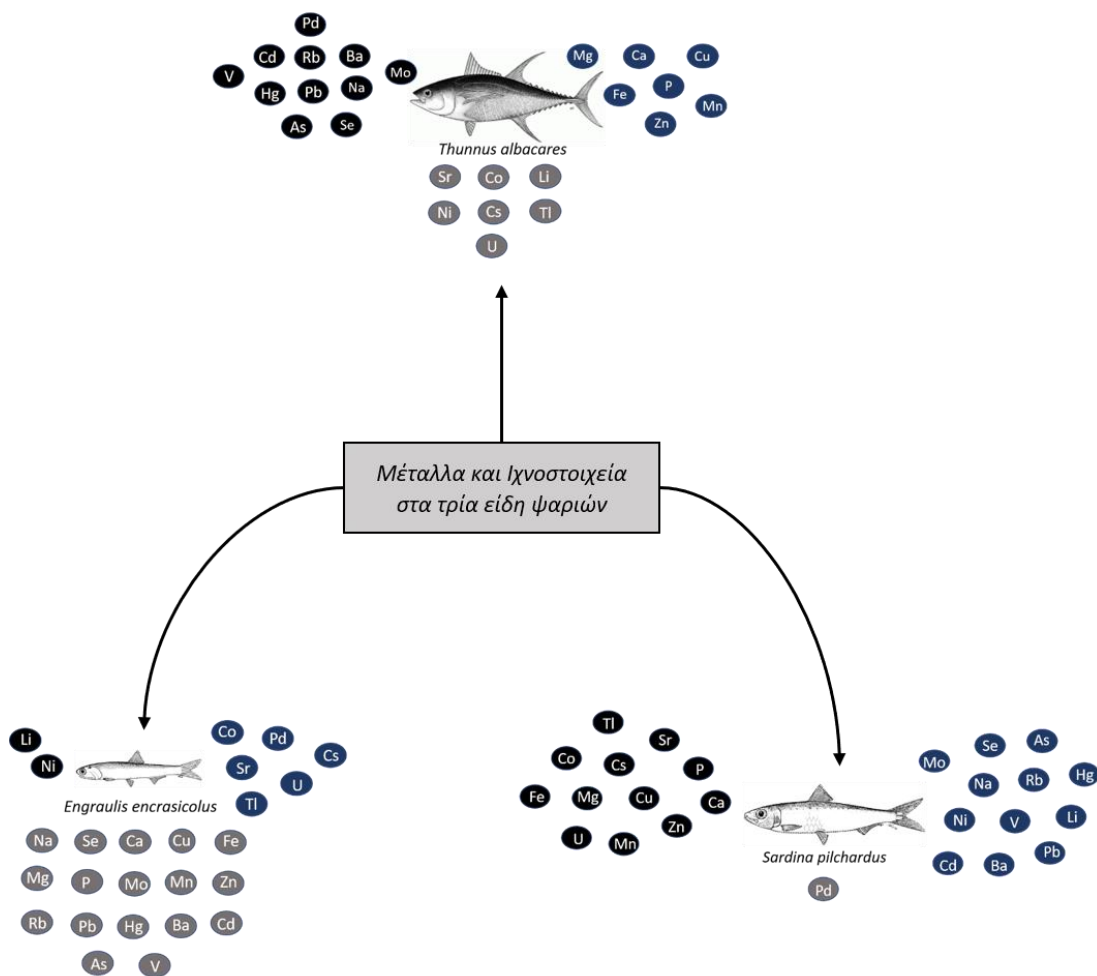
Τα βαρέα μέταλλα (μη απαραίτητα ιχνοστοιχεία) που προσδιορίστηκαν, όπως Pb, Hg, Cs, Cd, Tl, U και Pd, ανιχνεύθηκαν σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από τα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα της ευρωπαϊκής νομοθεσίας (*Κανονισμός ΕΚ 1881/2006*).

3. Αποτελέσματα

Πίνακας 17 Μέση τιμή (\pm SD) των συγκεντρώσεων των 25 μετάλλων και ιχνοστοιχείων που προσδιορίστηκαν ποσοτικά στα δείγματα κιτρινόπτερου τόνου, γαύρου και σαρδέλας. Το είδος με τον αριθμό 1 αντιστοιχεί στο είδος με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα στο συγκεκριμένο ανόργανο στοιχείο. Παρομοίως, ο αριθμός 3 υποδηλώνει το είδος με τη μικρότερη συγκέντρωση μετάλλου ή ιχνοστοιχείου.

α/α	Μέταλλα και Ιχνοστοιχεία	Μονάδες	Μέση τιμή	Κιτρινόπτερος Τόνος	Γαύρος	Σαρδέλα
1	P		7,2 (\pm 1,6)	2	3	1
2	Ca	g/kg	5,4 (\pm 0,3)	2	3	1
3	Na		1,6 (\pm 0,2)	1	3	2
4	Mg		0,6 (\pm 0,0)	2	3	1
5	Fe		22,9 (\pm 3,0)	2	3	1
6	Zn		15,6 (\pm 1,7)	2	3	1
7	Sr		7,7 (\pm 1,2)	3	2	1
8	Mn		4,7 (\pm 0,4)	2	3	1
9	As		3,2 (\pm 0,4)	1	3	2
10	Se	mg/kg	0,8 (\pm 0,1)	1	3	2
11	Rb		0,7 (\pm 0,1)	1	3	2
12	Cu		0,5 (\pm 0,1)	2	3	1
13	Ba		0,3 (\pm 0,1)	1	3	2
14	V		0,24 (\pm 0,1)	1	3	2
15	Ni		0,23 (\pm 0,0)	3	1	2
16	Li		0,03 (\pm 0,1)	3	1	2
17	Pb		103,9 (\pm 5,4)	1	3	2
18	Co		32,5 (\pm 2,7)	3	2	1
19	Mo		24,5 (\pm 3,2)	1	3	2
20	Hg		21,3 (\pm 3,5)	1	3	2
21	Cs	μg/kg	15,6 (\pm 1,6)	3	2	1
22	Cd		8,3 (\pm 0,2)	1	3	2
23	Tl		7,1 (\pm 0,9)	3	2	1
24	U		2,7 (\pm 0,2)	3	2	1
25	Pd		0,1 (\pm 0,0)	1	2	3

3. Αποτελέσματα



Σχήμα 3 Διαφορές στην περιεκτικότητα σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία των τριών ειδών φιλέτων

*Με μαύρο χρώμα απεικονίζονται τα ανόργανα στοιχεία που αντιστοιχούν στον αριθμό 1 του πίνακα 17

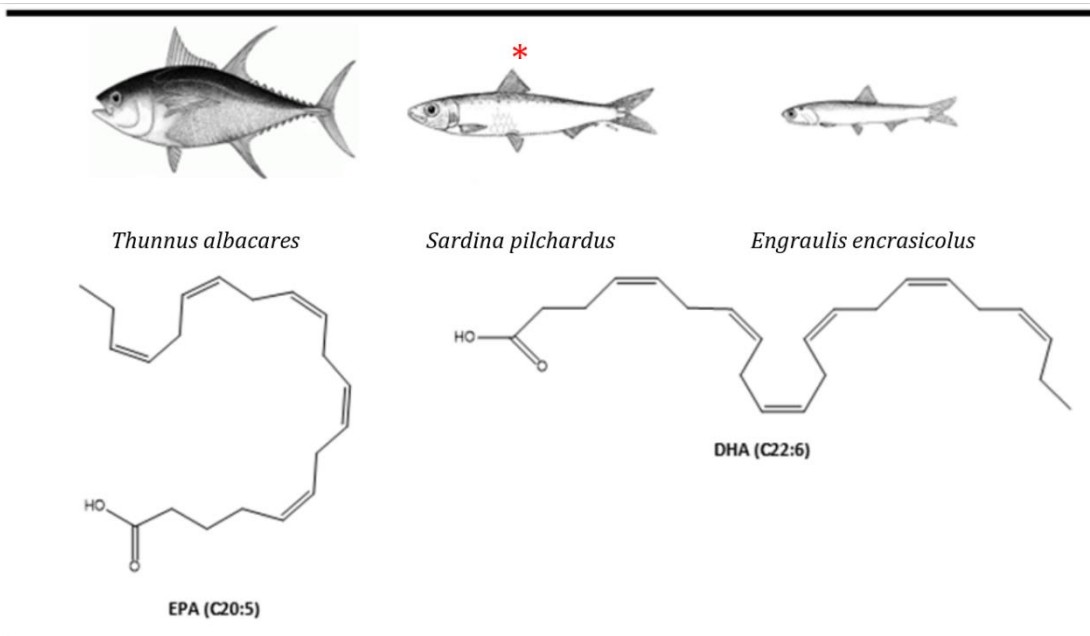
**Με μπλε χρώμα απεικονίζονται τα ανόργανα στοιχεία που αντιστοιχούν στον αριθμό 2 του πίνακα 17.

***Με γκρι χρώμα απεικονίζονται τα ανόργανα στοιχεία που αντιστοιχούν στον αριθμό 3 του πίνακα 17.

3.12 Περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα των τριών ειδών φιλέτων ψαριού

Συνολικά, προσδιορίστηκε το περιεχόμενο 32 λιπαρών οξέων (15 κορεσμένων, 6 μονοακόρεστων, 5 ω-3 πολυακόρεστων και 6 ω-6 πολυακόρεστων). Μεταξύ των ω-3 πολυακόρεστων λιπαρών οξέων, το εικοσαπενταενοϊκό οξύ (EPA, 20:5) και το δοκοσαεξαενοϊκό οξύ (DHA, 22:6) βρέθηκαν στη μεγαλύτερη συγκέντρωση στα φιλέτα και των τριών ειδών. Η συγκέντρωση του EPA κυμάνθηκε από 422 mg/100g στα φιλέτα γαύρου(ελάχιστη τιμή) έως 510 mg/100g στα φιλέτα σαρδέλας (μέγιστη τιμή), παρουσιάζοντας μια ενδιάμεση τιμή στα φιλέτα κιτρινόπερου τόνου (465mg/100g). Αντίστοιχα, η συγκέντρωση του DHA κυμάνθηκε από 270 mg/100g στα φιλέτα κιτρινόπερου τόνου (ελάχιστη τιμή) έως 1450 mg/100g (μέγιστη τιμή) στα φιλέτα σαρδέλας, παρουσιάζοντας μια ενδιάμεση τιμή στα φιλέτα γαύρου (820 mg/100g).

Τα φιλέτα σαρδέλας βρέθηκαν πλουσιότερα και στα δύο πολυακόρεστα ω-3 λιπαρά οξέα (EPA και DHA).



Πίνακας 18 Πολυακόρεστα ω-3 λιπαρά οξέα με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις και στα τρία είδη φιλέτων

* Με αστερίσκο υποδηλώνεται το είδος του φιλέτου με την πλουσιότερη σύσταση σε ωφέλιμα για την ανθρώπινη υγεία ω-3 EPA (C20:5) και DHA (C22:6) πολυακόρεστα λιπαρά οξέα.

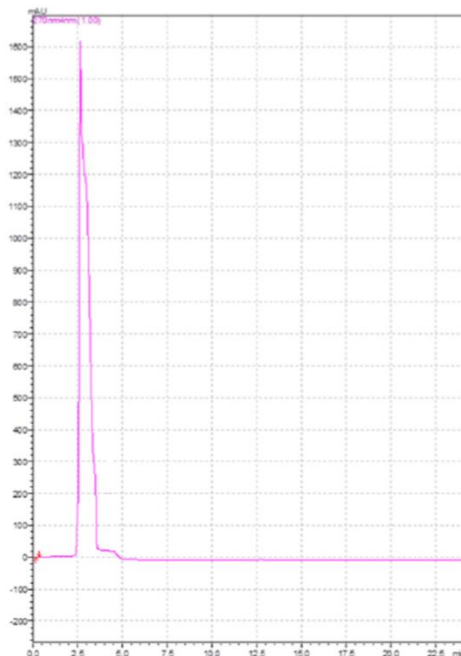
3. Αποτελέσματα

Πίνακας 19 Μέση τιμή (\pm SD) των συγκεντρώσεων των 32 λιπαρών οξέων που προσδιορίστηκαν ποσοτικά στα δείγματα κιτρινόπτερου τόνου, γαύρου και σαρδέλας (Το είδος με τον αριθμό 1 αντιστοιχεί στο είδος με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα στο συγκεκριμένο λιπαρό οξύ. Παρομοίως, ο αριθμός 3 υποδηλώνει το είδος με τη μικρότερη συγκέντρωση λιπαρού οξέος).

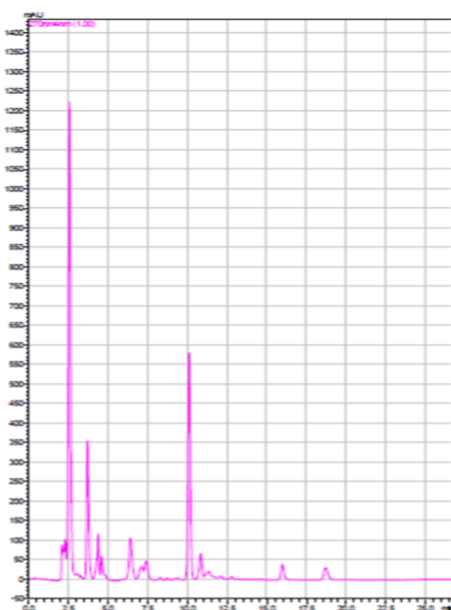
α/α	Λιπαρά Οξέα	Μέση τιμή	Κιτρινόπτερος Τόνος	Γαύρος	Σαρδέλα
Κορεσμένα					
1	C12:0	12,5 (\pm 0,9)	2	3	1
2	C13:0	4,5 (\pm 0,4)	2	3	1
3	C14:0 iso	1,9 (\pm 0,2)	2	3	1
4	C15:0	64,0 (\pm 6,5)	1	2	3
5	C15:0 iso	14,1 (\pm 0,9)	2	3	1
6	C16:0	1506,7 (\pm 169,8)	2	3	1
7	C16:0 iso	7,2 (\pm 0,8)	1	3	2
8	C17:0	77,0 (\pm 4,8)	3	2	1
9	C18:0	222,0 (\pm 32,2)	2	3	1
10	C19:0	8,7 (\pm 1,1)	2	3	1
11	C20:0	11,0 (\pm 0,8)	2	3	1
12	C21:0	3,5 (\pm 0,4)	2	3	1
13	C22:0	9,1 (\pm 0,9)	2	3	1
14	C23:0	11,6 (\pm 1,2)	2	3	1
15	C24:0	5,4 (\pm 0,6)	2	3	1
Μονοακόρεστα					
16	C14:1 cis n-5	5,2 (\pm 0,5)	2	3	1
17	C14:1 trans n-5	2,6 (\pm 0,3)	1	3	2
18	C18:1 trans n-9	1,3 (\pm 0,1)	2	1	2
19	C18:1 cis n-7	114,7 (\pm 7,0)	2	3	1
20	C20:1 cis n-9	139,0 (\pm 12,4)	2	3	1
21	C22:1 cis n-9	79,7 (\pm 5,5)	2	3	1
Πολυακόρεστα					
22	C18:2 trans n-6	5,9 (\pm 0,6)	3	2	1
23	C18:3 cis n-6	12,2 (\pm 0,6)	2	3	1
24	C18:3 cis n-3	32,7 (\pm 2,0)	2	3	1
25	C18:4 cis n-3	61,9 (\pm 4,0)	2	3	1
26	C20:2 cis n-6	9,1 (\pm 0,6)	2	3	1
27	C20:3 cis n-3	7,8 (\pm 1,4)	2	3	1
28	C20:3 cis n-6	2,6 (\pm 0,2)	2	3	1
29	C20:4 cis n-6	41,6 (\pm 3,6)	2	3	1
30	C20:5 cis n-3	465,7 (\pm 44,0)	2	3	1
31	C22:4 cis n-6	24,7 (\pm 2,0)	2	3	1
32	C22:6 cis n-3	846 (\pm 590)	3	2	1

3.13 Περιεκτικότητα σε αντιοξειδωτικές ενώσεις των τριών ειδών φιλέτων ψαριού

Τα διαλύματα άλμης που παρασκευάστηκαν χωρίς ανθόνερα δεν περιείχαν καθόλου αντιοξειδωτικά (Σχήμα 4), σε αντιδιαστολή με τα διαλύματα ανθόνερων αρωματικών φυτών (π.χ. ρίγανης, σχήμα 5).



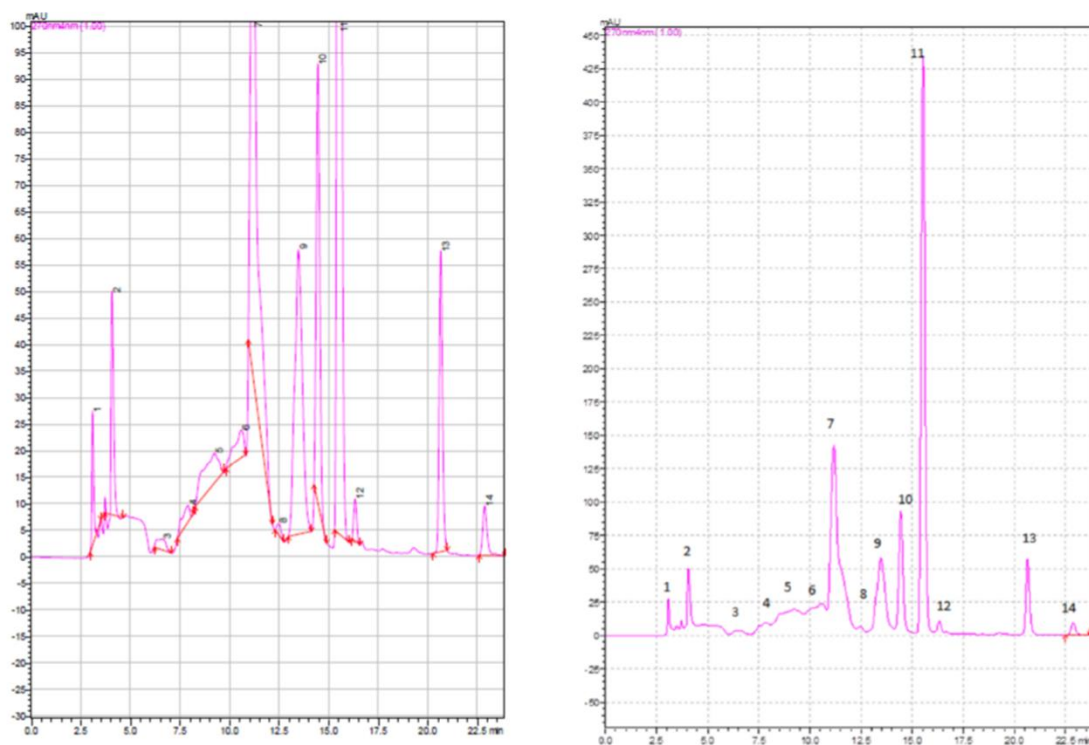
Σχήμα 4 Χρωματογράφημα άλμης 1% στα 270 nm



Σχήμα 5 Χρωματογράφημα των ανθόνερων ρίγανης (*Origanum vulgare*)

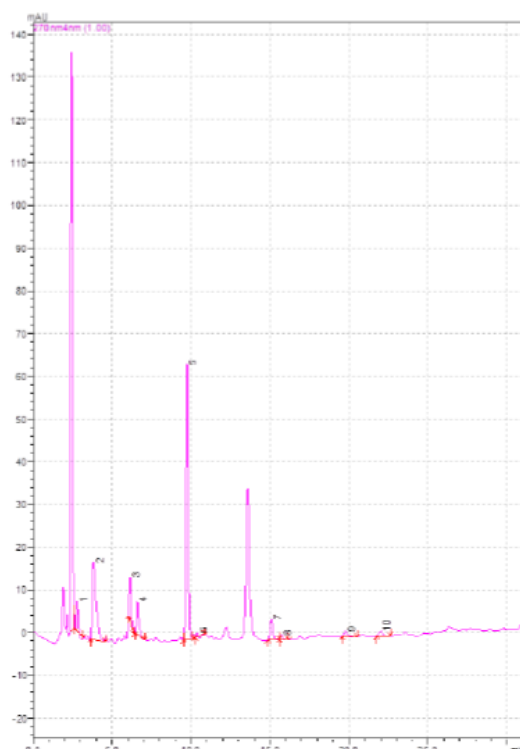
3. Αποτελέσματα

Στα διαλύματα άλμης βασισμένα σε ανθόνερα (AWs-based brines) ταυτοποιήθηκαν συνολικά δεκατέσσερα (14) αντιοξειδωτικές ενώσεις (**Πίνακας 20**). Ειδικότερα, το βασισμένο σε ανθόνερα διάλυμα άλμης του κιτρινόπτερου τόνου (tuna-mixt AWs) περιείχε δεκατέσσερα (14) αντιοξειδωτικά: Ρουτίνη, βανιλικό οξύ, μυρικετίνη, κερκετίνη, απιγενίνη, συριγγαλδεΐδη, σιναπικό οξύ, (+)-κατεχίνη, λουτεολίνη, ροσμαρινικό οξύ, p- κουμαρικό οξύ, συριγγικό οξύ, γαλλικό οξύ και (-)-επικατεχίνη.



