



**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΩΝ ΥΓΕΙΑΣ & ΠΡΟΝΟΙΑΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ & ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ**



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# ΤΑ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΤΗΣ ΣΟΚΟΛΑΤΑΣ



**Μπόλκα Σμαράγδα**

**A.M.846**

**Επιβλέποντες καθηγητές:**

**Δρ. Σπυριδάκη Άσπα**

**Δρ. Ψυλινάκης Εμμανουήλ**

**ΣΗΤΕΙΑ 2012**

## «Πίνακας περιεχομένων»

Ευχαριστίες .....	6
Περίληψη .....	7
Abstract .....	8
Αντικείμενο πτυχιακής εργασίας.....	9
Εισαγωγή.....	9
1. Γενικά στοιχεία .....	9
<b>1.1 Η ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΗΣ ΣΟΚΟΛΑΤΑΣ (THEOBROMATIS SEMINA) .....</b>	<b>10</b>
1.1.1 Καλλιέργεια κακαόδεντρου στην αρχαιότητα .....	10
1.1.2 Εισαγωγή σπόρων κακάο στην Ευρώπη του 16 <sup>ου</sup> αιώνα και παρασκευή σοκολάτας.....	11
<b>1.2 ΣΟΚΟΛΑΤΑ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ.....</b>	<b>12</b>
1.2.1 Ιατρική χρήση κακάο και οι ευεργετικές του ιδιότητες.....	13
<b>1.3 ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΚΑΚΑΟΔΕΝΤΡΟΥ ΣΤΗ ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΕΠΟΧΗ .....</b>	<b>15</b>
1.3.1 Κλιματικές και περιβαλλοντικές προϋποθέσεις ανάπτυξης.....	17
<b>1.4 ΠΟΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΣΠΟΡΟΥ ΚΑΚΑΟ.....</b>	<b>17</b>
1.4.1 Κριόλο και Πορσελάνα έναντι Τρινιτάριο στην αγορά του κακάο .....	18
<b>1.5 ΣΥΓΚΟΜΙΔΗ ΚΑΡΠΩΝ ΚΑΚΑΟ .....</b>	<b>18</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α: .....</b>	<b>20</b>
2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΚΑΚΑΟ .....	20
<b>2.1 ΑΠΟ ΤΟΥΣ ΣΠΟΡΟΥΣ ΚΑΚΑΟ ΣΤΗ ΣΟΚΟΛΑΤΑ- ΣΤΑΔΙΑ</b>	
<b>ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΚΑΡΠΩΝ ΚΑΚΑΟ .....</b>	<b>20</b>
2.1.1 Πριν το εργοστάσιο .....	22
2.1.1.1 Ζύμωση.....	22
2.1.1.2 Ξήρανση.....	22
2.1.2 Στο εργοστάσιο.....	23
2.1.2.1 Καβούρντισμα.....	24
2.1.2.2 Σπάσιμο και άλεση των σπόρων .....	24
2.1.2.3 Παραγωγή κακαόμαζας .....	24

2.1.2.4	Επεξεργασία με αλκαλικά διαλύματα .....	25
<b>2.2</b>	<b>ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΟΚΟΛΑΤΑΣ.....</b>	<b>26</b>
2.2.1	Ανάμειξη.....	26
2.2.2	Ραφινάρισμα .....	26
2.2.3	Κονσάρισμα.....	26
2.2.4	Μορφοποίηση και συσκευασία σοκολάτας .....	27
<b>2.3</b>	<b>ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΣΟΚΟΛΑΤΑΣ.....</b>	<b>27</b>
<b>2.4</b>	<b>ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΣΟΚΟΛΑΤΑΣ .....</b>	<b>27</b>
2.4.1	Σύσταση.....	28
2.4.2	Είδη σοκολάτας .....	31
2.4.2.1	Μαύρη σοκολάτα ( <i>Dark or black chocolate</i> ).....	31
2.4.2.2	Σοκολάτα γάλακτος ( <i>Milk chocolate</i> ).....	32
2.4.2.3	Άσπρη σοκολάτα ( <i>White chocolate</i> ).....	32
<b>2.5</b>	<b>ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΚΑΟ.....</b>	<b>34</b>
<b>2.6</b>	<b>ΒΟΥΤΥΡΟ ΑΠΟ ΚΑΚΑΟ ΚΑΙ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ.....</b>	<b>36</b>
<b>2.7</b>	<b>ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΑΞΙΑ ΣΟΚΟΛΑΤΑΣ .....</b>	<b>37</b>
2.7.1	Μακροθρεπτικά συστατικά .....	37
2.7.2	Μεταλλικά στοιχεία.....	37
2.7.3	Ιχνοστοιχεία.....	38
2.7.4	Στερόλες .....	40
2.7.5	Φυτικές ίνες.....	40
2.7.6	Βιταμίνες .....	41
2.7.7	Αμινοξέα.....	42
2.7.8	Φαινυλαλανίνη (Βιογενείς αμίνες) .....	42
2.7.9	Τυραμίνη .....	43
<b>2.8</b>	<b>ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΣΟΚΟΛΑΤΑΣ ΠΟΥ ΔΡΟΥΝ ΣΤΟ ΝΕΥΡΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ .....</b>	<b>43</b>
2.8.1	Μεθυλοξανθίνες .....	43
2.8.2	Καφεΐνη .....	44
2.8.3	Θεοφιλίνη .....	44
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ Β:</b>	<b>.....</b>	<b>45</b>
3.	ΤΑ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΤΟΥ ΚΑΚΑΟ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΤΟΥ .....	45

<b>3.1</b>	<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>45</b>
<b>3.2</b>	<b>ΕΙΔΗ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ ΠΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΖΟΝΤΑΙ ΣΤΟΝ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ.</b>	<b>45</b>
<b>3.3</b>	<b>ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΑΜΥΝΑ ΤΟΥ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΣΤΡΕΣ</b>	<b>46</b>
<b>3.4</b>	<b>ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΕΣ ΣΤΑ ΦΥΣΙΚΑ ΤΡΟΦΙΜΑ .....</b>	<b>47</b>
3.4.1	Φλαβονοειδή.....	48
<b>3.5</b>	<b>ΤΑ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΚΑΚΑΟ ΚΑΙ ΤΗΣ ΣΟΚΟΛΑΤΑΣ</b>	<b>53</b>
3.5.1	Σύσταση σπόρου κακάο σε πολυφαινόλες .....	53
<b>3.6</b>	<b>ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΩΝ ΤΟΥ ΚΑΚΑΟ ΚΑΤΑ ΤΗΝ</b>	
	<b>ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ .....</b>	<b>55</b>
3.6.1	Μεταβολές των πολυφαινολών ουσιών κατά τη ζύμωση και ξήρανση των σπόρων κακάο	56
3.6.2	Μεταβολές των πολυφαινολικών ουσιών κατά τη βιομηχανική επεξεργασία.....	58
3.6.3	Μεταβολές των πολυφαινολών ουσιών κατά το καβούρντισμα.....	58
3.6.4	Μεταβολές των πολυφαινολών ουσιών κατά την επεξεργασία με αλκαλικά διαλύματα ...	59
<b>3.7</b>	<b>ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΣΤΟΥΣ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ</b>	
	<b>ΤΥΠΟΥΣ ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΔΙΑΘΕΣΙΜΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΚΑΚΑΟ.....</b>	<b>60</b>
<b>3.8</b>	<b>ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ</b>	
	<b>ΣΕ ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΔΙΑΘΕΣΙΜΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΚΑΚΑΟ ΚΑΙ ΣΟΚΟΛΑΤΑΣ.....</b>	<b>63</b>
3.8.1	Σύγκριση πολυφαινολικού περιεχόμενου και αντιοξειδωτικής ικανότητας σε προϊόντα κακάο και τρόφιμα πλούσια σε πολυφαινόλες .....	68
<b>3.9</b>	<b>ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΚΑΚΑΟ</b>	<b>77</b>
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ Γ:.....</b>	<b>79</b>
4.	<b>ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΤΗΣ ΣΟΚΟΛΑΤΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ</b>	<b>79</b>
<b>4.1</b>	<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>79</b>

<b>4.2</b>	<b>ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΤΟΥ ΚΑΚΑΟ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ (ΕΠΙΔΗΜΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ)</b> .....	<b>79</b>
4.2.1	Αντιοξειδωτικά του κακάο και υγεία ( <i>In vitro</i> μελέτες) .....	81
4.2.2	Αντιοξειδωτικά του κακάο και υγεία ( <i>In vivo</i> μελέτες).....	84
<b>4.3</b>	<b>ΤΑ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΤΟΥ ΚΑΚΑΟ ΚΑΙ ΚΑΡΔΙΑΓΓΕΙΑΚΑ ΝΟΣΗΜΑΤΑ</b>	<b>88</b>
<b>4.4</b>	<b>ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΣΟΚΟΛΑΤΑΣ: ΛΙΠΙΔΙΑ ΑΙΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΣΩΜΑΤΙΚΟ ΒΑΡΟΣ</b> .....	<b>93</b>
	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....	<b>96</b>
	<b>«ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»</b> .....	<b>100</b>

## **Ευχαριστίες**

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της παρούσης πτυχιακής εργασίας και συγκεκριμένα την καθηγήτρια εφαρμογών, Δρ. Σπυριδάκη Άσπα και τον Δρ. Ψυλινάκη Εμμανουήλ, ΠΕ Χημικών για τη συμβουλευτική υποστήριξη, τις τεχνικές παρατηρήσεις, για τη συμμετοχή κατά τη διαδικασία αναζήτησης βιβλιογραφικού υλικού, την παροχή διευκρινιστικών πληροφοριών και τη γενικότερη συμβολή καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της πτυχιακής εργασίας. Επίσης, τη φίλη μου Βάσω που μου πρόσφερε σημαντική βοήθεια στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας. Την οικογένειά μου για την υποστήριξη που μου παρείχαν καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσης εργασίας και τέλος τον Αντρέα για την κατανόηση και τη συμπαράστασή του.

## Περίληψη

Από τα αρχαία χρόνια, η σοκολάτα έχει χρησιμοποιηθεί ως φάρμακο για ιατρικούς σκοπούς, άλλα και σήμερα, προτείνεται για την πρόληψη διαφόρων χρόνιων νοσημάτων.

Το κακάο και τα προϊόντα του έχουν αποτελέσει αντικείμενο μελέτης κυρίως, λόγω του σημαντικού πολυφαινολικού περιεχομένου τους. Οι πολυφαινόλες, κυρίως φλαβανόλες, συνιστούν φυσικό συστατικό του σπόρου κακάο για αυτό τα προϊόντα του όπως η σοκολάτα, θα μπορούσαν να αποτελέσουν λειτουργικά τρόφιμα με οφέλη στην υγεία των καταναλωτών όπως αυτά που αποδίδονται, στο κόκκινο κρασί και το πράσινο ή το μαύρο τσάι. Παρόλα αυτά, κατά την επεξεργασία των σπόρων κακάο και την περαιτέρω βιομηχανική παρασκευή της σοκολάτας, υπάρχουν σημαντικές απώλειες των διαφόρων πολυφαινολών. Σήμερα, με τον αυστηρό έλεγχο των συνθηκών της διαδικασίας παραγωγής, μπορεί να παρασκευαστεί σοκολάτα υψηλού πολυφαινολικού περιεχομένου, διατηρώντας το 70% του αρχικών πολυφαινολών.

Το κακάο και τα προϊόντα του γνωστά ως, κακαόμαζα, σκόνη κακάο και σοκολάτα (γάλακτος και μαύρη), μπορεί να παρουσιάζουν διαφοροποίηση όσον αφορά το πολυφαινολικό τους περιεχόμενο και τα επίπεδα του αντιοξειδωτικού δυναμικού. Μελέτες έχουν δείξει ότι, η φυσικά επεξεργασμένη εμπορικά διαθέσιμη σκόνη κακάο περιέχει την υψηλότερα επίπεδα φλαβανολών ακολουθούμενη από, τη σοκολάτα ζαχαροπλαστικής, τη μαύρη σοκολάτα και τα υπόλοιπα προϊόντα κακάο. Έχει επίσης αποδειχθεί ότι, η αντιοξειδωτική ικανότητα, η συγκέντρωση συνολικών πολυφαινολών καθώς και φλαβανολών, σχετίζονται πολύ στενά με το περιεχόμενο του τελικού προϊόντος σε Μη Λιπαρά Στερεά Κακάο.

Υπολογίζεται ότι η σοκολάτα αποτελεί την κυριότερη πηγή πρόσληψης προκυανιδινών στα δυτικά Έθνη. Το κακάο και η μαύρη σοκολάτα είναι πλούσιες πηγές πολυφαινολών παρέχοντας κατά μέσο όρο, περισσότερες πολυφαινόλες από ότι, το κόκκινο κρασί, το πράσινο ή μαύρο τσάι καθώς και φρούτα γνωστά για το υψηλό πολυφαινολικό περιεχόμενο τους (Υπερ-Φρούτα).

Πρόσφατα επιδημιολογικά δεδομένα αποδεικνύουν ότι, η κατανάλωση σοκολάτας μπορεί βελτιώσει την υγεία του καρδιαγγειακού συστήματος. Επιπροσθέτως, αρκετές μελέτες ανθρώπινης παρέμβασης δείχνουν ότι η κατανάλωση σοκολάτας αυξάνει την παραγωγή και βιοδιαθεσιμότητα του αγγειοδιασταλτικού μονοξειδίου του αζώτου και μπορεί ελαττώσει την πίεση του αίματος. Προτείνεται ότι, τα θετικά αποτελέσματα της κατανάλωσης σοκολάτας στην υγεία των αγγείων ασκείται τουλάχιστον εν μέρει από τα αντιοξειδωτικά του κακάο.

## **Abstract**

Since ancient times, chocolate has long been used as a medicinal remedy and been proposed in medicine today for preventing various chronic diseases.

Cocoa and cocoa products have received much attention due to their significant polyphenol contents. Polyphenols mainly flavanols, exist as an intrinsic ingredient in cocoa, and thus, cocoa products such as chocolate could become a functional food to confer beneficial health effects to the consumer like it is suggested for red wine and green or black tea. However, during processing of cocoa beans and the further chocolate manufacture there is a remarkable decrease in the polyphenol content. Today, by controlling the process involved in preparing the chocolates, a high-flavonoids chocolate can be produced that preserves up to 70% of the flavonoids present in the finished product.

