

Προϊόντα επεξεργασίας κρέατος και πρόσθετα - τροφίμων

Η περίπτωση των νιτρωδών αλάτων

ασφάλεια -δυσνητικές εναλλακτικές προσεγγίσεις μείωσης υπολειμματικών νιτρωδών

Εισήγηση στη Ημερίδα του ΕΦΕΤ στις 06-02-2017 με θέμα «**Σύγχρονες και αναδυόμενες προκλήσεις της ασφάλειας τροφίμων ζωικής προέλευσης**» (ως εκπρόσωπος της Συμβουλευτικής Επιτροπής Τεχνικών Εμπειρογνομόνων του **ΣΕΒΕΚ** -Συνδέσμου Ελληνικών Βιομηχανιών Επεξεργασίας Κρέατος)

Fgt - Consulting
Food quality and technology
Y. Tsoukalas - Food Chemist - PhD
Your scientific partner

ΣΕΒΕΚ
Σύνδεσμος
Ελληνικών
Βιομηχανιών
Επεξεργασίας
Κρέατος

Πρόσθετα τροφίμων
Προϊόντα επεξεργασίας κρέατος

Oleuropein

Η περίπτωση των ΝΙΤΡΩΔΩΝ
Διερεύνηση εναλλακτικών προσεγγίσεων μείωσης στο επεξεργασμένο προϊόν κρέατος

NaNO_2

Chemical structures of various compounds related to nitrites and antioxidants.

Αθήνα 6 Φεβρ. 2017

Το περιεχόμενο του παρόντος έχει αποκλειστικά πληροφοριακό χαρακτήρα και δεν υπέχει θέση παροχής συβουλευτικών υπηρεσιών. Η υιοθέτηση των παρεχόμενων πληροφοριών καθώς και κάθε είδους επιστημονικών / τεχνικών και λοιπών θέσεων του συντάκτη επαφίεται στην κρίση του αναγνώστη.



Προϊόντα επεξεργασίας κρέατος και πρόσθετα - τροφίμων

Η περίπτωση των νιτρωδών αλάτων

Ασφάλεια -δυσνητικές εναλλακτικές προσεγγίσεις μείωσης υπολειμματικών νιτρωδών

Συντάκτης : Βασίλειος Τσουκαλάς (δρ. Χημικός)

Λέξεις κλειδιά : Προϊόντα επεξεργασίας κρέατος – νιτρώδη – NO₂ – νιτροζαμίνες – φύλλα ελαιόδενδρου – πολυφαινόλες – μαλτόλη – δυναμικό δέσμευσης (scavenging capacity)

Εισαγωγή

Η διερεύνηση της δυνατότητας μείωσης των υπολειμματικών νιτρωδών σε προϊόντα κρέατος με χρήση συστατικών φυσικής προέλευσης, που δυνητικά μπορούν να συμβάλλουν με λειτουργικές ιδιότητες δεσμευτών ριζών (scavenger) , αποτελεί το αντικείμενο του παρόντος σημειώματος.

Στο πλαίσιο αυτό περιγράφονται εν συντομία :

1. η νομική βάση που διέπει την χρήση νιτρωδών (νιτρικών) αλάτων σε προϊόντα κρέατος και η λειτουργία αυτών στην τεχνολογία .
2. οι δυνατότητες μείωσης του χημικού κινδύνου (νιτροζαμίνες) , μέσα από την ανάσχεση – δέσμευση των νιτρωδών (βλ. NO₂) με φυσικούς δεσμευτές (scavengers). Βιβλιογραφική προσέγγιση
3. η επίδραση φαινολικών ενώσεων στη μείωση των υπολειμματικών νιτρωδών σε προϊόντα κρέατος – Πειραματικές δοκιμές- περίπτωση μελέτης σε αλλαντικά μοντέλο. Πρώτες ενδείξεις

Η βιομηχανική χημεία τροφίμων ανέπτυξε ένα μεγάλο φάσμα προσθέτων υλών που συνέβαλαν (και συμβάλλουν ακόμη σε μεγάλο βαθμό) στην ανάπτυξη "σταθερών προϊόντων", τόσο από τεχνολογική όσο και από άποψη διατηρησιμότητας της ποιότητας, της ασφάλειας και του χρόνου ζωής ενός προϊόντος.

Η χρήση προσθέτων υλών στη συντήρηση των τροφίμων αποτελεί μία από τις παλαιότερες πρακτικές. Ωστόσο, ο ρόλος τους στα τρόφιμα υπήρξε και είναι ακόμη σήμερα αμφιλεγόμενος. Υπήρξαν κατα καιρούς δίκαια ή άδικα αντικείμενο κριτικής. Ο όρος «πρόσθετο» είχε γίνει σχεδόν συνώνυμος με την "νοθεία" και ταυτίζεται σε μεγάλο βαθμό με κάτι "χημικό" και "απευκταίο". Στο πλαίσιο αυτό επανειλημμένα έχει εκφραστεί ιδιαίτερη

Το περιεχόμενο του παρόντος έχει αποκλειστικά πληροφοριακό χαρακτήρα και δεν υπέχει θέση παροχής συ βουλευτικών υπηρεσιών. Η υιοθέτηση των παρεχόμενων πληροφοριών καθώς και κάθε είδους επιστημονικών / τεχνικών και λοιπών θέσεων του συντάκτη επαφίεται στην κρίση του αναγνώστη .

καχυποψία για τα πρόσθετα και ειδικότερα για τα **νιτρώδη άλατα** , που χαρακτηρίζονται ως χημικός κίνδυνος με όρους HACCP, αν και απο τεχνολογική άποψη διαθέτουν χρήσιμες λειτουργικές ιδιότητες για τη μεταποίηση του κρέατος σε προϊόντα με βάση το κρέας.