Σχήμα 6 Χρωματογράφημα της άλμης βασισμένης σε ανθόνερα του φιλέτου κιτρινόπτερου τόνου (*Thunnus albacares*) στα 270nm. Κορυφές (peaks) των αντιοξειδωτικών που ταυτοποιήθηκαν : (1) Γαλλικό οξύ (RT:3,14 min, PH: 3945), (2) Συριγγικό οξύ (RT:3,64 min, PH: 4615), (3) Κατεχίνη (RT:7,44 min, PH: 7035), (4) Επικατεχίνη (RT:8,01 min, PH: 8155), (5) Βανιλικό οξύ (RT:8,25 min, PH: 9679), (6) Απιγενίνη (RT:9,81 min, PH: 10799), (7) π-Κουμαρικό οξύ (RT:10,93 min, PH: 12143), (8) Σιναπικό οξύ (RT:12,27 min, PH: 12725), (9) Κερκετίνη (RT:12,95 min, PH: 14115), (10) Ρουτίνη (RT:14,24 min, PH: 14876), (11) Ροσμαρινικό οξύ (RT:15,28 min, PH: 15996), (12) Λουτεολίνη (RT:16,26 min, PH: 16579), (13) Μυρικετίνη (RT:20,25 min, PH: 20970), (14) Συριγγαλδεΐδη (RT:22,58 min, PH: 23883), RT: Retention time (χρόνος κατακράτησης), PH: peak height (ύψος κορυφής).

Το βασισμένο σε ανθόνερα διάλυμα άλμης του γαύρου (anchovy-mixt AWs) περιείχε έντεκα (11) αντιοξειδωτικές ενώσεις: Βανιλικό οξύ, μυρικετίνη, κερκιτίνη, απιγενίνη, συριγγαλδεΰδη, σιναπικό οξύ, (+)-κατεχίνη, λουτεολίνη, ροσμαρινικό οξύ, p-κουμαρικό οξύ, συριγγικό οξύ και γαλλικό οξύ (Πίνακας 20). Τέλος, το βασισμένο σε ανθόνερα διάλυμα άλμης της σαρδέλας (sardine-mixt AWs) περιείχε εννέα (9) αντιοξειδωτικές ενώσεις, όπως συριγγαλδεΰδη, σιναπικό οξύ, λουτεολίνη, ροσμαρινικό οξύ, p-κουμαρικό οξύ, συριγγικό οξύ, γαλλικό οξύ, (-)-επικατεχίνη και μία μη ταυτοποιήσιμη ένωση που δεν επικυρώθηκε με κάποιο από τα γνωστά πρότυπα (Πίνακας 20).



Σχήμα 7 Χρωματογράφημα της άλμης βασισμένης σε ανθόνερα του φιλέτου σαρδέλας (*Sardina pilchardus*) στα 270nm (sardine-mixt AWs based brine). Κορυφές (peaks): (1) Γαλλικό οξύ 47101/234512 = 21,1%, (2) Συριγγικό οξύ 310579/4706565 = 6,6%, (3) Επικατεχίνη 78436/1204574 = 6,5%, (4) Απιγενίνη 595357/789535 = 75,4%, (5) p-Κουμαρικό οξύ 3965/101214 = 3,9%, (6) Ροσμαρινικό οξύ 51037/598778 = 3,5%, (7) Λουτεολίνη 11384/365897 = 3,1%, (8) Δεν επικυρώθηκε με κάποιο από τα γνωστά πρότυπα, (9) Συριγγαλδεΰδη 19278/28200 = 68,4%.

3. Αποτελέσματα

Πίνακας 20 Τα αντιοξειδωτικά που ταυτοποιήθηκαν στα φιλέτα κιτρινόπτερου τόνου, γαύρου ή/και σαρδέλας στα βασισμένα σε ανθόνερα διαλύματα άλμης, ο βαθμός διάχυσής τους από την άλμη στα φιλέτα κάθε είδους (%), ο μέσος βαθμός διάχυσης (\pm SD) και ο αριθμός ταξινόμησης των αντιοξειδωτικών ανάλογα με την τιμή του μέσου βαθμού διάχυσης.

α/α	Αντιοξειδωτικά	Κιτρινόπτερος τόνος	Γαύρος	Σαρδέλα	Μέσος βαθμός διάχυσης (%)	Αριθμός Ταξινόμησης (Nb)
1	Ρουτίνη	97,7	-	-	97,7	1
2	Βανιλλικό οξύ	96,9	92,7	-	94,8 (3,0)	2
3	Μυρικετίνη	97,7	87,0	-	92,4 (7,6)	3
4	Κερκετίνη	90,8	-	-	90,8	4
5	Απιγενίνη	96,8	90,9	75,4	87,7 (11,1)	5
6	Συριγγαλδεΰδη	96,7	83,8	68,4	83,0 (14,2)	6
7	Σιναπικό οξύ	76,9	87,6	-	82,3 (7,6)	7
8	Κατεχίνη	71,7	80,0	-	75,9 (5,9)	8
9	Λουτεολίνη	95,2	94,8	3,1	64,4 (53,1)	9
10	Ροσμαρινικό οξύ	96,7	92,3	3,5	64,2 (52,6)	10
11	p-Κουμαρικό οξύ	85,2	93,8	3,9	61,0 (49,6)	11
12	Συριγγικό οξύ	92,2	82,1	6,6	60,3 (46,8)	12
13	Γαλλικό οξύ	96,6	35,2	21,1	51,0 (40,1)	13
14	Επικατεχίνη	81,7	-	6,5	44,1 (53,2)	14
15	Μη ταυτοποιήσιμη ένωση	-	-	X	X	
	Μέση τιμή	90,9	83,7	23,6		

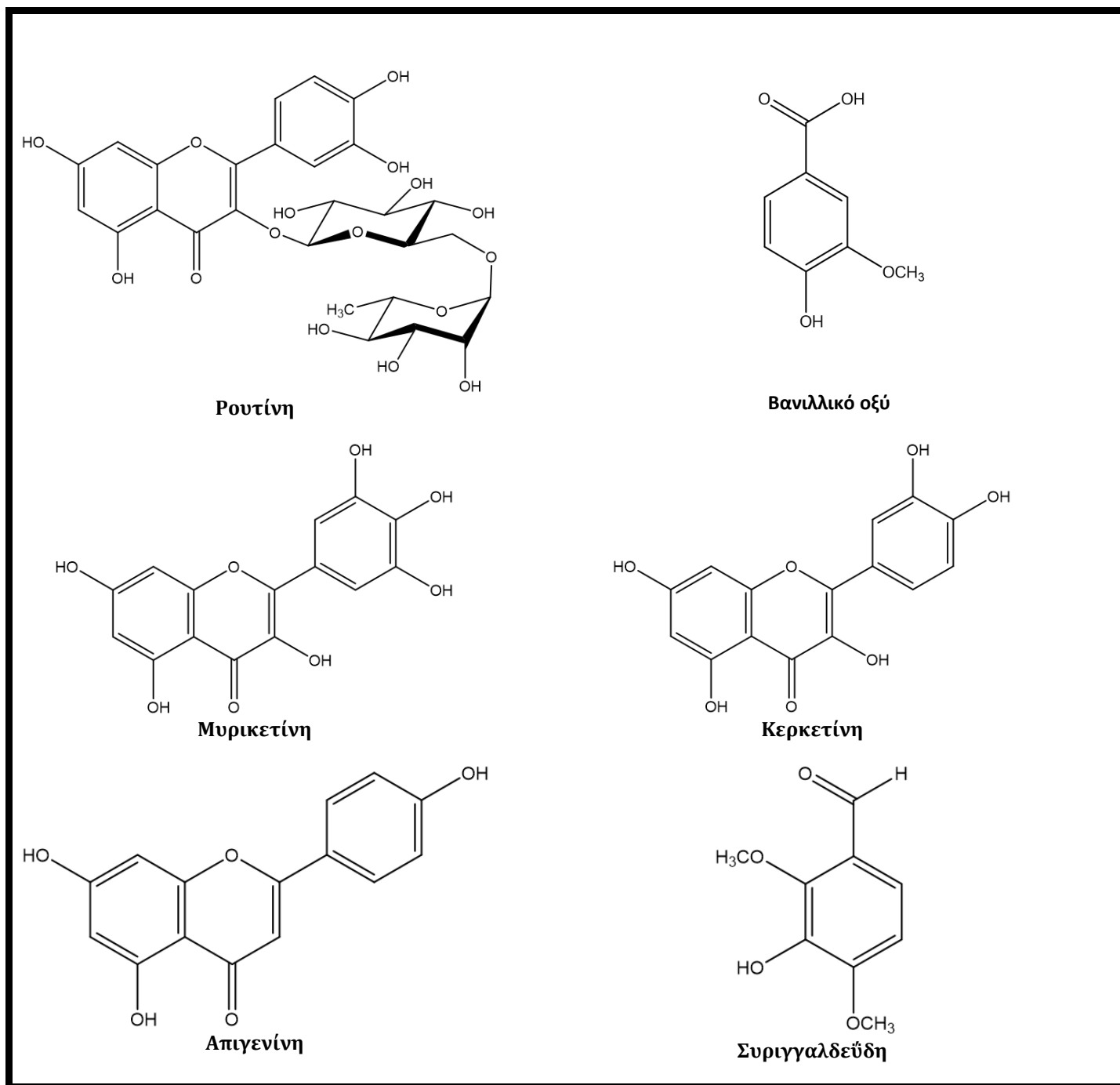
Οι αντιοξειδωτικές ενώσεις που προσδιορίστηκαν παρουσίασαν τον υψηλότερο βαθμό διάχυσης από το διάλυμα ανθόνερων προς τα φιλέτα του κιτρινόπτερου τόνου (mean: 90,9%). Οι αντίστοιχοι βαθμοί διάχυσης προς τα φιλέτα γαύρου και σαρδέλας βρέθηκαν ίσοι με 83,7% και 23,6% αντίστοιχα (**Πίνακας 20**). Μεταξύ των αντιοξειδωτικών που ταυτοποιήθηκαν στα φιλέτα τόνου, τη μεγαλύτερη διάχυση έδειξαν η ρουτίνη, το βανιλλικό οξύ και η μυρικετίνη (ρουτίνη: 97,7%, βανιλλικό οξύ: 94,8% και μυρικετίνη: 97,7%, **Πίνακας 20**). Το βανιλλικό οξύ, η μυρικετίνη και η απιγενίνη παρουσίασαν το μεγαλύτερο βαθμό διάχυσης προς τα φιλέτα του γαύρου (βανιλλικό οξύ: 92,7%. μυρικετίνη: 87% και απιγενίνη: 90,9%). Η απιγενίνη και η συριγγαλδεΰδη εμφάνισαν τη μεγαλύτερη διάχυση στα φιλέτα της σαρδέλας (απιγενίνη: 75,4% και συριγγαλδεΰδη: 68,4%).

Συνολικά, ο ρυθμός διάχυσης των αντιοξειδωτικών από το βασισμένο σε ανθόνερα διάλυμα άλμης παρουσίασε τη χαμηλότερη τιμή στα φιλέτα σαρδέλας (mean: 23,6%). Μεταξύ των κοινών αντιοξειδωτικών που ταυτοποιήθηκαν και στα τρία είδη διαλυμάτων άλμης, τους τρεις υψηλότερους βαθμούς διάχυσης παρουσίασαν: η απιγενίνη (87,7%), η συριγγαλδεΰδη (83%) και η λουτεολίνη (64,4%).

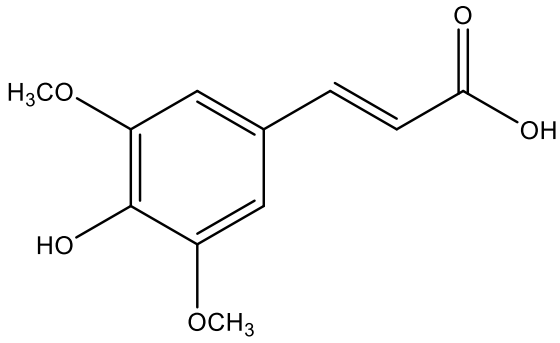
Περισσότερα στοιχεία για τη χημική δομή, τα αρωματικά φυτά από τα οποία μπορούν να απομονωθούν και τη βιολογική δραστηριότητα των παραπάνω αντιοξειδωτικών ενώσεων παρουσιάζονται στο τέλος της εργασίας στο **Παράρτημα**.

3. Αποτελέσματα

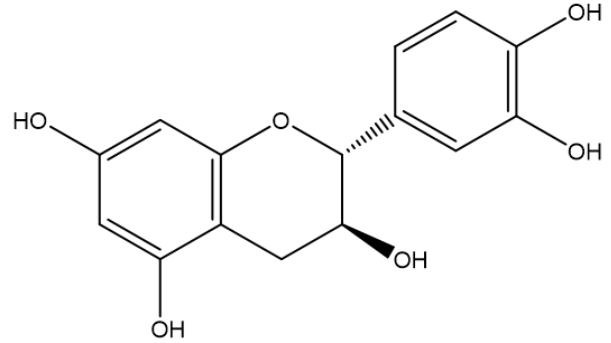
Πίνακας 21 Συγκεντρωτικός πίνακας των χημικών δομών των αντιοξειδωτικών ενώσεων που ταυτοποιήθηκαν στα δείγματα κίτρινοπτερου τόνου, γαύρου και σαρδέλας.



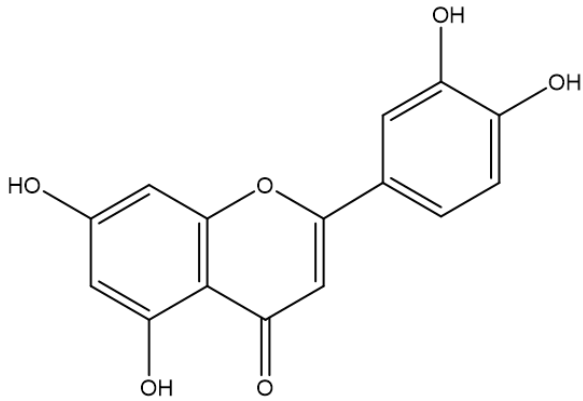
3. Αποτελέσματα



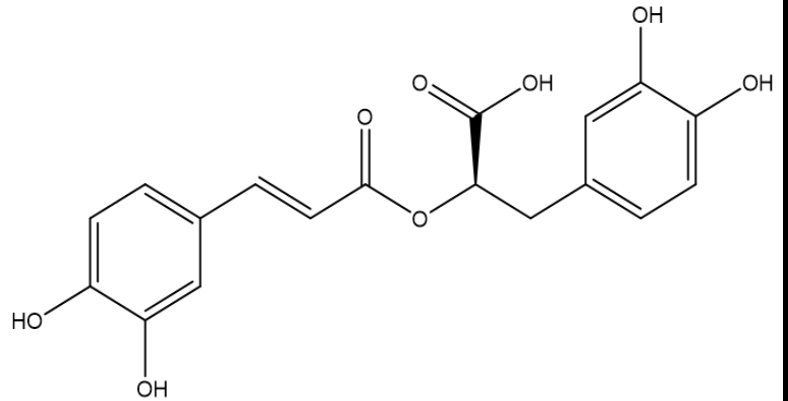
Σιναπικό οξύ



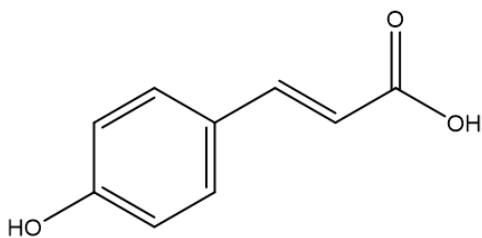
(+)-Κατεχίνη



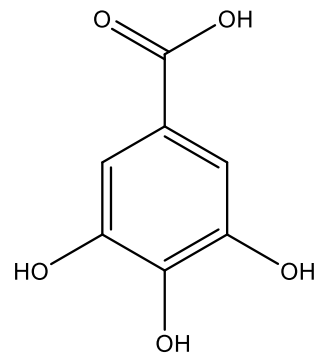
Λουτεολίνη



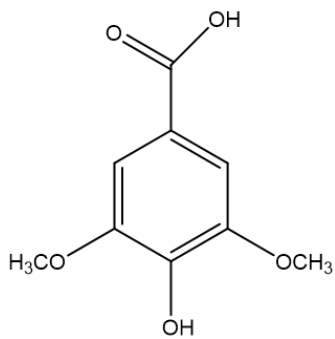
Ροσμαρινικό οξύ



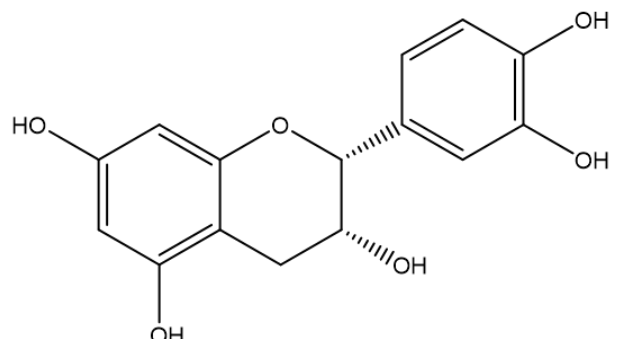
p-Κουμαρικό οξύ



Συριγγικό οξύ



Γαλλικό οξύ



(-)-Επικατεχίνη

4. Συζήτηση

4.1 Κονσερβοποίηση και διατροφική αξία φιλέτων ψαριού

Με ανασκόπηση της βιβλιογραφίας διαπιστώνουμε πως τα νωπά φιλέτα κιτρινόπτερου τόνου, γαύρου και σαρδέλας έχουν ιδιαίτερα υψηλή διατροφική αξία, καθώς είναι πλούσια σε πρωτεΐνες υψηλής βιολογικής αξίας, βιταμίνες (A,D,E,B12), μέταλλα, ιχνοστοιχεία πολύτιμα πολυακόρεστα ω-3 και ω-6 λιπαρά οξέα, περιέχουν ελάχιστους υδατάνθρακες και εμφανίζουν από χαμηλή έως μέτρια λιποπεριεκτικότητα (Karakoltsidis et al., 1995 · Zlatanov & Laskaridis, 2007 · Zotos & Vouzanidou, 2012 · Peng et al., 2013 · Sofoulaki et al., 2018 · Mohanty et al., 2019 · Sofoulaki et al., 2019).

