

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«Ολοκληρωμένη Διαχείριση Παραγωγής Γάλακτος και Γαλακτοκομικών Προϊόντων »

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

***Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΣΗΣΑΜΑΛΕΥΡΟΥ ΚΑΙ Se ΣΤΑ ΠΟΣΟΤΙΚΑ
ΚΑΙ ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ ΤΩΝ
ΓΑΛΑΚΤΟΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΑΙΓΩΝ***



ΧΡΙΣΤΙΝΑ Δ. ΜΗΤΣΙΟΠΟΥΛΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: ΤΣΙΠΛΑΚΟΥ ΕΛΕΝΗ, Επίκουρη Καθηγήτρια ΓΠΑ

ΑΘΗΝΑ, 2016

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΠΟΔΟΜΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΖΩΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ
ΥΛΑΤΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ**

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΟΛΟΓΙΑΣ ΘΡΕΨΕΩΣ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

***Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΣΗΣΑΜΑΛΕΥΡΟΥ ΚΑΙ Se ΣΤΑ ΠΟΣΟΤΙΚΑ
ΚΑΙ ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ ΤΩΝ
ΓΑΛΑΚΤΟΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΑΙΓΩΝ***

ΧΡΙΣΤΙΝΑ Δ. ΜΗΤΣΙΟΠΟΥΛΟΥ

**Εξεταστική Επιτροπή: Τσιπλάκου Ε., Επίκουρη Καθηγήτρια ΓΠΑ
Ζέρβας Γ., Καθηγητής ΓΠΑ
Λάμπρου Ν., Καθηγητής ΓΠΑ**

ΑΘΗΝΑ, 2016

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

- ♦ Κατ' αρχήν θα ήθελα να ευχαριστήσω την επίκουρο καθηγήτρια κα. Τσιπλάκου Ελένη για την αδιάκοπη συμπαράσταση, την άριστη καθοδήγησή της και τις πολύτιμες συμβουλές της. Υπήρξε πάντα πρόθυμη να ακούσει τους προβληματισμούς μου και τις απογοητεύσεις μου, μεταδίδοντας πάντα αισιοδοξία και προτείνοντας λύσεις. Επίσης, την ευχαριστώ θερμά για την υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια των αναλύσεων και τις ουσιαστικές διορθώσεις κατά τη συγγραφή της παρούσας εργασίας.
- ♦ Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή κ. Ζέρβα Γεώργιο πρωτίτως για την ευκαιρία που μου παρείχε, να ξεκινήσω την μεταπτυχιακή μου μελέτη, στο Εργαστήριο Φυσιολογίας Θρέψης και Διατροφής. Τον ευχαριστώ θερμά για τις απλόχερες συμβουλές, παρατηρήσεις και υποδείξεις που έλαβα τόσο για την παρούσα μελέτη, όσο και για την μελλοντική μου σταδιοδρομία.
- ♦ Ευχαριστίες θα ήθελα επίσης να απευθύνω στον καθηγητή κ. Λάμπρου Νικόλαο για τις στοχευμένες διορθώσεις και παρατηρήσεις.
- ♦ Θα ήταν παράλειψή μου να μην εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην κα. Γεωργιάδου Μαρία, η οποία υπήρξε πάντα πρόθυμη να με βοηθήσει τόσο εργαστηριακά, όσο και ψυχολογικά.
- ♦ Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον υποψήφιο διδάκτορα Μαυρομμάτη Αλέξανδρο για τη βοήθειά του, και τις εποικοδομητικές συζητήσεις μας καθ' όλη τη διάρκεια της παραμονής μου στο εργαστήριο. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την μεταπτυχιακή φοιτήτρια Καραϊσκού Χρυσούλα για τη συνεργασία.
- ♦ Τέλος, τις ολόψυχες ευχαριστίες μου αξίζουν οι κοντινοί μου άνθρωποι, που από την αρχή μέχρι και το τέλος, με στήριξαν σε αυτή μου την προσπάθεια ανιδιοτελώς. Ευχαριστώ λοιπόν, τους γονείς μου, τις αδερφές μου και τους φίλους μου Χριστοδούλου Ηλέκτρα, Χαράλαμπο Δημητριάδη, Μύρω Ιωάννου, Δημήτρη Ρουμανά. Με τη βοήθειά τους, ερχόμουν κάθε φορά, ένα βήμα πιο κοντά στην ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΗΤΣΙΟΠΟΥΛΟΥ ΧΡΙΣΤΙΝΑΣ

*Η επίδραση της προσθήκης σησαμάλευρου και Se στα ποσοτικά και ποιοτικά
χαρακτηριστικά του γάλακτος των γαλακτοπαραγωγών αιγών*

Τμήμα Επιστήμης Ζωϊκής Παραγωγής και Υδατοκαλλιεργειών,

Εργαστήριο Φυσιολογίας Θρέψεως και Διατροφής, Ιερά Οδός 75, Αθήνα, 11855

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν να εξεταστεί η επίδραση της προσθήκης του σησαμάλευρου σε συνδυασμό με το σελήνιο στο σιτηρέσιο γαλακτοπαραγωγών αιγών ως προς τη γαλακτοπαραγωγή, τη χημική σύσταση του γάλακτος, με την ιδιαίτερη έμφαση να εστιάζεται, στην επίδραση που ασκεί η συγκεκριμένη διατροφική επέμβαση στο προφίλ των λιπαρών οξέων του λίπους του γάλακτος και του αίματος, καθώς και την αντιοξειδωτική ικανότητα αυτών, σε απόκριση του οξειδωτικού στρες. Για το λόγο αυτό, σχεδιάστηκαν τέσσερις ομάδες αιγών, οι οποίες αποτελούνταν από έξι ζώα η καθεμία. Η πρώτη ομάδα αποτελούσε την ομάδα του μάρτυρα, στη δεύτερη ομάδα ενσωματώθηκε σησαμάλευρο (10%), στην τρίτη σησαμάλευρο (10%) και σελήνιο και την τέταρτη σησαμάλευρο (10%), σελήνιο και βιταμίνη E. Συνοπτικά, στο πείραμα δεν υπήρξαν στατιστικώς σημαντικές διαφορές μεταξύ των ομάδων, αναφορικά με τη γαλακτοπαραγωγή και τη χημική σύσταση του γάλακτος. Όσον αφορά στο προφίλ των λιπαρών οξέων του γάλακτος, τα κορεσμένα λιπαρά οξέα παρουσίασαν στατιστικώς σημαντική μείωση ($P < 0,05$), ενώ αντίθετα τα ακόρεστα και μονοακόρεστα λιπαρά οξέα αυξήθηκαν στατιστικώς σημαντικά ($P < 0,05$) στις ομάδες της διατροφικής επέμβασης συγκριτικά με την ομάδα του μάρτυρα. Επίσης, σημαντική αύξηση παρατηρήθηκε στη συγκέντρωση του βασσενικού οξέος και του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος στην ομάδα των επεμβάσεων σε σχέση με την ομάδα του μάρτυρα. Ακόμα, στατιστικά σημαντική μείωση προκλήθηκε στα μεσαία αλύσου λιπαρά οξέα, την αναλογία κορεσμένα/ακόρεστα λιπαρά οξέα και τον αθηρωματικό δείκτη. Επιπλέον, δεν επηρεάστηκε σημαντικά η ενεργότητα των αντιοξειδωτικών ενζύμων στο γάλα. Ωστόσο, τάση

αύξησης παρατηρήθηκε στην ενεργότητα της SOD και την ολική αντιοξειδωτική ικανότητα με τη μέθοδο της FRAP στις ομάδες των επεμβάσεων συγκριτικά με την ομάδα του μάρτυρα. Όσον αφορά στην αντιοξειδωτική ικανότητα του πλάσματος, στις ομάδες των διατροφικών επεμβάσεων, έναντι του μάρτυρα, παρατηρήθηκε τάση αύξησης στην ενεργότητα της GR, της GPx και της CAT και στατιστικά σημαντική αύξηση στην ολική αντιοξειδωτική ικανότητα με τη μέθοδο της FRAP. Τέλος, παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική μείωση στην MDA στο γάλα των αιγών στις ομάδες των επεμβάσεων συγκριτικά με το μάρτυρα.

Λέξεις κλειδιά: σησαμάλευρο, σελήνιο, λιπαρά οξέα, αντιοξειδωτική ικανότητα

**POSTGRADUATE STUDY BY MITSIOPOULOU
CHRISTINA**

The effect of supplementation sesame meal and Se in the
quantitative and qualitative characteristics of the milk of dairy goats

*Faculty of Animal Science and Aquaculture, Department of Nutritional
Physiology and Feeding, Iera Odos 75, Athens, 11855*

Email: eltsiplakou@aua.gr

Supervisor: Assistant Prof. Eleni Tsiplakou

ABSTRACT

The aim of this study was to be examined the effect of supplementation sesame meal combined with selenium in the diet of dairy goats in terms of milk production, chemical composition of milk, with special focus on the influence was exerted this specific nutritional supplementation in profile of fatty acids in milk fat and blood, and the antioxidant activity in response to oxidative stress. Therefore, we designed four goats groups which consisted of six animals. The first group constituted the control group, at the second group was incorporated sesame meal (10%), at the third group was incorporated sesame meal (10%) and selenium and at the fourth group was incorporated sesame meal (10%), selenium and vitamin E. There were no statistically significant differences between groups with respect to milk production and chemical composition of milk. As far as the profile of fatty acids in milk, saturated fatty acids showed a statistically significant reduction ($P < 0.05$), while the unsaturated and monounsaturated fatty acids were increased statistically significantly ($P < 0.05$) compared with control group. Also, significant increase was observed both in monounsaturated fatty acids and the concentration of vaccenic acid and conjugated linoleic acid in groups of nutritional supplementation compared with control group. Further, statistically significant decrease was caused in medium chain fatty acids, the ratio of saturated / unsaturated fatty acids and atherosclerotic index. Moreover, the activity of antioxidant enzymes in milk was not affected significantly. However,

increasing trend was observed in the activity of SOD and total antioxidant capacity by method of FRAP compared with control. As far as the antioxidant activity of plasma, GR, GPx and CAT was increased and statistically significant increase was observed in total antioxidant capacity by method of FRAP compared with control. Finally, statistically significant reduction was observed in MDA in milk of goats which constituted groups of nutritional supplementation compared with control.

Key words: sesame meal, selenium, fatty acids, antioxidant activity

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α

1.1. Το σησάμι	1
1.1.1. Σύσταση και διατροφική αξία σησαμιού	3
1.1.2. Ευεργετικές επιδράσεις σησαμιού	7
1.2. Οξείδωση	9
1.2.1. Αυτοοξείδωση	10
1.2.1.1. Προϊόντα αυτοοξείδωσης	11
1.2.2. Φωτοοξείδωση	12
1.2.2.1. Προϊόντα φωτοοξείδωσης	13
1.2.3. Οξείδωση πρωτεϊνών	13
1.3. Οξειδωτικό στρες	14
1.4. Ελεύθερες ρίζες	15
1.4.1. Δραστικές μορφές οξυγόνου	16
1.4.1.1. Ανιόν του υπεροξειδίου (O_2^-)	17
1.4.1.2. Ρίζα υδροξυλίου (OH^-)	19
1.4.1.3. Υδροπεροξειδική ρίζα (HO_2^-) και Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2)	20
1.4.1.4. Μονοξείδιο του αζώτου (NO^-)	21
1.5. Τρόποι αντιμετώπισης της οξείδωσης και του οξειδωτικού στρες	22
1.5.1. Ενζυμικοί μηχανισμοί	24
1.5.1.1. Δισμουτάση του υπεροξειδίου (SOD)	24
1.5.1.2. Καταλάση (CAT)	25
1.5.1.3. Υπεροξειδάση της γλουταθειόνης (GPx)	26
1.5.1.4. Αναγωγάση της γλουταθειόνης (GR)	27

1.5.1.5. Λακτοϋπεροξειδάση (LPO)	28
1.5.1.6. Μεταφοράση γλουταθειόνης (GST)	29
1.5.2. Μη ενζυμικοί μηχανισμοί	30
1.5.2.1. Ασκορβικό Οξύ (Βιταμίνη C)	30
1.5.2.2. Βιταμίνη E	31
1.5.2.3. Σελήνιο	33
1.5.2.4. Γλουταθειόνη (GSH)	34
1.5.2.5. Πολυφαινόλες	35
1.5.2.6. Λιγνάνες	38
1.5.2.6.1. Συνεργιστική δράση λιγνανών	42
1.6. Το λίπος του γάλακτος	43
1.7. Λιπαρά οξέα	44
1.7. 1. Κορεσμένα λιπαρά οξέα	45
1.7. 2. Ακόρεστα λιπαρά οξέα	46
1.7. 3. Πολυακόρεστα λιπαρά οξέα	47
1.7. 4. Μονοακόρεστα λιπαρά οξέα	48
1.7. 5. Trans λιπαρά οξέα	49
1.7. 6. Συζευγμένο λινελαϊκό οξύ	50
1.8. Παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή των λιπαρών οξέων στο λίπος του γάλακτος	52
1.8.1. Είδος του ζώου	52
1.8.2. Η φυλή του ζώου	52
1.8.3. Στάδιο της γαλακτικής περιόδου	54
1.8.4. Ηλικία και αριθμός γαλακτικής περιόδου	55
1.8.5. Διατροφικοί παράγοντες	56

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Β

2. Σκοπός του πειράματος	64
--------------------------	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Γ

3. Υλικά και μέθοδοι	65
----------------------	----

3.1. Πειραματικός σχεδιασμός	65
------------------------------	----

3.2. Δειγματοληψίες	67
---------------------	----

3.3. Προσδιορισμοί	67
--------------------	----

3.3.1. Μέθοδος προσδιορισμού των λιπαρών οξέων του γάλακτος	68
---	----

3.3.1.1. Παραλαβή του λίπους του γάλακτος	68
---	----

3.3.1.2. Μεθυλεστεροποίηση του λίπους του γάλακτος	69
--	----

3.3.2. Μέθοδος προσδιορισμού των λιπαρών οξέων στο πλάσμα του αίματος	69
---	----

3.3.3. Μέθοδος προσδιορισμού των λιπαρών οξέων των ζωοτροφών	70
--	----

3.3.4. Ομαδοποίηση των λιπαρών οξέων του λίπους του γάλακτος, αθρωματικός δείκτης και έμμεσος προσδιορισμός της Δ^9 αφυδρογονάσης	70
--	----

3.3.5. Φωτομετρικός προσδιορισμός αντιοξειδωτικών ενζύμων, ολικής αντιοξειδωτικής ικανότητας και προϊόντων πρωτεϊνικής και λιπιδικής οξείδωσης	71
--	----

3.4. Στατιστική ανάλυση	72
-------------------------	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Δ

4. Αποτελέσματα	73
-----------------	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ε

5.1. Σχολιασμός	91
-----------------	----

5.2. Συμπεράσματα	103
-------------------	-----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ζ

6. Βιβλιογραφία	105
-----------------	-----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α

1.1. Το σησάμι

Το σησάμι (*Sesamum indicum* L.) έχει θεωρηθεί μια από τις παλαιότερες και πιο σημαντικές βρώσιμες καλλιέργειες ελαιούχων σπόρων που καλλιεργούνται στην Ινδία, το Σουδάν, την Κίνα και τη Βιρμανία, που είναι και οι χώρες με τη μέγιστη παραγωγή, συμβάλλοντας στο 60% της παγκόσμιας απόδοσης (Abou-Gharbia et al., 2000). Ανήκει στο γένος *Sesamum* και είναι ένα από τα 16 γένη της οικογένειας Pedeliaceae (Weiss, 1983, Ashri, 1998, Hassan, 2012). Υπάρχουν 60 είδη σησαμιού, τα περισσότερα από τα οποία είναι άγρια και εντοπίζονται κυρίως στην Αφρικανική σαβάννα, την Ινδία, τις Ανατολικές Ινδίες και την Αυστραλία. Το όνομα σησάμι προέρχεται από την Αραβική λέξη "semsin". Παλαιότερα, η Ινδία θεωρούταν η χώρα καταγωγής του σησαμιού, αλλά σήμερα πιστεύουμε ότι η πραγματική χώρα καταγωγής του είναι το Σουδάν, στην Κεντρική Αφρική, όπου έχουν βρεθεί πολλά άγρια είδη. Η χρησιμοποίηση του σησαμιού ως τροφή είναι τόσο παλαιά όσο του σιταριού και του ρυζιού, όπως προκύπτει από αρχαιολογικές ανασκαφές στην αρχαία Αίγυπτο.

Το σησάμι είναι φυτό με ύψος 100-120cm, το οποίο αναπτύσσει απλά ή διακλαδισμένα στελέχη. Τα φύλλα του φύονται στους κόμβους εναλλάξ ή αντικριστά. Ένα σε κάθε τρία άνθη, μήκους 4-5 cm, γονιμοποιείται και αργότερα αναπτύσσεται ο υποδοχέας που φέρει τους σπόρους. Το φυτό αρχίζει να ανθίζει 40-50 ημέρες μετά τη σπορά και η ανθοφορία συνεχίζεται μέχρι πλήρους ωριμότητας του φυτού. Ο αναποδογυρισμένος υποδοχέας ανοίγει από την κορυφή και απελευθερώνει τους σπόρους. Η αραβική φράση «σησάμι άνοιξε» λέγεται ότι προέρχεται από τις κινήσεις που κάνει η κάψουλα για να ανοίξει. Κάθε κάψουλα περιέχει 70-100 σπόρους. Οι σπόροι, ανάλογα με την ποικιλία από την οποία προέρχονται, διαφέρουν αρκετά στο χρώμα, το μέγεθος ακόμη και την υφή του φλοιού του σπόρου. Το χρώμα διαφοροποιείται από τελείως λευκό σε καστανό, καστανοκίτρινο, γκρίζο, ιώδες και μαύρο. Ο φλοιός του σπόρου μπορεί να είναι ομαλός ή και ανώμαλος. Συνήθως το μαύρο σησάμι έχει παχύ φλοιό. Η καλλιέργειά του απαιτεί όχι χαμηλές θερμοκρασίες κατά τη βλαστική περίοδο. Η ανάπτυξη και η δημιουργία σπόρων ευνοείται όταν η μέση ημερήσια θερμοκρασία είναι περίπου 25°C. Οι σπόροι ωριμάζουν συνήθως σε

70-140 ημέρες. Το φυτό αντέχει στην ξηρασία και μπορεί να αναπτυχθεί σε περιοχές όπου υπάρχει αρκετή βροχόπτωση. Έχει καλά αναπτυγμένο ριζικό σύστημα το οποίο μπορεί να εντοπίσει νερό και σε βαθύτερα στρώματα. Η απόδοσή του κυμαίνεται από 350 έως 1700 kg/ha και εξαρτάται από την ποικιλία που χρησιμοποιείται και από τις τεχνικές καλλιέργειας και συγκομιδής. Σύμφωνα με στοιχεία του FAO ο μέσος όρος παραγωγής είναι 500 kg/ha. Η παραγωγικότητα αυτή θεωρείται αρκετά χαμηλότερη από την παραγωγή άλλων ελαιούχων πηγών όπως σόγιας και κράμβης. Βελτιωμένες ποικιλίες, καλύτερες τεχνικές καλλιέργειας και η εισαγωγή της μηχανικής συγκομιδής πρέπει να εφαρμοσθούν προκειμένου να αυξηθεί η παραγωγικότητά του. Επίσης, πρέπει να δημιουργηθούν νέες ποικιλίες, γενετικά βελτιωμένες, με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε φαρμακολογικώς δραστικά συστατικά όπως οι λιγνάνες.

Σήμερα η χρήση του είναι ευρέως διαδεδομένη τόσο για το φυτικό του έλαιο όσο και για πολλά εκλεκτά edésματα μαγειρικής και ζαχαροπλαστικής. Περιέχει υψηλές ποσότητες ισχυρών αντιοξειδωτικών παραγόντων όπως η βιταμίνη E, το σελήνιο και τις λιγνάνες (Asgnar & Majeed, 2013). Η σταθερότητα του σησαμελαίου το καθιστά χρήσιμο όχι μόνο για τη μαγειρική και τη ζαχαροπλαστική αλλά και για άλλες εφαρμογές που δεν έχουν σχέση με τη διατροφή (φάρμακα, αλοιφές, αισθητική). Ο σπόρος αποτελεί την πρώτη ύλη για την παρασκευή του σησαμιού, του ταχινιού (πολτοποιημένο σησάμι) και του χαλβά.

Το σησάμι αποτελεί μια πολύ θρεπτική τροφή για τον άνθρωπο, η οποία τα τελευταία χρόνια έχει συσχετιστεί τόσο με την πρόληψη όσο και την αντιμετώπιση χρόνιων νοσημάτων με υψηλή συχνότητα στους κατοίκους της Δύσης, όπως τα καρδιαγγειακά νοσήματα, διάφορες μορφές καρκίνου κ.ά.

Ενδεικτικά, ανά 100 γρ. το σησάμι περιέχει (Namiki, 2007):

- ♦ 52,5 γρ. λίπους
- ♦ 19,8 γρ. πρωτεΐνης
- ♦ 15-20 γρ. υδατανθράκων (εκτός φυτικών ινών)
- ♦ 3 γρ. φυτικών ινών
- ♦ 1.200 mg ασβεστίου
- ♦ 540 mg φωσφόρου
- ♦ 10 mg σιδήρου
- ♦ Βιταμίνες του συμπλέγματος B
- ♦ Βιταμίνη E

1.1.1. Σύσταση και διατροφική αξία σησαμιού

Το σησάμι είναι ένα φυτό υψηλής θρεπτικής αξίας λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε λιπίδια (Shyu & Hwang, 2002), πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, βιταμίνες και ανόργανα άλατα (Arriél et al., 2006). Επίσης, το σησάμι περιέχει μια μεγάλη ομάδα λιποδιαλυτών αντιοξειδωτικών (σησαμίνη, σησαμόλη, σησαμολίνη και τοκοφερόλες), που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην προάσπιση της υγείας (Rangkadilok et al., 2010), ενεργώντας ιδιαίτερα κατά των οξειδωτικών διαδικασιών των κύτταρων. Αποτελεί μια από τις πρώτες καλλιέργειες που υποβλήθησαν σε επεξεργασία για παραγωγή ελαίου (Anilakumar et al., 2010) και μετέπειτα χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορα προϊόντα ζαχαροπλαστικής και μαγειρικής (Namiki 1995, Xu et al., 2005). Αναλυτικά:

➤ Λιπίδια

Το σησάμι αποτελεί τροφή υψηλής ενέργειας λόγω της περιεκτικότητάς του σε λιπίδια. Ωστόσο, σε πολλές μελέτες έχει διαπιστωθεί σημαντική διακύμανση αυτής, ανάλογα με το είδος και τις συνθήκες καλλιέργειας. Συγκεκριμένα, η διακύμανση κυμαίνεται από 34-35% έως 63-64%. Γενικά, η περιεκτικότητά του σε έλαιο μεταβάλλεται αντιστρόφως με την αναλογία του φλοιού. Αναφορικά με το έλαιο, είναι πλούσιο σε μονοακόρεστα (45%) και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (40%), ενώ τα κορεσμένα κατέχουν το μικρότερο ποσοστό στη σύσταση του τροφίμου (15%) (Borchani et al., 2010, Botelho et al., 2014). Τα κυριότερα λιπαρά οξέα στο σησαμέλαιο είναι το ελαϊκό (35,9-47%) και λινελαϊκό οξύ (35,6-47,6%), με μικρές ποσότητες παλμιτικού (8,7-13,8%) και στεατικού οξέος (2,1-6,4%) και ιχνοποσότητες λινολενικού οξέος (0,1-0,7%) (Uzun et al., 2002, Elleuch et al., 2007). Ωστόσο, η σύνθεση των λιπαρών οξέων επηρεάζεται από ποικίλους φυσιολογικούς, οικολογικούς και καλλιεργητικούς παράγοντες (Uzun et al., 2002). Θρεπτικά, το λινελαϊκό, λινολενικό και το αραχιδονικό οξύ θεωρούνται απαραίτητα λιπαρά οξέα, αν και το αραχιδονικό οξύ μπορεί να συντεθεί *in vivo* από το λινελαϊκό οξύ. Αν το σησαμέλαιο χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με το σογιέλαιο, ενισχύει σημαντικά την θρεπτική αξία των λιπιδίων και αυξάνει τη δραστηριότητα της βιταμίνης E (Namiki, 1995). Μια άλλη σημαντική φυσιολογική δράση των ακόρεστων λιπαρών οξέων είναι

η μείωση των επιπέδων χοληστερόλης στο πλάσμα. Ωστόσο, διαφορές στη σύσταση των λιπαρών οξέων στο σησάμι έχουν διαπιστωθεί ανάμεσα σε μια καλλιεργούμενη και σε τρεις άγριες ποικιλίες σησαμιού (Kamal-Eldin et al., 1994). Επομένως, αξίζει να τονιστεί, πως η αυξημένη παρουσία ακόρεστων λιπαρών οξέων καθιστά το σησάμι μια ιδιαιτέρως θρεπτική τροφή, καθώς τα συγκεκριμένα λιπαρά οξέα δεν μπορεί να τα συνθέσει ο ανθρώπινος οργανισμός και για το λόγο αυτό θεωρείται απαραίτητο να προσλαμβάνονται μέσω της διατροφής.

➤ Πρωτεΐνες

Το σησάμι περιέχει υψηλής βιολογικής αξίας πρωτεΐνες, της τάξεως του 20%. Είναι πλούσιο σε αμινοξέα όπως η μεθειονίνη, η τρυπτοφάνη, η λευκίνη και η αργινίνη, ενώ είναι σχετικά μικρή η περιεκτικότητά του σε λυσίνη, σε σύγκριση με τις πρότυπες τιμές που συνιστώνται από τον Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας και την Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (FAO/WHO). Ωστόσο, η περιεκτικότητά του στα διάφορα αμινοξέα διαφέρει μεταξύ των ειδών. Μάλιστα, οι *in vivo* μελέτες έχουν αποδείξει ότι η ταυτόχρονη χρήση σησαμιού και σόγιας οδηγεί σε αύξηση της λυσίνης αλλά μείωση της μεθειονίνης. Καθίσταται σκόπιμο να τονίσουμε, πως όταν συνδυασθεί με τρόφιμα που περιέχουν λυσίνη, όπως τα όσπρια και οι ξηροί καρποί, οι πρωτεΐνες που προκύπτουν είναι υψηλής βιολογικής αξίας και διαθεσιμότητας, καθώς πλησιάζουν τη βιολογική αξία ζωικών πρωτεϊνών, όπως η καζεΐνη.

➤ Υδατάνθρακες

Οι υδατάνθρακες αποτελούν το θρεπτικό συστατικό με τη μικρότερη αναλογία στο σησάμι, της τάξεως του 18%-20% της σύστασης του τροφίμου. Από αυτούς το μεγαλύτερο μέρος αποτελούν οι φυτικές ίνες (κυρίως κυτταρίνη και ημικυτταρίνη), ενώ περιλαμβάνονται σε ελάχιστες ποσότητες απλά σάκχαρα, όπως η γλυκόζη και η φρουκτόζη.

➤ Βιταμίνες

Στο σησάμι περιέχονται σημαντικές ποσότητες βιταμινών του συμπλέγματος Β, όπως Β1 (0,95 mg %), Β2 (0,25 mg %) και Β5 (5,1 mg %). Οι βιταμίνες αυτές αποτελούν συνένζυμα πολλών μεταβολικών συστημάτων και διεργασιών, γεγονός

που τις καθιστά απαραίτητες για την καλύτερη υγεία του οργανισμού. Στο σησάμι και ιδιαίτερω στο έλαιό του περιέχονται επίσης επαρκείς ποσότητες βιταμίνης E, με ισχυρές αντιοξειδωτικές ιδιότητες και σημαντικά οφέλη για την υγεία (Nimiki, 2007). Περιέχει 250% περισσότερη βιταμίνη E από ότι το ελαιόλαδο. Το περιεχόμενο των τοκοφερολών στο σησάμι είναι λιγότερο συγκριτικά με αυτό του σογιέλαιου και του αραβοσιτελαίου και κυμαίνεται από 18-40 mg/ 100 g ελαίου. Στο σησάμι εντοπίζεται κυρίως η γ-τοκοφερόλη και μικρή ποσότητα α-τοκοφερόλης, οι οποίες μαζί με τις λιγνάνες εμπλέκονται στην αντιοξειδωτική επίδραση του σησαμιού.

➤ Μέταλλα και ιχνοστοιχεία

Τα κυριότερα μεταλλικά άλατα και ιχνοστοιχεία που περιέχονται στο σησάμι είναι το ασβέστιο, ο σίδηρος, το σελήνιο, ο φώσφορος, το μαγνήσιο, ο ψευδάργυρος και το κάλιο. Μάλιστα, το ασβέστιο και ο σίδηρος καταλαμβάνουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στο σησάμι, με 120 mg και 9,6 mg/100 g, αντίστοιχα. Γενικά, τα συστατικά αυτά αποτελούν πολύ σημαντικά στοιχεία του ανθρώπινου μεταβολισμού όντας απαραίτητα για ποικίλες λειτουργίες, όπως η σύνθεση των οστών και των μυών (ασβέστιο), η παρεμπόδιση της φυσιολογικής οξείδωσης (σελήνιο), καθώς και οι αντιδράσεις μεταβολισμού (ψευδάργυρος). Ιδιαίτερω το σελήνιο, που περιέχεται σε σημαντικές ποσότητες στο σησάμι (3mg/g) (Asghar & Majeed, 2013) έχει διαπιστωθεί τα τελευταία χρόνια ότι επίσης διαθέτει ισχυρές αντιοξειδωτικές ιδιότητες, προστατεύοντας έτσι από καρδιοπάθειες και καρκίνο (ιδίως τον καρκίνο του προστάτη).

➤ Άλλες ουσίες

Το σησάμι είναι πλούσιο σε μέταλλα απαραίτητα για πολλές βασικές λειτουργίες του ανθρώπινου μεταβολισμού. Περιέχει επίσης, φυτοχημικές ουσίες με ισχυρές αντιοξειδωτικές ιδιότητες, όπως οι στερόλες (καμπεστερόλη, στιγμαστερόλη, β – σιτοστερόλη κ.α.) και οι λιγνάνες (σησαμίνη και σησαμολίνη).

Οι λιγνάνες ανήκουν στην κατηγορία των πολυφαινόλων και σχετίζονται χημικά με τις πολυμερικές λιγνίνες των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτών (Ayres & Loike, 1990). Οι λιγνάνες ανήκουν σε μια ομάδα φυτικών φαινόλων, των οποίων η δομή καθορίζεται από την ένωση δύο κινναμικών οξέων (δομή 2,3-

διβενζυλβουτενίου) ή των βιογενετικών ισοδυνάμων τους. Η πλειοψηφία των λιγνανών που μέχρι σήμερα έχουν εντοπιστεί στη φύση (Ayres & Loike, 1990) απαντάται σε ελεύθερη μορφή στα ξυλώδη τμήματα των φυτών. Αρκετές λιγνάνες έχουν απομονωθεί από άλλα μέρη των φυτών, όπως οι ρίζες, τα φύλλα και ο καρπός, συνήθως σε γλυκοζυλιωμένη μορφή (Mazur, 2000). Αποτελούν δευτερεύοντα συστατικά των κυτταρικών τοιχωμάτων και των φυτικών ινών των σπόρων, των φρούτων και των λαχανικών (Whitten & Patisaul, 2001) και ο αριθμός τους ανέρχεται στις 500 ενώσεις (Ayres & Loike, 1990).

Σύμφωνα με τον κύριο όγκο της μέχρι σήμερα βιβλιογραφίας, στις λιγνάνες που εμπεριέχονται στο σησάμι έχει αποδοθεί η αντιοξειδωτική δράση του τελευταίου, με κύριους εκπροσώπους τη σησαμίνη και τη σησαμολίνη (Yasumoto et al., 2001), αλλά και σε άλλες λιγνάνες οι οποίες βρίσκονται σε μικρότερες ποσότητες χωρίς απαραίτητα να είναι λιγότερο δραστικές. Οι σημαντικότερες είναι η σησαμινόλη, η σησαμολινόλη, η πινορεσινόλη, η επισεσαμινόνη και η υδροξυματερεσινόλη, η αλλοϋδροξυματερεσινόλη και η λαρισιρεσινόλη (Fukuda et al., 1985, Fukuda & Nagashima, 2004). Η αντιοξειδωτική τους δράση αποδίδεται κατά τους ίδιους συγγραφείς στην παρουσία ελεύθερων φαινολικών δακτυλίων. Πέρα από τις προαναφερθείσες λιγνάνες, αντιοξειδωτική δράση έχουν και πολλά γλυκοσίδια, όπως το μονογλυκοσίδιο, διγλυκοσίδιο και τριγλυκοσίδιο της σησαμινόλης, το μονογλυκοσίδιο και τριγλυκοσίδιο της πινορεσινόλης και δύο ισομερή του διγλυκοσιδίου της πινορεσινόλης (Katsuzaki et al., 1992, 1993, 1994a,b) καθώς επίσης και η φαινυλαλανίνη που περιέχεται στο σπόρο του σησαμιού και αποτελεί πρόδρομο πολλών ενώσεων όπως οι τανίνες, οι πολυμερείς λιγνίνες και οι λιγνάνες (Mathews et al., 2000).

Πολλές μελέτες που έχουν διεξαχθεί έχουν δείξει ότι οι λιγνάνες θεωρούνται τα σπουδαιότερα συστατικά του σησαμιού, λόγω των πολυάριθμων λειτουργικών τους δράσεων (Namiki, 2007) και της προστατευτικής τους επίδρασης στον οργανισμό. Πάνω από 1,5% του βάρους του σπόρου σησαμιού αποτελείται από λιγνάνες (Namiki, 1995). Το επίπεδο των λιγνανών στο σησάμι είναι μεγαλύτερο ακόμη και από το αντίστοιχο στο λιναρόσπορο, ο οποίος μέχρι πρόσφατα θεωρούταν η πιο πλούσια πηγή λιγνανών (Milder et al., 2005). Η σησαμίνη έχει βρεθεί και σε άλλα φυτά, αλλά η σησαμολίνη φαίνεται να είναι χαρακτηριστική ένωση μόνο του σησαμιού. Μελέτες σχετικά με το περιεχόμενο σε σησαμίνη και σησαμολίνη σε 42 στελέχη του *Sesamum indicum* L. έδειξαν ότι το ποσοστό της σησαμίνης στο

σησαμέλαιο κυμαίνεται από 0,07% έως 0,61%, και εκείνο της σησαμολίνης από 0,02% έως 0,48%. Ακόμα, υπήρξε σημαντική θετική συσχέτιση μεταξύ του περιεχομένου του σπόρου σε έλαιο και αυτού της σησαμίνης, ενώ δεν βρέθηκε συσχέτιση με τη σησαμολίνη. Μεγάλες εξάλλου διαφορές υπάρχουν στην συγκέντρωση σε λιγνάνες μεταξύ των διαφόρων άγριων ποικιλιών του σησαμιού (Namiki, 1995).

1.1.2. Ευεργετικές επιδράσεις σησαμιού

Οι σπόροι του σησαμιού χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή ελαίου, την παραγωγή σησαμόπιτας-ταχινιού καθώς και σε διάφορα σκευάσματα τροφίμων (Abou-Gharbia et al., 2000). Μια πληθώρα ερευνών κάνει λόγο για τις ευεργετικές επιδράσεις του σησαμιού και των προϊόντων αυτού. Αναλυτικά:

➤ Αντιοξειδωτικές ιδιότητες

Οι Budowski και Narkley (1951) ανέφεραν ότι η κατανάλωση σησαμέλαιου μπορεί να επιβραδύνει τη διαδικασία της γήρανσης, ενώ η τοπική εφαρμογή σησαμέλαιου αποτελεί πρακτική χρόνων. Το σησαμέλαιο είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό στην οξειδωτική φθορά και η αξιοσημείωτη σταθερότητά του οφείλεται με την παρουσία μιας μεγάλης ποσότητας ενδογενών αντιοξειδωτικών (λιγνανών) όπως σησαμίνη, σησαμινόλη, σησαμόλη και α-τοκοφερόλη (Corso et al., 2010).

Πρόσφατα διαπιστώθηκε ότι η χρόνια χορήγηση σησαμέλαιου ενίσχυσε τα ενδογενή αντιοξειδωτικά σε περιπτώσεις ισχαιμικού επεισοδίου του μυοκαρδίου. Επιπλέον, σύμφωνα με τους Saleem et al. (2012), ο προστατευτικός ρόλος του σησαμέλαιου έναντι της μυοκαρδιακής βλάβης σε αρουραίους αποδόθηκε στο μειωμένο οξειδωτικό στρες. Σύμφωνα με τους Changa et al. (2002), το εκχύλισμα των περιβλημάτων σησαμιού εμφάνισε ισχυρή αντιοξειδωτική δράση (92,6 έως 91,8%), έναντι της υπεροξειδωσης διαφόρων λιπιδίων και μάλιστα σύμφωνα με τους Abdelazim et al. (2011) το εκχύλισμα σησαμόπιτας παρουσίασε ισχυρότερη αντιοξειδωτική δράση από τα συνθετικά αντιοξειδωτικά, BHT και BHA.

➤ Αντιυπερτασικές ιδιότητες

Σύμφωνα με τον Hsu (2005), το σησαμέλαιο μείωσε την υπεροξειδωση των λιπιδίων και αύξησε τα επίπεδα της γλουταθειόνης και της υπεροξειδάση της γλουταθειόνης, αναστέλλοντας την παραγωγή αντιδραστικών ελευθέρων ριζών οξυγόνου.

Σε προηγούμενη μελέτη αποδείχθηκε ότι το σησαμέλαιο μπορεί να μετριάσει την ανεπάρκεια πολλαπλών οργάνων μέσω της ανασταλτικής δράσης επί της δραστηριότητας της οξειδάσης ξανθίνης σε αρουραίους (Silva et al., 2010). Επίσης, το σησαμέλαιο είναι μια πλούσια πηγή βιταμίνης E και B6. Η βιολογική του δράση περιλαμβάνει μειωμένη πίεση αίματος, υπερλιπιδαιμία και την υπεροξειδωση των λιπιδίων αυξάνοντας τα ενζυμικά και μη ενζυμικά αντιοξειδωτικά.

➤ Υπολιπιδαιμικές ιδιότητες

Σε πειραματική μελέτη, βρέθηκε ότι η υποκατάσταση των κορεσμένων λιπαρών από σησαμέλαιο, μπορεί να εμποδίσει αποτελεσματικά τον σχηματισμό αθηρωματικών πλακών (Bhaskaran et al., 2006). Η προσθήκη σησαμέλαιου συνετέλεσε στη μείωση των επιπέδων της ολικής και LDL χοληστερόλης στον ορό επίμυων (Satchithanandam et al., 1996). Αναφορικά με μελέτες στον άνθρωπο, άτομα με αυξημένα επίπεδα χοληστερόλης τα οποία πρόσθεσαν στη διατροφή τους σησαμάλευρο, για χρονικό διάστημα τεσσάρων εβδομάδων, παρουσίασαν βελτιωμένη λιπιδαιμική εικόνα σε σχέση με άτομα τα οποία ακολουθούσαν δίαιτα ισοθερμιδικής αξίας, χωρίς όμως κατανάλωση σησαμιού (Chen et al., 2005). Μάλιστα στην ερευνητική αυτή μελέτη, το σησάμι εμφάνισε έντονη αντιοξειδωτική δραστηριότητα, εμποδίζοντας την οξείδωση της LDL και δρώντας έτσι αντιαθηροσκληρωτικά.

1.2. Οξείδωση

Οι ιδιότητες των κτηνοτροφικών προϊόντων καθορίζονται από τα φυσικοχημικά και οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά, τα οποία σε μεγάλο βαθμό επηρεάζουν την ικανότητα συντήρησης και τη γενική εμφάνισή τους. Σημαντικός παράγοντας, ο οποίος περιορίζει την ποιότητά τους είναι η οξείδωση των λιπιδίων, η οποία περιορίζει το χρόνο αποθήκευσής τους, ενώ συμβάλλει και στην υποβάθμιση της υγιεινής τους κατάστασης.

Οι λιπαρές ουσίες του γάλακτος και κυρίως τα μακράς αλύσου ακόρεστα λιπαρά οξέα υποβάλλονται σε διαδικασίες οξείδωσης κατά τη διάρκεια του αερόβιου μεταβολισμού ή κατά την έκθεση σε άλλους οξειδωτικούς παράγοντες (Beckman & Ames, 1998). Η οξείδωση ξεκινά συνήθως από τα φωσφολιπίδια της μεμβράνης των λιποσφαιρίων, όπου συνυπάρχουν πολυακόρεστα λιπαρά οξέα και χαλκός, καθώς και ένζυμα όπως η ξανθίνη-οξειδάση (συνεργικοί παράγοντες).

Η ιδέα του εμπλουτισμού των παραγόμενων ζωικών προϊόντων με ουσίες, οι οποίες βελτιώνουν τα χαρακτηριστικά τους και δρουν ευεργετικά για τον ανθρώπινο οργανισμό μετά την κατανάλωσή τους, κερδίζει ολοένα και περισσότερο έδαφος παγκοσμίως, αφού οι γαλακτοβιομηχανίες στρέφονται στην εύρεση τρόπων με στόχο την αναστολή των οξειδωτικών διαδικασιών και των συναφών δυσμενών επιπτώσεών τους.

Πράγματι, η διαδικασία της οξείδωσης σε τρόφιμα και βιολογικά συστήματα είναι υπεύθυνη για ένα πλήθος δυσμενών επιπτώσεων και συνεπειών στην υγεία του ανθρώπου, καθώς και στη σταθερότητα των τροφίμων και τη διατήρησή τους. Συγκεκριμένα, φαίνεται να τροποποιεί τις οργανοληπτικές ιδιότητες και να επηρεάζει τη διάρκεια ζωής του προϊόντος, αφού παίζει σημαντικό ρόλο στην υποβάθμιση των τροφίμων κατά την αποθήκευση, μειώνοντας τη θρεπτική αξία και ποιότητά τους (Lercker & Rodriguez-Estrada, 2002, Min & Ahn, 2005). Η εν λόγω διαδικασία επηρεάζει άμεσα τις χημικές, αισθητηριακές και θρεπτικές ιδιότητες των εκάστοτε προϊόντων (Velasco & Dobarganes, 2002, Zine et al., 2013) αφού παράγεται οσμή τάγγισης, δυσάρεστη γεύση και αποχρωματισμός, κύριες αιτίες για την απόρριψη των τροφίμων από τους καταναλωτές (Scott, 1997, Shahidi & Zhong, 2005).

Στους ζωικούς οργανισμούς, η οξείδωση των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων έχει συσχετιστεί με μια πληθώρα ανεπιθύμητων καταστάσεων, όπως η

καρκινογένεση, η μεταλλαξιογένεση, η αθηροσκλήρωση και η γήρανση (Yagi, 1990, Cordis et al., 1993, Dalton et al., 1999, Davies, 2000, Kruidenier & Verspaget, 2002, Floyd & Hensley, 2002). Η οξειδωση των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων λαμβάνει χώρα τόσο απουσία φωτός, οπότε έχουμε το μηχανισμό της αυτοοξειδωσης, όσο και παρουσία φωτός, οπότε έχουμε το μηχανισμό της φωτοοξειδωσης

1.2.1. Αυτοοξειδωση

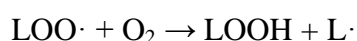
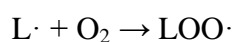
Η αυτοοξειδωση θεωρείται ότι είναι η κύρια οδός που εμπλέκεται στην υποβάθμιση των βρώσιμων ελαίων, η οποία παράγει ανεπιθύμητες οσμές και γεύσεις (Vieira & Regitano-d'Arce, 1999). Κατά την αυτοοξειδωση, το μοριακό οξυγόνο αντιδρά με τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα των ουδέτερων λιπιδίων και των φωσφολιπιδίων διαμέσου μιας αλυσιδωτής αντίδρασης ελεύθερων ριζών που εξελίσσεται σε τρεις διαδοχικές φάσεις, που είναι γνωστές ως έναρξη, διάδοση και τερματισμός. Αρχικά, οι ελεύθερες ρίζες που έχουν σχηματιστεί κατά τις μεταβολικές διεργασίες μέσα στο ζωικό οργανισμό, προσβάλλουν τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα των κυτταρικών μεμβρανών στη θέση του ατόμου του άνθρακα που βρίσκεται μεταξύ δύο διπλών δεσμών και αφαιρούν ένα άτομο υδρογόνου. Η επιδεκτικότητα των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων στην οξειδωση εξαρτάται από τον αριθμό των διπλών δεσμών, ενώ τα κορεσμένα λιπαρά οξέα ή λιπαρά οξέα με ένα διπλό δεσμό αντιστέκονται πολύ περισσότερο στην οξειδωση από τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (Parthasarathy et al., 1990).

Παρακάτω φαίνεται ο μηχανισμός αυτοοξειδωσης των λιπιδίων (LH = Ακόρεστα λιπίδια, L·, LOO· = Ελεύθερες ρίζες, LOOH = Υδροϋπεροξειδίο λιπιδίων).

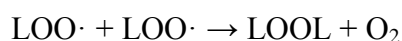
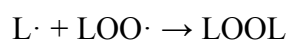
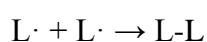
- **Έναρξη**

Εκκινητής → Ελεύθερες ρίζες (L· , LOO·)

- **Διάδοση**



- **Τερματισμός**



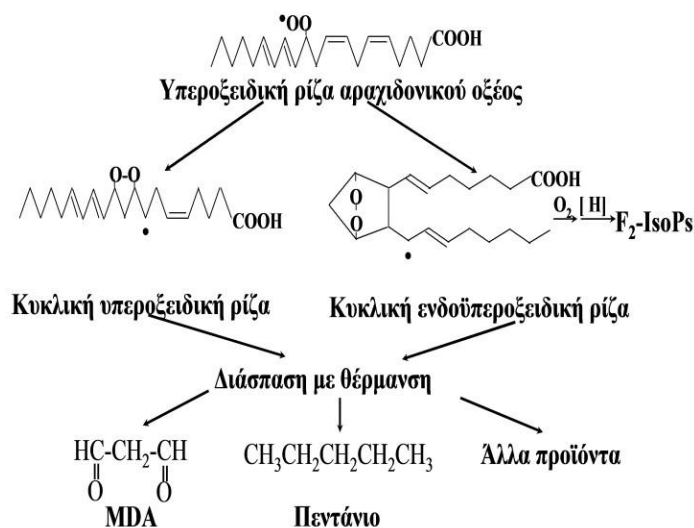
1.2.1.1. Προϊόντα αυτοοξειδωσης

Η αυτοοξειδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων των ουδέτερων λιπών και φωσφολιπιδίων οδηγεί στο σχηματισμό ενός μίγματος πολλών ισομερών μορφών μονοϋδροϋπεροξειδίων και κυκλικών υδροϋπεροξειδίων, τα οποία αντανακλούν τον αριθμό και τη θέση των διπλών δεσμών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα μονοϋδροϋπεροξειδία και κυκλικά υδροϋπεροξειδία προέρχονται από διαφορετικά πολυακόρεστα λιπαρά οξέα και επιπλέον, περιέχουν συνήθως περισσότερες από μια μεθυλениκές ομάδες από τις οποίες οι ελεύθερες ρίζες θα μπορούσαν να αφαιρέσουν ένα άτομο υδρογόνου. Ως εκ τούτου, ο προσδιορισμός της τιμής του υπεροξειδίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένας οξειδωτικός δείκτης της οξειδωσης των λιπιδίων (Suja et al, 2004).

Τα μονοϋδροϋπεροξειδία των ακόρεστων λιπαρών οξέων που είναι σχετικά σταθερά σε φυσιολογικές θερμοκρασίες, άσμα και άγευστα, ανήκουν στα πρωτογενή προϊόντα της οξειδωσης. Αποικοδομούνται όμως προς πτητικά και μη πτητικά προϊόντα, από τα οποία τα πρώτα, κυρίως, ευθύνονται για τα ανεπιθύμητα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οξειδωμένων τροφίμων (Grosch, 1987). Στη λιπιδική υπεροξειδωση, κατά το στάδιο του τερματισμού, όλες οι ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται αντιδρούν μεταξύ τους και εξουδετερώνονται σχηματίζοντας προϊόντα που δεν είναι πια ελεύθερες ρίζες. Έτσι, από τις υπεροξειδικές ρίζες μπορούν να σχηματιστούν κυκλικά υπεροξειδία και κυκλικά ενδοϋπεροξειδία (Halliwell & Gutteridge, 1999). Τα κυκλικά ενδοϋπεροξειδία υφίστανται περαιτέρω διάσπαση με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας πληθώρας από ενδιάμεσα και τελικά σταθερά προϊόντα όπως είναι οι αλκανάλες, οι αλκενάλες, οι υδροξυαλκενάλες, οι αλκαδιενάλες, οι κετόνες, οι μικρής ανθρακικής αλυσίδας υδρογονάνθρακες και άλλες ενώσεις (Esterbauer et al., 1991).

Χαρακτηριστικό παράδειγμα δευτερογενούς μη πτητικού προϊόντος αποικοδόμησης αποτελεί η μηλονική διαλδεϋδη (MDA) (Uchida et al., 1998a, b), η οποία παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, γιατί χρησιμοποιείται ως δείκτης της λιπιδικής υπεροξειδωσης (Botsoglou et al. 1994). Η σχάση των πενταμελών κυκλικών υδροϋπεροξειδίων των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων με περισσότερους από τρεις δεσμούς έχει προταθεί ως κύριος μηχανισμός σχηματισμού της μηλονικής διαλδεϋδης κατά την διάρκεια της αυτοοξειδωσης (Pryor et al., 1976). Οι κυριότερες πρόδρομες ενώσεις της MDA είναι τα 1,3-δις-υδροϋπεροξειδία του λινολενικού οξέος, τα υδροϋπεροξυδικυκλοενδοϋπεροξειδία του λινολενικού και του αραχιδονικού οξέος

και τα υδροϋπεροξειδιοξειδία του λινολενικού οξέος (Frankel & Neff, 1983). Η MDA είναι κορεσμένη διαλδεϋδή που μπορεί να αντιδράσει με τις αμινομάδες των πρωτεϊνών και των βάσεων του DNA (Benamira et al., 1995) και να σχηματίσει βάσεις του Schiff, καθώς και με τις σουλφυδρυλικές ομάδες (-SH) των πρωτεϊνών. Ακόμη, ορισμένα προϊόντα της οξειδωσης των λιπιδίων όπως οι α, β- ακόρεστες αλδεϋδες και ιδιαίτερα η 4-υδροξυ-2-εννεάλη που σχηματίζεται κατά την οξειδωση του λινελαϊκού οξέος των κυτταρικών μεμβρανών, παρουσιάζουν μεγάλη δραστηκότητα ώστε να αντιδρούν πολύ γρήγορα με τις αμινομάδες των βάσεων του DNA και των πρωτεϊνών, αλλά και με φωσφολιπίδια, όπως την φωσφοαιθανολαμίνη και τη φωσφοσερίνη (Munasingle et al., 2003, Sakai et al., 2004, 2006).