Γενικά, η επικρατούσα εντύπωση είναι ότι οποιοσδήποτε χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται είτε ως φυτοφάρμακα στην πρωτογενή παραγωγή είτε ως “πρόσθετα” στην επεξεργασία τροφίμων , αποτελούν “εν δυνάμει κίνδυνο” για την υγεία του καταναλωτή.

Ειδικότερα σ' ότι αφορά τους καταναλωτές , παρατηρείται μια ισχυρή τάση να δηλώνουν όλο και περισσότερο καχύποπτοι στη χρήση νιτρωδών στα προϊόντα κρέατος , ενώ η μείωση ή και η κατάργηση - αντικατάσταση συνθετικών προσθέτων και η εξεύρεση λύσεων μείωσης ή και άρσης του δυνητικού κινδύνου είναι μάλλον απαίτηση πλέον, παρά προσδοκία.

Αξίζει να αναφερθεί ότι σε παλαιότερη ανακοίνωση έχει εκτιμηθεί ότι η μέση πρόσληψη νιτρικών/νιτρωδών με την τροφή στην Ευρώπη είναι 31 έως 185 mg/d (0,4 έως 2,6 mg/kg για ένα σωματικό βάρος 70 kg, , ενώ περίπου 80% έως 87% της συνολικής πρόσληψης νιτρωδών σε κανονική διατροφή πιστεύεται ότι οφείλεται στη κατανάλωση λαχανικών (πχ.πλατύφυλλα).

Στο πνεύμα μιας αναδυόμενης τάσης μείωσης των νιτρωδών σε προϊόντα κρέατος ήταν πρόσφατα και η προτροπή / υπόδειξη μελών του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου προς την Ευρωπαϊκή Επιτροπή να μεριμνήσει για την μείωση των επιτρεπόμενων μέγιστων ορίων χρήσης νιτρωδών, ενδεχομένως δε μέχρι και την απαγόρευση χρήσης αυτών στα προϊόντα κρέατος, λόγω της σχέσης τους με τοξικές επιπτώσεις στην υγεία το καταναλωτή (μεθαιμοσφαιριναιμία , πτώση της αρτηριακής πίεσης) αλλά και της πιθανότητας, υπό όρισμένες συνθήκες, σχηματισμού καρκινογόνων νιτροζαμινών. Ακόμη , ζητείται να υποστηριχθεί η έρευνα σχετικά με εναλλακτικές λύσεις υποκατάστασης των εν λόγω προσθέτων σε συνδυασμό με εναλλακτικές λύσεις πρόληψης του μικροβιολογικού κινδύνου από το κλωστηρίδιο της αλλαντίασης .

Είναι γνωστό ότι τα νιτρώδη και νιτρικά άλατα χρησιμοποιούνται ευρέως σε προϊόντα κρέατος κυρίως ως σταθεροποιητές χρώματος αντιδρώντας με τη μυοσφαιρίνη αλλά και ως “συντηρητικά” καθώς αναστέλλουν την εκβλάστηση του κλωστηριδίου της αλλαντίασης (Clostridium botulinum) και συνακόλουθα την παραγωγή μιας ιδιαίτερα τοξικής νευροτοξίνης της οποίας λίγα χιλιοστογραμμάρια (mg) είναι δυνατό να “ σκοτώσουν ” μερικές χιλιάδες” καταναλωτών.

Αν και έχουν προταθεί ορισμένες εναλλακτικές λύσεις περιορισμού των νιτρωδών (νιτρικών) στα προϊόντα επεξεργασίας κρέατος, λαμβάνοντας υπόψη τις θετικές επιδράσεις συγκεκριμένων κατηγοριών φυσικών ουσιών με αντιμικροβιακές , αντιοξειδωτικές ιδιότητες , τα νιτρώδη είναι δύσκολο να αντικατασταθούν πλήρως. Μάλλον κατα τα φαινόμενα πρόκειται για “αναγκαίο κακό ” , του οποίου τις συνέπειες χρήσης θα πρέπει να σταθμίσει η

επιστημονική κοινότητα. Το ερώτημα, ωστόσο, είναι αν ενδεχόμενη μείωση των νιτρωδών θα πρέπει να εστιάζεται στο μέγιστο επιτρεπόμενο όριο προσθήκης ή στη μείωση της υπολειμματικής ποσότητας νιτρωδών μετά την επεξεργασία. Σε κάθε περίπτωση μείωση των νιτρωδών στα προϊόντα κρέατος θα μπορούσε να είναι σημαντική θετική εξέλιξη προς την κατεύθυνση μείωσης του κινδύνου από τον σχηματισμό νιτροζαμινών. Αξίζει να σημειωθεί ότι τη τελευταία πενταετία παρατηρείται σε όλη την Ευρώπη, μια μέτρια μείωση στη χρήση νιτρωδών.

Νομικό υπόβαθρο - Δεδομένα

Σύμφωνα με το παράρτημα II του καν. (ΕΚ) 1333/2008 η χρήση νιτρικών /νιτρωδών , ως πρόσθετα (τροφίμων) προϊόντων κρέατος (κατηγορία προϊόντων 8.00) είναι επιτρεπόμενη , και βασίζεται στην επιστημονική γνωμοδότηση της Ευρωπαϊκής Αρχής για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA). Προβλέπονται μέγιστα επίπεδα χρήσης και εξασφαλίζεται ισορροπία μεταξύ του κινδύνου σχηματισμού νιτροζαμινών καθώς και η προστατευτική επίδραση τους κατά επιβλαβών βακτηρίων.

Ακόμη, σύμφωνα με το παράρτημα II του Καν. (ΕΕ) αριθ. 257/2010, σχετικά με την κατάρτιση προγράμματος για την επαναξιολόγηση εγκεκριμένων προσθέτων τροφίμων (καν. (ΕΚ) 1333/2008) , καθορίζονται ειδικές προθεσμίες για ορισμένα πρόσθετα και ομάδες προσθέτων , που εγκρίθηκαν στην Ένωση πριν από το 2009 ενώ ειδικότερα για τα νιτρικά / νιτρώδη άλατα αναμενόταν γνωμοδότηση μέχρι το τέλος του 2016.