Τα κονσερβοποιημένα προϊόντα ψαριού, ωστόσο, παίζουν κι αυτά σημαντικό ρόλο στην ανθρώπινη διατροφή λόγω της θρεπτικής τους αξίας, της ευκολίας χρήσης τους, της ασφάλειας και του σχετικά χαμηλού τους κόστους. Η κονσερβοποίηση συνιστά μία από τις σημαντικότερες μεθόδους συντήρησης των ψαριών για μεγάλο χρονικό διάστημα. Σημαντικό πλεονέκτημά της θεωρείται το μαλάκωμα των οστών του ψαριού, καθιστώντας τα έτσι εδώδιμα και ταυτόχρονα σημαντική πηγή ασβεστίου (Rodríguez et al, 2008 Roe et al., 2013, Aberoumand, 2014, Mesías et al., 2015).

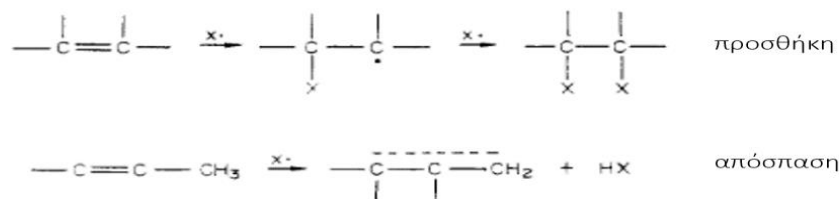
Δεδομένου ότι τα διάφορα είδη ψαριών χαρακτηρίζονται από διαφορετική χημική σύσταση, εμφανίζουν και διαφορεική συμπεριφορά και σταθερότητα κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας. Η διαδικασία της θέρμανσης, που λαμβάνει χώρα στους 121° μπορεί να οδηγήσει σε ποιοτική υποβάθμιση του προϊόντος, λόγω των αντιδράσεων υπεροξειδωσης που λαμβάνουν χώρα. Πρόκειται για μια σχετικά σύνθετη χημική διαδικασία κατά τη διάρκεια της οποίας ακόρεστα λιπαρά οξέα αποικοδομούνται, σχηματίζοντας μη-πτητικά υδροϋπεροξειδία (πρωτεύοντα προϊόντα), με αλυσιδωτό μηχανισμό ελευθέρων ριζών κατόπιν αντίδρασης με μοριακό οξυγόνο (Gray, 1978). Μια σειρά δευτερευουσών αντιδράσεων ακολουθεί το στάδιο της αυτοξειδωσης με τελικά προϊόντα ενώσεις με δυσάρεστη οσμή, όπως αλδεΐδες, κετόνες, αλκοόλες ή οξέα. Άμεση συνέπεια των παραπάνω συνιστά η ανάπτυξη ταγής οσμής και γεύσης (flavour), ο αποχρωματισμός και η απώλεια υδατοδιαλυτών βιταμινών, όπως B1, B2, B3, καθώς και απαραίτητων λιπαρών οξέων ή ανόργανων στοιχείων (Frankel, 1984).

4.2 Επίδραση της άλμης (NaCl) στη λιπιδιακή υπεροξειδωση των φιλέτων

Έχει προταθεί πως η συντήρηση φιλέτων ψαριού σε διαλύματα άλμης (NaCl σε διάφορες συγκεντρώσεις) χωρίς προσθήκη αντιοξειδωτικών μπορεί να επιφέρει ελάττωση στην περιεκτικότητα σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (EPA, DHA, ARA) με την πάροδο του χρόνου και ταυτόχρονη αύξηση της συγκέντρωσης των κορεσμένων λιπαρών οξέων της σάρκας. Οι μηχανισμοί με τους οποίους μπορεί να πραγματοποιηθεί το οξειδωτικό τάγγισμα αναλύονται παρακάτω:

Στην επιφάνεια τροφίμων πλούσιων σε μυϊκό ιστό, όπως είναι τα ψάρια, τα οποία εκτίθενται σε ποικίλες διαδικασίες μεταποίησης κατά τη φιλετοποίηση (τεμαχισμός, αφαίρεση οστών και εντοσθίων κα.) είναι δυνατόν να παραμείνουν κατάλοιπα αίματος καθώς και διάφορα συστατικά που αυτό περιέχει, όπως κοκκιώδη λευκοκύτταρα, λεμφοκύτταρα και μονοκύτταρα. Τα κοκκιώδη ουδετερόφιλα μπορούν να ενεργοποιηθούν παρουσία μικροοργανισμών, σωματιδίων σκόνης ή/και νεκρών κυττάρων και να ξεκινήσουν σε ένα περιβάλλον πλούσιο σε O₂ τη φαγοκυτταρική διαδικασία. Κύριο ρυθμιστής της οξειδωτικής τους δράσης είναι το ενζυμικό σύστημα μυελοϋπεροξειδάσης, H₂O₂ και ανιόντων αλογόνου X⁻. Η οξειδωτική δράση της μυελοϋπεροξειδάσης επιτυγχάνεται μόνο παρουσία H₂O₂, προϊόν έκκρισης των λευκοκυττάρων, και ανιόντων αλογόνου (Cl⁻ στην περίπτωση των φιλέτων σε άλμη). Καμία αντίδραση δεν παρατηρείται σε περίπτωση που απουσιάζει κάποιο από τα συστατικά στοιχεία του συστήματος. Η παρατήρηση αυτή έδωσε το έναυσμα για τη μελέτη της συμμετοχής των λευκοκυττάρων του αίματος στην έναρξη της λιπιδιακής υπεροξειδωσης στους βιολογικούς ιστούς (Klebanoff & Clark, 1978 · Nambudiry, 1980 · Kanner & Kinsella, 1983).

Οι διπλοί δεσμοί των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων παρουσία του συστήματος της μυελοϋπεροξειδάσης μπορούν να διασπαστούν μέσω: α) προσθήκης ελεύθερης ρίζας στο διπλό δεσμό, β) απόσπασης αλλυλικού υδρογόνου και σχηματισμού υδραλογόνου.



Σχήμα 8 Μηχανισμοί οξειδωσης πολυακόρεστων λιπαρών οξέων μέσω ριζών αλογόνου

Και στις δύο περιπτώσεις οι ελεύθερες ρίζες είναι δυνατόν να παραχθούν βάσει των παρακάτω αντιδράσεων και να αλληλεπιδράσουν με ευκολία με τα π-ηλεκτρόνια των διπλών δεσμών των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων:

- Μυελοϋπεροξειδάση + $H_2O_2 \rightarrow$ Ενδιάμεση ένωση I
- Ενδιάμεση ένωση I + $X^\cdot \rightarrow$ Ενδιάμεση ένωση II + X^\cdot
- Ενδιάμεση ένωση II + $X^\cdot \rightarrow$ Μυελοϋπεροξειδάση + X^\cdot ,
όπου X^\cdot = ανιόν αλογόνου και X^\cdot = ρίζα αλογόνου

Στη συνέχεια, οι ρίζες αυτές μπορούν είτε να ενωθούν μεταξύ τους είτε με ρίζα υδροξυλίου και να σχηματίσουν στην περίπτωση της ρίζας χλωρίου το ιδιαίτερα οξειδωτικό υποχλωριώδες οξύ (HOCl), προκαλώντας οξείδωση ακόμη μεγαλύτερου βαθμού (Chance, 1952 · George, 1952 · Yamazaki et al., 1960 · Yamazaki, 1977).

Εναλλακτικά, τα κατιόντα νατρίου (Na^+) της άλμης είναι δυνατόν να αντικαταστήσουν και να απελευθερώσουν κατιόντα σιδήρου (Fe^{2+}/Fe^{3+}) ή χαλκού (Cu^{2+}) από οποιοδήποτε κυτταρικό συμπλοκο.

Ο μυϊκός ιστός των ψαριών είναι πλούσιος εκτός των άλλων και σε μεταλλικά ιόντα. Η παρουσία στη σάρκα τετραπυρολικών πρωτεϊνών αίμης, όπως είναι η μυοσφαιρίνη (Mb), η αιμοσφαιρίνη (Hb) και το κυτόχρωμα P450, και μεταλλικών ιόντων, όπως ο χαλκός (Cu^{2+}), ο σίδηρος (Fe^{2+} ή Fe^{3+}) ή το κοβάλτιο (Co) τα καθιστά ευάλωτα στην οξείδωση (Ingold, 1962 · Hsieh and Kinsella 1989). Πιστεύεται πως η αιμοσφαιρίνη, με την οξείδωσή της και τον επακόλουθο σχηματισμό αιμίνης (μετατροπή Fe^{2+} σε Fe^{3+}), δρα ως ισχυρότατος καταλύτης της λιπιδιακής υπεροξειδωσης, με αποτέλεσμα τον υψηλό ρυθμό σχηματισμού ελευθέρων ριζών μέσω αλυσιδωτών αντιδράσεων (Vareltzis et al., 1997) και την παραγωγή εν τέλει καρβονυλικών προϊόντων με δυσάρεστη οσμή (Frankel 1998). Ο ρυθμός παραγωγής ελευθέρων ριζών επηρεάζεται τόσο από την οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου όσο και από την ποσότητά του (Taylor, 1987). Η υπεροξειδωση ,μάλιστα, ενισχύεται όταν το περιβάλλον είναι ιδιαίτερα όξινο (χαμηλή τιμή pH) (Tsuruga et al., 1998).

4.3 Επίδραση των πολυφαινολικών ενώσεων στην επιβράδυνση της λιπιδιακής υπεροξειδωσης των φιλέτων

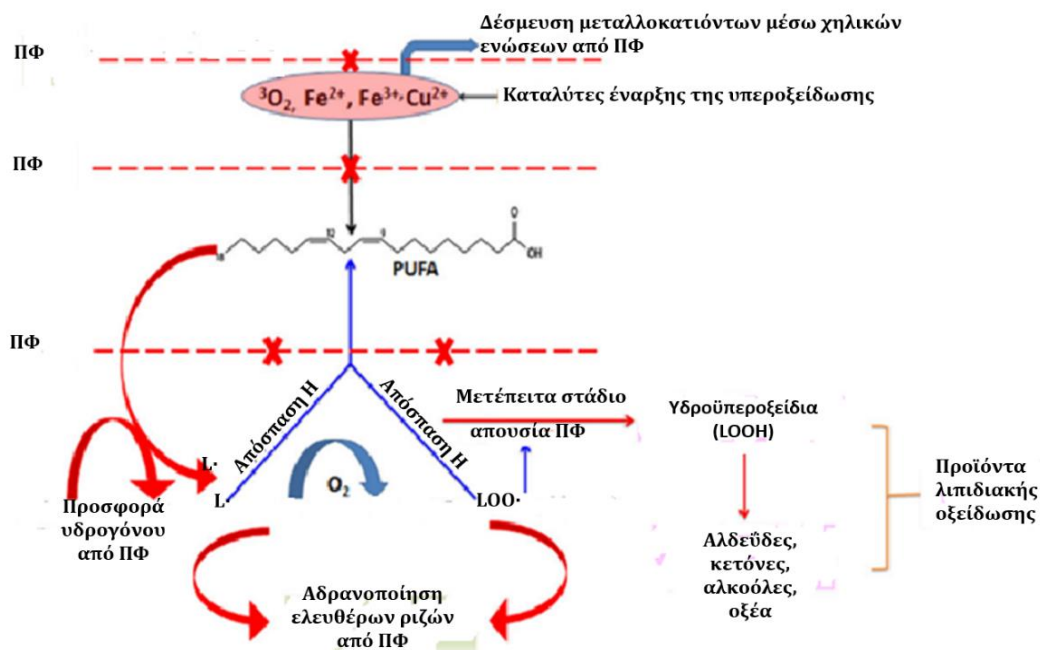
Είναι φανερό πως με τη συντήρηση σε απλή άλμη, χωρίς προσθήκη αντιοξειδωτικών, αυξάνεται η ταχύτητα της λιπιδιακής υπεροξειδωσης και κατ'επέκταση μπορεί να επέλθει ταχύτερα το τάγγισμα. Εναλλακτική λύση, αποτέλεσε η συντήρησή τους σε αντιοξειδωτικά φυσικής προέλευσης (φλαβονοειδή αρωματικών φυτών) και όχι σε τεχνητά αντιοξειδωτικά, όπως η βουτυλιωμένη υδροξυανισόλη, το βουτυλιωμένο υδροξυτολουόλιο, η tert-βουτυλυδροκινόνη ή ο γαλλικός προπυλεστεράς (Ashton, 2002). Η χρήση αυτών των αντιοξειδωτικών έχει περιοριστεί σημαντικά εξαιτίας της τοξικότητάς τους (καρκινογόνος δράση) και της χαμηλής τους διαλυτότητας στο νερό (Vareltzis et al., 1997 · Bek- hit et al., 2003 · Serdaroglu & Felekoglu, 2005).

Οι πολυφαινολικές ενώσεις είναι αρωματικές ενώσεις με έναν ή περισσότερους δακτυλίους και υδροξυ-υποκαταστάτες, που παράγονται από το δευτερογενή μεταβολισμό των φυτών (Parr & Bolwell, 2000). Κύριες πηγές τους αποτελούν τρόφιμα φυτικής προέλευσης, όπως είναι τα αρωματικά φυτά, τα φρούτα, τα λαχανικά, οι σπόροι, τα δημητριακά, τα μούρα, το κρασί, το τσάι, το ελαιόλαδο.

Παρουσιάζουν πολύ ισχυρή αντιοξειδωτική δράση *in vitro*, εξουδετερώνοντας πλήθος ελευθέρων ριζών, όπως είναι οι δραστικές ρίζες οξυγόνου (ROS), αζώτου (RNS) και χλωρίου (RCS) (Hernandez et al., 2009). Συγκεκριμένα, δρουν ως πολύ καλοί δότες υδρογόνου (ηλεκτρονίου), αδρανοποιούν τις λιπιδιακές ρίζες (Jovanovic et al., 1994 Kondo et al., 1999) και αναστέλλουν το σχηματισμό υδροϋπεροξειδίων (free radical-scavenging activity) (Marinova et al., 2006). Οι πολυφαινολικές ρίζες που παράγονται είναι πολύ πιο σταθερές από τις αντίστοιχες λιπιδιακές γιατί μπορούν να σταθεροποιηθούν μέσω συντονισμού και ,παράλληλα, απουσιάζουν οι κατάλληλες θέσεις για περεταίρω προσβολή από το μοριακό οξυγόνο (Nawar, 1996). Επιπρόσθετα, οι πολυφαινολικές ενώσεις μπορούν να σχηματίζουν χηλικές ενώσεις και να δεσμεύουν μεταλλικά ιόντα της σάρκας (Ramanathan & Das 1993 · Rao et al., 1996) που ,όπως αναλύθηκε προηγουμένως, μπορούν να δράσουν ως καταλύτες της λιπιδιακής υπεροξειδωσης (**Σχήμα 9**).

Πολυφαινολικές ενώσεις όπως το καφεϊκό οξύ, το ταννικό οξύ, το γαλλικό οξύ, οι κατεχίνες κ.ά έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματικές στην καταπολέμηση του ταγγίσματος σε διάφορες περιπτώσεις. Η αποτελεσματικότητα της αντιοξειδωτικής δράσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη δομή του μορίου (Maqsood & Benjakul 2010a).

4. Συζήτηση



Σχήμα 9 Υπεροξειδωση των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (PUFAs) και μηχανισμός δράσης των πολυφαινολικών αντιοξειδωτικών ενώσεων (ΠΦ) (Maqsood et al., 2014)

Για τον προσδιορισμό των δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης και κατά συνέπεια της έκτασης της υπεροξειδωσης σε φιλέτα ψαριού συναντούμε στη βιβλιογραφία διάφορους δείκτες με κυριότερους: την τιμή PV (peroxide value) και την τιμή TBARs (2-thiobarbituric acid reactive substances).

Οι Turan et al. (2017) μελέτησαν μεταξύ άλλων το βαθμό οξείδωσης των λιπιδίων φιλέτων γαύρου (*Engraulis encrasicolus*) συντηρημένων σε διαλύματα άλμης με εκχυλίσματα από αρωματικά φυτά, όπως δενδρολίβανο, κόλιανδρο, δάφνη ή σκόρδο. Παρατήρησαν πως η τιμή TBARs ήταν στατιστικά υψηλότερη στο control απ'ό,τι στα υπόλοιπα φιλέτα συντηρημένα σε εκχυλίσματα αρωματικών φυτών ($p < 0,05$), γεγονός που αναδεικνύει τη δράση των πολυφαινολών των αρωματικών φυτών στην επιβράδυνση του ταγγίσματος. Τα χαμηλότερα επίπεδα TBARs μάλιστα προσδιορίστηκαν στα νωπά φιλέτα γαύρου εμβαπτισμένα σε διάλυμα άλμης με εκχύλισμα δάφνης ($p < 0,05$ ιδιαίτερα κατά το πρώτο τρίμηνο αποθήκευσης).

Σε παρόμοια αποτελέσματα είχαν καταλήξει και οι Turhan et al. (2009a) οι οποίοι αξιολόγησαν την υπεροξειδωση των λιπιδίων φιλέτων γαύρου (*Engraulis encrasicolus*) σε διαλύματα άλμης με εκχυλίσματα μυρτιάς, δενδρολίβανου ή τσουκνίδας. Οι υψηλότερες τιμές TBARs παρατηρήθηκαν στα φιλέτα σε απλή άλμη (control) ($p < 0,05$), ενώ οι χαμηλότερες τιμές παρατηρήθηκαν στα φιλέτα γαύρου που ήταν συντηρημένα στα διαλύματα άλμης με ανθόνερα ($p > 0,05$). Τα ευρήματα αυτά αποτέλεσαν επιβεβαίωση της προϋπάρχουσας βιβλιογραφίας (Vareltzis et al., 1997 · Serdaroglu & Felekoglu, 2005 · McBride et al., 2007).