Cocoa and cocoa products, namely cocoa liquor, cocoa powder and chocolates (milk and dark chocolates) may present varied polyphenol contents and possess different levels of antioxidant potentials. Studies have shown that, naturally processed, commercially available cocoa powder contains some of the highest levels of flavan-3-ols, followed by baking chocolate, dark chocolate, and the other cocoa containing foods or beverages . It has also been shown that antioxidant capacity, total polyphenols but also the flavan-3-ols are very closely correlated to the amount of Non Fat Cocoa Solids in foods or beverages.

It is estimated that chocolate is a leading source of procyanidin intake in Western nations (18–20%). Cocoa and Dark Chocolate are rich sources of polyphenols providing on average more polyphenols per serving than red wine, green tea or black tea but also some fruits with high polyphenol content (Super Fruits).

There is recent epidemiological evidence that chocolate consumption may improve cardiovascular health. Furthermore, human intervention studies indicate that habitual chocolate intake enhances the production and bioavailability of vasodilative nitric oxide and may lower blood pressure. It is proposed that potential beneficial effects of chocolate on vascular health are at least partly mediated by cocoa antioxidants.



## Αντικείμενο πτυχιακής εργασίας

Το βασικό αντικείμενο της πτυχιακής αυτής εργασίας είναι η μελέτη των παραγόντων που επηρεάζουν την περιεκτικότητα των προϊόντων κακάο και σοκολάτας σε αντιοξειδωτικά συστατικά. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε βιβλιογραφική ανασκόπηση των ερευνητικών δεδομένων σχετικά με τα οφέλη της σοκολάτας στην υγεία του ανθρώπου από την ανακάλυψη της έως και σήμερα.

## Εισαγωγή

### 1. Γενικά στοιχεία

Η σοκολάτα είναι ένα τρόφιμο που έχει αγαπηθεί από μικρούς και μεγάλους. Είναι στερεή σε θερμοκρασία δωματίου, με σημείο τήξης ελάχιστα χαμηλότερο από τη θερμοκρασία του σώματος, με αποτέλεσμα να λιώνει στο στόμα, διεγείροντας τους γευστικούς κάλυκες. Η κατανάλωση της προκαλεί την έκκριση ενδορφινών, δημιουργώντας αίσθημα ευφορίας και ευχαρίστησης. Πολλοί άνθρωποι μάλιστα δηλώνουν ότι είναι εθισμένοι στην κατανάλωση σοκολάτας (*chocoholics*). Παρασκευάζεται από τους ώριμους καρπούς του κακαόδεντρου (*Theobroma cacao*), που σημαίνει τροφή των θεών. Οι καρποί υπόκεινται σε ζύμωση, ξήρανση, καβούρντισμα, αποφλοιώση και άλεσμα, οπότε προκύπτει μια ρευστή μάζα, η κακαόμαζα. Η κακαόμαζα, που αποτελεί την πρώτη ύλη για την παραγωγή σοκολάτας, περιέχει λίπος, σάκχαρα, πρωτεΐνες, ανόργανα συστατικά, πολυφαινόλες, καφεΐνη, θεοβρωμίνη κ.α.. Η σύσταση της παραγόμενης σοκολάτας σε αντιοξειδωτικές ουσίες εξαρτάται από την επεξεργασία που υφίσταται και από τον τύπο της σοκολάτας, κυρίως σοκολάτα υγείας, γάλακτος και άσπρη σοκολάτα. Τα τελευταία χρόνια η σοκολάτα λόγω της ευρύτατης χρήσης της στην παρασκευή ροφημάτων, γλυκών και εδεσμάτων με υψηλό θερμιδικό περιεχόμενο (λόγω υψηλής περιεκτικότητας σε ζάχαρη, ζωικά λιπαρά κ.λπ.) έχει συσχετιστεί με ασθένειες του δυτικού τρόπου ζωής όπως παχυσαρκία, καρδιαγγειακά νοσήματα, διαβήτης κ.α.. Ως εκ τούτου, πολλοί γιατροί τείνουν να προειδοποιούν τους ασθενείς σχετικά με τους πιθανούς κινδύνους στην υγεία από την κατανάλωση μεγάλης ποσότητας προϊόντων που περιέχουν σοκολάτα.

Ωστόσο, η γνώμη του κόσμου και των ειδικών για την κατανάλωση σοκολάτας τείνει να αναστραφεί καθώς ολοένα και περισσότερες μελέτες αποκαλύπτουν τις ευεργετικές ιδιότητες του κακάου και της μαύρης σοκολάτας στην υγεία μας. Τα οφέλη στη υγεία μπορεί να αποδοθούν στη μεγάλη περιεκτικότητα του κακάου σε αντιοξειδωτικές, φαινολικές ενώσεις

οι οποίες συμβάλουν στην πρόληψη ασθενειών που σχετίζονται με το σύγχρονο τρόπο ζωής περιλαμβάνοντας την υπέρταση, τα καρδιαγγειακά νοσήματα, το διαβήτη και τον καρκίνο.

## 1.1 Η ιστορία της σοκολάτας (*Theobromatis Semina*)

Πριν 12.000 χρόνια περίπου, στη σκιά των μεγάλων δέντρων της ζούγκλας του Αμαζόνιου, ανατολικά από τις Άνδεις, πρωτοεμφανίζεται ένα θαμνώδες δέντρο, που έμελλε να γίνει γνωστό και αγαπητό σε ολόκληρη τη γη. Τόσο οι ιθαγενείς που το ανακάλυψαν, όσο και οι μετέπειτα μελετητές του, γοητεύτηκαν τόσο πολύ από αυτό και κατάλαβαν ότι αυτό το δέντρο είχε κάτι το ιδιαίτερο και του έδωσαν το όνομα *Theobroma cacao* από τις ελληνικές λέξεις «θεός» και «βρώση» ή αλλιώς «τροφή των θεών». Ο καρπός του κακαόδεντρου είναι η βασική πρώτη ύλη για ένα από τα δημοφιλέστερα τρόφιμα όλων των εποχών, τη σοκολάτα για την οποία λέγεται, ότι κατέχει ευεργετικές ιδιότητες για τη ψυχοσωματική υγεία του ανθρώπινου οργανισμού (1,2). Τα πρώτα στοιχεία για την κατανάλωση σοκολάτας προέρχονται από το 1600 π.Χ. στην περιοχή *Honduras*, όπου οι αρχαιολόγοι ανακάλυψαν σκεύη ειδικά σχεδιασμένα στα οποία πιστεύεται πως οι Αζτέκοι έπιναν το κακάο σε υγρή μορφή χιλιάδες χρόνια πριν. Το 16<sup>ο</sup> αιώνα ο αυτοκράτορας των Αζτέκων, Μοντεζούμα ήταν λάτρης του κακάο και το αποκαλούσε «θεϊκό» ποτό που δίνει στον οργανισμό αντοχή και καταπολεμά την κούραση (*Hernán Cortés*, 1519).

### 1.1.1 Καλλιέργεια κακαόδεντρου στην αρχαιότητα

Οι πρώτες καλλιέργειες του κακαόδεντρου (*Theobroma Cacao*) έγιναν πριν χιλιάδες χρόνια από την φυλή των Μάγια, οι οποίοι ανακάλυψαν και τον τρόπο επεξεργασίας του καρπού για την παραγωγή ροφήματος. Ακόμη και λαοί που δεν είχαν τα μέσα για να το καλλιεργήσουν, όπως οι Αζτέκοι, προμηθεύονταν μεγάλες ποσότητες του καρπού προκειμένου να απολαύσουν το θαυματουργό ρόφημα. Ο Ινδιάνικος θρύλος των Αζτέκων λέει, ότι

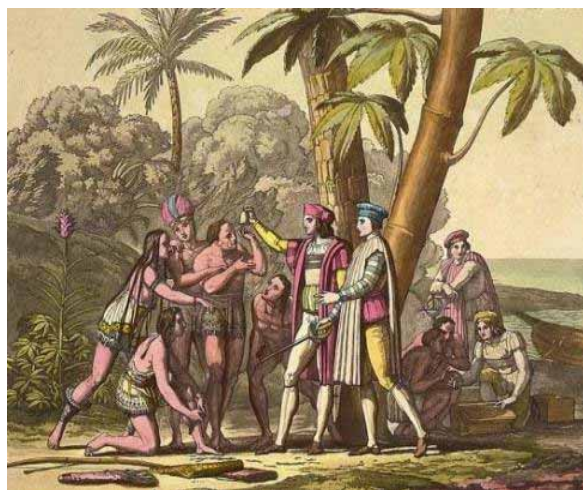


οι σπόροι του κακάο ήρθαν από τον παράδεισο, και ότι η βρώση του καρπού του κακαόδεντρου τους προσέδιδε δύναμη και σοφία. Αρχαία χρονικά αναφέρουν ότι οι Αζτέκοι πίστευαν ότι ο θεός Κετσαλκοάτλ ταξίδεψε στη γη, πάνω στην αχτίδα φωτός του Αυγερινού, φέρνοντας μαζί του το κακαόδέντρο από τον παράδεισο και να το προσφέρει στους ανθρώπους. Ο τρόπος παρασκευής του ήταν ιδιαίτερος αφού τον είχαν διδαχθεί από τους θεούς. Έμαθαν πώς να καβουρδίζουν και να αλέθουν τους σπόρους, παρασκευάζοντας μια θρεπτική πάστα, διαλυτή στο νερό. Η προετοιμασία του ως ρόφημα γινόταν με παρόμοια διαδικασία όπως τα φύλλα τσαγιού. Αφού έτριβαν τους σπόρους με την σκόνη αρωμάτιζαν

ένα μίγμα από βανίλια, καλαμπόκι, κόκκινες πιπεριές και ζεστό νερό. Αυτό το ρόφημα είχε την ονομασία «σοκολάτλ» δηλαδή «πικρό νερό» και θεωρούνταν δυναμωτικό, χωνευτικό και φάρμακο για όλες τις ασθένειες. Ακόμα και σήμερα ο τρόπος παρασκευής σε κάποια σημεία έχει μείνει ο ίδιος αφού χρησιμοποιούμε ζεστό νερό προκειμένου να απελευθερωθούν οι ενεργές ουσίες και το άρωμα του κακάο. Οι κόκκοι του κακάο ήταν πολύτιμοι εκείνη την εποχή, αφού ήταν ισότιμοι με το χρυσάφι και σε πολλές περιπτώσεις τους χρησιμοποιούσαν στις συναλλαγές τους ως νόμισμα. Σε πολλές περιπτώσεις ακόμα, τους θεωρούσαν την καλύτερη προσφορά για ένα θεό. Ο Κολόμβος, όταν πρώτος ανακάλυψε την Αμερική, ανακάλυψε μαζί με αυτήν το κακάο και το κακαόδεντρο (3,4).

### 1.1.2 Εισαγωγή σπόρων κακάο στην Ευρώπη του 16<sup>ου</sup> αιώνα και παρασκευή σοκολάτας

Με την ανακάλυψη του Νέου Κόσμου, το κακάο ήρθε στην Ευρώπη τον 16<sup>ο</sup> αιώνα. Μετά το τέταρτο ταξίδι του και την επιστροφή του στην Ισπανία το 1502 ο Κολόμβος έφερε μαζί του και τους σπόρους κακάο. Οι Ισπανοί που μετανάστευσαν στο Μεξικό το έτος 1519 γνώρισαν το ρόφημα του κακάο από τους Αζτέκους. Από την Ισπανία το κακάο έφτασε στην Ιταλία και την Γαλλία



μερικές εκατοντάδες χρόνια μετά και στα μέσα του 17<sup>ου</sup> αιώνα, καταστήματα που εμπορευόταν κακάο έκαναν την εμφάνισή τους στο Ηνωμένο Βασίλειο. Στα μέσα του 18<sup>ου</sup> αιώνα άρχισε η παρασκευή κακάο στην Μασαχουσέτη με πρώτη ύλη κακάο που προερχόταν από φυτείες στις Δυτικές Ινδίες και την κεντρική Αμερική. Το 1828 ένας Ολλανδός ονόματι *Van Houten* κατάφερε να βρει μια συνταγή για παραγωγή σοκολάτας σε σκόνη, συμπιέζοντας το βούτυρο από κακάο, το οποίο προερχόταν από τους ψημένους και σπασμένους σπόρους κακάο, με την βοήθεια ανθρώπινου δυναμικού. Το 1847, ο *Fry*, στο *Bristol* της Αγγλίας, χρησιμοποίησε ατμομηχανές και έφτιαξε το πρώτο εργοστάσιο παραγωγής απλής σοκολάτας σε μορφή μπάρας. Τελικά το 1875, ένας Ελβετός παραγωγός ο *Daniel Peter* στη Γενεύη, πρόσθεσε γάλα σε σκόνη στην ήδη υπάρχουσα συνταγή και έβγαλε στο εμπόριο τη σοκολάτα γάλακτος (1,3,5).

## 1.2 Σοκολάτα και υγεία

Στην Ευρώπη η σχέση μεταξύ σοκολάτας και υγείας υπάρχει από την εποχή του Κολόμβου και των περίφημων ταξιδιών του στην Νέα Γη. Το *xocolatl* ήταν ο πολύτιμος θησαυρός που έφεραν οι εξερευνητές πίσω στην Ισπανία. Στην αρχή ήταν πολύ πυκνό σε σύσταση επειδή παρασκευάζονταν από κακάο, αλεύρι και μπαχαρικά. Με το πέρασμα του χρόνου όμως η συνταγή βελτιώθηκε με την προσθήκη ζάχαρης από της Ανατολικές Ινδίες και βανίλιας από το Μεξικό. Όταν μεταφέρθηκε στα τραπέζια των Ευρωπαίων, οι χριστιανοί εκείνης της εποχής την αντιμετώπισαν με καχυποψία σε σημείο που την θεωρούσαν αμαρτία λέγοντας ότι είναι ένα επικίνδυνο, μαύρο καυτό υγρό που διεγείρει τις σκοτεινότερες αισθήσεις του ανθρώπου. Η εκκλησία ανακοίνωσε αυτή την εποχή ότι όποιος κατά την διάρκεια της νηστείας του έπινε σοκολάτα τότε θα έσπαγε την θρησκευτική του νηστεία. Η παράνοια έφτασε σε τέτοιο σημείο ώστε επιτρεπόταν να πίνει κάποιος σοκολάτα μόνο για ιατρικούς λόγους. Η σοκολάτα μαζί με το τσάι και τον καφέ θεωρούνταν ουσίες ωφέλιμες για την υγεία. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να αυξηθεί το εμπόριο αυτών των εξωτικών προϊόντων. Ωστόσο οι απόψεις της ιατρικής κοινότητας της εποχής δίστανται σχετικά με το αν η σοκολάτα είχε θεραπευτικές ή όχι ιδιότητες.