Με βάση διάφορες επιστημονικές μελέτες τα νιτρώδη άλατα, έχουν ταξινομηθεί από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Ερευνών για τον καρκίνο (IARC - οργανισμός του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας, ως « πιθανώς καρκινογόνος ουσία για τον άνθρωπο», σε επιβεβαίωση της σχέσης μεταξύ νιτρωδών αλάτων και καρκίνου του παχέος εντέρου και του στομάχου.

Η συμβολή των νιτρωδών στην τεχνολογία προϊόντων κρέατος

Βασικός λόγος για την προσθήκη νιτρωδών ή νιτρικών στα προϊόντα με βάση το κρέας (αλλαντικά βραστά, ζύμωσης ή αλίπαστα κλπ) είναι ο σχηματισμός του χαρακτηριστικού κόκκινου ή ροζ χρώματος, το οποίο ενισχύεται ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με αναγωγικά μέσα (ασκορβικό οξύ, ερυθροβικό οξύ) και με επιτάγχνυση της αναγωγής τελικά των νιτρωδών σε **NO**. Τα χαρακτηριστικά του χρώματος ενισχύονται όταν αλάτι και τα λοιπά συστατικά της αλιπάστωσης προστίθενται μαζί σε σύγκριση με το όταν προστίθενται (NaNO₂) χωριστά.

Ένας εξίσου ή και σημαντικότερος της σταθεροποίησης του χρώματος λόγος αφορά στην αντιμικροβιακή δράση των νιτρωδών. Σχετικά, έχουν περιγραφεί διάφοροι αντιμικροβιακοί μηχανισμοί , όπως

- παρέμβαση στο βιολογικό σύστημα μικροβίων
- αντίδραση νιτρωδών με την κυτταρική μεμβράνη μικροοργανισμού , περιορίζει τη μεταφορά προϊόντων μεταβολισμού ... (όχι αντικείμενο του παρόντος).

Άλλη ενδιαφέρουσα συμβολή των νιτρωδών στην επεξεργασία – μεταποίηση του κρέατος είναι η ικανότητα επιβράδυνσης της οξειδωτικής αλλοίωσης (τάγγισης του λίπους) . Ενδεχομένως , το προϊόν αναγωγής των νιτρωδών : (**NO**) , λειτουργεί ως δραστική ρίζα δέσμευσης (scavenger) των πολύ ασταθών υδροπεροξειδίων (ROOH / ROO[·]), που προκύπτουν ως πρωτογενή προϊόντα της οξειδωτικής αλλοίωσης των λιπιδίων.

Άλλη συμβολή των νιτρωδών στη τεχνολογία προϊόντων κρέατος είναι η χαρακτηριστική γεύση που προσδίδουν στα αλλαντικά. Σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία και με χαμηλή συγκέντρωση (περ.40 ppm), τα νιτρώδη προσδίδουν στο προϊόν ένα ευχάριστο άρωμα κρέατος.

Τεχνολογικά στοιχεία δράσης των νιτρωδών

Σύμφωνα με σχετική γνωμοδότηση της Ευρωπαϊκής Αρχής για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA), *“η ανασταλτική δράση των νιτρωδών αλάτων κατά του Cl. botulinum εξαρτάται από την προστιθέμενη ποσότητα και όχι από την ποσότητα καταλοίπων”*.

Άμεσα μετά την προσθήκη των νιτρωδών (νιτρικών) στο υπο σύνθεση/ανάπτυξη προϊόν κρέατος , η ποσότητα νιτρωδών βαίνει μειούμενη και μέρος αυτής που δεν έχει αντιδράσει με τη μυοσφαιρίνη παραμένει υπολειμματικό διαθέσιμο.

Το ποσοστό της μείωσης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το pH, την αρχική συγκέντρωση νιτρωδών, την επεξεργασία και τις συνθήκες αποθήκευσης των προϊόντων , τη θερμοκρασία, τη σχέση κρέατος-νερού καθώς και τη παρουσία αναγωγικών μέσων.

Υπολειμματικά νιτρώδη στο προϊόν (10% έως 20% του αρχικού) αντιστοιχούν στη ποσότητα νιτρωδών που δεν έχουν αντιδράσει με τη μυοσφαιρίνη του αίματος του κρέατος και είναι διαθέσιμα για μια σειρά άλλων αντιδράσεων. Ωστόσο, εκτιμάται ότι το ποσοστό αυτό θεωρητικά είναι κυμαινόμενο καθώς η διαδικασία σχηματισμού της νιτροζο-μυοσφαιρίνης έχει σε ένα βαθμό στοιχειομετρική σχέση με την περιεκτικότητα μυοσφαιρίνης της πρώτης ύλης. Για παράδειγμα, ένα προϊόν (πχ. λουκάνικο τ. Φρανκφούρτης) από κρέας πουλερικών διαθέτει αισθητά μικρότερο ποσοστό μυοσφαιρίνης απ' ό,τι το αντίστοιχο με κύριο συστατικό κρέατος χοίρου και ακόμη λιγότερο απο το αντίστοιχο με κύριο ποσοστό βόειου κρέατος. Κατ'επέκταση και το επίπεδο των υπολειμματικών νιτρωδών στο προϊόν , άμεσα μετά την ολοκλήρωση της παρασκευής εκτιμάται ότι θα είναι επίσης σε ένα βαθμό συνάρτηση της ποσότητας μυοσφαιρίνης του κρέατος.