Ανάλογα ήταν και τα αποτελέσματα για την τιμή PV: Στατιστικά υψηλότερη τιμή PV μετρήθηκε στο control ($p < 0,05$), ενώ οι χαμηλότερες προσδιορίστηκαν στα φιλέτα ψαριού σε ανθόνερα δενδρολίβανου και μυρτιάς ($p < 0,05$).

4.4 Προφίλ των λιπαρών οξέων (Fatty Acids Profile) των φιλέτων ψαριού συντηρημένων σε πολυφαινολικά διαλύματα άλμης

Τα προφίλ των λιπαρών οξέων ήταν παρόμοια και στα τρία είδη ψαριού σε ανθόνερα. Στα φιλέτα τόνου, γαύρου και σαρδέλας κυριότερα κορεσμένα λιπαρά οξέα (SFAs) βρέθηκαν το 16:0 (παλμιτικό οξύ) και το 18:0 (στεατικό οξύ), κυριότερο μονοακόρεστο (MFAs) ήταν το 20:1 ω-9c (γαδολενικό οξύ), ενώ από τα πολυακόρεστα (PUFAs) σε μεγαλύτερη συγκέντρωση προσδιορίστηκαν τα ω-3 λιπαρά οξέα 20:5 (EPA) και 22:6 (DHA). Έχει δειχθεί από τους Turhan et al. (2009b) πως στα φιλέτα που συντηρούνται σε άλμη με πολυφαινολικές ενώσεις από τον καρπό και το φύλλο του μύρτιλλου δεν παρατηρείται στατιστικά σημαντική μεταβολή στα επίπεδα των SFAs, MUFAs και PUFAs ($p < 0,01$, χρόνος συντήρησης: 4 εβδομάδες). Αντίστοιχα οι Serdaroglu & Felekoglu (2005) έδειξαν πως η χρήση εκχυλίσματος δενδρολίβανου και χυμού κρεμμυδιού δεν προκαλεί σημαντική μεταβολή στη σύσταση σε λιπαρά οξέα αλεσμένων φιλέτων σαρδέλας.

Αν συγκρίνουμε τα αποτελέσματα αυτά με το προφίλ των λιπαρών οξέων αντίστοιχων φιλέτων ψαριού σε απλή άλμη (χωρίς αντιοξειδωτικά), παρατηρούμε πως δεν υπάρχουν ουσιώδεις διαφορές, με εξαίρεση μόνο το 18:1 ω-9c (ελαϊκό οξύ) που συνιστά το κυριότερο μονοακόρεστο λιπαρό οξύ στη βιβλιογραφία (Turhan et al., 2009 · Nasoroulou et al. 2013 · Mesías et al., 2015).

Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τη λιπιδιακή σύσταση των ψαριών: Πρωταρχικό ρόλο θεωρείται πως παίζει το στάδιο του αναπαραγωγικού κύκλου στο οποίο βρίσκεται το ψάρι (Love, 1997). Η ωστοκία αποτελεί μια περίοδο υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων κατά τη διάρκειά της οποίας οι ιχθύες, γενικά, δεν αναζητούν τροφή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των αποθεμάτων λίπους και σε ορισμένα είδη μπορεί να επιφέρει ελάττωση και των πρωτεϊνικών τους επιπέδων (Eder & Lewis, 2005). Πέραν τούτου, τα ολικά επίπεδα λίπους ενός ιχθύος, καθώς επίσης η σύστασή του σε λιπαρά οξέα, μπορούν να εμφανίζουν διακυμάνσεις ανάλογα με το είδος, το φύλο, την αλατότητα και τη θερμοκρασία του νερού, τη διαθεσιμότητα της τροφής, την παρουσία ρυπαντών στο υδάτινο οικοσύστημα, την εποχή του χρόνου (αλιευτική ή μεταναστευτική περίοδος), τη γεωγραφική τοποθεσία ή τις περιβαλλοντικές συνθήκες κάτω από τις οποίες ζει (συνθήκες εκτροφής ή ελεύθερο περιβάλλον) (Aggelousis & Lazos, 1991 · Krzypnowek et al., 1992). Για παράδειγμα, τα λιπαρά ψάρια που ζουν σε ελεύθερο περιβάλλον (μη ελεγχόμενες συνθήκες), όπως η σαρδέλα, η γόπα (*Boops boops*) και το σκουμπρί (*Scomber scombrus*), εμφανίζουν κατά την αναπαραγωγική περίοδο αξιοσημείωτες μεταβολές στη σύστασή τους σε υγρασία και λίπος (Zotos & Vouzanidou, 2012).

Όσον αφορά στα επίπεδα των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων των φιλέτων κιτρινόπερου τόνου, κύρια συστατικά αποτελούν τα 22:5 (EPA) και 22:6 (DHA). Τα υψηλότερα επίπεδα DHA συγκριτικά με το EPA βρίσκονται σε αντιστοιχία με τα ευρήματα τόσο των Ravichandran et al., (2012), σύμφωνα με τους οποίους η διαφορά αυτή αποτελεί χαρακτηριστικό της σύστασης των λιπιδίων των θαλάσσιων ψαριών, όσο και των Tenore et al (2014), που αξιολόγησαν το λιπιδιακό προφίλ διαδεδομένων στην ιταλική αγορά κονσερβοποιημένων φιλέτων ψαριού σε άλμη (τόνου: *Thunnus thynnus*, *Thunnus albacares*, *Thunnus alalunga* - σκουμπριού: *Scomber scombrus* - γαύρου: *Engraulis encrasicolus* - σαρδέλας: *Sardina pilchardus* - ξιφία: *Xiphias gladius* - σολωμού: *Salmo salar*).

Εκτεταμένο ερευνητικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η βιολογική δραστηριότητα των ω-3 πολυακόρεστων λιπαρών οξέων DHA και EPA. Το ω-3 πολυακόρεστο λιπαρό οξύ DHA συμβάλλει στην ανάπτυξη του εγκεφάλου πριν και μετά τη γέννηση, ενώ φαίνεται πως μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συμπληρωματική θεραπεία του ΣΔΤ2, της στεφανιαίας νόσου (CAD), της άνοιας, και της διαταραχής ελλειμματικής προσοχής και υπερκινητικότητας (ADHD) (Thorne Research Inc , 2009). Παρομοίως, το ω-3 πολυακόρεστο λιπαρό οξύ EPA μπορεί να ασκήσει θετική επίδραση σε διαταραχές σχετιζόμενες με τη συμπεριφορά και τη διάθεση, σε περιστατικά κυστικής ίνωσης, ενδομήτριου αναπτυξιακού περιορισμού, υπέρτασης κύησης, εκφυλισμού της ωχράς κηλίδας, διαταραχής προσωπικότητας, σχιζοφρένειας, κατάθλιψης και νόσου Alzheimer. Μπορεί, ακόμη, να συμβάλει στη θεραπεία της στεφανιαίας νόσου (CAD) και του διαβήτη (EPA (Eicosapentaenoic Acid) Natural Medicines Comprehensive Database ,2012). Υψηλή συγκέντρωση σε ω-6 λιπαρά οξέα έχει συσχετιστεί με την εκδήλωση διαφόρων ασθενειών, όπως καρκίνου του μαστού, αυτοάνοσων και φλεγμονωδών νοσημάτων, όπως η ρευματοειδής αρθρίτιδα, ενώ υψηλή συγκέντρωση σε ω-3 λιπαρά οξέα φαίνεται να ασκεί κατασταλτική δράση (Simopoulos, 2002).

Συγκεκριμένα, τα ω-3 πολυακόρεστα λιπαρά οξέα EPA και DHA , όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ασκούν συνεργιστική – θωρακιστική δράση απέναντι στα καρδιαγγειακά νοσήματα και μπορούν να ελαττώσουν τα επίπεδα των τριγλυκεριδίων πλάσματος, το βαθμό συσσωμάτωσης των αιμοπεταλίων ,καθώς, επίσης, να σταθεροποιούν τον καρδιακό ρυθμό και να συμβάλουν στον περιορισμό των αρρυθμιών (Harris, 2009). Ειδικότερα, η αφομοίωση των ω -3 λιπαρών οξέων στη φωσφολιπιδιακή διπλοστοιβάδα των καρδιακών κυττάρων, έχει δειχθεί πως επηρεάζει άμεσα τη ρευστότητά της, αλλάζοντας τη δομή και το περιεχόμενό της σε χοληστερόλη, προκαλώντας αλλαγές στα διάφορα βιοσηματοδοτικά μονοπάτια των συγκεκριμένων κυττάρων (DHA) (Wassall & Stillwell, 2009 · Soni et al., 2008). Η ιδανική αναλογία EPA/DHA που παρέχει ικανοποιητική καρδιαγγειακή προστασία φαίνεται να είναι 0,9:1,5 αντίστοιχα (Mori & Woodman, 2006). Τέλος, μπορεί να συμμετέχουν και στη διαμόρφωση του εγκεφάλου, στο μηχανισμό της όρασης (φωτοϋποδοχείς) και στις αναπαραγωγικές διαδικασίες (Özogul & Özogul, 2007).

5. Συμπεράσματα

Ανακεφαλαιώνοντας, διερευνήθηκε στην εργασία αυτή η διατροφική αξία κονσερβοποιημένων φιλέτων ψαριού ιδιαίτερα διαδεδομένων στην ελληνική αγορά. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε φιλέτα κιτρινόπερου τόνου (*Thunnus albacares*), γαύρου (*Engraulis encrasicolus*) και σαρδέλας (*Sardina pilchardus*) σε διαλύματα άλμης βασισμένων σε ανθόνερα διαφόρων αρωματικών φυτών (floral waters). Στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν ανθόνερα ρίγανης (*Origanum vulgare*), δάφνης (*Laurus nobilis*), φασκόμηλου (*Salvia officinalis*) και μελισσόχορτου (*Melissa officinalis*), στη δεύτερη ανθόνερα ρίγανης, δάφνης και μελισσόχορτου, ενώ στην τρίτη περίπτωση ανθόνερα ρίγανης, δάφνης και φασκόμηλου. Τα φιλέτα τα οποία συντηρήθηκαν στα παραπάνω διαλύματα βρέθηκαν πλούσια σε βιοδραστικές φαινολικές ενώσεις και φλαβονοειδή (όπως ρουτίνη, βανιλλικό οξύ, μυρικετίνη, κερκετίνη, απιγενίνη, συριγγαλδεΰδη, σιναπικό οξύ, (+)-κατεχίνη, λουτεολίνη, ροσμαρινικό οξύ, p-κουμαρικό οξύ, συρριγικό οξύ, γαλλικό οξύ, (-)-επικατεχίνη), σε αντιδιαστολή με τα αντίστοιχα φιλέτα συντηρημένα σε διάλυμα απλής άλμης (brine) (απουσία αντιοξειδωτικών). Κύρια συστατικά των φιλέτων σε άλμη με ανθόνερα ήταν πρωτεΐνες υψηλής βιολογικής αξίας και ω-3 πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (PUFAs), όπως το EPA (20:5) και το DHA (22:6), γνωστά για τις καρδιο- και εγκεφαλοπροστατευτικές τους ιδιότητες. Σε αφθονία βρέθηκαν, πολύτιμα ανόργανα στοιχεία όπως P, Ca, Na, Mg και από τα απαραίτητα ιχνοστοιχεία κυριότερα ήταν τα Fe, Zn, Mn, Cu, Se και Co (essential trace elements). Βαρέα μέταλλα (μη απαραίτητα ιχνοστοιχεία), όπως Pb, Hg, Cs, Cd, Tl, U και Pd, ανιχνεύθηκαν σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από τα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα της ευρωπαϊκής νομοθεσίας (Κανονισμός ΕΚ 1881/2006).

Εν κατακλείδι, τα κονσερβοποιημένα φιλέτα κιτρινόπερου τόνου, γαύρου και σαρδέλας που παρασκευάστηκαν, σε σύγκριση πάντα με τα αντίστοιχα φιλέτα συντηρημένα σε απλή άλμη, φαίνεται πως αποτελούν χαρακτηριστικό παράδειγμα αναβαθμισμένου οργανοληπτικά «λειτουργικού τροφίμου» (functional food) υψηλής αντιοξειδωτικής και διατροφικής αξίας (nutraceutical) με ποικίλες ευεργετικές για την ανθρώπινη υγεία επιδράσεις.



Εικόνα 9 Φιλέτα κιτρινόπερου τόνου σε ανθόνερα

Antioxidant compounds identified in biological floral waters

The present appendix provides the most significant properties of the antioxidant compounds determined in biological floral waters, which are transferred through diffusion to the canned fillets of yellowfin tuna (*Thunnus albacares*), anchovy (*Engraulis encrasicolus*) and sardine (*Sardina pilchardus*).

I. Rutin, 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-3-[α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranosyloxy]-4H-chromen-4-one, also called vitamin P, is a low molecular weight flavonol- type glycoside, belonging to the flavonoid class of polyphenolic compounds. It is comprised of the flavonol quercetin and the disaccharide rutinose [1],[3], [13]. This flavonoid is widely distributed in nature and can be found in several fruits, including citrus fruit, grapes, clingstone peaches and apples, in many plants such as green asparagus, plants of the genus *Rheum* (e.g. Rhubarb plant), in the seeds ,stems, leaves and flowers of *Fagopyrum esculentum* (i.e. buckwheat), in *Carpobrotus edulis*, *Ruta graveolens*, as well as in herbs and green tea [2-7].

This naturally occurring phytochemical compound possesses promising antioxidant potential, as a member of the flavonoids family, and exhibits significant biological properties, thus playing an essential role in numerous physiological functions of human body. Particularly, results from previous clinical trials suggest that rutin may provide a wide variety of therapeutic effects, such as antiallergic, antiviral, membrane stabilizing – cytoprotective, anti-inflammatory, antihypertensive, vasoactive, anticarcinogenic, antibacterial, antiprotozoal, hypolipidemic, antispasmodic and antiplatelet activities. Moreover, rutin contributes to the strengthening of the blood vessels capillaries, due to its high radical scavenging capacity, thereby preventing from fragility-associated hemorrhagic disorders in humans [2], [8-12].

II. Vanillic acid, 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid, is a bioactive compound; derivative of the dihydroxybenzoic acids family and an oxidized form of vanillin [1]. It is used in the food industry as s flavoring and scent agent, due to its pleasant and creamy odor [1]. This phenolic acid can be found in some forms of vanilla and other plant extracts [2]. Naturally, the highest amount of vanillic acid has been identified so far in the roots of *Angelica sinensis* (Radix Angelica Sinensis - RAS) - a plant indigenous to China which is vastly used in traditional Chinese medicine. Additionally, it is commonly present in the aerial parts, roots and whole plant of *Clerodendrum petasites*, distributed throughout Thailand [2,3]. Its occurrence in wine and vinegar has, also, been reported [4].

Vanillic acid may demonstrate wide therapeutic potential, hence being used in topical formulations for the treatment of pain and has been shown to possess anti-inflammatory effects, not only in studies using mouse peritoneal macrophage cells, but also, in research

studies on ulcerative colitis in mice. This bioproduct may, also, have a role in the treatment of neurological diseases, as modern pharmacological studies showed that Radix Angelica Sinensis (RAS)-derived chemical compounds could provide protection against neurodegeneration [5-11].

III. Myricetin, chemically known as 3,5,7,3',4',5'-hexahydroxyflavone), belongs to the generally non-toxic plant-produced class of flavonols, with a structure similar to luteolin, quercetin and fisetin, hence displaying many same functions as these three molecules. [1]. It is a common constituent of a large variety of edible plants, such as oranges, berries and grapes, as well as in vegetables, including tomatoes, nuts, herbs, tea [2-6] and red wine [7]. In Europe, this significant polyphenolic bioactive ingredient is used as an additive in numerous nutritional foods [8].

Great scientific interest has been raised in myricetin functioning as an antineoplastic agent in human patients, since it has demonstrated strong suppressive effects on the activities of several types of cancer cells (e.g. cancer cell invasion or metastasis), thus regulating apoptosis, and inhibitory properties on their proliferation [9]. As a matter of fact, myricetin has attracted considerable attention in the literature so far and can be considered as a potential in vivo anti-oxidant and anti-inflammatory agent.

IV. Quercetin, 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,5,7-trihydroxychromen-4-one, is classified into the flavonols group, subclass of the major polyphenolic flavonoids family. Quercetin, ubiquitous in nature, can be extracted from a variety of fruits and vegetables, such as apples, citrus fruit, red grapes, berries, including raspberries and cranberries, brassica vegetables including broccoli, tomatoes, onions nuts, seeds, barks, flowers, tea and leaves [1,2,7]. This flavonoid has a bitter flavor and is used as a dietary supplement, in beverages and foods [3]. It is, actually, an integral bioflavonoid in the human diet, with an average daily consumption of 25-50 mg. [4]

Quercetin may demonstrate a number of significant health-promoting functions, including cardioprotective, anti-ulcer, anti-diabetic, anti-oxidant, cataract preventive properties and chemopreventive potential. [1,5,6]. This polyphenolic compound may, also, produce anti-inflammatory and anti-allergy effects, through the inhibition of the lipoxygenase and cyclooxygenase pathways, thereby reducing the production of pro-inflammatory or pro-oxidant mediators [7].

V. Syringaldehyde, 4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde, is a phytochemical compound, belonging to the aromatic aldehydes class – derivative of syringic acid. In the food industry this natural product is used as an additive and, specifically, as a flavoring

agent. [1] Naturally, syringaldehyde is widely spread, but in trace amounts. It can be identified in the wood of spruce, oak and maple trees [2] or be isolated from the stems of flowers, including *Hibiscus taiwanensis* [3]. This natural product is, also, used as a signaling molecule by insects, such as *Scolytus multistriatus*, during oviposition [4].

Moreover, clinical results from previous pharmacological studies in streptozotocin - induced diabetic rats (SZT-diabetic rats) suggest that syringaldehyde may produce anti-hyperglycemic effects, increasing plasma glucose utilization and insulin sensitivity [3].

VI. Sinapic (or Sinapinic acid), (*E*)-3-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)prop-2-enoic acid, is a significant cinnamic acid derivative (i.e. hydroxycinnamic acid) and a member of the diverse plant-produced phenylpropanoids family [1]. This naturally occurring small compound is present in a variety of edible plants and fruits, such as leafy brassicas, including broccoli, citrus juices [2,3], berries, including the american cranberry [1], as well as in wine and vinegar [4,5,]. In the food industry it is widely used as a food additive; in particular as a flavoring agent [1].

In addition to the above-mentioned properties, sinapic acid has been proposed to demonstrate, not only anxiolytic and protective activity against inflammations, but, also, to be an efficient antioxidant with great radical scavenging capacity [6,7].