Σύντομα η σοκολάτα έγινε πολύ δημοφιλής. Ο κατακτητής *Hernand Cortes* είχε απευθυνθεί στην Βασιλική αυλή της Ισπανίας λέγοντας ότι ήταν ένα ρόφημα “θαύμα”. Ακόμη λέγονταν ότι ο *Montezuma* το έπινε προκειμένου να μπορεί να ικανοποιεί τις πολλές του συζύγους. Οι πρώτοι συγγραφείς που ανέφεραν το κακάο ως θεραπευτικό ανέφεραν τι επιπτώσεις είχε στον λαό του Νέου Κόσμου. Σύμφωνα με τον *M. De La Cruz*, ο οποίος ήταν καθηγητής στο κολλέγιο της *Santa Cruz* στο Μεξικό της Ισπανίας το 1536, η σοκολάτα χρησιμοποιείτο για την θεραπεία της δυσκοιλιότητας, οδοντικά προβλήματα, δυσεντερία, ουρικής αρθρίτιδας, και πολλών άλλων ασθενειών. Ο Ισπανός μοναχός, *Bernardino de Sahagun*, ήταν ο συγγραφέας ενός πολύ ενδιαφέρον εγχειρίδιου του «*Florentine Codex*» το οποίο περιείχε όλη την πύρα του σχετικά με το κακάο από αυτά που είχε δει ως ιερέας στα ταξίδια του στον Νέο Κόσμο. Στο συγκεκριμένο έγγραφο προειδοποιούσε σχετικά με την κατανάλωση υπερβολικής ποσότητας ροφήματος κακάο από άψητους σπόρους και σύστηνε κατανάλωση με μέτρο. Δήλωνε ότι η κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων ωμών σπόρων κακάο σε ρόφημα έφερνε στους πότες σύγχυση και αναστάτωση ενώ η κατανάλωση με μέτρο ήταν τονωτική και αναζωογονητική. Ένας άλλος ιερέας ο *Agusti'n Davilla Padilla* το συνιστούσε για την θεραπεία νόσων των νεφρών. Το 1577 ο *Francisco Hernandez* ανέφερε ότι χρησιμοποιείτο για την θεραπεία νόσων στο συκώτι (3,4).

### 1.2.1 Ιατρική χρήση κακάο και οι ευεργετικές του ιδιότητες

Στο παρελθόν το κακάο και η σοκολάτα θεωρούνταν φάρμακο για πολλές ασθένειες αλλά σταδιακά με το πέρασμα των χρόνων η ιατρική τους χρήση μειώθηκε. Πρόσφατες έρευνες όμως επιβεβαιώνουν αυτό τον ρόλο του κακάο και το εντάσσουν στην καθημερινή μας διατροφή. Συγκεκριμένα οι πολυφαινόλες (και ιδιαίτερα τα φλαβονοειδή και κυρίως μια ομάδα φλαβονοειδών που ονομάζεται φλαβανόλες-περιέχονται σε μεγάλες ποσότητες στους σπόρους κακάο) μπορούν να επιφέρουν ευεργετικά αποτελέσματα στην λειτουργία των αγγείων, να μειώσουν τον κίνδυνο για καρδιαγγειακή νοσηρότητα και θνησιμότητα και να συμβάλουν στην πρόληψη πολλών χρόνιων νοσημάτων. Τα συστατικά της σοκολάτας ωφελούν στα παρακάτω:

- Καρδιαγγειακά νοσήματα: Αύξηση της λειτουργίας του ενδοθηλίου, μείωση της αρτηριακής πίεσης, μείωση της συσσώρευσης των αιμοπεταλίων και βελτιωμένη ευαισθησία στην ινσουλίνη είναι μερικά από τα αποτελέσματα που έχει η κατανάλωση τροφίμων πλούσιων σε φλαβανόλες.
- Αναπνευστικά προβλήματα: Η σοκολάτα χρησιμοποιείται για την θεραπεία του βήχα. Η θεοβρωμίνη που περιέχει καταστέλλει την πνευμονογαστρική δραστηριότητα, η οποία είναι υπεύθυνη για τον βήχα, χωρίς να έχει αρνητικές επιπτώσεις στο καρδιαγγειακό και κεντρικό νευρικό σύστημα, όπως υπνηλία.
- Οδοντικά προβλήματα: Οι τανίνες στην σοκολάτα, οι οποίες περιέχουν πολυυδροξυφαινόλες (6%), είναι οι κύριες ενώσεις που ωφελούν τα δόντια. Το κακάο και η μαύρη σοκολάτα μπορούν να μειώσουν το μικροβιακό φορτίο στο στόμα, να ανακουφίσουν την αιμορραγία στα ούλα, να βελτιώσουν την δύσσομη αναπνοή και να μειώσουν τον κίνδυνο της τερηδόνας.
- Δυσκοιλιότητα, δυσεντερία, δυσπεψία: Μεταξύ των μετάλλων που περιέχονται στην σοκολάτα, το μαγνήσιο διορθώνει την οξύτητα και βελτιώνει την πέψη αντιμετωπίζοντας έτσι τις επιπτώσεις της αδυναμίας στο στομάχι. Επίσης τα αλκαλοειδή είναι επωφελή για την θεραπεία της διάρροιας.
- Δερματικά προβλήματα: Για εκατοντάδες χρόνια το βούτυρο του κακάο ήταν η τέλεια θεραπεία για το ερεθισμένο δέρμα. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι η κατανάλωση σοκολάτας μπορεί να βελτιώσει την ποιότητα του δέρματος και να μειώσει τις ρυτίδες, αφού περιέχει λιπαρά και αντιοξειδωτικά, που βοηθούν στην προστασία της εξωτερικής στοιβάδας του δέρματος προφυλάσσοντας το από φθορές και κλειδώνοντας σε αυτό την υγρασία.
- Αφροδισιακά: Η κατανάλωση σοκολάτας είναι ευρέως γνωστό ότι διεγείρει την έκκριση των ενδορφινών, ουσίες που παράγουν μια θετική αίσθηση παρόμοια με αυτή

της διέγερσης ενός δρομέα που μόλις έχει τρέξει. Επίσης η σοκολάτα περιέχει σεροτονίνη, ένα νευροδιαβιβαστή που δρα ως αντικαταθλιπτικό φάρμακο. Η φαινυλαιθυλαμίνη (PEA) που υπάρχει στην σοκολάτα μπορεί να ευθύνεται για τις «ρομαντικές» συσχετίσεις που έχουμε για την σοκολάτα, αφού η φαινυλαιθυλαμίνη αυξάνει την σεροτονίνη και τα επίπεδα ενδορφίνης και επομένως την λίμπιντο του οργανισμού. Συναισθήματα που μιμούνται τον τρόπο που νιώθουμε όταν είμαστε ερωτευμένη μπορεί να είναι η αιτία που κάποιοι άνθρωποι εθίζονται στην σοκολάτα.

- Ηπατική νόσο: Η σοκολάτα περιέχει ισχυρά αντιοξειδωτικά, τα οποία μειώνουν την μεταγευματικού βαθμού πυλαία υπέρταση που σχετίζεται με δυσλειτουργία του ενδοθηλίου.
- Νεφρική νόσο: Με την περιεκτικότητα της σε κάλιο, η σοκολάτα μπορεί να τονώσει την ροή των ούρων.
- Υποχόνδρια μελαγχολία: Έντονη επιθυμία για σοκολάτα μπορεί να οφείλεται σε βιολογικούς ομοιοστατικούς μηχανισμούς που λειτουργούν για να ανακουφίζουν την δυσφορία μέσω των ενδορφινών οι οποίες διευθετούν τον μεταιχμιακό φλοιό με τη μεσολάβηση ενεργοποίησης.

Οι γιατροί στο παρελθόν πίστευαν ότι η σοκολάτα είχε πολλά οφέλη για τους ηλικιωμένους, γιατί τα γερατειά θεωρούνταν ένα στάσιμο-ψυχρό στάδιο και σύμφωνα με τους κανόνες της αρχαίας ιατρικής ήταν αναγκαίο να έρχονται σε επαφή με ζεστές ουσίες όπως η σοκολάτα. Οι αδυναμίες των ηλικιωμένων, τα άσπρα μαλλιά, οι ρυτίδες και η γρήγορη απώλεια της ενέργειας θεραπευόταν με την σοκολάτα. Στην πραγματικότητα, η αγγειακή ανταπόκριση στο πλούσιο σε φλαβονόλες κακάο αυξάνεται με την πάροδο της ηλικίας, γεγονός που υποδηλώνει ότι το κακάο βελτιώνει την φυσιολογική λειτουργία του ενδοθηλίου σε μεγαλύτερο βαθμό σε άτομα μεγαλύτερης ηλικίας απ' ό,τι σε νεότερα υγιή άτομα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι τα αποτελέσματα που έχει το κακάο στα αγγεία (ενεργοποιώντας την αγγειακή σύνθεση του οξειδίου του αζώτου) είναι πιο έντονα στους ηλικιωμένους, στους οποίους η λειτουργία του ενδοθηλίου τίθεται σε κίνδυνο και οι οποίοι έχουν γενικά υψηλότερη αρτηριακή πίεση. Οι αντιγηραντικές ιδιότητες της μαύρης σοκολάτας σχετίζονται επίσης με τον ευεργετικό της ρόλο στην λειτουργία του εγκεφάλου. Η μαύρη σοκολάτα έχει βρεθεί ότι ωφελεί την λειτουργία του εγκεφάλου, συμπεριλαμβανομένης της μνήμης και της ροής του αίματος στον εγκέφαλο. Η σοκολάτα περιέχει επίσης βιταμίνη C και αντιοξειδωτικά φλαβονοειδή. Τα κύρια συστατικά των φλαβονοειδών είναι οι πολυφαινόλες, όπως για παράδειγμα η κατεχίνη, η επικατεχίνη και οι προκυανιδίνες, οι οποίες προστατεύουν τον εγκέφαλο (και άλλα σημεία του κεντρικού νευρικού συστήματος) από πιθανές βλάβες που προκαλούνται από τις ελεύθερες ρίζες. Επίσης αυξάνουν τα επίπεδα της σεροτονίνης στον

εγκέφαλο με αποτέλεσμα να αυξάνουν την αποτελεσματικότητα των συνάψεων του. Τα φλαβονοειδή που περιέχονται στην σοκολάτα έχουν επιπτώσεις στους τροφικούς νευρώνες και μπορεί να επηρεάσουν νευρολογικές παθήσεις όπως η νόσος Αλτσχάιμερ. Σχετικά με την καρδιαγγειακή υγεία, τα κλινικά στοιχεία δείχνουν μια ευεργετική επίδραση του κακάο στην αρτηριακή πίεση, την αντίσταση στην ινσουλίνη και στη λειτουργία των αγγείων και των αιμοπεταλίων (1,3,6).

### 1.3 Καλλιέργεια κακαόδεντρου στη σύγχρονη εποχή

Το κακαόδεντρο αποτελεί ένα αειθαλές δέντρο που το συναντάμε στα τροπικά δάση των ανατολικών ισημερινών περιοχών των Άνδεων. Το ύψος του κακαόδεντρου κυμαίνεται από 4-8 (συνήθως) έως και 12μέτρα. Τα φύλλα του είναι απαλά, με δερματώδη υφή, επιμήκη που φθάνουν έως και τα 30 εκατοστά. Τα άνθη του εμφανίζονται στον κορμό και στα κλαδιά, είναι άοσμα και έχουν άσπρο, ροζ, κίτρινο ή λαμπρό κόκκινο χρώμα. Οι καρποί του (*cocoa pod*) είναι μεγάλοι, ωοειδείς, κιτρινοκάστανοι έως μωβ και ωριμάζουν σε 4-6 μήνες. Οι ώριμοι καρποί έχουν μήκος και διάμετρο περίπου 35 και 12 εκατοστά αντίστοιχα. Κάθε καρπός περιέχει 20-40 ωοειδή σπέρματα (*cocoa bean*) καλυμμένα από μια γλυκόπικρη, άσπρη γλοιώδη σάρκα (7).



Εικόνα 3: Κακαόδεντρο σε περίοδο καρποφορίας



Οι καρποί του κακάο ευδοκιμούν καλύτερα στην τροπική ζώνη σε γεωγραφικό πλάτος 23° βόρεια και νότια του ισημερινού. Σε αυτές τις περιοχές τα κακαόδεντρα, τα οποία ανήκουν στην οικογένεια «*Sterculiaceae*», γίνονται ψηλά με λεπτούς κορμούς. Μεγαλώνουν στη σκιά πολύ ψηλών δέντρων όπως τα φοινικόδεντρα και οι μπανανιές. Αν μπορούσαν να μεγαλώσουν χωρίς να περιορίζονται από άλλα δέντρα τα κακαόδεντρα θα έφταναν εύκολα τα 10-12μέτρα ύψος. Οι κορμοί τους έχουν πάχος μόλις 20εκατοστά οπότε για τη διευκόλυνση της συγκομιδής κλαδεύονται σε ύψος 6-8μέτρων. Ένα από τα ιδιαίτερα βοτανικά χαρακτηριστικά του κακαόδεντρου είναι ότι τα άνθη αναπτύσσονται απευθείας από τον κορμό. Μπορεί επίσης να καρποφορεί άνθη, άγουρους και ώριμους καρπούς ταυτόχρονα. Αυτός είναι και ένας από τους λόγους που οι Ινδιάνοι της Κεντρικής Αμερικής τιμούσαν το κακαόδεντρο ως ιερό. Ένα δέντρο έχει περίπου 100.000 λευκοκίτρινα ή κοκκινωπά άνθη κάθε χρόνο, αν και μόνο ένα μικρό μέρος αυτών γονιμοποιείται από τα έντομα. Για μεγαλύτερη συγκομιδή χρησιμοποιείται η τεχνητή γονιμοποίηση, μια διαδικασία που απαιτεί σταθερό χέρι κατά την εφαρμογή της γύρης. Αν η γονιμοποίηση είναι επιτυχημένη, οι νέοι καρποί θα εμφανιστούν μετά από περίπου 14 ημέρες.