Με δεδομένο ότι ισχύει ως πρώτη συνθήκη :

- “η ανασταλτική δράση των νιτρωδών αλάτων κατά του *Cl. botulinum* εξαρτάται από την προστιθέμενη ποσότητα και όχι από την ποσότητα καταλοίπων”

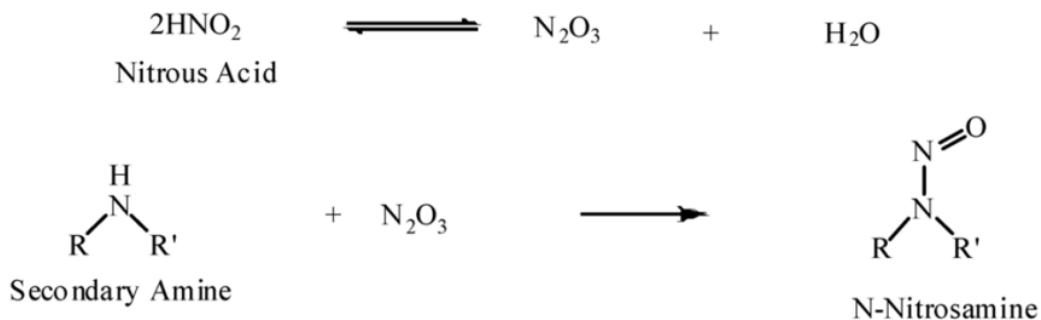
και ότι

- ο σχηματισμός νιτροζαμινών στα προϊόντα κρέατος επισυμβαίνει κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες,

..εκτιμάται ότι :

“ η μείωση του επιπέδου **των υπολειμματικών νιτρωδών** θα μπορούσε να είναι μια αποδεκτή εναλλακτική λύση για τη μείωση της πρόσληψης νιτρωδών ή συνακόλουθα μείωσης του κινδύνου σχηματισμού νιτροζαμινών μέσω των επεξεργασμένων προϊόντων κρέατος. (πχ. ψήσιμο λουκάνικων-grill , bacon με αυγά , λουκάνικα με αυγά κλπ) ή ακόμη και σχηματισμού νιτροζαμινών στο όξινο περιβάλλον του στομάχου”.

(βιβλιογραφικό παράδειγμα : σε μη θερμικά επεξεργασμένο bacon με προσθήκη νιτρωδών ο σχηματισμός νιτροζαμινών ήταν αμελητέος . Ωστόσο, μετά το τηγάνισμα το bacon (λεπτές φέτες) όσο και το λίπος περιήχαν μετρήσιμες τιμές νιτροζαμινών) .



Γνωστές τεχνικές μείωσης υπολειμματικών νιτρωδών σε προϊόντα κρέατος

Για τη μείωση των υπολειμματικών νιτρωδών (NO_2^-) στα προϊόντα κρέατος είναι γνωστές διάφορες “ τεχνολογικές ” δυνατότητες :

1. Έκθεση σε γ-ακτινοβολία
2. Αντίδραση με αναγωγικά μέσα ή / και με
3. Άλλες ενδογενείς συνθήκες (πχ pH <6 , σχηματισμός νιτρώδους οξέος από αναγωγή νιτρικών μικροβιακής αιτίας – ασταθές - αυτό, με τη σειρά του, αντιδρά με ενδογενή συστατικά (κυστεΐνη, NADPH, κυτοχρώματα) του κρέατος ή εξωγενή αναγωγικά μέσα (ασκορβικό οξύ και τα άλατά του) και μετατρέπεται σε NO .
4. Η δράση των βακτηρίων με δραστηριότητα ρεντουκτάσης-νιτρωδών (nitrite-reductase) όπως *Staphylococcus carnosus*, *S. simulans*, or *S. saprophyticus* .

Το περιεχόμενο του παρόντος έχει αποκλειστικά πληροφοριακό χαρακτήρα και δεν υπέχει θέση παροχής συβουλευτικών υπηρεσιών. Η υιοθέτηση των παρεχόμενων πληροφοριών καθώς και κάθε είδους επιστημονικών / τεχνικών και λοιπών θέσεων του συντάκτη επαφίεται στην κρίση του αναγνώστη .

(Η σύνθεση των nitrite-reductase επισυμβαίνει μόνο σε αναερόβιες συνθήκες και προκαλείται από την παρουσία του νιτρικών/νιτρωδών αλάτων) .

Προοπτικές μείωσης των υπολειμματικών νιτρωδών με φυσικά συστατικά

Προς αυτή την κατεύθυνση διαπιστώνεται τα τελευταία χρόνια σημαντική ερευνητική δραστηριότητα με σκοπό την διερεύνηση λειτουργικών ιδιοτήτων συστατικών φυτικής προέλευσης, τα οποία διαθέτουν "ισοδύναμη" χημική δομή και λειτουργική δράση και τα οποία, σύμφωνα με τη διαθέσιμη βιβλιογραφία, θα μπορούσαν να είναι εν δυνάμει αποτελεσματικοί αναστολείς -παράγοντες ανάσχεσης - σχηματισμού νιτροζαμινών.

Η "χημεία των ελευθέρων ριζών" αποτελεί σημαντικότατο πεδίο της ιατρικής και φαρμακευτικής έρευνας ειδικότερα σ' ότι αφορά τη βιολογική διαχείριση των νιτρωδών από τον οργανισμό, ενώ πολύ ενδιαφέροντα αποτελέσματα έχουν ανακοινωθεί στον τομέα της χημείας τροφίμων.

Για συστατικά φυτικής προέλευσης που εμπεριέχονται σε παραπροϊόντα επεριδοειδών, δεντρολίβανο, μανιτάρι, γίγαρτα (κν. κουκούτσια) σταφυλιών ή και ρίγανη έχει ευρέως υποστηριχθεί επιστημονικά η αντιοξειδωτική τους δράση, επικρατέστερη κατηγορία αυτή των φλαβονοειδών, τα οποία έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν τη ρίζα [·NO].