VII. Apigenin, 5,7-dihydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)chromen-4-one, is a plant-derived trihydroxyflavone, belonging to the flavonoids family. It is found in nature in several fruits and vegetables, with Chinese cabbage (187 mg/kg), bell pepper (272 mg/kg), garlic (217 mg/kg), bilimbi fruit (458 mg/kg), French peas (176 kg/mg), guava (579 mg/kg), wolfberry leaves (547 mg/kg), and celery (339 mg/kg) being the most common sources [2]. Additionally, this flavone is abundant in the flowers of chamomile plants, constituting 68% of total flavonoids [3]. Extracts, oils and teas made from chamomile are used for its soothing qualities as a sedative, mild analgesic and sleep medication. Moreover, in the food industry apigenin possesses a role as a flavoring or adjuvant agent, enhancing the human body's response to antigens. [1]

Apigenin may yield antiproliferative and antimetastatic effects, suppressing the formation and inducing the apoptosis of malignant tumor cells (e.g. in leukemia cells), although through poorly defined mechanisms. Furthermore, it could have significant promise as a skin or colon cancer chemopreventive, anti-inflammatory, antioxidant, anti-allergic, antimicrobial, antiviral, cardioprotective or neuroprotective agent [4].

VIII. Catechin, chemically known as (2*R*,3*S*)-2-(3,4-Dihydroxyphenyl)-3,4-dihydro-2*H*-chromene-3,5,7-triol, belongs to the class of flavan-3-ols, sometimes referred to as flavanols [1]. Its name is derived from the plant produced-catechu, that is the tannic juice or boiled extract of the plant *Mimosa catechu* (*Acacia catechu* L.f) [2]. This natural product is the main component of teas ,prepared from the leaves of the tea plant *Camellia sinensis* [3], pome fruits, including apples and pears, *Vitis vinifera* grapes, peaches, vegetables, vinegar and wines [4-8], as well as of sources like Açai oil [9], some cocoas (i.e. *Theobroma cacao* seeds) or chocolates [3]. Catechins can also be found in barley grains, thus being responsible for dough discoloration [10]

Findings from a systematic review and meta-analysis of randomized controlled trials [11] suggest that green tea antioxidant constituents, catechins, may hold a promise as protective agents against arterial hypertension [12], obesity [13-16], type 2 diabetes mellitus-related hyperglycemia [17-19], metabolic syndrome (MetS) [20-23] and ischemic stroke [24]. Moreover, catechins could demonstrate significant biological activities against Alzheimer's disease [25,26], Parkinson's disease [27], oral cancer [28] or breast cancer [29,30]. Nevertheless, more well-designed trials are needed to validate these results.

IX. Luteolin, 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxychromen-4-one, is a naturally occurring flavone, member of the widely distributed in the plant kingdom family of flavonoids, with a yellow crystalline appearance [1]. It is abundant in leaves, but it can be found in rinds, barks, clover blossom, and ragweed pollen [2]. It has, also, been isolated from the aromatic plant, *Salvia tomentosa*, belonging to the mint family *Lamiaceae* [3].

Flavonoids are integral components of the human diet. Dietary sources rich in luteolin are many types of vegetables, including broccoli, green peppers, onion leaves, cabbages and carrots, aromatic plants and herbs; in particular celery, parsley, thyme, dandelion, perilla, rosemary, chrysanthemum flowers, peppermint and oregano, as well as chamomile tea, olive oil and fruits, such as navel oranges and apple skins [4, 5, 9-11]. Additionally, this common nutrient exists in the seeds of the palm *Aiphanes aculeata* [6].

Scientific research indicates that luteolin may display multiple cellular effects, related to each other, hence favorably affecting human health. For instance, it may exhibit antioxidant properties, protecting cells from Reactive Oxygen Species (ROS)-induced damage or act as an antineoplastic, anti-inflammatory, antimicrobial or estrogenic regulatory compound [7-9].

X. Rosmarinic acid, referred to as 3-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-[(*E*)-3-(3,4-dihydroxyphenyl) prop-2-enoyl]oxypropanoic acid, is an ester of caffeic acid and 3,4-dihydroxyphenyllactic acid [1]. It is widely spread in nature in species of the Boraginaceae family and the Nepetoideae subfamily of the Lamiaceae [2], in ferns of the family Blechnaceae [3], in monocotyledonous plants, belonging to the sea grass family Zosteraceae [4], as well as to the family Cannaceae [5]. Among aromatic herbs and shrubs, rich sources of rosmarinic acid are basil (*Ocimum basilicum*), holy basil (*Ocimum tenuiflorum*), lemon balm (*Melissa officinalis*), rosemary (*Rosmarinus officinalis*), marjoram (*Origanum majorana*), sage (*Salvia officinalis*), thyme and peppermint. However, this bioproduct is, also, present in plants of the family Marantaceae (i.e. monocotyledons in the order Zingiberales), including species in the genera *Maranta* (e.g. *Maranta leuconeura*, *Maranta depressa*) and *Thalia* (*Thalia geniculata*) [6,7]. Furthermore, rosmarinic acid and its derivative compound 3'-*O*- β -D-glucoside can be identified in *Anthoceros agrestis*, a type of hornwort (Anthocerotophyta) [8].

A significant number of beneficial bioactivities have been described for rosmarinic acid, including antioxidative, anti-inflammatory, antimutagen, antibacterial and antiviral are extensively reported. The latter activity is used in the therapy of Herpes simplex infections. Additionally, phenolic compounds, like rosmarinic acid, are regarded as great antineoplastic agents [9].

XI. Coumaric acid

Structure-wise, there are three isomers of coumaric acid; o-coumaric acid, m-coumaric acid and p-coumaric acid, depending on the position of the hydroxy-substituent in the aromatic ring [1].

Among these three phenolic acids, p-coumaric acid (p-CA), chemically known as 4-hydroxycinnamic acid, is abundantly distributed in nature [1]. Sources rich in p-CA (free or conjugated) include a multitude of edible plants, such as fruits (e.g. pears, apples, grapes, oranges, tomatoes and berries) [2,3], vegetables (e.g. beans, potatoes and onions) [4], cereals (e.g. maize, oats and wheat) and mushrooms, with significantly high amounts existing in species like *Ganoderma lucidum*, *Termitomyces heimii* and *Cantharellus cibarius* [5,6]. It is also found in wine, vinegar, barley grains [7-10], in honey, as a constituent of pollen [11] and in *Gnetum cleistostachyum* [12].

It has been indicated by extensive phytochemical and pharmacological studies, that p-coumaric acid (particularly its conjugates) may demonstrate positive influence on human health, thereby potentially acting as an antioxidant, anti-inflammatory, antimutagenic, antiplatelet, analgesic, antipyretic, hypopigmenting, anti-ulcer, anti-arthritis, antiplatelet aggregation, anxiolytic or anticancer agent [13 and citations therein]. In addition to the

mentioned functions, this phenolic compound may exhibit a number of preventive activities; against atherosclerosis, oxidative cardiac damage, neuronal injury, UV-induced damage to ocular tissues, anxiety, gout or type 2 diabetes mellitus (T2DM) [14 and citations therein].

XII. Syringic acid (SA), 4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoic acid, is a dimethoxybenzene, belonging to the class of phenolic acids [1]. In nature, syringic acid is abundantly distributed in olives, pumpkin, swiss chards, walnuts, dates, several spices [2], grapes [3], the fruits of Açai palm (*Euterpe oleracea*) [4,5], floral honey, red wine and vinegar [6]. Consumption of fruits and alcoholic beverages facilitates the microbial metabolic production of syringic acid from anthocyanins and other polyphenols contained in them [7]. In addition, to the mentioned sources, this bioactive compound is commonly present, as a metabolite, in a variety of plants, including *Raphanus sativus* [8], *Ardisia elliptica*, *Schumannianthus dichotomus* [9], *Hemidesmus indicus* [10], *Tagetes erecta* Linn flower [11], *Paspalum scrobiculatum* (Kodo millet) [12], plants in the genus *Sorghum* [13] and in extracts of stems and leaves of Bougainvillea [14]. Syringic acid is, also, profusely found in cereals (e.g. maize, oats, barley, rice, rye, wheat) [13]. However, SA is, not only, a plant-derived phenolic acid, but rather, a phytochemical that can be identified in some fungal species as well, such as *Inonotus obliquus* (mushroom) [15] and *Elaphomyces granulatus* [16].

Considerable researching interest has been raised in syringic acid, as a naturally-occurring phenolic acid with significant pharmacological applications in vitro and animal models, functioning as an anti-microbial, anti-inflammation, anti-osteoporosis (in trials with mice [17]), antitumor, antihyperglycemic [18], anti-oxidant (i.e. acting against oxidation of low-density lipoproteins -LDL- a key step in the development of atherosclerosis [19]), cardioprotective, hepatoprotective or neuroprotective (Central Nervous System) phytochemical agent [2], [18].

XIII. Gallic acid, or 3,4,5-Trihydroxybenzoic acid, is a member of the diverse family of phenolic acids, ubiquitously distributed in nature [1]. It can be found in numerous plants; therefore, being involved in their metabolic pathways and acting as the precursor of other significant phytochemicals, like tannins, coumarins, benzoquinones and naphthoquinones [2,3]. In particular, this phytochemical compound is commonly present in the parasitic plant *Cynomorium coccineum* [4], the aquatic plant *Myriophyllum spicatum* [5], the blue-green alga *Microcystis aeruginosa*, the medicinal plant *Caesalpinia mimosoides* [6], many oak species [7], the stem bark of *Boswellia dalzielii* [8], as well as in several fruits, including strawberries, grapes, bananas, teas, cloves or vinegar [9-14]. Gallic acid has, also, been separated from various plant-derived mixtures, such as those

of species like *Quercus spp.* and *Punica spp.*, using different types of chromatographic and spectroscopic analyses [15].

This colorless or slightly yellow crystalline compound exhibits extensive applications in food and pharmaceutical industry [16]. For instance, gallic acid and its derivatives (i.e. lauryl gallate, propyl gallate, octyl gallate, tetradecyl gallate, and hexadecyl gallate) may reduce the oxidation and rancidity rate of oils and fats, due to their free radical scavenging capacity and antioxidant properties. As a result, they are considerably useful as additives (e.g. preservatives or flavoring agents) in the food industry [1,16].

Furthermore, scientific reviews emphasize on the pharmaceutical and therapeutic potential gallic acid exhibits. Regarding antioxidant action, this bioactive compound may display beneficial protective activity against oxidative stress, by disrupting the formation of Reactive Oxygen Species (ROS) (e.g. superoxide and hydrogen peroxide radicals), which can readily activate cellular damaging chain reactions and cause chronic inflammatory diseases, such as atherosclerosis, cancer and ischemia [17,18]. Other functions, including antimicrobial, gastroprotective, and neuroprotective activities, are extensively reported in the literature [16 and citations therein].

XIV. Epicatechin, also referred to as (2*R*,3*R*)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,4-dihydro-2*H*-chromene-3,5,7-triol, is a phytochemical, classified into the class of flavanols, subclass of the major flavonoids class [1]. The diastereoisomers, (-) -epicatechin and (+)-Catechin, as well as their gallic acid conjugates, are ubiquitously spread in vascular plants and used in traditional herbal remedies, (e.g. extracts from *Uncaria rhynchophylla* or *Pterocarpus marsupium*- a tree widely distributed in central, western, and southern regions of India) [2]. Moreover, (-) epicatechin is commonly found in cacao and cacao products, including dark chocolate, green tea and *Vitis vinifera* grapes [3-5].

This naturally occurring bioactive compound displays unique features responsible for a multitude of pharmacological and biological properties; in particular, (-) -epicatechin possesses the ability to block Reactive Oxygen Species (ROS) -induced chain reactions, resulting in extensive cell damage, thus acting as a promising antioxidant. Additionally, it may modulate cell signaling pathways, involved in cell proliferation (e.g. the MAP kinase pathway), hence preventing malignancies from occurring [6-8]. Additionally, it may be used in chemotherapy and radiation therapy, enhancing immune responses and ameliorating the therapeutic outcome [9-16].

Regarding other health-promoting properties, (-)-epicatechin is responsible for the reduction of blood pressure and decrease in the frequency of cardiovascular diseases, both in humans -as indicated in the case of the Kuna Indians [17,18] - and mice [19]. Interestingly, it seems to demonstrate, also, significant antidiabetic function, via insulin-mimetic effects [20,21], hepatoprotective [22], antineurodegenerative effect, hindering

amyloid formation [23], and intestinal anti-inflammatory activity in rats, with less ulceration and disorganization of the colon tissue after histological analysis [24].

Βιβλιογραφικές Αναφορές

- Ξενόγλωσσες
 - Άρθρα σε επιστημονικά περιοδικά

Abraha, B., Admassu, H., Mahmud, A., Tsighe, N., Shui, X. W., & Fang, Y. (2018). Effect of processing methods on nutritional and physico-chemical composition of fish: a review. *MOJ Food Processing & Technology*, 6(4), 376–382. <https://doi.org/10.15406/mojfpt.2018.06.00191>

Afonso, C., Lourenço, H.M., Cardoso, C., Bandarra, N.M., Carvalho, M.L., Castro, M., Nunes, M.L., 2013. From fish chemical characterisation to the benefit-risk assessment–Part A. *Food Chem.* 137 (1), 99–107.

Aggelousis G and Lazos ES. (1991). Fatty acid composition of the lipids from eight freshwater fish species from Greece. *Journal of Food Composition and Analysis* 4(1): 68–76.

Bat, L., Kaya, Y., Öztekin, H.C., 2014. Heavy metal levels in the Black Sea anchovy (*Engraulis encrasicolus*) as biomonitor and potential risk of human health. *Turk. J. Fish. Aquat. Sci.* 14, 845–851.

Biomonitoring of heavy metals using the bivalve Molluscs in Sunderban mangrove wetland, northeast coast of Bay of Bengal (India): possible risks to human health. *CleanRooms* 36 (2), 187–9.

Castro-González, M.I., Méndez-Armenta, M., 2008. Heavy metals: implications associated to fish consumption. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 26 (3), 263–271.

Catsiki VA and Stroglyoudi E. (1999). Survey of metal levels in common fish species from Greek waters. *The Science of the Total Environment* 237/238: 387–400.

Grigorakis, K., 2007. Compositional and organoleptic quality of farmed and wild gilthead sea bream (*Sparus aurata*) and sea bass (*Dicentrarchus labrax*) and factors affecting it: a review. *Aquaculture* 272, 55–75

Copat, C., Arena, G., Fiore, M., Ledda, C., Fallico, R., Sciacca, S., Ferrante, M., 2013. Heavy metals concentrations in fish and shellfish from eastern Mediterranean Sea: consumption advisories. *Food Chem. Toxicol.* 53, 33–37.

Copat, C., Grasso, A., Fiore, M., Cristaldi, A., Zuccarello, P., Santo Signorelli, S., et al., 2018. Trace elements in seafood from the Mediterranean sea: an exposure risk assessment. *Food Chem. Toxicol.* 115, 13–19

Copat, C., Vinceti, M., D'Agati, M.G., Arena, G., Mauceri, V., Grasso, A., Ferrante, M., 2014. Mercury and selenium intake by seafood from the Ionian Sea: a risk evaluation. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 100, 87–92.

Dalman O, Demirak A and Balci A. (2006). Determination of heavy metals (Cd, Pb) and trace elements (Cu, Zn) in sediments and fish of the Southeastern Aegean Sea (Turkey) by atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry* 95(1): 157–162.

De Leonardis, A., & Macciola, V. (2004). A study on the lipid fraction of Adriatic sardine filets (*Sardina pilchardus*). *Nahrung/Food*, 48, 209–212.

Domingo, J.L., Bocio, A., Falcó, G., Llobet, J.M., 2007. Benefits and risks of fish consumption: Part I. A quantitative analysis of the intake of omega-3 fatty acids and chemical contaminants. *Toxicology* 230 (2), 219–226.

Eder EB and Lewis MN. (2005). Proximate composition and energetic value of demersal and pelagic prey species from the SW Atlantic Ocean. *Marine Ecology Progress Series* 291: 43–52.

El-Faer M. Z., Rawdah T.N., Attar. K.M., and Arar M. (1992). Mineral and proximate composition of some commercially important fish of the Arabian Gulf. *Food Chem.* 45(2), 95-98.

Falco, G., Llobet, J.M., Bocio, A., Domingo, J.L., 2006. Daily intake of arsenic, cadmium, mercury and lead by consumption of edible marine species. *J. Agric. Food Chem.* 54, 6106–6112.

Food and Agricultural Organization/World Health Organization, 2011. Report of the Joint FAO/WHO Expert Consultation on the Risks and Benefits of Fish Consumption. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome (Geneva, World Health Organization)

Gockse, M. A., Tasbozan, O., Celik, M., & Tabakoglu, S. S. (2004). Seasonal variation in proximate and fatty acid compositions of female common sole (*Solea solea*). *Food Chemistry*, 88, 419–423.

Goodstine SL, Zheng T, Holford TR, Ward BA, Carter D, Owens PH, et al. (2003). Dietary (n-3)/(n-6) fatty acid ratio: possible relationship to premenopausal but not postmenopausal breast cancer risk in U.S. women. *The Journal of Nutrition* 133(5): 1409–1414.

Guner, S., Dincer, B., Alemdag, N., Colak, A., & Tufekci, M. (1998). Proximate and selected mineral content of commercially important fish species from the Black sea. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 78, 337–342.

Güngör, A., Kara, D., 2018. Toxicities and risk assessment of heavy metals of the six most consumed fish from the Marmara Sea. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (3), 2672–2682.

Hoekstra, J., Hart, A., Owen, H., Zeilmaker, M., Bokkers, B., Thorgilsson, B., Gunnlaugsdottir, H., 2013. Fish, contaminants and human health: quantifying and weighing benefits and risks. *Food Chem. Toxicol.* 54, 18–29.

Horrocks, L. A., & Yeo, Y. K. (1999). Health benefits of docosahexaenoic acid. *Pharmaceutical Research*, 40, 211–225.

Imre S and Sağlık S. (1998). Fatty acid composition and cholesterol content of some Turkish fish species. *Turkish Journal Chemistry* 22(4): 321–324.

Kalantzi, I., Mylona, K., Sofoulaki, K., Tsapakis, M., Pergantis, S.A., 2017. Arsenic speciation in fish from Greek coastal areas. *JES (J. Environ. Sci.)* 56, 300–312.

Kalantzi, I., Pergantis, S.A., Black, K.D., Shimmiel, T.M., Papageorgiou, N., Tsapakis, M., Karakassis, I., 2016. Metals in tissues of seabass and seabream reared in sites with oxic and anoxic substrata and risk assessment for consumers. *Food Chem.* 194, 659–670

Kalogeropoulos, N., Karavoltsos, S., Sakellari, A., Avramidou, S., Dassenakis, M., Scoullou, M., 2012. Heavy metals in raw, fried and grilled Mediterranean finfish and shellfish. *Food Chem. Toxicol.* 50, 3702–3708

Kaneko, J.J., Ralston, N.V., 2007. Selenium and mercury in pelagic fish in the central north Pacific near Hawaii. *Biol. Trace Elem. Res.* 119 (3), 242–254

Kanner, J., & Kinsella, J. E. (1983). Lipid Deterioration Initiated by Phagocytic Cells in Muscle Foods: β -Carotene Destruction by a Myeloperoxidase-Hydrogen Peroxide-Halide System. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 31(2), 370–376. <https://doi.org/10.1021/jf00116a047>

Karakoltsidis, P. A., Zotos, A., & Constantinides, S. M. (1995). Composition of the commercially important mediterranean finfish, crustaceans, and molluscs. In *Journal of Food Composition and Analysis* (Vol. 8, Issue 3, pp. 258–273). <https://doi.org/10.1006/jfca.1995.1019>

Krzynowek J, Uwua DS, Panunzio LJ and Maney RS. (1992). Factors affecting fat, cholesterol, and omega-3 fatty acids in marine sardines. *Journal of Food Science* 57(1): 63–65.