1.2.2. Φωτοξείδωση

Η παραγωγή των ελεύθερων ριζών που είναι απαραίτητες για την έναρξη της οξειδωσης μπορεί να γίνει και διαμέσου του μηχανισμού της φωτοξείδωσης. Κατά το μηχανισμό αυτό, σχηματίζονται μονοϋδροϋπεροξειδία των ακόρεστων λιπαρών οξέων παρουσία οξυγόνου, ορατής ή υπεριώδους ακτινοβολίας και ενός φωτοευαισθητοποιητή (Frankel, 1998). Ως φωτοευαισθητοποιητές, θεωρούνται οι χημικές ουσίες που όταν απορροφούν φωτεινή ακτινοβολία μεταπίπτουν από τη βασική στη διεγερμένη μορφή, η οποία μπορεί να ενεργοποιήσει τα ακόρεστα λιπαρά οξέα ή το μοριακό οξυγόνο. Ορισμένες χρωστικές των τροφίμων όπως η

χλωροφύλλη, η μυοσφαιρίνη και η φαιοφυτίνη, καθώς και άλλες ενώσεις όπως η ριβοφλαβίνη μπορούν να δράσουν ως φωτοευαισθητοποιητές.

1.2.2.1. Προϊόντα φωτοξείδωσης

Αντίθετα προς την αυτοξείδωση, ο σχηματισμός των μονοϋδροϋπεροξειδίων κατά την φωτοξείδωση βασίζεται στη δράση του οξυγόνου στην απλή διεγερμένη κατάσταση που είναι ισχυρά ηλεκτρονιόφιλο και αντιδρά ταχύτατα με τα ακόρεστα λιπαρά οξέα. Εξαιτίας της μεγάλης αυτής δραστηριότητας, τα μονοϋδροϋπεροξείδια που σχηματίζονται μπορεί να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στην έναρξη της οξείδωσης που προχωρά με το μηχανισμό των ελεύθερων ριζών. Ωστόσο, αυτή η μορφή οξείδωσης δεν παρεμποδίζεται από τις φαινολικές αντιοξειδωτικές ουσίες που αναστέλλουν την αλυσιδωτή αντίδραση της αυτοξείδωσης. Παρεμποδίζεται όμως από την παρουσία εκκαθαριστών του οξυγόνου στην απλή διεγερμένη κατάσταση ή φωτοευαισθητοποιητών διεγερμένων στην τριπλή κατάσταση, όπως είναι τα καροτενοειδή και η α -τοκοφερόλη (Foote et al., 1985).

1.2.3. Οξείδωση πρωτεϊνών

Η οξείδωση των πρωτεϊνών, θεωρείται αποτέλεσμα της επίδρασης οξειδωτικών παραγόντων, γήρανσης ή ασθeneιών (Carney & Carney 1994, Stadman & Berlett 1997). Η ύπαρξη οξειδωμένων πρωτεϊνών σε ένα οργανισμό μπορεί να αναλυθεί σε δύο στάδια. Αρχικά, μελετώνται οι φυσιολογικές ή μη διεργασίες που οδηγούν στο σχηματισμό ενεργών ριζών οξυγόνου ενδοκυτταρικά. Ακολούθως, ερευνάται η επίδραση των ενεργών ριζών οξυγόνου, στο μετασχηματισμό βιολογικών μορίων. Η μεγάλη αφθονία των πρωτεϊνών στα κύτταρα τις καθιστά σημαντικούς στόχους. Συγκεκριμένα παρόμοια με τη λιπιδική υπεροξείδωση δημιουργούνται υπεροξείδια πάνω στην πεπτιδική αλυσίδα (PrOOH) ή τις πλευρικές ομάδες των αμινοξέων, ενώ επίσης μπορούν να συζεύγνυνται κατάλοιπα MDA σε πρωτεΐνες (PrMDA). Ακόμη, μια συχνή οξειδωτική τροποποίηση είναι η οξείδωση των ελεύθερων ανηγμένων σουλφυδρυλομάδων των πρωτεϊνικών κυστεϊνών που οδηγεί στη δημιουργία πρωτεϊνικών καρβονυλομάδων (Pr=O).

Άλλες χαρακτηριστικές βλάβες των πρωτεϊνών αποτελούν η εμφάνιση διτυροσινών και οι οξειδώσεις των πλευρικών ομάδων των αμινοξέων. Οι παραπάνω

αλλαγές έχουν σαν αποτέλεσμα την αλλαγή στη δομή των πρωτεϊνών και την απώλεια της λειτουργίας τους ή ακόμα και την υπερλειτουργία τους αλλά και την προστασία τους από πρωτεόλυση σε ορισμένες περιπτώσεις. Σε βιολογικό επίπεδο, οι διαφοροποιήσεις αυτές προκαλούν απώλεια της ενζυμικής δραστηριότητας, αλλοιώσεις των κυτταρικών λειτουργιών όπως η παραγωγή ενέργειας, αλλαγές στη δομή και τη δράση των κυτταρικών πρωτεϊνών. Ο σχηματισμός οξειδωμένων μορφών πρωτεϊνών εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα τους, την ύπαρξη αντιοξειδωτικών μορίων και τις πρωτεολυτικές διεργασίες. Η ποσότητα των οξειδωμένων πρωτεϊνών, ενδοκυτταρικά, εξαρτάται από τη σχέση μεταξύ του ρυθμού οξείδωσης και του ρυθμού αποδόμησης των οξειδωμένων μορφών.

Παράγωγα της οξείδωσης είναι τα πρωτεϊνικά καρβονύλια, τα οποία παράγονται με πολλούς διαφορετικούς μηχανισμούς. Η συγκέντρωση των ομάδων καρβονυλίων, αποτελεί πολύ καλό μέτρο για την εκτίμηση της προκαλούμενης από τις ελεύθερες ρίζες οξείδωση. Αξίζει να αναφερθεί πως μερικές φορές οι βλάβες που προκαλούνται στις πρωτεΐνες των μεμβρανών από τις ελεύθερες ρίζες είναι πολύ πιο σημαντικές για τη λειτουργία των μεμβρανών από αυτές που προκαλούνται στα λιπίδια (Davies 1987, Minotti 1993).

Ως προς την ποσοτικοποίηση των καρβονυλομάδων, το κυρίαρχο αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται είναι το DNPH επειδή αντιδρά εξειδικευμένα με τις καρβονυλομάδες των πρωτεϊνών, οι οποίες πρώτα απομονώνονται με καταβύθισή τους (Reznick & Packer, 1994), και εν συνεχεία σχηματίζεται η υδραζόνη. Παρόλα αυτά, οι βιολογικά διαλυτές κετόνες και αλδεΐδες αντιδρούν με το DNPH (Brady & Elsmie, 1926, Dalle-Donne, et al., 2009), όπως η κετόνη του πυροσταφυλικού οξέος (Anthon & Barrett, 2003). Επιπλέον, το DNPH αντιδρά και με το DNA (Luo & Wehr, 2009) και με τα σουλφενικά οξέα, τα οποία είναι αποτέλεσμα οξείδωσης των θειολικών ομάδων των κυστεϊνών στις πρωτεΐνες (Dalle-Donne, et al., 2009).

1.3. Οξειδωτικό στρες

Ο όρος οξειδωτικό στρες ή διαταραχή οξειδοαναγωγικής ρύθμισης πρωτοεμφανίστηκε το 1986 από τον Helmut Sies και ορίζεται ως η διαταραχή της ισορροπίας μεταξύ των προοξειδωτικών και των αντιοξειδωτικών ουσιών του κυττάρου και οφείλεται είτε σε αυξημένη παραγωγή ελεύθερων ριζών οξυγόνου είτε

σε ανεπάρκεια των κυτταρικών αντιοξειδωτικών μηχανισμών (Γιαννακοπούλου, 2009). Το οξειδωτικό στρες προκύπτει, εάν η αντιοξειδωτική άμυνα του οργανισμού δεν είναι επαρκής (Blomhoff et al., 2006). Διάφορες μελέτες έχουν δείξει μια στενή σχέση μεταξύ του οξειδωτικού στρες και της ανάπτυξης διαφόρων παθήσεων, όπως είναι οι φλεγμονώδεις καταστάσεις, ο καρκίνος, το AIDS, το γαστρικό έλκος, η υπέρταση και οι νευροεκφυλιστικές παθήσεις (Halvorsen et al., 2002, Hegde et al., 2005, Paraharalambus & Griending, 2007). Έχει υποθεθεί ότι ένα δίκτυο αντιοξειδωτικών με διαφορετικές χημικές ιδιότητες μπορεί να εργάζεται με έναν συνεργιστικό τρόπο και να προστατεύει τα κύτταρα από βλάβες (Blomhoff et al., 2006)

1.4. Ελεύθερες ρίζες

Ως ελεύθερη ρίζα ορίζεται κάθε άτομο ή μόριο με δυνατότητα αυτοδύναμης ύπαρξης (Halliwell, 1994), το οποίο διαθέτει ένα ή περισσότερα μονήρη (ασύζευκτα) ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα και τα οποία μπορούν πολύ εύκολα να συμμετέχουν σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με γειτονικά μόρια (Da Vela et al., 1995, Rimbau et al., 1999, Bulkley, 2002).

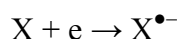
Η έννοια του ασύζευκτου ηλεκτρονίου υποδηλώνει ότι ένα ηλεκτρόνιο κινείται μόνο του σε μία τροχιά, γύρω από τον πυρήνα του ατόμου, σε αντίθεση με το σύννηθες φαινόμενο της ύπαρξης δύο ηλεκτρονίων, σε κάθε τροχιά, τα οποία παρουσιάζουν αντίθετη στροφορμή ή spin (μαγνητική ροπή που δημιουργείται από την περιστροφή του ηλεκτρονίου γύρω από τον άξονά του). Οι ελεύθερες ρίζες λόγω των ασύζευκτων ηλεκτρονίων καθίστανται εξαιρετικά ασταθείς και κατά συνέπεια πολύ δραστικές, δηλαδή εμφανίζουν την τάση να αντιδρούν εύκολα με άλλα μόρια και μπορούν είτε να δώσουν ένα ηλεκτρόνιο είτε να λάβουν ηλεκτρόνιο από άλλα μόρια, συμπεριφερόμενες έτσι ως οξειδωτικές ή αναγωγικές ουσίες. Συμμετέχουν σε εκατοντάδες αλυσιδωτές αντιδράσεις και αλληλεπιδρούν με οργανικές ενώσεις όπως λιπίδια, πρωτεΐνες, DNA και υδαάνθρακες και μέσω της οξείδωσης προκαλούν τοξικές βλάβες στα βιολογικά συστήματα, παρεμποδίζοντας την κανονική λειτουργία τους (Somogyi et al., 2007). Συγκεκριμένα, οδηγούν σε υπεροξείδωση των λιπιδίων των κυτταρικών μεμβρανών, πρωτεϊνική οξείδωση ή διασπάσεις κλώνων του DNA (Halliwell & Gutteridge, 2007).

Οι ελεύθερες ρίζες, που μπορεί να είναι θετικά ή αρνητικά φορτισμένες ή ηλεκτρικά ουδέτερες, σχηματίζονται με του εξής τρόπους (Halliwell & Gutteridge, 2007):

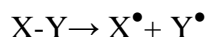
- ♦ Με απόδοση ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων από ένα μόριο (οξειδωτικές αντιδράσεις)



- ♦ Με πρόσληψη ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων από ένα μόριο (κοινή αντίδραση σε βιολογικά συστήματα) (αναγωγικές αντιδράσεις)



- ♦ Με ομολυτική σχάση ενός δεσμού και σχηματισμό δυο μοριακών θραυσμάτων που διαθέτουν από ένα μονήρες ηλεκτρόνιο (απαιτεί υψηλή ενέργεια και συνήθως συμβαίνει υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας).



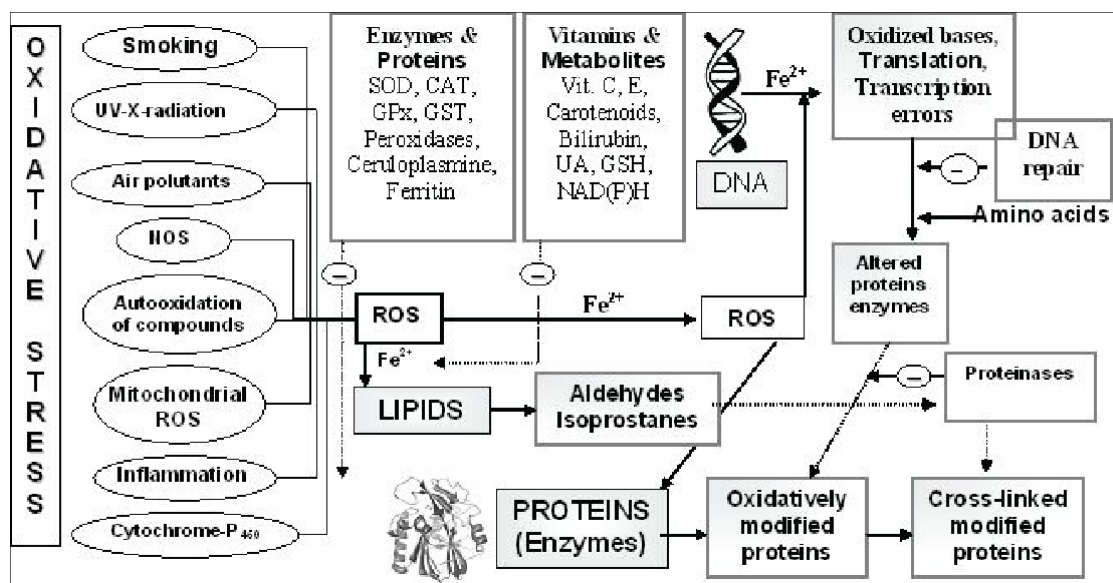
(με τελεία συμβολίζεται η ελεύθερη ρίζα, με το - και το + συμβολίζεται το αρνητικό και το θετικό φορτίο της ρίζας)

Οι ελεύθερες ρίζες διακρίνονται στις εξής κατηγορίες: α) δραστικές μορφές οξυγόνου (ROS), β) δραστικές μορφές αζώτου (RNS), γ) δραστικές μορφές θείου (RSS) και δ) δραστικές μορφές χλωρίου (RCS) (Halliwell & Gutteridge, 2007).

1.4.1. Δραστικές μορφές οξυγόνου

Από το πλήθος των ελεύθερων ριζών που συναντάμε στον οργανισμό, εκείνες που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για το πεδίο των επιστημών της υγείας και της χημείας των τροφίμων είναι οι οξυγονούχες (π.χ. $O_2^{\bullet-}$, HO^{\bullet} , RO^{\bullet} , ROO^{\bullet}), που είναι γνωστές ως «ενεργές μορφές οξυγόνου» (Reactive Oxygen Species, ROS) (Halliwell & Whiteman, 2004). Οι ενεργές μορφές οξυγόνου προέρχονται από τη μερική, μη πλήρη αναγωγή του μοριακού οξυγόνου, έχουν ισχυρότερη οξειδωτική δράση από το ίδιο το οξυγόνο και είναι τοξικές για τα κύτταρα. Τα ιόντα και οι ενώσεις που κατατάσσονται στις ενεργές μορφές οξυγόνου είναι το μονήρες οξυγόνο, το ανιόν του υπεροξειδίου, η ρίζα υδροξυλίου, η υδρουπεροξειδική ρίζα, το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το μονοξειδίο του αζώτου και το όζον. Με την ευρύτερη έννοια του όρου περιλαμβάνονται και είδη όπως οι ρίζες αλκοξειδίου και υπεροξειδίου, το λιποειδικό υδροϋπεροξείδιο, το

υποχλωριώδες οξύ κ.ά. (Papas, 1999).



1.4.1.1. Ανιόν του υπεροξειδίου (O_2^-)

Το ανιόν του υπεροξειδίου προκύπτει από την αναγωγή του μοριακού οξυγόνου (O_2) με ένα ηλεκτρόνιο (Miller et al., 1990), το οποίο προέρχεται κατά κύριο λόγο από τη διαρροή ηλεκτρονίων από την αναπνευστική αλυσίδα και το ενδοπλασματικό δίκτυο (Sen, 2001). *In vivo*, το O_2^- παράγεται τόσο ενζυμικά όσο και μη ενζυμικά. Στις ενζυμικές πηγές συμπεριλαμβάνονται οι NADPH οξειδάσες που εντοπίζονται στην κυτταρική μεμβράνη των πολυμορφοκυττάρων, των μακροφάγων και των ενδοθηλιακών κυττάρων, καθώς και οι εξαρτώμενες από το κυτόχρωμα P450 οξυγενάσες (Cooper et al., 2002).

Μια άλλη ενζυμική πηγή O_2^- αποτελεί η πρωτεολυτική μετατροπή της αναγωγάσης της ξανθίνης σε οξειδάση. Η μη ενζυμική παραγωγή του O_2^- γίνεται όταν μονήρες ηλεκτρόνιο μεταφέρεται άμεσα στο οξυγόνο είτε από αναχθέντα συνένζυμα είτε από προσθετικές ομάδες (π.χ. ομάδες σιδήρου, θείου) ή από ξενοβιοτικά, τα οποία προηγουμένως έχουν αναχθεί από ορισμένα ένζυμα. Η αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων των μιτοχονδρίων διαθέτει πολλά οξειδοαναγωγικά κέντρα, από τα οποία μπορούν να διαφύγουν ηλεκτρόνια προς το οξυγόνο συνιστώντας έτσι την κύρια κυτταρική πηγή O_2^- για τους περισσότερους

ιστούς. Ο ρυθμός παραγωγής O_2^- ρυθμίζεται από τη δράση των μαζών και έτσι αυξάνεται όταν μειώνεται η ροή των ηλεκτρονίων (και κατά συνέπεια αυξάνονται οι διαθέσιμοι δότες ηλεκτρονίων) αλλά και όταν αυξάνεται η συγκέντρωση οξυγόνου. Το O_2^- μπορεί να δημιουργηθεί κατά τη διάρκεια φλεγμονών μέσω ανοσολογικών διεργασιών, και κατά την οξειδωση της αιμοσφαιρίνης στο στάδιο της δέσμευσης του O_2 από την αίμη παράγοντας μεθαιμοσφαιρίνη και O_2^- (Lynch & Fridovich, 1978, Cooper et al., 2002).

Το O_2^- έχει πολύ μικρό χρόνο ημίσειας ζωής (περίπου 6-10 s), ωστόσο, είναι πολύ δραστικό και κυτταροτοξικό, καθώς συμβάλλει στην καταστροφή της δομής των πρωτεϊνών, των λιπιδίων και του DNA (Lynch & Fridovich, 1978, Close et al., 2007). Επίσης, όταν βρίσκεται σε περίσσεια μπορεί να προκαλέσει βλάβη σε βιολογικούς στόχους, όπως για παράδειγμα απενεργοποίηση βακτηριακών ενζύμων ή ακόμη και του συμπλέγματος της αφυδρογονάσης του NADH που συμμετέχει στην αναπνευστική αλυσίδα (Darley-Usmar et al., 1996). Ωστόσο, οι Gutteridge & Halliwell (1994) και Buonocore et al. (2010) συσχέτισαν τη χημική συμπεριφορά της συγκεκριμένης ρίζας με τη φύση του διαλύματος στο οποίο βρίσκεται. Σε υδατικό διάλυμα δεν είναι ιδιαίτερα δραστική, λειτουργώντας ορισμένες φορές σαν ασθενής οξειδωτικός παράγοντας, αποκτώντας ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο. Αντίθετα, σε οργανικούς διαλύτες το ανιόν υπεροξειδίου είναι αρκετά πιο δραστικό και επικίνδυνο.

Το O_2^- αντιδρά ταχύτατα με το νιτρικό οξείδιο (NO) με αποτέλεσμα το σχηματισμό της ρίζας του περοξυνιτρίτη, μιας ιδιαίτερα οξειδωτικής ένωσης που μπορεί να οδηγήσει στην οξειδωση των πρωτεϊνών, σε βλάβη του DNA και σε εξάντληση των θειολών (Powers & Jackson, 2008). Επιπλέον, μελέτες έχουν δείξει ότι μικρές ποσότητες του O_2^- που βρίσκονται εξωκυτταρικά δρουν ως διακυτταρικά σηματοδοτικά μόρια (Valko et al., 2007). Το ανιόν του υπεροξειδίου, το οποίο παράγεται είτε από τις μεταβολικές διεργασίες είτε από την ενεργοποίηση του οξυγόνου διά της φυσικής ακτινοβολίας, θεωρείται πρωταρχική δραστική μορφή οξυγόνου, η οποία μπορεί να αναγεννήσει άλλες ρίζες- δευτερογενείς δραστικές ρίζες οξυγόνου, αντιδρώντας με άλλα μόρια άμεσα ή μέσω ένζυμο- ή μέταλλο-καταλυόμενων διαδικασιών (Valko et al., 2005, Buonocore et al., 2010).

Παρ' όλα αυτά, σε ορισμένες περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί ότι το O_2^- μπορεί να παρουσιάσει και ευεργετική επίδραση για τον οργανισμό, καθώς παράγεται από τα φαγοκύτταρα, και συγκεκριμένα από το οξειδωτικό σύστημα του

NADPH που είναι παρόν στα λευκοκύτταρα, ως ανοσολογική αντίδραση κατά την εισβολή βακτηριδίων στον οργανισμό (Fehrenbach & Northoff, 2001).

1.4.1.2. Ρίζα υδροξυλίου (OH⁻)

Η ρίζα του υδροξυλίου είναι η πιο δραστική ρίζα που αντιδρά με όλα τα βιολογικά συστήματα του οργανισμού. Έχει πολύ μικρό χρόνο ημίσειας ζωής, περίπου 9-10 s (Close et al., 2007), για αυτό και αντιδρά άμεσα με όσα βιομόρια βρίσκονται πλησίον της θέσης σχηματισμού της (Buonocore et al., 2010). Η ρίζα υδροξυλίου παράγεται *in vivo* κυρίως μέσω της αντίδρασης Fenton (Halliwell & Gutteridge, 2007). Πρώτος ο Fenton (1894) υποστήριξε ότι η ρίζα του υδροξυλίου παράγεται από την οξειδωση του δισθενούς σιδήρου (Fe²⁺) σε τρισθενή (Fe³⁺) από το υπεροξείδιο του υδρογόνου, η περίσσεια του οποίου, σε συνθήκες στρες, ελευθερώνει σίδηρο από τις πρωτεΐνες (Liochev et al., 1994). Η σπουδαιότητά της αντίδρασης Fenton υπό φυσιολογικές συνθήκες δεν είναι σαφής, ιδιαίτερα εάν ληφθεί υπόψη η αμελητέα ποσότητα ελευθέρων ιόντων μετάλλων, τα οποία μπορούν να δράσουν καταλυτικά λόγω της επιτυχούς δέσμευσής τους από τις μεταλλοπρωτεΐνες (Kakhlon et al., 2002).

Επιπλέον, οι ρίζες του υδροξυλίου μπορούν να παραχθούν και παρουσία διάφορων μετάλλων μετάπτωσης, όπως ο μονοσθενής χαλκός (Cu⁺) και το δισθενές κοβάλτιο (Co²⁺), αλλά το επικρατέστερο μέταλλο είναι ο δισθενής σίδηρος (Close et al., 2007). Επομένως, η οξειδοαναγωγική κατάσταση του κυττάρου συνδέεται στενά με τις ιδιότητες του σιδήρου, του χαλκού και του κοβαλτίου. Το O₂⁻ συμμετέχει στην αντίδραση Haber-Weis (O₂⁻ + H₂O₂ → O₂ + OH + OH⁻), η οποία συνδυάζει την αντίδραση Fenton με την αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου από το O₂⁻ προς δισθενή σίδηρο και μοριακό οξυγόνο (Liochev et al., 2002, Halliwell & Gutteridge, 2007).

Τέλος, η ρίζα υδροξυλίου μπορεί να παραχθεί από το νερό κατά την επίδραση της ακτινοβολίας σε βιολογικά συστήματα, καθώς προκαλείται ομολυτική διάσπαση του ενός από τους δύο ομοιοπολικούς δεσμούς υδρογόνου-οξυγόνου (Close et al., 2007). Θεωρείται πολύ δραστική ρίζα αφενός λόγω της ιδιότητάς της να δημιουργεί αλυσιδωτές αντιδράσεις με άλλα μόρια (δευτερογενείς ρίζες) και αφετέρου εξαιτίας της σχέσης όγκου/επιφάνειας, (Gerogianni & Gourgoulialis, 2006). Αντιδρά με πρωτεΐνες, λιπίδια, μέταλλα, σάκχαρα και το DNA προκαλώντας αρκετές βλάβες στους κυτταρικούς μηχανισμούς (Halliwell & Gutteridge, 2007).

1.4.1.3. Υδροϋπεροξειδική ρίζα (HO_2^-) και Υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2)

Η υδροϋπεροξειδική ρίζα παράγεται κατά την πρόσληψη ενός πρωτονίου από το ανιόν του υπεροξειδίου με την καταλυτική δράση της δισμουτάσης του υπεροξειδίου (SOD). Κατά τη διάρκεια της ηρεμίας το μεγαλύτερο μέρος του O_2^- που παράγεται από τα μιτοχόνδρια ανάγεται από τη SOD σε HO_2^- και σε υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2), ενώ το υπόλοιπο, το οποίο καταλαμβάνει και το μεγαλύτερο ποσοστό, διαχέεται στο κυτταρόπλασμα (Powers & Lennon, 2000). Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται αρκετά γρήγορα σε ελαφρώς όξινο περιβάλλον. Η υδροϋπεροξειδική ρίζα, λόγω της μειωμένης πολικότητάς της και του μεγαλύτερου χρόνου ημιζώης σε σχέση με το ανιόν του υπεροξειδίου, μπορεί να δρα κυτταροτοξικά σε θέσεις απομακρυσμένες από τον τόπο παραγωγής της, καθώς μπορεί να διαπερνά τις κυτταρικές μεμβράνες.

Το υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2), αν και δεν είναι ρίζα, συγκαταλέγεται στις δραστικές μορφές οξυγόνου γιατί μπορεί και διαχέεται εύκολα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης (Παπαγεωργίου, 2005). Παρόμοια δράση μπορεί να έχει και το ασκορβικό οξύ, το οποίο εξαλείφοντας τα ανιόντα υπεροξειδίου παράγει υπεροξειδίο του υδρογόνου.

Επιπλέον, το H_2O_2 μπορεί να παραχθεί και από τη υδροϋπεροξειδική ρίζα, καθώς και από την απευθείας δισθενή αναγωγή του μοριακού οξυγόνου που βρίσκεται στα υπεροξυσωμάτια. Οι ρίζες υπεροξειδίου και το υπεροξειδίο του υδρογόνου παράγονται ακόμα και σε φυσιολογικές συνθήκες, αλλά σε περίπτωση παθολογικών καταστάσεων, όπως η ισχαιμία σημειώνεται υπερπαραγωγή των συγκεκριμένων ριζών (Halliwell & Gutteridge, 1994).

Η οξειδάση του γλυκολικού οξέος στα φυτά, η οξειδάση της αμίνης, που είναι χαλκο-εξαρτώμενη και η οξειδάση του D-αμινοξέος παράγουν H_2O_2 ως παραπροϊόν. Το τελευταίο ένζυμο μετατρέπει τα D-αμινοξέα, που προκύπτουν από τα εντερικά βακτήρια και εισέρχονται στην κυκλοφορία του αίματος, σε L- αμινοξέα, τα οποία χρησιμοποιούνται από τον οργανισμό για τη σύσταση των πρωτεϊνών (Gutteridge & Halliwell, 1994, Young & Woodside, 2001).

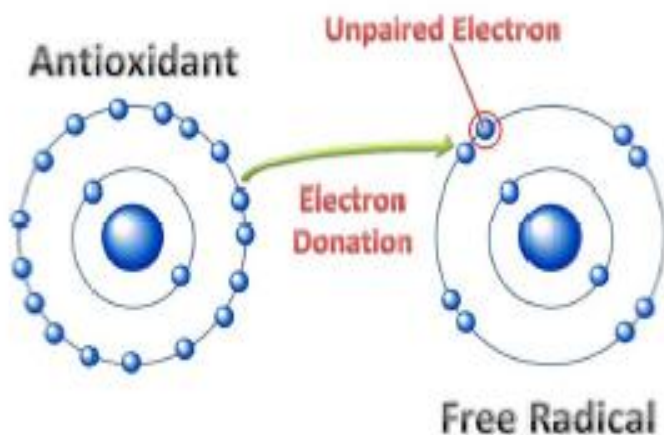
1.4.1.4. Μονοξειδίο του αζώτου (NO⁻)

Η ρίζα αυτή γνωστή από το παρελθόν ως ισχυρό αγγειοδιασταλτικό παράγοντα του ενδοθηλίου, αποτελεί σήμερα πλέον ένα σημαντικό διαβιβαστικό μόριο σε παθοφυσιολογικές καταστάσεις όπως η μεταβίβαση νευρικών ώσεων, η φλεγμονή και η ανοσολογική ανταπόκριση (Ignaro et al., 2002, Gong et al., 2004). Έχει επιπρόσθετα θεωρηθεί ότι συμμετέχει στην ρύθμιση της κυτταρικής βιοενέργειας, του κυτταρικού θανάτου, της παροχής οξυγόνου στα κύτταρα, τις απαιτήσεις της κυτταρικής συνοχής και τη μη ειδική άμυνα του οργανισμού (Moncada et al., 2002). Χαρακτηριστικός είναι ο ρόλος του στη ρύθμιση σημαντικών λειτουργιών των κυττάρων, ενώ παράλληλα αποτελεί ισχυρό μεσολαβητή της κυτταρικής βλάβης σε ποικιλία καταστάσεων. Ωστόσο, σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του επίπεδου των nM, το παραγόμενο NO⁻ μπορεί να προκαλέσει βλάβη στις πρωτεΐνες, τα λιπίδια και το DNA, είτε άμεσα είτε έμμεσα μέσω του ONO₂⁻ (Durackova, 2010), μιας πιο δραστηκής ουσίας σε σχέση με το μονοξειδίο του αζώτου που θεωρείται ως το υπεύθυνο μόριο για τη συμβολή του NO⁻ σε παθολογικές καταστάσεις.

Το μονοξειδίο του αζώτου εμφανίζει μικρό χρόνο ημίσειας ζωής καθώς διαχέεται γρήγορα μέσω των ιστών στα ερυθρά αιμοσφαίρια όπου μετατρέπεται γρήγορα σε νιτρώδες οξύ αντιδρώντας με την οξυαιμοσφαιρίνη. Όμως, από τη στιγμή που θα συναντηθεί με το O₂⁻ αντιδρά ακαριαία, σχηματίζοντας ONO₂⁻ (Pacher et al., 2007). Το μονοξειδίο του αζώτου συντίθεται από το αμινοξύ L-αργινίνη υπό τη δράση του ενζύμου συνθέτωση του μονοξειδίου του αζώτου και παρουσία οξυγόνου σχηματίζει NO₂⁻. Η αλλαγή στη διαμόρφωση των διαύλων Ca²⁺ και των πόρων θεωρείται πλέον ο γενικός μηχανισμός εισόδου του NO⁻ στα κύτταρα κυρίως του καρδιαγγειακού, του μυοσκελετικού και του νευρικού συστήματος. Σε καταστάσεις κυτταρικού stress, όπου παράγονται μεγάλες συγκεντρώσεις, ενώνεται με το υπεροξειδίο που παράγεται ταυτόχρονα και σχηματίζεται το υπεροξυνιτρώδες (ONO₂⁻) που αποτελεί ισχυρό οξειδωτικό. Η πρωτονίωση του τελευταίου σχηματίζει το υπεροξυνιτρώδες οξύ (ONOOH), που διασπάται εύκολα σε ενδιάμεσα πολύ τοξικά προϊόντα (Kelm et al., 1997, Narendra et al., 2004).

1.5. Τρόποι αντιμετώπισης της οξείδωσης και του οξειδωτικού στρες

Αντιοξειδωτικά



Η έκθεση στις ελεύθερες ρίζες οδήγησε τους οργανισμούς στην ανάπτυξη αμυντικών μηχανισμών. Αυτοί μπορεί να είναι προληπτικοί, επιδιορθωτικοί, να αποτελούν φυσική άμυνα ή να είναι αντιοξειδωτικές ουσίες (Cadenas, 1997, Karabina et al., 2006). Σαν αντιοξειδωτικό μπορεί να χαρακτηριστεί οποιοδήποτε συστατικό

που όταν βρίσκεται σε χαμηλότερη συγκέντρωση συγκριτικά με ένα προς οξείδωση υπόστρωμα, αναστέλλει ή επιβραδύνει σημαντικά την οξείδωση του υποστρώματος (Halliwell & Gutteridge, 1999, Karasawa et al., 2003).

Ο παραπάνω ορισμός καλύπτει όλες τις ενώσεις που μπορούν να οξειδωθούν από τις ελεύθερες ρίζες, συμπεριλαμβανομένων και αυτών που παρεμποδίζουν συγκεκριμένα οξειδωτικά ένζυμα ή αντιδρούν με οξειδωτικές ενώσεις πριν αυτές καταστρέψουν καίρια βιολογικά μόρια (Frankel & Meyer, 2000). Τα αντιοξειδωτικά διακρίνονται σε δυο γενικά κατηγορίες. Σε αυτά που παρεμποδίζουν το σχηματισμό ενεργών μορφών οξυγόνου και σε εκείνα που δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες με σχηματισμό σταθερών προϊόντων (Huang et al., 2005). Ένας άλλος λειτουργικός τρόπος κατάταξης μπορεί να αφορά την προέλευσή τους, δηλαδή διακρίνονται σε αυτά που παράγονται ενδογενώς από τον οργανισμό και σε αυτά που προσλαμβάνονται από τον οργανισμό, κυρίως μέσω της διατροφής. Στην πρώτη κατηγορία περιλαμβάνονται ένζυμα, όπως η δισμουτάση του υπεροξειδίου, η καταλάση, η υπεροξειδάση της γλουταθειόνης και ρεδοκτάση της γλουταθειόνης, τα οποία ελαττώνουν τη δημιουργία των ελευθέρων ριζών μέσω της απομάκρυνσης δυνητικών οξειδωτικών ή μετατρέποντας τις ελεύθερες ρίζες σε σχετικά σταθερές χημικές ενώσεις. Στην ίδια κατηγορία ανήκουν και διάφορες πρωτεΐνες του πλάσματος, όπως η αλβουμίνη, η σερουλοπλασμίνη και η τρανσφερίνη, οι οποίες δεσμεύουν μεταλλικά ιόντα και ως εκ τούτου περιορίζουν τη δημιουργία ελευθέρων ριζών μέσω αντιδράσεων που καταλύονται από μέταλλα.

Τα μικρού μοριακού βάρους ενδογενή αντιοξειδωτικά χωρίς ενζυμική δράση υποδιαίρονται περαιτέρω σε λιποδιαλυτά αντιοξειδωτικά, όπως η τοκοφερόλη (βιταμίνη E), τα καροτενοειδή, η χολερυθρίνη, ορισμένες κινόνες και πολυφαινόλες και σε υδατοδιαλυτά μόρια, όπως το ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C), το ουρικό οξύ και ορισμένες πολυφαινόλες (Sies, 1997). Γενικά τα υδατοδιαλυτά αντιοξειδωτικά βρίσκονται κυρίως στο κυτταρόπλασμα των κυττάρων, ενώ τα λιποδιαλυτά προστατεύουν τις κυτταρικές μεμβράνες από την υπεροξειδωση των λιπιδίων (Sies, 1997). Τα αντιοξειδωτικά που προσλαμβάνουμε μέσω της διατροφής είναι ενώσεις όπως η τοκοφερόλη, το β-καροτένιο, το λυκοπένιο, η βιταμίνη C, η λουτεΐνη, η ρεσβερατρόλη και διάφορες πολυφαινόλες (φλαβονοειδή και άλλες ενώσεις) (Noguchi et al., 2000, McAnulty et al., 2010).

Ενζυμικά Αντιοξειδωτικά	Τόπος Δράσης	Ιδιότητες
Δισμουτάση του υπεροξειδίου (SOD)	Μιτοχόνδρια, Κυτταρόπλασμα	Ρίζες δισμουτάσης του υπεροξειδίου
Κατάλυση (CAT)	Μιτοχόνδρια, Κυτταρόπλασμα	Απομάκρυνση του H ₂ O ₂
Υπεροξειδάση της γλουταθειόνης (GSH)	Μιτοχόνδρια, Κυτταρόπλασμα	Απομάκρυνση οργανικών υπεροξειδίων και του H ₂ O ₂
Αναγωγή της γλουταθειόνης (GR)	Μιτοχόνδρια, Κυτταρόπλασμα	Αναγωγή της GSSG σε GSH
Μη Ενζυμικά Αντιοξειδωτικά	Τόπος Δράσης	Ιδιότητες
Βιταμίνη C	Κυτταρόπλασμα και υδαρείς φάσεις του κυττάρου	Ανακυκλώνει τη βιταμίνη E και απομακρύνει τις ελεύθερες ρίζες
Βιταμίνη E	Κυτταρική μεμβράνη	Προστατεύει τις μεμβράνες από τη λιπιδική υπεροξειδωση
Ουρικό Οξύ	Προϊόν μεταβολισμού των πουρινών	Απομακρύνει ρίζες υδροξυλίου
Γλουταθειόνη	Τριπεπτίδιο κυρίως στον πυρήνα, κυτταρόπλασμα και μιτοχόνδρια	Αντιοξειδωτική άμυνα
α-λιποϊκό οξύ	Ενδογενείς θειόλες	Ανακυκλώνει τη βιταμίνη C και υποκατάστατο της γλουταθειόνης
Καροτενοειδή	Ιστό μεμβρανών	Απομακρύνει ελεύθερες ρίζες

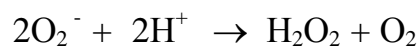
1.5.1. Ενζυμικοί μηχανισμοί

Τα αντιοξειδωτικά ένζυμα βρίσκονται κυρίως ενδοκυτταρικά με σκοπό τη διατήρηση της οξειδοαναγωγικής ισορροπίας εντός των κυττάρων, ενώ μπορεί να εμφανίσουν και δράση στη διατήρηση των εξωκυτταρικών αντιοξειδωτικών (Stocker et al., 2004).

Παραδείγματα ενζυμικών αμυντικών συστημάτων αποτελούν:

1.5.1.1. Δισμουτάση του υπεροξειδίου (SOD)

Η δισμουτάση του υπεροξειδίου υπάρχει σε όλους τους αερόβιους οργανισμούς και αποτελεί την πρώτη γραμμή άμυνας του οργανισμού. Μειώνει το χρόνο ημίσειας ζωής των ελευθέρων ριζών και καταλύει τη μετατροπή ανιόντων υπεροξειδίου σε υπεροξειδίο του υδρογόνου και οξυγόνο ως εξής:

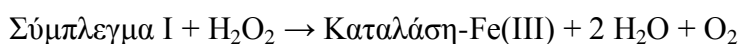
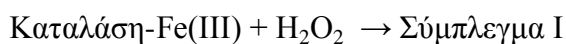


Αν και το ένζυμο αυτό απομονώθηκε για πρώτη φορά το 1939, μόλις το 1969 οι McCord και Fridovich απέδειξαν την αντιοξειδωτική δράση του. Το ένζυμο βρίσκεται τόσο ενδοκυτταρικά όσο και εξωκυτταρικά, απαντά σε αρκετές ισομορφές, οι οποίες διαφέρουν ως προς τη φύση του μετάλλου του ενεργού κέντρου, τη σύνθεση των αμινοξέων, καθώς και τον αριθμό των υπομονάδων, τους συμπαράγοντες και άλλα χαρακτηριστικά. Στον οργανισμό διακρίνονται τρεις μορφές δισμουτάσης του υπεροξειδίου, καθεμία από τις οποίες έχει συγκεκριμένη υποκυτταρική τοποθεσία και διαφορετική κατανομή στους ιστούς (Powers & Jackson, 2008). Η πρώτη περιέχει χαλκό (CuSOD) και ψευδάργυρο (ZnSOD) και βρίσκεται στο κυτταρόπλασμα των κυττάρων και των ερυθρών αιμοσφαιρίων, η δεύτερη περιέχει μαγγάνιο (MnSOD) και βρίσκεται στα μιτοχόνδρια και η τρίτη είναι μία υψηλού μοριακού βάρους εξωκυτταρική δισμουτάση του υπεροξειδίου που περιέχει σίδηρο (FeSOD) και εντοπίζεται στο πλάσμα και τους πνεύμονες (Mylonas & Kouretas, 1999). Στις αρτηρίες συναντάται κυρίως η εξωκυτταρική μορφή, η οποία συντίθεται από λίγους τύπους κυττάρων ανάμεσα στα οποία περιλαμβάνονται οι ινοβλάστες και τα ενδοθηλιακά κύτταρα. Ίσως διαδραματίζει κάποιο ρόλο στη ρύθμιση του αγγειακού τόνου μέσω της εξουδετέρωσης του O_2^- , το

οποίο εξουδετερώνει τον αγγειοχαλαρωτικό παράγοντα που εκκρίνεται από το ενδοθήλιο (NO⁻ ή παρόμοια ένωση) (Young & Woodside, 2001, Stocker et al., 2004, Δημόπουλος & Αντωνοπούλου, 2009). Ένα νέο συνένζυμο, το οποίο περιέχει νικέλιο στο ενεργό κέντρο (Ni-SOD), απομονώθηκε πρόσφατα στο *Streptomyces* και στα κυανοβακτήρια. Η Ni-SOD είναι μια μικρή πρωτεΐνη, που αποτελείται από 117 αμινοξέα και δεν εμφανίζει ομολογία με τις άλλες SOD. Κατά την άσκηση το 65-85% της δραστηριότητας της SOD εντοπίζεται στο κυτταρόπλασμα των μυϊκών κυττάρων, ενώ κατά την ηρεμία το μεγαλύτερο μέρος της SOD ενεργοποιείται στα μιτοχόνδρια (Powers & Lennon, 2000). Το υπεροξειδίο του υδρογόνου που προκύπτει από τη δράση του ενζύμου, χρησιμεύει ως υπόστρωμα για την καταλάση ή την υπεροξειδάση της γλουταθειόνης.

1.5.1.2. Καταλάση (CAT)

Η καταλάση απαντά στα αερόβια βακτήρια, τους μύκητες, τα κύτταρα των φυτών και των ζώων. Καταλύει τη μετατροπή του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε νερό και οξυγόνο σε δύο στάδια:



Το μόριο της καταλάσης είναι τετραμερές και αποτελείται από τέσσερις πρωτεϊνικές υπομονάδες, καθεμία από τις οποίες περιέχει μία ομάδα αίμης και ένα μόριο NADPH, ενώ περιέχει αιμικό σίδηρο στις ενεργές περιοχές του. Ο τύπος δράσης του είναι κυρίως τα υπεροξυσώματα, όπου παράγονται μεγάλες ποσότητες υπεροξειδίου του υδρογόνου κατά την οξειδωση μακρομορίων όπως τα λιπαρά οξέα μακριάς αλύσου, οπότε υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση υποστρώματος για να δράσει η καταλάση.

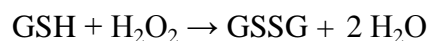
Σε μικρότερες ποσότητες βρίσκεται στο κυτταρόπλασμα, τα μιτοχόνδρια και τα μικροσώματα των κυττάρων. Υπάρχει σε διάφορους ιστούς και κύτταρα αλλά το μεγαλύτερο ποσοστό συναντάται στο ήπαρ και τα ερυθροκύτταρα και σε μικρότερες συγκεντρώσεις στην καρδιά, τον εγκέφαλο και τους μύες. Επίσης, ιδιαίτερα υψηλές ποσότητες καταλάσης περιέχονται στα ουδετερόφιλα και άλλα λευκά αιμοσφαίρια, όπου βοηθάει στην απομάκρυνση του υπεροξειδίου του υδρογόνου που προέρχεται από την αναπνευστική έκρηξη (Young & Woodside, 2001).

Η καταλάση εμφανίζει σημαντική ικανότητα διάσπασης του υπεροξειδίου του υδρογόνου και αποτελεί ένα από τα πιο ενεργά ένζυμα, γεγονός που αποδεικνύεται από τα μόρια H₂O₂ που καταστρέφονται ανά λεπτό ανά μόριο ενζύμου. Ωστόσο, η συγγένεια του ενζύμου με το H₂O₂ είναι χαμηλή και κατά συνέπεια απαιτούνται μεγάλες συγκεντρώσεις αντιδρώντος για να γίνει γρήγορα η αντίδραση. Το H₂O₂ διαπερνά εύκολα τις κυτταρικές μεμβράνες και για το λόγο αυτό τα ερυθροκύτταρα προστατεύουν τον οργανισμό από την καθολική έκθεση του στο H₂O₂ (Jenkins et al., 1993).

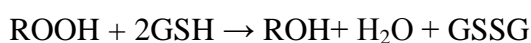
1.5.1.3. Υπεροξειδάση της γλουταθειόνης (GPx)

Αποτελεί την πρώτη σελινοπρωτεΐνη που ανακαλύφθηκε από τους Rotruck et al. (1973). Οι υπεροξειδάσες της γλουταθειόνης (GPxs) αποτελούνται από τέσσερις υποομάδες βάρους 22 kDa, η κάθε μια από τις οποίες περιέχει ένα άτομο του στοιχείου Se στο ενεργό της κέντρο. Το Se βρίσκεται ενσωματωμένο στην πρωτεΐνη υπό τη μορφή του αμινοξέος σελινοκυστεΐνη, το οποίο δεν είναι άλλο από κυστεΐνη με Se στη θέση που κανονικά υπάρχει θείο. Η υπεροξειδάση της γλουταθειόνης καταλύει αντιδράσεις αναγωγής του H₂O₂ σε νερό ή αντιδράσεις αναγωγής των υδροϋπεροξειδίων λιπαρών οξέων (ROOH) στις αντίστοιχες αλκοόλες (Mittler & Poulos, 2005, Smirnoff, 2005).

Η υπεροξειδάση της γλουταθειόνης χρησιμοποιεί ως υπόστρωμα την αναχθείσα γλουταθειόνη (GSH) για να επιτύχει την απομάκρυνση του H₂O₂ από τα κύτταρα σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Επιπρόσθετα, η υπεροξειδάση της γλουταθειόνης καταλύει τη μετατροπή της αναχθείσας μορφής της γλουταθειόνης στην οξειδωμένη της μορφή σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



(GSH: αναχθείσα γλουταθειόνη, GSSG: οξειδωμένη γλουταθειόνη, ROOH: υδροϋπεροξείδιο)

Στον άνθρωπο υπάρχουν δύο μορφές του ενζύμου υπεροξειδάσης της γλουταθειόνης, η μία μορφή εξαρτάται από το σελήνιο, ενώ η άλλη όχι (glutathione S-transferase GST). Αυτές οι δύο μορφές διαφέρουν ως προς τον αριθμό των υπομονάδων, τη φύση του δεσμού με το σελήνιο στο ενεργό κέντρο, καθώς και ως προς τους μηχανισμούς κατάλυσης. Σήμερα είναι πλέον γνωστές τέσσερις διαφορετικές GPxs (GPxs1-4) στα θηλαστικά, φέρουν όλες στην ενεργό θέση κυστεΐνη συνδεδεμένη με σελήνιο και συνεπώς η δράση τους εξαρτάται από την επάρκεια της τροφής σε σελήνιο.

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις της ενδοκυτταρικής μορφής εντοπίζονται στο ήπαρ και τα ερυθρά αιμοσφαίρια, αν και το ένζυμο είναι ευρέως κατανεμημένο σε όλους σχεδόν τους ιστούς. Υποκυτταρικά βρίσκεται κυρίως στο κυτταρόπλασμα και τα μιτοχόνδρια των κυττάρων (Halliwell & Gutteridge, 1999), καθιστώντας το συγκεκριμένο ένζυμο ως τον κύριο εκκαθαριστή του H₂O₂ σε αυτά τα διαμερίσματα. Η μορφή του ενζύμου που περιέχεται στο πλάσμα συντίθεται κυρίως στα νεφρά.

Δεδομένου ότι η καταλάση και η υπεροξειδάση της γλουταθειόνης έχουν ως κοινό στόχο την αναγωγή του H₂O₂, δημιουργείται το ερώτημα ποιο από τα δύο ένζυμα είναι πιο δραστικό. Ωστόσο, τα σχετικά επίπεδα υπεροξειδάσης της γλουταθειόνης και καταλάσης διαφέρουν από ιστό σε ιστό. Συγκεκριμένα, σε χαμηλές συγκεντρώσεις H₂O₂ στους ιστούς είναι πιο δραστική η καταλάση, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις H₂O₂ είναι πιο δραστική η υπεροξειδάση της γλουταθειόνης (Jenkins et al., 1993), αν και λίγες βιβλιογραφικές αναφορές μαρτυρούν το αντίθετο (Halliwell & Gutteridge, 1999). Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι ο εγκέφαλος έχει πολύ χαμηλά επίπεδα δραστηριότητας καταλάσης και υψηλά επίπεδα δραστηριότητας GPx, ενώ το ήπαρ έχει υψηλά επίπεδα και των δύο ενζύμων.