Ειδικότερα, σχετικά πρόσφατα, η χρήση παραπροϊόντων εσπεριδοειδών, ως τεχνολογική στρατηγική, για τη μείωση της περιεκτικότητας υπολειμματικών νιτρωδών στα προϊόντα κρέατος εκτιμάται ότι θα μπορούσε να αποτελέσει πολύ ενδιαφέρουσα εκδοχή καθώς πειραματικά έχει παρατηρηθεί μείωση στη συγκέντρωση υπολειμματικών νιτρωδών, που είναι ένας επαρκής λόγος για περαιτέρω μελέτη αυτών των προϊόντων.

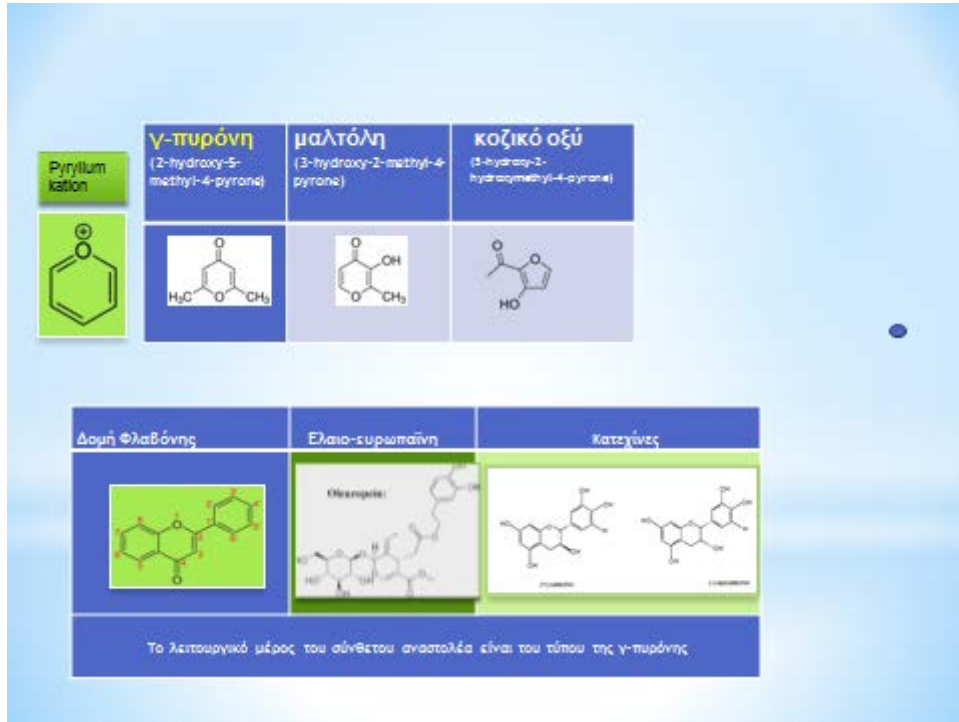
Δοκιμές με χρήση επιδερμίδας λεμονιού (albedo) σε αλλαντικά θερμικής επεξεργασίας τ. γαλακτώματος. Σύμφωνα με τον ερευνητή :

- **βιοδραστικές ενώσεις** είναι υπεύθυνες για τη μείωση των νιτρωδών, αν και δεν διευκρινίζεται η χημική φύση τους.
- η μείωση των επιπέδων των υπολειμματικών νιτρωδών είναι συνάρτηση της ποσότητας των ενώσεων αυτών. Καλύτερα αποτελέσματα έδωσε η μη θερμικά επεξεργασμένη φλούδα.

Ακόμη έχει αναφερθεί ότι αντίδραση νιτρωδών με ενώσεις πολυφαινολικής δομής προερχόμενες από καρυκεύματα που συμμετέχουν στη σύνθεση των προϊόντων κρέατος, είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση των πρώτων. Ο ακριβής μηχανισμός με τον οποίο οι αναστολείς αποτρέπουν το σχηματισμό νιτροζαμινών δεν είναι γνωστός, αλλά είναι επιβεβαιωμένος πειραματικά.

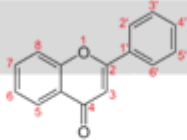
Το περιεχόμενο του παρόντος έχει αποκλειστικά πληροφοριακό χαρακτήρα και δεν υπέχει θέση παροχής συβουλευτικών υπηρεσιών. Η υιοθέτηση των παρεχόμενων πληροφοριών καθώς και κάθε είδους επιστημονικών / τεχνικών και λοιπών θέσεων του συντάκτη επαφίεται στην κρίση του αναγνώστη.

Ειδικότερα, αντιοξειδωτική δράση της ελευρωπαΐνης και του παραγώγου της, ελαιασίνης, μπορεί να παίζουν σημαντικό ρόλο κατά των **δραστικών μορφών οξυγόνου** (ROS) καθώς και των **δραστικών μορφών αζώτου** πχ [·NO] στον οργανισμό του ανθρώπου.



Τρόφιμα με υψηλή περιεκτικότητα πολυφαινόλων - Φυσικές πηγές

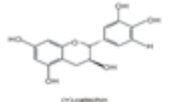
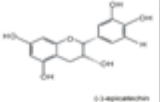
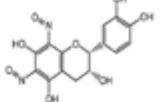
: **φλαβόνες**



Διάφορα μύρτιλα (πχ. βατόμουρα): βρωσιμες ανθοκυανιδίνες

Φλαβονοειδή (κατεχίνες) είναι η πιο συνηθής ομάδα πολυφαινόλων που συμμετέχει στη διατροφή του ανθρώπου και βρίσκονται στα περισσότερα φυτά.

Φλαβονόλες, βιο-φλαβονοειδή (κερκετίνη), σε μικρότερες ποσότητες

		Δίντρολο-ερικάκεχίν	
---	---	----------------------------	--

Εσπεριδοειδή : διάφορα φλαβονοειδή

Μαιντανός - Κρεμμύδια- κόκκινο κρασί -μπανάνες σοκολάτα

Το περιεχόμενο του παρόντος έχει αποκλειστικά πληροφοριακό χαρακτήρα και δεν υπέχει θέση παροχής σε βουλευτικών υπηρεσιών. Η υιοθέτηση των παρεχόμενων πληροφοριών καθώς και κάθε είδους επιστημονικών / τεχνικών και λοιπών θέσεων του συντάκτη επαφίεται στην κρίση του αναγνώστη.