Krzynowek J., and Wiggin K. (1979). Seasonal variation and variation and frozen storage stability of blue mussels. *J. Food Sci.* 44, 1644-1645

Larsen, R., Eilertsen, K.E., Elvevoll, E.O., 2011. Health benefits of marine foods and ingredients. *Biotechnol. Adv.* 29 (5), 508–518.

Love RM. (1997). Biochemical dynamics and the quality of fresh and frozen fish. In: Hall GM (ed.) *Fish Processing Technology*. London: Blackie Academic and Professional, 1–31.

Lund, E.K., 2013. Health benefits of seafood; is it just the fatty acids? *Food Chem.* 140 (3), 413–420.

Luzia, L. A., Sampaio, G. R., Castellucci, C. M. N., & Toreres, E. A. F. S. (2003). The influence of season on the lipid profiles of five commercially important species of Brazilian fish. *Food Chemistry*, 83, 93–97.

Marval-León, J.R., Cámara-Martos, F., Amaro-López, M.A., Moreno-Rojas, R., 2014. Bioaccessibility and content of se in fish and shellfish widely consumed in Mediterranean countries: influence of proteins, fat and heavy metals. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 65 (6), 678–685.

Maqsood, S., Benjakul, S., Abushelaibi, A., & Alam, A. (2014). Phenolic Compounds and Plant Phenolic Extracts as Natural Antioxidants in Prevention of Lipid Oxidation in Seafood: A Detailed Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 13(6), 1125–1140. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12106>

Mesías, M., Holgado, F., Sevenich, R., Briand, J. C., Márquez Ruiz, G., & Morales, F. J. (2015). Fatty acids profile in canned tuna and sardine after retort sterilization and high-pressure thermal sterilization treatment. *Journal of Food and Nutrition Research*, 54(2), 171–178.

Mohanty, B. P., Mahanty, A., Ganguly, S., Mitra, T., Karunakaran, D., & Anandan, R. (2019). Nutritional composition of food fishes and their importance in providing food and

nutritional security. *Food Chemistry*, 293(August 2016), 561–570.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.039>

Nadal, M., Ferré-Huguet, N., Martí-Cid, R., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2008. Exposure to metals through the consumption of fish and seafood by the population living near the Ebro river in catalonia, Spain: health risks. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 14 (4), 780–795.

Nasopoulou, C., Psani, E., Sioriki, E., Demopoulos, C. A., & Zabetakis, I. (2013). Evaluation of Sensory and in Vitro Cardio Protective Properties of Sardine (*Sardina pilchardus*): The Effect of Grilling and Brining. *Food and Nutrition Sciences*, 04(09), 940–949.
<https://doi.org/10.4236/fns.2013.49122>

Olmedo, P., Pla, A., Hernández, A.F., Barbier, F., Ayouni, L., Gil, F., 2013b. Determination of toxic elements (mercury, cadmium, lead, tin and arsenic) in fish and shellfish samples. Risk assessment for the consumers. *Environ. Int.* 59, 63–72

Özogul Y and Özogul F. (2007). Fatty acid profiles of commercially important fish species from the Mediterranean, Aegean and Black Seas. *Food Chemistry* 100(4): 1634–1638.

Pavlidou, A., Simboura, N., Rousselaki, E., Tsapakis, M., Pagou, K., 2015. Methods of eutrophication assessment in the context of the water framework directive: examples from the Eastern Mediterranean coastal areas. *Contin. Shelf Res.* 108, 156–168

Peng, S., Chen, C., Shi, Z., & Wang, L. (2013). Amino Acid and Fatty Acid Composition of the Muscle Tissue of Yellowfin Tuna (*Thunnus Albacares*) and Bigeye Tuna (*Thunnus Obesus*). *Journal of Food and Nutrition Research*, 1(4), 42–45.
<https://doi.org/10.12691/jfnr-1-4-2>

Ralston, N.V., Ralston, C.R., Raymond, L.J., 2016. Selenium health benefit values: updated criteria for mercury risk assessments. *Biol. Trace Elem. Res.* 171 (2), 262–269.

Renieri, E.A., Alegakis, A.K., Kiriakakis, M., Vinceti, M., Ozcagli, E., Wilks, M.F., Tsatsakis, A.M., 2014. Cd, Pb and Hg biomonitoring in fish of the Mediterranean region and risk estimations on fish consumption. *Toxics* 2 (3), 417–442.

Sarkar, S.K., Cabral, H., Chatterjee, M., Cardoso, I., Bhattacharya, A.K., Satpathy, K.K., Alam, M.A., 2008.

Shirai, N., Terayama, M., & Takeda, H. (2002). Effect of season on the fatty acid composition and free amino acid content of the sardine *Sardinops melanostictus*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part B*, 131, 387–397.

Sidwell V. D. (1981) Chemical and nutritional composition of finfishes, whales, crustaceans, mollusks and their products. NOAA Technical Memorandum. NMFS F/SEC - 11. U.S. Dept. of Commerce, Washington DC

Simboura, N., Pavlidou, A., Bald, J., Tsapakis, M., Pagou, K., Zeri, C., Androni, A., Panayotidis, P., 2016. Response of ecological indices to nutrient and chemical contaminant stress factors in Eastern Mediterranean coastal waters. *Ecol. Indicat.* 70, 89–105

Simopoulos AP. (2001). N-3 fatty acids and human health: defining strategies for public policy. *Lipids* 36: S83–S89.

Sofoulaki, K., Kalantzi, I., Machias, A., Mastoraki, M., Chatzifotis, S., Mylona, K. Pergantis, S.A., Tsapakis, M., 2018. Metals and elements in sardine and anchovy: species specific differences and correlations with proximate composition and size. *Sci. Total Environ.* 645, 329–338.

Sofoulaki, K., Kalantzi, I., Machias, A., Pergantis, S. A., & Tsapakis, M. (2019). Metals in sardine and anchovy from Greek coastal areas: Public health risk and nutritional benefits assessment. *Food and Chemical Toxicology*, 123(August 2018), 113–124. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2018.10.053>

Siriamornpun, S., Yang, L., Kubola, J., & Li, D. U. O. (2007). Changes of Omega-3 Fatty Acid Content And Lipid Composition In Canned Tuna During 12-Month Storage. *Journal of Food Lipids*, 15(2008), 164–175.

Storelli, M.M., Barone, G., 2013. Toxic metals (Hg, Pb, and Cd) in commercially important demersal fish from Mediterranean Sea: contamination levels and dietary exposure assessment. *J. Food Sci.* 78 (Nr. 2), T362–T366.

Tenore, G. C., Calabrese, G., Ritieni, A., Campiglia, P., Giannetti, D., & Novellino, E. (2014). Canned bluefin tuna, an in vitro cardioprotective functional food potentially safer than commercial fish oil based pharmaceutical formulations. *Food and Chemical Toxicology*, 71, 231–235. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2014.06.016>

Turan, H., Kocatepe, D., Keskin, İ., Altan, C. O., Köstekli, B., Candan, C., & Ceylan, A. (2017). Interaction between rancidity and organoleptic parameters of anchovy marinade (*Engraulis encrasicolus* L. 1758) include essential oils. *Journal of Food Science and Technology*, 54(10), 3036–3043. <https://doi.org/10.1007/s13197-017-2605-9>

Turhan, S., Sagir, I., & Temiz, H. (2009). Oxidative stability of brined anchovies (*Engraulis encrasicolus*) with plant extracts. *International Journal of Food Science and Technology*, 44(2), 386–393. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2008.01777.x>

USEPA/USFDA, 2017a. EPA-FDA advice about eating fish and shellfish. (January 2017).<https://www.fda.gov/downloads/Food/FoodborneIllnessContaminants/Metals/UCM537120.pdf>

Vareltzis, P. K. (1997). Workbook of fishery technology. Publishing office of the Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki

Vieira, C., Morais, S., Ramos, S., Delerue-Matos, C., Oliveira, M.B.P.P., 2011. Mercury, cadmium, lead and arsenic levels in three pelagic fish species from the Atlantic Ocean: intra- and inter-specific variability and human health risks for consumption. *Food Chem. Toxicol.* 49, 923–932.

Villegas A. M., Gonzalez A., and Golderon R. (1968) Microbiological and enzymatic evaluation of sesame protein. *Cereal Chem* 45, 379-385

Yildirim, Y., Gonulalan, Z., Narin, I., Soylak, M., 2009. Evaluation of trace heavy metal levels of some fish species sold at retail in Kaysri, Turkey. *Environ. Monit. Assess.* 149, 223–228

Zlatanov, S., & Laskaridis, K. (2007). Seasonal variation in the fatty acid composition of three Mediterranean fish - sardine (*Sardina pilchardus*), anchovy (*Engraulis encrasicolus*) and picarel (*Spicara smaris*). *Food Chemistry*, 103(3), 725–728. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.09.013>

Zlatanov, S., & Sagredos, A. N. (1993). The fatty acid composition of some important Mediterranean fish species. *Fat Science Technology*, 95, 66–69.

Zotos, A., & Vouzanidou, M. (2012). Seasonal changes in composition, fatty acid, cholesterol and mineral content of six highly commercial fish species of Greece. *Food Science and Technology International*, 18(2), 139–149. <https://doi.org/10.1177/1082013211414785>

- **Ιστοσελίδες**

“Species Fact Sheets Thunnus albacares (Bonnaterre, 1788)”

Ανακτήθηκε στις 20/4/2020, από

<http://www.fao.org/fishery/species/2497/en>

“Species Fact Sheets Engraulis encrasicolus (Linnaeus, 1758)”

Ανακτήθηκε στις 20/4/2020, από

<http://www.fao.org/fishery/species/2106/en>

“Species Fact Sheets Sardina pilchardus (Walbaum, 1792)”

Ανακτήθηκε στις 20/4/2020, από

<http://www.fao.org/fishery/species/2910/en>

- **Ελληνικές**

- **Βιβλία**

Κιοσέογλου, Β. & Μπλέκας, Γ. (2013). Αρχές τεχνολογίας τροφίμων, Εκδόσεις Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη, Ελλάς. Ε.Ε.

Νεοφύτου, Ν.Χ. & Νεοφύτου, Χ.Ν. (2017). Ιχθυολογία, University Studio Press

Μπλούκας Ι., Ζερφυρίδης Γ., Μοάτσου Γ., Γιουτανής Ε. (2011). Μεταποίηση Ζωικών Προϊόντων, Ινστιτούτο Τεχνολογίας Υπολογιστών Και Εκδόσεων «Διόφαντος»

Βιβλιογραφικές Αναφορές Παραρτήματος

- Ξενόγλωσσες
 - Άρθρα σε επιστημονικά περιοδικά

I. Rutin

- [1] Patel, K., & Patel, D. K. (2019). The Beneficial Role of Rutin, ANaturallyOccurring Flavonoid in Health Promotion and Disease Prevention: A Systematic Review and Update. In *Bioactive Food as Dietary Interventions for Arthritis and Related Inflammatory Diseases* (2nd ed.). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813820-5.00026-x>
- [2] Yang J, Guoa J, Yuan J. In vitro antioxidant properties of rutin. *LWT*. 2008;41:1060–1066.
- [3] Tyszczyk K. Sensitive voltammetric determination of rutin at an in situ plated lead film electrode. *J Pharm Biomed Anal*. 2009; 49:558–561.
- [4] Van der Watt E, Pretorius JC (2001). "Purification and identification of active antibacterial components in *Carpobrotusedulis* L.". *Journal of Ethnopharmacology*. 76 (1): 87–91.
- [5] Kreft S, Knapp M, Kreft I (Nov 1999). "Extraction of rutin from buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) seeds and determination by capillary electrophoresis". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 47 (11): 4649–52
- [6] Chang S, Tan C, Frankel EN, Barrett DM (Feb 2000). "Low-density lipoprotein antioxidant activity of phenolic compounds and polyphenol oxidase activity in selected clingstone peach cultivars". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 48 (2): 147–51
- [7] Malagutti AR, Zuin V, Cavaleiro ÉT, Henrique Mazo L (2006). "Determination of Rutin in Green Tea Infusions Using Square-Wave Voltammetry with a Rigid Carbon-Polyurethane Composite Electrode". *Electroanalysis*. 18 (10): 1028–1034.
- [8] Koda T, Kuroda Y, Imai H. Protective effect of rutin against spatial memory impairment induced by trimethyltin in rats. *Nutr Res*. 2008; 28:629–634.
- [9] Nassiri-Asl M, Zamansoltani F, Javadi A, Ganjvar M. The effects of rutin on a passive avoidance test in rats. *Prog Neuro-Psychopharmacol Biol Psychiatry*. 2010;34: 204–207.
- [10]. Kim KH, Lee KW, Kim DY, Park HH, Kwon IB, Lee HJ. Optimal recovery of high-purity rutin crystals from the whole plant of *Fagopyrum esculentum* Moench (buckwheat) by extraction, fractionation, and recrystallization. *Bioresour Technol*. 2005;96: 1709–1712.
- [11] Jiang P, Burczynski F, Campbell C, Pierce G, Austria JA, Briggs CJ. Rutin and flavonoid contents in three buckwheat species *Fagopyrum esculentum*, *F. tataricum*, and *F. homotropicum* and their protective effects against lipid peroxidation. *Food Res Int*. 2007; 40:356–364.

[12] Kreft I, Fabjan N, Yasumoto K. Rutin content in buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) food materials and products. *Food Chem.* 2006; 98:508–512.

[13] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Rutin, CID=5280805, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Rutin> (accessed on Mar. 15, 2020)

II. Vanillic acid

[1] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Vanillic acid, CID=8468, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Vanillic-acid> (accessed on Mar. 15, 2020)

[2] Duke, JA (1992). Handbook of phytochemical constituents of GRAS herbs and other economic plants. CRC Press, 999 edition. ISBN 978-0-8493-3865-6. Archived from the original on 2015-09-23. Retrieved 2012-01-07

[3] CHEN, X.-P., LI, W., XIAO, X.-F., ZHANG, L.-L., & LIU, C.-X. (2014). Phytochemical and pharmacological studies on *Radix Angelica sinensis*. *Chinese Journal of Natural Medicines*, 11(6), 577–587. <https://doi.org/10.3724/sp.j.1009.2013.00577>

[4] Gálvez, Miguel Carrero; Barroso, Carmelo García; Pérez-Bustamante, Juan Antonio (1994). "Analysis of polyphenolic compounds of different vinegar samples". *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung.* **199**: 29–31. doi:10.1007/BF01192948

[5] S. Klaiklay, Chemical Constituents from the Twigs of *Garcinia hombroniana*, the leaves of *Garcinia prainiana* and the Roots of *Clerodendrum petasites* S. Moore [MSc. Thesis], Prince of Songkla University, Thailand, 2009.

[6] C. Singharachai, C. Palanuvej, H. Kiyohara, H. Yamada, N. Ruangrunsi, Pharmacognostic specification of five root species in Thai traditional medicine remedy: ben-Cha-Lo-Ka-Wi-Chian, *Phcog J.* 3 (2011) 1–11, <https://doi.org/10.5530/pj.2011.21.1>.

[7] A. Hazekamp, R. Verpoorte, A. Panthong, A. Hazekamp, R. Verpoorte, A. Panthong, Isolation of a bronchodilator flavonoid from the Thai medicinal plant *Clerodendrum petasites*, *J. Ethnopharmacol.* 78 (2001) 45–49

[8] P. Thitilertdecha, R.H. Guy, M.G. Rowan, Characterisation of polyphenolic compounds in *Clerodendrum petasites* S. Moore and their potential for topical delivery through the skin, *J. Ethnopharmacol.* 154 (2014) 400–407, <https://doi.org/10.1016/j.jep.2014.04.021>.

[9] W. Thongchai, B. Liawruangrath, S. Liawruangrath, High-performance liquid chromatographic determination of arbutin in skin-whitening creams and medicinal plant extracts, *J. Cosmet. Sci.* 58 (2007) 35–44.

[10] M.C. Kim, S.J. Kim, D.S. Kim, Y.D. Jeon, S.J. Park, H.S. Lee, J.Y. Um, S.H. Hong, Vanillic acid inhibits inflammatory mediators by suppressing NF-kappaB in lipo- polysaccharide-stimulated mouse peritoneal macrophages, *Immunopharmacol. Immunotoxicol.* 33 (2011) 525–532, <https://doi.org/10.3109/08923973.2010.547500>.

[11] S.J. Kim, M.C. Kim, J.Y. Um, S.H. Hong, The beneficial effect of vanillic acid on ulcerative colitis, *Molecules* 15 (2010) 7208–7217, <https://doi.org/10.3390/molecules15107208>.

III. Myricetin

[1] Ong KC, Khoo HE (August 1997). "Biological Effects of Myricetin". *General Pharmacology*. 29 (2): 121–126 doi:10.1016/S0306-3623(96)00421-1

[2] J. Feng, X. Chen, Y. Wang, Y. Du, Q. Sun, W. Zang, G. Zhao, Myricetin inhibit-sproliferation and induces apoptosis and cell cycle arrest in gastric cancer cells, *Mol. Cell. Biochem.* 408 (1–2) (2015) 163–170, <https://doi.org/10.1007/s11010-015-2492-1>.

[3] T.K. Ha, I. Jung, M.E. Kim, S.K. Bae, J.S. Lee, Anti-cancer activity of myricetin against human papillary thyroid cancer cells involves mitochondrial dysfunction-mediated apoptosis, *Biomed. Pharmacother.* 91 (2017) 378–384, <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2017.04.100>.

[4] E. Seydi, H.R. Rasekh, A. Salimi, Z. Mohsenifar, J. Pourahmad, Myricetin selectively induces apoptosis on cancerous hepatocytes by directly targeting their mitochondria, *Basic Clin. Pharmacol. Toxicol.* 119 (3) (2016) 249–258, <https://doi.org/10.1111/bcpt.12572>.

[5] L. Wang, J. Feng, X. Chen, W. Guo, Y. Du, Y. Wang, W. Zang, S. Zhang, G. Zhao, Myricetin enhance chemosensitivity of 5-fluorouracil on esophageal carcinoma in vitro and in vivo, *Cancer Cell Int.* 71 (2014), <https://doi.org/10.1186/s12935-014-0071-2>.