1.5.1.4. Αναγωγή της γλουταθειόνης (GR)

Η αναγωγή της γλουταθειόνης είναι ένζυμο με μοριακό βάρος 120.000, το οποίο ανακαλύφθηκε από τους Hopkins και Elliot (1931). Σε μεταγενέστερες εργασίες η αναγωγή της γλουταθειόνης περιγράφηκε στα ερυθροκύτταρα καθώς και σε άλλους ιστούς, όπως ήπαρ, νεφρούς, πάγκρεας, καρδιά, θυρεοειδή, καθώς επίσης στα λευκοκύτταρα, τα αιμοπετάλια και το πλάσμα. Η αναγωγή της γλουταθειόνης είναι ένζυμο εξαρτώμενο από τα φλαβινονουκλεοτίδια και έχει παρόμοια κατανομή στους ιστούς με την υπεροξειδάση της γλουταθειόνης

(Δημόπουλος & Αντωνοπούλου, 2009). Τόσο η ενζυμική (διά των υπεροξειδασών της γλουταθειόνης) όσο και η μη ενζυμική αδρανοποίηση των ελευθέρων ριζών από την αναχθείσα γλουταθειόνη (GSH) οδηγεί σε παραγωγή οξειδωμένης γλουταθειόνης (GSSG). Η GSSG απομακρύνεται από το κύτταρο, με αποτέλεσμα μείωση της ολικής ενδοκυττάριας γλουταθειόνης. Προκειμένου η γλουταθειόνη να εκπληρώσει το ρόλο της ως αντιοξειδωτική ουσία, απαιτείται η διατήρηση υψηλής ενδοκυττάριας αναλογίας αναχθείσας (GSH) προς οξειδωμένη γλουταθειόνη (GSSG). Αυτό επιτυγχάνεται με την παρακάτω βιοχημική αντίδραση, η οποία εξαρτάται απόλυτα από το NADPH:

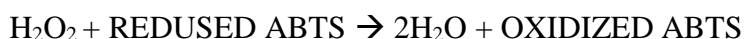


Η δραστηριότητα της αναγωγάσης της γλουταθειόνης μπορεί να αυξηθεί με δύο μηχανισμούς: αύξηση των επιπέδων/δραστηριότητας της αναγωγάσης της γλουταθειόνης ή αύξηση των επιπέδων NADPH. Το NADPH παρέχεται από το μονοπάτι των φωσφορικών πεντοζών όπου το πρώτο ένζυμο είναι η αφυδρογονάση της 6-φωσφορικής γλυκόζης. Η αναγωγή της γλουταθειόνης αποτελείται από δύο υπομονάδες καθεμία από τις οποίες περιέχει στην ενεργό περιοχή της ένα φλαβινο-αδενινο-δινουκλεοτίδιο (FAD). Το NADPH ανάγει το FAD, το οποίο στη συνέχεια μεταφέρει τα ηλεκτρόνια του στη δισουλφιδική γέφυρα. Οι δύο σουλφυδρυλομάδες που σχηματίζονται αλληλεπιδρούν με την GSSG και την ανάγουν σε 2 μόρια GSH. Η αναγωγή της γλουταθειόνης αποτελεί εξαιρετικά σταθερό ένζυμο, το οποίο δεν υφίσταται απώλεια της δραστηριότητάς του κατά τη μακρά συντήρηση. Η ανωτέρα ιδιότητα του ενζύμου βρίσκεται σε αντίθεση με τα περισσότερα ένζυμα των οποίων η δραστηριότητα μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, ενώ μέχρι τότε μόνο η καταλάση ήταν γνωστό ότι διατηρούσε την δραστηριότητά της επί μακρόν (Blumberg et al., 1962). Αυτό το ένζυμο και η καταλάση ανήκουν στους προστατευτικούς μηχανισμούς της σταθερότητας των ερυθροκυττάρων.

1.5.1.5. Λακτοϋπεροξειδάση (LPO)

Είναι το κύριο ένζυμο του γάλακτος με πλούσιες αντιμικροβιακές ιδιότητες που αποδίδονται στην παραγωγή υποθειοκυανικού ανιόντος (OSCN⁻) μέσω της οξείδωσης των θειοκυανιούχων ιόντων (SCN⁻) από την παρουσία μικρών

συγκεντρώσεων υπεροξειδίου του υδρογόνου (Seifu et al., 2004).



Η δράση του ενισχύεται και από τη δράση του ενζύμου ξανθίνη-οξειδάση. Η λακτουπεροξειδάση προέρχεται από το μαστό του ζώου καθώς συντίθεται από τα επιθηλιακά κύτταρα των αδενοκυψελίδων και τα ουδετερόφιλα (Isobe et al., 2011) και βρίσκεται στον ορό όπου αποτελεί το 0,5% των πρωτεϊνών του ορού. Επιζεί της παστερίωσης και αδρανοποιείται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 78 °C για 15s. Για το λόγο αυτό, η λακτουπεροξειδάση χρησιμοποιείται ως δείκτης για θερμικές επεξεργασίες του γάλακτος εντονότερες της παστερίωσης (π.χ. υψηλή παστερίωση) και η ανίχνευση της πραγματοποιείται με διάφορες μεθόδους (Fox & Kelly, 2006).

1.5.1.6. Μεταφοράση γλουταθειόνης (GST)

Οι GSTs διακρίνονται δομικά σε τρεις οικογένειες: τις κυτταροπλασματικές GSTs, που είναι αυτές που πρωτοανακαλύφθηκαν και έχουν μελετηθεί περισσότερο, τις μιτοχονδρικές της κ τάξης, τις μεμβρανικές μικροσωματικές GSTs και τις GSTs που προσδίδουν ανθεκτικότητα στο αντιβιοτικό φωσφομυκίνη (Chronopoulou & Labrou, 2009).

Με βάση την αμινοξική τους ακολουθία οι κυτταροπλασματικές GSTs μπορούν να διαχωριστούν σε ένα αριθμό τάξεων (Mannervik & Danielson, 1988). Στα θηλαστικά έχουν αναγνωριστεί οι επτά ακόλουθες τάξεις: α, μ, π, σ, θ, ζ και ω (Hayes & Pulford, 1995, Sheehan et al., 2001, Hayes et al., 2005). Τα ένζυμα GSTs είναι γνωστά κυρίως ως ένζυμα αποτοξίνωσης (Hebert et al., 1995, Navrot et al., 2007). Επίσης, είναι γνωστά για το ρόλο τους στην αντίσταση σε χημειοθεραπευτικά φάρμακα καρκίνου, σε εντομοκτόνα, σε μυκητοκτόνα και σε μικροβιακά αντιβιοτικά (Edwards et al., 2000, Navrot et al., 2007, Romero et al., 2012). Μια άλλη λειτουργία των GSTs είναι η προστασία των κυττάρων από ζημιές που επιφέρει η οξειδωτική καταπόνηση. Πολλά ένζυμα GSTs έχουν βρεθεί να έχουν δράση υπεροξειδάσης της γλουταθειόνης έναντι οργανικών υδροϋπεροξειδίων λιπαρών οξέων που παράγονται κατά τον οξειδωτικό τραυματισμό (Cummins et al., 1999). Αυτά τα ένζυμα ανάγουν οργανικά υδροϋπεροξειδία λιπαρών οξέων, τα οποία απελευθερώνονται κατόπιν οξειδωτικής βλάβης των μεμβρανών, στις αντίστοιχες μονοϋδρόξυ-αλκοόλες, χρησιμοποιώντας γλουταθειό ως δότη ηλεκτρονίου σύμφωνα

με την παρακάτω αντίδραση:



1.5.2. Μη ενζυμικοί μηχανισμοί

Όταν μια δραστική ρίζα αντιδρά με ένα μόριο παράγονται δευτερογενείς ρίζες, οι οποίες στη συνέχεια μπορούν να αντιδράσουν με άλλους στόχους προς παραγωγή ακόμη περισσότερων ριζών. Κλασικό παράδειγμα αποτελεί η αλυσιδωτή αντίδραση υπεροξειδωσίας των λιπιδίων, η οποία συνεχίζεται έως ότου δύο ρίζες ενωθούν προς σταθερό προϊόν ή εξουδετερωθούν από τα μη ενζυμικά αντιοξειδωτικά. Τα λιποδιαλυτά και τα υδατοδιαλυτά μη ενζυμικά αντιοξειδωτικά που διακόπτουν την αλυσιδωτή αντίδραση είναι μικρά μόρια, π.χ. γλουταθειόνη, βιταμίνη Ε, που μπορούν να λάβουν ηλεκτρόνιο από μια ρίζα ή να δώσουν ηλεκτρόνιο προς σχηματισμό σταθερών παραπροϊόντων. Η αντίδραση οδηγεί σε οξειδωση του αντιοξειδωτικού, το οποίο πρέπει να αναγεννηθεί ή να αντικατασταθεί. Εξ' ορισμού, η αντιοξειδωτική ρίζα είναι σχετικά αδρανής και δεν μπορεί να αντιδράσει με άλλα μόρια.

1.5.2.1. Ασκορβικό Οξύ (Βιταμίνη C)

Απομονώθηκε πρωταρχικά από τα επινεφρίδια και τα εσπεριδοειδή φρούτα και έρευνες έχουν δείξει ότι ενώ τα φυτά και τα περισσότερα ζώα μπορούν ενδογενώς να το συνθέσουν, ο ανθρώπινος οργανισμός κατά τη διάρκεια της εξέλιξής του έχασε την ικανότητα του να το συνθέτει γι' αυτό είναι απαραίτητο να λαμβάνεται καθημερινά μέσω της διατροφής (Laurson, 2001). Πλήρης έλλειψη ή πολύ χαμηλά επίπεδα βιταμίνης C στη διατροφή του ανθρώπου, οδηγούν στην εμφάνιση της πάθησης σκορβούτο. Πηγές πλούσιες σε ασκορβικό οξύ θεωρούνται τα λαχανικά και τα φρούτα και ιδιαίτερα τα εσπεριδοειδή.

Το ασκορβικό οξύ είναι ένα από τα κυριότερα αντιοξειδωτικά του πλάσματος και περιέχει δύο ιονιζόμενες ομάδες -OH. Αποτελεί σημαντικότατο υδρόφιλο, υδατοδιαλυτό αντιοξειδωτικό με υψηλή αναγωγική δύναμη που απομακρύνει τις ενεργές μορφές οξυγόνου και αζώτου είτε άμεσα, ως δότης ηλεκτρονίων, είτε έμμεσα, ανάγοντας τα ιόντα σιδήρου και χαλκού και προμηθεύοντας με ηλεκτρόνια

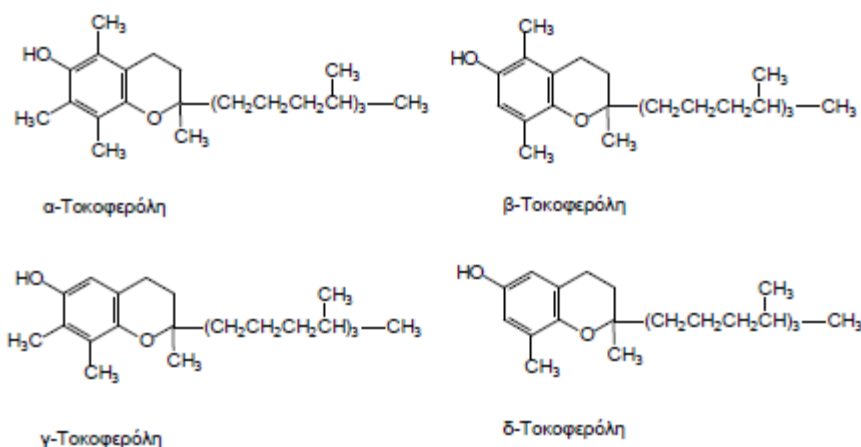
τόσο ένζυμα όσο και οξειδωτικές ενώσεις. Έτσι μπορεί να αλληλεπιδράσει με πληθώρα ελευθέρων ριζών που βρίσκονται μέσα και έξω από τα κύτταρα (Goldfarb et al., 2011, Nikolaidis et al., 2012). Επίσης, συμβάλλει στη φυσιολογική λειτουργία του ανοσοποιητικού συστήματος και διευκολύνει την απορρόφηση άλλων θρεπτικών συστατικών, όπως η βιταμίνη E και το σελήνιο. Η ρίζα του ασκορβικού οξέος επαναφέρεται στην κανονική μορφή από τη γλουταθειόνη και το NADH ή NADPH ενώ η ίδια η βιταμίνη C αναγεννά τη βιταμίνη E (Evans et al., 2001, Young & Woodside, 2001, Calder et al., 2009).

Επιπλέον, θεωρείται ότι ανάγει την οξειδωμένη α- τοκοφερόλη σχηματίζοντας ρίζα ασκορβικού οξέος (διϋδροασκορβικό) προσλαμβάνοντας δύο άτομα υδρογόνου, επιτρέποντας τη διαρκή ανακύκλωση της α- τοκοφερόλης στον οργανισμό (Buettner, 1993). Το ασκορβικό οξύ δημιουργεί ενώσεις με τα ιόντα σιδήρου και χαλκού εμποδίζοντας αρχικά τη δράση τους και μειώνοντας στη συνέχεια τη λιπιδική υπεροξειδωση (Sies et al., 1995). Έχει παρατηρηθεί ότι στους ιστούς που συναντάμε σημαντική παραγωγή ελεύθερων ριζών υπάρχει ταυτόχρονα υψηλή συγκέντρωση ασκορβικού οξέος που περιορίζει την υπεροξειδωση των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων και προφανώς αποτελεί προσαρμογή του οργανισμού στο οξειδωτικό στρες (Goldfarb et al., 2011). Η αντιοξειδωτική του δράση είναι ιδιαίτερα έκδηλη στους πνεύμονες και στο φακό του ματιού (Griffiths et al., 2001, Fang et al., 2002), ενώ συντίθεται στο ήπαρ από D-γλυκόζη και D- γαλακτόζη και συμμετέχει στη σύνθεση του κολλαγόνου.

1.5.2.2. Βιταμίνη E

Η βιταμίνη E είναι μια λιποδιαλυτή βιταμίνη, η οποία λόγω των λιπόφιλων ιδιοτήτων της μπορεί να διαπεράσει τις κυτταρικές μεμβράνες και να περιορίσει την υπεροξειδωση των λιπιδίων. Αποτελείται από μία ομάδα λιποδιαλυτών ενώσεων που περιλαμβάνει τέσσερις τοκοφερόλες (α, β, γ, δ) και τέσσερις τοκοτριενόλες (α, β, γ, δ). Οι τοκοφερόλες έχουν ένα δακτύλιο χρωμανόλης και μία ακολουθία φυτόλης και οι 4 μορφές διαφέρουν μεταξύ τους στον αριθμό και τη θέση των μεθυλομάδων στο δακτύλιο. Οι τοκοτριενόλες είναι χημικά παρόμοιες αλλά έχουν ακόρεστες ακολουθίες. Ωστόσο, η α-τοκοφερόλη είναι το πιο δραστικό και το πιο διαδεδομένο στη φύση ισομερές της βιταμίνης E. Δεδομένου ότι η βιταμίνη E συντίθεται από τα φυτά, πλούσια πηγή βιταμίνης E είναι κυρίως τα φυτικά έλαια και ο φλοιός των

δημητριακών καρπών. Είναι απαραίτητο συστατικό της διατροφής όχι μόνο των ζώων, αλλά και των ανθρώπων. Σήμερα συναντάμε στο εμπόριο και τη συνθετική βιταμίνη E, η οποία δεν είναι ισοδύναμης αξίας με τη φυσική, καθώς διαφέρουν στη σύσταση, τη δομή, τη βιοδιαθεσιμότητα και τη βιολογική τους δράση (Bowen et al., 1998).



Η βιταμίνη E δρα ως εκκαθαριστής των ελευθέρων ριζών στις μεμβράνες και στα λιποπρωτεϊνικά μόρια. Η αντιοξειδωτική δράση της ασκείται μέσω της προσφοράς του υδρογόνου του αρωματικού υδροξυλίου με αποτέλεσμα οι ρίζες που παράγονται κατά την υπεροξειδωση των λιπαρών οξέων να προσλαμβάνουν το άτομο του υδρογόνου και να μετατρέπονται σε λιποϋδροϋπεροξειδία τερματίζοντας τις αλυσιδωτές οξειδωτικές αντιδράσεις (Silva et al., 2010). Η βιταμίνη E δεν εμποδίζει το σχηματισμό της αρχικής λιποειδικής ρίζας σε ένα περιβάλλον πλούσιο σε λιποειδικά μόρια αλλά μειώνει το σχηματισμό των δευτερογενών ριζών. Εκτός από τον αντιοξειδωτικό της ρόλο, εμφανίζει δομικό ρόλο στη σταθεροποίηση των μεμβρανών. Η διαιτητική βιταμίνη E αποτελείται κυρίως από την α- και γ-τοκοφερόλη (Calder et al., 2009). Η α-τοκοφερόλη δρα ως δότης ηλεκτρονίων αντιδρώντας με ελεύθερες ρίζες, κυρίως με αυτές που είναι λιποειδικής φύσης. Μπορεί να αναγεννηθεί αντιδρώντας στην υδάτινη κοινή επιφάνεια με κάποιο υδρόφιλο αντιοξειδωτικό όπως το ασκορβικό οξύ, την ανηγμένη γλουταθειόνη ή το ουρικό οξύ (Nikolaidis et al., 2012). Εναλλακτικά, μπορούν να συνδυαστούν δύο ρίζες α- τοκοφερόλης και να σχηματιστεί ένα σταθερό διμερές ή η ρίζα τοκοφερόλης να οξειδωθεί πλήρως σε τοκοφερουλοκίνη (Young & Woodside, 2001). Επιπρόσθετα,

η α-τοκοφερόλη θεωρείται ότι αναστέλλει την οξειδωση της λιποπρωτεΐνης χαμηλής πυκνότητας (LDL), ότι μειώνει την παραγωγή των προσταγλαδινών και ότι αποτελεί τον πρωταρχικό μηχανισμό για την αποτροπή του μυϊκού τραυματισμού (Coombes et al., 2001, Silva et al., 2010). Επίσης, οι βιταμίνες C και E λειτουργούν μαζί ως αντιοξειδωτικές ουσίες σε μια κυκλικού τύπου αντίδραση (Gutteridge et al., 1995) .

1.5.2.3. Σελήνιο

Το σελήνιο είναι ένα βασικό ιχνοστοιχείο με αντιοξειδωτικές, αντιφλεγμονώδεις και ανοσορυθμιστικές ιδιότητες (Duntas, 2009, Huang et al., 2011). Το σελήνιο (Se) αναγνωρίστηκε για πρώτη φορά στη στοιχειακή του μορφή το 1817 από το Σουηδό χημικό Berzelius, ενώ οι Schwarz και Foltz ανακάλυψαν το σημαντικό ρόλο που διαδραματίζει στους ζωικούς οργανισμούς 140 χρόνια αργότερα (Schwarz, 1976). Η ανακάλυψη αυτή βασίστηκε στην ανεύρεση του προστατευτικού ρόλου που ασκεί το σελήνιο κατά της ηπατικής νέκρωσης σε ποντίκια με έλλειψη βιταμίνης E (Schwarz, 1976). Από τα τέλη της δεκαετίας του '60 αναπτύχθηκε ιδιαίτερο ενδιαφέρον για το ρόλο του σεληνίου στην ανθρώπινη υγεία (Combs & Gray, 1998). Το 1973, δύο ερευνητικές ομάδες αναγνώρισαν το σελήνιο ως το βασικό συστατικό του ενζύμου υπεροξειδάσης της γλουταθειόνης (Flohe et al., 1973, Rotruck et al., 1973).

Το σελήνιο αποτελεί συστατικό των αμινοξέων σεληνοκυστεΐνη και σεληνομεθειονίνη. Κάτω από φυσιολογικό pH είναι πλήρως ιονισμένο και λειτουργεί ως εξαιρετικά αποτελεσματικός καταλύτης (Arthur et al., 1997). Στα θηλαστικά υπάρχουν μέχρι και 100 σεληνοπρωτεΐνες (Burk & Hill, 1993) από τις οποίες έχουν αναγνωριστεί οι 30 (Evenson & Sunde, 1988). Η κύρια σεληνοπρωτεΐνη στο πλάσμα είναι η σεληνοπρωτεΐνη P (Burk & Hill, 1993). Στους ανθρώπους λειτουργεί ως συμπάρονας (συνένζυμο) για την αναγωγή αντιοξειδωτικών ενζύμων, όπως η υπεροξειδάση της γλουταθειόνης και μερικές μορφές της ρεδοκτάσης της θειορεδοξίνης . Τα επίπεδα σεληνίου στον οργανισμό εξαρτώνται από την ποσότητα του σεληνίου της τροφής που καταναλώνουμε. Το σελήνιο σχετίζεται κυρίως με τις ζωικές πρωτεΐνες. Συνεπώς, το ζωικό κρέας και το ψάρι αποτελούν σημαντικές πηγές. Σημαντικές, επίσης, διατροφικές πηγές αποτελούν οι ξηροί καρποί και τα δημητριακά. Ωστόσο, η συγκέντρωση του σεληνίου σε τέτοιες περιπτώσεις εξαρτάται από τη συγκέντρωσή του στο χώμα στο οποίο αναπτύσσονται. Ωστόσο, αξίζει να

σημειωθεί ότι το σελήνιο που βρίσκεται υπό τη μορφή L(+) σεληνομεθειονίνης απορροφάται καλύτερα και παραμένει βιολογικά ενεργό σε σχέση με το σελινίτη, που αποδομείται ταχύτερα και δεν απορροφάται εξίσου ικανοποιητικά (Swanson et al., 1991).

Το σελήνιο στους ζωικούς οργανισμούς προέρχεται από τα φυτά, τα οποία με τη σειρά τους το απορροφούν από τη γη στην ανόργανη μορφή του. Στα βιολογικά συστήματα η σεληνοκυστεΐνη είναι η βιολογικά ενεργή μορφή σεληνίου. Η σεληνοκυστεΐνη είναι ανάλογη της κυστεΐνης με μόνη διαφορά ότι σε φυσιολογικό pH βρίσκεται σε ιονισμένη πιο δραστική μορφή, ενώ η κυστεΐνη είναι λιγότερο ενεργή. Το σελήνιο εκφράζει τις βιολογικές του δράσεις μέσω των σεληνοπρωτεϊνών. Ειδικά, εισέρχεται στα κύτταρα των θηλαστικών με τη μορφή Sec (σεληνοκυστεΐνη), SeMet (σεληνομεθειονίνη), σελινίτη και άλλων ουσιών και μαζί με τις ενδοκυττάρια αποθήκες μεταβολίζεται και σχηματίζει το σεληνίδιο (H_2Se), το οποίο είναι το υπόστρωμα για το σχηματισμό σεληνοκυστεΐνης και τελικά των σεληνοπρωτεϊνών. Η δράση του σεληνίου στον οργανισμό είναι δοσοεξαρτώμενη. Σε μικρές συγκεντρώσεις έχει αντιοξειδωτικό ρόλο, ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από αυτές που απαιτούνται για τη μέγιστη δυνατή σύνθεση σεληνοπρωτεϊνών, παρουσιάζονται σημεία τοξικότητας επειδή προάγεται η προ-οξειδωτική δράση με επιβλαβείς συνέπειες (Vinceti et al., 2001). Επίσης, πέραν των σεληνοπρωτεϊνών, υπάρχουν και πρωτεΐνες οι οποίες αντικαθιστούν τη μεθειονίνη με σεληνομεθειονίνη όταν υπάρχει υψηλή συγκέντρωση σεληνομεθειονίνης και η ενδοκυττάρια αναλογία S/Se είναι χαμηλή. Δεν έχει αποδειχτεί ακόμα εάν οι πρωτεΐνες αυτές έχουν κάποιο φυσιολογικό ρόλο (Behne & Kyriakopoulos, 2001).

1.5.2.4. Γλουταθειόνη (GSH)

Στα κύτταρα εντοπίζονται σημαντικές ποσότητες μη πρωτεϊνικών θειολών οι οποίες συμμετέχουν σε μοριακές, φυσιολογικές και μεταβολικές λειτουργίες μέσω αντιδράσεων ανταλλαγής θειολών-δισουλφιδίων (Kunert & Foyer, 1993). Οι θειόλες αποτελούν ισχυρά αντιοξειδωτικά και εμπλέκονται στη σύνθεση DNA και πρωτεϊνών και την ενεργοποίηση - απενεργοποίηση ενζύμων. Το τριπεπτίδιο L-γ-γλουτάμυλο-L-κυστεΐνυλο-γλυκίνη (L-γ-glutamyl-L-cysteinyl-glycine) ή GSH με μοριακό βάρος 307 αποτελεί τη σπουδαιότερη θειόλη που έχει βρεθεί τόσο σε

φυτικά και ζωικά κύτταρα όσο και σε αερόβια βακτήρια (π.χ. στο *E. coli*) σε συγκεντρώσεις της τάξης των mM (Foyer et al., 1994, Foyer & Noctor, 2011). Σε κανονικές συνθήκες, η γλουταθειόνη υπάρχει σε ανηγμένη μορφή (GSH), που αντιστοιχεί στο 90-95% της ολικής ποσότητας γλουταθειόνης (Hayes et al., 2005, Wójcik et al., 2009). Ένα μικρό ποσοστό συναντάται και στην πλήρη οξειδωμένη μορφή της (GSSG-δισουλφίδιο της γλουταθειόνης) και προκύπτει ύστερα από την οξείδωση και το σχηματισμό δισουλφιδικής γέφυρας μεταξύ δύο μορίων γλουταθειόνης (Tausz & Sircelj, 2004).

Η γλουταθειόνη είναι ευρέως διαδεδομένη τόσο σε κατώτερους όσο και σε ανώτερους οργανισμούς (Noctor et al., 1998, Soranzo et al., 2004). Θεωρείται ο σημαντικότερος ρυθμιστής της ενδοκυττάριας οξειδοαναγωγικής κατάστασης και συμμετέχει στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (Mendoza et al., 2005, Schroer et al., 2011). *In vitro*, η γλουταθειόνη μπορεί να αντιδράσει άμεσα εξουδετερώνοντας ουσίες όπως η ρίζα υδροξυλίου, το υποχλωριώδες οξύ, το υπεροξυνιτρώδες (peroxynitrite), υπεροξυλικές και αλκοξυλικές ρίζες, ελεύθερες ρίζες με κέντρο το άτομο του άνθρακα και το μονήρες οξυγόνο (Gechev et al., 2006, Schroer et al., 2011). Επίσης, ανάγει άμεσα το οξειδωμένο ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C) μέσω της αναγωγάσης του διϋδροασκορβικού (May et al., 2003).

Προστατεύει τις πρωτεΐνες από την οξείδωση (Dixon et al., 2005, Hurd et al., 2005), όπως και τις GSTs για τις οποίες λειτουργεί και ως υπόστρωμα ή συμπαράγοντας (Chroponoulou et al., 2011). Ακόμα λειτουργεί ως συνένζυμο στη βιοσύνθεση των δεοξυριβονουκλεοτιδίων, ενώ συμμετέχει στη βιοσύνθεση αμινοξέων και την επιδιόρθωση του DNA (Lushchack, 2012). Παίρνει μέρος στην οξειδοαναγωγική ρύθμιση μοριακών διεργασιών (Forman et al., 2004) και εμπλέκεται στην έκφραση γονιδίων και την απόπτωση (Sies, 1999), καθώς και το μεταβολισμό οιστρογόνων και προσταγλαδινών (Lushchack, 2012).

1.5.2.5. Πολυφαινόλες

Οι πολυφαινόλες είναι μια μεγάλη και ετερογενής κατηγορία χημικών ενώσεων, αρκετά διαδεδομένες στο φυτικό βασίλειο (φαινολικές ενώσεις, PP) αφού ήδη έχουν ταυτοποιηθεί περισσότερες από 8000. Είναι φαινολικές ενώσεις με έναν τουλάχιστον αρωματικό δακτύλιο βενζολίου στον οποίο συνδέονται μία ή περισσότερες

υδροξυλικές ομάδες (Harborne, 1989). Οι πολυφαινόλες παράγονται ως δευτερογενείς μεταβολίτες από τα φυτά και ενισχύουν την άμυνα των φυτών έναντι των εντόμων, των μικροβίων και της υπεριώδους ακτινοβολίας. Επίσης, φαίνεται να συσχετίζονται και με το φαινότυπο των φυτών, συμβάλλοντας σε ιδιότητές τους όπως είναι το χρώμα, το άρωμα και η ελαστικότητα των ιστών (Scalbert et al., 2002). Ταυτόχρονα, οι πολυφαινόλες συμβάλουν στην ανάπτυξη και αναπαραγωγή των φυτών (Bravo, 1998, Heim et al., 2002).

Χωρίζονται σε διαφορετικές κατηγορίες ανάλογα με τον αριθμό των αρωματικών δακτυλίων που περιέχουν και τις ομάδες που είναι συνδεδεμένες σε αυτούς. Έτσι οι πολυφαινόλες διακρίνονται στα φλαβονοειδή, τα φαινολικά οξέα, τα στιλβένια και τις λιγνάνες (Manach et al., 2004). Συνθετικές φαινόλες συχνά προστίθενται σαν συντηρητικά σε τρόφιμα πλούσια σε λιπαρά (Leclercq et al., 2000).

Οι πολυφαινόλες χαρακτηρίζονται για την ευεργετική επίδραση που προσφέρουν στον οργανισμό που τις προσλαμβάνει σε καθημερινή ωστόσο βάση (Scalbert et al., 2002). Πράγματι, ορισμένα φλαβονοειδή έχει αναφερθεί ότι παρουσιάζουν αντιαλλεργική, αντισπασμολυτική, αντισηπτική, αγγειοδιασταλτική και καρδιοτονωτική δράση (Walker, 2000). Τα τελευταία χρόνια μάλιστα, οι πολυφαινόλες φαίνεται να προσελκύουν το επιστημονικό ενδιαφέρον πολλών ερευνητών, καθώς πλήθος επιδημιολογικών μελετών αποδεικνύει μία αρνητική συσχέτιση μεταξύ επιπέδων ημερήσιας πρόσληψης των ενώσεων αυτών και της εμφάνισης καρκίνου (Kaur & Karor, 2001). Η σπουδαιότητα των πολυφαινολών αποδίδεται κυρίως στην αντιοξειδωτική τους δράση που συνδέεται άμεσα με την προστασία έναντι των ενεργών μορφών του οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS) $O_2^{\cdot-}$, HO^{\cdot} , ROO^{\cdot} και NO^{\cdot} που αποτελούν προϊόντα του ενεργειακού μεταβολισμού.

Αξίζει να αναφερθεί όμως ότι υπάρχουν και εργασίες οι οποίες θεωρούν πως η αυξημένη πρόσληψη τέτοιων ενώσεων δημιουργεί προβλήματα στο οργανισμό, καθώς μειώνουν τη βιοδιαθεσιμότητα των πρωτεϊνών και κάποιων ιχνοστοιχείων (O' Connel & Fox, 2001). Τα φλαβονοειδή είναι η πλέον διαδεδομένη και καλύτερα μελετημένη κατηγορία πολυφαινολών. Είναι ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους με δύο αρωματικούς δακτυλίους (A και B) που συνδέονται μέσω ενός πυρανικού δακτυλίου (C) που περιέχει οξυγόνο, δηλαδή παρουσιάζουν διαμόρφωση C6-C3-C6 (Balasundram et al., 2006).

Τα φλαβονοειδή διακρίνονται κυρίως στις εξής κατηγορίες: τις φλαβονόλες (π.χ. κερκετίνη, ρουτίνη, καμπφερόλη και μυρικετίνη), τις φλαβόνες (π.χ. απιγενίνη και λουτεολίνη), τις ισοφλαβόνες (π.χ. γενιστεΐνη και δαϊντζεΐνη), τις φλαβανόνες (π.χ. ναριγενίνη και εσπεριτίνη), τις ανθοκυανιδίνες (π.χ. κυανιδίνη, δελφινιδίνη και μαλβιδίνη) και τις φλαβανόλες (π.χ. κατεχίνη, επικατεχίνη και γαλλοκατεχίνη). Τα φλαβονοειδή έχει βρεθεί ότι έχουν αντιοξειδωτική δράση λειτουργώντας κυρίως με τους εξής τρεις τρόπους: ως δότες πρωτονίων, ως δότες κατιόντων υδρογόνου και αντιδρώντας με ιόντα χαλκού και σιδήρου, με αποτέλεσμα τον τερματισμό αλυσιδωτών αντιδράσεων (Pannala et al., 2001). Επίσης, τα φλαβονοειδή μπορεί να αντιδρούν με σάκχαρα όπως η D-γλυκόζη, η L-ραμνόζη, η γαλακτόζη, η αραβινόζη και η λυγνίνη και να σχηματίζουν γλυκοσΐδια (Cook & Samman 1996, Ferguson 2001).

Η δεύτερη μεγαλύτερη κατηγορία είναι τα φαινολικά οξέα, τα οποία είναι παράγωγα του υδροξυβενζοϊκού και του υδροξυκιναμικού οξέος. Από χημική άποψη, ως φαινολικά οξέα ορίζονται τα μόρια που διαθέτουν έναν αρωματικό δακτύλιο δεσμευμένο σε έναν ή περισσότερους από τους υδρογονωμένους υποκαταστάτες, συμπεριλαμβανομένων των λειτουργικών τους παραγώγων (Lafay & Gil-Izquierdo, 2008). Τα υδροξυβενζοϊκά οξέα (π.χ. γαλλικό οξύ, πρωτοκατεχοϊκό οξύ) βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις στα μέρη των φυτών, ενώ αποτελούν συνήθως υπομονάδες πολυμερών όπως οι υδρολυόμενες ταννίνες (Clifford & Scalbert 2000). Τα υδροξυκιναμικά οξέα βρίσκονται περισσότερο συχνά στα φυτά και τα κυριότερα μέλη τους είναι το καφεϊκό οξύ, το κουμαρικό οξύ, το φερουλικό οξύ και τα σιναπικά οξέα.

Από βιολογικής άποψης, τα φαινολικά οξέα παρουσιάζουν μια πληθώρα δράσεων, αφού πολλά από αυτά εμφανίζουν αντιμικροβιακή (αντιβακτηριακή και αντιμυκητιασική) και αντιϊική δράση (Corthout et al., 1994, Panizzi et al., 2002). Συγκεκριμένα, το χλωρογενικό, το καφεϊκό, το π-κουμαρικό και το φερουλικό έχουν επιδείξει δράση έναντι του μικροβίου *Listeria monocytogenes*, δρώντας άλλα ως βακτηριοστατικά και άλλα ως βακτηριοκτόνα (Wen et al., 2003). Η αντιφλεγμονώδης και η κυτταροστατική δράση συμπεριλαμβάνονται ακόμα στις ιδιότητες των φαινολικών οξέων (Fernandez et al., 1998), όπως και η μείωση των επιπέδων χοληστερόλης (Nakajima et al., 1992).

Τέλος, ως γνήσιοι εκπρόσωποι των φαινολικών παραγώγων εμφανίζουν αντιοξειδωτική δράση (Carton et al., 2001). Κάποια φαινολικά οξέα (2,3-

διυδροξύβενζοϊκό οξύ, 3,4- διυδροξύβενζοϊκό οξύ, καφεϊκό οξύ) αλληλεπιδρούν με τον δισθενή σίδηρο και εμποδίζουν την οξειδωση του DNA σε *in vitro* μελέτες (Lodovici et al., 2001). Μάλιστα, εστέρες πολλών φαινολικών οξέων έχουν εμφανίσει κυτταροτοξικότητα σε ανθρώπινες καρκινικές σειρές κυττάρων της γλώσσας, με αποτέλεσμα να θεωρείται πιθανή η χρησιμότητά τους σε θεραπευτικά σχήματα για την καταπολέμηση στοματικών καρκίνων (Lee et al., 2005).

Τα στυλβένια (π.χ. ρεσβερατρόλη, αστρινγίνη, πικεΐδη) αποτελούν ένα μικρό ποσοστό των πολυφαινολών που προσλαμβάνονται μέσω της διατροφής. Το σημαντικότερο μέλος τους είναι η ρεσβερατρόλη που αποτελείται από δύο αρωματικούς δακτυλίους ενωμένους με μία γέφυρα μεθυλενίου (Francisco & Resurreccion, 2008). Είναι μια από τις καλύτερα μελετημένες πολυφαινόλες γιατί έχει παρουσιάσει σημαντική αντικαρκινική δράση (Bhat & Pezzuto, 2002).

Οι λιγνάνες σχηματίζονται από δύο φαινυλπροπανικές ομάδες, η κυριότερη πηγή τους είναι ο λιναρόσπορος, ενώ άλλα δημητριακά, φρούτα και λαχανικά περιέχουν μικρές ποσότητές τους (Adlercreutz & Mazur, 1997).

1.5.2.6. Λιγνάνες

Σχετίζονται χημικά με τις πολυμερικές λιγνίνες των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτών (Ayres & Loike, 1990). Οι λιγνάνες ανήκουν σε μια ομάδα φυτικών φαινολών, των οποίων η δομή καθορίζεται από την ένωση δύο κινναμικών οξέων (δομή 2,3- διβενζυλβουτενίου) ή των βιογενετικών ισοδυνάμων τους. Η πλειοψηφία των λιγνανών που μέχρι σήμερα έχουν εντοπιστεί στη φύση (Rao, 1978, Ayres & Loike, 1990) απαντάται σε ελεύθερη μορφή στα ξυλώδη τμήματα των φυτών. Αρκετές λιγνάνες έχουν απομονωθεί από άλλα μέρη των φυτών, όπως οι ρίζες, τα φύλλα και ο καρπός, συνήθως σε γλυκοσυλιωμένη μορφή (Mazur, 2000). Αποτελούν δευτερεύοντα συστατικά των κυτταρικών τοιχωμάτων και των φυτικών ινών των σπόρων, των φρούτων, των λαχανικών και των μούρων (Whitten & Patisaul, 2001).

Η καταγραφή των λιγνανών στη φύση περιλαμβάνει σχεδόν 500 ενώσεις (Ayres & Loike, 1990) παρόλο που ο αριθμός τους αυξάνεται συνεχώς (Ward, 1993). Σύμφωνα με τον κύριο όγκο της μέχρι σήμερα βιβλιογραφίας, στις λιγνάνες που εμπεριέχονται στο σησαμόσπορο έχει αποδοθεί μια πληθώρα ευεργετικών επιδράσεων. Συγκεκριμένα, η σησαμίνη και η σησαμολίνη έχουν αναφερθεί ότι έχουν

πολλές φαρμακολογικές ιδιότητες, π.χ. αντιοξειδωτική δράση (Suja et al., 2004), αντιπολλαπλασιαστική δραστηριότητα (Yokota et al., 2007), ενίσχυση της αντιοξειδωτικής δράσης της βιταμίνης E κατά την υπεροξείδωση των λιπιδίων (Hemalatha, & Rao, 2004), μείωση των επιπέδων της χοληστερόλης (Visavadiya & Narasimhacharya, 2008), αντιυπερτασική δράση (Lee et al, 2004, Nakano et al., 2008) και νευροπροστατευτική δράση έναντι της υποξίας ή της εγκεφαλικής βλάβης (Cheng et al., 2006). Οι Sirato-Yasumoto et al. (2003), ανέφεραν βακτηριοκτόνες και εντομοκτόνες δραστηριότητες των λιγνανών.

Οι Kamal-Eldin et al. (2011) ανέφεραν ότι οι λιγνάνες του σησαμιού διαφοροποιούν το μεταβολισμό των λιπαρών οξέων, αναστέλλουν την απορρόφηση της χοληστερόλης και τη βιοσύνθεσή της, βελτιώνουν τις λειτουργίες του ήπατος σε σχέση με το μεταβολισμό της αλκοόλης και ενισχύουν την αντιγήρανση.

Η σησαμόλη είναι μια οργανική, φαινολική ένωση, η οποία είναι ένα από τα σημαντικότερα συστατικά του σησαμέλαιου. Η σησαμόλη παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα σε φυσιολογικές περιοχές pH και σε υψηλές θερμοκρασίες (Joshi et al., 2005). Η σησαμόλη δρα ως αντιοξειδωτικό και η διαλυτότητά της σε λιπαρές και υδατικές φάσεις την κάνουν ένα ισχυρό αντιοξειδωτικό (Joshi et al., 2005). Η δραστηριότητα της σησαμόλης ενάντια στην εξουδετέρωση των ελεύθερων ριζών (IC₅₀ = 6,0 μg / ml) ήταν αισθητά υψηλότερη σε σύγκριση με το ασκορβικό οξύ που χρησιμοποιήθηκε ως αντιοξειδωτικό αναφοράς (βιταμίνη C, IC₅₀ = 4,8 μg / ml) (Karadia et al., 2002).

Σύμφωνα με τους Hayes et al. (2009), η σησαμόλη (500- 2000 lg / ml) μείωσε την οξείδωση των λιπιδίων (P <0,001) σε μύες βοοειδών και χοίρων, ωστόσο, κανένα βαθμιαίο αποτέλεσμα δεν παρατηρήθηκε με τη σταδιακή αύξηση των επιπέδων της σησαμόλης (P> 0,05). Μάλιστα, η σησαμόλη αναστέλλει την οξείδωση λιπιδίων και μάλιστα περισσότερο από το BHT και τις τοκοφερόλες.

Οι Joshi et al. (2005) διαπίστωσαν ότι η σησαμόλη σε συγκέντρωση 90 μM ανέστειλε την επαγόμενη οξείδωση Fe (III) στον εγκέφαλο αρουραίων κατά 99%. Επίσης, η σησαμόλη (50-100 mg / kg σωματικού βάρους) βρέθηκε να είναι ένα ισχυρό αντιοξειδωτικό που ανέστειλε την υπεροξείδωση των λιπιδίων στο ήπαρ αρουραίων (Parihar et al., 2004).

Σε ομογενοποιημένο χοιρινό κρέας, οι Nam & Ahn (2003) διαπίστωσαν ότι η σησαμόλη σε συγκέντρωση 0,01% παρουσίασε παρόμοια αντιοξειδωτική δράση με το Trolox και μεγαλύτερη σε σύγκριση με το γαλλικό, την τοκοφερόλη και την

καρνοσίνη.

Τέλος, οι Kajimoto et al. (1992) ανέφεραν ότι η σησαμόλη έχει σημαντική προληπτική επίδραση έναντι της θερμικής διάσπασης της τοκοφερόλης. Από την άλλη, η σησαμίνη έχει αναφερθεί ότι ενισχύει την ηπατική αποτοξίνωση, μειώνει την εμφάνιση χημικά επαγόμενου όγκου, και προστατεύει κατά του οξειδωτικού στρες (Hirose et al., 1992). Η σησαμίνη έχει επίσης δειχθεί ότι αναστέλλει την οξείδωση της LDL και δρα ως ένας αναστολέας του κυτοχρώματος P450 (Parker et al., 2000) και ενώσεων που υφίστανται εύκολα οξείδωση (Kumagai et al., 1992).

Η ένωση αυτή, μετά την χορήγηση σε αρουραίους μείωσε την δραστηριότητα και την γονιδιακή έκφραση των ενζύμων που εμπλέκονται στη σύνθεση των λιπαρών οξέων, συμπεριλαμβανομένων των ακετυλ-CoA καρβοξυλάση, συνθετάσης λιπαρών οξέων, ATP κιτρικής λυάσης, και αφυδρογονάσης γλυκόζης-6-φωσφορικής, με έναν δοσοεξαρτώμενο τρόπο. Τέλος, η σησαμίνη έχει αναφερθεί ότι κατέχει *in vivo* υποχοληστερολαιμική δραστηριότητα και κατασταλτική δράση από χημικά επαγόμενο καρκίνο (Yamashita et al., 1995).

Η σησαμινόλη δείχνει ανασταλτική επίδραση στην ενδογενή υπεροξειδωση των λιπιδίων καθώς και την οξειδωτική βλάβη του DNA στο πλάσμα και το ήπαρ αρουραίων (Ikeda et al., 2003). Επίσης, φαίνεται ότι ανέστειλε την υπεροξειδωση των λιπιδίων της LDL, έναν παράγοντα κινδύνου για αθηροσκλήρωση σε ανθρώπους (Hirata et al., 1996). Η σησαμινόλη, μάλιστα είχε καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά τη μείωση των ριζών υπεροξειδίου και το σχηματισμό TBARS συγκριτικά με την α-τοκοφερόλη ή την προμπουκόλη.

Επίσης, οι Nagata et al. (1987) διαπίστωσαν ότι η συγκέντρωση της σησαμινόλης ήταν τέσσερις φορές μεγαλύτερη από εκείνη της α-τοκοφερόλης, ως εκ τούτου, συνάγεται το συμπέρασμα ότι η σησαμινόλη είναι το κύριο αντιοξειδωτικό συστατικό του σησαμέλαιου. Η σησαμινόλη λοιπόν, είναι ένα αντιοξειδωτικό με μοναδικές ιδιότητες επειδή έχει μια αξιοσημείωτη θερμική σταθερότητα, και επίσης είναι υπεύθυνη για την αποτελεσματική αύξηση της διαθεσιμότητας των τοκοφερολών σε βιολογικά συστήματα. Πρόσφατα, εξετάστηκε ο προστατευτικός ρόλος της σησαμινόλης από την οξειδωτική βλάβη των λιποπρωτεϊνών χαμηλής πυκνότητας και τα δεδομένα έδειξαν ότι η παρουσία της σησαμινόλης μείωσε αποτελεσματικά την οξειδωτική τροποποίηση της πρωτεΐνης που προκαλείται από την υπεροξειδωση των λιπιδίων παρουσία ενός εκκινητή υπεροξειδωσης (Kang et al., 1998).

Σε γενικές γραμμές, υπήρξε μια μεγάλη διακύμανση στο περιεχόμενο σησαμίνης και σησαμολίνης στους σπόρους σησαμιού. Το σησάμι (λευκοί και μαύροι σπόροι) περιέχει σε υψηλότερο ποσοστό σησαμίνη και δευτερευόντως σησαμολίνη και άλλους γλυκοζίτες. Ωστόσο, ορισμένες ποικιλίες σησαμιού, όπως η Chachursoa (άγρια είδη), είχε υψηλότερα επίπεδα σησαμολίνης. Οι διαφορές στη γενετική, τη γεωγραφική θέση και τις συνθήκες καλλιέργειας, όπως ο τύπος του εδάφους, η άρδευση, το λίπασμα και οι καιρικές συνθήκες, μπορεί να συμβάλλουν στις μεταβληθείσες ποσότητες σησαμίνης και σησαμολίνης στους σπόρους. Επιπλέον, το μέγεθος του σπόρου και ο χρόνος συγκομιδής επηρεάζουν το περιεχόμενο αυτών των ενώσεων. Υπήρξε επίσης μια παραλλαγή στα επίπεδα σησαμίνης και σησαμολίνης στα διάφορα σησαμέλαια. Αυτές οι διαφορές μπορεί να οφείλονται στις διάφορες μεθόδους επεξεργασίας του σησαμελαίου. Όσον αφορά τις τοκοφερόλες, η επεξεργασία μπορεί επίσης να επηρεάσει τα επίπεδά της.

Αναλυτικά, οι αντιοξειδωτικοί παράγοντες που ευθύνονται για τη σταθερότητα του καβουρδισμένου σησαμιού επηρεάζονται ιδιαίτερα από τις συνθήκες της διαδικασίας επεξεργασίας.

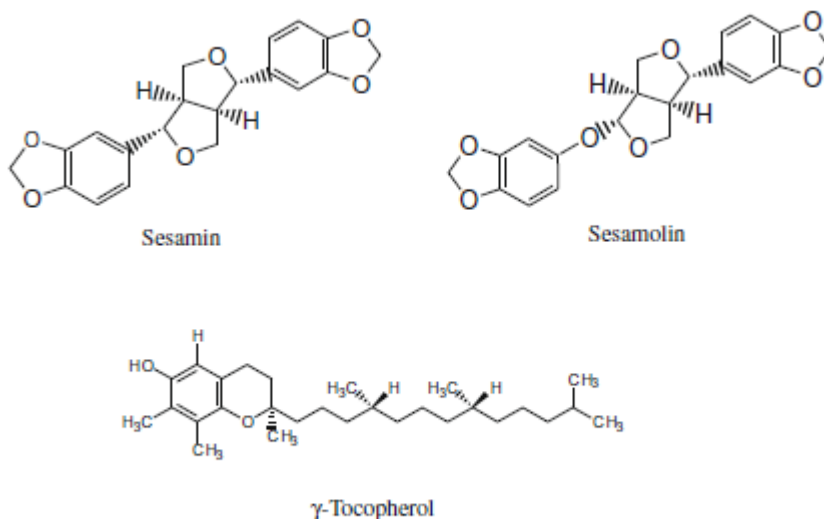
Οι Konsoula και Liakoroulou-Kyriakides (2009) διαπίστωσαν ότι τα εκχυλίσματα από καβουρδισμένο σησάμι περιέχουν μικρότερες ποσότητες σησαμόλης καθώς και λοιπές φαινολικές ενώσεις. Είναι επίσης ενδιαφέρον να αναφερθεί ότι και η αποφλοιώση μείωσε τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων στα εκχυλίσματα σησαμέλαιου σχεδόν κατά τρεις φορές. Αυτό το εύρημα υπέδειξε ότι οι φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν στο φλοιό σησαμιού μεταφέρθηκαν στα εκχυλίσματα. Ως εκ τούτου, σύμφωνα με το περιεχόμενο των λιγνανών και των φαινολικών ουσιών, τα εκχυλίσματα μπορούν να διαταχθούν με την ακόλουθη φθίνουσα σειρά: επικαλυμμένο μη καβουρντισμένο (CU), αποφλοιωμένα μη καβουρντισμένο (DU), επικαλυμμένο- καβουρντισμένο (CR), αποφλοιωμένα - καβουρντισμένο (DR). Από την παραπάνω εργασία, προέκυψε ότι τα αντιοξειδωτικά συστατικά των εκχυλίσματων σησαμιού ήταν υπεύθυνα για την αναστολή της υπεροξειδωσίας του λινελαϊκού οξέος που προστατεύει τα δείγματα ελαίων από την οξειδωτική φθορά. Επιπλέον, προτάθηκε ότι η σησαμόλη, η οποία σχηματίζεται εύκολα από την αποικοδόμηση της δεσμευμένης μορφής της (σησαμολίνη) κατά τη θερμική θεραπεία, είναι κυρίως υπεύθυνη για την καθυστέρηση του σησαμέλαιου στην οξειδωτική φθορά (Abou-Gharbia et al., 2000).

Η σησαμόλη αυξήθηκε μετά την αποφλοιώση και σε μεγάλο βαθμό μετά την έψηση. Αυτό πιθανώς οφείλεται στη μετατροπή της σησαμολίνης σε σησαμόλη κατά το καβούρδισμα, όπως εξηγήθηκε από τους Mohamed και Awatif (1998).

Επίσης, σε μη καβουρντισμένο σησάμι η τιμή FRAP αυξήθηκε. Η μελέτη των Jeong et al. (2004) συμφωνεί με αυτό το αποτέλεσμα, όπου το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο, η ικανότητα σάρωσης ριζών και η αντιοξειδωτική δράση του εκχυλίσματος σησαμάλευρου αυξήθηκε.

1.5.2.6.1. Συνεργιστική δράση λιγνανών

Η έρευνα έχει κυρίως επικεντρωθεί στις λιγνάνες και ιδιαίτερα στην αποτελεσματικότητά τους στην αναστολή της οξειδωσης των λιπιδίων (Mohamed & Awatif, 1998), καθώς και για την πιθανή συνεργιστική δράση τους με τις τοκοφερόλες (Fukuda et al., 1986, Shahidi et al., 1997). Οι Fukuda et al. (1986) βρήκαν ότι η σησαμόλη έχει συνεργιστική δράση με τη γ-τοκοφερόλη. Σε μια ακόμα μελέτη, οι λιγνάνες σε συνδυασμό είτε με την α-τοκοφερόλη ή την α-τοκοτριενόλη έδειξαν μεγαλύτερη αναστολή ως προς την υπεροξειδωση των λιπιδίων από αυτή που παρατηρείται από την μεμονωμένη δράση των παραπάνω ουσιών. Πράγμα το οποίο αποδίδεται στην συνεργιστική δράση των λιγνανών και των τοκοφερολών, είτε λόγω της ανακύκλωσης των τοκοφερολών ή της αναστολής της δραστηριότητας της ω-υδροξυλάσης, η οποία εμπλέκεται στον καταβολισμό των τοκοφερολών. Σε μια σειρά πειραμάτων που έγιναν σε ζώα σχετικά με την επίδραση του σησαμιού στη γήρανση, προκύπτει ότι οι λιγνάνες του σησαμιού είχαν συνεργιστική δράση με τη βιταμίνη E (Peñalvo et al., 2006).