Εκτίμηση

Σε προϊόντα με βάση το κρέας η δυνατότητα μείωσης **υπολειμματικών νιτρωδών** :


Εφικτή - υπό προϋποθέσεις

καλή προοπτική εντοπίζεται :

χρήση αναγωγικών μέσων – δεσμευτών (NO-scavengers) – φυτικής προέλευσης


Χρήση εκχυλισμάτων φύλλων ελιάς

..... σε συνδυασμό και με άλλες λειτουργικές φαινολικές ενώσεις



Ενδείξεις **ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΣΥΝΕΡΓΕΙΑΣ** του περιεχομένου από

- **Εκχύλισμα φύλλων Ελιάς** σε συνδυασμό με
- **μαλτόλη**



Αυξημένο δυναμικό δέσμευσης NO σε σύγκριση με το ασκορβικό

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω είναι σκόπιμο :

- η αναζήτηση τρόπου μείωσης του κινδύνου των **νιτρωδών να εστιάζεται και στον έλεγχο** (δέσμευση – scavenging) της **υπολειμματικής ποσότητας** στο έτοιμο προϊόν με βάση το κρέας – (κρίσιμος παράγοντας σχηματισμού νιτροζαμινών)
- Επίσης,
 - η **μέγιστη επιτρεπόμενη ποσότητα (NO₃⁻¹) / (NO₂⁻¹)** θα πρέπει να **συνδέεται και με την περιεκτικότητα της μυοσφαιρίνης του χρησιμοποιούμενου κρέατος**

ένος "πθανός" ανταγωνιστής των νιτρωδών (NO) θα πρέπει να διαθέτει ισχυρότερη "scavenger capacity" από το ασκορβικό οξύ

Φλαβονοειδή και ικανότητα δέσμευσης νιτρωδών - η επίδραση της δομής					
Οι πιο ισχυροί δεσμευτές : (+)-catechin, (-)-epicatechin, phloroglucinol, caffeic acid and L-ascorbic acid					
Φλαβονοειδή κατεχίνες		<ul style="list-style-type: none"> η πιο συνήθης ομάδα πολυφαινολικών ενώσεων στη διατροφή του ανθρώπου στα περισσότερα φυτά 			
Μαιντανός : φλαβόνες	Εσπεριδοειδή : ποικιλία φλαβονοειδών	Βατόμουρα : βρώσιμες ανθοκυανιδίνες			
Τρόφιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε φλαβονοειδή					
Φλαβονόλες, βιοφλαβονοειδή (κερκετίνη), σχεδόν σε όλα τα φυτά, σε μικρότερες ποσότητες					
εσπεριδοειδή	κρεμμύδια	μπανάνες	κόκκινο κρασί	τσάι μαύρο /πράσινο	μύρτιλα

Το ελαιόλαδο χαρακτηρίζεται από σημαντικά επίπεδα φαινολών, ο-διφαινυλίων, τοκοφερολών και από σημαντική αντιοξειδωτικό δυναμικό και είναι γνωστό για τη γεύση και οφέλη στην υγεία του καταναλωτή.

Ειδικότερα, τα φύλλα της Ελιάς συνδέονται παραδοσιακά με ένα μεγάλο αριθμό λαϊκών φαρμακευτικών εφαρμογών. Επιδημιολογικές μελέτες έχουν αποκαλύψει την αντιμικροβιακή, αντιμυκητιακή, αντιφλεγμονώδη και αντιική δράση εκχυλισμάτων φύλλων ελιάς (OLEs)

Ακόμη, μελέτες έχουν δείξει ότι τα οφέλη των εκχυλισμάτων από φύλλα Ελιάς στην υγεία συνδέονται με αντιοξειδωτικές ιδιότητες λόγω της βιοδιαθεσιμότητας ορισμένων φαινολικών ενώσεων και παραγώγων τους, όπως της ελευρωπαΐνης, της τυροσόλης της υδροξυτυροσόλης, κ.α.

Πολλές *in vivo* και *in vitro* έρευνες έχουν ανακοινωθεί σχετικά με την δράση και τις θετικές επιπτώσεις της ελευρωπαΐνης στο βιολογικό υλικό του ανθρώπου.

Ομοίως, έχει αναφερθεί ότι φαινολικά εκχυλίσματα, που λαμβάνονται από το καρπό και τα φύλλα της Ελιάς έδειξαν αξιοσημείωτη αντιοξειδωτική δράση, επιβραδύνοντας έτσι την τάγγιση σε λιπαρή ύλη (ηλιέλαιο). Σε κάθε περίπτωση τα φύλλα Ελιάς μπορούν να θεωρηθούν ως μια φθηνή πρώτη ύλη με φυσικό και ισχυρό αντιοξειδωτικό δυναμικό.

Το κύριο φαινολικό συστατικό (του καρπού και των φύλλων της Ελιάς (*Olea europaea* L. (Oleaceae)) είναι η ελευρωπαΐνη, η οποία όμως δεν περιέχεται στο ελαιόλαδο. Πρόκειται για τη χημική ένωση, έντονα πικρής γεύσης, που αποβάλλεται κατά την επεξεργασία του ελαιοκάρπου. Ως χημική ένωση κατατάσσεται στα ιριδοειδή. Εκτός της ελευρωπαΐνης τα φύλλα της Ελιάς περιέχουν επίσης πολύ ενδιαφέροντα συστατικά όπως η ρουτίνη, η απιγενίνη, η λουτεολίνη.

Το περιεχόμενο του παρόντος έχει αποκλειστικά πληροφοριακό χαρακτήρα και δεν υπέχει θέση παροχής συβουλευτικών υπηρεσιών. Η υιοθέτηση των παρεχόμενων πληροφοριών καθώς και κάθε είδους επιστημονικών / τεχνικών και λοιπών θέσεων του συντάκτη επαφίεται στην κρίση του αναγνώστη.