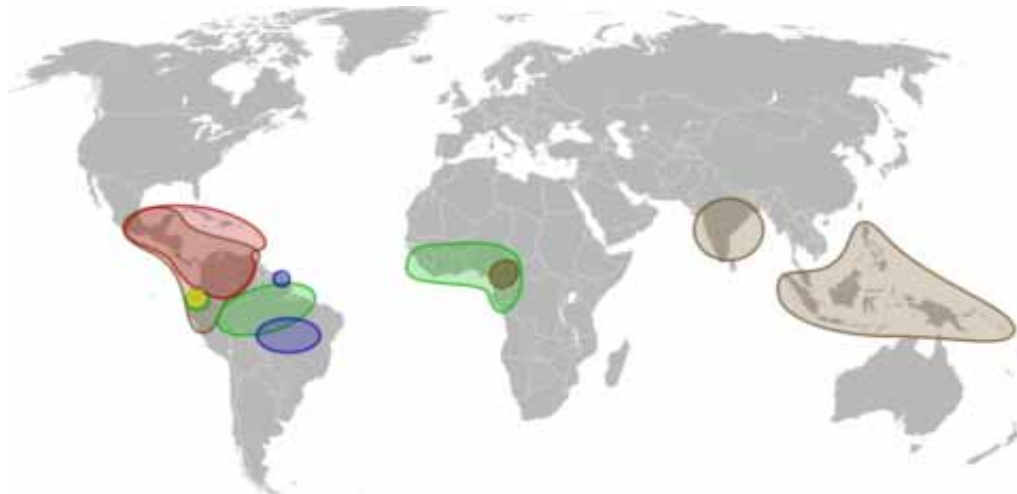
Εικόνα 4: Εσωτερικό καρπού κακάο και κέλυφος

Οι μεγαλύτερες περιοχές καλλιέργειας κακάο στον κόσμο βρίσκονται στην Αφρικάνικη ήπειρο. Περίπου το 68% της παγκόσμιας σοδιάς προέρχεται από εκεί. Το 90% του ακατέργαστου κακάο μεγαλώνει στην Ασία και την Ωκεανία και μόνο το 13% στην Καραϊβική και την Κεντρική και Νότια Αμερική. Οι περιοχές από όπου προέρχονται τα κακαόδεντρα στην Κεντρική και Νότια Αμερική, εδώ και πολύ καιρό έχουν χάσει τη θέση τους στην παγκόσμια αγορά από την Αφρική και στη δεκαετία του 1990, κυριεύτηκαν από την Νοτιοανατολική Ασία. Στην Αφρική, η Ακτή Ελεφαντοστού ήταν πρωτοπόρος, αλλά τώρα οι σημαντικές χώρες καλλιέργειας κακάο είναι η Γκάνα, η Νιγηρία και το Καμερούν. Επιπλέον, η



Ιάβα, η Σουμάτρα στην Ινδονησία και η Παπούα-Νέα Γουινέα είναι οι κύριοι παραγωγοί κακάο στην Νοτιοανατολική Ασία και την Ωκεανία. Στην Νότια και την Κεντρική Αμερική, ηγέτες είναι η Βραζιλία, το Εκουαδόρ, η Κολομβία, το Μεξικό και η Βενεζουέλα, ενώ στην Καραϊβική, παράγεται κυρίως στο Τρινιντάντ και τη Δομινικανή Δημοκρατία (4).

Στον παρακάτω χάρτη παρουσιάζονται οι κυριότερες χώρες παραγωγής κακάο παγκοσμίως.



Εικόνα 5: Καλλιέργεια κακάο ανά τον κόσμο

### 1.3.1 Κλιματικές και περιβαλλοντικές προϋποθέσεις ανάπτυξης

Το κακάο αναπτύσσεται σε περιοχές με αυξημένη βροχόπτωση (1000-4000mm το χρόνο), αλλά το ιδανικό κυμαίνεται από 1500 έως 2500mm όμοια κατανεμημένη καθ' όλο το χρόνο. Σαν φυτό προτιμά υψηλή υγρασία κατά τη διάρκεια της ημέρας έως 70-80% (έως 100% το βράδυ και θερμοκρασία από 18-32°C. Το έδαφος πρέπει να έχει βάθος πάνω από 1,5 μέτρο με υψηλή υγρασία και ουδέτερο έως ελαφρά όξινο PH =5 έως 7,5 (8).

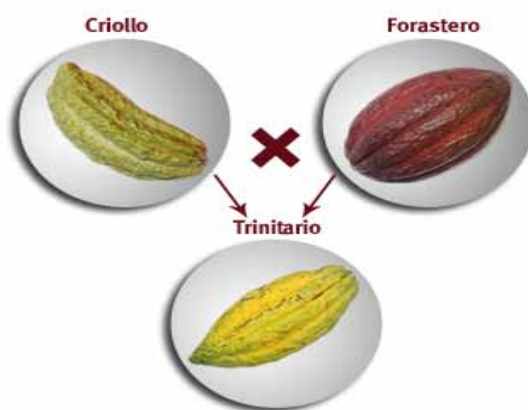
### 1.4 Ποιότητες και ποικιλίες σπόρου κακάο

Στη Δυτική Αφρική, η ποικιλία που καλλιεργείται κυρίως είναι η Φοραστέρο (Ισπανική λέξη για το «ξένος»), γνωστή και ως «κακάο του καταναλωτή». Αυτό το κακαόδεντρο είναι λιγότερο ευαίσθητο σε ασθένειες από ότι οι πιο ποιοτικές ποικιλίες και πολύ πιο παραγωγικό. Η γεύση του είναι πιο ήπια και μερικές φορές πικρή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα στην παραγωγή σοκολάτας να προστίθεται περισσότερη ζάχαρη και γάλα σε σκόνη και γι' αυτό τα φθηνά προϊόντα κακάο και σοκολάτας γίνονται από Φοραστέρο. Η μόνη εξαίρεση είναι το Νάσιοναλ που καλλιεργείται αποκλειστικά στο Εκουαδόρ και είναι καλής ποιότητας και πολύ αρωματικό Φοραστέρο. Επίσης πολύ γνωστή είναι και η ποικιλία Αρίμπα (4).

### 1.4.1 Κριόλο και Πορσελάνα έναντι Τρινιτάριο στην αγορά του κακάο

Οι καλύτερες ποικιλίες είναι η βάση για τη γκουρμέ σοκολάτα υψηλής ποιότητας. Η καλύτερη ποικιλία από τις πιο διαδεδομένες ονομάζεται Κριόλο (ισπανική λέξη για το «αριστοκρατικός»), η οποία αποτελεί λιγότερο από το 1% της παγκόσμιας σοδειάς. Το Κριόλο μεγαλώνει κυρίως στη Βενεζουέλα (στη Λίμνη Μαρακαΐμπο) και στις γειτονικές περιοχές της Κολομβίας. Οι ειδικοί έχουν διαχωρίσει κάποιες υποποικιλίες του Κριόλο, όπως το Οκουμάρε, το υβρίδιο Τρινιτάριο και του Χουάο, οι οποίες μεγαλώνουν στην ακτή της Βενεζουέλας. Εκτός στο ότι υπερτερούν όχι μόνο σε γεύση αλλά και σε άρωμα, το γεγονός που τις ξεχωρίζει είναι ότι σε αυτές τις ποικιλίες ανήκει το σπάνιο και αρκετά ακριβό Πορσελάνα, το οποίο θεωρείται ως η καλύτερη ποικιλία κακάο στον κόσμο.

Μεταξύ του απλού Φοραστέρο και του μεγαλοπρεπούς Κριόλο υπάρχει η τρίτη και τελευταία κατηγορία κακάο, το Τρινιτάριο. Δημιουργήθηκε όταν μια φυτεία Κριόλο καταστράφηκε και σ' αυτήν οι εργάτες φύτεψαν Φοραστέρο. Οι δύο ποικιλίες διασταυρώθηκαν και βγήκε το Τρινιτάριο, το οποίο αποδείχθηκε ότι είχε σημαντικά περισσότερη σοδιά από το Κριόλο και πολύ πιο πλούσια γεύση από το Φοραστέρο. Για τους λόγους αυτούς θεωρείται η πιο σημαντική ποικιλία κακάο(4).



Εικόνα 6: Σχεδιάγραμμα δημιουργίας ποικιλίας Τρινιτάριο

### 1.5 Συγκομιδή καρπών κακάο

Οι ανώριμοι καρποί του κακάο έχουν μια ποικιλία χρωμάτων, από τα οποία επικρατούν το πράσινο, το κόκκινο-καφέ και το βιολετί. Καθώς επέρχεται η ωρίμανση το χρώμα τους τείνει προς το κίτρινο και το πορτοκαλί, ιδιαίτερα κοντά στις ρυτίδες του καρπού (το μέγεθός τους είναι περίπου όσο ένα μεγάλο πεπόνι).

Η συγκομιδή των καρπών από ένα δέντρο μπορεί να διαρκέσει και ένα χρόνο αφού κάθε καρπός στο ίδιο δέντρο βρίσκεται σε διαφορετικό στάδιο ωρίμανσης. Αν και το κακαόδεντρο παράγει άνθη και καρπούς όλο το χρόνο, η συγκομιδή συνήθως γίνεται από τον Οκτώβριο μέχρι και το Μάρτιο, όταν μαζεύεται περίπου το 80% της παγκόσμιας σοδιάς. Στην Αφρική, όπου υπάρχουν εναλλασσόμενες περιόδους δυνατών βροχών και ανομβριών, η κύρια συγκομιδή συνήθως ξεκινάει στο τέλος της περιόδου των βροχών και διαρκεί μέχρι την αρχή της περιόδου ανομβρίας.



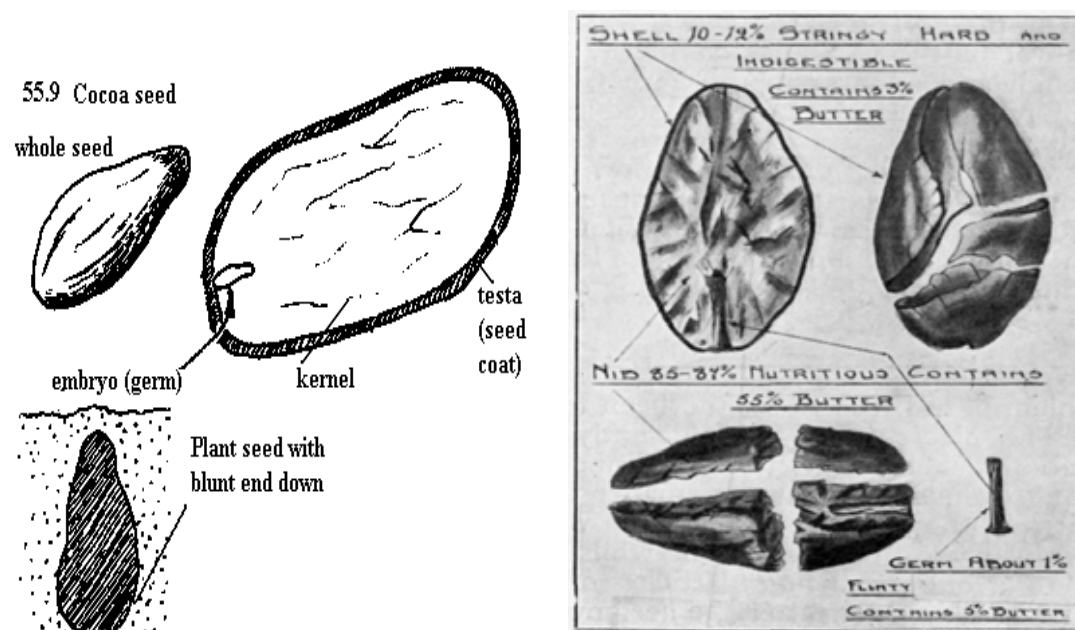
Εικόνα 7,8: Καρποί κακάο σε διάφορα στάδια ωρίμανσης μετά από συγκομιδή

Η συλλογή γίνεται κόβοντας προσεκτικά τον καρπό από το κλαδί, με τη βοήθεια μεγάλων μαχαιριών και κονταριών από μπαμπού με τεράστιες λεπίδες, έτσι ώστε να μην τραυματιστεί η περιοχή. Στη συνέχεια, τα κομμάτια στα δέντρα σφραγίζονται, καθώς στο ίδιο σημείο θα ξαναβγούν οι μελλοντικοί καρποί. Ένα δέντρο δίνει περίπου 20-50 καρπούς το χρόνο και είναι πιο παραγωγικό από το 10<sup>ο</sup> μέχρι το 40<sup>ο</sup> έτος της ηλικίας του. Σε κάθε καρπό κακάο υπάρχουν από 25 έως 50 σπόροι σε σχήμα αυγού, σε πέντε μακριές σειρές, που περιβάλλονται από μια γλυκιά άσπρη σάρκα. Αν και σε αυτό το στάδιο έχουν μια ουδέτερη απόχρωση και δε μυρίζουν, έχουν ήδη ότι χρειάζεται για να μετατραπούν σε κακαόμαζα και αργότερα σε σοκολάτα (4,9).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α:

### 2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΚΑΚΑΟ

#### 2.1 Από τους σπόρους κακάο στη σοκολάτα- Στάδια επεξεργασίας των καρπών κακάο

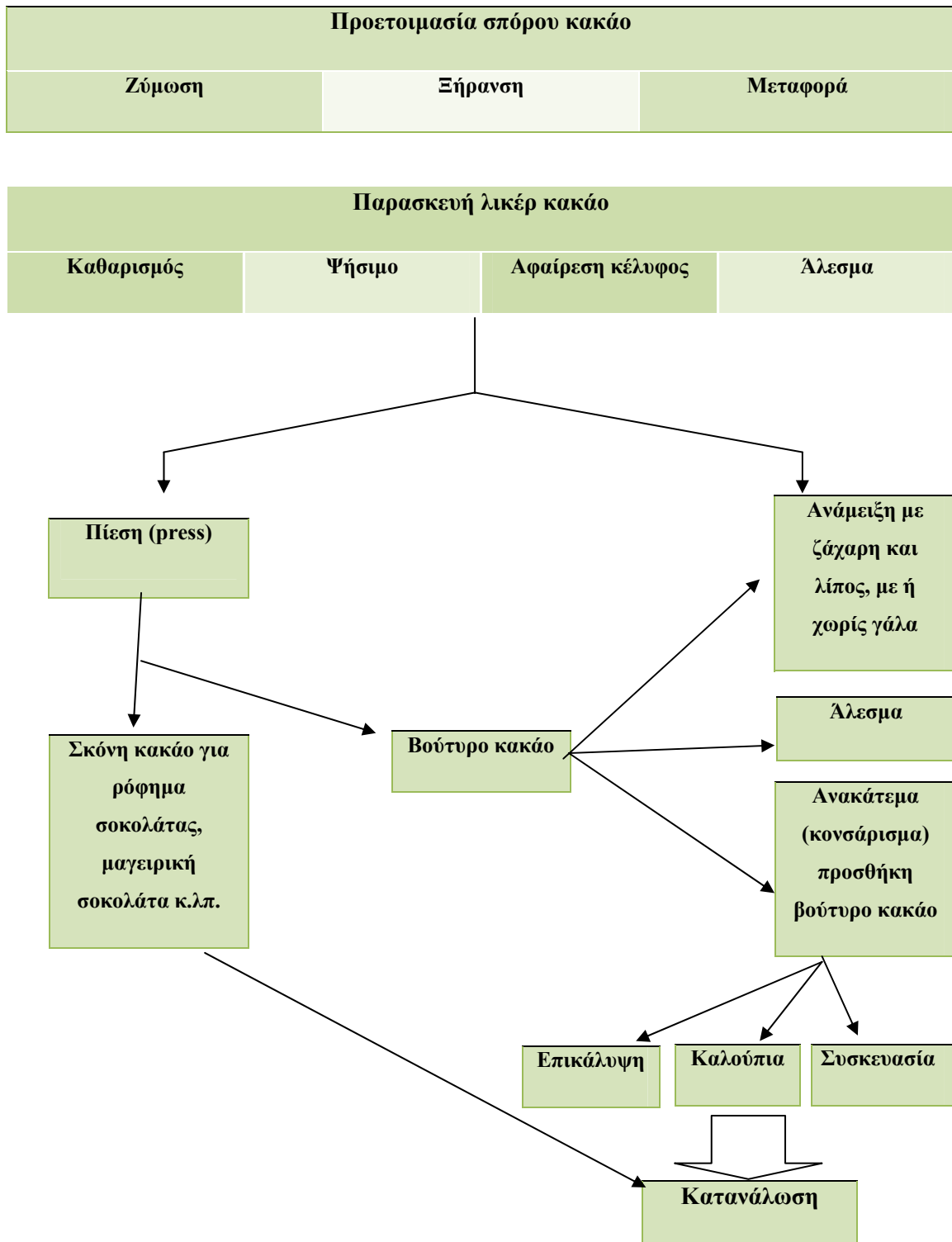


Εικόνα 9: Μορφολογία σπόρου κακάο

Οι καρποί του κακάο (*cocoa pods*) μέσα τους κρύβουν τους σπόρους (*cocoa beans*), οι οποίοι μετά από κατάλληλη επεξεργασία, μετατρέπονται σε «καφέ χρυσό» όπως ήταν γνωστή για αιώνες η σοκολάτα. Από τους σπόρους, με κατάλληλη επεξεργασία μπορεί να ληφθεί μια ευρεία σειρά προϊόντων (σκόνη, υγρό κακάο, σοκολάτες κ.α.) με βάση το κακάο. Συνήθως η επεξεργασία περιλαμβάνει τη ζύμωση και αποξήρανση των σπόρων κακάο. Στη συνέχεια οι σπόροι καβουρντίζονται, αφαιρείται το προστατευτικό κέλυφος και τεμαχίζονται ώστε να προκύψουν μικρά τεμάχια σπόρων (*cocoa nibs*). Οι κόκκοι αυτοί με περαιτέρω άλεση μπορεί να μετατραπούν σε παχύρρευστο παρασκεύασμα γνωστό ως (κακαόμαζα- *cocoa mass* ή *cocoa liquor*) από το οποίο μπορεί να διαχωριστεί το λίπος, δηλαδή το βουτυροκακάο (*cocoa butter*) και το στερεό υπόλειμμα μετατρέπεται σε σκόνη κακάο (*cocoa powder*).

Η σοκολάτα μπορεί να παρασκευαστεί απευθείας από κακαόμαζα ή από ανάμιξη σκόνης κακάο και βουτυροκακάο και άλλων συστατικών με περαιτέρω επεξεργασία (4).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται διαγραμματικά μερικά από τα στάδια επεξεργασίας του κακάο προς παραγωγή σοκολάτας.



Σχήμα 1: Στάδια επεξεργασίας κακάο

## 2.1.1 Πριν το εργοστάσιο

### 2.1.1.1 Ζύμωση

Αφού γίνει η συλλογή από τα κακαόδεντρα, οι καρποί κόβονται στη μέση αφαιρείται η φλούδα και οι φρέσκοι σπόροι με την παχύρρευστή, λευκή σάρκα (που τους περιβάλλει) συλλέγονται για περαιτέρω επεξεργασία. Ακολουθεί η ζύμωση, δηλαδή η τοποθέτηση τους σε ξύλινα κιβώτια και η κάλυψη τους από φύλλα μπανανιάς για 3-6ημέρες, κατά την οποία χάνουν την βλαστικότητα και την πικρή χορτοειδή τους γεύση και αποκτούν πιο σκούρο χρώμα και το χαρακτηριστικό τους άρωμα. Σε τροπικές περιοχές, όπου οι θερμοκρασίες φτάνουν μέχρι και τους 50°C, η διαδικασία της ζύμωσης ξεκινάει γρήγορα. Οποιαδήποτε σάρκα έχει μείνει προσκολλημένη στους σπόρους, ρευστοποιείται και απομακρύνεται. Εάν η διαδικασία δεν ολοκληρωθεί σωστά (λιγότερες ημέρες) ή διακοπεί, τότε υπάρχει κίνδυνος τα σπέρματα να αποκτήσουν γεύση ωμής πατάτας και να γίνουν ευάλωτα σε μολύνσεις (μούχλα) (4,9).

### 2.1.1.2 Ξήρανση

Στο δεύτερο στάδιο, οι σπόροι ωριμάζουν κι' άλλο, χωρίς να στεγνώσουν. Απλώνονται σε εξωτερικό χώρο σε στεγνό πάτωμα, είτε πάνω σε δέρματα ζώων (κυρίως βοοειδών) σε στρώματα πάχους 5-10 εκατοστά με την βοήθεια του ήλιου ή τεχνητής θέρμανσης, στεγνώνουν για αρκετές ημέρες (περίπου 7-10 ημέρες). Γυρίζονται τακτικά και φυλάσσονται κάτω από κεκλιμένες οροφές για να προστατευτούν από πιθανές βροχές. Το εσωτερικό τους γίνεται πορώδες και κάθε ποικιλία αναπτύσσει τις δικές της ξεχωριστές γεύσεις. Στη Νοτιοανατολική Ασία, λόγω της υψηλής ατμοσφαιρικής υγρασίας, χρησιμοποιούνται θερμαινόμενες δεξαμενές στεγνώματος. Τέλος, οι σπόροι πατιούνται και ανακατεύονται (συχνά με γυμνά πόδια) και μερικές φορές κατά την διάρκεια της διαδικασίας ψεκάζεται πάνω τους ένα μίγμα κόκκινου πυλού με νερό έτσι ώστε να αποκτήσουν ένα ομοιόμορφο χρώμα και ένα στρώμα προστασίας, το οποίο θα τους προστατεύσει κατά την μεταφορά τους στο εργοστάσιο από τυχόν μολύνσεις (μούχλα). Η ξήρανση με φυσικούς τρόπους, όπως ο ήλιος, είναι προτιμότερη από τις τεχνητές διαδικασίες γιατί ο σπόρος δεν εκτίθεται σε ξένες γεύσεις όπως ο καπνός ή το λάδι και έχουμε μικρότερη πιθανότητα αλλοίωσης της φυσικής τους γεύσης. Μερικές φορές οι σπόροι επεξεργάζονται με αλκάλια σε μια διαδικασία που ονομάζεται "*Dutching*". Αυτή η διαδικασία αφαιρεί ένα μέρος από την οξύτητα των σπερμάτων και δίνει μια πιο απαλή γεύση και σκούρο χρώμα στο κακάο.



Μετά το στέγνωμα, οι ακατέργαστοι σπόροι κακάο είναι έτοιμοι για εξαγωγή. Μεταφέρονται με πλοία σε όλο τον κόσμο σε σακιά που γράφουν «Καλή Ζύμωση Γκάνα», «Καλή Κατάσταση Γρενάδα» ή «Φυτεία Τρινιδάντ». Τα παλιά παραδοσιακά σακιά από φυτικές ίνες αντικαθίστανται, στις μέρες μας, από ειδικά κιβώτια. Κατά κανόνα, ο ποιοτικός έλεγχος γίνεται ήδη στη χώρα που καλλιεργούνται. Λαμβάνονται δείγματα από πολλά σακιά και μετά από την ανάλυσή τους προσδιορίζεται η ποιότητα. Δίδεται πολύ μεγάλη προσοχή στο σχήμα, στο χρώμα και στο μέγεθος των κόκκων (4,9).



Εικόνα 10: Σακιά αποθήκευσης και μεταφοράς σπόρων κακάο προς το εργοστάσιο

### 2.1.2 Στο εργοστάσιο

Μόλις παραληφθούν οι σπόροι του κακάο από το εργοστάσιο ελέγχονται όσον αφορά την ποιότητά τους και για τυχόν σφάλματα στον τρόπο ζύμωσης, στεγνώματος και μεταφοράς τους. Το ακατέργαστο κακάο καθαρίζεται από τυχόν ξένα σώματα και σκόνη και αποθηκεύεται σε σιλό ανά ποικιλία. Κατά την αποθήκευση, λόγω της ευαισθησίας του προϊόντος σε εξωτερικές μολύνσεις, ελέγχονται συνεχώς η θερμοκρασία, η υγρασία και ο εξαερισμός διότι είναι πολύ σημαντικό να διατηρείται σε βέλτιστες συνθήκες (4,9).

### 2.1.2.1 Καβούρντισμα

Το καβούρντισμα αποτελεί ένα σημαντικό στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας της κακαόμαζας. Κατά το στάδιο αυτό αναπτύσσεται περαιτέρω το άρωμα του κακάο και μειώνεται ακόμα περισσότερο η υγρασία των σπόρων. Επιπλέον κατά το καβούρντισμα χαλαρώνει το προστατευτικό κέλυφος και αποχωρίζεται ευκολότερα από το καρπό. Το καβούρντισμα πραγματοποιείται σε ειδικούς φούρνους ισχυρά ρεύματα αέρα, κόσκινα, βούρτσες και μαγνήτες, που αφαιρούν μικρές πέτρες, καρφιά, κομματάκια ξύλων και ίνες από τα σακιά. Για να μπορεί το κακάο να αλεστεί και να αναμιχθεί με μια μάζα βουτύρου, θα πρέπει οι λοβοί να ψηθούν για περίπου μισή ώρα στους 130-150°C. Το καβούρντισμα διαφέρει από την μια ποικιλία στην άλλη, επειδή κάθε ποικιλία χρειάζεται διαφορετική θερμοκρασία. Ταυτόχρονα αλλάζει και το χρώμα του κακάο. Στη συνέχεια οι καβουρντισμένοι σπόροι αποφλοιώνονται καθαρίζονται και τεμαχίζονται σε μικρά κομμάτια (*Nibs*<sup>1</sup>). Στη συνέχεια γίνονται γενικές μετρήσεις όπως το περιεχόμενο των λιπαρών και του νερού. Βασική προϋπόθεση για το κακάο που βρίσκεται σε κόκκους είναι, να έχει περιεχόμενο σε λιπαρά μεγαλύτερο από 50% αλλά όχι περισσότερο από 3% υγρασία και 2% ξένα σώματα (όπως κομμάτια από το κέλυφος ή το φλοιό). Πριν την τελική ανάμιξη με τις υπόλοιπες πρώτες ύλες, έχουν μια πικρή και έντονη γεύση και αφού αυτά τα κομμάτια κακάο(*Nibs*) προέρχονται κατευθείαν από το κακαόδεντρο, περιέχουν μεγάλη ποσότητα θεοβρωμίνης. Η διαδικασία του καβουρντίσματος αναπτύσσει το τελικό καφέ χρώμα της σοκολάτας (4,9,10).

### 2.1.2.2 Σπάσιμο και άλεση των σπόρων

Μόλις κρυώσουν οι καβουρντισμένοι κόκκοι, ακολουθεί άλεση των κόκκων κακάο σε δύο στάδια. Σε πρώτο στάδιο το στερεό μετατρέπεται σε ρευστή πάστα και στη συνέχεια οι κόκκοι συνθλίβονται σε κυλίνδρους προκειμένου να επιτευχθεί το απαιτούμενο μέγεθος σωματιδίων (4).

### 2.1.2.3 Παραγωγή κακαόμαζας

Η διαδικασία αυτή καταστρέφει τον κυτταρικό ιστό και απελευθερώνει τα λίπη που περιέχονται στο σπόρο, δηλαδή το βούτυρο του κακάο. Κατά την διαδικασία της άλεσης παράγεται ζέστη το βούτυρο λιώνει και κολλάει γύρω στα μόρια των κυττάρων, όπως οι

---

<sup>1</sup> *Nibs* ονομάζονται τα κομμάτια από τον σπόρο του κακάο, αφού περάσουν από την διαδικασία του καθαρισμού και του καβουρντίσματος και πριν αναμιχτούν με τα υπόλοιπα συστατικά που χρειάζονται ώστε η μάζα που προκύπτει να έχει τα χαρακτηριστικά της σοκολάτας.



πρωτεΐνες και το άμυλο. Το τελικό αποτέλεσμα είναι μια λαμπερή, καφέ κακαόμαζα με υπέροχο άρωμα. Η κακαόμαζα είναι καθαρή σοκολάτα στην υγρή της μορφή. Η σύστασή της είναι 53% βούτυρο από κακάο (λίπος), 17% υδατάνθρακες, 11% πρωτεΐνες, 6% ταννίνες και 1,5% θεοβρωμίνη. Η εξαγωγή της από τους μύλους άλεσης γίνεται σε ζεστές δεξαμενές, όπου και παραμένει μέχρι να έρθει η ώρα για την επόμενη διαδικασία. Αυτό γίνεται προκειμένου να μην κρυώσει και στερεοποιηθεί (4,9).