[6] Ross JA, Kasum CM (July 2002). "Dietary Flavonoids: Bioavailability, Metabolic Effects, and Safety". *Annual Review of Nutrition*. 22: 19-34

[7] Basli A, Soulet S, Chaher N, Merillon JM, Chibane M, Monti JP, Richard T (July 2012). "Wine polyphenols: potential agents in neuroprotection". *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*. 2012: 805762. doi:10.1155/2012/805762

[8] Patel, K., & Patel, D. K. (2019). The Beneficial Role of Rutin, A Naturally Occurring Flavonoid in Health Promotion and Disease Prevention: A Systematic Review and Update. In *Bioactive Food as Dietary Interventions for Arthritis and Related Inflammatory Diseases* (2nd ed.). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813820-5.00026-x>

[9] K. Shiomi, I. Kuriyama, H. Yoshida, Y. Mizushina, Inhibitory effects of myricetin on mammalian DNA polymerase, topoisomerase, and human cancer cell proliferation, *Food Chem. Toxicol.* 139 (1–4) (2013) 910–918, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.01.009>.

[10] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database CID=5281672, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Myricetin> (accessed on Mar. 15, 2020)

IV. Quercetin

[1] Shi, G. J., Li, Y., Cao, Q. H., Wu, H. X., Tang, X. Y., Gao, X. H., ... Yang, Y. (2019). In vitro and in vivo evidence that quercetin protects against diabetes and its complications: A systematic review of the literature. *Biomedicine and Pharmacotherapy*, 109 (July 2018), 1085–1099. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.10.130>

[2] C. Chen, J. Zhou, C. Ji, Quercetin: a potential drug to reverse multidrug resistance, *Life Sci.* 87 (2010) 333–338.

[3] "Flavonoids (Review)". Micronutrient Information Center, Linus Pauling Institute, Oregon State University, Corvallis, OR. November 2015. Retrieved 1 April 2018

[4] Formica JV, Regelson W (1995). "Review of the biology of quercetin and related bioflavonoids". *Food and Chemical Toxicology*. 33 (12): 1061–80. doi:10.1016/0278-6915(95)00077-1

[5] H.-N. Choi, S.-M. Jeong, G.H. Huh, J.-I. Kim, Quercetin ameliorates insulin sensitivity and liver steatosis partly by increasing adiponectin expression in ob/ob mice, *Food Sci. Biotechnol.* 24 (2015) 273–279.

[6] A. Gupta, K. Birhman, I. Raheja, S.K. Sharma, H.K. Kar, Quercetin: a wonder bioflavonoid with therapeutic potential in disease management, *Asian Pac. J. Trop. Dis.* 6 (2016) 248–252.

[7] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Quercetin, CID=5280343, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Quercetin> (accessed on Mar. 16, 2020)

V. Syringaldehyde

[1] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. CID=8655, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-Hydroxy-3_5-dimethoxybenzaldehyde (accessed on Mar. 16, 2020)

- [2] R.H.J. Creighton; J.L. McCarthy; H. Hibbert (1941). "Aromatic Aldehyde from Spruce and Maple Woods". *J. Am. Chem. Soc.* **63**: 312. doi:10.1021/ja01846a501
- [3] Huang, C., Chen, M., Chung, H., & Cheng, J. (2012). Antihyperglycemic Effect of Syringaldehyde in Streptozotocin- Induced Diabetic Rats. 8–11.
- [4] Vanillin and Syringaldehyde as Attractants for *Scolytus multistriatus* (Coleoptera: Scolytidae). Meyer H.J. and Norris D.M., *Annals of the Entomological Society of America*, 17 July 1967, Volume 60, Number 4, pages 858-859

VI. Sinapic acid

- [1] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Sinapic acid, CID=637775, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sinapic-acid> (accessed on Mar. 16, 2020)
- [2] (a) K. J. Dabrowski and F. W. Sosulski, *J. Agric. Food Chem.*, 1984, 32, 128; (b) M. Palma, Z. Pineiro and C. G. Barroso, *J. Chromatogr., A*, 2002, 968,1;(c) F. Shahidi and M. Naczki, *Phenolics in Food and Nutraceuticals*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2003; (d) U. Thiyama, H. Stockmann, T. Z. Feldeb and K. Schwarza, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2006, 108, 239.
- [3] T. Stevanovic, P. N. Diouf and M. E. Garcia-Perez, *Curr. Nutr. Food Sci.*, 2009, 5, 264
- [4] Comparison of Phenolic Acids and Flavan-3-ols During Wine Fermentation of Grapes with Different Harvest Times. Rong-Rong Tian, Qiu-Hong Pan, Ji-Cheng Zhan, Jing-Ming Li, Si-Bao Wan, Qing-Hua Zhang and Wei-Dong Huang, *Molecules*, 2009, 14, pages 827-838, doi:10.3390/molecules14020827
- [5] Gávez, M. C.; Barroso, C. G. A.; Pérez-Bustamante, J. A. (1994). "Analysis of polyphenolic compounds of different vinegar samples". *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*. 199: 29–31. doi:10.1007/BF01192948
- [6] B. H. Yoon, J. W. Jung, J.-J. Lee, Y.-W. Cho, C.-G. Jang, C. Jin, T. H. Oh and J. H. Ryu, *Life Sci.*, 2007, 81, 234; (b) K.-J. Yun, D.-J. Koh, S.-H. Kim, S. J. Park, J. H. Ryu, D.-G. Kim, J.-Y. Lee and K.-T. Lee, *J. Agric. Food Chem.*, 2008,
- [7] N. Nenadis, O. Lazaridou and M. Z. Tsimidou, *J. Agric. Food Chem.*, 2007, 55, 5452

VII. Apigenin

- [1] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Apigenin, CID=5280443, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Apigenin> (accessed on Mar. 17, 2020)

[2] K. H. Mian and S. Mohamed, "Flavonoid (myricetin, quercetin, kaempferol, luteolin, and apigenin) content of edible tropical plants," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 49, no. 6, pp.3106–3112,2001.

[3] Venigalla M, Gyengesi E, Münch G (August 2015). "Curcumin and Apigenin - novel and promising therapeutics against chronic neuroinflammation in Alzheimer's disease". *Neural Regeneration Research*. 10 (8):1181–5.

[4] Catarino, D.M.; Alves-Silva, J.; Pereira, R.O.; Cardoso, M.S. Antioxidant Capacities of Flavones and Benefits in Oxidative-Stress Related Diseases. *Current Topics in Medicinal Chemistry* 2015, 15, 105–119.

VIII. Catechin

[1] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Cianidanol, CID=9064, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cianidanol> (accessed on Mar. 20, 2020)

[2] "Cutch and catechu plant origin". Food and Agriculture Organization of the United Nations. 5 November 2011.

[3] Hammerstone JF, Lazarus SA, Schmitz HH (August 2000). "Procyanidin content and variation in some commonly consumed foods". *J. Nutr.* 130 (8S Suppl): 2086S–92S. doi:10.1093/jn/130.8.2086S. PMID 10917927

[4] Ruidavets J, Teissedre P, Ferrières J, Carando S, Bougard G, Cabanis J (November 2000). "Catechin in the Mediterranean diet: vegetable, fruit or wine?". *Atherosclerosis*. 153(1):107–17.doi:10.1016/S0021-9150(00)00377-4. PMID 11058705

[5]. Aizpurua-Olaizola, Oier; Ormazabal, Markel; Vallejo, Asier; Olivares, Maitane; Navarro, Patricia; Etxebarria, Nestor; Usobiaga, Aresatz (2015-01-01). "Optimization of Supercritical Fluid Consecutive Extractions of Fatty Acids and Polyphenols from *Vitis Vinifera* Grape Wastes". *Journal of Food Science*. 80 (1): E101–E107. doi:10.1111/1750-3841.12715. ISSN 1750-3841. PMID 25471637.

[6]. Freudenberg, Karl; Cox, Richard F. B.; Braun, Emil (1932). "The Catechin of the Cacao Bean¹". *Journal of the American Chemical Society*. 54 (5): 1913–1917. doi:10.1021/ja01344a026.

[7] "Fruits Are Good for Your Health? Not So Fast: FDA Stops Companies From Making Health Claims About Foods". *TheDailyGreen.com*. Retrieved 31 October 2014.

[8] Cheng, Guiwen W.; Crisosto, Carlos H. (1995). "Browning Potential, Phenolic Composition, and Polyphenoloxidase Activity of Buffer Extracts of Peach and Nectarine

Skin Tissue" (PDF). *J. Am. Soc. Hort. Sci.* 120 (5): 835–838. doi:10.21273/JASHS.120.5.835. Archived from the original (PDF) on 2014-05-14. Retrieved 2012-02-2

[9] Pacheco-Palencia LA, Mertens-Talcott S, Talcott ST (June 2008). "Chemical composition, antioxidant properties, and thermal stability of a phytochemical enriched oil from Acai (*Euterpe oleracea* Mart.)". *J. Agric. Food Chem.* 56 (12): 4631–6. doi:10.1021/jf800161u. PMID 18522407

[10] Quinde-Axtell, Zory; Baik, Byung-Kee (2006). "Phenolic Compounds of Barley Grain and Their Implication in Food Product Discoloration". *J. Agric. Food Chem.* 54 (26): 9978–9984. doi:10.1021/jf060974w. PMID 17177530

[11] Serban, C., Sahebkar, A., Antal, D., Ursoniu, S., & Banach, M. (2015). Effects of supplementation with green tea catechins on plasma C-reactive protein concentrations: A systematic review and meta-analysis of randomized controlled trials. *Nutrition*, 31(9), 1061–1071. <https://doi.org/10.1016/j.nut.2015.02.004>

[12] Liu G, Mi X-N, Zheng X-X, Xu Y-L, Lu J, Huang X-H. Effects of tea intake on blood pressure: A meta-analysis of randomised controlled trials. *Br J Nutr* 2014;112:1043–54

[13] Nagao T, Hase T, Tokimitsu I. A green tea extract high in catechins reduces body fat and cardiovascular risks in humans. *Obesity* 2007;15:1473–83.

[14] Hursel R, Viechtbauer W, Westerterp-Plantenga M. The effects of green tea on weight loss and weight maintenance: A meta-analysis. *Int J Obes* 2009;33:956–61.

[15] Huang J, Wang Y, Xie Z, Zhou Y, Zhang Y, Wan X. The antiobesity effects of green tea in human intervention and basic molecular studies. *Eur J Clin Nutr* 2014;68:1075–87.

[16] Rahmanian M, Kelishadi R, Qorbani M, Motlagh ME, Shafiee G, Aminaee T, et al. Dual burden of body weight among Iranian children and adolescents in 2003 and 2010: the CASPIAN-III study. *Arch Med Sci* 2014;10:96–103

[17] Wang X, Tian J, Jiang J, Li L, Ying X, Tian H, et al. Effects of green tea or green tea extract on insulin sensitivity and glycaemic control in populations at risk of type 2 diabetes mellitus: a systematic review and meta-analysis of randomised controlled trials. *J Hum Nutr Diet* 2014;27:501–12.

[18] Nagao T, Meguro S, Hase T, Otsuka K, Komikado M, Tokimitsu I, et al. A catechin-rich beverage improves obesity and blood glucose control in patients with type 2 diabetes. *Obesity* 2009;17:310–7.

[19] Pi1acinski S, Zozulinska-Zi?o1kiewicz DA. Influence of lifestyle on the course of type 1 diabetes mellitus. *Arch Med Sci* 2014;10:124–34.

- [20] Yousaf S, Butt MS, Suleria HA, Iqbal MJ. The role of green tea extract and powder in mitigating metabolic syndromes with special reference–hyper- glycemia and hypercholesterolemia. *Food Funct* 2014;5:545–56.
- [21] Thielecke F, Boschmann M. The potential role of green tea catechins in the prevention of the metabolic syndrome–a review. *Phytochemistry* 2009;70:11–24.
- [22] Mysliwiec M, Walczak M, Małecka-Tendera E, Dobrzańska A, Cybulska B, Filipiak K, et al. Management of familial hypercholesterolemia in children and adolescents. Position paper of the Polish Lipid Expert Forum. *J Clin Lipidol* 2014;8:173–80.
- [23] Banach M, Serban C, Aronow WS, Rysz J, Dragan S, Lerma EV, et al. Lipid, blood pressure and kidney update 2013. *Int Urol Nephrol* 2014;46:947–61.
- [24] Sato Y, Nakatsuka H, Watanabe T, Hisamichi S, Shimizu H, Fujisaku S, et al. Possible contribution of green tea drinking habits to the prevention of stroke. *Tohoku J Exp Med* 1989;157:337–43
- [25] Lu JH, Guo J, Yang WH Effects of green tea polyphenol on the behaviour of Alzheimer’s disease like mice induced by D-galactose and Aβ₂₅₋₃₅. *Zhong Yao Cai* 2006;29:352–4.
- [26] Rezai-Zadeh K, Arendash GW, Hou H, Fernandez F, Jensen M, Runfeldt M, et al. Green tea epigallocatechin-3-gallate (EGCG) reduces beta-amyloid mediated cognitive impairment and modulates tau pathology in Alzheimer transgenic mice. *Brain Res* 2008;1214:177–87
- [27] Mandel SA, Amit T, Weinreb O, Reznichenko L, Youdim MB. Simultaneous manipulation of multiple brain targets by green tea catechins: a potential neuroprotective strategy for Alzheimer and Parkinson diseases. *CNS Neurosci Ther* 2008;14:352–65.
- [28] Ramshankar V, Krishnamurthy A. Chemoprevention of oral cancer: green tea experience. *J Nat Sci Biol Med* 2014;5:3–7.
- [29] Zeng L, Holly JM, Perks CM. Effects of physiological levels of the green tea extract epigallocatechin-3-gallate on breast cancer cells. *Front Endocrinol (Lausanne)* 2014;5:61.
- [30] Yiannakopoulou E. Effect of green tea catechins on breast carcinogenesis: a systematic review of in vitro and in vivo experimental studies. *Eur J Cancer Prev* 2014;23:84–9.

IX. Luteolin

- [1] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Luteolin, CID=5280445, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Luteolin> (accessed on Mar. 19, 2020)

- [2] Mann, John (1992). *Secondary Metabolism* (2nd ed.). Oxford, UK: Oxford University Press. pp. 279–280. ISBN 978-0-19-855529-2
- [3] A. Ulubelen; M. Miski; P. Neuman; T. J. Mabry (1979). "Flavonoids of *Salvia tomentosa* (Labiatae)". *Journal of Natural Products*. 42 (4): 261–3. doi:10.1021/np50003a002
- [4] Kayoko Shimoi; Hisae Okada; Michiyo Furugori; Toshinao Goda; Sachiko Takase; Masayuki Suzuki; Yukihiko Hara; Hiroyo Yamamoto; Naohide Kinae (1998). "Intestinal absorption of luteolin and luteolin 7-O-[beta]-glucoside in rats and humans". *FEBS Letters*. 438 (3): 220–4. doi:10.1016/S0014-5793(98)01304-0. PMID 9827549.
- [5] López-Lázaro M. (2009). "Distribution and biological activities of the flavonoid luteolin". *Mini Rev Med Chem*. 9 (1): 31–59.
- [6] Lee, D; Cuendet, M; Vigo, JS; Graham, JG; Cabieses, F; Fong, HH; Pezzuto, JM; Kinghorn, AD (2001). "A novel cyclooxygenase-inhibitory stilbenolignan from the seeds of *Aiphanes aculeata*". *Organic Letters*. 3 (14): 2169–71. doi:10.1021/ol015985j. PMID 11440571
- [7] Birt, D. F.; Hendrich, S.; Wang, W. Dietary agents in cancer pre-vention: flavonoids and isoflavonoids. *Pharmacol. Ther.* 2001, 90, 157-177.
- [8] Knekt, P.; Jarvinen, R.; Seppanen, R.; Helleovaara, M.; Teppo, L.; Pukkala, E.; Aromaa, A. Dietary flavonoids and the risk of lung cancer and other malignant neoplasms. *Am. J. Epidemiol.* 1997, 146, 223-230.
- [9] Neuhausser, M. L. Dietary flavonoids and cancer risk: evidence from human population studies. *Nutr. Cancer* 2004, 50, 1-7.
- [10] Mian, K. H.; Mohamed, S. Flavonoid (myricetin, quercetin, kaempferol, luteolin, and apigenin) content of edible tropical plants. *J. Agric. Food Chem.* 200, 49, 3106-3112.
- [11] Mencherini, T.; Picerno, P.; Scesa, C.; Aquino, R. Triterpene, Antioxidant, and Antimicrobial Compounds from *Melissa officinalis*. *J. Nat. Prod.* 2007, 70, 1889-1894.

X. Rosmarinic acid

[1] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Rosmarinate, CID=5315615, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Rosmarinate> (accessed on Mar. 20, 2020)

[2] Distribution and taxonomic implications of some phenolics in the family Lamiaceae determined by ESR spectroscopy. J. A. Pedersen, *Biochemical Systematics and Ecology*, 2000, volume 28, pages 229–253

[3] Häusler, E., Petersen, M., Alfermann, A.W., 1992. Rosmarinsaure in *Blechnum-Spezies*. In: Haschke, H.P., Schnarrenberger, C. (Eds.), *Botanikertagung*. Berlin. Akademie Verlag, Berlin, p. 507.

[4] Ravn, H., Pedersen, M.F., Andary, J., Borum, C., Anthoni, U., Christophersen, C., Nielsen, P.H., 1994. Seasonal variation and distribution of two phenolic compounds, rosmarinic acid and caffeic acid, in leaves and roots-rhizomes of eelgrass (*Zostera marina* L.). *Ophelia*

[5] Simmonds, M.S.J., Stevenson, P.C., Hanson, F.E. Rosmarinic acid in *Canna generalis* (Cannaceae) activates the medial deterrent chemo- sensory neurone and deters feeding in the tobacco hornworm, *Manduca sexta* (Lepidoptera). *Physiological Entomology* (submitted).