Η ελευρωπαΐνη και υδροξυτυροσόλη, δύο φαινολικές ενώσεις που περιέχονται στις ελιές και στο ελαιόλαδο αλλά και στα φύλλα Ελιάς, είναι γνωστό, ότι διαθέτουν ιδιότητες, οι οποίες σχετίζονται με αντιοξειδωτική δράση και ικανότητα δέσμευσης ελεύθερων ριζών (free radical scavenging capacity).

Ειδικότερα η ελευρωπαΐνη έχει αποδειχθεί ισχυρός δεσμευτής (*scavenger*) της ρίζας [·NO] (c : 5–50 μmoles) και διαθέτει ισχυρή ικανότητα δέσμευσης ελεύθερων ριζών [·NO]- (IC50 = 1.6 ± 0.2 μmoles).

Διάφορες δοκιμές *in vitro* έχουν επανειλημμένα επιβεβαιώσει την αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων φύλλων Ελιάς. Μελέτη ταυτοποίησης των κύριων φαινολικών ενώσεων εκχυλίσματος φύλλων Ελιάς και η εκτίμηση της αντιοξειδωτικής δράσης και της δυνατότητά τους να δεσμεύουν την ελεύθερη ρίζα [·NO] έδειξε ότι πολλά δομικά χαρακτηριστικά φλαβονοειδών συμπεριλαμβανομένων των υδροξυλομάδων σε θέση -3 επηρεάζουν θετικά την ικανότητα αυτών των ενώσεων να δεσμεύουν ελεύθερες ρίζες.

Ειδικότερα, έχει διαπιστωθεί ότι με αυξανόμενο αριθμό υδροξυλομάδων στη δομή των φλαβονοειδών παρατηρείται αύξηση του δυναμικού δέσμευσης ριζών (*scavenging capacity*), με τη ρουτίνη (φλαβονοειδές) να είναι το πιο αποτελεσματικό αντιοξειδωτικό.

Έχοντας υπόψη τα παραπάνω επιστημονικά στοιχεία θεωρήθηκε ενδιαφέρουσα μια πρώτη πειραματική διερεύνηση (*case study*) προς την κατεύθυνση ανίχνευσης της πιθανότητας φλαβονοειδή που περιέχονται "εκ φύσεως" σε φύλλα Ελιάς να συμβάλλουν στη μείωση των υπολειμματικών νιτρωδών σε προϊόντα με βάση το κρέας.

Στους παρακάτω πίνακες αποτυπώνονται οι συνθήκες μιας πρώτης πειραματικής – μοντελικής προσέγγισης του θέματος καθώς και τα πρώτα αποτελέσματα που αποτελούν μια πρώτη ενθαρυντική ένδειξη ότι ίσως να συντρέχει λόγος περαιτέρω ενασχόλησης με το επίκαιρο θέμα :

" Μείωση υπολειμματικών νιτρωδών σε προϊόντα με βάση το κρέας ως παράγοντας μείωσης του χημικού κινδύνου που συνδέεται με τα προϊόντα αυτά "

Ειδικότερα μίγμα φύλλων Ελιάς εμπλουτισμένο με ποσότητα μαλτόλης βρέθηκε να είναι αποτελεσματικό στη μείωση (δέσμευση του επιπέδου υπολειμματικών νιτρωδών στο προϊόν μοντέλο) .

Ερευνήθηκε η αντιοξειδωτική δράση φύλλων Ελιάς (ελευρωπαΐνη και υδροξυτυροσόλη κα.) σε συνδυασμό με προσθήκη μαλτόλης σε ένα πρότυπο σύστημα μοντέλο ... (βλέπε σχετ. πίνακα).

Σημ. :

1. η αντιοξειδωτική δράση συστατικών από φύλλα Ελιάς είναι γνωστή
2. ακόμη, στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί η ιδιότητα της **μαλτόλης** ως NO_2^{-1} -scavenger
3. ενδιαφέρουσα δραστητική δομή : η δομή της γ-πυρρόνης (βλ. σχετ. διαφάνειες – slide-show)
4. δεν συμπεριλαμβάνονται αποτελέσματα από δοκιμή με κοζικό οξύ

Ως δότης ελευθέρων ριζών χρησιμοποιήθηκε νιτρώδες άλας (NO_2^{-1})- (δοκιμή DPPH).

Το περιεχόμενο του παρόντος έχει αποκλειστικά πληροφοριακό χαρακτήρα και δεν υπέχει θέση παροχής συ βουλευτικών υπηρεσιών. Η υιοθέτηση των παρεχόμενων πληροφοριών καθώς και κάθε είδους επιστημονικών / τεχνικών και λοιπών θέσεων του συντάκτη επαφίεται στην κρίση του αναγνώστη .

Δοκιμές προσδιορισμού αντιοξειδωτικού (αναγωγικού) δυναμικού εκχυλίσματος φύλλων + (μαλτόλη + κοζικό οξύ)

NOSC (.NO-scavenging capacity)

Δοκιμή : DPPH (1,1-diphenyl-2-picryl hydrazyl)

ασκορβικό οξύ	εκχύλισμα φύλλων ελιάς
conc. = 9.3 (µg/ml)	conc. = 30 (µg/ml)
E ₂₁₇ = 0.039	E ₂₁₇ = 0.1

μαλτόλη

αλκοολικό εκχύλισμα φύλλων ελιάς++

Ολεουπέιν:

Αποτέλεσμα :
Αισθητά ισχυρότερο αντιοξειδωτικό δυναμικό σε σύγκριση με πρότυπο αναφοράς το ασκορβικό οξύ. (συνεργιστική δράση)

¹ Not registered as a food additive in the EU-Instead, maltol is registered as a flavor component in the EU.!