Η κακαόμαζα περιέχει και βούτυρο και στερεά μέρη κακάο. Προκειμένου όμως να παραχθούν τα διάφορα προϊόντα, τα δύο αυτά συστατικά πρέπει να διαχωριστούν και να αναμιχθούν σε διάφορες αναλογίες. Για τον διαχωρισμό της σκόνης από το βούτυρο κακάο, αφαιρείται το λίπος από την κακαόμαζα. Παλιότερα για να γίνει ο διαχωρισμός απλά έβραζαν την ψίχα, έτσι ώστε το λίπος να ανέβει στην επιφάνεια και να μπορεί να αφαιρεθεί ως ένα ενιαίο κομμάτι, αφού θα είχε κρυώσει.

Στις μέρες μας, η κακαόμαζα ζεσταίνεται στους 80-90°C και ρίχνεται σε υδραυλική πρέσα. Σε αυτή χρησιμοποιείται μεγάλη πίεση για να περάσει το βούτυρο κακάο μέσα από μικροσκοπικές τρύπες σε ανοξείδωτα κόσκινα. Στη συνέχεια, συλλέγεται και μπορεί να επεξεργαστεί ως υγρό ή σε συμπαγείς μάζες και αποθηκεύεται. Μετά τη συμπίεση, αυτό που μένει από την κακαόμαζα είναι γνωστό ως πίτες κακάο, οι οποίες μπορούν να γίνουν σκόνη. Προκειμένου να χρησιμοποιηθούν από την βιομηχανία τροφίμων η σκόνη και το βουτυροκακάο θα πρέπει να πληρούν όλες τις προδιαγραφές για την ποιότητα, το χρώμα και την γεύση. Υπάρχουν περίπου 60 διαφορετικά είδη σκόνης κακάο, τα οποία διαφέρουν στο χρώμα, από ανοιχτόχρωμα μέχρι και πολύ σκούρα, σχεδόν μαύρη, καθώς και στην γεύση, από ήπια μέχρι έντονη. Είναι διαθέσιμη σε διάφορες περιεκτικότητες λίπους 10-12%, 16-18% και 22-24%. Η πιο διαδεδομένη σκόνη κακάο είναι αυτή με περιεκτικότητα λίπους 10-12%. Αφού ολοκληρωθεί αυτό το στάδιο η σκόνη συσκευάζεται και στέλνεται για επιπλέον επεξεργασία (11).

#### **2.1.2.4 Επεξεργασία με αλκαλικά διαλύματα**

Ένα επιπλέον στάδιο επεξεργασίας είναι η επεξεργασία των σπόρων ή της κακαόμαζας (και της σκόνης κακάο) με αλκαλικά διαλύματα για την αλλαγή του χρώματος και της γεύσης. Το στάδιο αυτό δεν αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της παραγωγικής διαδικασίας και ακολουθείται συνήθως για την παραγωγή συγκεκριμένων προϊόντων κακάο (μαύρη σκόνη κακάο, ροφήματα κακάο, κακάο για επικάλυψη κλπ) (11,12).

## **2.2 Παραγωγή σοκολάτας**

### **2.2.1 Ανάμειξη**

Τα βασικά υλικά για την παραγωγή σοκολάτας είναι καβουρντισμένοι και αποφλοιωμένοι κόκκοι κακάο (*cocoa nibs*), κακαόμαζα, ζάχαρη, γλυκαντικά, βούτυρο κακάο, γάλα, ζωικό ή φυτικό λίπος και γαλακτωματοποιητές. Ο κακαοπολτός μεταφέρεται σε αναμκτήρες όπου προστίθενται σε αυτόν, σύμφωνα με την επιθυμητή συνταγή, οι ανάλογες ποσότητες ζάχαρης, γάλακτος και βουτύρου κακάο. Τέλος, αναμειγνύονται καλά όλα τα υλικά μέχρι να πάρουμε ένα ομοιογενές μείγμα - πάστα σοκολάτας (που αποτελείται από μόνο μία φάση) με σχετικά αδρή υφή και πλαστική συνεκτικότητα (9).

### **2.2.2 Ραφινάρισμα**

Το ομοιογενές αυτό μείγμα (πάστα) μεταφέρεται αυτόματα σε ειδικά μηχανήματα που ονομάζονται πεντακύλινδροι, όπου επιτυγχάνεται η λέπτυνση του μείγματος. Η ραφιναρισμένη πάστα σοκολάτας αποθηκεύεται για 24 ώρες σε θερμοκρασία 45-50°C όπου ωριμάζει και αποκτά υφή ζύμης. Σε αυτό το στάδιο επεξεργασίας η πάστα σοκολάτας αποκτά τη λεπτή και βελούδινη υφή που αισθανόμαστε, όταν λιώνει η σοκολάτα στο στόμα μας (9,12).

### **2.2.3 Κονσάρισμα**

Μπορεί να θεωρηθεί και ως το τελικό στάδιο στη παραγωγή σοκολάτας και είναι σημαντικό για τη διαμόρφωση της επιθυμητής υφής και γεύσης του τελικού προϊόντος.

Συνήθως αποτελείται από δύο επιμέρους στάδια:

- Αρχικά μειώνεται η υγρασία, απομακρύνονται οι πτητικές ενώσεις και το βούτυρο κατανέμεται ομοιόμορφα ώστε τα στερεά συστατικά να βρίσκονται διεσπαρμένα σε συνεχόμενη λιπαρή φάση.
- Στη συνέχεια προστίθεται βούτυρο κακάο και γαλακτωματοποιητής (λεκιθίνη) και το μίγμα ομογενοποιείται περαιτέρω.

Η όλη διαδικασία εξαρτάται από το χρόνο και τη θερμοκρασία και λαμβάνει χώρα σε ειδικά μίξερ με θερμαινόμενες επιφάνειες. Εκεί η σκόνη ρευστοποιείται και αναδεύεται, ενώ ταυτόχρονα, γίνονται αντιδράσεις που δίνουν το χαρακτηριστικό άρωμα σε κάθε είδος σοκολάτας. Όσο μεγαλύτερη είναι η παραμονή του ρευστοποιημένου μείγματος στο στάδιο αυτό, τόσο καλύτερο είναι το γευστικό αποτέλεσμα του τελικού προϊόντος (12).

## 2.2.4 Μορφοποίηση και συσκευασία σοκολάτας

Το ρευστό μείγμα σοκολάτας, αφού μετριασθεί η θερμοκρασία του, μεταφέρεται αυτόματα με τις κατάλληλες σωληνώσεις σε ειδικά μηχανήματα όπου χύνεται στις φόρμες πλακιδίων. Στο σημείο αυτό μπορεί να προστεθούν και επιπλέον συστατικά, όπως αμύγδαλα, φουντούκια, γέμιση κλπ. Οι φόρμες μεταφέρονται αυτόματα στα ψυγεία κι έπειτα από ορισμένο χρονικό διάστημα η σοκολάτα στερεοποιείται.

Στη συνέχεια, οι πλάκες τυλίγονται σε φύλλα κασσίτερου για να εξασφαλιστεί η διατήρησή τους και αποθηκεύονται σε κατάλληλους, κλιματιζόμενους χώρους, μέχρι να φτάσουν στα σημεία πώλησης. Σημειώνεται ότι ο χρόνος διατήρησης της φυσικής σοκολάτας είναι έως 6 μήνες, ενώ της αντίστοιχης με προσμείξεις είναι έως 3 μήνες (12).

## 2.3 Φυσικές ιδιότητες της σοκολάτας

- Το σημείο τήξεως της σοκολάτας έχει πολύ μικρό εύρος και κυμαίνεται από 27-30°C, κάτι που την καθιστά άκρως ευαίσθητη στην θερμοκρασία του ανθρώπινου σώματος. Αυτή η ιδιότητα της σοκολάτας οφείλεται στη σύσταση των τριγλυκερίδιων που περιέχει το βούτυρο του κακάο.
- Η υφή της σοκολάτας εξαρτάται από τον βαθμό κονιορτοποίησης των κακαοβάλανων που περιέχει. Όσο μικρότερα είναι τα κομμάτια τόσο καλύτερη είναι η ποιότητα της σοκολάτας. Για παράδειγμα αυτά της σοκολάτας πρώτης ποιότητας κυμαίνονται από 10 έως 12μm ενώ αυτά δεύτερης ποιότητας που χρησιμοποιούνται κυρίως στην ζαχαροπλαστική είναι 20-40μm δίνοντας έτσι μια πιο αδρή υφή στην σοκολάτα.
- Η γεύση της σοκολάτας είναι μια από τις πιο πολύπλοκες ιδιότητές της, καθώς περισσότερα από ένα συστατικά είναι υπεύθυνα γι' αυτή. Αν και κατά την παρασκευή της αναπτύσσονται πολλές χημικές ενώσεις, δεν υπάρχει κάποια συγκεκριμένη χημική σύσταση που να αντιπροσωπεύει την γεύση της. Έχουν ταυτοποιηθεί 30-50 διαφορετικές ενώσεις, οι οποίες υπάρχουν στην ζυμωμένη και αποξηραμένη κακαόμαζα και στις οποίες αποδίδονται το άρωμα και η γεύση της σοκολάτας (13).

## 2.4 Προϊόντα σοκολάτας

Με τον όρο σοκολάτα εννοούμε μια μεγάλη ποικιλία προϊόντων που προέρχονται από το κακάο, το οποίο αναμιγνύεται με λίπος και ζάχαρη άχνη για να πάρουμε την τελική μορφή της σοκολάτας. Υπάρχουν πολλά είδη σοκολάτας τα οποία κατηγοριοποιούνται ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε κακάο. Προκειμένου να παραχθεί 1 κιλό σοκολάτας χρειάζεται να

γίνει επεξεργασία σε περίπου 300 με 600 σπόρους κακάο, ανάλογα με την επιθυμητή περιεκτικότητα σε κακάο. Όλα τα είδη σοκολάτας παρασκευάζονται με την ίδια ακριβώς διαδικασία και διαφοροποιούνται μόνο ως προς τη σύστασή τους. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή σοκολάτας περιλαμβάνουν: σκόνη κακάο, βούτυρο κακάο σκόνη γάλακτος, ξηρούς καρπούς, σταφίδες, λεκιθίνη σόγιας, βαμβακέλαιο, βούτυρο γάλακτος, διογκωμένη όριζα, αμυλοσιρόπιο, ζάχαρη από EBZ, καρύδα, ζαχαρούχο συμπυκνωμένο γάλα κ.α. (4,14,15).

#### 2.4.1 Σύσταση

Τα προϊόντα σοκολάτας αποτελούνται κυρίως από τα παρακάτω συστατικά:

- Κακαόμαζα: κόκκοι κακάο στους οποίους έχει αφαιρεθεί το κέλυφος και έχουν υποστεί ζύμωση, καβούρντισμα και άλεσμα μέχρι να υγροποιηθούν. Αυτό το υγρό αποτελείται από βούτυρο κακάο και στερεά μέρη κακάο, τα οποία υπάρχουν φυσικά στον σπόρο κακάο.
- Βούτυρο κακάο: Φυσικό λίπος από τον σπόρο κακάο. Το επιπλέον βούτυρο κακάο ενισχύει την γεύση και την υφή που έχει η σοκολάτα στο στόμα.
- Ζάχαρη
- Λεκιθίνη: Ένας γαλακτωματοποιητής που παρασκευάζεται από σόγια, και βοηθά τα συστατικά της σοκολάτας να ομογενοποιηθούν μεταξύ τους.
- Βανίλια ή βανιλίνη και άλλες γεύσεις.

Επίσης μπορεί να περιλαμβάνει:

- Γάλα, για τις σοκολάτες γάλακτος,
- Φρούτα, ξηρούς καρπούς και άλλα πρόσθετα.

Τα διάφορα είδη παρασκευάζονται από απλούς, μαζικά παραγόμενους κόκκους κακάο, από αρωματικούς και ακριβότερους ή από μια μίξη αυτών. Η σύνθεση του μίγματος, η προέλευση του σπόρου κακάο, η μεταχείριση και το καβούρντισμα των σπόρων καθώς και η ποσότητα των πρόσθετων ουσιών που χρησιμοποιούνται επηρεάζει σημαντικά τη γεύση και την τιμή του τελικού προϊόντος, δηλαδή της σοκολάτας (16,17).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα συστατικά της σοκολάτας ανά είδος:

**Πίνακας 1:Συστατικά στη σοκολάτα ανά είδος**

Ανά 100 g	Σοκολάτα υγείας	Σοκολάτα γάλακτος	Λευκή σοκολάτα
Πρωτεΐνη (g)	4.7	8.4	8.0
Λίπος (g)	29.2	30.3	30.9
Θερμίδες	525	529	529
Υδατάνθρακες (g)	64.8	59.4	58.3
Ασβέστιο (mg)	38	220	270
Μαγνήσιο (mg)	100	55	26
Σίδηρος (mg)	2.4	1.6	0.2
Ψευδάργυρος (mg)	0.2	0.2	0.9
Καροτίνη (Βιταμίνη Α) (mcg)	40	40	75
Βιταμίνη Ε (mg)	0.85	0.74	1.14
Θειαμίνη (Βιταμίνη Β1) (mg)	0.07	0.10	0.08
Ριβοφλαβίνη (Βιταμίνη Β2) (mg)	0.08	0.23	0.49
Νιασίνη (Βιταμίνη Β3) (mg)	0.4	0.2	0.2
Βιταμίνη Β6 (mg)	0.07	0.07	0.07
Βιταμίνη Β12 (mcg)	-	ίχνος	ίχνος
Φολικό οξύ (mcg)	10	10	10
Βιταμίνη C	0	0	0

(Πηγή: McCance και Widdowson's "The composition of Foods" 5η έκδοση)

Οι πιο δημοφιλείς τύποι σοκολάτας που κυκλοφορούν στην ελληνική αγορά είναι:



**Εικόνα 11:Διάφοροι τύποι σοκολάτας**

- Κουβερτούρα
- Σοκολάτα υγείας
- Σοκολάτα γάλακτος
- Αμυγδάλου
- Λευκή

Η σοκολάτα πωλείται σε πολλές διαφορετικές μορφές. Οι περιγραφές αυτών των προϊόντων και οι όροι των ειδικών ποικίλλουν πολύ. Οι ονομασίες που ισχύουν για το κάθε

προϊόν στην Ευρωπαϊκή Ένωση τοποθετήθηκαν στο «Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και την Οδηγία 2000/36/ΕΕ του Συμβουλίου στις 23 Ιουνίου 2000, σχετικά με τα Προϊόντα του Κακάο και της Σοκολάτας με σκοπό την Ανθρώπινη Κατανάλωση» (4,15,17).