[6] Clifford, M.N. Chlorogenic acids and other cinnamates. Nature, occurrence and dietary burden. *J. Sci. Food. Agric.* (79) 362-372, 1999

[7] Occurrence of rosmarinic acid, chlorogenic acid and rutin in Marantaceae species. Yana Abdullah, Bernd Schneider and Maike Petersen, *Phytochemistry Letters*, 12 December 2008, Volume 1, Issue 4, Pages 199–203, doi:10.1016/j.phytol.2008.09.010

[8] Production of rosmarinic acid and a new rosmarinic acid 3'-O-β-D-glucoside in suspension cultures of the hornwort *Anthoceros agrestis* Paton. Katharina Vogelsang, Bernd Schneider and Maike Petersen, *Planta*, Volume 223, Number 2, 369-373, doi:10.1007/s00425-005-0089-8

[9] Parnham, M.J., Kesselring, K., 1985. Rosmarinic acid. *Drugs of the Future* 10, 756–757

XI. Coumaric acid

- [1] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. 4-HydroxycinnamateCID=637542, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-Hydroxycinnamic-acid> (accessed on Mar. 21, 2020)
- [2] Li X, Wang TT, Zhou B, Gao WY, Cao JG and Huang LQ, Chemical composition and antioxidant and anti-inflammatory potential of peels and flesh from 10 different pear varieties (*Pyrus* spp.) *Food Chem* 152:531–538 (2014).
- [3] Blueberries Zadernowski R, Naczek M and Nesterowicz J, Phenolic acid profiles in some small berries. *J Agric Food Chem* 53:2118–2124 (2005)
- [4] Kim J, Kim JS and Park E, Cytotoxic and anti-inflammatory effects of onion peel extract on lipopolysaccharide stimulated human colon carcinoma cells. *Food Chem Toxicol* 62:199–204 (2013).
- [5] Puttaraju NG, Venkateshaiah SU, Dharmesh SM, Urs SM and Somasundaram R, Antioxidant activity of indigenous edible mushrooms. *J Agric Food Chem* 54:9764–9772 (2006).
- [6] Yildiz O, Can Z, Laghari AQ, Ahin HS and Malkoç M, Wild edible mushrooms as a natural source of phenolics and antioxidants. *J Food Biochem* 39:148–154 (2015).
- [7] Wine Buiarelli F, Coccioli F, Merolle M, Jasionowska R and Terracciano A, Identification of hydroxycinnamic acid–tartaric acid esters in wine by HPLC–tandem mass spectrometry. *Food Chem* 123:827–833
- [8] Wine Garaguso I and Nardini M, Polyphenols content, phenolics profile and antioxidant activity of organic red wines produced without sulfur dioxide/sulfites addition in comparison to conventional red wines. *Food Chem* 179:336–342 (2015).
- [9] Wine vinegar Gálvez MC, Barroso CG, Pérez-Bustamante JA (1994). "Analysis of polyphenolic compounds of different vinegar samples". *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung*. 199: 29–31. doi:10.1007/BF01192948
- [10] Barley Quinde-Axtell Z, Baik BK (December 2006). "Phenolic compounds of barley grain and their implication in food product discoloration". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 54(26): 9978–84. doi:10.1021/jf060974w. PMID 17177530
- [11] Yao CS, Lin M, Liu X, Wang YH (April 2005). "Stilbene derivatives from *Gnetum cleistostachyum*". *Journal of Asian Natural Products Research*. 7 (2): 131–7. doi:10.1080/10286020310001625102. PMID 15621615

[12] Mao W, Schuler MA, Berenbaum MR (May 2013). "Honey constituents up-regulate detoxification and immunity genes in the western honey bee *Apis mellifera*". Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 110 (22)

[13] Pragasam SJ, Venkatesan V and Rasool M, Immunomodulatory and anti-inflammatory effect of p-coumaric acid, a common dietary polyphenol on experimental inflammation in rats. *Inflammation* 36:169–176 (2013)

[14] Pei, K., Ou, J., Huang, J., & Ou, S. (2016). p-Coumaric acid and its conjugates: Dietary sources, pharmacokinetic properties and biological activities. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 96(9), 2952–2962. <https://doi.org/10.1002/jsfa.7578>

XII. Syringic acid

[1] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Syringic acid, CID=10742, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Syringic-acid> (accessed on Mar. 22, 2020)

[2] Srinivasulu, Cheemanapalli; Ramgopal, Mopuri; Ramanjaneyulu, Golla; Anuradha, C.M.; Suresh Kumar, Chitta (December 2018). "Syringic acid (SA) – A Review of Its Occurrence, Biosynthesis, Pharmacological and Industrial Importance". *Biomedicine & Pharmacotherapy*. 108: 547–557. doi:10.1016/j.biopha.2018.09.069. ISSN 0753-3322

[3] J.M. Pezzuto, Grapes and human health: a perspective, *J Agric Food Chem*. 56 (2008) 6777–6784.

[4] L.A. Pacheco-Palencia, S. Mertens-Talcott, S.T. Talcott, Chemical composition, antioxidant properties, and thermal stability of a phytochemical enriched oil from Acai (*Euterpe oleracea* Mart.), *J Agric Food Chem*. 56 (2008) 4631–4636

[5] Pacheco-Palencia LA, Mertens-Talcott S, Talcott ST (Jun 2008). "Chemical composition, antioxidant properties, and thermal stability of a phytochemical enriched oil from Acai (*Euterpe oleracea* Mart.)." *J Agric Food Chem*. 56 (12): 4631–4636. doi:10.1021/jf800161u. PMID 18522407.

[6] Analysis of polyphenolic compounds of different vinegar samples. Miguel Carrero Gálvez, Carmelo García Barroso and Juan Antonio Pérez-Bustamante, *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuhung und -Forschung A*, Volume 199, Number 1, pages 29–31, doi:10.1007/BF01192948

- [7] Forester, S. C., & Waterhouse, A. L. (2008). Identification of cabernet sauvignon anthocyanin gut microflora metabolites. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(19), 9299–9304. <https://doi.org/10.1021/jf801309n>
- [8] S.S. Beevi, M.L. Narasu, B.B. Gowda, Polyphenolics profile, antioxidant and radical scavenging activity of leaves and stem of *Raphanus sativus* L, *Plant Foods Hum Nutr.* 65 (2010) 8–17
- [9] Rob, Md. Mahfuzur; Hossen, Kawsar; Iwasaki, Arihiro; Suenaga, Kiyotake; Kato-Noguchi, Hisashi (2020-01-14). "Phytotoxic Activity and Identification of Phytotoxic Substances from *Schumannianthus dichotomus*". *Plants*. 9 (1): 102. doi:10.3390/plants9010102. ISSN 2223-7747
- [10] S. Jayaram, S.M. Dharmesh, Assessment of antioxidant potentials of free and bound phenolics of *Hemidesmus indicus* (L) R.Br against oxidative damage, *Pharmacognosy Res.* 3 (2011) 225–231.
- [11] Maity N, N.K. Nema, M.K. Abedy, B.K. Sarkar, P.K. Mukherjee, Exploring *Tagetes erecta* Linn flower for the elastase, hyaluronidase and MMP-1 inhibitory activity, *J Ethnopharmacol.* 137 (2011) 1300–1305.
- [12] S. Jain, G. Bhatia, R. Barik, P. Kumar, A. Jain, V.K. Dixit, Antidiabetic activity of *Paspalum scrobiculatum* Linn. in alloxan induced diabetic rats, *J Ethnopharmacol.* 127 (2010) 325–328
- [13] K.H. Kim, R. Tsao, R. Yang, S.W. Cui, Phenolic acid profiles and antioxidant activities of wheat bran extracts and the effect of hydrolysis conditions, *Food Chem.* 95 (2005) 466–473.
- [14] L. Arteaga Figueroa, L. Barbosa Navarro, M. Pati, M. Patiño Vera, V. Petricevich, Antioxidant activity, total phenolic and flavonoids contents, and cytotoxicity evaluation of *Bougainvillea xbuttiana*, *Int J Pharm Pharm Sci.* 6 (2014) 497–572.
- [15] Kuriyama I, Y. Nakajima, H. Nishida, T. Konishi, T. Takeuchi, F. Sugawara, et al., Inhibitory effects of low molecular weight polyphenolics from *Inonotus obliquus* on human DNA topoisomerase activity and cancer cell proliferation, *Molecular Medicine Reports.* 8 (2013) 535–542
- [16] R. Stanikunaite, S.I. Khan, J.M. Trappe, A.A. Ross, Cyclooxygenase-2 inhibitory and antioxidant compounds from the truffle *Elaphomyces granulatus*, *Phytother Res.* 23 (2009) 575–578

- [17] T. Tanaka, N. Kawaguchi, N. Zaima, T. Moriyama, Y. Fukuta, N. Shirasaka, Antiosteoporotic activity of a syringic acid diet in ovariectomized mice, *J Nat Med.* 71 (2017) 632–641
- [18] P. Kiran, M. Denni, M. Daniel, Antidiabetic principles, phospholipids and fixed oil of kodo millet (*Paspalum scrobiculatum* Linn.), *Ind J Appl Res.* 4 (2014) 13–15.
- [19] Yildirim, H. K., Akçay, Y. D., Güvenç, U., & Sözmen, E. Y. (2004). Protection capacity against low-density lipoprotein oxidation and antioxidant potential of some organic and non-organic wines. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 55(5), 351–362. <https://doi.org/10.1080/09637480412331319781>

XIII. Gallic acid

- [1] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Gallic acid, CID=370, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Gallic-acid> (accessed on Mar. 23, 2020)
- [2] Pengelly A. *The Constituents of Medicinal Plants: An Introduction to the Chemistry and Therapeutics of Herbal Medicine.* 2nd ed, CABI, 2004.
- [3] Siah M, Farzaei M, Ashrafi-Kooshk M, Adibi H, Arab S, Rashidi M, Khodarahmi R. Inhibition of guinea pig aldehyde oxidase activity by different flavonoid compounds: an in vitro study. *Bioorg Chem* 2016; 64:74-84.
- [4] Zucca, Paolo; Rosa, Antonella; Tuberoso, Carlo; Piras, Alessandra; Rinaldi, Andrea; Sanjust, Enrico; Dessì, Maria; Rescigno, Antonio (11 January 2013). "Evaluation of Antioxidant Potential of "Maltese Mushroom" (*Cynomorium coccineum*) by Means of Multiple Chemical and Biological Assays". *Nutrients.* 5 (1):149–161.
- [5] Nakai, S (2000). "Myriophyllum spicatum-released allelopathic polyphenols inhibiting growth of blue-green algae *Microcystis aeruginosa*". *Water Research.* 34 (11): 3026–3032. doi:10.1016/S0043-1354(00)00039-7.
- [6] Chanwitheesuk, Anchana; Teerawutgulrag, Aphiwat; Kilburn, Jeremy D.; Rakariyatham, Nuansri (2007). "Antimicrobial gallic acid from *Caesalpinia mimosoides* Lamk". *Food Chemistry.* 100 (3): 1044–1048.
- [7] Mämmelä, Pirjo; Savolainen, Heikki; Lindroos, Lasse; Kangas, Juhani; Vartiainen, Terttu (2000). "Analysis of oak tannins by liquid chromatography-electrospray ionisation

mass spectrometry". *Journal of Chromatography A*. 891 (1): 75–83. doi:10.1016/S0021-9673(00)00624-5. PMID 10999626.

[8] Alemika, Taiwo E.; Onawunmi, Grace O.; Olugbade, Tiwalade A. (2007). "Antibacterial phenolics from *Boswellia dalzielii*". *Nigerian Journal of Natural Products and Medicine*. 10(1): 108–10.

[9] Pandurangan AK, Mohebali N, Norhaizan ME, Looi CY (2015). "Gallic acid attenuates dextran sulfate sodium-induced experimental colitis in BALB/c mice". *Drug Design, Development and Therapy*. 9: 3923–34. doi:10.2147/DDDT.S86345. PMC 4524530. PMID 26251571.

[10] Koyama, K; Goto-Yamamoto, N; Hashizume, K (2007). "Influence of maceration temperature in red wine vinification on extraction of phenolics from berry skins and seeds of grape (*Vitis vinifera*)". *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*. 71 (4): 958–65. doi:10.1271/bbb.60628. PMID 17420579.

[11] Hodgson JM, Morton LW, Puddey IB, Beilin LJ, Croft KD (2000). "Gallic acid metabolites are markers of black tea intake in humans". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 48(6): 2276–80. doi:10.1021/jf000089s. PMID 10888536.

[12] Pathak, S. B.; Niranjana, K.; Padh, H.; Rajani, M.; et al. (2004). "TLC Densitometric Method for the Quantification of Eugenol and Gallic Acid in Clove". *Chromatographia*. 60 (3–4): 241–244. doi:10.1365/s10337-004-0373-y.

[13] Gálvez, Miguel Carrero; Barroso, Carmelo García; Pérez-Bustamante, Juan Antonio (1994). "Analysis of polyphenolic compounds of different vinegar samples". *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung*. 199: 29–31. doi:10.1007

[14] Goulas, Vlasios; Stylos, Evgenios; Chatziathanasiadou, Maria; Mavromoustakos, Thomas; Tzakos, Andreas (10 November 2016). "Functional Components of Carob Fruit: Linking the Chemical and Biological Space". *International Journal of Molecular Sciences*. 17 (11): 1875.

[15] Fernandes F, Salgado H. Gallic acid: review of the methods of determination and quantification. *Crit Rev Anal Chem* 2016; 46:257-265.

[16] Choubey S, Varughese L, Kumar V, Beniwal V. Medicinal importance of gallic acid and its ester derivatives: a patent review. *Pharm Pat Anal* 2015; 4:305-315.

[17] Smith, C., Halliwell, B., & Aruoma, O. I. (1992). Protection by albumin against the prooxidant actions of phenolic dietary components.

[18] Aces, B., & Gold, L. S. (1991). Endogenous mutagens and the causes of aging and cancer. *Mutation Research*, 250, 3–16.

XIV. Epicatechin

[1] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. (-)-Epicatechin, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Epicatechin> (accessed on Mar. 23, 2020)

[2] M. Deygun, A. Nanda, and S. H. Ansari, "Pterocarpus marsupium Roxb. — a comprehensive review," *Pharmacognosy Reviews*, vol.3, no. 6, pp.359–363,2009

[3] Aizpurua-Olaizola, Oier; Ormazabal, Markel; Vallejo, Asier; Olivares, Maitane; Navarro, Patricia; Etxebarria, Nestor; Usobiaga, Aresatz (2015-01-01). "Optimization of Supercritical Fluid Consecutive Extractions of Fatty Acids and Polyphenols from Vitis Vinifera Grape Wastes". *Journal of Food Science*. 80 (1): E101–E107. doi:10.1111/1750-3841.12715. ISSN 1750-3841. PMID 25471637

[4] Freudenberg, Karl; Cox, Richard F. B.; Braun, Emil (1932). "The Catechin of the Cacao Bean1". *Journal of the American Chemical Society*. 54 (5): 1913–1917. doi:10.1021/ja01344a026.

[5] A. Bel's'cak, D. Komes, D. Hor'zi'c, K. K. Gani'c, and D. Karlovi'c, "Comparative study of commercially available cocoa products in terms of their bioactive composition," *Food Research International*, vol.42, no.5-6,pp. 707–716, 2009.

[6] A. J. Jung, J.J. Mee, Y.K. Ji, Y. C. Hae, and S.C. Jae, "Inhibitory activity of flavonoids from *Prunus davidiana* and "Inhibitory activity of flavonoids from *Prunus davidiana* and other flavonoids on total ROS and hydroxyl radical generation," *Archives of Pharmacal Research*, vol. 26, no. 10, pp. 809–815, 2003

[7] J. S. Lee, S. U. Kang, H.S. Hwang, J.H.Pyun, Y. H. Choung, and C. H. Kim, "Epicatechin protects the auditory organ by attenuating cisplatin-induced ototoxicity through inhibition of ERK," *Toxicology Letters*, vol.199, no. 3, pp.308–316,2010.

[8] W.-Y. Zhang, H.-Q. Liu, K.-Q. Xie et al., "Procyanidin dimer B2 [epicatechin-(4??-8)-epicatechin] suppresses the expression of cyclooxygenase-2 in endotoxin-treated monocytic cells," *Biochemical and Biophysical Research Communications*, vol.345, no. 1, pp. 508–515, 2006.

- [9] J. S. Lee, S. U. Kang, H.S. Hwang, J.H. Pyun, Y. H. Choung, and C. H. Kim, "Epicatechin protects the auditory organ by attenuating cisplatin-induced ototoxicity through inhibition of ERK," *Toxicology Letters*, vol.199, no. 3, pp.308–316, 2010.
- [10] H. A. Shin, Y. S. Shin, S. U. Kang et al., "Radioprotective effect of epicatechin in cultured human fibroblasts and zebrafish," *Journal of Radiation Research*, vol.55, no.1, pp. 32–40, 2014.
- [11] Y. S. Shin, H. A. Shin, S. U. Kang et al., "Effect of epicatechin against radiation-induced oral mucositis: in vitro and in vivo study," *PLoS ONE*, vol.8, no. 7, ArticleIDe69151, 2013.
- [12] S. Basu-Modak, M.J.Gordon, L. H. Dobson, J.P.E.Spencer, C. Rice-Evans, and R.M.Tyrrell, "Epicatechin and its methylated metabolite attenuate UVA-induced oxidative damage to human skin fibroblasts," *Free Radical Biology and Medicine*, vol.35, no. 8, pp. 910–921, 2003.
- [13] R. H. Mohamed, R. A. Karam, and M. G. Amer, "Epicatechin attenuates doxorubicin-induced brain toxicity: critical role of TNF- α and NF- κ B," *Brain Research Bulletin*, vol.86, no. 1-2, pp. 22–28, 2011.
- [14] K. Tanabe, Y. Tamura, M. A. Lanasma et al., "Epicatechin limits renal injury by mitochondrial protection in cisplatin nephropathy," *American Journal of Physiology: Renal Physiology*, vol. 303, no. 9, pp. F1264–F1274, 2012.
- [15] C.-H. Kim, S. U. Kang, J. Pyun, M. H. Lee, H. S. Hwang, and H. Lee, "Epicatechin protects auditory cells against cisplatin-induced death," *Apoptosis*, vol.13, no.9, pp. 1184–1194, 2008.
- [16] H. A. Elbaz, I. Lee, D. A. Antwi, J. Liu, M. H. Uttemann, and S. P. Zieske, "Epicatechin stimulates mitochondrial activity and selectively sensitizes cancer cells to radiation," *PLoS ONE*, vol. 9, no. 2, Article ID e88322, 2014.
- [17] M. L. Mc Cullough, K. Chevaux, L. Jackson et al., "Hypertension, the Kuna, and the epidemiology of flavanols," *Journal of Cardiovascular Pharmacology*, vol.47, no.2, pp. S103–S109, 2006.
- [18] R. Corti, A. J. Flammer, N. K. Hollenberg, and T. F. Luscher, "Cocoa and cardiovascular health," *Circulation*, vol.119, no. 10, pp.1433–1441, 2009.
- [19] M. Morrison, R. vander Heijden, P. Heeringa et al., "Epicatechin attenuates atherosclerosis and exerts anti-inflammatory effects on diet-induced human-CRP and NF- κ B in vivo," *Atherosclerosis*, vol.233, no. 1, pp.149–156, 2014.

- [20] E. W. Sheehan, M. A. Zemaitis, D.J.Slatkin, and P.L.Schiff Jr., "A constituent of *Pterocarpus marsupium*, (-)-epicatechin, as a potential antidiabetic agent," *Journal of Natural Products*, vol. 46, no. 2, pp. 232–234, 1983.
- [21] F. Ahmad, P. Khalid, M. M. Khan, A. K. Rastogi, and J. R. Kid-wai, "Insulin like activity in (-) epicatechin," *Acta Diabetologica Latina*, vol.26, no.4, pp. 291–300, 1989.
- [22] Shay, J., Elbaz, H. A., Lee, I., Zielske, S. P., Malek, M. H., & Hüttemann, M. (2015). Molecular mechanisms and therapeutic effects of (-)-epicatechin and other polyphenols in cancer, inflammation, diabetes, and neurodegeneration. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/181260>
- [23] T. Zhang, J. Zhang, P. Derreumaux, and Y. Mu, "Molecular mechanism of the inhibition of EGCG on the Alzheimer Aβ(1-42) dimer," *Journal of Physical Chemistry B*, vol.117, no. 15, pp. 3993–4002, 2013.
- [24] P. C. D. P. Vasconcelos, L.N.Seito, L.C.diStasi, C.Akiko Hiruma-Lima, and C. H. Pellizzon, "Epicatechin used in the treatment of intestinal inflammatory disease: an analysis by experimental models," *Evidence-based Complementary and Alternative Medicine*, vol. 2012, Article ID 508902, 12 pages, 2012