2 *Constituents of olive leaves

- Iridoid monoterpenes: including among others, oleuropein (5-9%),
- *- Triterpenes: including oleanolic acid, maslinic acid etc.
- *- Flavonoids: luteolin, kaempferol, chrysoeriol and apigenin derivatives etc.
- *- Chalcones: olivine, olivine-4'-O-diglucoside etc. (PDR for Herbal Medicines 2007).
- *- Phenolic acids: cumaric acid, caffeic acid, ferulic acid, vanillic acid etc.
- Coumarins

3 Προϊόν μεταβολισμού ορισμένων ειδών μυκήτων (*Aspergillus oryzae* και *Penicillium*). Παράγεται κατά τη διαδικασία ζύμωσης του ρυζιού. Ηπιος αναστολέας σχηματισμού χρωστικών σε φυτικούς και ζωικούς ιστούς, χρησιμοποιείται για διατήρηση ή αλλαγή χρώματος σε τρόφιμα και καλλυντικά. Σχηματίζει λαμπρό ερυθρό σύμπλοκο με ιόντα Fe³⁺.

Συνοπτική διάταξη των δοκιμών – αποτελέσματα

Εργαστηριακές δοκιμές – πειραματική εφαρμογή – πάστα βάσης αλλαντικών

Ολικές φαινόλες και ολικά φλαβονοειδή σε φύλλα ελαιόδενδρου

	ολικές φαινόλες ισοδύναμο γαλλικού οξέος mg /g (επι ξηρού)	ολικά φλαβονοειδή ισοδύναμο επικατεχίνης mg /g (επι ξηρού)
70% EtOH	32	19.4
dH ₂ O (40 °C)	25	14

Παρασκευή ποσότητας τυπικής πάστας βάσης (τ. γαλακτώματος)

Λουκάνικα τ. Φρανκφούρτης (ΑΕΦΕ + Μ-Κ)	υπολ. NO ₂ ⁻¹
Κρέας πουλερικών (λιπαρά περ. 5 %)	- 80 %
Κρέας χοιρινό (λιπαρά περ. 5 %)	- 78 %
Κρέας χοιρινό (λιπαρά περ. 15 %)	- 79 %

Πηγές πληροφόρησης :

1. J Agric Food Chem. 2010 Mar 24;58(6):3303-8. doi: 10.1021/jf903823x. Contribution of flavonoids to the overall radical scavenging activity of olive (*Olea europaea* L.) leaf polar extracts. *Goulas V1, Papoti VT, Exarchou V, Tsimidou MZ, Gerothanassis IP.*
2. Assessment report on *Olea europaea* L., folium -Constituents of olive leaves
Dr Ioanna Chinou - Committee on Herbal Medicinal Products (HMPC)
3. Nitrite scavenging effect by flavonoids and its structure-effect relationship
Jae Sue Choi Si Hyang Park Jin-Ho Choi - Archives of Pharmacal Research - March 1989, 12:26
4. Oleuropein using as an Additive for Feed and Products used for Humans
Fügen DURLU-ÖZKAYA1 * and Mücahit Taha ÖZKAYA2
Olive leaf has antioxidant properties associated with oleuropein.
5. (Gangolli et al. (1994))

Το περιεχόμενο του παρόντος έχει αποκλειστικά πληροφοριακό χαρακτήρα και δεν υπέχει θέση παροχής σε βουλευτικών υπηρεσιών. Η υιοθέτηση των παρεχόμενων πληροφοριών καθώς και κάθε είδους επιστημονικών / τεχνικών και λοιπών θέσεων του συντάκτη επαφίεται στην κρίση του αναγνώστη.

6. Η ικανότητα των μονομερών και διμερών Φλαβονολών να δεσμεύουν νιτρώδη (Free Radic Biol Med. 2006 Jan 15;40(2):323-34. Epub 2005 Oct 11.- Lee SY et al.)
7. Free Radic Biol Med. 2006 Jan 15;40(2):323-34. Epub 2005 Oct 11.- Lee SY et al.
8. Τσουκαλάς , διατριβή επί διδακτορία 1978- Τεχνικό Πανεπιστήμιο – Μονάχου
9. Gøtterup and others 2008)
10. Zarringhalami and others 2009
11. Pegg and Shahidi 2000
12. Fernandez-Lopez and others 2007
13. Perez-Alvarez and others 1993
14. Neubauer and Gotz " 1996
15. Wei and others (2009)
16. Benavente-García et al. 2000
17. Farag et al., 2003
18. Garcia et al., 2000; Savournin et al., 2001; Meirinhos et al., 2005
19. Bisignano et al., 1999; Furneri et al., 2002; Micol et al., 2005
20. Manai et al.,2007; Ben Temime et al., 2008)
21. Free Radic Biol Med. 2006 Jan 15;40(2):323-34. Epub 2005 Oct 11.- Lee SY et al.
22. Chimi et al. 1991; Sheabar & Neeman 1988; Petroni et al. 1995
23. Anna K. Kiss, Marek Naruszewicz, Department of Pharmacognosy and Molecular Basis of Phytotherapy, Faculty of Pharmacy, Medical University of Warsaw, Banacha 1, 02-097 Warsaw, Poland).
24. Van Acker, S. A. B. E., Tromp, M. N. J. L., Haenen, G. R. M. M., van der Vijgh, W. J. F., and Bast, A. Biochem. Biophys. Res. Com-mun. 214 , 755 – 759
25. Perez-Alvarez (2006))
26. Fernandez-Gines et al. (2004)
27. Krishnaswamy 2001;Garrote and others 2004
28. Free Radic Biol Med. 2006 Jan 15;40(2):323-34. Epub 2005 Oct 11.- Lee SY et al.
29. Free Radic Biol Med. 2006 Jan 15;40(2):323-34. Epub 2005 Oct 11.- Lee SY et al.
30. Official Journal of the European Union, Volume 55, October 2, 2012
31. LeTutour & Guedon (1992).