1.6. Το λίπος του γάλακτος

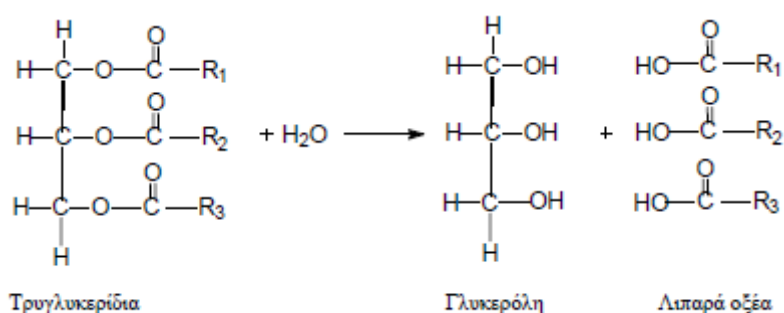
Το λίπος του γάλακτος είναι ένα από τα πιο πολύπλοκα φυσικά λίπη τα οποία αποτελούνται από περίπου 400-500 λιπαρά οξέα (Barłowska & Litwińczuk, 2009). Η βιοσύνθεση των λιπαρών ουσιών του γάλακτος είναι μια σύνθετη διαδικασία, η οποία απαιτεί συντονισμένο έλεγχο πολλών κυτταρικών διεργασιών και μεταβολικών οδών που συμβαίνουν σε διάφορα στάδια της ανάπτυξης και της λειτουργίας του μαστικού αδένου (Józwiak et al., 2012). Το γάλα και τα γαλακτοκομικά προϊόντα θεωρούνται ως μια εξαιρετικά ισορροπημένη και θρεπτική τροφή για τους ανθρώπους. Πράγματι, η διατροφική ποιότητα των γαλακτοκομικών προϊόντων συσχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με την ποιότητα του λίπους του γάλακτος και αφορά στην υψηλή συγκέντρωση των λιποδιαλυτών βιταμινών και των n-3 λιπαρών οξέων, καθώς και την υψηλή περιεκτικότητα σε συζευγμένο λινελαϊκό οξύ (CLA).

Το λίπος του γάλακτος, στα μηρυκαστικά ζώα, αποτελείται από 97-98% τριγλυκερίδια και λιγότερο από 1% από φωσφολιπίδια, μικρά ποσά χοληστερίνης, διγλυκερίδια, μονογλυκερίδια και ελεύθερα λιπαρά οξέα. Τα λιπαρά οξέα του λίπους του γάλακτος διακρίνονται σε μικρής, μεσαίας και μακράς αλύσου λιπαρά οξέα. Τα μικρής και μεσαίας αλύσου λιπαρά οξέα αποτελούν το 40-50% των συνολικών λιπαρών οξέων του λίπους του γάλακτος και συντίθενται αποκλειστικά ενδογενώς (*de novo*) στο μαστικό αδένου από το οξικό και το β-υδροξυβουτυρικό οξύ, τα οποία παράγονται στη μεγάλη κοιλία από τη ζύμωση των υδατανθράκων. Από τα μεσαίας αλύσου λιπαρά οξέα μόνο η μισή ποσότητα του C_{16:0} μπορεί να προέρχεται από την τροφή. Τα μακράς αλύσου λιπαρά οξέα (>C_{18:0}) προέρχονται εξ' ολοκλήρου από τα λιπίδια του αίματος (χυλομικρά, ελεύθερα λιπαρά οξέα, ελεύθερα τριγλυκερίδια), τα οποία με τη σειρά τους προέρχονται από τα λιπίδια της τροφής.

Στην κύρια μεταβολική οδό της *de novo* σύνθεσης των λιπαρών οξέων (μικρής και μεσαίας αλύσου) συμμετέχουν δύο ένζυμα η καρβοξυλάση του ακετυλο-συνενζύμου Α και η συνθετάση των λιπαρών οξέων. Η καρβοξυλάση καταλύει το σχηματισμό του μαλονύλο-ακέτυλο συνενζύμου Α από το οξικό οξύ και η συνθετάση καταλύει τους κύκλους συμπύκνωσης του μαλονύλο-ακέτυλο συνενζύμου Α είτε με το ακέτυλο-συνένζυμο Α είτε με το βούτυλο-ακέτυλο συνένζυμο Α, τα οποία προέρχονται από το μεταβολισμό του οξικού οξέος ή του β-υδροξυβουτυρικού αντίστοιχα (Ward et al., 1998). Επίσης, το ένζυμο λιποπρωτεϊνική λιπάση είναι υπεύθυνο για την παραλαβή των μακράς αλύσου λιπαρών οξέων από την κυκλοφορία

του αίματος και τη μεταφορά τους στο μαστικό αδέν. Στη συνέχεια, στο μαστικό αδέν τα λιπαρά οξέα (μεσαίας και μακράς αλύσου), με τη δράση του ενζύμου της Δ^9 αφυδρογονάσης, μετασχηματίζονται σε *cis-9* ακόρεστα λιπαρά οξέα. Στην πραγματικότητα, το (~60%) του λίπος του γάλακτος συντίθεται από τα λιπαρά οξέα που λαμβάνονται μέσω του αίματος και το υπόλοιπο 40% κατά την *de novo* σύνθεση, που λαμβάνει χώρα στο μαστικό αδέν (Chilliard et al., 2000, Jensen, 2002, Bauman et al., 2006, Nafikov & Beitz, 2007, Harvatine et al., 2009).

1.7. Λιπαρά οξέα



Πρόκειται για μονοκαρβοξυλικά οξέα συχνά με μια μη διακλαδισμένη αλειφατική αλυσίδα- CH_2 (λιπαρά οξέα με διακλαδώσεις είναι σπάνια), συνήθως με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα (τουλάχιστον τέσσερα άτομα άνθρακα), τα οποία ανήκουν στην ομάδα των σαπωνοποιήσιμων λιπιδίων. Κάθε λοιπόν λιπαρό οξύ αποτελείται από μια αλυσίδα ατόμων άνθρακα, στο ένα άκρο (Δ -άκρο) της αλυσίδας απαντάται μια πολική καρβοξυλική ομάδα (COOH) και στο άλλο άκρο (ω -άκρο) υπάρχει μια ισχυρά μη πολική μεθυλομάδα (ονομάζεται ουρά- CH_3). Τα λιπαρά οξέα απαντώνται σε ζώα, φυτά και μικροοργανισμούς και αριθμούν τα τριακόσια.

Διακρίνονται σε κορεσμένα ή ακόρεστα, με έναν ή περισσότερους διπλούς δεσμούς είτε σε *cis* είτε σε *trans* γεωμετρική ισομέρεια. Ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που αποτελούν την κάθε αλυσίδα, τα λιπαρά οξέα κατατάσσονται σε λιπαρά οξέα μικρής αλύσου (στην περίπτωση που έχουν λιγότερα από έντεκα άτομα), μεσαίας αλύσου (αν κυμαίνονται από δώδεκα έως δεκαέξι) και μεγάλης αλύσου (αν αποτελούνται από περισσότερα από δεκαέξι άτομα άνθρακα) (Chilliard et al., 2000).

1.7. 1. Κορεσμένα λιπαρά οξέα

Τα κορεσμένα λιπαρά οξέα δε φέρουν κανένα διπλό δεσμό ή άλλες λειτουργικές ομάδες κατά μήκος της ανθρακικής τους αλυσίδας. Ο όρος «κορεσμένα» αναφέρεται στο υδρογόνο, δεδομένου ότι όλοι οι άνθρακες, εκτός από την καρβοξυλική ομάδα (-COOH) περιέχουν όσο το δυνατόν περισσότερα υδρογόνα. Με άλλα λόγια, το ωμέγα άκρο (n) περιέχει 3 υδρογόνα (-CH₃) και κάθε άνθρακας στην αλυσίδα περιέχει 2 υδρογόνα. Μερικά από τα κυριότερα κορεσμένα λιπαρά είναι το μυριστικό (C_{14:0}), το παλμιτικό (C_{16:0}), το στεατικό (C_{18:0}), το αραχιδικό (C_{20:0}).

Παρά το γεγονός ότι ένα μεγάλο ποσοστό των μονοακόρεστων και των ακόρεστων λιπαρών οξέων μακράς αλυσίδας, κυρίως των n-3, έχουν επωφελείς επιδράσεις στην υγεία του ανθρώπου, τα κορεσμένα λιπαρά οξέα αποτελούν το κύριο συστατικό του λίπους στην ανθρώπινη διατροφή. Τα κορεσμένα λιπαρά οξέα είναι σταθερές ουσίες, που προέρχονται κυρίως από τα ζωικά προϊόντα. Ωστόσο, η υπέρμετρη κατανάλωση κορεσμένων λιπαρών οξέων μπορεί να προκαλέσει χρόνιες ασθένειες όπως αθηροσκλήρωση, καρδιακή ανεπάρκεια, ή παχυσαρκία. Γενικές διατροφικές συστάσεις σχετικά με τη μείωση των κορεσμένων λιπαρών οξέων και την κατανάλωση χοληστερόλης έχουν συμβάλει στην εσφαλμένη πεποίθηση ότι τα γαλακτοκομικά προϊόντα, ιδιαίτερα πλήρους λίπους, μπορεί να σχετίζονται με την εμφάνιση στεφανιαίας καρδιακής νόσου (German et al., 2009).

Οι μελέτες που διεξάγονται από το 2000 έχουν αντικρούσει την άποψη ότι η κατανάλωση γάλακτος και γαλακτοκομικών προϊόντων θα αυξήσει τη σύνθεση της LDL και το κίνδυνο της στεφανιαίας νόσου (Parodi, 2009). Επί του παρόντος, πιστεύεται ότι η αυξημένη συγκέντρωση LDL στο αίμα μπορεί να αποδοθεί σε C_{12:0}, C_{14:0} και C_{16:0}, ενώ τα άλλα κορεσμένα λιπαρά οξέα που βρίσκονται στο γάλα εξουδετερώνουν τις επιπτώσεις τους, δεδομένου ότι αυξάνουν το επίπεδο της HDL (Parodi, 2009). Λαμβάνοντας υπόψη τον αρνητικό ρόλο των C_{12:0}, C_{14:0} και C_{16:0} λιπαρών οξέων, οι Ulbricht και Southgate (1991) πρότειναν τους αθηρωματικούς δείκτες (AI) και θρομβογενείς δείκτες (TI). Βασισμένοι στις τιμές AI και TI μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την ποιότητα του λίπους από την άποψη της ανθρώπινης διατροφής. Οι τιμές των AI και TI μεταξύ αίγειου, πρόβειου και αγελαδινού γάλακτος είναι παρόμοιες και εξαρτώνται από τη φυλή, το στάδιο της γαλουχίας, καθώς και τη διατροφή. Οι τιμές AI και TI του γάλακτος των μηρυκαστικών μπορούν να βελτιωθούν με τη χορήγηση ελαιοπυρήνα, κραιμβέλαιου,

ή λινελαίου (Cieślak et al., 2010, Szumacher-Strabel et al., 2011). Τα κορεσμένα λιπαρά οξέα στο γάλα των μηρυκαστικών αποτελούν το 60% έως 70% των λιπαρών οξέων. Το κύριο κορεσμένο λιπαρό οξύ στο λίπος του γάλακτος για την πλειοψηφία των θηλαστικών είναι το $C_{16:0}$. Στο κατσικίσιο γάλα είναι τα $C_{6:0}$, $C_{8:0}$, και $C_{10:0}$ λιπαρά οξέα ειδικότερα (Strzałkowska et al., 2009, Józwiak et al., 2010, Mayer & Fiechter, 2012). Ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα που διακρίνει το αίγαιο γάλα είναι η σχέση μεταξύ $C_{12:0}$ και $C_{10:0}$ (λιγότερο από 0,5 και πάνω από 1 στο αγελαδινό γάλα). Είναι ένας σημαντικός δείκτης, καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση νοθειών του αίγειου γάλακτος με αγελαδινό (Strzałkowska et al., 2009). Στο αίγαιο γάλα, τα κορεσμένα λιπαρά οξέα (SFA) αποτελούν την κυρίαρχη ομάδα στο λίπος του γάλακτος και κυμαίνονται από 67% (Rodriguez-Alcala et al., 2009) ως 75% (Zan et al., 2006).

1.7. 2. Ακόρεστα λιπαρά οξέα

Ως ακόρεστα λιπαρά οξέα ορίζονται τα λιπαρά οξέα, τα οποία παρουσιάζουν έναν ή περισσότερους διπλούς δεσμούς και ενίοτε τριπλούς. Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα είναι παρόμοιας μορφής, εκτός από το ότι μια ή περισσότερες αλκενυλικές λειτουργικές ομάδες υπάρχουν κατά μήκος της ανθρακικής αλυσίδας, με το κάθε αλκένιο να αντικαθιστά τον απλό δεσμό του « $-CH_2-CH_2-$ » με διπλό δεσμό σε « $-CH=CH-$ ». Τα επόμενα δύο άτομα του άνθρακα εκατέρωθεν των συνδεδεμένων με διπλό δεσμό ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα μπορούν να εμφανιστούν με γεωμετρική ισομέρεια *cis* ή *trans*. Επίσης, μπορούν να διακριθούν σε μονοακόρεστα και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα. Τα μονοακόρεστα λιπαρά οξέα έχουν έναν διπλό δεσμό στην αλυσίδα των ανθράκων, με όλους τους άλλους άνθρακες να είναι απλά συνδεδεμένοι. Μερικά από τα κυριότερα μονοακόρεστα λιπαρά οξέα είναι το παλμιτελαϊκό οξύ ($C_{16:1n-7}$) και το ελαϊκό οξύ ($C_{18:1n-9}$). Αντιθέτως με τα μονοακόρεστα λιπαρά οξέα, τα πολυακόρεστα έχουν περισσότερους από έναν διπλούς δεσμούς ανθράκων στην αλυσίδα τους. Μερικά από τα κυριότερα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα είναι το λινελαϊκό ($C_{18:2n-6}$), το α -λινολενικό ($C_{18:3n-3}$), το αραχιδονικό ($C_{20:4n-6}$).

1.7. 3. Πολυακόρεστα λιπαρά οξέα

Στο αγελαδινό, αίγιο και πρόβιο γάλα, τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα αντιπροσωπεύουν μόλις ~ 3% του συνόλου των λιπαρών οξέων (Rodriguez-Alcala et al., 2009). Ωστόσο, οι Strzalkowska et al. (2009) και Mayer & Fiechter (2012) υπολόγισαν πάνω από το 4% των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων στο αίγιο γάλα, ενώ οι Cieslak et al. (2010) πάνω από το 21% σε γάλα προβατινών που διατρέφθηκαν με έλαιο κράμβης. Μέχρι τώρα, υπήρχε η πεποίθηση ότι, λόγω της έλλειψης των κατάλληλων ενζύμων δεν μπορούν να συντεθούν *de novo* δύο πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, το α -λινολενικό οξύ (ALA) από την οικογένεια των n-3 και το λινελαϊκό οξύ (LA) από την οικογένεια των n-6 λιπαρών οξέων. Για αυτό το λόγο, χαρακτηρίστηκαν ως απαραίτητα λιπαρά οξέα (EFA). Σήμερα, αυτός ο όρος είναι ανεπαρκής, καθώς τα δύο αυτά λιπαρά οξέα μπορούν να σχηματιστούν στον ανθρώπινο οργανισμό από τα λιπαρά οξέα C_{16:3} και C_{16:2} (Cunnane, 2003).

Όσον αφορά τα μακράς αλυσού πολυακόρεστα λιπαρά οξέα της οικογένειας των n-3, εικοσαπεντανοϊκό οξύ (EPA) και δοκοσαεξαενοϊκό οξύ (DHA), μπορούν να διατεθούν στον οργανισμό είτε μέσω της διατροφής ή συντίθενται στον οργανισμό από το λινολενικό οξύ. Συγκεκριμένα, πάνω από το 8% του λινολενικού οξέος μπορεί να μετατραπεί σε EPA (Goyens et al., 2006). Παρ'όλα αυτά, η σύνθεση του DHA από το λινολενικό είναι ιδιαίτερα περιορισμένη και είναι πιο αποτελεσματική σε βρέφη σε σχέση με τους ενήλικες (Brenna et al., 2009). Επιπλέον, η διαδικασία αυτή μπορεί να παρεμποδίζεται από υψηλή κατανάλωση λινελαϊκού οξέος, το οποίο παγιδεύει ένα ένζυμο, Δ^6 αφυδρογονάση, και αποτρέπει την περαιτέρω επιμήκυνση του λινολενικού οξέος (McManus et al., 2011), καθώς τα δύο αυτά λιπαρά οξέα (LA και ALA) ανταγωνίζονται για τα ίδια ενζυμικά συστήματα.

Το DHA είναι ένα n-3 λιπαρό οξύ που αποτελεί το κύριο δομικό συστατικό του εγκεφάλου, του αμφιβληστροειδούς και του σπέρματος. Το DHA εμπλέκεται σε μεγάλο βαθμό στην ανάπτυξη των πρόωρων βρεφών και των μικρών παιδιών. Επίσης, συμμετέχει ενεργά στην ανάπτυξη του νευρικού συστήματος και την πρόληψη των φλεγμονών. Στους ηλικιωμένους, προλαμβάνει και θεραπεύει τη γεροντική άνοια. Η ανάγκη για το DHA αυξάνονται γρήγορα κατά το τελευταίο τρίμηνο της ενδομήτριας ζωής, χρόνος στον οποίο συμβαίνει και η ταχύτερη ανάπτυξη του εγκεφάλου (Helland et al., 2003). Από μεγάλο αριθμό μελετών τονίζεται ότι για την ανθρώπινη υγεία σπουδαίας σημασίας είναι η αναλογία μεταξύ n-6 και n-3 πολυακόρεστων λιπαρών

οξέων. Η αναλογία αυτή, στη διατροφή των περισσότερων ανθρώπων κυμαίνεται από 15:1 έως 16,7:1 (Simopoulos, 2008) και εμπλέκεται σε μια σειρά από τις σύγχρονες ασθένειες που εκδηλώνονται σε εκατομμύρια ανθρώπους.

Σύμφωνα με το Σιμόπουλο (Simopoulos, 2008), η βέλτιστη αναλογία n-6 /n-3 λιπαρών οξέων είναι εξειδικευμένη για τις διάφορες ασθένειες. Στη διατροφή των ασθματικών θα πρέπει να είναι 5: 1, ενώ στην περίπτωση των ασθενών που πάσχουν από ρευματοειδή αρθρίτιδα και καρκίνο του παχέος εντέρου ο συγγραφέας συνιστά την αναλογία 2,5: 1 (Simopoulos, 2008). Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας συνέστησε την αναλογία n-6 / n-3 λιπαρών οξέων κάτω από το 4, ως ιδανική, εξαιτίας της σημαντικής μείωσης (70%) του αριθμού των θανάτων που προκαλούνται από καρδιαγγειακές παθήσεις (Simopoulos, 2008). Τα αποτελέσματα κλινικών μελετών αποδεικνύουν ότι η αυξημένη αναλογία των n-3 λιπαρών οξέων εμπλέκεται στην πρόληψη και τη θεραπεία του καρκίνου, των καρδιαγγειακών παθήσεων, της θρόμβωσης, της αρτηριακής υπέρτασης, της υπερλιπιδαιμίας, της γεροντικής άνοιας, της νόσου Alzheimer, της κατάθλιψης, της ρευματοειδούς αρθρίτιδας (McManus et al., 2011). Τα ψάρια και τα θαλασσινά είναι πρωτογενείς πηγές των EPA και DHA από την οικογένεια n-3. Τα περισσότερα λαχανικά και φρούτα περιέχουν LA και ALA στην αναλογία 1: 1, ενώ στους σπόρους αραβοσίτου, σόγιας, ηλίανθου και ορισμένων καρπών με κέλυφος το LA κυριαρχεί.

1.7. 4. Μονοακόρεστα λιπαρά οξέα

Το ποσοστό των μονοακόρεστων λιπαρών οξέων στο σύνολο των λιπαρών οξέων στο λίπος πρόβειου, αγελαδινού και αίγειου γάλακτος είναι παρόμοιο και μπορεί να κυμαίνεται περίπου στο 35% (Talpur et al., 2009). Μεταξύ των μονοακόρεστων λιπαρών οξέων, το ελαϊκό οξύ ($C_{18:1}$) χαρακτηρίζεται από το υψηλότερο περιεχόμενο, το οποίο είναι χαρακτηριστικό για το γάλα της πλειοψηφίας των θηλαστικών (Butler et al., 2011, Mayer & Fiechter, 2012). Το αγελαδινό γάλα είναι η πλουσιότερη πηγή ελαϊκού οξέος (24%), ενώ το περιεχόμενό του σε αιγοπρόβειο γάλα είναι κατά μέσο όρο 18% του συνόλου των λιπαρών οξέων (Szumacher-Strabelet al., 2011). Ωστόσο, ορισμένοι συγγραφείς ανέφεραν υψηλότερη συγκέντρωση (πάνω από το 20% του συνόλου των λιπαρών οξέων) σε αιγοπρόβειο γάλα (Simopoulos, 2008). Στο γάλα των μηρυκαστικών, σχετικά μικρή αλλά σημαντική συμβολή κατέχουν τα μονοακόρεστα λιπαρά οξέα όπως $C_{14:1}$ (περίπου 1%), $C_{16:1}$ (περίπου 1,5%) και το

πολύ επιθυμητό βασσενικό οξύ, το οποίο είναι πρόδρομο του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος στον ανθρώπινο οργανισμό (1,5% -5%).

Τα μονοακόρεστα λιπαρά οξέα δεν προκαλούν συσσώρευση χοληστερόλης όπως κάνουν τα κορεσμένα λίπη, και δεν οξειδώνονται τόσο εύκολα όπως τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα. Επιπλέον, έχουν μια θετική επίδραση στη συγκέντρωση των λιποπρωτεϊνών υψηλής πυκνότητας (HDL), που μεταφέρουν τη χοληστερόλη από τα τοιχώματα των αιμοφόρων αγγείων στο ήπαρ, όπου αποικοδομείται από τα χολικά οξέα, τα οποία στη συνέχεια αποβάλλονται από τον οργανισμό. Ταυτόχρονα, τα μονοακόρεστα λίπη μειώνουν τη συγκέντρωση των λιποπρωτεϊνών χαμηλής πυκνότητας (LDL), η οποία όταν κυκλοφορεί επί ολόκληρου του οργανισμού αποτίθενται στα αιμοφόρα αγγεία.

1.7. 5. *Trans* λιπαρά οξέα

Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα, ανάλογα με τον προσανατολισμό των ατόμων του υδρογόνου στη θέση του διπλού δεσμού, μπορούν να διακριθούν σε *cis* και *trans* ισομερή. Ως *cis* ισομερή ορίζονται τα ακόρεστα λιπαρά οξέα των οποίων τα άτομα υδρογόνου του μορίου άνθρακα που συνδέονται με διπλό δεσμό είναι στην ίδια πλευρά. Αντίθετα, ως *trans* ισομερή χαρακτηρίζονται τα ακόρεστα λιπαρά οξέα των οποίων τα άτομα υδρογόνου βρίσκονται σε αντίθετη πλευρά (Arab, 2003). Περίπου το 20% των *trans* λιπαρών οξέων προέρχεται από το γάλα και το κρέας των μηρυκαστικών (Lock & Bauman, 2006). Η μεγάλη κατανάλωση *trans* λιπαρών οξέων αυξάνει τον κίνδυνο εμφάνισης καρδιαγγειακών προβλημάτων, αιφνίδιων θανάτων και διαφόρων μορφών διαβήτη. Ωστόσο, εξάρτηση μεταξύ των επιπτώσεων στη υγεία και την κατανάλωση *trans* λιπαρών οξέων δεν έχει παρατηρηθεί στην περίπτωση των γαλακτοκομικών προϊόντων (Stender et al., 2008). Τα κύρια *trans* λιπαρά οξέα στο γάλα των μηρυκαστικών είναι το συζευγμένο λινολεϊκό οξύ και το βασσενικό οξύ. Περίπου το 5 έως 15% του συνόλου των C_{18:1} έχουν *trans* διαμόρφωση σε αίγες, αγελάδες (Selner & Schultz, 1980, Alonso et al., 1999) και ανθρώπους (Guesnet et al., 1993). Ωστόσο, η αναλογία των διαφορετικών *trans* ισομερών ποικίλλει μεταξύ των ειδών: το κύριο λιπαρό οξύ (35 έως 40%) είναι το βασσενικό οξύ (*trans-11* C_{18:1}) στο αίγιο γάλα (LeDoux et al., 2002). Ποσοτικά, τα *trans* ισομερή του C_{16:1} αντιπροσωπεύουν λιγότερο από το 0,2% του συνόλου των

λιπαρών οξέων, ή 5% του συνόλου των *trans* C_{16:1} και C_{18:1} ισομερών στο λίπος γάλακτος μηρυκαστικών.

1.7. 6. Συζευγμένο λινελαϊκό οξύ

Το CLA, όσο και τα ισομερή του (κυρίως *cis-9, trans-11* και *trans-10, cis-12*), χαρακτηρίζονται από μια εξαιρετικά υψηλή βιολογική δραστηριότητα. Το περιεχόμενο CLA του γάλακτος καθορίζεται κυρίως από την διατροφή του ζώου. Ως συζευγμένο λινελαϊκό οξύ, ορίζεται μια σειρά γεωμετρικών ισομερών και ισομερών θέσης του λινελαϊκού οξέος (*cis-9, cis-12* C_{18:2}) (Collomb et al., 2006). Τα ισομερή του CLA περιλαμβάνουν δύο διπλούς δεσμούς που ξεχωρίζουν μεταξύ τους με έναν απλό δεσμό. Κυρίως βρίσκουμε διπλούς δεσμούς του CLA στις θέσεις 9 και 11 ή 10 και 12, ενώ έχουν αναφερθεί και ισομερή που έχουν διπλούς δεσμούς σε άλλες θέσεις (Dhiman et al., 2005). Η ύπαρξη των συζυγών διπλών δεσμών προσδίδει τις διαφορετικές φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες στα ισομερή του CLA. Ο Parodi (1997), αναλύοντας το λίπος του γάλακτος, βρήκε ότι το *cis-9, trans-11* αποτελούσε το 75 με 95% του ολικού CLA, το *trans-7, cis-9* περιεχόταν σε ποσοστό περίπου 10% της συγκέντρωσης του *cis-9, trans-11*, ενώ αναλογικά με τη συγκέντρωση του *cis-9, trans-11* το *trans-10, cis-12* εμφανιζόταν σε ποσοστό μικρότερο του 2% (Lock & Bauman, 2004). Μάλιστα, το *cis-9, trans-11* C_{18:2} CLA αποτελεί το κυριότερο ισομερές που επικρατεί στα προϊόντα που προέρχονται από τα μηρυκαστικά ζώα (Kumar et al., 2009).

Στην πραγματικότητα, το συζευγμένο λινελαϊκό οξύ που βρέθηκε στο λίπος του αίγιου γάλακτος προέρχεται από δύο πηγές (Griinari & Bauman, 1999). Μία πηγή συζευγμένου λινελαϊκού οξέος σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της βιοϋδρογόνωσης του λινελαϊκού οξέος (C_{18:2n-6}) που οδηγεί πρώτα σε βασσενικό (*trans-11* C_{18:1}) και τελικά σε στεατικό οξύ (C_{18:0}) (Nudda et al., 2003). Η δεύτερη πηγή αφορά στο συζευγμένο λινελαϊκό οξύ που συντίθεται στους ιστούς του ζώου από το *trans-11* C_{18:1}, ένα άλλο ενδιάμεσο της βιοϋδρογόνωσης των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Έτσι, η μοναδικότητα του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος σε προϊόντα τροφίμων που προέρχονται από μηρυκαστικά σχετίζεται με την ελλιπή βιοϋδρογόνωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων της τροφής στη μεγάλη κοιλία. Οι παραπάνω διεργασίες τροποποιούν σημαντικά το προφίλ των λιπαρών οξέων και ως εκ τούτου τη σύνθεση του γάλακτος (Chilliard et al., 2007).

Τα προϊόντα που προέρχονται από τα μηρυκαστικά ζώα, όπως το γάλα, το τυρί και το κρέας περιέχουν περισσότερο συζευγμένο λινελαϊκό οξύ σε σχέση με προϊόντα διαφορετικής προέλευσης (Bessa et al., 2000, Khanal & Dhiman, 2004, Nirvair et al., 2007). Η αύξηση της πρόσληψης λινελαϊκού οξέος είναι μία από τις στρατηγικές για εμπλουτισμό συζευγμένου λινελαϊκού οξέος στο λίπος του γάλακτος μηρυκαστικών, αφού το λινελαϊκό οξύ είναι το κύριο πρόδρομο του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος (Bessa et al., 2000). Οι κύριες διαθέσιμες πηγές λινελαϊκού οξέος των ζωοτροφών είναι οι σπόροι δημητριακών καρπών, οι ελαιούχοι σπόροι και τα υποπροϊόντα αυτών. Η περιεκτικότητα του CLA στο γάλα αυξήθηκε μετά την προσθήκη ελαίων φυτικής προέλευσης στο σιτηρέσιο αιγών (Bernard et al., 2009) ή την κατανάλωση χλωράς νομής, αλλά σύμφωνα με τους Chilliard et al. (2003), η περιεκτικότητα αυτή δεν άλλαξε σημαντικά όταν αίγες διατράφηκαν με ολόκληρους, μη επεξεργασμένους ελαιούχους σπόρους. Οι Mir et al. (1999) διαπίστωσαν ότι είναι δυνατόν να αυξηθεί η περιεκτικότητα του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος στο αίγιο γάλα με την προσθήκη ελαίου κράμβης. Οι βοσκότοποι έχουν σημαντικές επιπτώσεις στη μείωση των κορεσμένων λιπαρών οξέων και την αύξηση των ακόρεστων λιπαρών οξέων που θεωρούνται ευνοϊκά για την ανθρώπινη υγεία (*cis-9* C_{18:1}, *cis* C_{18:3n-3} και *cis-9,trans-11* C_{18:2} CLA), σε σύγκριση με τη διατροφή του χειμώνα, ειδικά όταν αυτή βασίζεται σε ενσίρωμα αραβοσίτου και συμπυκνωμένες ζωοτροφές (Chilliard et al., 2007). Έρευνες έχουν δείξει ότι το περιεχόμενο συζευγμένου λινελαϊκού οξέος στο λίπος γάλακτος μπορεί επίσης να ενισχυθεί με χειρισμό της ζύμωσης στη μεγάλη κοιλία (Grinari et al., 1999, Bessa et al., 2000) ή με άμεση προσθήκη ενός διαιτητικού συμπληρώματος πλούσιο σε συζευγμένο λινελαϊκό οξύ (Lock et al., 2008).

1.8. Παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή των λιπαρών οξέων στο λίπος του γάλακτος

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη σύνθεση των λιπαρών οξέων, διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, αυτούς που σχετίζονται με το ζώο και σε εκείνους της διατροφής.

1.8.1. Είδος του ζώου

Το είδος του ζώου είναι ίσως ο σημαντικότερος παράγοντας που σχετίζεται με το προφίλ των λιπαρών οξέων στο λίπος του γάλακτος. Οι Zervas and Tsiplakou (2012) διαπίστωσαν πως τα λιπαρά οξέα C_{6:0}-C_{8:0}-C_{10:0} παρουσίασαν υψηλότερη συγκέντρωση στο αιγοπρόβειο γάλα, της τάξεως του 15% έναντι του 10% στο αγελαδινό γάλα, πράγμα το οποίο επιβεβαίωσαν οι Chilliard et al. (2003) και Park et al. (2007). Οι Park ανέφεραν ότι τα επίπεδα των μικράς και μεσαίας αλύσου λιπαρών οξέων είναι σημαντικά υψηλότερα στο αιγοπρόβειο γάλα συγκριτικά με αυτό των αγελάδων.

Επίσης, οι Tsiplakou and Zervas (2008), παρατήρησαν μια διαφορετική αντίδραση ως προς το προφίλ των λιπαρών οξέων μεταξύ αιγών και προβάτων, μια παραδοχή με την οποία συμφωνούν και οι Talpur et al. (2009). Συγκεκριμένα, οι Tsiplakou and Zervas χορήγησαν ελαιόφυλλα και στέμφυλα οινοποιίας σε πρόβατα και αίγες. Στην περίπτωση αυτή, εντοπίστηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις, μόνο στα λιπαρά οξέα (*cis*-9, *trans*-11 C_{18:2} και *trans*-11 C_{18:1}) του πρόβειου γάλακτος συγκριτικά με το μάρτυρα. Οι Jahreis et al. (1999) διαπίστωσαν επίσης διαφορές μεταξύ διαφόρων ειδών ζώου. Συγκεκριμένα, παρατήρησαν ότι η παραγωγή συζευγμένου λινελαϊκού οξέος μειωνόταν με την εξής σειρά: πρόβατα > αγελάδες > αίγες. Με τη σειρά αυτή συμφωνούν και οι Reklewska & Bernatowicz, οι οποίοι αναφέρονται από τους Grega et al. (2005).

1.8.2. Η φυλή του ζώου

Οι απόψεις όσον αφορά στην ύπαρξη παραλλακτικότητας στη σύνθεση των λιπαρών οξέων, ανάμεσα σε διαφορετικές φυλές ζώων δίστανται. Οι Samkova et al. (2012), συγκρίνοντας τρεις διαφορετικές φυλές αγελάδων (Holstein, Jersey και Brown Swiss), δεν διαπίστωσαν σημαντική διαφορά στη σύνθεση των λιπαρών οξέων στο λίπος του γάλακτος, με εξαίρεση τη σύγκριση που έγινε μεταξύ των

φυλών Holstein και Brown Swiss.

Το 2006(b) οι Tsiplakou et al. διερεύνησαν την επίδραση της φυλής στην παραγωγή του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος στο λίπος του γάλακτος ανάμεσα σε τέσσερις φυλές προβάτων (Awwasi, Lacaune, Φρισλανδίας και Χίου), οι οποίες διατηρούνταν στο ίδιο ποίμνιο στο οποίο χορηγούταν σανός μηδικής και μίγμα συμπυκνωμένων ζωοτροφών καθ'όλη τη διάρκεια του έτους. Σύμφωνα λοιπόν με αυτή τη μελέτη, η φυλή φάνηκε να μην επηρεάζει στατιστικώς σημαντικά την παραγωγή του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος. Τέλος, σε πείραμα που διεξήχθη ανάμεσα σε φυλές αιγών (Pateri και Kamori) και προβατινών (Kachi και Kooka), στις οποίες χορηγούνταν το ίδιο σιτηρέσιο και υπόκειντο την ίδια διαχείριση παρουσιάστηκε σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος και των μονοακόρεστων λιπαρών οξέων μεταξύ των δύο αυτών φυλών, καθώς και ακόμα μεγαλύτερη στατιστική διαφορά στη συνολική συγκέντρωση των κορεσμένων λιπαρών οξέων. Συγκεκριμένα, το συζευγμένο λινελαϊκό οξύ ήταν στατιστικά υψηλότερο στις αίγες της φυλής Kamori συγκριτικά με αυτές της Pateri (0,54 έναντι 0,42g/100g), ενώ στις προβατίνες, οι Kooka παρήγαγαν περισσότερο συζευγμένο λινελαϊκό οξύ από τις Kachi (0,83 έναντι 0,71g/100g).

Τα παραπάνω αντικρούονται από τους Secchiari et al. (2001), οι οποίοι μελέτησαν τρεις φυλές προβάτων που διατηρούνταν στη βοσκή, αλλά σε διαφορετικά ποίμνια κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου. Συγκεκριμένα, κατέληξαν πως η φυλή Sarda παρήγαγε στατιστικώς σημαντικά χαμηλότερη ποσότητα συζευγμένου λινελαϊκού οξέος συγκριτικά με τις φυλές Garfagnina και Massese. Οι Talpur et al. (2009) διαπίστωσαν σημαντικές διαφορές στη σύνθεση λιπαρών οξέων μεταξύ δύο διαφορετικών φυλών προβάτων, της φυλής Kachi και της Kooka. Μετά τη χορήγηση ίδιου σιτηρεσίου, εντοπίστηκε σημαντική διαφορά στη σύσταση του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος, καθώς και τη συνολική συγκέντρωση των μονοακόρεστων λιπαρών οξέων, μεταξύ των δύο υπό εξέταση φυλών. Αντιθέτως, καμία σημαντική διαφορά δεν εντοπίστηκε στα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα.

Λαμβάνοντας υπόψη αυτή τη σειρά μελετών καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η φυλή μπορεί να επηρεάζει το προφίλ των λιπαρών οξέων σε περιορισμένο βαθμό αλλά φαίνεται να υπάρχει στατιστικώς σημαντική αλληλεπίδραση της φυλής και της διατροφής ως προς τη συγκέντρωση του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος στο λίπος του πρόβειου γάλακτος (Tsiplakou et al., 2008).

1.8.3. Στάδιο της γαλακτικής περιόδου

Σύμφωνα με τους Kelsey et al. (2003), το στάδιο της γαλακτικής περιόδου επηρεάζει αλλά σε πολύ μικρό βαθμό την παραγωγή των λιπαρών οξέων του γάλακτος. Ανέφεραν συγκεκριμένα, ότι υπήρξε μικρή αύξηση του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος σε γαλακτοπαραγωγές αγελάδες, από 7,9mg/g λιπαρών οξέων στην αρχή της γαλακτικής περιόδου σε 9,7 mg/g λιπαρών οξέων στο τέλος της γαλακτικής περιόδου. Αντίθετα, υπήρξαν και μελέτες όπως των Stanton et al. (1997) και Grega et al. (2005) που ανέφεραν ότι το στάδιο της γαλακτικής περιόδου δεν επηρέασε το συζευγμένο λινελαϊκό οξύ στο λίπος του γάλακτος αγελάδων.

Οι Samkova et al. (2012) διαχώρισαν τη γαλακτική περίοδο των αγελάδων σε τρεις φάσεις: την 1η (<100 μέρες), τη 2η (100-200 μέρες) και την 3η (>200 μέρες γαλακτικής περιόδου). Στη συνέχεια παρέλαβαν τα υπό εξέταση δείγματα κατά τη διάρκεια των τριών αυτών φάσεων και διαπίστωσαν πως η σημαντικότερη διαφορά μεταξύ των δειγμάτων, ως προς την σύνθεση των λιπαρών οξέων του λίπους του γάλακτος, εντοπίζεται στην πρώτη φάση της γαλακτικής περιόδου (Kay et al., 2005, Lake et al., 2007). Συγκεκριμένα, οι εμφανέστερες διαφορές παρατηρήθηκαν κατά τις πρώτες εβδομάδες και γίνονταν λιγότερο εμφανείς από την όγδοη εβδομάδα της γαλακτικής περιόδου κι έπειτα (Kay et al., 2005, Lake et al., 2007). Παρ' όλα αυτά οι Fearon et al. (2004), ανέφεραν σημαντικά υψηλότερα επίπεδα ακόρεστων λιπαρών οξέων στη δεύτερη φάση της γαλακτικής περιόδου, σε σχέση με τις άλλες δύο.

Η σύνθεση των λιπαρών οξέων μπορεί να ακολουθήσει διαφορετική πορεία ανάλογα με την πηγή προέλευσης του λίπους. Έχει παρατηρηθεί ότι κατά την εξέλιξη της γαλακτικής περιόδου, η ποσότητα των *de novo* λιπαρών οξέων αυξάνεται προοδευτικά, ενώ τα προσχηματισμένα λιπαρά οξέα (μακράς αλύσου) παρουσιάζουν μείωση (Kay et al., 2005). Η σύγκριση μεταξύ των C_{16:0} και C_{18:1}, θα μπορούσε να αποτελέσει στοχευμένο παράδειγμα για την κατανόηση του μηχανισμού σύνθεσης των λιπαρών οξέων. Συγκεκριμένα, το C_{16:0} σχηματίζεται κατά το ήμισυ, από *de novo* σύνθεση, ενώ το C_{18:1} παρέχεται, κατά κύριο λόγο, ως «έτοιμο» λιπαρό οξύ. Όσον αφορά στην τάση που ακολουθεί η ποσότητα του C_{16:0}, είναι αυξητική έναντι της τάσης του C_{18:1}, η οποία βαίνει μειούμενη, όσο εξελίσσεται η γαλακτική περίοδος. Αυτό το φαινόμενο, θα μπορούσε να συσχετιστεί

με το αρνητικό ενεργειακό ισοζύγιο, που παρουσιάζεται στις υπερπαραγωγές αγελάδες, αμέσως μετά τον τοκετό, που έχει ως επακόλουθο το μεταβολισμό του λιπώδους ιστού για κάλυψη του ενεργειακού ελλείμματος που παρουσιάζουν τα ζώα, αυξάνοντας ταυτόχρονα, την κινητικότητα των μακράς αλύσου λιπαρών οξέων, που είναι κύρια συστατικά του λιπώδους ιστού (Samkova et al., 2012).

1.8.4. Ηλικία και αριθμός γαλακτικής περιόδου

Αν και οι βιβλιογραφικές αναφορές σχετικά με την επίδραση της ηλικίας στη σύνθεση του λίπους γάλακτος είναι περιορισμένες, είναι αναμφισβήτητη η συνεισφορά του συγκεκριμένου παράγοντα. Στις περισσότερες μελέτες γίνεται κατηγοριοποίηση των αγελάδων σε δύο ομάδες, τις πρωτότοκες και τις πολύτοκες. Σύμφωνα με τα διαθέσιμα στοιχεία φαίνεται ότι οι πρωτότοκες αγελάδες παράγουν γάλα με μια υψηλότερη συγκέντρωση ακόρεστων λιπαρών οξέων και χαμηλότερη συγκέντρωση κορεσμένων λιπαρών οξέων σε σχέση με τις αγελάδες που βρίσκονται στη δεύτερη και τις περαιτέρω γαλακτικές περιόδους. Για παράδειγμα, οι Thomson et al. (2000) ανέφεραν υψηλότερη συγκέντρωση ελαϊκού οξέος και του συνόλου των ακόρεστων λιπαρών οξέων στο λίπος του γάλακτος των πρωτότοκων αγελάδων σε σύγκριση με εκείνο των πολύτοκων.

Σε μια παρόμοια σύγκριση, οι Craninx et al. (2008) παρατήρησαν σημαντικά χαμηλότερα επίπεδα παλμιτικού οξέος και υψηλότερα επίπεδα στεατικού οξέος, ελαϊκού οξέος, βασσενικού και συζευγμένου λινελαϊκού οξέος στο λίπος γάλακτος των πρωτότοκων αγελάδων. Η διαφορετική σύνθεση στο προφίλ των λιπαρών οξέων στο λίπος του γάλακτος, μεταξύ των πρωτότοκων και εκείνο των πολύτοκων αγελάδων μπορεί να αποδοθεί εν μέρει στην αλλαγή του επιπέδου της γαλακτοπαραγωγής και τη σύσταση του λίπους του γάλακτος κατά τη διάρκεια των επιμέρους γαλακτικών περιόδων (Bradford & Allen, 2004).

Οι Miller et al. (2006) συσχετίζουν αυτή τη διαφορά, με την περιεκτικότητα της συνθετάσης των λιπαρών οξέων στο μαστικό αδένα, η οποία ήταν σε πολύ χαμηλά επίπεδα κατά την πρώτη φάση της γαλακτικής περιόδου στις πρωτότοκες αγελάδες και αυξανόμενη, στη συνέχεια, σταδιακά. Επιπλέον, σε πολύτοκες αγελάδες το επίπεδο της συγκέντρωσης της συνθετάσης στην πρώτη φάση της γαλακτικής περιόδου ήταν ίδιο με εκείνο των πρωτότοκων αγελάδων στο τέλος της γαλακτικής περιόδου.

Τέλος, σύμφωνα με τους Lal και Narayanan (1984), οι διαφορές στη σύνθεση των λιπαρών οξέων του γάλακτος που σχετίζονται με την ηλικία του ζώου, πιθανόν να οφείλονται ακόμα και στη διαφορετική δραστηριότητα του ενζύμου Δ^9 αφυδρογονάσης.

Όσον αφορά στα πρόβατα, μια μελέτη που έγινε από τους Tsiplakou et al. (2006b) δεν διαπιστώθηκε διαφορά, ως προς την συγκέντρωση του CLA, ανάμεσα σε ζώα που βρίσκονται σε διαφορετικές γαλακτικές περιόδους.

1.8.5. Διατροφικοί παράγοντες

Η διατροφή είναι ο κύριος περιβαλλοντικός παράγοντας που ρυθμίζει τη σύνθεση του λίπους του γάλακτος και τη σύνθεση των λιπαρών οξέων στα μηρυκαστικά (Nudda et al., 2002). Επίσης, η διατροφή μπορεί να αποτελέσει ένα μέσο ελέγχου και μείωσης της συχνότητας εμφάνισης ασθενειών σε ανθρώπους.

Παλμιτικό ή στεατικό οξύ. Η προσθήκη παλμιτικού οξέος στο σιτηρέσιο αύξησε σημαντικά το ποσοστό του $C_{16:0}$ στο αίγιο γάλα (και σε μικρότερο βαθμό το $C_{16:1}$) σε βάρος του $C_{10:0}$ έως $C_{14:0}$ και των $C_{18:1}$. Όταν έγινε προσθήκη στεατικού οξέος, τα ποσοστά των $C_{18:0}$ και $C_{18:1}$ αυξήθηκαν σημαντικά, σε βάρος από $C_{10:0}$ έως $C_{16:1}$. Αυτά τα αποτελέσματα απεικονίζουν το σημαντικό ρόλο της Δ^9 αφυδρογονάσης στη ρύθμιση της αναλογίας μονοακόρεστα: κορεσμένα λιπαρά οξέα, ειδικά για αυτά με 18 άτομα άνθρακα. Πρόσφατα, οι Eknes et al. (2009) ανέφεραν, ότι η προσθήκη παλμιτικού οξέος στη διατροφή αιγών μείωσε το ανεπιθύμητο περιεχόμενο των ελεύθερων λιπαρών οξέων του γάλακτος. Το επίπεδο των ελεύθερων λιπαρών οξέων είναι ένας δείκτης της διαδικασίας της λιπόλυσης στο γάλα. Ταυτόχρονα, όταν η συγκέντρωσή τους είναι υψηλή (κυρίως $C_{6:0}$ - $C_{9:0}$), οδηγεί σε ανεπιθύμητες αλλαγές στη γεύση και το άρωμα του γάλακτος (Chilliard et al., 2003, Eknes et al., 2006). Επιπλέον, η προσθήκη παλμιτικού οξέος οδήγησε σε αύξηση της περιεκτικότητας της χοληστερόλης του ορού του αίματος, η οποία έχει θετική επίδραση στη σταθεροποίηση της μεμβράνης των λιποσφαιρίων (MFGM). Η προκύπτουσα χαμηλότερη συγκέντρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων επηρέασε θετικά τη γευστικότητα του γάλακτος.

Άλατα ασβεστίου ελαίου. Η χορήγηση αλάτων ασβεστίου του φοινικέλαιου (πλούσιο σε παλμιτικό και ελαϊκό οξύ) σε γαλακτοπαραγωγές αίγες αύξησε το ποσοστό των C_{18:1} και/ή C_{16:0} του λίπους του γάλακτος. Μια άλλη μελέτη ανέφερε επίσης αύξηση στο ποσοστό του C_{16:0} του γάλακτος (Sleiman et al., 1998). Αυτά τα αποτελέσματα είναι συγκρίσιμα με εκείνα που παρατηρήθηκαν σε αγελάδες γαλακτοπαραγωγής, που δείχνουν αυξήσεις και σε C_{16:0} και σε C_{18:1}, αν και οι αποκρίσεις σε αίγες ήταν πιο έντονες.

Προστατευμένα έλαια. Όταν φυτικά έλαια ή ελαιούχοι σπόροι χορηγούνται σε μηρυκαστικά, τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα που περιέχουν, υφίστανται βιοϋδρογόνωση σε μεγάλο βαθμό στη μεγάλη κοιλία, αν δεν προστατεύονται αποτελεσματικά με ενθυλάκωση σε κατάλληλα κατεργασμένο με φορμαλδεϋδη πρωτεϊνικό περίβλημα (McDonald & Scott, 1977). Αυτό φαίνεται από τα δεδομένα που δείχνουν ότι οι προστατευμένοι σπόροι κράμβης που χορηγήθηκαν σε αίγες αύξησαν τα C_{18:1}, C_{18:2}, και C_{18:3} του γάλακτος ανάλογα με τα αντίστοιχα ποσοστά αυτών των λιπαρών οξέων στο έλαιο ελαιοκράμβης. Από την άλλη πλευρά, η προσθήκη μη προστατευμένου ελαίου αύξησε κυρίως τα C_{18:0} και C_{18:1}, η τελευταία αύξηση πιθανώς να οφείλεται, σε μεγάλο βαθμό, στα μη αναγνωρισμένα *trans* ισομερή του C_{18:1} (Griinari & Bauman, 1999, Chilliard et al., 2000, 2001, για τα δεδομένα σε αγελάδες). Η χορήγηση προστατευμένου σογιέλαιου αύξησε κατακόρυφα το ποσοστό του C_{18:2} στο γάλα. Η αύξηση του C_{18:0} (και πιθανώς μέρος του C_{18:1}) θα μπορούσε να αποδοθεί στο γεγονός ότι μέρος του σογιέλαιου διέφυγε της προστασίας και βιοϋδρογονώθηκε σε C_{18:0} και *trans*-C_{18:1}. Η αύξηση των λιπαρών οξέων με 18 άτομα άνθρακα στο γάλα αντισταθμίστηκε από την απότομη μείωση στο ποσοστό του C_{16:0}, αν και υπήρχε μια τάση για αύξηση των ποσοστών των μικρής και μεσαίας αλύσου λιπαρών οξέων. Επίσης, η επίδραση της προσθήκης προστατευμένου βαμβακόσπορου διέφερε από εκείνη άλλων φυτικών ελαίων, με αποτέλεσμα μια μεγάλη αύξηση του C_{18:2} και της αναλογίας C_{18:0} προς C_{18:1}, παρά το γεγονός ότι το έλαιο αυτό είναι φτωχό σε C_{18:0} και περιέχει μόνο 16% του C_{18:1}. Αυτή η διαπίστωση έχει σχέση με το γεγονός ότι ο βαμβακόσπορος είναι πλούσιος σε cyclopropanoic, που είναι ισχυρός αναστολέας της Δ⁹ αφυδρογόνωσης. Με μη προστατευμένο βαμβακόσπορο, δεν παρατηρήθηκε αύξηση του C_{18:2} στο γάλα, ενώ η αύξηση του C_{18:1} πιθανότατα οφείλεται, εν μέρει, στα άγνωστα *trans* ισομερή του C_{18:1} που προκύπτουν από τη βιοϋδρογόνωση του C_{18:2} στη μεγάλη κοιλία. Τα

αποτελέσματα ήταν διαφορετικά όταν σπόροι λιναριού προστέθηκαν στη διατροφή.