Ο παρακάτω πίνακας δείχνει τη σύσταση των προϊόντων σοκολάτας, σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή οδηγία για τους κανονισμούς των προϊόντων κακάο και σοκολάτας (18).

**Πίνακας 2: Σύσταση προϊόντων σοκολάτας σύμφωνα με τις Ευρωπαϊκές οδηγίες και κανονισμούς**

Προϊόν σοκολάτας	Ολικά στερεά κακάο	Βούτυρο κακάο	Άπαχα στερεά κακάο	Ολικό Λίπος <sup>2</sup>	Λίπος Γάλακτος	Στερεά γάλακτος	Αλεύρι/ Άμυλο
Σοκολάτα απλή	≥ 35%	≥ 18%	≥ 14%				
Σοκολάτα Κουβερτούρα	≥ 35%	≥ 31%	≥ 2.5%				
Σοκολάτα τρούφα ή νιφάδες	≥ 32%	≥ 12%	≥ 14%				
Σοκολάτα Γάλακτος	≥ 25%		≥ 2.5%	≥ 25%	≥ 3.5%	≥ 14%	
Σοκολάτα Γάλακτος Κουβερτούρα	≥ 25%		≥ 2.5%	≥ 31%	≥ 3.5%	≥ 14%	
Σοκολάτα γάλακτος τρούφα ή νιφάδες	≥ 20%		≥ 2.5%	≥ 12%	≥ 3.5%	≥ 12%	
Οικογενειακή σοκολάτα γάλακτος	≥ 20%		≥ 2.5%	≥ 25%	≥ 5%	≥ 20%	
Κρέμα σοκολάτας	≥ 25%		≥ 2.5%	≥ 25%	≥ 5.5%	≥ 14%	
Αποβουτυρωμένο γάλα σοκολάτας	≥ 25%		≥ 2.5%	≥ 25%	≤ 1%	≥ 14%	
Άσπρη σοκολάτα		≥ 20%				≥ 14%	
Ζεστή σοκολάτα	≥ 35%	≥ 18%	≥ 14%				≤ 8%
Ζεστή οικογενειακή σοκολάτα	≥ 30%	≥ 18%	≥ 12%				≤ 18%

<sup>2</sup>Ο όρος «ολικό λίπος» αναφέρεται στο συνδυασμό βούτυρο κακάο και λίπος γάλακτος.

## 2.4.2 Είδη σοκολάτας

Τα κυριότερα είδη σοκολάτας με βάση τη περιεκτικότητα τους σε στερεά κακάο, βουτυροκακάο, ζάχαρη και γάλα είναι τα ακόλουθα:

### 2.4.2.1 Μαύρη σοκολάτα (*Dark or black chocolate*)

Η μαύρη σοκολάτα ή σοκολάτα υγείας αποτελείται κυρίως από στερεά κακάο και βούτυρο κακάο. Η έννοια «μαύρη σοκολάτα» αναφέρεται στο γεγονός ότι δεν περιέχουν καθόλου (ή ελάχιστο) γάλα. Στην Αμερική δεν υπάρχει επίσημος ορισμός ενώ στην Ευρωπαϊκή Ένωση έχει καθοριστεί ελάχιστη περιεκτικότητα σε στερεά κακάο 35%. Έχει το μεγαλύτερο ποσοστό σε κακάο καθώς περιέχουν την μεγαλύτερη ποσότητα στερεών κακάο από άλλες σοκολάτες.



Εικόνα 12: Τυπική μαύρη σοκολάτα της διεθνούς και ελληνικής αγοράς

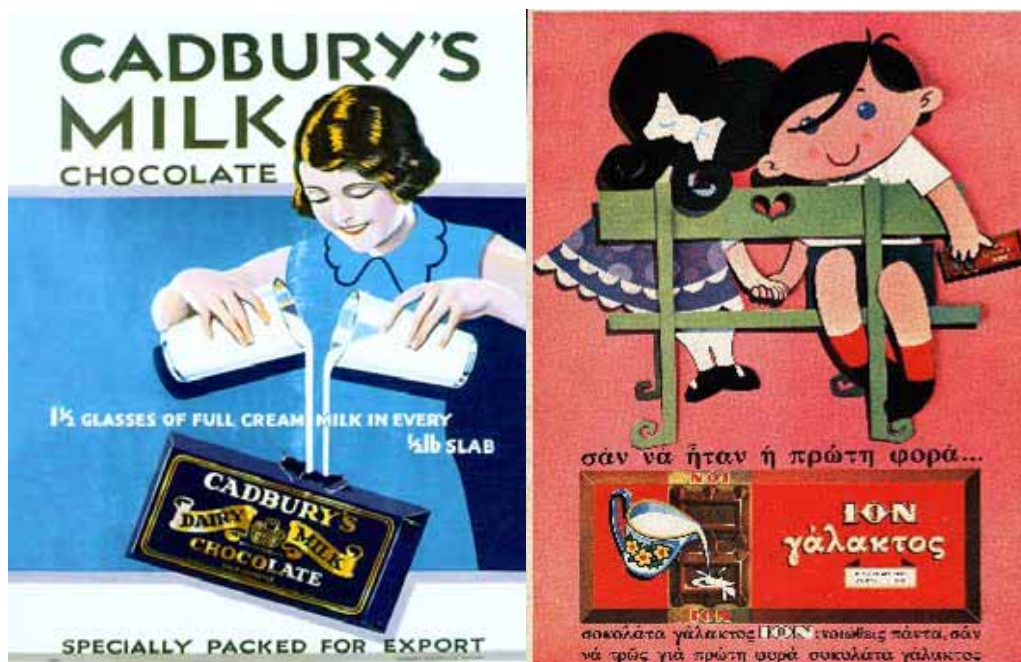
Η μαύρη σοκολάτα υγείας διακρίνεται σε διάφορους τύπους, με γλυκιά έως και πικρή γεύση, αναλόγως την περιεκτικότητα της σε στερεά μέρη κακάο και βούτυρο κακάο. Παρακάτω αναφέρονται μερικοί από τους πιο συνηθισμένους συνδυασμούς:

- Πικρή σοκολάτα: Αποτελείται σχεδόν από 100% κακαόμαζα στην οποία προστίθεται βούτυρο για την παρασκευή στερεού προϊόντος. Χρησιμοποιείται κυρίως στη ζαχαροπλαστική και μαγειρική καθώς έχει αρκετά πικρή γεύση.
- Γλυκόπικρη σοκολάτα: Αποτελείται από κακαόμαζα, ζάχαρη (λιγότερο από 1/3), περισσότερο βουτυροκακάο, βανίλια και μερικές φορές λεκιθίνη. Πρέπει να περιέχει τουλάχιστον 35% στερεά μέρη κακάο και η καλής ποιότητας σοκολάτες αυτού του είδους περιέχουν συνήθως 60-85% κακάο. Η ποσότητα της ζάχαρης εξαρτάται την περιεκτικότητα σε κακάο προκειμένου να διατηρείται η χαρακτηριστική πικρή γεύση.

- Ημίγλυκη σοκολάτα: Περιέχει συνήθως 40-62% στερεά μέρη κακάο και ζάχαρη (έως και 50%).
- Γλυκιά σοκολάτα: περιέχει συνήθως 35-45% στερεά μέρη κακάο και ζάχαρη σε περιεκτικότητα μεγαλύτερη του 50%.
- Κουβερτούρα: Ο όρος αυτός αναφέρεται σε σοκολάτες πλούσιες σε βουτυροκακάο και μερικές φορές είναι συνώνυμος με τη γλυκόπικρη και την ημίγλυκη σοκολάτα. Οι σοκολάτες του τύπου αυτού έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε κακάο και χρησιμοποιούνται κυρίως στη ζαχαροπλαστική (17,19,20).

#### 2.4.2.2 Σοκολάτα γάλακτος (*Milk chocolate*)

Περιέχει τα ίδια συστατικά με την σοκολάτα υγείας με επιπλέον προσθήκη στερεών μερών γάλακτος. Περιέχει συνήθως 10-20% στερεά μέρη κακάο (συμπεριλαμβανομένου του κακάο και του βούτυρο κακάο) και περισσότερο από 12% στερεά μέρη γάλακτος. Συνήθως το γάλα που περιέχεται σε αυτή είναι σε στερεή μορφή, δηλαδή σε σκόνη. Είναι η πιο κοινή και αγαπητή, κυρίως από τα παιδιά, σοκολάτα (17,20).



Εικόνα 13: Δυο από τις πιο διαδεδομένες μάρκες σοκολάτας γάλακτος στην διεθνή και ελληνική αγορά

#### 2.4.2.3 Άσπρη σοκολάτα (*White chocolate*)



Η άσπρη σοκολάτα είναι ένα παράγωγο ζαχαροπλαστικής της γνωστής μας σοκολάτας. Ως άσπρη σοκολάτα ορίζεται το στερεό τρόφιμο που παρασκευάζεται με την ανάμιξη και λείανση του βούτυρο κακάο με ένα ή περισσότερα από τα προαιρετικά γαλακτοκομικά συστατικά που εγκρίνει ο Παγκόσμιος Οργανισμός Τροφίμων και μια ή περισσότερες γλυκαντικές ουσίες. Περιέχει το λιγότερο 20% βούτυρο κακάο, το ελάχιστο 14% σκόνη γάλακτος, 3.5% λίπος γάλακτος, και το ανώτερο 55% γλυκαντικά υδατανθρακικής προέλευσης καθώς και λεκιθίνη ως γαλακτωματοποιητή και βανίλια ή άλλες αρωματικές ύλες. Δεν περιέχει κανένα μη-λιπαρό συστατικό από τον σπόρο κακάο και έτσι έχει μια λευκή απόχρωση.



**Εικόνα 14: Άσπρη σοκολάτα βελγικής προέλευσης**

Το σημείο τήξης του βούτυρο κακάο, του κύριου συστατικού της άσπρης σοκολάτας, είναι αρκετά υψηλό έτσι ώστε σε θερμοκρασία δωματίου να παραμένει σε στερεή μορφή αλλά αρκετά χαμηλό ώστε να λιώνει στο ανθρώπινο στόμα. Σε πολλές χώρες η άσπρη σοκολάτα δεν θεωρείται καν σοκολάτα και σε μερικές περιοχές δεν επιτρέπεται να την αποκαλούν με αυτή την ονομασία (17,21,22).

## 2.5 Σύσταση κακάο

Οι σπόροι κακάο αποτελούνται κυρίως από βούτυρο κακάο 50-57%, πρωτεΐνες 11,5%, οργανικά οξέα 9,5%, κελουλόζη 9%, πολυφαινόλες 6%, νερό 5%, άλατα μετάλλων 2,6%, θεοβρωμίνη 1,2%, σάκχαρα 10% και καφεΐνη 0,2% (9).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η σύσταση και οι θρεπτικές ύλες του σπόρου κακάο (17,23).

Πίνακας 3:Συστατικά στο κακάο(σπόρος, βρώσιμος σπόρος)

<u>Κακάο</u>					
<u>Σπόρος</u>				<u>Βρώσιμος σπόρος</u>	
<u>Γενικά</u>		<u>Ανά 100γρ.</u>			
Βούτυρο κακάο	50-57%	Θερμίδες	500kcal	Νερό	79.7-88.5%
Πρωτεΐνες	11.5%	Νερό	3.6g	Λευκοματοειδή (αλβουμινοειδή)	0.5-0.7%
Οργανικά Οξέα	9.5%	Πρωτεΐνες	12.0g	Γλυκόζη	8.3-13.1%
Κελουλόζη	9%	Λίπος	43.3g	Σουρκόζη	0.4-0.9%
Πολυφαινόλες	6%	Υδατάνθρακες	34.7g	Μη πτητικά οξέα (όπως τρυγικό)	0.2-0.4%
Νερό	5%	Φυτικές ίνες	8.6g	Τριοξειδίο του σιδήρου (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.03%
Άλατα μετάλλων	2.6%	ash	3.4g	Ιχνοστοιχεία (K, Na, Ca, Mg)	0.4%
Θεοβρωμίνη	1.2%	Ασβέστιο	106mg		
Καφεΐνη	0.2%	Φώσφορο	537mg		
Σάκχαρα	10%	Σίδηρο	3.6mg		
		β-καροτίνη	30mg		
		Θειαμίνη	0.17		
		Νιασίνη	1.7mg		
		Ασκορβικό οξύ	3mg		
		Ριβοφλαβίνη	0.14mg		

### Συγκεκριμένα:

Ανά 100γρ. ο σπόρος περιέχει 500 θερμίδες, 3.6γρ. νερού, 12.0γρ. πρωτεϊνών, 46.3γρ. λίπους, 34.7γρ. υδατανθράκων, 8.6γρ. φυτικών ινών, 3.4γρ. τέφρα, 106mg ασβεστίου, 537mg P (φωσφόρου), 3.6mg Fe (σιδήρου), 30μg β-καροτίνης, 0.17mg. θειαμίνη, 0.14mg

ριβοφλαβίνη, 1.7mg νιασίνη και 3mg ασκορβικό οξύ (2). Σύμφωνα με την εγκυκλοπαίδεια “*The Wealth of India*” ο βρώσιμος πολτός του φρούτου περιέχει 79.7-88.5% νερό, 0.5-0.7% λευκωματοειδή (αλβουμινοειδή), 8.3-13.1% γλυκόζη, 0.4-0.9% σουκρόζη, ίχνη αμύλου, 0.2-0.4% μη πτητικά οξέα (όπως το τρυγικό), 0.03% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (τριοξείδιο του σιδήρου) και 0.4% ανόργανα στοιχεία όπως K, Na, Ca, Mg.

Το κέλυφος περιέχει 11.0% υγρασία, 3.0% λίπος, 13.5% πρωτεΐνες, 16.5% αδιάλυτες φυτικές ίνες, 9.0% ταννίνες, 6.0% πεντοζάνες(πολυσακχαρίτες που περιέχονται στο κυτταρικό τοίχωμα των σιτηρών), 6.5% τέφρα και 0.75% θεοβρωμίνη.

Οι ωμοί καρποί περιέχουν 0.24%mg/100g θειαμίνη, 0.41mg ριβοφλαβίνη, 0.09mg πυριδοξίνη, 2.1mg νικοτιναμίδιο και 1.35mg παντοθενικό οξύ.