Μη προστατευμένα έλαια ή σπόροι. Η προσθήκη διαφορετικών ειδών μη προστατευμένων λιπών οδηγεί κυρίως στην αύξηση των ποσοστών των $C_{18:0}$ και $C_{18:1}$, σε βάρος κυρίως των $C_{8:0}$ έως $C_{14:0}$ του γάλακτος (και $C_{16:0}$ στις περισσότερες δοκιμές, Astrup et al., 1985, De Maria Ghionna et al., 1987, Bartocci et al., 1988, Baldi et al., 1992, Mir et al., 1999, Schmidely & Sauvant, 2001). Αυτό πιθανώς αποδίδεται στη βιοϋδρογόνωση των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων προς $C_{18:0}$ και *trans*- $C_{18:1}$, τα οποία είναι αναστολείς της *de novo* σύνθεσης λιπαρών οξέων, κυρίως των $C_{8:0}$ έως $C_{16:0}$.

Το μη προστατευμένο ιχθυέλαιο (3% του DM, Kitessa et al., 2001) επέφερε αύξηση στο ποσοστό του *trans*- $C_{18:1}$ στο λίπος του γάλακτος, μείωση στο $C_{18:0}$, μικρές αυξήσεις σε $C_{20:5}$ και $C_{22:6}$ και σημαντική (+ 33%) αύξηση στο ελαϊκό οξύ, πιθανώς λόγω της κινητοποίησης σωματικού λίπους αφού η πρόσληψη ξηράς ουσίας μειώθηκε κατά 50%. Πρόσφατα συγκρίθηκαν οι επιδράσεις ελαίου, ελαιούχων σπόρων, λινελαίου (πλούσιο σε $C_{18:3}$) και ηλιέλαιου (πλούσιο σε $C_{18:2}$). Αυτές οι τέσσερις διατροφικές επεμβάσεις αύξησαν την περιεκτικότητα του λίπους στο αίγιο γάλα (3-6 g / kg), αλλά είχαν πολύ διαφορετικά αποτελέσματα ως προς τη σύνθεση των λιπαρών οξέων στο γάλα. Συγκεκριμένα, το λινέλαιο είχε μεγαλύτερη επίδραση στην αύξηση των ποσοστών του λινολενικού οξέος (+325%) και του *cis*-9, *trans*-13 $C_{18:2}$ (+ 350%), ενώ το ηλιέλαιο επηρέασε ιδιαίτερος το λινελαϊκό (+ 55%), το βασσενικό (+290%) και συζευγμένο λινελαϊκό οξύ (+283%).

Το βασσενικό οξύ, το συζευγμένο λινελαϊκό οξύ και τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα αυξήθηκαν περισσότερο στην περίπτωση των ελαίων σε σχέση με τους ελαιούχους σπόρους, ενώ το στεατικό και το ελαϊκό οξύ επηρεάστηκαν λιγότερο. Η προσθήκη ελαίου ελαιοκράμβης στο σιτηρέσιο αιγών αύξησε (+204%) τη συνολική περιεκτικότητα σε συζευγμένο λινελαϊκό οξύ στο αίγιο γάλα (Mir et al., 1999). Επιπλέον, οι Matsushita et al. (2007) πρόσθεσαν έλαια 3% επί της ξηράς ουσίας του σιτηρεσίου σε γαλακτοπαραγωγές αίγες. Στην πρώτη ομάδα προστέθηκε έλαιο ελαιοκράμβης, στη δεύτερη σογιέλαιο και στην τρίτη ηλιέλαιο. Στο λίπος του γάλακτος των αιγών που διατράφηκαν με ηλιέλαιο, βρέθηκε υψηλότερη συγκέντρωση του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος, σε σύγκριση με την αντίστοιχη συγκέντρωση που βρέθηκε στα ζώα που διατράφηκαν με έλαιο ελαιοκράμβης και σογιέλαιο, ενώ αυτά που διατράφηκαν με σογιέλαιο παρουσίασαν υψηλότερη συγκέντρωση σε

μονοακόρεστα και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα. Όσον αφορά στο λόγο n-6/n-3, αυτός ήταν 3.90, 5.77 και 4.24, στο γάλα όταν χορηγήθηκε σογιέλαιο, έλαιο ελαιοκράμβης και ηλιέλαιο, αντίστοιχα.

Βοσκή. Η βοσκή περιέχει λινολενικό οξύ ($C_{18:3n-3}$, *cis-9*, *cis-12*, *cis-15*) σε ποσοστό πάνω από 40% των ολικών λιπαρών οξέων. Τα είδη των φυτών, το βλαστικό στάδιο, ο βαθμός αποφύλλωσης, ο τρόπος συντήρησης και ο χρόνος από τη συγκομιδή έως την κατανάλωση της βοσκήσιμης ύλης από τα ζώα επηρεάζουν με διαφορετικό τρόπο το προφίλ των λιπαρών οξέων του λίπους του γάλακτος.

Η επίδραση της βοσκής στην περιεκτικότητα του γάλακτος σε συζευγμένο λινελαϊκό οξύ έχει μελετηθεί από πλήθος ερευνητικών εργασιών. Η κατανάλωση χλωράς νομής από μηρυκαστικά φαίνεται να οδηγεί στην παραγωγή γάλακτος με ιδιαίτερα υψηλή περιεκτικότητα σε συζευγμένο λινελαϊκό οξύ (Kelly et al., 1998, Chouinard et al., 2001). Αυτό οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα των χόρτων και ιδιαίτερα των χλωρών σε α-λινολενικό οξύ (40% των ολικών λιπαρών οξέων), από το οποίο σχηματίζεται το βασσενικό οξύ ως ενδιάμεσο προϊόν της βιοϋδρογόνωσης στη μεγάλη κοιλία (Griinari & Bauman, 1999).

Ωστόσο, η ωριμότητα του χόρτου βοσκής αλλά και ο τρόπος συντήρησής του αποτελούν σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος στο γάλα των μηρυκαστικών ζώων. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι, η περιεκτικότητα των φυτών σε α-λινολενικό οξύ μειώνεται κατά την ωρίμανσή τους (Jahreis et al., 1997). Ωστόσο, αξίζει να επισημάνουμε πως με τη διαδικασία της ενσίρωσης της βοσκήσιμης ύλης και με την προϋπόθεση ότι αυτή διεξάγεται σωστά δεν παρατηρείται καμία μεταβολή (Doreau & Poncet, 2000). Η εποχιακή διακύμανση στα επίπεδα του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος στο λίπος του γάλακτος των προβατινών (Mangia et al., 2007) και των αγελάδων (Ward et al., 2003) που βόσκουν, οφείλεται στη μείωση της περιεκτικότητας των φυτών σε λινολενικό οξύ καθώς προχωρά η ωρίμανσή τους.

Επίσης, οι Peiretti et al. (2008) αφού μελέτησαν την επίδραση του βλαστικού σταδίου στο προφίλ των λιπαρών οξέων, διαπίστωσαν σημαντική αύξηση στο περιεχόμενο του $C_{16:0}$ και στατιστικά σημαντική μείωση στα $C_{18:1}$, $C_{18:2n-6}$, $C_{18:3n-3}$, το βασσενικό και το συζευγμένο λινελαϊκό οξύ μεταξύ νεαρού και όψιμου βλαστικού σταδίου. Η συγκέντρωση του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος στο λίπος του γάλακτος επηρεάζεται και από το είδος των φυτών της βοσκής που την αποτελούν (Cabiddu et

al., 2003, Addis et al., 2005).

Οι Tsiplakou et al. (2006a) εξέτασαν τις διαφορές στο προφίλ των λιπαρών οξέων του γάλακτος μεταξύ αιγών και πρόβατων των οποίων η διατροφή κατά τη διάρκεια του χειμώνα στηριζόταν σε μεγάλο βαθμό στις συμπυκνωμένες ζωοτροφές, ενώ τους ανοιξιάτικους μήνες στη βοσκή. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι η βοσκή επέφερε σημαντική αύξηση στη συγκέντρωση του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος στο λίπος του γάλακτος και στα δύο είδη ζώων. Επίσης, η συγκέντρωση αυτή ήταν υψηλότερη σε σχέση και με τα ζώα που κατά την ίδια περίοδο καταλάωναν περισσότερες συμπυκνωμένες ζωοτροφές.

Τέλος, σύμφωνα με τους Meluchova et al. (2008), το περιεχόμενο του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος στο λίπος γάλακτος προβατινών, παρουσίασε υψηλές τιμές στην αρχή της περιόδου βόσκησης, στη συνέχεια μειώθηκε σταδιακά και το Σεπτέμβριο η συγκέντρωση του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος ανήλθε σε παρόμοια επίπεδα με αυτά που παρατηρήθηκαν στην αρχή της βοσκήσιμης περιόδου, γεγονός που αποδόθηκε στην αναγέννηση της χλωρίδας (Ostrowsky et al., 2009).

Αλληλεπίδραση μεταξύ της βοσκής και της προσθήκης ελαίου. Οι Bernard et al. (2009) διαπίστωσαν ότι οι εκάστοτε αλλαγές στη σύνθεση των λιπαρών οξέων του αίγειου γάλακτος εξαρτώνται από τον είδος της χλωράς νομής και των ελαίων που προστίθενται στο σιτηρέσιο, καθώς και την αλληλεπίδραση των δύο αυτών διατροφικών παραγόντων. Πράγματι, το περιεχόμενο του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος στο λίπος του αίγειου γάλακτος ήταν χαμηλότερο κατά τη διάρκεια του χειμώνα από ό, τι κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, όταν τα ζώα διατράφηκαν με χορτονομή. Η επίδραση αυτή οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα του χόρτου σε λινολενικό οξύ.

Μια πρόσφατη δοκιμή αφορούσε στη σύγκριση της επίδρασης είτε του λινελαίου ή του ηλιέλαιου, που προστέθηκαν, είτε σε σανό μηδικής ή σε ενσίρωμα αραβοσίτου. Εν απουσία προστιθέμενων λιπιδίων, ο σανός μηδικής μείωσε το λίπος του γάλακτος και τη λακτόζη, τα ποσοστά του $C_{8:0}$, $C_{10:0}$, και $C_{18:0}$ και αύξησε το $C_{16:0}$, τα διακλαδισμένης αλυσίδας και τα λιπαρά οξέα με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα, τα $C_{14:1}$, $C_{16:1}$, $C_{17:1}$ και το συζευγμένο λινελαϊκό οξύ. Σε σύγκριση με το μάρτυρα, η προσθήκη των ελαίων αύξησε την απόδοση του γάλακτος, το λίπος και τη λακτόζη, τα ποσοστά των $C_{4:0}$, $C_{18:0}$, *trans-10* $C_{18:1}$, βασσενικό, συζευγμένο λινελαϊκό οξύ και λινολενικό οξύ, και μείωσε τα $C_{10:0}$ έως $C_{16:1}$, τα διακλαδισμένης αλυσίδας και τα

λιπαρά οξέα με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα και το δείκτη αθηρογονικότητας. Η επίδραση της προσθήκης λινελαίου στα C_{4:0}, C_{6:0} και το *trans-10* C_{18:1} ήταν υψηλότερη όταν συνδυάστηκε με ενσίρωμα αραβοσίτου, ενώ η επίδραση στο λίπος του γάλακτος ήταν υψηλότερη όταν συνδυάστηκε με το σανό μηδικής.

Αναλογία χονδροειδών προς συμπυκνωμένες ζωοτροφές (XZ/ΣZ)

του σιτηρεσίου. Η χορήγηση σιτηρεσίων με μεγάλη αναλογία συμπυκνωμένων ζωοτροφών και χαμηλή χονδροειδών, είχε ως αποτέλεσμα την αλλαγή του προφίλ των λιπαρών οξέων του λίπους του γάλακτος των μηρυκαστικών προς την κατεύθυνση της αντικατάστασης μέρους του *trans-11* C_{18:1} λιπαρού οξέος από το *trans-10*, πολλές φορές σε βαθμό ώστε το τελευταίο να καθίστανται επικρατέστερο (Griinari et al., 1999). Αυτές οι μεταβολές οφείλονται κατά πάσα πιθανότητα στην πτώση του pH της μεγάλης κοιλίας και την αλλαγή στη συνέχεια της μικροβιακής σύνθεσης της μικροχλωρίδας της μεγάλης κοιλίας, οι οποίες προκαλούν την επικράτηση διαφορετικών μεταβολικών οδών κατά τη βιοϋδρογόνωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων (Leat et al., 1977). Αυτή η μεταβολική οδός είναι γενικά ανεπιθύμητη, γιατί, αντίθετα με το *cis-9, trans-11* CLA, τόσο το *trans-10* C_{18:1}, όσο και το *trans-10, cis-12* CLA που σχηματίζονται στη μεγάλη κοιλία ως ενδιάμεσα προϊόντα αυτών των μεταβολικών οδών προκαλούν στον άνθρωπο την αύξηση της αναλογίας LDL/HDL στο πλάσμα του αίματος και επομένως την αύξηση των πιθανοτήτων εμφάνισης στεφανιαίων καρδιακών νοσημάτων (Tricon et al., 2004). Εκτός αυτού, η αύξηση της συγκέντρωσης αυτών των λιπαρών οξέων μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα, ιδιαίτερα στις αγελάδες, την πτώση της λιποπεριεκτικότητας του γάλακτος (Griinari et al., 1999). Στα πρόβατα η ένταση αυτού του φαινομένου είναι μικρότερη (Sinclair et al., 2007), ενώ στις αίγες φαίνεται πως είναι μηδενική (Andrade & Schmidely, 2006).

Διαφορές, ως προς την σύνθεση των λιπαρών οξέων, διαπιστώθηκαν από τους Tsiplakou και Zervas (2008) στο γάλα των αιγών, που διατρέφονταν με σιτηρέσια ίδιας σύνθεσης, αλλά διαφορετικής αναλογίας XZ/ΣZ. Στο ένα σιτηρέσιο, η αναλογία ήταν 43:57 και στο άλλο 56:44. Στο σιτηρέσιο, όπου οι χονδροειδείς ζωοτροφές υπερερούσαν των συμπυκνωμένων, παρατηρήθηκε μείωση στη συγκέντρωση του C_{14:0} (-14%) και στο σύνολο των κορεσμένων λιπαρών οξέων (- 12%), ενώ αύξηση εντοπίστηκε στο C_{18:0} (+55%), το συζευγμένο λινελαϊκό οξύ (+27%) και το C_{18:3n-3} (+17%). Οι Chilliard and Ferlay (2004), αύξησαν τη χορήγηση των συμπυκνωμένων ζωοτροφών στο σιτηρέσιο αιγών από 32-33% στο 56-67%. Αυτή η αύξηση οδήγησε στη μείωση της συγκέντρωσης

των C_{16:0}, C_{18:3n-3} και της σχέσης C_{18:3n-3}/C_{18:2n-6}, ενώ αυξήθηκε η συγκέντρωση των C_{10:0}-C_{14:0}, C_{18:2n-6}, *trans-11* C_{18:1}, συζευγμένου λινελαϊκού οξέος, καθώς και άλλων *trans* λιπαρών οξέων.

Γενικά, η αύξηση της εκατοστιαίας ποσότητας των συμπυκνωμένων ζωοτροφών στο σιτηρέσιο, αυξάνει τη συγκέντρωση των C_{18:2n-6} και τη δράση της *de novo* σύνθεσης των λιπαρών οξέων του γάλακτος, καθώς και των *trans* C_{18:1} ισομερών, εις βάρος των C_{18:3n-3} και του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος (Chilliard et al., 2007).

Σησαμάλευρο. Το σησαμάλευρο είναι ένα βιομηχανικό υποπροϊόν που λαμβάνεται μετά την παραλαβή του ελαίου, μέρος του οποίου χρησιμοποιείται ως συστατικό των ζωοτροφών και πολλά από τα θρεπτικά χαρακτηριστικά του έχουν διερευνηθεί σε κοτόπουλα (Mamputu & Buhr, 1995). Επιπλέον, είχε διαπιστωθεί στο παρελθόν ότι η γευστικότητα του μίγματος συμπυκνωμένων ζωοτροφών ήταν καλή, όταν το σησαμάλευρο καταλάμβανε τη μισή ποσότητα αυτού (Herano et al., 2002), υποδεικνύοντας ότι το σησαμάλευρο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό ζωοτροφών για μηρυκαστικά. Έχει αναγνωριστεί ότι η περιεκτικότητα του σησαμάλευρου σε υγρασία είναι πολύ χαμηλή, γεγονός που υποδηλώνει ότι το σησαμάλευρο έχει την ικανότητα να μειώσει την περιεκτικότητα της υγρασίας του ενσιρώματος. Η τιμή του pH και το περιεχόμενο του οξικού οξέος του ενσιρώματος αυξήθηκε όταν η ενσωμάτωση του σησαμάλευρου καταλάμβανε το υψηλότερο ποσοστό. Η προσθήκη σησαμάλευρου, παρά την αύξηση του pH του ενσιρώματος, αύξησε σε μεγάλο βαθμό την κατανάλωση τροφής γεγονός που δείχνει ότι ήταν καλής ποιότητας. Επίσης, οι Hejazi και Omar (2009) διενέργησαν πείραμα χορηγώντας σησαμόπιτα σε αίγες, οι οποίες χωρίστηκαν σε τέσσερις ομάδες, η πρώτη ομάδα αποτελούσε την ομάδα του μάρτυρα και οι άλλες τρεις ομάδες περιείχαν: 5, 10, και 15% σησαμόπιτα. Η σησαμόπιτα είναι μια σχετικά καλή πηγή πρωτεΐνης και μπορεί να αντικαταστήσει μέρος των βασικών συστατικών των ζωοτροφών, όπως η σόγια.

Η ενσωμάτωση σησαμόπιτας στις ομάδες με το 10 και 15% προκάλεσε αύξηση (P <0,05) στην απόδοση γάλακτος σε σύγκριση για την ομάδα του μάρτυρα και την ομάδα που περιείχε 5% σησαμόπιτα. Γενικά, η ενσωμάτωση σησαμόπιτας σε όλα τα ποσοστά είχε θετική επίδραση (P <0,05) στο λίπος του αίγειου γάλακτος. Ωστόσο, το υψηλότερο ποσοστό λίπους ανιχνεύθηκε στο γάλα των αιγών που διατράφηκαν με 15% σησαμόπιτα. Η προσθήκη σησαμόπιτας σε ποσοστό 5%

οδήγησε σε είχε υψηλότερες τιμές πρωτεΐνης στο γάλα. Ως αποτέλεσμα του υψηλότερου ποσοστού λίπους του γάλακτος, το γάλα των αιγών που κατανάλωσαν σησαμόπιτα περιείχε περισσότερα στερεά συστατικά ($P < 0,05$) και στερεά άνευ λίπους σε σύγκριση με την ομάδα του μάρτυρα (Casals et al., 1999, Zhang et al., 2006).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Β

2. Σκοπός του πειράματος

Από τη διερεύνηση της βιβλιογραφίας, προκύπτει το συμπέρασμα ότι υπάρχουν ελάχιστα διαθέσιμα στοιχεία για την επίδραση της προσθήκης σησαμάλευρου στο σιτηρέσιο μηρυκαστικών ζώων, τόσο στα ποσοτικά, όσο και ποιοτικά χαρακτηριστικά του γάλακτος, καθώς και την αντιοξειδωτική κατάσταση του ίδιου του ζώου. Με αφορμή λοιπόν αυτή την παρατήρηση κρίθηκε σκόπιμο να πραγματοποιηθεί το συγκεκριμένο πείραμα, όπου σκοπός του ήταν να εξεταστεί η επίδραση του σησαμάλευρου σε συνδυασμό με το σελήνιο στο προφίλ των λιπαρών οξέων και την ενεργότητα αντιοξειδωτικών ενζύμων στο γάλα και το πλάσμα αίματος αιγών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Γ

3. Υλικά και μέθοδοι

3.1. Πειραματικός σχεδιασμός

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε στην πειραματική εγκατάσταση του Εργαστηρίου Φυσιολογίας Θρέψης και Διατροφής του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, σύμφωνα με τα ισχύοντα σχετικά με την ευζωία των πειραματοζώων. Χρησιμοποιήθηκαν 24 γαλακτοπαραγωγικές (μέσα γαλακτικής περιόδου) αίγες φυλής Alpine διασταυρωμένες, ηλικίας 2 έως 3 ετών, οι οποίες διαχωρίστηκαν σε 4 ομοιογενείς ομάδες των 6 ζώων με βάση την γαλακτοπαραγωγή και το σωματικό βάρος (ΣΒ) του κάθε ζώου. Τα ζώα είχαν στη διάθεσή τους, σε 24ωρη βάση, φρέσκο νερό και διατρέφονταν με ομαδική διατροφή κατά μερίδες που κάλυπτε πλήρως τις ανάγκες των ζώων (100%) σε ενέργεια και ολικές αζωτούχες ουσίες. Η διάρκεια του πειράματος ήταν τριάντα πέντε ημέρες. Πριν από την έναρξη του πειράματος υπήρξε προπειραματική φάση διάρκειας επτά ημερών με σκοπό την προσαρμογή των αιγών στις συνθήκες του πειράματος.

Στις 4 ομάδες ζώων χρησιμοποιήθηκαν, ως χονδροειδείς ζωοτροφές, ο σανός μηδικής. Όσον αφορά τις συμπυκνωμένες ζωοτροφές, για την ομάδα του μάρτυρα χρησιμοποιήθηκαν καρπός κριθής, καρπός αραβοσίτου, πίτυρα σίτου και σογιάλευρο, ενώ για τις υπόλοιπες τρεις χρησιμοποιήθηκαν καρπός κριθής, καρπός αραβοσίτου, πίτυρα σίτου, σησαμάλευρο και σογιάλευρο. Στον πίνακα 1. παρουσιάζεται η εκατοστιαία σύνθεση των σιτηρεσίων και τον πίνακα 2. παρουσιάζεται η χημική σύσταση των ζωοτροφών. Η ομάδα 1, αποτελεί την ομάδα του μάρτυρα. Στην ομάδα 2 χορηγήθηκε σησαμάλευρο, στην ομάδα 3 χορηγήθηκε σησαμάλευρο και σελήνιο, ενώ στην ομάδα 4 χορηγήθηκε σησαμάλευρο, σελήνιο και βιταμίνη Ε. Η παροχή της τροφής γινόταν καθημερινά στις ίδιες ακριβώς ώρες, σε δύο ίσα γεύματα, δύο φορές την ημέρα, στις 08:00 και στις 17:00, αμέσως μετά την άμελξη των ζώων.

Πίνακας 1. Εκατοστιαία σύνθεση μιγμάτων συμπυκνωμένων ζωοτροφών (%)

ΖΩΟΤΡΟΦΗ	ΟΜΑΔΑ			
	1η	2η	3η	4η
<i>Καρπός κριθής</i>	35	35	35	35
<i>Καρπός αραβοσίτου</i>	30	30	30	30
<i>Πίτυρα σίτου</i>	10	12	12	12
<i>Σησαμάλευρο</i>	-	10	10	10
<i>Σογιάλευρο</i>	22	10	10	10
<i>Μαρμαρόσκονη</i>	2,27	2,27	2,27	2,27
<i>Αλάτι</i>	0,53	0,53	0,53	0,53
<i>Ισορροπιστής ιχνοστοιχείων & βιταμινών</i>	0,2	0,2	0,2	0,2

Πίνακας 2. Χημική σύσταση των ζωοτροφών (%) του δείγματος

ΣΙΤΗΡΕΣΙΟ	ΞΗΡΑ ΟΥΣΙΑ	ΤΕΦΡΑ	ΛΙΠΑΡΕΣ ΟΥΣΙΕΣ	ΑΖΩΤΟΥΧΕΣ ΟΥΣΙΕΣ	ΙΝΩΔΕΙΣ ΟΥΣΙΕΣ
<i>Σανός μηδικής</i>	92,47	8,61	1,67	14,51	31,16
<i>Ομάδα 1</i>	91,87	6,88	3,01	19,03	5,28
<i>Ομάδα 2</i>	92,46	7,86	4,23	18,44	4,03
<i>Ομάδα 3</i>	92,28	8,01	4,25	18,71	4,85
<i>Ομάδα 4</i>	92,08	7,17	4,26	17,05	4,82

Πίνακας 3. Συγκέντρωση σεληνίου και βιταμίνης E (mg/kg ΣΖ) στα σιτηρέσια στων ομάδων του πειράματος.

ΟΜΑΔΑ	ΣΕΛΗΝΙΟ (Se) mg/kg ΣΖ	ΒΙΤΑΜΙΝΗ E mg/kg ΣΖ
<i>ΟΜΑΔΑ 1</i>	0,1	60
<i>ΟΜΑΔΑ 2</i>	0,1	60
<i>ΟΜΑΔΑ 3</i>	0,2	60
<i>ΟΜΑΔΑ 4</i>	0,2	120

3.2. Δειγματοληψίες

Συνολικά, κατά τη διάρκεια του πειράματος έγιναν τρεις γαλακτομετρήσεις (11^η, 24^η και 32^η ημέρα από την έναρξη του πειράματος) με σκοπό τον προσδιορισμό της ατομικής γαλακτοπαραγωγής. Επίσης, την ίδια ημέρα που γινόταν η γαλακτομέτρηση στα ζώα, λαμβάνονταν και ατομικά δείγματα γάλακτος, σύμφωνα πάντα με τους κανόνες δειγματοληψίας (παραλαμβάνοντας το 5% της πρωινής και το 5% της απογευματινής αμελχείσας ποσότητας) για προσδιορισμό της χημικής σύστασης, του προφίλ των λιπαρών οξέων, της ενεργότητας των αντιοξειδωτικών ενζύμων, της ολικής αντιοξειδωτικής ικανότητας και των προϊόντων οξείδωσης του γάλακτος. Ακόμα, πραγματοποιήθηκαν τρεις δειγματοληψίες αίματος για έλεγχο των λιπαρών οξέων, της ενεργότητας των αντιοξειδωτικών ενζύμων, της ολικής αντιοξειδωτικής ικανότητας και των προϊόντων οξείδωσης του πλάσματος αίματος.

3.3. Προσδιορισμοί

Στις αίγες προσδιορίστηκαν:

- Το σωματικό βάρος κάθε αίγας με ζυγό ακριβείας
- Η χημική σύσταση του γάλακτος (λίπος, πρωτεΐνη, λακτόζη) με milkoscan 133 (Foss Electric, Hillerod, Demark), στο Εργαστήριο Γαλακτοκομίας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών

- Τα λιπαρά οξέα του λίπους του γάλακτος, του πλάσματος του αίματος, και των ζωοτροφών με αέριο χρωματογράφο (GC), Agilent, Technology, 2850, Centerville Road, Wilmington, USA
- Η χημική σύσταση των ζωοτροφών (ΞΟ, Τ, ΟΑΟ, ΛΟ, ΙΟ) με τη μέθοδο Weende
- Οι αντιοξειδωτικές ενεργότητες της καταλάσης, δισμουτάσης του υπεροξειδίου, μεταφοράσης της γλουταθειόνης, αναγωγάσης της γλουταθειόνης, λακτοϋπεροξειδάσης και υπεροξειδάσης της γλουταθειόνης στο γάλα και το πλάσμα του αίματος αιγών, η ολική αντιοξειδωτική ικανότητα αυτών με τις μεθόδους FRAP και ABTS, καθώς επίσης και τα προϊόντα οξείδωσης των πρωτεϊνών και λιπιδίων, πρωτεϊνικά καρβονύλια και MDA, αντίστοιχα.

3.3.1. Μέθοδος προσδιορισμού των λιπαρών οξέων του γάλακτος

3.3.1.1. Παραλαβή του λίπους του γάλακτος

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την παραλαβή του λίπους του γάλακτος είναι των Jiang et al. (1996). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, σε δοκιμαστικό σωλήνα τύπου falcon τοποθετούνται 8,5ml γάλακτος, 15 ml ισοπροπανόλης και 11,25 ml εξανίου, τα οποία αναδεύονται σε αναδευτήρα (vortex) για χρόνο τριών λεπτών. Μετά, φυγοκεντρώνται στις 4000 rpm (2520 g) για πέντε λεπτά, στους 5°C. Μετέπειτα, παρατηρείται διαχωρισμός των δύο φάσεων. Στην συνέχεια παραλαμβάνονται 10 ml από το υπερκείμενο και μεταφέρεται σε νέο δοκιμαστικό σωλήνα. Στο υποκείμενο, προστίθενται και πάλι 11,25 ml εξανίου και μετά από ανάδευση στο vortex φυγοκεντρείται εκ νέου στις ίδιες συνθήκες. Ακολουθώς, συλλέγονται εκ νέου 10 ml από την υπερκείμενη φάση, όπου ακολουθεί και νέα έκπλυση με 11,25 ml εξανίου. Στη συνέχεια, στις συλλεχθείσες υπερκείμενες φάσεις προστίθενται 7,5 ml διαλύματος θειικού νατρίου (Na_2SO_4) 0,47 M και επέρχεται και πάλι ο διαχωρισμός φάσεων. Έπειτα, συλλέγονται 20ml από το υπερκείμενο και τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως. Το ποτήρι ζέσεως μεταφέρεται σε κλίβανο στους 30°C για την παραλαβή του λίπους μετά την εξάτμιση του εξανίου (~17 ώρες).

3.3.1.2. Μεθυλεστεροποίηση του λίπους του γάλακτος

Για τη μεθυλεστεροποίηση του λίπους, εφαρμόστηκε η μέθοδος των Kelly *et al.* (1998), όπου σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, σε δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετούνται 40 mg λίπους, 2 ml εξανίου και 40 μl οξικού μεθυλίου. Ακολουθεί καλή ανάδευση με vortex. Μετά, προστίθενται 40 μl αντιδραστηρίου, που παρασκευάζεται με την εξής αναλογία: 1,75 ml μεθανόλης και 0,4 ml μεθυλικού νατρίου (sodium methylate) 5,4 M. Αφού αναμειχθούν, αφήνονται για επώαση για χρόνο 10 λεπτά. Ακολούθως, προστίθεται 60 μl διαλύματος, που παρασκευάζεται διαλύοντας 1 g οξαλικού οξέος σε 30 ml διαιθυλαιθέρα. Κατόπιν γίνεται φυγοκέντρηση για 5 λεπτά, στις 5000 στροφές. Παραλαμβάνονται 90 μl από την υγρή φάση και μαζί με 10 μl εσωτερικού προτύπου διαλύματος (standard) σφραγίζοντας κατάλληλα ώστε να μην υπάρξουν τυχόν απώλειες λόγω εξάτμισης, όπου στην συνέχεια οδηγούνται για ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο (GC).

3.3.2. Μέθοδος προσδιορισμού των λιπαρών οξέων στο πλάσμα του αίματος

Για τον προσδιορισμό των λιπαρών οξέων του πλάσματος του αίματος χρησιμοποιήθηκε το πρωτόκολλο της μεθόδου των Bondia-Pons *et al.* (2004). Όπου σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, σε πυρίμαχο δοκιμαστικό σωλήνα, τοποθετούνται 1 ml πλάσματος αίματος, 10 μl εσωτερικού πρότυπου διαλύματος (standard) και 2 ml μεθυλικού νατρίου (0,5% w/v), τα οποία και θερμαίνονται στους 100°C για 15 λεπτά. Στη συνέχεια, αφού κρυώσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προστίθενται 2 ml τριφθορικού βαρίου και θερμαίνονται εκ νέου στους 100°C, για 15 λεπτά. Μετέπειτα, αφού κρυώσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προστίθεται 1 ml εξανίου και ακολουθεί ανάμειξη για 15 λεπτά. Ακολούθως, προστίθενται 2 ml κορεσμένου διαλύματος χλωριούχου νατρίου και ακολουθεί φυγοκέντρηση για 8 λεπτά στις 5000 στροφές. Μετά τη φυγοκέντρηση, ακολουθεί προσθήκη άνυδρου θειικού νατρίου και η υπερκείμενη στρώση συλλέγεται και χρησιμοποιείται για ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο.

3.3.3. Μέθοδος προσδιορισμού των λιπαρών οξέων των ζωοτροφών (O' Fallon, USA)

Σύμφωνα με τη μέθοδο (O' Fallon et al., 2007) σε σωλήνα Falcon τοποθετούνται 1 g αλεσμένου δείγματος ζωοτροφής, 700 ml διαλύματος KOH (10N), 5,3 ml μεθανόλης και 1 ml εσωτερικού standard C_{13:0}. Ο σωλήνας αναδεύεται κάθε 20 λεπτά και τοποθετείται σε υδατόλουτρο στους 55°C για 90 λεπτά. Έπειτα, ακολουθεί ψύξη και προσθήκη 0,58 ml H₂SO₄ (24 N). επαναλαμβάνεται ανάδευση του σωλήνα κάθε 20 λεπτά και τοποθετείται σε υδατόλουτρο στους 55 °C για 90 λεπτά. Μετά το πέρας των 90 λεπτών ψύχεται και γίνεται προσθήκη 3 ml εξανίου. Ακολουθεί ανάδευση σε vortex για 5 λεπτά και φυγοκέντρηση για 5 λεπτά. Τέλος, γίνεται παραλαβή του υπερκείμενου στρώματος του εξανίου που περιέχει τους μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων και χρησιμοποιείται για ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο GC.

3.3.4. Ομαδοποίηση των λιπαρών οξέων του λίπους του γάλακτος, αθηρωματικός δείκτης και έμμεσος προσδιορισμός της Δ⁹ αφυδρογονάσης.

- Μικρής αλύσου λιπαρά οξέα (SCFA): C_{4:0}+C_{6:0}+C_{8:0}+C_{10:0}+C_{11:0}
- Μεσαίας αλύσου λιπαρά οξέα (MCFA): C_{12:0}+C_{14:0}+C_{15:0}+C_{16:0}
- Μακράς αλύσου λιπαρά οξέα (LCFA): C_{18:0}+C_{20:0}+C_{21:0}+C_{22:0}+C_{23:0}+C_{24:0}
- Πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (PUFA): CLA+C_{18:2n6c}+C_{18:2n6t}+C_{18:3n3c}
+C_{18:3n6c}+C_{20:2}+C_{20:3n3c}+C_{20:3n6c}+C_{20:4}+C_{20:5}+C_{22:2}
- Μονοακόρεστα λιπαρά οξέα (MUFA): C_{14:1}+C_{15:1}+C_{16:1}+C_{17:1}+ C_{18:1}+VA+ C_{20:1}
- Ακόρεστα λιπαρά οξέα (U): PUFA + MUFA
- Κορεσμένα/Ακόρεστα (S/U): (SCFA+ MCFA+LCFA)/(PUFA+ MUFA)
- CLA: CLA1 και
- VA: *trans*-11 C_{18:1}

Ο αθηρωματικός δείκτης (AI) υπολογίστηκε ως (C_{12:0}+4×C_{14:0}+C_{16:0})/ (MUFA +

PUFA) όπως περιγράφεται από τους Ulbrich και Southgate (1991), ενώ ο προσδιορισμός της Δ^9 αφυδρογονάσης γίνεται έμμεσα, μέσω των λόγων των λιπαρών οξέων: C_{14:1}/C_{14:0}, C_{16:1}/C_{16:0}, C_{18:1}/C_{18:0} και *cis-9, trans-11*C_{18:2} CLA/VA.

3.3.5. Φωτομετρικός προσδιορισμός αντιοξειδωτικών ενζύμων, ολικής αντιοξειδωτικής ικανότητας και προϊόντων πρωτεϊνικής και λιπιδικής οξείδωσης

Ο φωτομετρικός προσδιορισμός της μεταφοράσης της γλουταθειόνης (GST) έγινε σύμφωνα με τους Habig et al., (1974), της δισμουτάσης του υπεροξειδίου (SOD) σύμφωνα με τους McCord & Fridovich (1969), της ρεδοκτάσης της γλουταθειόνης (GR) σύμφωνα με τους Mavis & Stellwagen (1968), της λακτοϋπεροξειδάση (LPO) σύμφωνα με τον Keeseey (1987) και τους Putter και Becker (1983), της υπεροξειδάσης της γλουταθειόνης (GPx) σύμφωνα με τον Wendel (1980) της καταλάσης (CAT) σύμφωνα με την τεχνική Bulletin, ο προσδιορισμός της πρωτεΐνης με τη χρωματογραφική μέθοδο κατά Bradford (1976), ο προσδιορισμός της MDA σύμφωνα με τους Heath and Packer (1968) και των πρωτεϊνικών καρβονυλίων (PC) σύμφωνα με τους Patsoukis et al. (2004), η ολική αντιοξειδωτική ικανότητα με τη μέθοδο ABTS σύμφωνα με τους Pellegrini et al. (1999) και με τη μέθοδο FRAP σύμφωνα με τους Benzie και Strain (1996).

3.4. Στατιστική ανάλυση

Όλα τα αποτελέσματα που ακολουθούν παρουσιάζονται ως μέσοι όροι (\pm SEM) των μετρήσεων. Τα αποτελέσματα αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας το γραμμικό μοντέλο (GLM) των επαναλαμβανόμενων μετρήσεων (repeated measures) της ανάλυσης διασποράς (ANOVA). Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με το στατιστικό πακέτο SPSS.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Δ

4. Αποτελέσματα

⇒ Πίνακας 4.1. Σωματικό βάρος αγών (σε Kg)

Ομάδες	Διατροφή (D)				Χρόνος (T)			RMSE	Επίδραση		
	1	2	3	4	11 ^η	24 ^η	32 ^η		D	T	D×T
Σωματικό βάρος	44.17	48.73	52.36	48.67	46.54 ^A	47.72 ^B	47.81 ^B	3.447	0.322	0.051	0.270

Στον πίνακα 4.1. παρουσιάζεται η εξέλιξη του σωματικού βάρους των αγών, στο οποίο δεν υπήρξε στατιστικώς σημαντική διαφορά μεταξύ των διατροφικών επεμβάσεων καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, με εξαίρεση μια μικρή σταδιακή αύξηση μη στατιστικώς σημαντική ($P>0.05$) την 24^η και 32^η ημέρα. Οι δείκτες A και B εκφράζουν τη σύγκριση του σωματικού βάρους ως προς το χρόνο.

⇒ Πίνακας 4.2. Μέση ημερήσια παραγόμενη ποσότητα γάλακτος των αιγών (Kg/ημέρα/), λιποπεριεκτικότητα (%), πρωτεϊνοπεριεκτικότητα (%), περιεχόμενο λακτόζης (%)

	Διατροφή (D)				Χρόνος (T)				RSME	D	Επίδραση	
	1	2	3	4	1 ^η	11 ^η	24 ^η	32 ^η			T	D×T
Milk yield (kg/day)	1673.8	1543.0	1498.3	1386.3	1905.3 ^C	1633.6 ^B	1438.3 ^A	1244.9 ^A	295.21	0.950	<0.001***	0.880
Fat (%)	3.57	3.69	3.88	3.90	3.99 ^B	3.70 ^{AB}	3.83 ^B	3.44 ^A	0.236	0.816	0.009*	0.546
Protein (%)	3.28	2.99	2.96	3.21	2.86 ^A	2.97 ^{AB}	3.28 ^B	3.15 ^{AB}	0.258	0.797	0.049*	0.448
Lactose (%)	4.39	4.54	4.61	4.45	4.71 ^B	4.71 ^B	4.36 ^A	4.21 ^A	0.161	0.897	<0.001***	0.794

Στον πίνακα 4.2 απεικονίζεται η μέση ημερήσια γαλακτοπαραγωγή, η εξέλιξη της λιποπεριεκτικότητας, της πρωτεΐνοπεριεκτικότητας και του περιεχομένου λακτόζης του γάλακτος των αιγών. Παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική μείωση ($P < 0.001$) της γαλακτοπαραγωγής κατά τη διεξαγωγή του πειράματος, μεταξύ της 24^{ης} και 32^{ης} ημέρας σε σχέση με την 1^η και την 11^η ημέρα. Ωστόσο, η γαλακτοπαραγωγή δεν παρουσίασε καμία στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των ομάδων. Όσον αφορά τη λιποπεριεκτικότητα, παρατηρήθηκε μια τάση αύξησης για τις ομάδες της διατροφικής επέμβασης συγκριτικά με την ομάδα του μάρτυρα, χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των ομάδων. Επιπλέον, παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική ($P < 0.05$) μείωση της λιποπεριεκτικότητας μεταξύ της 32^{ης} ημέρας σε σχέση με την 24^η και 1^η ημέρα του πειράματος. Σύμφωνα με την πρωτεΐνοπεριεκτικότητα του γάλακτος, παρατηρήθηκε τάση προς μείωση για τις ομάδες 2, 3 και 4 σε σχέση με την ομάδα 1 (μάρτυρας) χωρίς όμως στατιστικά σημαντικές διαφορές. Όσον αφορά στην επίδραση του χρόνου, παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά ($P < 0.05$) μεταξύ της 1^{ης} και 24^{ης} ημέρας του πειράματος, αλλά σε γενικές γραμμές εντοπίστηκε τάση προς αύξηση στον παράγοντα του χρόνου. Τέλος, σχετικά με το περιεχόμενο της λακτόζης, παρατηρήθηκε οριακή αύξηση της λακτόζης στις ομάδες της επέμβασης (2, 3, 4) σε σύγκριση με την ομάδα του μάρτυρα (1), χωρίς να διαφέρει στατιστικά σημαντικά. Ωστόσο, στατιστικά σημαντική μείωση ($P < 0.001$) του περιεχομένου λακτόζης εντοπίστηκε κατά τη διεξαγωγή του πειράματος, μεταξύ της 24^{ης} και 32^{ης} ημέρας σε σχέση με την 1^η και 11^η ημέρα του πειράματος.

Οι δείκτες A και B εκφράζουν τη σύγκριση της μέσης ημερήσιας γαλακτοπαραγωγής, της λιποπεριεκτικότητας, της πρωτεΐνοπεριεκτικότητας και του περιεχομένου λακτόζης του γάλακτος ως προς το χρόνο.

⇒ Πίνακας 4.3. Προφίλ λιπαρών οξέων σιτηρεσιών (g/100g ολικών λιπαρών οξέων)

	%ΛΟ					
	C _{14:0}	C _{16:0}	C _{18:0}	<i>cis-9</i> C _{18:1}	<i>cis</i> C _{18:2n-6}	C _{18:3n-3}
Ομάδα 1	0,12	15,50	2,02	20,72	56,48	4,11
Μείγμα Επεμβάσεων	0,09	13,27	3,32	29,18	50,90	2,27
Σανός Μηδικής	1,40	23,40	4,43	13,79	36,11	15,97

⇒ Πίνακας 4.4. Ημερήσια πρόσληψη λιπαρών οξέων (g/ημέρα/ζώο)

	%ΛΟ					
	C _{14:0}	C _{16:0}	C _{18:0}	<i>cis-9</i> C _{18:1}	<i>cis</i> C _{18:2n-6}	C _{18:3n-3}
Σανός Μηδικής	0,23	3,91	0,74	2,30	6,03	2,67
Ομάδα 1	0,04	4,67	0,61	6,24	17,00	1,24
Ομάδα 2	0,04	5,61	1,40	12,34	21,53	0,96
Ομάδα 3	0,05	5,64	1,41	12,40	21,63	0,96
Ομάδα 4	0,04	5,65	1,41	12,43	21,68	0,97

⇒ Πίνακας 4.5. Προφίλ λιπαρών οξέων του αίματος των αιγών (g/100g ολικών λιπαρών οξέων)

	Διατροφή (D)				Χρόνος (T)			RMSE	Επίδραση		
	1	2	3	4	11 ^η	24 ^η	32 ^η		D	T	D×T
C_{14:0}	0.50 ^b	0.35 ^{ab}	0.37 ^{ab}	0.40 ^{ab}	0.33 ^A	0.46 ^B	0.38 ^A	0.051	0.198	0.007*	0.025*
C_{14:1}	0.11	0.08	0.13	0.15	0.08	0.13	0.09	0.042	0.430	0.392	0.072
C_{15:0}	0.52	0.41	0.49	0.52	0.44 ^A	0.53 ^B	0.45 ^A	0.053	0.407	0.043*	0.013*
C_{15:1}	0.12	0.07	0.17	0.12	0.05 ^A	0.11 ^{AB}	0.15 ^B	0.042	0.242	0.028*	0.449
C_{16:0}	16.17 ^b	15.07 ^a	14.47 ^a	14.75 ^a	15.88 ^B	14.93 ^A	14.59 ^A	0.326	0.014*	<0.001***	0.035*
C_{16:1}	0.70	0.54	0.56	0.53	0.62 ^B	0.54 ^A	0.56 ^{AB}	0.058	0.190	0.078	0.058*
C_{17:0}	0.99 ^b	0.90 ^{ab}	0.78 ^a	0.84 ^{ab}	0.95 ^B	0.88 ^B	0.74 ^A	0.046	0.018*	0.003*	0.822
C_{17:1}	0.46 ^b	0.31 ^{ab}	0.39 ^b	0.31 ^{ab}	0.30	0.33	0.37	0.053	0.028*	0.083	0.136
C_{18:0}	21.01	22.12	21.71	22.68	21.80	21.91	21.55	0.518	0.193	0.685	0.269

<i>trans</i> C _{18:1}	0.48	0.55	0.54	0.50	0.51	0.54	0.53	0.039	0.543	0.558	0.280
<i>trans</i> -11 C _{18:1}	0.90	0.81	0.89	0.70	0.92	0.95	0.74	0.205	0.809	0.137	0.497
<i>cis</i> -9 C _{18:1}	16.98	18.61	18.04	17.77	18.03	17.44	17.81	0.697	0.574	0.188	0.001
<i>trans</i> C _{18:2}	0.19	0.14	0.21	0.20	0.16	0.20	0.21	0.044	0.774	0.474	<0.001***
<i>cis</i> C _{18:2}	22.20	19.92	21.29	20.22	22.82 ^C	21.32 ^B	19.91 ^A	1.002	0.181	<0.001***	0.198
C _{18:3n-3}	1.11	1.02	0.97	1.01	1.08 ^B	1.04 ^B	0.87 ^A	0.064	0.202	<0.001***	0.042*
C _{20:0}	0.23	0.18	0.17	0.15	0.18	0.18	0.16	0.032	0.137	0.569	0.063
C _{20:2}	0.47	0.51	0.53	0.47	0.41	0.51	0.51	0.067	0.785	0.153	0.142
C _{20:3n-3}	4.70	4.38	4.68	5.20	5.18	4.65	4.60	0.380	0.581	0.074	0.696
C _{20:3n-6}	0.32	0.44	0.40	0.45	0.41	0.40	0.42	0.063	0.591	0.963	0.081
C _{22:2}	1.30	1.03	1.08	1.41	1.18 ^B	1.20 ^B	0.98 ^A	0.166	0.100	0.051	0.346
C _{22:6}	0.55	0.56	0.49	0.77	0.59	0.60	0.50	0.156	0.664	0.314	<0.001***
C _{24:0}	9.74	11.87	11.49	10.56	7.87 ^A	10.93 ^B	13.65 ^C	0.818	0.413	<0.001	<0.001***
C _{24:1}	0.25	0.16	0.15	0.28	0.22	0.24	0.25	0.062	0.291	0.906	0.122

Στον πίνακα 4.5. παρουσιάζεται η μέση περιεκτικότητα του αίματος των αιγών σε λιπαρά οξέα. σύμφωνα με τα αποτελέσματα, παρατηρήθηκε τάση μείωσης για τα C_{14:0}, C_{17:0}, C_{18:3n3}, C_{20:0}, και μάλιστα, στατιστικά σημαντική μείωση (P<0,05) για τα C_{16:0} C_{17:1} στις ομάδες των επεμβάσεων (2, 3, 4) σε σχέση με την ομάδα του μάρτυρα (1). Από την άλλη πλευρά, τάση αύξησης εντοπίστηκε στα C_{18:0}, *trans* C_{18:1}, *cis*-9 C_{18:1}, C_{20:3n-6}, C_{24:0} στις ομάδες των επεμβάσεων (2, 3, 4) σε σχέση με την ομάδα του μάρτυρα (1), αλλά όχι στατιστικά σημαντική. Όσον αφορά στην επίδραση του χρόνου, τα αποτελέσματα έδειξαν στατιστικά σημαντική αύξηση (P<0.05) για τα C_{14:0}, C_{15:0}, C_{15:1}, και (P<0.001) C_{24:0}. Τέλος, παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική μείωση (P<0.001) για τα C_{16:0}, *trans* C_{18:2}, *cis* C_{18:2} και (P<0.05) C_{17:0}, C_{17:1}.

Οι δείκτες A, B και C εκφράζουν τη σύγκριση των λιπαρών οξέων ως προς το χρόνο, ενώ οι δείκτες a και b εκφράζουν τη σύγκριση των λιπαρών οξέων μεταξύ των τεσσάρων διατροφικών επεμβάσεων.

⇒ Πίνακας 4.6. Προφίλ λιπαρών οξέων του γάλακτος των αιγών (g/100g ολικών λιπαρών οξέων)

	Διατροφή (D)				Χρόνος (T)			RMSE	Επίδραση		
	1	2	3	4	11 ^η	24 ^η	32 ^η		D	T	D×T
C_{4:0}	2.88	3.22	3.36	2.82	3.03	3.21	3.09	0.155	0.081	0.061	<0.001***
C_{6:0}	2.89	3.12	3.11	2.73	2.98	3.03	2.91	0.160	0.460	0.550	0.392
C_{8:0}	3.21	3.39	3.25	2.98	3.32	3.17	3.09	0.233	0.825	0.331	0.960
C_{10:0}	11.56	10.24	10.01	9.12	11.10	9.79	9.53	0.774	0.319	0.077	0.781
C_{12:0}	4.89	4.00	3.64	3.85	4.46	3.80	3.94	0.420	0.283	0.125	0.466
C_{14:0}	11.14 ^b	9.06 ^a	8.95 ^a	8.63 ^a	9.22	9.35	9.54	0.506	0.017*	0.849	0.755
C_{14:1}	0.43	0.39	0.42	0.41	0.32 ^A	0.40 ^B	0.48 ^C	0.030	0.246	<0.001***	0.014*
C_{15:0}	0.80	0.84	0.88	0.84	0.83	0.86	0.77	0.057	0.518	0.239	0.937
C_{15:1}	0.26 ^{ab}	0.28 ^{ab}	0.31 ^b	0.32 ^b	0.23 ^A	0.30 ^B	0.29 ^B	0.027	0.034*	0.010*	0.145
C_{16:0}	27.56 ^b	23.67 ^a	25.72 ^{ab}	23.05 ^a	24.62	25.36	25.09	0.942	0.030*	0.664	0.609

C_{16:1}	0.85	0.70	0.83	0.88	0.88 ^B	0.88 ^B	0.64 ^A	0.078	0.466	<0.001***	0.614
C_{17:1}	0.25	0.24	0.24	0.26	0.25	0.23	0.25	0.026	0.730	0.632	0.253
C_{18:0}	8.92	11.87	11.68	13.15	10.86	11.47	11.70	0.913	0.061	0.360	0.469
<i>trans</i> C_{18:1}	0.33 ^a	0.65 ^b	0.57 ^b	0.51 ^{ab}	0.53	0.53	0.53	0.069	0.041*	0.964	0.105
<i>trans-11</i> C_{18:1}	0.80	1.28	1.24	1.22	1.21	1.15	1.07	0.229	0.539	0.298	0.641
C_{18:1}	19.56 ^a	23.49 ^b	22.30 ^{ab}	25.29 ^b	22.16	22.78	23.48	1.174	0.043*	0.718	0.773
<i>trans</i> C_{18:2}	0.23	0.33	0.30	0.29	0.27	0.30	0.29	0.024	0.139	0.300	0.596
<i>cis</i> C_{18:2}	2.28	1.93	1.88	2.41	2.37	2.08	2.09	0.199	0.191	0.167	0.049
C_{18:3n-3}	0.24 ^b	0.18 ^a	0.18 ^a	0.24 ^b	0.22 ^B	0.23 ^B	0.18 ^A	0.016	0.032*	0.018*	0.978
C_{20:0}	0.09	0.12	0.11	0.13	0.09 ^A	0.11 ^B	0.11 ^B	0.013	0.060	0.049*	0.766
<i>cis-9 trans-11</i> C_{18:1}	0.59	0.81	0.80	0.71	0.80	0.73	0.72	0.171	0.847	0.425	0.164
C_{20:3n-3}	0.23	0.18	0.20	0.24	0.21	0.22	0.22	0.024	0.460	0.548	0.333

Στον πίνακα 4.6. παρουσιάζεται η μέση περιεκτικότητα του γάλακτος των αιγών σε λιπαρά οξέα. Τα αποτελέσματα έδειξαν μια τάση μείωσης για τα C_{10:0} και C_{12:0}, C_{14:1} και στατιστικά σημαντική μείωση (P<0.05) για τα C_{14:0}, C_{16:0} στις ομάδες των επεμβάσεων (2, 3, 4) σε σχέση με την ομάδα του μάρτυρα (1). Αντίθετα, εντοπίστηκε στατιστικά σημαντική αύξηση (P<0.05) για τα C_{15:1}, *trans* C_{18:1}, *cis-9* C_{18:1}, C_{18:3n-3} και τάση αύξησης για τα C_{18:0}, *trans-11* C_{18:1}, *trans* C_{18:2} και *cis-9 trans-11* C_{18:1} στις ομάδες των επεμβάσεων (2, 3, 4) σε σχέση με την ομάδα του μάρτυρα (1). Όσον αφορά στην επίδραση του χρόνου, παρατηρήθηκε τάση μείωσης για τα C_{10:0} και C_{12:0}. Στατιστικά σημαντική μείωση (P<0.05) παρατηρήθηκε στα C_{18:3n3} και (P<0.001) C_{16:1}, ενώ στατιστικά σημαντική αύξηση εντοπίστηκε στα (P<0.05) C_{15:1}, C_{20:0} και (P<0.001) C_{14:1}.

Οι δείκτες A, B και C εκφράζουν τη σύγκριση των λιπαρών οξέων ως προς το χρόνο, ενώ οι δείκτες a και b εκφράζουν τη σύγκριση των λιπαρών οξέων μεταξύ των τεσσάρων διατροφικών επεμβάσεων.

⇒ Πίνακας 4.7. Σχέσεις λιπαρών οξέων (g/100g ολικών λιπαρών οξέων) στο γάλα αιγών

	Διατροφή (D)				Χρόνος (T)			RMSE	Επίδραση		
	1	2	3	4	11 ^η	24 ^η	32 ^η		D	T	D×T
SCFA	17.66	16.75	16.38	14.83	17.43	15.99	15.52	1.078	0.519	0.129	0.818
MCFA	44.41	37.60	39.21	36.37	39.16	39.38	39.34	1.305	0.005	0.990	0.672
LCFA	9.01	11.99	11.79	13.28	10.95	11.59	11.81	0.921	0.061	0.342	0.463
MUFA	23.07 ^a	27.83 ^b	26.71 ^{ab}	29.52 ^b	26.38	27.01	27.45	1.297	0.035*	0.823	0.710
PUFA	3.57	3.43	3.36	3.89	3.87	3.56	3.50	0.319	0.559	0.228	0.043
S	71.08 ^b	66.33 ^a	67.38 ^{ab}	64.48 ^a	67.53	66.95	66.67	1.414	0.048*	0.895	0.708
U	26.64	31.26	30.06	33.41	30.25	30.57	30.95	1.512	0.068	0.936	0.608
S/U	2.77 ^b	2.19 ^a	2.33 ^{ab}	2.04 ^a	2.41	2.25	2.28	0.147	0.032*	0.593	0.515
AI	3.03 ^b	2.12 ^a	2.27 ^a	1.96 ^a	2.38	2.24	2.35	0.178	0.005	0.800	0.455
C_{14:1}/C_{14:0}	0.039	0.044	0.048	0.050	0.034 ^A	0.045 ^B	0.051 ^C	0.004	0.148	<0.001***	0.258
C_{16:1}/C_{16:0}	0.031	0.030	0.033	0.039	0.037 ^B	0.035 ^B	0.026 ^A	0.003	0.421	0.005	0.509
C_{18:1}/C_{18:0}	2.31	2.03	1.97	1.94	2.10	2.05	2.09	0.142	0.398	0.876	0.037
CLA/VA	0.78	0.62	0.63	0.64	0.63	0.67	0.68	0.050	0.146	0.407	0.210

Στον πίνακα 4.7. παρουσιάζονται οι σχέσεις των λιπαρών οξέων στο γάλα αιγών. Τα αποτελέσματα έδειξαν μια τάση μείωσης για τα SCFA(μικράς αλύσου λιπαρά οξέα) και MCFA(μεσαίας αλύσου λιπαρά οξέα), το AI(αθηρωματικός δείκτης) ενώ τα LCFA (μεγάλης αλύσου λιπαρά οξέα) και U(ακόρεστα λιπαρά οξέα) παρουσίασαν τάση αύξησης στις ομάδες των επεμβάσεων (2, 3, 4) σε σχέση με την ομάδα του μάρτυρα (1). Στατιστικά σημαντική αύξηση ($P<0.05$) εντοπίστηκε στα MUFA (μονοακόρεστα λιπαρά οξέα), ενώ στατιστικά σημαντική μείωση ($P<0.05$) παρουσιάστηκε στα S (κορεσμένα λιπαρά οξέα) και το λόγο S/U στις ομάδες των επεμβάσεων (2, 3, 4) σε σχέση με την ομάδα του μάρτυρα (1). Όσον αφορά στην επίδραση του χρόνου, παρατηρήθηκε τάση μείωσης για τα SCFA, S και τάση αύξησης για τα LCFA, MUFA, U, ενώ στατιστικά σημαντικές διαφορές ($P<0.001$) παρατηρήθηκαν στην αναλογία $C_{14:1}/C_{14:0}$ μεταξύ των δειγματοληψιών.

Οι δείκτες A, B και C εκφράζουν τη σύγκριση των λιπαρών οξέων ως προς το χρόνο, ενώ οι δείκτες a και b εκφράζουν τη σύγκριση των λιπαρών οξέων μεταξύ των τεσσάρων διατροφικών επεμβάσεων.

⇒ Πίνακας 4.8. Ενεργότητες αντιοξειδωτικών ενζύμων και ολική αντιοξειδωτική ικανότητα του πλάσματος αίματος των αγών

	Διατροφή (D)				Χρόνος (T)			D	Επίδραση	
	1	2	3	4	24 ^η	32 ^η	RMSE		T	D×T
GST (units/ml)	0.12	0.13	0.12	0.12	0.11 ^A	0.14 ^B	0.009	0.830	<0.001***	0.702
GST (units/mg protein)	0.0014	0.0016	0.0015	0.0014	0.0014 ^A	0.0016 ^B	0.0001	0.701	0.012*	0.609
GR (units/ml)	0.049	0.054	0.054	0.052	0.052 ^A	0.055 ^B	0.003	0.684	0.046*	0.225
GR (units/mg protein)	0.0006	0.0007	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0004	0.537	0.594	0.339
SOD (units/ml)	16.53	16.47	16.59	15.91	16.49	16.49	0.566	0.782	0.983	0.402
SOD (units/mg protein)	0.195	0.202	0.197	0.187	0.205 ^B	0.188 ^A	0.008	0.745	0.007*	0.915
GPx (units/mg protein)	0.028	0.032	0.032	0.029	0.032	0.030	0.003	0.601	0.527	0.314
FRAP (μmol ascorbic acid)	1.22 ^a	1.36 ^{ab}	1.43 ^b	1.28 ^{ab}	1.30 ^A	1.37 ^B	0.042	0.019*	0.049*	0.065
CAT (units/ml)	92.68	117.11	123.82	106.32	101.53	109.44	14.033	0.366	0.175	0.004*
CAT (units/mg protein)	1.09	1.44	1.43	1.28	1.26	1.25	0.166	0.378	0.866	0.013*
ABTS (μM ascorbic acid)	33.54	33.06	33.99	32.82	35.16 ^B	31.40 ^A	0.803	0.843	<0.001***	0.066

Στον πίνακα 4.8. παρουσιάζονται οι ενεργότητες αντιοξειδωτικών ενζύμων και η ολική αντιοξειδωτική ικανότητα του πλάσματος αίματος των αιγών. Τα αποτελέσματα έδειξαν τάση αύξησης στην ενεργότητα των GR(units/ml), GPx(units/ml) και CAT, ενώ στατιστικά σημαντική αύξηση ($P<0.05$) εντοπίστηκε στη FRAP για τις ομάδες των επεμβάσεων (2, 3, 4) σε σχέση με την ομάδα του μάρτυρα (1). Όσον αφορά στην επίδραση του χρόνου, αυξανόμενες βαίνουν οι ενεργότητες των GST, GR(units/ml), GPx(units/ml) και στατιστικά σημαντική αύξηση ($P<0.05$) εντοπίστηκε στη FRAP.

Οι δείκτες A και B εκφράζουν τη σύγκριση ως προς το χρόνο, ενώ οι δείκτες a και b εκφράζουν τη σύγκριση μεταξύ των τεσσάρων διατροφικών επεμβάσεων.

⇒ Πίνακας 4.9. Προϊόντα πρωτεϊνικής και λιπιδικής οξείδωσης του πλάσματος αίματος και γάλακτος των αγών

	Διατροφή (D)				Χρόνος (T)			D	Επίδραση	
	1	2	3	4	24 ^η	32 ^η	RMSE		T	D×T
PC πλάσμα (nmol/mg protein)	0.029	0.028	0.026	0.029	0.026 ^A 0.035 ^B	0.022 ^A	0.003	0.910	< 0.001 ***	0.713
MDA πλάσμα (μM TMP)	0.017	0.016	0.013	0.020	0.014 ^A	0.019 ^B	0.002	0.231	0.002 *	0.501
PC γάλα (nmol/mg protein)	0.046	0.046	0.045	0.039	0.051 ^C 0.032 ^A	0.045 ^B	0.003	0.244	< 0.001 ***	0.363
MDA γάλα (μM TMP)	0.020 ^b	0.019 ^b	0.017 ^{ab}	0.015 ^a	0.022 ^B	0.014 ^A	0.001	0.012 *	< 0.001 ***	0.511

Στον πίνακα 4.9. παρουσιάζονται τα προϊόντα πρωτεϊνικής και λιπιδικής οξείδωσης του πλάσματος αίματος και γάλακτος των αιγών. Τα αποτελέσματα έδειξαν στατιστικά σημαντική μείωση ($P < 0.001$) στα PC (πρωτεϊνικά καρβονύλια) και την MDA στο γάλα μεταξύ των δύο δειγματοληψιών. Επίσης, στατιστικά σημαντική μείωση ($P < 0.05$) παρουσιάστηκε στην MDA στο γάλα για τις ομάδες των επεμβάσεων (2, 3, 4) σε σχέση με την ομάδα του μάρτυρα (1).

Οι δείκτες A και B εκφράζουν τη σύγκριση ως προς το χρόνο, ενώ οι δείκτες a και b εκφράζουν τη σύγκριση μεταξύ των τεσσάρων διατροφικών επεμβάσεων.

⇒ Πίνακας 4.10. Ενεργότητες αντιοξειδωτικών ενζύμων και ολική αντιοξειδωτική ικανότητα του γάλακτος αιγών

	Διατροφή (D)				Χρόνος (T)		RMSE	Επίδραση		
	1	2	3	4	24 ^η	32 ^η		D	T	D×T
LPO (units/ml)	0.49	0.43	0.33	0.44	0.42	0.43	0.057	0.416	0.723	0.633
LPO (units/mg protein)	0.013	0.012	0.009	0.011	0.011	0.012	0.002	0.499	0.882	0.762
GR (units/ml)	0.29	0.26	0.30	0.31	0.29	0.27	0.040	0.636	0.411	0.530
GR (units/mg protein)	0.007	0.007	0.008	0.008	0.008	0.007	0.001	0.429	0.209	0.454
SOD (units/ml)	64.78	74.55	78.95	79.13	76.30	73.24	5.413	0.346	0.254	0.575
SOD (units/mg protein)	1.75	2.09	2.08	2.09	2.12	1.92	0.118	0.198	0.107	0.924
FRAP (μmol ascorbic acid)	1.97	2.60	2.59	2.71	2.73 ^B	2.26 ^A	0.218	0.189	0.001*	0.083
ABTS (μM ascorbic acid)	45.84	44.12	44.34	49.04	44.93	46.15	2.208	0.578	0.403	0.190

Στον πίνακα 4.10. παρουσιάζονται οι ενεργότητες αντιοξειδωτικών ενζύμων και η ολική αντιοξειδωτική ικανότητα του γάλακτος των αιγών. Τα αποτελέσματα έδειξαν τάση αύξησης στην ενεργότητα της SOD (units/ml) και τη FRAP για τις ομάδες των επεμβάσεων (2, 3, 4) σε σχέση με την ομάδα του μάρτυρα (1). Όσον αφορά στην επίδραση του χρόνου, στατιστικά σημαντική μείωση ($P < 0,05$) παρουσιάστηκε μεταξύ της 24^{ης} και 32^{ης} ημέρας του πειράματος.

Οι δείκτες A και B εκφράζουν τη σύγκριση ως προς το χρόνο, ενώ οι δείκτες a και b εκφράζουν τη σύγκριση μεταξύ των τεσσάρων διατροφικών επεμβάσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ε

5.1. Σχολιασμός

Η σύνθεση των λιπαρών οξέων στο γάλα μηρυκαστικών μπορεί να αλλάξει σημαντικά με τη διατροφή, η οποία έχει μεταβλητά αποτελέσματα ανάλογα με τη χορηγηθείσα ζωοτροφή και την αλληλεπίδραση αυτής με τις υπόλοιπες ζωοτροφές που καταρτίζουν το σιτηρέσιο (Chilliard et al., 2007, Kholif et al., 2014). Επομένως, η γενική κατάρτιση του σιτηρεσίου είναι μία από τις μεθόδους για την τροποποίηση του προφίλ των λιπαρών οξέων προς την επιθυμητή για τους καταναλωτές κατεύθυνση.

Όσον αφορά στη γαλακτοπαραγωγή και τη σύσταση του γάλακτος σε λίπος, πρωτεΐνη και λακτόζη, δεν παρατηρήθηκαν διαφορές μεταξύ των ομάδων που διατράφηκαν με σησαμάλευρο. Σχετικά με τη γαλακτοπαραγωγή, μικρή πτώση παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια του χρόνου τόσο στην ομάδα του μάρτυρα, όσο και τις ομάδες των επεμβάσεων. Στο ίδιο αποτέλεσμα κατέληξαν και οι Razzaghi et al. (2015), όπου η παραγωγή γάλακτος δεν επηρεάστηκε κατά τη διάρκεια του πρώτου μήνα του πειράματος, αλλά μια ελαφρά μείωση της γαλακτοπαραγωγής (περίπου 6-7%) καταγράφηκε κατά τον δεύτερο και τρίτο μήνα. Αυτό ήταν πιθανότατα λόγω της επίδρασης της εξέλιξης της γαλουχίας και δεν οφείλεται στη διατροφική επέμβαση.

Επίσης, τα αποτελέσματά μας συνάδουν με αυτά των Jabbar et al. (2008), οι οποίοι, στην προσπάθειά τους να αντικαταστήσουν την υψηλού κόστους βαμβακόπιτα, μελέτησαν την επίδραση του ηλιάλεου στη διατροφή αγελάδων. Όσον αφορά την ημερήσια παραγωγή γάλακτος δεν διαπίστωσαν στατιστικά σημαντική διαφορά μετά την μερική ή ολική αντικατάσταση της βαμβακόπιτας με ηλιάλεο. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με τα ευρήματα των Sharma et al. (2003), οι οποίοι ανέφεραν ότι η παραγωγή γάλακτος μεταξύ της ομάδας του μάρτυρα και αυτής που διατρεφόταν με ηλιάλεο ήταν παρόμοια.

Επιπλέον, οι Vincent et al. (1990) δε διαπίστωσαν καμία διαφορά στην παραγωγή του γάλακτος ή τη σύνθεσή του όταν το σιτηρέσιο συμπληρώθηκε με άλευρο ελαιοκράμβης, ηλιάλεο ή σογιάλεο σε αγελάδες γαλακτοπαραγωγής. Σε γενικές γραμμές η προσθήκη ηλιάλεου είχε ελαφρώς θετική επίδραση στη σύνθεση του γάλακτος, πράγμα το οποίο συνοδεύεται από αύξηση στην αξία της αγοράς του γάλακτος. Επίσης, οι Hurtaud και Peyraud (2007), διαπίστωσαν πως το άλευρο καμελίνας όταν προστέθηκε στο σιτηρέσιο των αγελάδων, δεν επηρέασε σημαντικά

την παραγωγή γάλακτος.

Αντίθετα, οι Brito et al. (2014) παρατήρησαν πως η ενσωμάτωση λινάλευρου στο σιτηρέσιο αγελάδων προκάλεσε σημαντικά μειωμένες αποδόσεις γάλακτος (-1,3 kg / d). Ακόμα, οι Jabbar et al. (2009), οι οποίοι μελέτησαν το συνδυασμό ηλιόλευρου και βαμβακόπιτας στο σιτηρέσιο βουβαλιών, διαπίστωσαν στατιστικά σημαντική διαφορά στη μέση ημερήσια παραγωγή γάλακτος, υποδηλώνοντας, πως ο συνδυασμός της βαμβακόπιτας με το ηλιόλευρο οδήγησε σε αύξηση της παραγωγής γάλακτος σε σύγκριση με τα σιτηρέσια που περιείχαν μόνο βαμβακόπιτα ή ηλιόλευρο, αντίστοιχα.

Αυτά τα αποτελέσματα συμφωνούν με την ιδέα ότι, όταν χρησιμοποιείται πρωτεΐνη από περισσότερες από μία πηγές δίνει καλύτερα αποτελέσματα αφού η έλλειψη οποιουδήποτε αμινοξέος από τη μία πηγή πρωτεΐνης αντισταθμίζεται από την άλλη. Ωστόσο, οι Bade et al. (2008) δεν παρατήρησαν κάποια σημαντική επίδραση όταν η βαμβακόπιτα στο σιτηρέσιο αγελάδων αντικαταστάθηκε με ηλιόλευρο.

Τέλος, οι Sharma et al. (2003) και Bade et al. (2008) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η σύνθεση του γάλακτος δεν διέφερε μεταξύ των διατροφικών επεμβάσεων όταν ενσωματώθηκε ηλιόλευρο στο σιτηρέσιο αγελάδων και βουβαλιών. Ωστόσο, το κόστος των ζωοτροφών ανά κιλό γάλακτος μειώθηκε με την αύξηση του ποσοστού ηλιόλευρου. Ακόμα, οι Gidlund et al. (2015) σύγκριναν την επίδραση της προσθήκης αλεύρου ελαιοκράμβης και σογιόλευρου στο σιτηρέσιο γαλακτοπαραγωγών αγελάδων. Διαπίστωσαν λοιπόν, πως η προσθήκη αλεύρου ελαιοκράμβης είχε ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη απόδοση σε γάλα σε σύγκριση με το σογιόλευρο, αλλά και στις δύο περιπτώσεις τα αποτελέσματα ήταν καλύτερα σε σχέση με το μάρτυρα.

Παρά το γεγονός ότι δεν εντοπίστηκαν σημαντικές διαφορές στην απόδοση σε γάλα σε σύγκριση με το μάρτυρα, μια τάση για μεγαλύτερες τιμές λακτόζης στο γάλα είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Bernard et al. (2009a) σε αίγες. Συγκεκριμένα, στο πείραμα που διενεργήθηκε δεν υπήρξαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των ομάδων ως προς την λακτόζη, ωστόσο παρατηρήθηκε μια τάση αύξησης στις ομάδες που κατανάλωναν σιτηράλευρο συγκριτικά με αυτή του μάρτυρα. Τα αποτελέσματα αυτά, επιβεβαιώνονται και από τους Gidlund et al. (2015), οι οποίοι διαπίστωσαν πως το άλευρο ελαιοκράμβης και το σογιόλευρο αύξησαν το επίπεδο της λακτόζης συγκριτικά με το μάρτυρα.

Από την άλλη, οι Hristov et al. (2011), δεν παρατήρησαν διαφορές στην

περιεκτικότητα τη λακτόζης μετά την προσθήκη αλεύρου ελαιοκράμβης στο σιτηρέσιο αγελάδων. Ενώ, οι Hurtaud και Peyraud (2007) παρατήρησαν πως το άλευρο καμελίνας έτεινε να μειώσει την περιεκτικότητα του γάλακτος σε λακτόζη, όπως και το λιναράλευρο σύμφωνα με τους Brito et al. (2014) όταν χορηγήθηκε σε αγελάδες γαλακτοπαραγωγής.

Η αυξημένη λακτόζη του γάλακτος και του περιεχομένου λίπους μπορεί να οφείλεται στην αυξημένη συγκέντρωση γλυκόζης στον ορό του αίματος και τα αυξημένα ζυμωτικά φαινόμενα της μεγάλης κοιλίας (Ollier et al., 2009). Επιπλέον, οι Sanz Sampelayo et al. (2002) ανέφεραν υψηλό συντελεστή συσχέτισης ($r = 0,95$) μεταξύ της παραγωγής λακτόζης και της προσθήκης λίπους σε αίγες που καταναλώνουν ισοενεργειακά σιτηρέσια.

Σχετικά με το λίπος του γάλακτος, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των ομάδων. Ωστόσο, οι ομάδες που κατανάλωναν σησαμάλευρο παρουσίασαν μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με αυτές του μάρτυρα. Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με αυτά των Gidlund et al. (2015), όπου το άλευρο ελαιοκράμβης έτεινε να αυξήσει τη λιποπεριεκτικότητα συγκριτικά με το μάρτυρα, όπως και το άλευρο αραβοσίτου (Costa et al., 2010).

Επίσης, οι Dosky et al. (2012) μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης προστατευμένου σογιάλευρου στα διάφορα χαρακτηριστικά του αίγειου γάλακτος και διαπίστωσαν στατιστικά σημαντική αύξηση στο ποσοστό λίπους του γάλακτος σε σύγκριση με το μάρτυρα. Η αύξηση αυτή, θα μπορούσε να αποδοθεί στην προστασία της πρωτεΐνης (Kassab et al., 2009).

Ακόμα, οι Chowdhury et al. (2002), Sulaiman (2004) και Ashes et al. (1992) μετά την προσθήκη προστατευμένου σογιάλευρου στο σιτηρέσιο αγών, Awassi προβατινών και αγελάδων διαπίστωσαν αύξηση στο ποσοστό του λίπους του γάλακτος. Ωστόσο, τα αποτελέσματα αυτά διαφωνούν με αυτά του Dosky (2007), ο οποίος δε σημείωσε καμία επίδραση στο ποσοστό λίπους του γάλακτος σε Karadi προβατίνες.

Επίσης, καμία διαφορά δεν παρατηρήθηκε στο λίπος μετά την προσθήκη αλεύρου αραβοσίτου, βαμβακάλευρου και μίγματος αυτών σε αναλογία 70:30 (Manyawu & Madzudzo, 1995) και μειωμένες αποδόσεις προκλήθηκαν στο λίπος του γάλακτος μετά την προσθήκη καμελίνας (Hurtaud & Peyraud, 2007) και λινάλευρου (Brito et al., 2014).

Οι Chilliard et al. (2003), υπογράμμισαν το γεγονός ότι, σε αντίθεση με τις

γαλακτοπαραγωγές αγελάδες, δεν υπάρχει μείωση της περιεκτικότητας σε λιπαρές ουσίες του γάλακτος, όταν σιτηρέσια με πολυακόρεστα λιπαρά οξέα τροφοδοτούνται σε αίγες γαλακτοπαραγωγής. Οι Chilliard και Ferlay (2004) πρότειναν ότι η ισχυρή αναστολή της ακετυλο-CoA καρβοξυλάσης και της *de novo* λιπογένεσης που προκαλούνται από τα μακράς αλύσου λιπαρά οξέα (ειδικά με ένα υψηλό επίπεδο ακορεστότητας) φαίνεται να είναι λιγότερο ισχυρή στο μαστικό αδένια της αίγας.

Η προσθήκη σησαμάλευρου δεν είχε στατιστικά σημαντική επίδραση στις συγκεντρώσεις του λίπους του γάλακτος, που ενδέχεται να σχετίζεται με την αλληλεπίδραση μεταξύ της βασικής διατροφής, πλούσιας σε άμυλο και του σησαμάλευρου (πλούσιο σε C_{18:1} και C_{18:2}). Τέλος, το περιεχόμενο της πρωτεΐνης δεν μεταβλήθηκε σημαντικά μεταξύ των ομάδων.

Οι Gidlund et al. (2015) σύγκριναν την επίδραση της προσθήκης αλεύρου ελαιοκράμβης και σογιάλευρου στο σιτηρέσιο γαλακτοπαραγωγών αγελάδων και διαπίστωσαν, πως το επίπεδο της πρωτεΐνης ήταν υψηλότερο στο γάλα των αγελάδων που διατράφηκαν με τα άλευρα συγκριτικά με το μάρτυρα.

Ωστόσο, σε σύγκριση με τη μελέτη των Gidlund et al. (2011), τόσο η γαλακτοπαραγωγή όσο και η απόδοση σε πρωτεΐνη γάλακτος μετά την προσθήκη σογιάλευρου και αλεύρου ελαιοκράμβης ήταν αριθμητικά μικρότερες. Επίσης, οι Dosky et al. (2012) μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης προστατευμένου σογιάλευρου και συμπέραναν στατιστικά σημαντική αύξηση στο ποσοστό της πρωτεΐνης σε σύγκριση με το μάρτυρα. Η αύξηση στο περιεχόμενο της πρωτεΐνης μπορεί να οφείλεται στην αύξηση της προστατευμένης πρωτεΐνης που φτάνει στο λεπτό έντερο, καθώς και την μικροβιακή πρωτεΐνη που παράγεται. Τα αποτελέσματα είναι σύμφωνα με τη διαπίστωση του El-Shabrawy (2006), που διαπίστωσε ότι το ποσοστό της πρωτεΐνης στο αίγιο γάλα ήταν μεγαλύτερο ($P < 0,05$) με τη διατροφική επέμβαση με το προστατευμένο σογιάλευρο. Επίσης, οι Manyawu και Madzudzo (1995) παρατήρησαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στο περιεχόμενο της πρωτεΐνης μεταξύ των διατροφικών επεμβάσεων σε σχέση με το μάρτυρα.

Αντίθετα, οι Hristov et al. (2011) δεν διαπίστωσαν διαφορές στην πρωτεΐνη του γάλακτος μετά την προσθήκη αλεύρου ελαιοκράμβης. Μάλιστα, η ενσωμάτωση αλεύρου καμελίνας έτεινε να μειώσει την περιεκτικότητα του γάλακτος σε πρωτεΐνες. Επίσης, σύμφωνα με τους Sanz Sampelayo et al. (1998), στη προσπάθειά τους να εξετάσουν την επίδραση διαφορετικών πηγών πρωτεΐνης, διαπίστωσαν πως το γάλα

που παράγεται από τις αίγες που διατρέφθηκαν με ηλιάλευρο είχε τη χαμηλότερη συγκέντρωση πρωτεΐνης σε σχέση με τη γλουτένη αραβοσίτου και το βαμβακόσπορο.

Τα λιπαρά οξέα μπορούν να προέρχονται από το πλάσμα (60%) ή μέσω της σύνθεσης στο μαστικό αδένα από το οξικό και το υδροξυβουτυρικό που προέρχονται από τη ζύμωση των υδατανθράκων στη μεγάλη κοιλία (Mesquita et al., 2008, Kholif et al., 2014). Τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα δεν συντίθενται από τα μηρυκαστικά, έτσι ώστε οι συγκεντρώσεις τους στο γάλα να εξαρτώνται από την ποσότητα αυτών που απορροφώνται από τον εντερικό σωλήνα.

Γενικά, στο γάλα των αιγών που έλαβαν σησαμάλευρο παρατηρήθηκε βελτίωση στο προφίλ των λιπαρών οξέων, με μια αύξηση στα μονοακόρεστα λιπαρά οξέα και μείωση στα κορεσμένα λιπαρά οξέα.

Μη στατιστικώς σημαντικές μεταβολές στις συγκεντρώσεις των $C_{4:0}$ και $C_{6:0}$ διαπιστώθηκαν σε αυτή τη μελέτη. Το ίδιο διαπίστωσαν και οι Nudda et al. (2006) , μετά την προσθήκη λιναρόπιτας στο σιτηρέσιο αιγών. Από την άλλη πλευρά, οι Hurtaud και Peyraud (2007) παρατήρησαν χαμηλότερη αναλογία και απόδοση στο περιεχόμενο των $C_{4:0}$ έως $C_{16:0}$ του λίπους του αγελαδινού γάλακτος μεταξύ της ομάδας της επέμβασης και του μάρτυρα μετά την προσθήκη αλεύρου καμελίνας, που έχει παρόμοιο προφίλ λιπαρών οξέων με την ελαιοκράμβη.

Οι μη στατιστικώς σημαντικές μεταβολές στις συγκεντρώσεις των μικρής αλύσου λιπαρών οξέων ($C_{4:0}$ έως $C_{8:0}$) θα μπορούσε να αποδοθεί στο γεγονός ότι εν μέρει συντίθενται με μεταβολικές οδούς που είναι ανεξάρτητες από τη δράση της ακετυλο- CoA καρβοξυλάσης (Chilliard & Ferlay, 2004). Η στατιστικά σημαντική μείωση που παρατηρήθηκε στα κορεσμένα λιπαρά οξέα θα μπορούσε να αποδοθεί στις ιδιαιτερότητες του μεταβολισμού των λιπαρών οξέων στο μαστικό αδένα των αιγών, δηλαδή, τη μικρή μεταβολή της δραστηριότητας της ακετυλο-CoA καρβοξυλάσης και άλλων ένζυμων που εμπλέκονται στην *de novo* σύνθεση των κορεσμένων λιπαρών οξέων στο μαστικό αδένα (Bernard et al., 2005).

Στην παρούσα μελέτη, η μειωμένη περιεκτικότητα σε $C_{14:0}$ και $C_{16:0}$, όπως ανέφεραν και οι Hristov et al. (2011) και Bandara (1997), ίσως να είναι ένας θετικός στόχος από την άποψη της υγείας του ανθρώπου, επειδή η υψηλή αναλογία $C_{14:0}$ και $C_{16:0}$ έχει συσχετιστεί με καρδιαγγειακά προβλήματα (Noakes et al., 1996).

Επιπλέον, στην παρούσα μελέτη, η περιεκτικότητα των $C_{15:0}$ και $C_{17:0}$ στο γάλα που συχνά προκύπτει από το μεταβολισμό των λιπαρών οξέων της τροφής εντός

της μεγάλης κοιλίας (Vlaeminck et al., 2006) δεν ήταν σημαντικά διαφορετική μεταξύ του μάρτυρα και των υπόλοιπων ομάδων, γεγονός που υποδηλώνει ότι η διατροφή δεν επηρέασε το μεταβολικό μονοπάτι παραγωγής τους.

Όσον αφορά στην οικογένεια των λιπαρών οξέων με 18 άτομα άνθρακα, οι συγκεντρώσεις των $C_{18:0}$ και *cis*- $C_{18:1}$, *trans*- $C_{18:1}$, *cis*- $C_{18:2}$, το βασσενικό και το συζευγμένο λινελαϊκό οξύ ανταποκρίθηκαν θετικά μετά την χορήγηση σησαμάλευρου, πράγμα το οποίο επιβεβαιώνεται και από τον Bandara (1997), ο οποίος εξέτασε την επίδραση του σησαμέλαιου στο προφίλ των λιπαρών οξέων. Όταν το σησαμάλευρο περιλήφθηκε στη διατροφή, τα επίπεδα του $C_{18:0}$ στο γάλα αυξήθηκαν, πιθανώς ως αποτέλεσμα της βιοϋδρογόνωσης των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Επιπλέον, οι Hristov et al. (2011) διαπίστωσαν πως η ενσωμάτωση αλεύρου ελαιοκράμβης αύξησε τη συγκέντρωση του $C_{18:0}$ στο λίπος του αγελαδινού γάλακτος (Glasser et al., 2008) λόγω της αύξησης του $C_{18:0}$ στο δωδεκαδάκτυλο (Murphy et al., 1987, Loo et al., 2002, Chelikani et al., 2004). Από την άλλη, η έλλειψη σημαντικής αύξησης του $C_{18:0}$ στο γάλα τείνει να αποδείξει μια ατελή πέψη και απορρόφηση του $C_{18:0}$ στο λεπτό έντερο.

Οι αυξήσεις που εντοπίζονται στο $C_{18:1}$ μετά την προσθήκη σησαμάλευρου, αποδίδονται τόσο στην άμεση ενσωμάτωση των εν λόγω λιπαρών οξέων μέσω της διατροφής, καθώς το συγκεκριμένο υποπροϊόν είναι πλούσιο σε $C_{18:1}$, όσο και τη δράση του ενζύμου Δ^9 -αφυδρογονάσης (Gómez-Cortés et al., 2011). Αν και η εν λόγω διαδικασία στο μαστικό αδένος μειώνεται, όταν η διατροφή αυξάνει τη διαθεσιμότητα είτε των πολυακόρεστων ή των *trans* λιπαρών οξέων, καθώς αυτά τα λιπαρά οξέα είναι πιθανοί αναστολείς της Δ^9 -αφυδρογονάσης (Luna et al., 2008). Επιπλέον, οι Hristov et al. (2011) και Hurtaud & Peyraud (2007) παρατήρησαν αύξηση στη συγκέντρωση των μονοακόρεστων λιπαρών οξέων στο λίπος του γάλακτος, η οποία οφείλεται, τουλάχιστον εν μέρει, στην αύξηση του $C_{18:1}$, γεγονός το οποίο προκύπτει από τα γνωστά αποτελέσματα που επιφέρουν τα προϊόντα ελαιοκράμβης και καμελίνας αντίστοιχα, στη σύνθεση των λιπαρών οξέων του γάλακτος (Glasser et al., 2008, Shingfield et al., 2008).

Το βασσενικό αυξήθηκε με την προσθήκη σησαμάλευρου, αναμενόμενο αποτέλεσμα λόγω του υψηλότερου ποσού των λιπαρών οξέων που είναι επιρρεπή στη βιοϋδρογόνωση (Griinari et al., 1999). Παρά το γεγονός ότι από την επικρατούσα βιοϋδρογόνωση ως τελικό προϊόν θα είναι το στεατικό οξύ, αρκετά μονοακόρεστα συχνά δημιουργούνται ενδιάμεσα (Palmquist et al., 2005, Sanz-Sampelayo et al.,

2007) και στη συνέχεια βρίσκονται στο γάλα. Σε αυτή τη μελέτη, το πιο σημαντικό ήταν το βασσενικό οξύ. Η αύξηση αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί στο α-λινολενικό και την πρόσληψη του λινελαϊκού, διότι και τα δύο λιπαρά οξέα είναι πρόδρομες ενώσεις για την παραγωγή του βασσενικού.

Στις περισσότερες ζωοτροφές, το βασσενικό (*trans-11C_{18:1}*) είναι το πλέον άφθονο *trans* λιπαρό οξύ στο λίπος του γάλακτος, ενώ το *trans-10 C_{18:1}* (Shingfield et al, 2008) είναι γνωστό ότι αυξάνεται στην περίπτωση των σιτηρεσίων πλούσιων σε άμυλο, χαμηλής περιεκτικότητας ινιδίων ουσιών που περιέχουν ακόρεστα λιπαρά οξέα που προκαλούν μείωση στο λίπος του γάλακτος (Looft et al., 2005). Επίσης, το άλευρο καμελίνας οδήγησε σε αύξηση όλων των ισομερών των *trans-C_{18:1}*, ειδικά του *trans-10 C_{18:1}*.

Η έλλειψη σημαντικής αύξησης του λινελαϊκού, θα μπορούσε εν μέρει να αποδοθεί στο γεγονός ότι η πλειοψηφία του λινελαϊκού που παρέχεται από τη διατροφή ήταν σε ελεύθερη μορφή και συνεπώς είναι πιο εύαλωτο στη βιοϋδρογόνωση στη μεγάλη κοιλία. Οι Hristov et al. (2011) έκαναν λόγο για έλλειψη επίδρασης του αλεύρου ελαιοκράμβης στη συγκέντρωση του λινελαϊκού. Όσον αφορά το *C_{18:3n-3}*, δεν παρατηρήθηκαν διαφορές μεταξύ των ομάδων του πειράματος.

Η αύξηση στο περιεχόμενο του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος παρατηρήθηκε στις ομάδες που διατράφηκαν με σησαμάλευρο. Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Hurtaud & Peyraud, (2007) και οι Hristov et al. (2011), οι οποίοι απέδωσαν το γεγονός στην αύξηση των συγκεντρώσεων του βασσενικού. Το περιεχόμενό του στο λίπος του αίγιου γάλακτος μπορεί να ποικίλει ευρέως (Chilliard & Ferlay, 2004, Chilliard et al., 2006) και οι προσδιοριστικοί παράγοντες που προκύπτουν σε αυτή την παραλλαγή σχετίζονται κυρίως με τις διαφορές στα συστήματα παραγωγής που εφαρμόζονται (Mir et al., 1999, Kitessa et al., 2001, Sanz-Sampelayo et al., 2004). Μια ισχυρή συσχέτιση φαίνεται να υπάρχει μεταξύ του CLA και του βασσενικού στα δείγματα γάλακτος που εξετάστηκαν, αυτό σχετίζεται με την κυρίαρχη προέλευση του CLA στο μαστικό αδένων αιγών από το βασσενικό (Chilliard & Ferlay, 2004, Nudda et al., 2006).

Το γάλα των ομάδων στις οποίες προστέθηκε σησαμάλευρο χαρακτηρίστηκε από χαμηλότερες συγκεντρώσεις στα μικράς αλύσου λιπαρά οξέα και κορεσμένα λιπαρά οξέα, σε συνδυασμό με μια μείωση σε ορισμένα λιπαρά οξέα που συντίθενται *de novo*, η οποία αντισταθμίζεται από την αύξηση των επιπέδων της περιεκτικότητας των λιπαρών οξέων με 18 άτομα άνθρακα (Chilliard & Ferlay, 2004), όπως είχε

προηγούμενως παρατηρηθεί σε αίγες γαλακτοπαραγωγής (Bernard et al., 2009), προβατίνες (Gómez-Cortés et al., 2011) και αγελάδες (Roy et al., 2006).

Όσον αφορά τις τροποποιήσεις των λιπαρών οξέων στην πορεία του χρόνου, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές αλλαγές στις συγκεντρώσεις των λιπαρών οξέων κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου, με εξαίρεση τη συγκέντρωση των C_{14:1} και C_{16:1}.

Το στάδιο της γαλουχίας όσον αφορά το προφίλ των λιπαρών οξέα στο γάλα δεν μπορεί να αποκλειστεί ακόμη και αν οι διατροφικές επεμβάσεις είναι πιθανό να οδηγούν σε πιο σημαντικότερα αποτελέσματα.

Το σησαμάλευρο είναι ένα από τα κύρια υποπροϊόντα του σησαμιού και προκύπτει μετά την παραλαβή ελαίου. Τόσο το σησάμι, όσο και τα προϊόντα του χαρακτηρίζονται από την υψηλή περιεκτικότητα σε πολυακόρεστα και μονοακόρεστα λιπαρά οξέα. Οι Yoshida et al. (2007) βρήκαν ότι τα κύρια λιπαρά οξέα που υπάρχουν στο σησάμι είναι το λινελαϊκό, ελαϊκό, παλμιτικό, στεατικό και λινολενικό οξύ. Πράγμα το οποίο συνάδει με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης.

Τα τελευταία χρόνια τόσο το επιστημονικό όσο και το καταναλωτικό κοινό έχουν εστιάσει το ενδιαφέρον τους στα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, λόγω των αναρίθμητων ευεργετικών τους επιδράσεων σε διάφορες νευρολογικές, αναπτυξιακές και φλεγμονώδεις νόσους. Από την άλλη όμως πλευρά, τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα οξειδώνονται πολύ εύκολα. Το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός υπεροξειδίων, πολυμερών, αλδευδών και κετονών που προκαλεί βλάβες σε επίπεδο κυττάρων και ιστών (Thorlaksdottir et al., 2006) και παραγωγή ελεύθερων ριζών με όλες τις δυσμενείς συνέπειές τους (Slemmer et al., 2008). Ως εκ τούτου κρίνεται απαραίτητη η κατανάλωση αντιοξειδωτικών, τα οποία μπορεί να είναι είτε φυσικά είτε συνθετικά.

Οι μέχρι τώρα μελέτες που έχουν γίνει για την ενεργότητα των ενζύμων αφορούν κατά κύριο λόγο μη παραγωγικά ζώα και πιο συγκεκριμένα ποντικούς, επίσης εξετάζονται οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες του σησαμελαίου και λοιπών υποπροϊόντων σησαμιού, όπως οι φλοιοί και όχι του σησαμάλευρου, το οποίο θεωρείται ιδανικό για χρήση του σε σιτηρέσια μηρυκαστικών. Για τους ανωτέρω λοιπόν λόγους, στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε εάν η ενσωμάτωση σησαμάλευρου, βιταμίνης E και σεληνίου επηρεάζει τις αντιοξειδωτικές ενεργότητες της καταλάσης, δισμουτάσης του υπεροξειδίου, μεταφοράσης της γλουταθειόνης, ρεδοκτάσης της γλουταθειόνης και υπεροξειδάσης της γλουταθειόνης στο γάλα και

το πλάσμα του αίματος αιγών. Επιπλέον, μελετήθηκε η ολική αντιοξειδωτική ικανότητα με τις μεθόδους FRAP και ABTS, καθώς επίσης και τα προϊόντα οξείδωσης των πρωτεϊνών και λιπιδίων, πρωτεϊνικά καρβονύλια και MDA, αντίστοιχα.

Τα αντιοξειδωτικά συστατικά του σησαμιού έχουν αναφερθεί σε πλήθος μελετών να είναι παρόντα κυρίως στο φλοιό του σπόρου (Jeong et al., 2004) πράγματι, το σησαμέλαιο που εκχυλίζεται από σπόρους με φλοιό έχει αποδειχθεί ότι είναι πιο σταθερό στην οξείδωση από το ότι αυτό των αποφλοιωμένων σπόρων (Chang et al., 2002), υποδεικνύοντας ότι τα αντιοξειδωτικά συστατικά μπορεί να υπάρχουν στο περίβλημα. Οι Je-Seung et al. (2015) και οι Shyu και Hwang (2002) διαπίστωσαν ότι οι αντιοξειδωτικές ουσίες, σησαμίνη και σησαμολίνη ανευρίσκονται και στο σησαμάλευρο αν και μια παλαιότερη έρευνα υποστήριζει πως οι κύριες λιγνάνες του σησαμιού, σησαμίνη και σησαμολίνη, οι οποίες ναι μεν βρίσκονται στο σησαμέλαιο, δε διαθέτουν καμία αντιοξειδωτική δράση (Kamal-Eldin & Appelqvist, 1994). Όλες όμως οι μεταγενέστερες μελέτες κάνουν λόγο για τις αντιοξειδωτικές ιδιότητες του σησαμιού (Sahari et al., 2004, Fazel et al., 2008, Koprivnjak et al., 2008).

Τόσο στο πλάσμα αίματος, όσο και το γάλα αιγών, οι αντιοξειδωτικές δραστηριότητες σχεδόν όλων των ενζύμων αν και όχι στατιστικά σημαντικές, είχαν μια τάση αύξησης, γεγονός που αποδίδεται στη βιταμίνη E, το σελήνιο και τις λιγνάνες, σησαμίνη και σησαμολίνη, οι οποίες ασκούν αντιοξειδωτικές δραστηριότητες *in vitro* ή *in vivo* (Chang et al., 2002). Οι Hend et al. (2011) απέδειξαν πως η χορήγηση σησαμέλαιου μείωσε σημαντικά το επίπεδο της MDA και προκάλεσε αύξηση στην περιεκτικότητα της GSH και των ενεργοτήτων της GST, GPX, CAT και SOD στον εγκέφαλο ποντικών με ηπατοτοξικότητα.

Επιπλέον, το σησαμάλευρο έχει προταθεί ότι μπορεί να ελέγχει το γλυκαιμικό ρυθμό και το βάρος σε ασθενείς σακχαρώδους διαβήτη (Figueiredo et al., 2008). Οι φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν σε αυτό ίσως έχουν σημαντικές δράσεις καθαρισμού ελευθέρων ριζών, οι οποίες μπορεί να σχετίζονται με τον καρκίνο του παχέος εντέρου (Kim et al., 2009). Επίσης, σύμφωνα με τους Wang et al. (2007) οι ενεργότητες των GPx, GR, GST και της CAT αυξήθηκαν σε κύτταρα παρουσία εκχυλισμάτων φλοιού σησαμιού (*in vitro*). Έτσι, οι εν λόγω αυξήσεις, ίσως εξασθενούν την επαγόμενη οξειδωτική βλάβη των κυττάρων, αυξάνοντας παράλληλα τα επίπεδα της GSH. Η παρατήρηση αυτή είναι σε συμφωνία με τη μελέτη των

Hemalatha et al. (2004), οι οποίοι διαπίστωσαν ότι οι δραστηριότητες των ηπατικών αντιοξειδωτικών ενζύμων ήταν σημαντικά αυξημένες σε αρουραίους που διατράφηκαν με λιγνάνες σησαμιού.

Επίσης, σύμφωνα με τους Adlercreutz και Mazur (1997), οι σπόροι λιναριού περιέχουν σημαντικές ποσότητες λιγνανών, γνωστές για την αντιοξειδωτική τους δράση. Λαμβάνοντας λοιπόν ως δεδομένο την παραπάνω ευεργετική δράση των πολυφαινολικών αυτών ενώσεων, οι Cortes et al., (2012) μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης περιβλημάτων λιναριού και λινελαίου στο σιτηρέσιο των γαλακτοπαραγωγών αγελάδων ως προς τη δραστηριότητα των αντιοξειδωτικών ενζύμων GPx, CAT και SOD. Διαπίστωσαν λοιπόν, αύξηση στη δραστηριότητα των παραπάνω αντιοξειδωτικών ενζύμων τόσο στο πλάσμα όσο και τα κύτταρα του μαστικού αδένου. Με εξαίρεση την υπεροξειδάση της γλουταθειόνης όπου, είχε τη τάση προς μείωση στο πλάσμα, με την προσθήκη λινελαίου. Παρόμοια αποτελέσματα υπήρχαν και στην παρούσα μελέτη με τη μόνη διαφορά στην ενεργότητα της GPx, η οποία είχε τάση προς αύξηση στις ομάδες των επεμβάσεων σε σύγκριση με την ομάδα του μάρτυρα, αυτό ίσως να οφείλεται στο γεγονός ότι η δράση της εξαρτάται άμεσα από την παρουσία του σεληνίου, το οποίο ενσωματώθηκε στις ομάδες 3 και 4 αλλά παράλληλα αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα ιχνοστοιχεία του σησαμιού. Λόγο για την αντιοξειδωτική δράση του σεληνίου κάνουν και οι Yu et al. (2007), οι οποίοι διαπίστωσαν πως το σελήνιο αύξησε τα επίπεδα της GPx τόσο στο πλάσμα όσο και το ήπαρ αμνών.

Ακόμα, οι Tuluce et al. (2012) διαπίστωσαν πως η χορήγηση λινελαίου στη διατροφή ποντικών μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία, μείωσε τα επίπεδα των PC και MDA στον ορό αίματος και τον αμφιβληστροειδή χιτώνα, υποδηλώνοντας την αντιοξειδωτική δράση των λιγνανών κατά του οξειδωτικού στρες.

Επιπλέον, οι Schogor et al., (2012) όταν χορήγησαν λινάλευρο στο σιτηρέσιο γαλακτοπαραγωγών αγελάδων και εξέτασαν την ενζυμική ενεργότητα των αντιοξειδωτικών ενζύμων SOD, GPx και CAT στο γάλα, διαπίστωσαν ότι η ενεργότητα της SOD στην ομάδα της επέμβασης δε διέφερε στατιστικώς σημαντικά σε σχέση με την ομάδα του μάρτυρα αλλά είχε μία τάση προς αύξηση. Αποτελέσματα, τα οποία συνάδουν με την παρούσα μελέτη.

Οι Chang et al. (2011), απέδειξαν πως το εκχύλισμα από τα περιβλήματα του σησαμιού κατέστειλε σημαντικά την παραγωγή της MDA αλλά σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με τα συνθετικά αντιοξειδωτικά BHA και TOC. Παρόλο που η ανασταλτική

επίδραση είναι μικρότερη, τα εκχυλίσματα επίσης φαίνεται να προστατεύουν τη βλάβη των κυτταρικών μεμβρανών, επειδή μειώνεται το επίπεδο των υπεροξειδίων των λιπιδίων. Τα αποτελέσματα των Wichitsranoï et al. (2011) έδειξαν ότι η τεσσάρων εβδομάδων χορήγηση σησαμάλεου μείωσε σημαντικά τα επίπεδα της MDA. Στη μελέτη των Abdelazim et al. (2013), αποδείχτηκε ότι το εκχύλισμα σησαμόπιτας επέδειξε αντιοξειδωτική δράση και μάλιστα συγκρίσιμη δραστηριότητα προς εκείνη των συνθετικών αντιοξειδωτικών BHA, BHT και TBHQ. Οι Ahmad et al. (2006) ανέφεραν πως το σησαμέλαιο αύξησε την ενεργότητα των αντιοξειδωτικών ένζυμων στον εγκέφαλο ποντικών σε σύγκριση με την ομάδα του μάρτυρα. Αυξημένη αντιοξειδωτική ενεργότητα ενζύμων έναντι στην οξειδωτική βλάβη διαπίστωσαν και οι Prasanthi et al. (2005). Αυτό υποστηρίζεται επίσης από ένα ευρύ φάσμα μελετών, οι οποίες έχουν δείξει ότι τα φυσικά αντιοξειδωτικά μπορεί να αποτρέψουν ή να επιβραδύνουν την εμφάνιση ασθενειών σε μεγαλύτερο από τα συνθετικά αντιοξειδωτικά (Azouine & Bhide, 1994).

Σε μια προσπάθεια να αξιολογηθούν οι αντιοξειδωτικές επιδράσεις των επιμέρους λιγνανών σησαμιού, η σησαμίνη και η σησαμολίνη απομονώθηκαν και χρησιμοποιώντας *in vitro* συστήματα υπεροξειδωσης λιπιδίων, αποδείχτηκε ότι οι λιγνάνες σησαμιού ενισχύουν τις ανασταλτικές επιδράσεις των τοκοφερολών και των τοκοτριενόλων (Hemalatha & Ghafoorunissa, 2004). Στη μελέτη των Hemalatha και Ghafoorunissa (2004), παρατηρήθηκε μία σημαντική αύξηση ($P < 0,05$) στη SOD και την GPx σε αρουραίους που τρέφονται με σησαμέλαιο σε σύγκριση με εκείνους που τρέφονται με άλλο έλαιο. Επίσης, η σησαμίνη (2g / kg) και η α -τοκοφερόλη φαίνεται να καταστέλλουν την υπεροξειδωση των λιπιδίων συνεργιστικά σε αρουραίους που τρέφονται με δίαιτα υψηλή σε δοκοσαεξανοϊκό οξύ (Yamashita et al., 2000).

Η ολική αντιοξειδωτική ικανότητα με τη μέθοδο της FRAP, τόσο στο πλάσμα του αίματος όσο και το γάλα των αιγών αυξήθηκε μετά τη διατροφική επέμβαση συγκριτικά με το μάρτυρα. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στην αντιοξειδωτική δράση των λιγνανών που περιέχονται στο σησάμι. Μάλιστα, οι Coulman et al. (2009), μετά από *in vitro* δοκιμές διαπίστωσαν ότι οι σπόροι σησαμιού έχουν αντιοξειδωτική δράση λόγω της παρουσίας λιγνανών αλλά αυτή η δράση δεν αντικατοπτρίζεται και *in vivo* όταν γυναίκες διατράφηκαν με σησάμι. Την έλλειψη αλλαγών στους δείκτες του οξειδωτικού στρες, την αποδίδουν στην αύξηση του περιεχομένου των ακόρεστων λιπαρών οξέων κατά τη διάρκεια του πειράματος, η οποία πιθανόν αύξησε ακόμη περισσότερο το οξειδωτικό στρες.

Όσον αφορά στην αλληλεπίδραση σησαμάλευρου, βιταμίνης E και σεληνίου, οι Kamal-Eldin et al. (2000) διαπίστωσαν πως η βιοδιαθεσιμότητα της βιταμίνης E μπορεί να αυξηθεί με αλληλεπιδράσεις μεταξύ των λιγνανών και των τοκοφερολών. Επιπλέον, οι Kang et al. (1998) ανέφεραν ότι η σησαμολίνη μείωσε την υπεροξείδωση των λιπιδίων στο ήπαρ και τον πνεύμονα ποντικών. Ωστόσο, οι Sankar et al. (2006) απέδειξαν πως οι λιγνάνες σησαμίνη και σησαμολίνη μπορούν να ενισχύσουν την ευεργετική επίδραση της βιταμίνης E κατά της υπεροξείδωσης των λιπιδίων. Αυτό το συμπέρασμα υποστηρίζεται και από πολλές προηγούμενες μελέτες, στις οποίες η ενσωμάτωση είτε βιταμίνης E ή σησαμίνης και σησαμολίνης ανέστειλε την υπεροξείδωση των λιπιδίων (Cooney et al., 2001, Ikeda et al., 2003, Nakai et al., 2003). Σύμφωνα με τον Brzezinska (2001) η χορήγηση βιταμίνης E και σεληνίου μείωσε την υπεροξείδωση των λιπιδίων. Πράγματι, σύμφωνα με τα παραπάνω, η βιταμίνη E και το σελήνιο μείωσαν σημαντικά ($p<0,001$) τα επίπεδα της MDA στους νεφρούς κονίκλων.

5.2. Συμπεράσματα

- Η διατροφική επέμβαση που εφαρμόστηκε, δεν επηρέασε τη γαλακτοπαραγωγή των ζώων όλων των πειραματικών ομάδων.
- Παρατηρήθηκε τάση αύξησης ως προς τη λιποπεριεκτικότητα για τις ομάδες της διατροφικής επέμβασης συγκριτικά με την ομάδα του μάρτυρα.
- Παρατηρήθηκε τάση αύξησης στο περιεχόμενο της πρωτεΐνης του γάλακτος για τις ομάδες της διατροφικής επέμβασης συγκριτικά με την ομάδα του μάρτυρα.
- Όσον αφορά τα λιπαρά οξέα στο πλάσμα του αίματος αιγών, παρατηρήθηκε τάση αύξησης στα $C_{18:0}$, *trans* $C_{18:1}$, *cis-9* $C_{18:1}$, $C_{20:3n-6}$, $C_{24:0}$ στις ομάδες των επεμβάσεων σε σχέση με την ομάδα του μάρτυρα.
- Τα $C_{14:0}$, $C_{17:0}$, $C_{18:3n3}$, $C_{20:0}$, $C_{16:0}$ και $C_{17:1}$ στο πλάσμα του αίματος αιγών αυξήθηκαν μετά την διατροφική επέμβαση συγκριτικά με το μάρτυρα.
- Όσον αφορά τα λιπαρά οξέα του γάλακτος, μειώθηκαν τα κορεσμένα λιπαρά οξέα ($C_{10:0}$, $C_{12:0}$, $C_{14:0}$, $C_{16:0}$),
- Ενώ, αυξήθηκαν τα *trans* $C_{18:1}$, *cis-9* $C_{18:1}$, $C_{18:3n-3}$, και τάση αύξησης εντοπίστηκε για τα $C_{18:0}$, *trans-11* $C_{18:1}$, *trans* $C_{18:2}$ και *cis-9 trans-11* $C_{18:1}$ μετά την διατροφική επέμβαση συγκριτικά με το μάρτυρα.
- Γενικά, τάση μείωσης παρατηρήθηκε στον αθηρωματικό δείκτη, τα SCFA και τα MCFA, ενώ τα LCFA, τα U και τα MUFA αυξήθηκαν στις ομάδες των επεμβάσεων σε σχέση με την ομάδα του μάρτυρα.
- Όσον αφορά στις ενεργότητες των αντιοξειδωτικών ενζύμων στο πλάσμα του αίματος των αιγών, παρατηρήθηκε αύξηση στη GR, την GPx, την CAT και την ολική αντιοξειδωτική ικανότητα με τη μέθοδο της FRAP μετά τη διατροφική επέμβαση συγκριτικά με το μάρτυρα.
- Ως προς τις ενεργότητες των αντιοξειδωτικών ενζύμων στο γάλα των αιγών, αυξήθηκαν η SOD και η FRAP για τις ομάδες των επεμβάσεων

σε σχέση με την ομάδα του μάρτυρα.

- Τέλος, παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική μείωση στην MDA στο γάλα των αιγών μετά τη διατροφική επέμβαση συγκριτικά με το μάρτυρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ζ

6. Βιβλιογραφία

- Abdelazim A., Mahmoud A., Ramadan-Hassanien M. F. Oxidative stability of vegetable oils as affected by sesame extracts during accelerated oxidative storage. *J Food Sci Technol* (September–October 2013) 50(5):868–878
- Abou-Gharbia H. A., Shehata A. A. Y. & Shahidi, F. (2000). Effect of processing on oxidative stability and lipid classes of sesame oil. *Food Research International*, 33, 331–340.
- Addis M., Cabiddu A., Pinna G., Decandia M., Piredda G., Pirisi A., Molle G., 2005. Milk and Cheese Fatty Acid Composition in Sheep Fed Mediterranean Forages with Reference to Conjugated Linoleic Acid cis-9,trans-11. *J. Dairy Science*, 88:3443-3454
- Adlercreutz H., Mazur W. Phyto-oestrogens and Western diseases. *Ann Med.* 1997 29:95–120.
- Ahmad S., Yousuf S., Ishrat T., Khan M. B., Bhatia K., Fazli I. S., Khan J. S., Ansar N. H., Islam F. Effect of dietary sesame oil as antioxidant on brain hippocampus of rat in focal cerebral ischemia *Life Sciences Volume 79, Issue 20, 12 October 2006, Pages 1921–1928*
- Alonso L., Fontecha J., Lozad L., M. Fraga J. and Juarez M. 1999. Fatty acid composition of caprine milk: Major, branched-chain, and trans fatty acids. *J. Dairy Sci.* 82:878–884.
- Andrade P. V. D., Schmidely P. Effect of duodenal infusion of trans10,cis12-CLA on milk performance and milk fatty acid profile in dairy goats fed high or low concentrate diet in combination with rolled canola seed. *Reprod Nutr Dev.* 2006, 46, 31–48.
- Anilakumar K.R., Pal A., Khanum F., Bawa A.S., 2010. Nutritional, medicinal and industrial uses of sesame (*Sesamum indicum* L.) seeds – an overview. *Agric. Conspec. Sci.* 75 (4).
- Anthon G.E. and Barrett D.M., Modified method for the determination of pyruvic acid with dinitrophenylhydrazine in the assessment of onion pungency. *J. Sci. Food Agric.*, 2003. 83: p. 1210-1213.
- Arab L. (2003). Biomarkers of fat and fatty acid intake. *American Society of Nutritional Sciences*, 133, 925S-932S.
- Arriel N. H., Araujo C., Soares A. E., Beltrão J. Firmino P. T. (2006). *Cultivo do gergelim: Sistemas de produção*. Campina Grande: Embrapa Cotton.
- Asghar A. and Muhammad M.N., 2013. Chemical characterization and fatty acid profile of different sesame varieties in Pakistan. *Am. J. Sci. Ind. Res.*, 2013, 4(6): 540-545
- Ashes J. R., Vincent Welch P. ST., Gulati S. K., Scott T. W. and Brown G. H. (1992). Manipulation of the fatty acid composition of milk by feeding

- protected canola seeds. *J. Dairy Sci.*, 75:1090-1096.
- Ashri A. (1998). Sesame breeding. *Plant Breeding Reviews*, 16, 179–228.
 - Astrup H. N., Steine T. A., and Robstad A. M. 1985. Taste, free fatty acids and fatty acid content in goat milk. *Acta Agric. Scand.* 35:315–320.
 - Ayres D.C., and Loike J.D. (1990). Lignans: chemical, biological, and clinical properties. *Chemistry and pharmacology of natural products*. Cambridge [England]: Cambridge University Press.
 - Azuine M.A., Bhide S.V. Adjuvant chemoprevention of experimental cancer: catechin and dietary turmeric in forestomach and oral cancer models *Journal of Ethnopharmacology* Volume 44, Issue 3, December 1994, Pages 211-217
 - Bade R.N., Kank V.D., Patil M.B., Gadegaonkar G.M., Jagadale S.D., Phondb a B.T. Effect of replacement of cottonseed cake with sunflower extraction on lactation performance of cows. *Animal Nutrition and Feed Technology Year : 2008, Volume : 8, Issue : 2*
 - Balasundram N., Sundram K. & Samman S. (2006), Phenolic compounds in plants and agri- industrial by-products, antioxidant activity, occurrence, and potential use. *Food Chem* 99, 191-203.
 - Baldi A., Cheli F., Corino C., Dell’Orto V. and Polirodi F., 1992. Effects of feeding calcium salts of long chain fatty acids on milk yield, milk composition and plasma parameters of lactating goats. *Small Rumin. Res.* 6:3–310.
 - Bandara B. P. A. Aloka. Modifying fatty acid composition of bovine milk by abomasal infusion or dietary supplementation of seed oils or fish oil. 1997 The United States of America.
 - Barłowska J., Litwińczuk Z.: Nutritional and pro-health properties of milk fat. *Med Weter* 2009, 65, 171-174.
 - Bartocci S., Terzano G. M., Omero A. and Borghese A.. 1988. Utilizzazione del seme integrale di cotone nella dieta die capre in lattazione: Nota 1. *Ann. Ist. Sper. Zootec.* 21:135–146.
 - Bauman D. E., Mather I. H., Wall R. J., & Lock A. L. (2006). Major advances associated with the biosynthesis of milk. *J. Dairy Sci.*, 89, 1235-1243.
 - BECKMAN KB, AMES BN. The free radical theory of aging matures. *Physiol Rev* 1998, 78:547–581
 - Behne D., Kyriakopoulos A. Mammalian selenium-containing proteins. *Annu Rev Nutr.* 2001;21:453-73.
 - Benamira M., et al (1995) Induction of mutations by replication of MDA-modified M13 DNA in *E. Coli*: determination of the extent of DNA modification, genetic requirements for mutagenesis and types of mutation induced. *Carcinogenesis* 16, 93- 99.
 - Benzie I.F. & Strain J.J. 1996. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": the FRAP assay. *Analytical Biochemistry* 239 (1)70-76

- Bernard L., Bonnet M., Leroux C., Shingfield K. J., & Chilliard Y. (2009). Effect of sunflower-seed oil and linseed oil in tissue lipid metabolism, gene expression, and milk fatty acid secretion in Alpine goats fed maize silage-based diets. *American Dairy Science Association*, 92, 6083-6094.
- Bernard L., Rouel J., Leroux C., Ferlay A., Falconnier Y., Legrand P., and Chilliard Y. 2005. Mammary lipid metabolism and milk fatty acid secretion in alpine goats vegetable lipids. *J. Dairy Sci.* 88:1478–1489.
- Bernard L., Shingfield K. J., Rouel J., Ferlay A. and Chilliard Y. Effect of plant oils in the diet on performance and milk fatty acid composition in goats fed diets based on grass hay or maize silage. *British Journal of Nutrition / Volume 101 / Issue 02 / January 2009*, pp 213-224
- Bessa R.J.B., Santos-Silva J., Ribeiro J.M.R. and Portugal A.V., 2000. Reticulo- rumen biohydrogenation and the enrichment of ruminant edible products with linoleic acid conjugated isomers. *Livestock Production Science*, 63: 201-211
- Bhaskaran S., Santanam N., Penumetcha M., Parthasarathy S. Inhibition of atherosclerosis in lowdensity lipoprotein receptor-negative mice by sesame oil. *J Med Food* 2006, 9:487-490.
- Bhat K.P., Pezzuto J.M. Cancer chemopreventive activity of resveratrol. *Ann N Y Acad Sci.* 2002 957:210–229.
- Blomhoff R., Carlsen M. H., Andersen L.F., & Jacobs, D. R. Jr., (2006). Health benefits of nuts: Potential role of antioxidants. *British Journal of Nutrition*, 96(Suppl. 2), S52–S60.
- Blumberg A., Marti H. R., Jeunet F., and Aebi H., Catalase and hemoglobin differentiation in cases of acatalasia. *Schweiz. Med. Wochschr.* 92 (1962) 1324.
- Bondia-Pons I., Castellate M., Lopez-Sabater M. 2004. Comparison of conventional and fast gas chromatography in human plasma fatty acid determination. *J. of Chrom. B* 809, 339-344.
- Borchani, Besbes, Blecker, Attia. Chemical Characteristics and Oxidative Stability of Sesame Seed, Sesame Paste, and Olive Oils. (2010). *J. Agr. Sci. Tech.* Vol. 12: 585-596.
- Boshtam M., Rafiei M., Sadeghi K., Sarraf-Zadegan N. Vitamin E can reduce blood pressure in mild hypertensives. *Int J Vitam Nutr Res* 2002, 72:309-314.
- Botelho, Medeiros, Rodrigues, Araújo, Machado, Santos, Santos, Gomes-Leal, Junior. Black sesame (*Sesamum indicum* L.) seeds extracts by CO₂ supercriticalfluid extraction: Isotherms of global yield, kinetics data, total fattyacids, phytosterols and neuroprotective effects. (2014). *J. of Supercritical Fluids* 93. 49–55
- Botsoglou N., Fletouris D.J., Papageorgiou G.E., Vassilopoulos V.N., Mantis A.J. & Trakatellis A.G. (1994) A rapid, sensitive, and specific thiobarbituric

acid method for measuring lipid peroxidation in animal tissues, food, and feedstuff samples. *J Agric Food Chem* 42, 1931-1937.

- Bowen R.S., Mars, M., Chuturgoon, A.A., Dutton, M.F. & Moodley J. (1998). The response of the dietary anti-oxidants vitamin E and vitamin C to oxidative stress in pre-eclampsia. *Journal of Obstetrics and Gynaecology*, 18(1), 9-13.
- Bradford B.J. and Allen M.S. Milk Fat Responses to a Change in Diet Fermentability Vary by Production Level in Dairy Cattle. *Journal of Dairy Science* Volume 87, Issue 11, November 2004, Pages 3800–3807
- Bradford M.M. 1976 Rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry* 72 248–254
- Brady O.L. and G.V. Elsmie, The use of 2:4-dinitrophenylhydrazine as a reagent for aldehydes and ketones. *Analyst*, 1926. 51 (599): p. 77-78.
- Bravo L. (1998). Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. *Nutrition Reviews*, 56, 317-333.
- Brenna J.T., Salem N.Jr., Sinclair A.J., Cunnane S.C.: α -Linolenic acid supplementation and conversion to n-3 long-chain polyunsaturated fatty acids in humans. *PLEFA* 2009, 2-3, 85-91.
- Brito A. F., Petit H. V., Pereira A. B. D., Soder K. J., Ross S. Interactions of corn meal or molasses with a soybean-sunflower meal mix or flaxseed meal on production, milk fatty acid composition, and nutrient utilization in dairy cows fed grass hay-based diets. *J. Dairy Sci.* 98 :443–457. American Dairy Science Association, 2015 .
- Brzezinska-Slebodzinska E. Fever induced oxidative stress: the effect on thyroid status and the 5'-monodeiodinase activity, protective role of selenium and vitamin E. *Journal of Physiology and Pharmacology*, 2001.
- Budowsky P. and Narkley K.S. 1951. The chemical and physiological properties of sesame oil. *Chem. Rev.*, 48: 125-151.
- Buettner G.R. (1993). The pecking order of free radicals and antioxidants: lipid peroxidation, alpha-tocopherol, and ascorbate. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 300(2), 535-43.
- Bulkley G. (2002). Free radicals and reactive oxygen species. The evolution of a scientific concept. *COSMOS JOURNALS*.
- Buonocore Giuseppe, Perrone Serafina, Tataranno Maria Luisa, Oxygen toxicity: chemistry and biology of reactive oxygen species, *Seminars in Fetal & Neonatal Medicine* 15 (2010) 186-190.
- Burk R.F. and Hill K.E., Regulation of selenoproteins. *Annu Rev Nutr*, 1993. 13: p.65-81.
- Butler G., Stergiadis S., Seal C., Eyre M., Leifert C.: Fat composition of organic and conventional retail milk in northeast England. *J Dairy Sci* 2011, 94, 24-36.

- Cabiddu A., Carta G., Molle G., Decandia M., Addis M., Piredda G., Delogu A., Pirisi A., Lai V., Cera V., Taras L., Lallai C., Banni S., 2003. Relationship between feeding regime and content of conjugated linoleic acid in sheep milk and cheese. Seminar "Sustainable Grazing . Nutritional Utilization and Quality of sheep and Goat Products". 67:171-175 Granada, Spain
- Cadenas E. Basic mechanisms of antioxidant activity. *Biofactors*, 1997, 6, 391-397.
- Calder P.C., Albers R., Antoine J.M., Blum S., Bourdet-Sicard R., Ferns G.A., Folkerts G., Friedmann P.S., Frost G.S., Guarner F., Lovik M., Macfarlane S., Meyer P.D., M'Rabet L., Serafini M., van Eden W., van Loo J., Vas Dias W., Vidry S., Winklhofer-Roob B.M., Zhao J., Inflammatory disease processes and interactions with nutrition, *British Journal of Nutrition*, Vol.101, Supplement No.S1 May 2009
- Carney J & Carney A (1994) Role of protein oxidation in aging and in age-associated neurodegenerative diseases. *Life Sci* 55, 2097-2103.
- Carton E., Carbonneau M.A., Fouret G., Descomps B., Leger C.L., *J. Nat. Prod.*, 2001, 64 (4), 480-486.
- Casals R., Caja G., Such X., Torre C., and Calsamiglia, S. (1999). Effects of calcium soaps and rumen undegradable protein on the milk production and composition of dairy ewes. *J. Dairy Sci.* 66: 177–191.
- Chang L. W., Yen W. J., Huang S. C. and Duh P. D. 2002. Antioxidant Activity of Sesame Coat. *Food Chem.*, 78: 347-354.
- Chelikani, P. K., Bell J. A., and Kennelly J. J.. 2004. Effects of feeding or abomasal infusion of canola oil in Holstein cows 1. Nutrient digestion and milk composition. *J. Dairy Res.* 71:279–287.
- Chen P.R., Chien K.L., Su T.C. Dietary sesame reduces serum cholesterol and enhances antioxidant capacity in hypercholesterolemia. *Nutr Res.* 2005;25(6): 559-67.
- Cheng F. C., Jinn T. R., Hou R. C., & Tzen, J. T. C. (2006). Neuroprotective effects of sesamin and sesamol on gerbil brain in cerebral ischemia. *International Journal of Biomedical Science*, 2(3), 284–288.
- Chilliard Y., Glasser F., Ferlay A., Bernard L., Rouel J., & Doreau N. (2007). Diet, rumen biohydrogenation and nutritional quality of cow and goat milk fat. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, 109, 828-855.
- Chilliard Y., Ferlay A., & Doreau M. (2001). Effect of different types of forage, animal fat or marine oils in cow's diet on milk fat secretion and composition, especially conjugated linoleic acid (CLA) and polyunsaturated fatty acids. *Livestock Production Science*, 70, 31-48.
- Chilliard Y., Ferlay A., Mansbridge R., & Doreau M. (2000). Ruminant milk fat plasticity: nutritional control of saturated, polyunsaturated, trans and conjugated fatty acids. *Ann. Zootech*, 49, 181-205.

- Chilliard Y., Rouel J., Chabosseau J. M., Capitan P., Caborit P. & Ferlay A. (2003). Interactions between raygras preservation and linseed oil supplementation on goat milk yield and composition, including trans and conjugated fatty acids. Book of Abstracts of the 54th Annual Meeting of European Association for Animal Production.
- Chilliard Y., Ferlay A., Rouel J., & Lamberet G. (2003). A review of nutritional and physiological factors affecting goat milk lipid synthesis and lipolysis. *J Dairy Sci*, (86), 1751-1770.
- Chilliard Y., & Ferlay A. (2004). Dietary lipids and forage interactions on cow and goats milk fatty acid composition and sensory properties. *Reprod. Nutri. Dev.*, 44, 467-492.
- Chilliard Y., Ferlay A., and Doreau M. (2001). Effect of different types of forages, animal fat or marine oils in cow's diet on milk fat secretion and composition, especially conjugated linoleic acid (CLA) and polyunsaturated fatty acids. *Livest. Prod. Sci.* 70:31–48.
- Chilliard Y., and Bocquier F. 2000. Direct effects of photoperiod on lipid metabolism, leptin synthesis and milk secretion in adult sheep. 1999. *Ruminant Physiology: Chap. 12:205–223.*
- Chilliard Y., Glasser F., Ferlay A., Bernard L., Rouel J., & Doreau N. (2007). Diet, rumen biohydrogenation and nutritional quality of cow and goat milk fat. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, 109, 828-855.
- Chilliard Y., Rouel J., & Leroux, C. (2006). Goat's alpha-s1 casein genotype influences its milk fatty acid composition and delta-9 desaturation ratios. *Animal Feed Science and Technology*, 131, 474-487.
- Chouinard P.Y., Corneau L., Butler W.R., Chilliard Y., Drackley J.K. and Bauman, D.E. 2001. Effect of dietary lipid source on conjugated linoleic acid concentrations in milk fat. *J. Dairy Sci.*, 84:680–690.
- Chowdhury S. A., H. Rexroth, C. Kijora and K. J. Peters (2002). Lactation performance of German fawn goat in relation to feeding level and dietary protein protection. *Asian-Aus. J. Anim. Sci.*, 15: 222-237.
- Chronopoulou E., Axarli I., Nianiou-Obeidat I., Madesis P., Tsaftaris A., Labrou N., (2011). Structure and antioxidant catalytic function of plant glutathione tranferases. *Curr. Chem. Biol.* 5, 64-74.
- Chronopoulou E., Labrou N., (2009). Glutathione Tranferases: Emerging Multidisciplinary Tools in Red and Green Biotechnology. *Rec. Patents Biotech.*3, 211-223.
- Cieślak A., Kowalczyk J., Czauderna M., Potkański A., Szumacher-Strabel M.: Enhancing unsaturated fatty acids in ewe's milk by feeding rapeseed or linseed oil. *Czech J Anim Sci* 2010, 55, 496-504.
- Clifford MN, Scalbert A. Ellagitannins—occurrence in food, bioavailability and cancer prevention. *J Food Sci Agric.* 2000 80:1118–1125.

- Close G.L., Kayani, A.C., Ashton, T., McArdle, A. & Jackson, M.J. (2007). Release of superoxide from skeletal muscle of adult and old mice: an experimental test of the reductive hotspot hypothesis. *Aging Cell*, vol 6, 189-195.
- Collomb Marius, Schmid Alexandra, Sieber Robert, Wechsler Daniel, Ryhanen Eeva- Liisa (2006) Conjugated linoleic acid in milk fat: Variation and physiological effects. *International dairy journal* 16 , 1347-1361.
- Combs G.F., Jr. and W.P. Gray, Chemopreventive agents: selenium. *Pharmacol Ther*, 1998. 79(3): p. 179-92.
- Cook N.C., Samman S. Flavonoids-chemistry, metabolism, cardioprotective effects, and dietary sources. *J Nutr Bioch*. 1996 7:66-76.
- Coombes J.S., Powers, S.K., Rowell, B. et al. (2001). Effects of vitamin E and a-lipoic acid on skeletal muscle contractile properties. *Journal of Applied Physiology*, 90, 1424-30.
- Cooney R.V., Custer L.J., Okinaka L., Franke A.A.: Effects of dietary sesame seeds on plasma tocopherol levels. *Nutr Cancer* 2001, 39:66-71.
- Cooper C.E., Vollaard N.B.J., Choueiri, et al. (2002). Exercise, free radicals and oxidative stress. *Biochemical Society Transactions*, 30(2), 280-5.
- Cordis G.A., Nilanjana Maulik N, Bagchi D, Engelman RM & Das DK (1993) Estimation of the extent ischemic and reperfused metabolic products with liquid chromatography of lipid peroxidation in the heart by monitoring lipid the aid of high-performance. *J Chromatogr* 632, 97-103.
- Corso M.P., Klen M.R.F., Silva E.A., Cardoso Filho L., Santos J.N., Freitas L.S., Dariva C., Extraction of sesame seed (*Sesamun indicum* L.) oil using compressedpropane and supercritical carbon dioxide, *J. Supercritical Fluids* 52 (2010)56–61.
- Corthout J., Pieters L., Claeys M., Geerts S., Varden Berghe D., Vlitinck A., *Planta Med.*, 1994, 60 (5), 460-463.
- Costa R. G., Filho E. M. B., Queiroga R. C., Madruga M. S., Medeiros A. N., Oliveira C. Chemical composition of milk from goats fed with cactus pear (*Opuntia ficus-indica* L. Miller) in substitution to corn meal. *Small Ruminant Research* 94 (2010) 214–217
- Cummins L., Cole D.J., Edwards R. (1999). A role for glutathione transferases functioning as glutathione peroxidases in resistance to multiple herbicides in black-grass. *Plant J*. 18, 285-292.
- Cunnane S.: Problems with essential fatty acids: time for a new paradigm? *Prog Lipid Res* 2003, 42, 544-568.
- Da Vela, G. Casini, M.C., Della, Lena, R. & Gozzi, F. (1995). From the theoretical research to clinical practice: Free radicals in some pathological situations, usefulness, limits and perspectives. *Etruria Medica*, 2, 29–34.
- Dalle-Donne, I., et al., Protein carbonylation: 2,4-dinitrophenylhydrazine

reacts with both aldehydes/ketones and sulfenic acids. *Free Rad. Biol. Med.*, 2009. 46: p. 1411-1419.

- Dalton T. P., Shertzer H. G., Puga A., Regulation of gene expression by reactive oxygen. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* 1999, 39, 670101.
- Darley-Usmar Victor, Halliwell Bary, Blood Radicals: Reactive Nitrogen Species, Reactive Oxygen Species, Transition Metal Ions and the Vascular System, *Pharmaceutical Research* Vol. 13, No 5, 1996
- Davies K.J. (1987) Protein damage and degradation by oxygen radicals. I: General aspects. *J Biol Chem* 262, 9895-9901.
- Davies K. J. Oxidative stress, antioxidant defenses, and damage removal, repair, and replacement systems. *IUBMB Life* 2000, 50, 279–289.
- DeMaria Ghionna C., Bartocci S., Terzano G. M. and Borghese A.. 1987. Acidi grassi salificati con calcio nell'alimentazione di capre in lattazione : I effectto sulla produzione, sul contenuto di grasso e di protein del latte. *Ann. Ist. Sper. Zootec.* 20:231–242.
- Dhiman T.R, Nam S, Ure A.L (2005). Factors affecting conjugated linoleic acid content in milk and meat. *Critical reviews in food science and nutrition* 45:43-482.
- Dixon A.J., Skipsey M., Grundy N.M., Edwards R., (2005). Stress-induced protein Sglutathionylation in Arabidopsis. *Plant Physiol.* 138, 2233-2244.
- Doreau M. and Poncet C. 2000. Ruminant biohydrogenation of fatty acids originating from fresh or preserved grass. *Reprod. Nutr. Dev.*, 40:201.
- Dosky N.S. K., Jaaf S. A. S. and Mohammed T. L. Effect of protected soybean meal om milk yield and composition in local meriz goats. *J. of Agric Vol. (40) No.(1)2012*
- Duntas LH. Selenium and inflammation: underlying anti-inflammatory mechanisms. *Horm MetabRes*, 2009, 41, 443-447.
- Durackova Z., Some Current Insights into Oxidative Stress, *Physiol. Res.* 59: 459-469, 2010
- Edwards R., Dixon D.P., Walbot V., Plant glutathione S-transferases: enzymes with multiple functions in sickness and in health. *Trends Plant Sci.* 5 (2000), pp. 193-198
- Eknes M., Havrevollo O., Volden H., Hove K., 2009 – Fat content, fatty acid profile and off-flavours in goats milk – effects of feed concentrates with different fat sources during the grazing season. *Animal Feed Science and Technology* 152, 112-122.
- Eknes M., Kolstad K., Volden H., Hove K., 2006 – Changes in body reserves and milk quality throughout lactation in dairy goats. *Small Ruminant Research* 63, 1-11.
- Elleuch M., Besbes S., Roiseux O., Blecker C. and Attia H. 2007. Quality Characteristics of Sesame Seeds and Byproducts. *Food Chem.*, 103: 641-650.

- El-Shabrawy H. M. (2006). Performance of goats fed protected protein during gestation and lactation. *Egyptian J. Sheep, Goat and Desert Animals Sci.*, 1:213.
- Esterbauer H., Schaur R.J. & Zollner H. (1991) Chemistry and biochemistry of 4-hydroxynonenal, malonaldehyde and related aldehydes. *Free Rad Biol Med* 11, 81- 128.
- Estevez M., Cava R. Effectiveness of rosemary essential oil as an inhibitor of lipid and protein oxidation: Contradictory effects in different types of frankfurters. *Meat Science* 72 (2006) 348–355
- Evans P., Halliwell B., Micronutrients: oxidant/antioxidant status, *British Journal of Nutrition* (2001), 85, Suppl. 2, S67-S74
- Evenson, J.K. and R.A. Sunde, Selenium incorporation into selenoproteins in the Seadequate and Se-deficient rat. *Proc Soc Exp Biol Med*, 1988. 187(2): p. 169-80.
- Fang Yz, Yang S, Wu Gy. Free radicals, antioxidants, and nutrition. *Nutrition* 2002, 18:872–879
- Fazel M., Sahari, M. A. and Barzegar, M. Comparison of Tea and Sesame Oils as Two Natural Antioxidants in a Fish Oil Model System by Radical Scavenging Activity. *Int. J. Food Sci. Nutr.*, 2008.
- Fearon A. M., Mayne, C. S., Beattie, J. A., & Bruce, D. W. (2004). Effect of level of oil inclusion in the diet of diety cows at pasture on animal performabce and milk composition and properties. *J. Sci. Food Agric*, 84, 497-504.
- Fehrenbach E. & Northoff, H. (2001). Free radicals, exercise, apoptosis, and heat shock proteins. *Exercise Immunology Review*, 7, 66-89.
- Fenton H.J.H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of Chemical Society*, 65, 899.
- Ferguson LR. Role of plant polyphenols in genomic stability. *Mutat Res.* 2001 475:89- 111.
- Fernadez M.A., Saenz M.T., Garcia M.D., *J. Pharm. Pharmacol.*, 1998, 50 (10), 1183-1186.
- Figueiredo A.S., Modesto-Filho J. Effect of defatted sesame (*Sesamum indicum* L.) flour on the blood glucose level in type 2 diabetic women. *Rev. bras. farmacogn.* vol.18 no.1 João Pessoa Jan./Mar. 2008
- Flohe L., W.A. Gunzler, and H.H. Schock, Glutathione peroxidase: a selenoenzyme. *Lett*, 1973. 32(1): p. 132-4.
- Floyd R. A., Hensley, K., Oxidative stress in brain aging. Implications for therapeutics of neurodegenerative diseases. *Neurobiol. Aging* 2002, 23, 795–807.
- Foote CS, Shook FC & Abakerli RB (1985) Characterisation of singlet oxygen. In: Parker L, Glazer AN, eds. *Methods in Enzymology*, Vol. 105:36-47. New York: Academic Press.

- Forman H.J., Fukuto J.M., Torres M., (2004). Redox signaling:thiol chemistry defines which reactive oxygen and nitrogen species can act as messengers. *Am. J. Physiol. Cell Physiol.* 287, C246-256.
- Fox P.F., and Kelly A.L., (2006). Indigenous enzymes in milk: overview and historical aspects- part 2. *International dairy journal* 16: 517-532.
- Foyer C.H., Descourvieres P., Kunert K.J. Protection against oxygen radicals: an important defense mechanism studied in transgenic plants. *Plant Cell Envir.* 17, (1994), pp. 507-523
- Foyer C.H., NoctorG Ascorbate and glutathione: the heart of the redox hub *Plant Physiol*, 155 (2011), pp. 2–18
- Francisco M.L.D.L. and Resurrecion, A.V.A. (2008). Functional Components in Peanuts. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48, 715-746.
- Frankel EN & Neff WE (1983) Formation of malonaldehyde from lipid oxidation products. *Biochim Biophys Acta* 754, 264-270.
- Frankel EN (1998) Antioxidants, In: *Lipid oxidation*, Frankel EN (Ed), The Oily Press, Dundee, Scotland, pp 129-139.
- Fraankel E.N. and Meyer A.S. (2000). Review: The problems of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 1925-1941.
- Fukuda Y, Nagata M, Osawa T, Namiki M: Chemical aspects of the antioxidant activity of roasted sesame seed oil and the effect of using the oil for frying. *Agric Biol Chem* 50: 857–862, 1986.
- Fukuda S., Hamasaki, Y. and Tai, H.H. (1985) Increase in enzyme activities of prostaglandin biosynthesis and catabolism by acute ureteral ligation in rat kidney. *Life Sci.* 37(13):1249-55.
- Fukuda Y. and Nagashima, M. (2004). Lignan-phenols of water-soluble fraction from 8 kinds of sesame seed coat according to producing district and their antioxidant activities. *Nippon Nogeikagaku Kaishi* 38(2): 45-53.
- Gechev T.S., Van Breusegem F., Stone J.M., Denev I., LaloiC. Reactive oxygen species as signals that modulate plant stress responses and programmed cell death *Bioessays*, 28 (2006), pp. 1091–1101
- German J., Gibson R., Krauss R., Nestel P., Lamarche B., van Staveren W., Steijns J., de Groot L., Lock A., Destailats F.: A reappraisal of the impact of dairy foods and milk fat on cardiovascular disease risk. *Eur J Nut* 2009, 48, 191-203.
- Gerogianni E. & Gourgoulialis K.I. (2006). Oxidative stress and lung diseases. *Archives of Hellenic Medicine*, 23(5), 444-454.
- Gidlund H., Hetta M., Krizsan S. J., Lemosquet S., and Huhtanen P. Effects of soybean meal or canola meal on milk production and methane emissions in lactating dairy cows fed grass silage-based diets. *J. Dairy Sci.* 98:8093–8106. 2015.

- Glasser, F., A. Ferlay, and Y. Chilliard. 2008. Oilseed supplements and fatty acid composition of cow milk: A meta-analysis. *J. Dairy Sci.* 91:4687–4703.
- Goldfarb AH, Garten RS, Cho C, Chee PD, Chambers LA. (2011). Effects of a fruit/berry/vegetable supplement on muscle function and oxidative stress. *Medicine and Science in Sports and Exercise*, 43(3), 501-8.
- Gomez-Cortis, P., Toral, P. G., Frutos, P., Juárez, M., de la Fuente, M. A., & Hervás, G. (2011). Effect of the supplementation of dairy sheep diet with incremental amounts of sunflower oil on animal performance and milk fatty acid profile. *Food Chemistry*, 125, 644–651.
- Gong L, Pitari GM, Schulz S, Waldman SA. Nitric oxide signaling: systems integration of oxygen balance in defense of cell integrity. *Curr Opin Hematol.* 11(1):7-14, 2004.
- Goyens P.L.L., Spilker M.E., Zock P.L., Katan M.B., Mensink R.P.: Conversion of α -linolenic acid in humans is influenced by the absolute amounts of α -linolenic acid and linoleic acid in the diet and not by their ratio. *Am J Clin Nutr* 2006, 84, 44-53.
- Grega T, Sady M, Najgebauer D, Domagala J, Pustkowiak H, Faber B (2005). Factors affecting the level of conjugated linoleic acid in milk from different cow's breeds. *Biotechnology in animal husbandry* 2(5-6), p 241-244.
- Griffiths Hr, Lunec J. Ascorbic acid in the 21st century – More than a simple antioxidant. *Environ Toxicol Pharmacol* 2001, 10:173–182
- Griinari J. M. and D. E. Bauman. 1999. Biosynthesis of conjugated linoleic acid and its incorporation into meat and milk in ruminants. Pages 180–200. *Am. Oil Chem. Soc. Press.*
- Grosch W (1987) Reactions of hydroperoxides-products of low molecular weight, In, *Autoxidation of Unsaturated Lipids*, Chan HWS, Ed, Academic Press, London, pp 51-93.
- Guesnet P., J. M. Antoine, J. B. Rochette de Lempdes, A. Galent, and G. Durand. 1993. Polyunsaturated fatty acid composition of human milk in France: Changes during the course of lactation and regional differences. *Eur. J. Clin. Nutr.* 47:700–710.
- Gutteridge J. Lipid peroxidation and antioxidants as biomarkers of tissue damage. *Clin Chem* 1995, 41:1819–1828.
- Habig W. H., Pabst M.G., Jakoby W.B. (1974). Glutathione S-Transferases: the first enzymatic step in mercapturic acid formation. *J. Biol. Chem.* 249, 7131-7139.
- Halliwell B. & Gutteridge J.M.C. The chemistry of oxygen radicals and other oxygen-derived species. *Free Radicals in Biology and Medicine*, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, 1999, 22-85.
- Halliwell, B. & Cross, C. E. (1994). Oxygen-derived species: their relation to human disease and environmental stress. *Environmental health perspectives*,

102(10), 5.

- Halliwell, B. & Gutteridge J.M.C. (2007). *Free Radicals in Biology and Medicine* (Fourth Edition). Oxford University Press, Oxford.
- Halliwell, B. & Whiteman, M. (2004). Measuring reactive species and oxidative damage in vivo and in cell culture: How should you do it and what do the results mean? *British Journal of Pharmacology*, 142(2), 231-255.
- Halvorsen, B. L., Holte, K., Myhrstad, M. C. W., Barikmo, I., Hvattum, E., Remberg, S. F., et al. (2002). A systematic screening of total antioxidants in dietary plants. *Journal of Nutrition*, 132, 461–471.
- Harbone J.B. 1989: Plant phenolics, In: *Methods in plant biochemistry*. Dey, P.M. Harbone J.B. (Eds), Academic Press, London, UK, pp. 1-27.
- Harvatine, K. J., Boisclair, Y. R., & Bauman, D. E. (2009). Recent advances in the regulation of milk fat synthesis. *Animal*, 3, 40-54.
- Hassan, Manal A.M., 2012. Studies on Egyptian sesame seeds (*Sesamum indicum* L.) and its products 1 – physicochemical analysis and phenolic acids of roasted Egyptian sesame seeds (*Sesamum indicum* L.). *World J. Dairy Food Sci.* 7 (2), 195–201.
- Hayes J.D., Flanagan J.U., Jowsey I.R., *Glutathione transferases* *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 45 (2005), pp. 51–88
- Hayes J.D., Pulford D.J. The glutathione S-transferase supergene family: regulation of GST and the contribution of the isoenzymes to cancer chemoprotection and drug resistance. *Crit Rev Biochem Mol Biol* 30(1995), pp.445–600
- Hayes, Stepanyan, Allen, O’Grady, O’Brien, Kerry. The effect of lutein, sesamol, ellagic acid and olive leaf extract on lipid oxidation and oxymyoglobin oxidation in bovine and porcine muscle model systems. *Meat Science* 83 (2009) 201–208
- Hayes J.D., Flanagan J.U., Jowsey I.R. *Glutathione transferases* *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 45 (2005), pp. 51–88
- Heath R.L. & Packer L 1968 Photoperoxidation in isolated chloroplasts: I. Kinetics 450 and stoichiometry of fatty acid peroxidation. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 125(1) 189-198
- Hebert H., Schmidt-krey I., Morgenstern R., The projection structure of microsomal glutathione transferase. *EMBO J.* 14 (1995), pp. 3864-3869
- Hegde, P. S., Rajasekaran, N. S., & Chandra, T. S. (2005). Effect of the antioxidant properties of millet species on oxidative stress and glycemic status in alloxan-induced rats. *Nutrition Research*, 25, 1109–1120.
- Heim K.E., Tagliafero A.R., Bobilya D.J. Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships. *J Nutr Bioch.* 2002 13:572-584.
- Hejazi A. and Omar Abo J. M. Effect of Feeding Sesame Oil Cake on

- Performance, Milk and Cheese Quality of Anglo-Nubian Goats. Hebron University Research Journal. Vol.(4), No.(1), pp.(81 – 91), 2009
- Helland I., Smith L., Saarem K., Saugstad O., Drevon C.: Maternal supplementation with very-long-chain n-3 fatty acids during pregnancy and lactation augments children's IQ at 4 years of age. *Pediatrics* 2003, 111, 39-44.
 - Hemalatha S., Raghunath M. and Ghafoorunissa. Dietary sesame (*Sesamum indicum* cultivar Linn) oil inhibits iron-induced oxidative stress in rats *British Journal of Nutrition / Volume 92 / Issue 04 / October 2004*, pp 581-587
 - Hemalatha, S., & Ghafoorunissa (2004). Lignans and tocopherols in Indian sesame cultivars. *Journal of American oil Chemists' Society*, 81, 467–470.
 - Hend M. H., Heba M. A., Mokhtar I.Y., Cypermethrin induced damage in genomic DNA and histopathological changes in brain and haematotoxicity in rats: The protective effect of sesame oil. *Brain Research Bulletin* Volume 92, March 2013, Pages 76–83
 - Herano, Y., Kashima, T., Inagaki, N., Uesaka, K., Yokota, H and Kita K. (2002). Dietary sesame meal increase plasma HDL-cholesterol concentration in goats. *Asian-Aust J Anim Sci*, 15: 1564-1567.
 - Hirata, F., Fujita, K., Ishikura, Y., 1996. Hypocholesterolemic effect of sesame lignan in humans. *Atheroscler* 122 (1), 135–136.
 - Hirose, N., Doi, F., Ueki, T., Akazawa, K., Chijiwa, K., Sugano, M., et al. (1992). Suppressive effect of sesamin against 7,12-dimethylbenz[a]-anthracene induced rat mammary carcinogenesis. *Anticancer Research*, 12, 1259–1265.
 - Hopkins, F. G. and Elliott, K. A.: The relation of glutathione to cell respiration with special reference to hepatic tissue. *Proc. Roy. Soc.* 109:58-88, 1931.
 - Hristov A. N., Domitrovich C., Wachter A., Cassidy T., Lee C., Shingfield K. J., Kairenius P., Davis J., and Brown J. Effect of replacing solvent-extracted canola meal with high-oil traditional canola, high-oleic acid canola, or high-erucic acid rapeseed meals on rumen fermentation, digestibility, milk production, and milk fatty acid composition in lactating dairy cows. *J. Dairy Sci.* 94 :4057–4074. American Dairy Science Association®, 2011 .
 - Hsu Dur-Zong, Shih-Bin Su, Se-Ping Chien, Po-Jung Chiang, Ya-Hui Li, Ya-Ju Lo, and Ming-Yie Liu. EFFECT OF SESAME OIL ON OXIDATIVE-STRESS-ASSOCIATED RENAL INJURY IN ENDOTOXEMIC RATS: INVOLVEMENT OF NITRIC OXIDE AND PROINFLAMMATORY CYTOKINES. Vol. 24, No. 3, pp. 276–280, 2005
 - Huang Z, Rose AH, Hoffmann PR. The role of selenium in inflammation and immunity: from molecular mechanisms to therapeutic opportunities. *Antioxid Redox Signal*, 2011, 16, 705-743.

- Huang, D. B. and Prior, R.L. (2005). The chemistry behind antioxidant capacity assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 1841-1856.
- Hurd T.R., Costa N.J., Dahm C.C., Beer S.M., Brown S.T., Filipovska A., Murphy M.P. (2005). Glutathionylation of mitochondrial proteins. *Antiox. Redox Signal* 7, 999-1010.
- Hurtaud & Peyraud. Effects of Feeding Camelina (Seeds or Meal) on Milk Fatty Acid Composition and Butter Spreadability. *American Dairy Science Association*, 2007. *J. Dairy Sci.* 90:5134–5145
- Ignaro LJ. Nitric oxide as a unique signaling molecule in the vascular system: a historical overview. *J Physiol Pharmacol.* 53(4):503-514, 2002.
- Ikeda S, Kagaya M, Kobayashi K, Tohyama T, Kiso Y, Higuchi N, Yamashita K: Dietary sesame lignans decrease lipid peroxidation in rats fed docosahexaenoic acid. *J Nutr Sci Vitaminol (Tokyo)* 2003, 49:270-276.
- Isobe N., Kubota H., Yamasaki A., Yoshimura Y., (2011). Lactoperoxidase activity in milk is correlated with somatic cell count in dairy cows. *J. Dairy Sci.* 94:3868-3874.
- Wichitsranoi J., Weerapreeyakul N. , Boonsiri P. , Settasatian C. , Settasatian N. , Komanasin N. , Sirijaichingkul S. , Teerajetgul Y. , Rangkadilok N. and Leelayuwat N. Antihypertensive and antioxidant effects of dietary black sesame meal in pre-hypertensive humans *Nutrition Journal* 2011
- Jabbar M. A., Ahmad S. and Riffat S.. Effect of Replacing Cotton Seed Cake with Sunflower Meal in the Ration of Lactating Crossbred Cows. *J. Vet. Anim. Sci.* (2008), Vol. 1: 11-13
- Jabbar M. A., Marghazani and Saima I. B. Effect of replacing cotton seed cake with sunflower meal on milk yield and composition in lactating nili-ravi buffaloes. *The Journal of Animal & Plant Sciences* 19(1): 2009, Pages: 6-9 ISSN: 1018-7081
- Jahreis G, Fritsche J, Mockel P, Schone G, Moller U, Streinhart H (1999). The potential anticarcinogenic conjugated linoleic acid cis-9,trans-11 C18:2, in milk of different species:cow,goat,ewe,sow,mare,woman.*Nutr.Res.*19, 1541-1549.
- Jahreis G., Fritsche J. and Steinhart, H. 1997. Conjugated linoleic acid in milk fat: High variation depending on production system. *Nutr. Res.*, 17:1479–1484.
- Jenkins, B.G., Koroshetz, W.J., Beal, M.F. & Rosen, B.R. (1993). Evidence for impairment of energy metabolism in vivo in Huntington's disease using localized ¹H NMR spectroscopy. *Neurology*, 43(12), 2689-95.
- Jensen, R. G. (2002). *Invited Review: The Composition of Bovine Milk Lipids: January 1995 to December 2000.* *J Dairy Sci*, 85, 295-350.
- Jeong SM, Kim SY, Kim DR, Nam KC, Ahn DU, Lee SC (2004) Effect of seed roasting conditions on the antioxidant activity of defatted sesame meal

extracts. *Food Chem Toxicol* 69:377–381

- Je-Seung Jeon, Chae Lee Park, Ahmed Shah Syed, Young-Mi Kim, Il Je Cho, Chul Young Kim. Preparative separation of sesamin and sesamol from defatted sesame meal via centrifugal partition chromatography with consecutive sample injection. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci* 2016 Feb 4;1011:108-13. Epub 2016 Jan 4.
- Jiang J, Bjoerck L, Fonden R, Emanuelson M, 1996. Occurrence of conjugated cis-9, trans-11-ocladecadienoic acid in bovine milk: effects of feeds and dietary regimen. *J. of Dairy Sci.* 79, 438-445.
- Joshi, R., Kumar, M. S., Satyamoorthy, K., Unnikrisnan, M. K., & Mukherjee, T. (2005). Free radical reactions and antioxidant activities of sesamol: Pulsed radiolytic and biochemical studies. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 53, 2696–2703.
- Józwiak A., Krzyżewski J., Strzałkowska N., Poławska E., Bagnicka E., Wierzbicka A., Niemczuk K., Lipińska P., Horbańczuk J.O.: Relations between the oxidative status, mastitis, milk quality and disorders of reproductive functions in dairy cows - a review. *Anim Sci Pap Rep* 2012, 30, 297-307.
- Józwiak A., Strzałkowska N., Bagnicka E., Poławska E., Horbańczuk J.O.: The effect of feeding linseed cake on milk yield and fatty acid profile in goats. *Anim Sci Pap Rep* 2010, 28, 245-251.
- Kajimoto, G., Kanomi, Y., Kawakami, H. and Hamatani, M. 1992. Effects of Antioxidants on the Thermal Oxidation of Oils and Decomposition of Tocopherol in Vegetable Oils. *J. Japan Soc. Nutr. Food Sc.*, 45: 291-295.
- Kakhlon O, Cabantchik Zi. The labile iron pool: Characterization, measurement, and participation in cellular processes. *Free Radic Biol Med* 2002, 33:1037–1046
- Kamal-Eldin A, Frank J, Razdan A, Tengblad S, Basu S, Vessby B: Effects of dietary phenolic compounds on tocopherol, cholesterol, and fatty acids in rats. *Lipids* 2000, 35:427-435.
- Kamal-Eldin A., Applequist L. A., Variations in Fatty Acid Composition of the Different Acyl Lipids in Seed Oils from Four Sesamum Species, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 71(2) 135-139 (1994).
- Kamat J.P., Sarma H.D., Devasagayam T.P.A., Nesaretnam K. and Basiron Y. Tocotrienols from palm oil as effective inhibitors of protein oxidation and lipid peroxidation in rat liver microsomes. *Molecular and Cellular Biochemistry* 170: 131–138, 1997.
- Kang MH, Naito M, Tsujihara N, Osawa T: Sesamol inhibits lipid peroxidation in rat liver and kidney. *J Nutr* 1998, 128:1018-1022.
- Kapadia, G. J., Azuine, M. A., Tokuda, H., Takasaki, M., Mukainaka, T., Konoshima, T., et al. (2002). Chemopreventive effect of resveratrol, sesamol,

sesame oil and sunflower oil in the Epstein-Barr virus early antigen activation assay and the mouse skin two-stage carcinogenesis. *Pharmacology Research*, 45, 499–505.

- Karabina Sonia-Athina, Ninio Ewa Plasma PAF-acetylhydrolase: An unfulfilled promise, *Biochimica et Biophysica Acta* 1761 (2006) 1351–1358
- Karasawa Ken, Harada Ayako, Satoh Noriko, Inoue Keizo, Setaka Morio, Plasma platelet activating factor-acetylhydrolase (PAF-AH), *Progress in Lipid Research* 42 (2003) 93–114
- Kassab A. Y., Abdel-Ghani A. A., SoloumaG. M., Soliman E. B. and Abd El moty A. K. (2009). Lactation performance of Sohagi sheep as affected by feeding canola protected protein. *Egyptian Journal of Sheep & Goat Sciences*. 4: 65-78.
- Katsuzaki, H., Kawakishi, S. and Osawa, T. (1993). Structure of novel antioxidative lignan triglucoside isolated from sesame seed. *Heterocycles* 36(5): 933- 936.
- Katsuzaki, H., Kawakishi, S. and Osawa, T. (1994b). Sesaminol glucosides in sesame seeds. *Phytochemistry* 35(3): 773-776.
- Katsuzaki, H., Kawasumi, M., Kawakishi, S. and Osawa, T. (1992). Structure of novel antioxidative lignan glucosides isolated from sesame seed. *Biosci Biotech Biochem* 56(12): 2087-2088.
- Katsuzaki, H., Osawa, T. and Kawakishi, S. (1994a). Chemistry and antioxidative activity of lignan glucosides in sesame seed. *ACS Symposium Series* 574: 275-280.
- Kaur, C. and Kapoor, H. (2001). Antioxidants in fruits and vegetables-the illennium's health. *Int. J. Food Sci. Tech.*, 36, 703-725.
- Kay, J. K., Roche, J. R., Kolver, E. S., Thomson, N. A., & Baumgard, L. H. (2005). A comparison between feeding systems (pasture and TMR) and the effect of vitamin E supplementation on plasma and milk fatty acid profile in dairy cows. *J. Dairy Res*, 72, 322-332.
- Keesey J., 1987. *Biochemica Information*, pp. 49, First Edition, Boehringer Mannheim Biochemicals, Indianapolis, IN
- Kelly M.L., Kolver E.S., Bauman D.E., VanAmburgh, M.E. and Muller L.D. 1998. Effect of intake of pasture on concentrations of conjugated linoleic acid in milk of lactating cows. *J. Dairy Sci.*, 81:1630–1636.
- Kelly ML, Berry JR, Dwyer DA, Griinari JM, Chouinard PY, Van Amburgh ME, Bauman DE, 1998. Dietary fatty acid sources affect conjugated linoleic acid concentrations in milk from lactating dairy cows. *J. Nutr.* 128, 881-885.
- Kelm M, Dahmann R, David W, Feelisch M. The Nitric Oxide/Superoxide assay. Insights into the biological chemistry of the NO/O₂ interaction. *J Biol Chem* 11:272(15):9922-9932, 1997.
- Kelsey J.A, Corl B.A, Collier R.J, Bauman D.E (2003).The effect of breed,

parity and stage of lactation on conjugated linoleic acid in milk fat from dairy cows. *J. Dairy Sci.*, 86:2588-2597

- Khanal R.C, Dhiman T.R (2004). Biosynthesis of conjugated linoleic acid (CLA): A review. *Pakistan journal of nutrition* 3 (2) : 72-81.
- Kholif, A. E., H. M. Khattab, A. A. El-Shewy, A. Z. M. Salem, A. M. Kholif, M. M. El-Sayed, H. M. Gado, and M. D. Mariezcurrena. 2014. Nutrient digestibility, ruminal fermentation activities, serum parameters and milk production and composition of lactating goats fed diets containing rice straw treated with *Pleurotus ostreatus*. *Asian Australas. J. Anim. Sci.* 27:357-364.
- Kim M., Jeong M.K., Chang P., Lee J., Radical scavenging activity and apoptotic effects in HT-29 human colon cancer cells of black sesame seed extract, *International J. Food Science and Technology* 44 (2009) 2106–2112.
- Kitessa, S. M., S. K. Gulati, J. R. Ashes, E. Fleck, T. W. Scott, and P. D. Nichols. 2001. Utilisation of fish oil in ruminants. II. Transfer of fish oil fatty acids into goat's milk. *Anim. Feed Sci. Technol.* 89:201–208.
- Konsoula & Liakopoulou-Kyriakides. Effect of endogenous antioxidants of sesame seeds and sesame oil to the thermal stability of edible vegetable oils. *LWT - Food Science and Technology* 43 (2010) 1379e1386.
- Koprivnjak, O., Škevin, D., Valic, S., Majetic, V., Petricevic, S. and Ljubenkovic, I. 2008. The Antioxidant Capacity and Oxidative Stability of Virgin Olive Oil Enriched with Phospholipids. *Food Chem.*, 111: 121-126.
- Kruidenier, L., Verspaget, H. W., Review article: oxidative stress as a pathogenic factor in inflammatory bowel disease— radicals or ridiculous? *Aliment. Pharmacol. Ther.* 2002, 16, 1997–2015.
- Kumagai Y, Lin YL, Philpot RM, Yamada H, Oguri K, Yoshimura H, Cho AK: Regiochemical differences in cytochrome P450 isoenzymes responsible for the oxidation of methylenedioxyphenyl groups by rabbit liver. *Mol Pharmacol* 42: 695–702, 1992
- Kumar, R., Bhatia, A., & Arora, D. (2009). Health benefits of conjugated linoleic acids: A review. *Journal of clinical and diagnostic research*, 3, 1953-1967.
- Kunert K.J., Foyer C.H Thiol/disulfide exchange in plants. In *Sulfur nutrition and assimilation in higher plants* (LJ de Kok, Eds), SPB Academic Publishing, Hague, Netherlands (1993), pp. 139-151
- Lafay S. and Gil-Izquierdo A. Bioavailability of phenolic acids. *Phytochemistry Reviews*. 2008
- Lake, S. L., Weston, T. R., Scholljegerdes, E. J., Murrietta, C. M., Yurawecz, M. P., & Hess, B. W. (2007). Effects of prostatic dietary fat and body condition score at parturition on plasma, adipose tissue, and milk fatty acid composition of lactating beef cows. *J. Anim. Sci.*, 85, 717- 730.
- Lal D., & Narayanan K. M. (1984). Effect of lactation number on the

polysaturated fatty acids and oxidative stability of milk fats. *Indian J. Dairy Sci*, 37, 225-229.

- Laursen, P.B. (2001). Free radicals and antioxidant vitamins: optimizing the health of the athlete. *Journal of Strength and Condition*, 23(2), 17-25.
- Leat W.M.F., Kemp P., Lysons R.J., and Alexander T.J.L. 1977. Fatty acid composition of depot fats from gnotobiotic lambs. *J. Agri. Sci.*, 88:175–179.
- Leclercq, C., Arcella, D. and Turrini, A. (2000). Estimates of the theoretical maximum daily intake of erythorbic acid, gallates, butylated hydroxyanisole (BHA) and butylated hydroxytoluene (BHT) in Italy: a stepwise approach. *Food Chem Toxicol.* 38(12):1075-84
- LeDoux, M., A. Rouzeau, P. Bas, and D. Sauvant. 2002. Occurrence of trans-C18:1 fatty acid isomers in goat milk: Effect of two dietary regimens. *J. Dairy Sci.* 85:190–197.
- Lee Y.T., Don M.J., Hung P.S., Shen Y.C., Lo Y.S., Chang K.W., Chen C.F., Ho L.K. Cytotoxicity of phenolic acid phenethyl esters on oral cancer cells. *Cancer Letters*, 2005, 223, 19-25.
- Lee, C. C., Chen, P. R., Lin, S., Tsai, S. C., Wang, B. W., Chen, W. W., et al. (2004). Sesamin induces nitric oxide and decreases endothelin-1 production in HUVECs: Possible implications for its antihypertensive effect. *Journal of Hypertension*, 22(12), 2329–2338.
- Lercker G, Rodriguez-Estrada MT (2002) Cholesterol oxidation mechanism. In: Guardiola F, Dutta PC, Codony R, Savage GP (eds) Cholesterol and phytosterol oxidation products: Analysis, occurrence and biological effects Champaign. AOCS, IL, pp 1– 26
- Liochev SI, Fridovich I. The role of O₂ in the production of HO: In vitro and in vivo. *Free Radic Biol Med* 1994, 16:29–33
- Lock A., Bauman D.: Modifying milk fat composition of dairy cows to enhance fatty acids beneficial to human health. *Lipids* 2006, 39, 1197-1206.
- Lock A.L, Bauman D.E (2004). Modifying milk fat composition of dairy cows to enhance fatty acids beneficial to human health. *Lipids*, 39, 1197-1206.
- Lock A.L. , Rovai M. , Gipson T.A. , Veth de M.J. , Bauman D.E. A Conjugated Linoleic Acid Supplement Containing Trans-10, Cis-12 Conjugated Linoleic Acid Reduces Milk Fat Synthesis in Lactating Goats. *Journal of Dairy Science* Volume 91, Issue 9, September 2008, Pages 3291–3299.
- Lodovici M., Guglielmi M., Meoni M., Dolara P. Effect of natural phenolic acids on DNA oxidation in vitro. *Food and Chemical Toxicology*, 2001, 39, 1205-1210.
- Loor, J. J., J. H. Herbein, and T. C. Jenkins. 2002. Nutrient digestion, biohydrogenation and fatty acid profiles in blood plasma and milk fat from lactating Holstein cows fed canola oil or canolamide. *Anim. Feed Sci.*

Technol. 97:65–82.

- Luna, P., Bach, A., Juárez, M., & de la Fuente, M. A. (2008). Influence of diets rich in flax seed and sunflower oil on the fatty acid composition of ewes' milk fat especially on the level of conjugated linoleic acid, n-3 and n-6 fatty acids. *International Dairy Journal*, 18, 99–107.
- Luo, S. and N.B. Wehr, Protein carbonylation: avoiding pitfalls in the 2, 4-dinitrophenylhydrazine assay. *Redox Rep.*, 2009. 14: p. 159-166.
- Lushchack V.I., (2012). Glytathione homeostasis and functions: potential targets for medical interventions. *Journal of amino acids*. Hindawe publishing corporation, Article ID 736837.
- Lynch R.E. & Fridovich, I. (1978). Permeation of the erythrocyte stroma by superoxide radical. *Journal of Biological Chemistry*, 253(13), 4697-9.
- Mamputu M. and R.J. Buhr, 1995. Effect of substituting sesame meal for soybean meal on layer and broiler performance. *Poult. Sci.*, 74: 672 – 684.
- Manach C, Scalbert A, Morand C, Remesy C, Jimenez L. Polyphenols: food sources and bioavailability. *Am J Clin Nutr.* 2004 79:727-747.
- Mangia N., Ambrogio M., Rubattu G., Nudda R.. (2007) Season and altitude effects on milk fatty acid profile in Sarda dairy sheep flocks. *Italian Journal of Animal Science*, Vol. 6 (Suppl. 1), p. 555. ISSN 1828-051X. Article.
- MannervikB., DanielsonU.H. Glutathione Transferases-Structure and Catalytic Activit *CRC Crit. Rev. Biochem.*, 23 (1988), pp. 283–337
- Manyawu G.J. & Madzudzo A.U.K. Effect of energy and protein supplementation on milk yield and quality of Holstein-Friesian cows grazing irrigated Italian ryegrass (*Lolium multiflorum* cv. Milmar) pastures during the dry season. *Tropical Grasslands* (1995) Volume 29, 241-247.
- Mathews, C.K., van Holde, K.E. and Ahern, K.G. (2000). *Biochemistry*. Third edition. Benjamin/Cummings, an imprint of Addison Wesley Longman. Page 700-704.
- Matsushita M. Tazinafo N.M. Padre R.G. Oliveira C.C. Souza N.E. Visentainer J.V. Macedo F.A.F. Ribas N.P. Fatty acid profile of milk from Saanen goats fed a diet enriched with three vegetable oils. *Small Ruminant Research* Volume 72, Issues 2–3, October 2007, Pages 127–132.
- Mavis RD & Stellwagen E 1968 Purification and subunit structure of glutathione 486 reductase from bakers' yeast. *Journal of Biological Chemistry* 243(4) 809-814
- May M. J., Qu C. Z., NeelR. D. Recycling of vitamin C from its oxidized forms by human endothelial cells. *Biochim. Bioph. Acta.* 1640: 1 (2003), pp. 53-161.
- Mayer H.K., Fiechter G.: Physical and chemical characteristics of sheep and goat milk in Austria. *Int Dairy J* 2012, 24, 57-63.
- Mazur, W.M., Uehara, M., Wahala, K. and Adlercreutz, H. (2000). Phyto-

oestrogen content of berries, and plasma concentrations and urinary excretion of enterolactone after a single strawberry-meal in human subjects. *Br J Nutr.* 83(4):381-7.

- McAnulty, S. R., Nieman, D. C., Fox-Rabinovich, M., Duran, V., Mcanulty, L. S., Henson, D. A. et al. & Landram, M. J. (2010). Effect of n-3 fatty acids and antioxidants on oxidative stress after exercise. *Medicine and science in sports and exercise*, 42(9), 1704-1711.
- McCord JM, Fridovich I. Superoxide dismutase: An enzymic function for erythrocyte hemocuprein (hemocuprein). *J Biol Chem.* 244:6049-6055, 1969
- McDonald I.W. and Scott T.W.. 1977. Foods of ruminant origin with elevated content of polyunsaturated fatty acids. *World Rev. Nutr. Dietetics* 26:144–207.
- McManus A., Merga M., Newton W.: Omega-3 fatty acids. What consumers need to know? *Appetite* 2011, 57, 80–83.
- Meluchova B., Blasko J., Kubinec R., Gorova R., Dubravaska J., Margetin M., Sojak L. (2008) Seasonal variations in fatty acid composition of pasture forage plants and CLA content in ewe milk fat. *Small ruminant research* 78, 56-65
- Mendoza-Cózatl D., Loza-Tavera H., Hernandez-Navarro A., Moreno-SanchezR. Sulfur assimilation and glutathione metabolism under cadmium stress in yeast, protists and plants *FEMS Microbiol. Rev.*, 29 (2005), pp. 653–671
- Mesquita, I. V. U., R. G. Costa, R. de Cássia Ramos do Egypto Queiroga, A. N. de Medeiros, and A. R. P. Schuler. 2008. Profile of milk fatty acids from moxotó goats fed with different levels of manicoba (*Manihot Glaziovii* MuelArg.) silage. *Braz. Arch. Biol. Technol.* 51:1163-1169.
- Milder, I.E., Arts, I.C., van de Putte, B., Venema, D.P. and Hollman P.C. (2005). Lignan contents of Dutch plant foods: a database including lariciresinol, pinoresinol, secoisolariciresinol and matairesinol. *Br J Nutr.* 93(3):393-402.
- Miller Dm, Buettner Gr, Aust Sd. Transition metals as catalystsof “autoxidation” reactions. *Free Radic Biol Med* 1990,8:95–108
- Miller N. Delbecchi L. Petittclerc D. Wagner G.F. Talbot B.G. Lacasse P. Effect of Stage of Lactation and Parity on Mammary Gland Cell Renewal. *Journal of Dairy Science* Volume 89, Issue 12, December 2006, Pages 4669–4677
- Min, B., Ahn, D. U., Mechanism of lipid peroxidation in meat and meat products-a review. *Food Sci. Biotechnol.* 2005, 14, 152–163.
- Minotti G (1993) Sources and role of iron in lipid peroxidation. *Chem Res Toxicol* 6, 134- 46.
- Mir Z., Goonewardene L. A., Okine E., Jaegar S. and Scheer H. D.. 1999. Effect of feeding canola oil on constituents, conjugated linoleic acid (CLA) and long chain fatty acids in goats milk. *Small Rumin. Res.* 33:137–143.

- Mittler, R. and Poulos, T.L. (2005). Ascorbate peroxidase. In: Antioxidants and Reactive Oxygen Species in Plants. (Ed.) Smirnoff, N., Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, pp: 87-100.
- Miyawaki T, Aono H, Toyoda-Ono Y, Maeda H, Kiso Y, Moriyama K: Antihypertensive effects of sesamin in humans. *J Nutr Sci Vitaminol (Tokyo)* 2009, 55:87-91.
- Mohamed, H. M. A. and Awatif, I. I. 1998. The Use of Sesame Oil Unsatifiable Matter as a Natural Antioxidant. *Food Chem.*, 62: 269-276.
- Moncada S, Erusalimsky JD. Does nitric oxide modulate mitochondrial energy generation and apoptosis. *Nat Rev Mol Cell Biol.* 3(3):214-220, 2002.
- Munasinghe DMS, Ichimaru K, Matsui T, Sugamoto K & Sakai T (2003) Lipid peroxidation-derived cytotoxic aldehyde, 4-hydroxy-2-nonenal in smoked pork. *Meat Sci* 63, 377-380.
- Murphy, M., P. Uden, D. L. Palmquist, and H. Wiktorsson. 1987. Rumen and total diet digestibilities in lactating cows fed diets containing full-fat rapeseed. *J. Dairy Sci.* 70:1572–1582.
- Mylonas, C. & Kouretas, D. (1999). Lipid peroxidation and tissue damage. *In Vivo*, 13, 295-309.
- Nafikov, R. A., & Beitz, D. C. (2007). Carbohydrate and lipid metabolism in farm animals. *J. Nutr.*, 137, 702-705.
- Nagata M., Osawa T., Namiki M., Fukuda Y., Stereochemical Structures of Antioxidative Bisepoxylignans, Sesaminol and Its Isomers, Transformed from Sesamin. *Agricultural and Biological Chemistry Volume 51, Issue 5, 1987.*
- Nakai M, Harada M, Nakahara K, Akimoto K, Shibata H, Miki W, Kiso Y: Novel antioxidative metabolites in rat liver with ingested sesamin. *J Agric Food Chem* 2003, 51:1666-1670.
- Nakajima H., Wada M., Ota T., *Igaku to Seibutsugaku*, 1992, 125 (60), 211-214.
- Nakano, D., Kurumazuka, D., Nagai, Y., Nishiyama, A., Kiso, Y., & Matsumura, Y. (2008). Dietary sesamin suppresses aortic NADPH oxidase in DOCA salt hypertensive rats. *Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology*, 35(3), 324–326.
- Nam K. C., & Ahn, D.U. (2003). Use of antioxidants to reduce lipid oxidation and off-odor volatiles of irradiated pork homogenates and patties. *Meat Science*, 63(1), 1–8.
- Namiki M. Nutraceutical functions of sesame: a review. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 2007, 47(7):651-73.
- Namiki, M. (1995). The chemistry and physiological functions of sesame. *Food Rev Int* 11: 281-329.
- Narendra T, Mahesh C, Renu T, Mithilesh K. Nitric oxide as a unique bioactive signaling messenger in Physiology and Pathophysiology. *J Biomed*

Biotechnol. 2004.

- Navrot N., Rouhier N., Gelhaye E., Jacquot J.P., Reactive oxygen species generation and antioxidant systems in plant mitochondria *Physiol. Plant*, 129 (2007), pp. 185–195
- Newaz M.A. and Nawal N.N.A. Effect of α -Tocopherol on Lipid Peroxidation and Total Antioxidant Status in Spontaneously Hypertensive Rats. *American journal of hypertension*, 1998
- Nikolaidis, M. G., Kerksick, C. M., Lamprecht, M., & McAnulty, S. R. (2012). Does vitamin C and E supplementation impair the favorable adaptations of regular exercise? *Oxidative medicine and cellular longevity*, 2012.
- Nirvair S.Kelley, Neil E.Hubbard and Kent L.Erickson (2007). Conjugated linoleic acid isomers and cancer. *J. Nutr.*137:2599-2607
- Noakes, M., P. J. Nstel, and P.M. Clifton. 1996. Modifying the fatty acid profile of dairy products through feedlot technology lowers plasma cholesterol of humans consuming the products. *Am. J. Clin. Nutr.* 63:42-46.
- Noctor G., Arisi A.C.M., Jouanin L., Kunert K.J., Rennenberg H., Foyer C.H. Glutathione: biosynthesis, metabolism and relationship to stress tolerance explored in transformed plants *J. Exp. Bot.*, 49 (1998), pp. 623–647
- Noguchi, N., Watanabe, A. & Shi, H. (2000). Diverse functions of antioxidants. *Free radical research*, 33(6), 809-817.
- Nudda A, Mele M, Battacone G, Usai M.G, Macciota NPP, 2003. Comparison of conjugated linoleic acid (CLA) content in milk of ewes and goats with the same dietary regimen. *Ital. J. of Animal Sci* 2 Suppl. 1, 515- 517.
- Nudda A., Battacone G., Usai M. G., Fancelli S., and Pulina G.. 2006. Supplementation with extruded linseed cake affects concentrations of conjugated linoleic acid and vaccenic acid in goat milk. *J. Dairy Sci.* 89:277–282.
- O' Connel, J.E. and Fox, P.F. (2001). Effect of beta-lactoglobulin and precipitation of calcium phosphate on the thermal coagulation of milk. *J Dairy Res.* 68(1): 81-94.
- Ollier, S., C. Leroux, A. de la Foye, L. Bernard, J. Rouel, and Y. Chilliard. 2009. Whole intact rapeseeds or sunflower oil in high-forage or high-concentrate diets affects milk yield, milk composition, and mammary gene expression profile in goats. *J. Dairy Sci.* 92:5544-5560.
- Ostrovsky I., Pavlikova E., Blasko J., Gorova R., Kubinec R., Margetin M., Sojak L. (2009). Variation in fatty acid composition of ewes milk during continuous transition from dry winter to natural pasture diet. *International dairy journal* 19, 545-549.
- Pacher P, Beckman JS, Liaudet L. Nitric Oxide and Peroxynitrite in Health and Disease. *Physiol Rev* 87: 315-424, 2007

- Palmquist, D. L., A. L. Lock, K. J. Shingfield, and D. E. Bauman. 2005. Biosynthesis of conjugated linoleic acid in ruminants and humans. *Adv. Food Nutr. Res.* 50:179–217.
- Panizzi L., Caponi C., Catalano S., Cioni P.L., Morelli I. In vitro antimicrobial activity of extracts and isolated constituents of *Rubus ulmifolius*. *Journal of Ethnopharmacology*, 2002, 79, 165-168.
- Pannala A.S., Rechner, A.R. & Rice-Evans, C.A. (2001). Caffeic acid derivatives in artichoke extract are metabolised to phenolic acids in vivo. *Free Radical Research*, 35(2), 195-202.
- Papaharalambus C. A., & Griendling, K. K. (2007). Basic mechanisms of oxidative stress and reactive oxygen species in cardiovascular injury. *Trends in Cardiovascular Medicine*, 17, 48–54.
- Papas M. Andreas, *Antioxidant status, Diet, Nutrition, and Health*, CRC Press, 1999
- Parihar V. P., Prabhakar, K. R., Veerapur, V. P., Kumar, M. S., Reddy, Y. R., Joshi, R., et al. (2004). Effects of irradiated phytic acid on antioxidation and color stability in meat models. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 52(9), 2572–2576.
- Park Y.W, Juarez.M, Ramos M., Haenlein G.F.W.,(2007). Physico-chemical characteristics of goat and sheep milk. *Small ruminant research* 68. 88-113.
- Parker RS, Sontag TJ, Swanson JE: Cytochrome P450 3A-dependent metabolism of tocopherols and inhibition by sesamin. *Biochem Biophys Res Commun* 277: 531–534, 2000
- Parodi P.: Has the association between saturated fatty acids, serum cholesterol and coronary heart disease been over emphasized? *Int Dairy J* 2009, 19, 345-361.
- Parodi PW, (1997). Conjugated octadecadienic acids of milk fat. *J.Dairy Sci.*60, 1550- 1553.
- Parthasarathy S, Khoo JC, Miller E, Bernett J, Witztum JL & Steinberg D (1990) Low density lipoprotein rich in oleic acid is protected against oxidative modification: Implications for dietary prevention of atherosclerosis. *Proc Natl Acad Sci USA* 87, 3894-8.
- Patsoukis N., Zervoudakis G., Panagopoulos N.T., Georgiou C.D., Angelatou F. & Matsokis N.A. 2004 Thiol redox state (TRS) and oxidative stress in the mouse hippocampus after pentylenetetrazol-induced epileptic seizure. *Neuroscience letters*, 357(2) 83-86
- Peiretti P. G., Gai F, Tassone S., Nutritional value and fatty acid profile of niger (*Guizotia abyssinica*) plant during its growth cycle. *Livestock Research for Rural Development* 27 (1) 2008
- Pellegrini N, Serafini M, Colombi B, Del Rio D, Salvatore S, Bianchi M & Brighenti F 2003 Total antioxidant capacity of plant foods, beverages and oils

consumed in Italy assessed by three different in vitro assays. *Journal of Nutrition* 133 2812-2819

- Peñalvo J. L., Hopia A., & Adlercreutz, H. (2006). Effect of sesamin on serum cholesterol and triglycerides levels in LDL receptor-deficient mice. *European Journal of Nutrition*, 45, 439–444.
- Powers S.K. & Jackson, M.J. (2008). Exercise-induced oxidative stress: cellular mechanisms and impact on muscle force production. *Physiological Reviews*, 88(4), 1243-76.
- Powers S.K. & Lennon, S.L. (2000). Analysis of cellular responses to free radicals: focus on exercise and skeletal muscle. *Proceedings of the Nutrition Society*, 58(4), 1025-33.
- Prasanthi K., Muralidhara, Rajini, P.S., 2005. Fenvalerate-induced oxidative damage in rat tissues and its attenuation by dietary sesame oil. *Food Chem. Toxicol.* 43, 299–306.
- Pryor WA, Stanley J & Blair E (1976) Autoxidation of polyunsaturated fatty acids : II. A suggested mechanism for the formation of TBA reactive materials from prostaglandin like endoperoxides. *Lipids* 11, 370-379.
- Putter J & Becker R 1983 in *Methods of Enzymatic Analysis* (Bergmeyer, H.U.,537 ed.) 3rd ed., Vol III, pp. 286-293, Verlag Chemie, Deerfield Beach, FL.
- Rangkadilok N., Nanthanit P., Chulabhorn M., Wasana W., Kanya S., Sumontha N., Jutamaad S. (2010). Variation of sesamin, sesamol and tocopherols in sesame (*Sesamum indicum* L.) seeds and oil products in Thailand. *Food Chemistry* 122. 724–730.
- Rao, C.B.S. (1978). ed. *The Chemistry of Lignans*. Waltair, India: Andhra University Press 377.
- Razzaghi A., Valizadeh R., Naserian A.A., Danesh Mesgaran M., Rashidi L. Effects of sucrose and sunflower oil addition to diet of Saanen dairy goats on performance and milk fatty acid profile. *Livestock Science*. Volume 173, March 2015, Pages 14–23
- Reznick A.Z. and L. Packer, Oxidative damage to proteins: spectrophotometric method for carbonyl assay. *Methods Enzymol*, 1994. 233: p. 357-63.
- Rimbau V., Camins, A., Romay, C., Gonzalez, R. & Pallús, M. (1999). “Protective effect of c-phycoerythrin against kainic acid induced neuronal damage in rat hippocampus.” *Neuroscience Letters*, 276(2), 75–78.
- Rodríguez-Alcalá L., Harte F. , Fontecha J. Fatty acid profile and CLA isomers content of cow, ewe and goat milks processed by high pressure homogenization. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* Volume 10, Issue 1, (2009), Pages 32–36.
- Romero A., Martín M., Oliva B., J de la Torre FurioV., de la HoyaM., García-

- Sáenz J.A., Moreno A., Román J.M., Díaz-Rubio E., Caldés T. Glutathione S-transferase P1 c.313A > G polymorphism could be useful in the prediction of doxorubicin response in breast cancer patient y 23 (2012), pp. 1750–1756
- Rotruck J.T., et al., Selenium: biochemical role as a component of glutathione peroxidase. *Science*, 1973. 179(73): p. 588-90.
 - Roy A., Ferlay A., Shingfield K. J., Chilliard Y.: Examination of the persistency of milk fatty acid composition responses to plant oils in cows given different basal diets, with particular emphasis on trans-C18:1 fatty acids and isomers of conjugated linoleic acid. *Anim Sci.* 2006, 82, 479–492.
 - Sahari M. A., Ataii D. and Hamedi M. 2004. Characteristics of Tea Seed Oil in Comparison with Sunflower and Olive Oils and Its Effect as a Natural Antioxidant. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 81: 585-588.
 - Sakai T, Munasinghe DMS, Kashimura M, Sugamoto K & Kawahara S (2004) Effect of NaCl on lipid peroxidation-derived aldehyde, 4-hydroxy-2-nonenal formation in minced pork and beef *Meat Sci* 66, 789-792.
 - Sakai T, Shimizu Y & Kawahara S (2006) Effect of NaCl on the lipid peroxidation-derived aldehyde, 4-hydroxy-2-nonenal, formation in boiled pork. *Biosci Biotechnol Biochem* 70, 815-820.
 - Samkova E., Spicka, J., Pesek, M., Pelikanova, T., & Hanus, O. (2012). Animal factors affecting fatty acid composition of cow milk fat: A review. *South African Journal of Animal Science*, 42, 83- 100.
 - Sankar D, Rao MR, Sambandam G, Pugalendi KV: Effect of sesame oil on diuretics or β -blockers in the modulation of blood pressure, anthropometry, lipid profile, and redox status. *Yale J Biol Med* 2006, 79:19-26.
 - Sankar D, Sambandam G, Rao MR, Pugalendi KV: Modulation of blood pressure, lipid profiles and redox status in hypertensive patients taking different edible oils. *Clin Chim Acta* 2005, 355:97-104.
 - Sanz Sampelayo M. R., Perez M. L., Gil Extremera F., Boza J. J. and Boza J. Use of Different Dietary Protein Sources for Lactating Goats: Milk Production and Composition as Functions of Protein Degradability and Amino Acid Composition. 1999 *J Dairy Sci* 82:555–565.
 - Satchithanandam S, Chanderbhan R, Kharroubi AT, Calvert RJ, Klurfeld D, Tepper SA, Kritchevsky D. Effect of sesame oil on serum and liver lipid profiles in the rat. *Int J Vitam Nutr Res.* 1996;66(4):386-92.
 - Scalbert, A., Morand, C., Manach, C. and Remesy, C. (2002). Absorption and metabolism of polyphenols in the gut and impact on health. *Biomed Pharmacother.* 56(6): 276-82.
 - Schmidely P. and Sauvant D.. 2001. Taux butyreux et composition de la matière grasse du lait chez les petits ruminants: effets de l'apport de matières grasses ou d'aliment concentré. *INRA Prod. Anim.* 14:337–354.
 - Schroer T., Gibson M., Sivaprasad U., Bass A., Ericksen B., Wills-Karp M.,

- Le Cras T., Fitzpatrick M., Brown S., Stringer F., Hershey K. Downregulation of GST pi in asthma contributes to enhanced oxidative stress. *Jour. of Al. and Clin. Immun.*, 128 (2011), pp. 539-548
- Schwarz S., Essentiality and metabolic functions of selenium. *Med Clin North Am*, 1976. 60(4): p. 745-58.
 - Scott G., *Antioxidants in Science, Technology, Medicine and Nutrition*, Albion Publishing, Chichester, UK 1997, pp 36–79.
 - Seifu E., Buys E.M., Donkin E.F., Petzer I.M., (2004). Antibacterial activity of the lactoperoxidase system against food-borne pathogens in Saanen and South African Indigenous goat milk. *Food control* 15:447-452.
 - Selner, D. R., and L. H. Schultz. 1980. Effects of feeding oleic acid or hydrogenated vegetable oils to lactating cows. *J. Dairy Sci.* 63:1235–1241.
 - Sen C.K. (2001). Antioxidant and redox regulation of cellular signaling: introduction. *Medicine and Science in Sports and Exercise*, 33(3), 68-370.
 - Shahidi F., Amarowicz, R., Abou-Gharbia, H.A., Shehata, A. Adel, Y., (1997). Endogenous antioxidants and stability of sesame oil as affected by processing and storage. *J. Am. Oil Chemists' Society*, 74 : 143-148.
 - Shahidi F., Zhong, Y., *Lipid oxidation: measurement methods*, in: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Vol. 1, Shahidi, F. (Ed.), John Wiley & Sons Ltd., Hoboken, NJ 2005, pp. 357–386.
 - Sharma A., Kharb S., Chugh S.N., Kakkar R., Singh G.P., Evaluation of oxidative stress before and after control of glycemia and after vitamin E supplementation in diabetic patients. *Metabolism* Volume 49, Issue 2, February 2000, Pages 160-162
 - Sharma K , Dutta N, Pattanaik AK , Hasan QZ., Replacement Value of Uncorticated Sunflower Meal as a Supplement for Milk Production by Crossbred Cows and Buffaloes in the Northern Plains of India. *Tropical Animal Health and Production* April 2003, Volume 35, Issue 2, pp 131-145
 - Sheehan D., Meade G., Foley V.M., Dowd C.A., Structure, function and evolution of glutathione transferases: implications for classification of non-mammalian members of an ancient enzyme superfamily *Biochem. J.*, 360 (2001), pp. 1–16
 - Shingfield, K. J., S. Ahvenjarvi, V. Toivonen, A. Vanhatalo, P. Huhtanen, and J. M. Griinari. 2008. Effect of incremental levels of sunflower-seed oil in the diet on ruminal lipid metabolism in lactating cows. *Br. J. Nutr.* 99:971-983.
 - Shirato-Yasumoto, S., Komeichi, M., Okuyama, Y., & Horigane, A. (2003). A simplified HPLC quantification of sesamin and sesamol in sesame seed. *SABRAO Journal of Breeding and Genetics*, 35(1), 27–34.
 - Shyu YS, Hwang LS (2002) Antioxidative activity of the crude extract of lignan glycosides from unroasted Burma black sesame meal. *Food Res Int* 35:357–365.

- Sies, H. (1997). Oxidative stress: oxidants and antioxidants. Review. *Experimental Physiology*, 82(2), 291-5.
- Sies, H., Soboll, S., Gründel, S., Harris, J., Kolb-Bachofen, V. & Ketterer, B. (1995). The content of glutathione and glutathione S-transferases and the glutathione peroxidase activity in rat liver nuclei determined by a non-aqueous technique of cell fractionation. *Biochemical Journal*, 311(Pt 3), 889-94.
- Silva LA, Pinho CA, Silveira PC, Tuon T, De Souza CT, Dal-Pizzol F, Pinho RA. (2010). Vitamin E supplementation decreases muscular and oxidative damage but not inflammatory response induced by eccentric contraction. *Journal of Physiological Sciences*, 60(1), 51-7.
- Simopoulos A.: The importance of the omega-6/omega-3 fatty acid ratio in cardiovascular disease and other chronic diseases. *Exp Biol M* 2008, 233, 674-688.
- Sinclair L.A., Lock A.L., Early R., Bauman D.E. Effects of Trans-10, Cis-12 Conjugated Linoleic Acid on Ovine Milk Fat Synthesis and Cheese Properties. *Journal of Dairy Science* Volume 90, Issue 7, July 2007, Pages 3326–3335
- Sleiman F. T., Bayoun M. I., Uwayjan M. G., Farran M. T., Rubeiz I. G., Khalil R. F., and Ashkarian V. M. 1998. Influence of feeding calcium protected fat on goats milk production and composition. *J. Anim. Sci.* 76(Suppl. 1):302.
- Slemmer JE, Shacka JJ, Sweeney MI, Weber JT. Antioxidants and free radical scavengers for the treatment of stroke, traumatic brain injury and aging. *Curr Med Chem.* 15(4):404-14, 2008.
- Smirnoff, N. (2005). Ascorbate, tocopherol and carotenoids: metabolism, pathway engineering and functions. In: *Antioxidants and Reactive Oxygen Species in Plants*. Ed. 106 Smirnoff, N., Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, pp:53-86.
- Somogyi, A., Rosta, K., Pusztai, P. Tulassay, Z. and Nagy, G. (2007). Antioxidant measurements. *Physiological Measurement*, 28, R41-R55.
- Soranzo N., Sari Gorla M., Mizzi L., De Toma G., Frova C. Organisation and structural evolution of the rice glutathione S-transferase gene family *Mol. Genet. Genom.*, 271 (2004), pp. 511–521
- Stadtman ER & Berlett BS (1997) Reactive oxygen-mediated protein oxidation in aging and disease. *Chem Res Toxicol* 10, 484-494.
- Stanton C, Lawless F, Kjellmer G, Harrington D, Devery R, Connolly L.F, Murphy L (1997). Dietary influences on bovine milk cis-9,trans-11 conjugated linoleic acid content. *J. Food Sci.* 62, 1083-1086.
- Stender S., Astrup A., Dyerberg J.: Ruminant and industrially produced trans fatty acids: health aspects. *Food Nutr Res* 2008, 52, DOI:

10.3402/fnr.v52i0.1651.

- Stocker Roland, Keaney F. John, Role of Oxidative Modifications in Atherosclerosis, *Physiol Rev* 84:1381–1478, 2004
- Strzałkowska N., Jóźwik A., Bagnicka E., Krzyżewski J., Horbańczuk K., Pyzel B., Horbańczuk J.O.: Chemical composition, physical traits and fatty acid profile of goat milk as related to the stage of lactation. *Anim Sci Pap Rep* 2009, 27, 311-320.
- Suja K. P., Jayalekshmy, A., & Arumughan, C. (2004). Free radical scavenging behavior of antioxidant compounds of sesame (*Sesamum indicum* L.) in DPPH(*) system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(4), 912–915.
- Sulaiman H. A. (2004). Effect Of Feeding Ration Treated With Formaldehyde On Milk Production and Composition and Lambs Growth. M. Sc. Thesis, Mosul Univ. Mosul-. Iraq.
- Swanson CA, Patterson BH, Levander OA, Veillon C, Taylor PR, Helzlsouer K, McAdam PA, Zech LA. Human [74Se]selenomethionine metabolism: a kinetic model. *Am J Clin Nutr.* 1991 Nov;54(5):917-26.
- Szumacher-Strabel M., Cieślak A., Zmora P., Pers- Kameczyc E., Bielińska S., Stanisław M., Wojtowski J.: Camelina sativa cake improved unsaturated fatty acids in ewe's milk. *J Sci Food Agr* 2011, 91, 2031-2037.
- Talpur, F. N., Bhangar, M. I., & Memon, N. N. (2009). Milk fatty acid composition of indigenous goat and ewe breeds from Sindh, Pakistan. *Journal of food composition and analysis*, 22, 59-64.
- Tausz M., Sircelj H., Grill D. The glutathione system as a stress marker in plant ecophysiology: is a stress-response concept valid. *J. Exp. Bot.*, 55 (2004), pp. 1955– 1962
- Technical Bulletin. Sigma- Aldrich.com. USA. (references: Deisseroth, A., and Dounce, A.L., *Physiol. Rev.*, 50, 319-375 (1970)., Zamocky, M., and Koller, F., *Progress in Biophys.Mol. Biol.*, 72, 19-66 (1999)., Ding, M. et al., *J. Cell Sci.*, 113, 2409-2419 (2000)., Zhou, Z., and Kang, Y.J., *J. Histochem. Cytochem.*, 48, 585-594 (2000)., Bai, J. et al., *J. Biol. Chem.*, 274, 26217-26224 (1999)., Tada-Oikawa, S. et al., *FEBS Lett.*, 442, 65-69 (1999)., Hampton, M.B., and Orrenius, S., *FEBS Lett.*, 414, 552-556 (1997)., Kowaltowski, A.J. et al., *FEBS Lett.*, 473, 177-182 (2000)., Tome, M.E. et al., *Cancer Res.*, 61, 2766-2733 (2001)., Fossati, P. et al., *Clin. Chem.*, 26, 227-231 (1980)., Ogura, Y., and Yamazaki, I., *J. Biochem.*, 94, 403-408 (1983)., Aebi, H., in *Methods of Enzymatic Analysis*, Bergmeyer, H.U., ed., Verlag Chemie (Weinheim:1973), pp 673-684.)
- Thomson, N. A., Van der Poel, W., & Peterson, S. W. (2000). Seasonal variation of the fatty acid composition of milk fat from Frisien cows grazing pasture. *Proc. N. Z. Soc. Anim. Prod.*, 60, 314-317.

- Thorlaksdottir A.Y., Skuladottir G.V., Petursdottir A.L., Tryggvadottir L., Ogmundsdottir H.M., Eyfjord J.E. Positive association between plasma antioxidant capacity and ω -3 polyunsaturated fatty acids in red blood cells from women *Lipids*, 41, pp. 119–125, 2006.
- Tricon S., Burdge G. C, Kew S., Banerjee T., Russell J.J., Jones E. L., Grimble R. F., Williams C. M., Yaqoob P., and Calder P. C. Opposing effects of cis-9,trans-11 and trans-10,cis-12 conjugated linoleic acid on blood lipids in healthy humans, 2004 American Society for Clinical Nutrition
- Tsiplakou E., & Zervas, G. (2008). Comparative study between sheep and goats on rumenic acid and vaccenic acid in milk fat under the same dietary treatments. *Livest. Sci*, 119, 87-94.
- Tsiplakou E., & Zervas, G. (2008). The effect of dietary inclusion of olive tree leaves and grape marc on the content of conjugated linoleic acid and vaccenic acid in the milk of dairy sheep and goats. *Journal of Dairy Research*, 75, 270-278.
- Tsiplakou E., Mountzouris, K. C., & Zervas, G. (2006a). Concentration of conjugated linoleic acid in grazing sheep and goat milk fa. *Livestock Science*, 103, 74-84.
- Tsiplakou E., Mountzouris, K. C., & Zervas, G. (2006b). The effect of breed, stage of lactation and parity on sheep milk fat CLA content under the same feeding practices. *Livestock Science*, 105, 162-167.
- Uchida K., Kanematsu, M., Morimitsu, Y., Osawa, T., Noguchi, N., Niki, E., 1998b. Acrolein is a product of lipid peroxidation. *J. Biol. Chem.* 273, 16058–16066.
- Uchida K., Kanematsu, M., Sakai, K., Matsuda, T., Hattori, N., Mizuno, Y., Suzuki, D., Miyama, T., Noguchi, N., Niki, E., Osawa, T., 1998a. Protein-bound acrolein: potential markers for oxidative stress. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 95, 4882–4887.
- Ulbricht T., Southgate D.: Coronary heart disease: seven dietary factors. *Lancet* 1991, 338, 985-992.
- Uzun B., Iger, S. and Çagirgan, M. I. 2002. Comparison of Determinate and Indeterminate Types of Sesame for Oil Content and Fatty Acid Composition. *Turk J. Agric. For.*, 26: 269-274.
- Valko M, Morris H, Cronin Mtd. Metals, toxicity and oxidative stress. *Curr Med Chem* 2005, 12:1161–1208
- Valko M., Leibfritz, D., Moncol, J., Cronin, M. T., Mazur, M., & Telser, J. (2007). Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. *The international journal of biochemistry & cell biology*, 39(1), 44-84.
- Velasco J., & Dobarganes, C. (2002). Oxidative stability of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 661e676.

- Vieira T. M. F. S., & Regitano-d'Arce, M. A. B. (1999). Ultraviolet spectrophotometric evaluation of corn oil oxidative stability during microwave heating and oven test. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47.
- Vincent IC., Hill R., Campling RC., A note on the use of rapeseed, sunflower and soyabean meals as protein sources in compound foods for milking cattle *Animal Production*, 1990 - Cambridge Univ Press
- Vinceti M1, Wei ET, Malagoli C, Bergomi M, Vivoli G. Adverse health effects of selenium in humans. *Rev Environ Health*. 2001 Jul-Sep;16(4):233-51.
- Visavadiya, N. P., & Narasimhacharya, A. V. R. L. (2008). Sesame as a hypocholesteraemic and antioxidant dietary component. *Food and Chemical Toxicology*, 46(6), 1889–1895.
- Vlaeminck, B., V. Fievez, A. R. J. Cabrita, A. J. M. Fonseca, and R. J. Dewhurst. 2006. Factors affecting odd- and branched-chain. *Journal of Dairy Science* Vol. 91 No. 1, 2008 fatty acids in milk: A review. *Anim. Feed Sci. Technol.* 131:389–417.
- Walker A.F. (2000). Plants as functional foods. In *Functional foods claims and evidence*, Buttriss, J. Saltmarsh, M. (Eds), RSC Press, Cambridge, UK, pp. 113-127.
- Wang B.-S., Chang L.-W., Yen W.-J., Duh P.-D. Antioxidative effect of sesame coat on LDL oxidation and oxidative stress in macrophages. *Food Chemistry*. Volume 102, Issue 1, 2007, Pages 351–360
- Wang M, Li J, Rangarajan M, Shao Y, La Voie EJ, Huang T (1998) Antioxidative phenolic compounds from sage (*Salvia officinalis*). *J Agric Food Chem* 46:4869–4873
- Ward A.T., Wittenberg K.M., Froebe H.M., Przybylski R. and Malcolmson, L. 2003. Fresh forage and solin supplementation on conjugated linoleic acid levels in plasma and milk. *J. Dairy Sci.*, 86:1742–1750.
- Ward R.S, (1993). Lignans, neolignans, and related compounds. *Nat Prod Rep*. 10(1):1-28.
- Ward RJ, Travers MT, Richards SE, Vernon RG, Salter AM, BATTERY PJ, Barder MC, 1998. Stearoyl-CoA desaturase mRNA is transcribed from a single gene in the ovine genome. *Biochim Biophys. Acta*. 1931,145-156.
- Weiss E. A. 1983. Sesame. In: "Oilseed Crops". Longman Inc., New York. PP. 282-340.
- Wen A., Delaquis P., Stanich K., Toivonen P. Antilisterial activity of selected phenolic acids. *Food Microbiology*, 2003, 20, 305-311.
- Wendel A. (1980). *Enzymatic basis of detoxication*, Volume 1, p.333, Academic Press NY.
- Whitten P.L. and Patisaul H.B. (2001). Cross-Species and Interassay Comparisons of Phytoestrogen Action *Environ Health Perspect* 109 (suppl 1):

- Wójcik M., Pawlikowska-Pawlega B., Tukiendorf B.A. Physiological and ultrastructural changes in *Arabidopsis thaliana* as affected by changed GSH level and Cu excess. *Russ J. Plant Physiol.*, 56 (2009), pp. 906–916
- Xu J., Chen, S. and Hu, Q. 2005. Antioxidant Activity of Brown Pigment and Extracts from Black Sesame Seed (*Sesamum indicum* L.). *Food Chem.*, 91: 79-83.
- Yagi K. (1990). Lipid peroxides and human disease. *Chemistry and Physics of Lipids*, 45, 337–341.
- Yamashita K., Kagaya M., Higuti N., Kiso Y., Sesamin and alpha-tocopherol synergistically suppress lipid peroxide in rats fed a high docosahexaenoic acid diet *Biofactors*, 2000.
- Yamashita K., Lizuka, Y., Imai, T., & Namiki, M. (1995). Sesame seed and its lignans produce marked enhancement of Vitamin E activity in rats fed a low alpha-tocopherol diet. *Lipids*, 30, 1019– 1025.
- Yasumoto S, Katsuta M, Okuyama Y, Takahashi Y, Ide T. Effect of sesame seeds rich in sesamin and sesamol on fatty acid oxidation in rat liver. *J Agric Food Chem.* 2001 May;49(5):2647-51.
- Yokota T., Matsuzaki, Y., Koyama, M., Hitomi, T., Kawanaka, M., Enoki-Konishi, M., et al. (2007). Sesamin, a lignan of sesame, down-regulates cyclin D1 protein expression in human tumor cells. *Cancer Science*, 98(9), 1447–1453.
- Yoshida H., Tanaka M., Tomiyama Y., Mizushima Y., Antioxidant distributions and triacylglycerol molecular species of sesame seeds (*Sesamum indicum*), *J. American Oil Chemists' Society* 84 (2007) 165–172.
- Young I.S., Woodside J.V., Antioxidants in health and disease, *J Clin Pathol* 2001, 54:176-186
- Žan M., Stibilj V., Rogelj I. Milk fatty acid composition of goats grazing on alpine pasture. *Small Ruminant Research Volume 64, Issues 1–2, July 2006, Pages 45–52.*
- Zervas, G., & Tsiplakou, E. (2012). An assessment of GHG emissions from small ruminants in comparison with GHG emissions from large ruminants and monogastric livestock. *Atmospheric Environment*, 49, 13-23.
- Zhang R., Mustafa, A. F., and Zhao, X. (2006). Effects of flaxseed supplementation to lactating ewes on milk composition, cheese yield, and fatty acid composition of milk and cheese. *Small Rumin. Res.* 63: 233–241.
- Zine S., Gharby, S., El Hadek, M., 2013. Physicochemical characterization of *Opuntia ficus-indica* seed oil from Morocco. *Biosci. Biotechnol. Res. Asia* 10 (1), 1–7.
- Γιαννακοπούλου Ε. Oxidative stress- Antioxidant mechanisms: Clinical implications. *Archives of Hellenic Medicine.* 26(1):23-35, 2009.

- Δημόπουλος Κ., Αντωνοπούλου Σ., Βασική Βιοχημεία, 2η έκδοση, ΑΘΗΝΑ 2009
- Παπαγεωργίου Γ. Βιοχημεία ελευθέρων ριζών. Αντιοξειδωτικά και λιπιδική υπεροξείδωση. University Studio Press Θεσσαλονίκη 2005.