Τα ολικά λιπαρά οξέα του κακάο είναι 26.2% παλμιτικό 34.4% στεατικό, 37.3% ελαϊκό οξύ, 2.1% λινολενικό οξύ και ίχνη ισοελαϊκού οξέος. Τα γραμμάρια των επιμέρους αμινοξέων ανα 100γρ κακάο, στα διαλυτά στο νερό κλάσματα των σπόρων που δεν έχουν υποστεί ζύμωση και αυτών που έχουν, είναι αντίστοιχα: λυσίνη 0.08 και 0.56, ιστιδίνη 0.08 και 0.04, αργινίνη 0.08 και 0.03, θρεωνίνη 0.14 και 0.84, σερίνη 0.88 και 1.99, γλουταμινικό οξύ 1.02 και 1.77, προλίνη 0.72 και 1.97, γλυκίνη 0.09 και 0.35, αλανίνη 1.04 και 3.61, βαλίνη 0.57 και 2.60, ισολευκίνη 0.56 και 1.68, λευκίνη 0.45 και 4.75, τυροσίνη 0.57 και 1.27 και φαινυλαλανίνη 0.56-3.36γρ./100γρ. Επίσης οι καρποί που δεν έχουν υποστεί ζύμωση και αυτοί που έχουν υποστεί περιέχουν 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ, βανιλικό οξύ, π-κουμαρικό οξύ (φυτοχημικό με αντιοξειδωτική δράση), φαιρουλικό οξύ (φυτικές πολυφαινόλες) και συριγγικό οξύ, ενώ οι καρποί που έχουν υποστεί ζύμωση περιέχουν επιπλέον πρωτοκατεχικό, φαινυλοξικό, λακτόνη, εσκουλετίνη καθώς και ο- και π- διυδροφαινόλες. Το καφεϊκό οξύ συναντάται στους καρπούς που δεν έχουν υποστεί ζύμωση. Το κακάο περιέχει πάνω από 300 πτητικές ουσίες, συμπεριλαμβανομένου εστέρων, λακτόνες υδατανθράκων, μονοκαρβονυλικές ενώσεις, πυραζίνες, πυρρολικές ενώσεις κ.α.. Οι αρωματικές ουσίες που περιέχει είναι αλειφατικοί εστέρες, πολυφαινόλες, ακόρεστα αρωματικά καρβονύλια, πυραζίνες, δικετοπιπεραζίνες και θεοβρωμίνη. Το κακάο επίσης περιέχει περίπου 18% πρωτεΐνες, βούτυρο κακάο, αμίνες, αλκαλοειδή (στα οποία ανήκει και η θεοβρωμίνη 0.5-2.7%) και καφεΐνη. Σε αντίθεση με τα αλκαλοειδή (και κυρίως τη θεοβρωμίνη), οι ταννίνες και άλλα συστατικά που περιέχονται στο φλοιό του κακάο, περιέχουν μια χρωστική ουσία η οποία είναι ένας γλυκοζίτης πολυφλαβονών με μοριακό βάρος πάνω από 1500, η οποία θεωρείται ότι είναι ανθεκτική στην θερμότητα και στο φώς και σταθερή σε pH=3-11 (χρήσιμη ως χρωστική τροφίμων).

Σε σύγκριση με τον καφέ και το τσάι, το κακάο περιέχει λίγη ποσότητα καφεΐνης. Η κυριότερη μεθυλξανθίνη που περιέχετε στο κακάο είναι η θεοβρωμίνη η οποία βρίσκεται σε ποσοστό 2-3% κατά βάρος και σε μικρές ποσότητες περιέχει καφεΐνη σε ποσοστό 0,2%. Η θεοβρωμίνη επιδρά ελάχιστα στο κεντρικό νευρικό σύστημα, σε αντίθεση με την καφεΐνη. Γι' αυτό τον λόγο το κακάο και τα προϊόντα του, ως ροφήματα, μπορούν να καταναλωθούν από παιδιά χωρίς φόβο να προκληθεί υπερένταση ή αϋπνία (17,3).

## 2.6 Βούτυρο από κακάο και λιπαρά οξέα

Τα κύρια λιπαρά οξέα που υπάρχουν στο βούτυρο από κακάο ανά κατηγορία είναι: στην κατηγορία των μονοακόρεστων λιπαρών οξέων το ελαϊκό οξύ (35%), στην κατηγορία των πολυακόρεστων το λινολενικό οξύ (3%) και στην κατηγορία των κορεσμένων το στεατικό (35%) και το παλμιτικό (25%).

Πίνακας 4:Λιπαρά οξέα στο βούτυρο κακάο

<u>Κατηγορίες</u>	<u>Λιπαρά οξέα</u>	<u>Ποσότητα</u>
<b>Μονοακόρεστα</b>	Ελαϊκό οξύ	35%
<b>Πολυακόρεστα</b>	Λινολενικό οξύ	3%-4,1%
<b>Κορεσμένα</b>	Παλμιτικό 25%	Στεατικό 35%
<b>Στερόλες</b>		
<b>Χοληστερόλη</b>		

Το βούτυρο από κακάο περιέχει κυρίως τριγλυκερίδια από λιπαρά οξέα τα οποία αποτελούνται κυρίως από ελαϊκό, στεατικό και παλμιτικό οξύ. Πάνω από 73% από τα τριγλυκερίδια είναι σε μορφή ελαΰλο-παλμιτυλο-στεατίνη και ελαΰλο-διστεατίνη, τα υπόλοιπα είναι κυρίως γλυκερίνες παλμίτυλο-διελαΐνη και στεατυλο- διελαΐνη με το μικρότερο ποσοστό να είναι γλυκερίδια τριελαΐνης). Τα επίπεδα του λινολεϊκού οξέος που έχουν μετρηθεί μπορεί να φτάσουν και μέχρι 4.1%. Επίσης στο βούτυρο από κακάο συναντάμε μικρές ποσότητες από στερόλες και μεθυλοστερόλες κυρίως της β-σιτοστερόλης, στιγμαστερόλης και καμπεστερόλης (13).

## 2.7 Διατροφική αξία σοκολάτας

### 2.7.1 Μακροθρεπτικά συστατικά

Τα μακροθρεπτικά συστατικά της σοκολάτας διαφέρουν αναλόγως το είδος της σοκολάτας. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται αναλυτικά για το κάθε είδος:

Πίνακας 5: Μακροθρεπτικά συστατικά της σοκολάτας (Dillinger et al.,2000)

Είδη/Μακροθρεπτικά	ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ/100g	ΛΙΠΟΣ/100g	ΠΡΩΤΕΙΝΗ/100g
ΜΑΥΡΗ ΣΟΚΟΛΑΤΑ	63,5g	28,0g	5,0g
ΣΟΚΟΛΑΤΑ	56,9g	30,7g	7,7g
ΓΑΛΑΚΤΟΣ			
ΛΕΥΚΗ ΣΟΚΟΛΑΤΑ	58,3g	30,9g	8,0g

### 2.7.2 Μεταλλικά στοιχεία

Το κακάο και η σοκολάτα είναι αρκετά πλούσια σε μέταλλα όπως κάλιο, νάτριο, ασβέστιο, μαγνήσιο, μαγγάνιο, φώσφορο, σίδηρο, χαλκό και ψευδάργυρο. Η περιεκτικότητα ποικίλλει αναλόγως την ποικιλία του καρπού καθώς και την περιοχή καλλιέργειας, αφού από περιοχή σε περιοχή διαφέρει η διαθεσιμότητα του εδάφους σε μεταλλικά στοιχεία. Έτσι, η περιεκτικότητα των μετάλλων στη σοκολάτα εξαρτάται από την ποσότητα του κακάο που έχει χρησιμοποιηθεί κατά την παρασκευή της. Ως εκ τούτου, η σοκολάτα με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μεταλλικά στοιχεία είναι η μαύρη (13).

Στον παρακάτω πίνακα υπάρχουν τα κυριότερα μέταλλα που εντοπίζονται στη σκόνη του κακάο και την σοκολάτα γάλακτος.

Πίνακας 6:Περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία σε διάφορα προϊόντα σοκολάτας πλούσια σε φλαβονοειδή

Ιχνοστοιχεία/μεταλλικά στοιχεία	Ασβέστιο	Χαλκός	Σίδηρος	Μαγνήσιο	Φώσφορος	Ποττάσιο	Νάτριο	Ψευδάργυρος
Προϊόντα σοκολάτας πλούσια σε φλαβονοειδή								
Σπόροι κακάο (θρεπτικά συστατικά/44g)	49.2	1.2	1.5	171.0	212.7	450.1	7.1	1.8
Σκόνη κακάο (θρεπτικά συστατικά/44g)	74.4	2.0	6.1	261.4	349.8	905.5	4.0	3.5
Λικέρ κακάο (θρεπτικά συστατικά/44g)	40.0	1.1	5.9	138.2	190.5	450.6	1.3	1.9

<b>Μαύρη(ημίγλυκη) σοκολάτα (210,8Kcal/μερίδα 1 μπάρα=44g)</b>								
-Θρεπτικά συστατικά/μερίδα	14.1	0.3	1.4	50.6	58.1	160.6	4.8	0.7
-Θρεπτικά συστατικά/100g	6.7	0.1	0.7	24.0	27.5	76.1	2.3	0.3
<b>Σοκολάτα γάλακτος (225,7kcal/μερίδα, 1 μπάρα=44g)</b>								
-Θρεπτικά συστατικά/ μερίδα	84.0	0.2	0.6	26.4	95.0	169.4	36.1	0.6
-Θρεπτικά συστατικά/100g	37.2	0.1	0.3	11.7	42.1	75.0	16.0	0.3
<b>Μήλα (81,4kcal/μερίδα 1 μεσαίου μεγέθους =6.985cm διάμετρο=138g)</b>								
-Θρεπτικά συστατικά/ μερίδα	9,7	0,1	0,2	6,9	9,7	158,7	-	0,1
-Θρεπτικά συστατικά/100g	11,9	0,1	0,3	8,5	11,9	194,9	-	0,1
<b>Χυμός Cranberry(μούρο) (144,2Kcal/μερίδα8oz=253 g)</b>								
-Θρεπτικά συστατικά/ μερίδα	7.6	<0.1	0.4	5.1	5.1	45,5	5,1	0,2
-Θρεπτικά συστατικά/100g	5.3	<0.1	0.3	3.5	3.5	31,6	3,5	0,1
<b>Κόκκινο κρασί (74,2Kcal/μερίδα, 3,5oz=103g)</b>								
-Θρεπτικά συστατικά/ μερίδα	8.2	<0.1	0.4	13.4	14.4	115.4	5.1	0.1
-Θρεπτικά συστατικά/100g	11.1	<0.1	0.6	16.1	19.4	155.5	6.9	0.1
<b>Βρασμένο μαύρο τσάι(1,8Kcal/μερίδα, 6oz=178g)</b>								
-Θρεπτικά συστατικά/ μερίδα	-	<0.1	<0.1	1.8	1.8	37.4	-	0.1

### 2.7.3 Ιχνοστοιχεία

Οι σπόροι του κακάο περιέχουν διάφορα ιχνοστοιχεία, μερικά από τα οποία παραμένουν σε υψηλές συγκεντρώσεις στην επεξεργασμένη σοκολάτα. Η ποσότητα που παρακρατείται από το σπόρο του κακάο εξαρτάται από την ποσότητα των στερεών του κακάο που περιέχονται στην σοκολάτα. Έτσι, η μαύρη σοκολάτα έχει περισσότερα ιχνοστοιχεία από τη σοκολάτα γάλακτος. Αν και ο σπόρος του κακάο έχει από μόνος του μεγάλη περιεκτικότητα σε φυτικό οξύ, τα στάδια του καβουρντίσματος και οι υψηλές θερμοκρασίες κατά την επεξεργασία του καρπού προκαλούν υδρόλυση των εστέρων του φυτικού οξέως. Το

σοκολατούχο γάλα υποστηρίζεται ότι μπορεί να εμπλουτίσει τον οργανισμό με σίδηρο. Αν και πολλά ιχνοστοιχεία είναι απαραίτητα για την αγγειακή λειτουργία, επαρκείς ποσότητες από διαιτητικό μαγνήσιο, χαλκό, κάλιο και ασβέστιο απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή λόγω του σημαντικού τους ρόλου στην πρόληψη της υψηλής αρτηριακής πίεσης και στο ότι συμβάλουν στη μείωση του κινδύνου για καρδιαγγειακή νόσο.

Το μαγνήσιο εμπλέκεται σε μια πληθώρα βιολογικών αντιδράσεων, συμπεριλαμβανομένης της πρωτεϊνικής σύνθεσης, της μετάδοσης των νευρικών ερεθισμάτων, της χαλάρωσης των μυών, της παραγωγής ενέργειας και της προσρόφησης των οστών και των δοντιών. Αν και αμφιλεγόμενο, πολλοί ερευνητές διαφωνούν στο αν η χαμηλή πρόσληψη μαγνησίου (λιγότερο από 50% της *USRDA*<sup>3</sup>) είναι σημαντικός παράγοντας κινδύνου για υπέρταση, εγκεφαλικό επεισόδιο και καρδιακές αρρυθμίες. Γυναίκες στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, γενικά, δεν πληρούν τις συνιστώμενες ημερήσιες δοσολογίες στη διατροφή τους για τα περισσότερα από τα ιχνοστοιχεία. Μια μερίδα σοκολάτα γάλακτος (44g) παρέχει το 8% της *USRDA* (26.4mg) για το μαγνήσιο, ενώ η μαύρη σοκολάτα μπορεί να παρέχει 15% (51mg) ανά μερίδα (Βάση Δεδομένων *USRDA*, έκδοση 14 Ιουλίου 2001). Σε τρωκτικά η ποσότητα σε μαγνήσιο που περιείχε το κακάο ήταν αρκετό ώστε να βοηθήσει στην πρόληψη της ανεπάρκειας από μαγνήσιο σε αυτά που εκτρέφονταν με δίαιτα χαμηλή σε αυτό.

Ο χαλκός, όπως και τα περισσότερα ιχνοστοιχεία, συμμετέχει σε πολλές ενζυμικές αντιδράσεις συμπεριλαμβανομένης και της σύνθεσης του κολλαγόνου και τον νευροδιαβιβαστών. Ελλείψεις σε χαλκό κατά την πρώιμη ανάπτυξη είναι γνωστό ότι οδηγούν σε καρδιαγγειακές ανωμαλίες. Επίσης η χαμηλή διαιτητική πρόσληψη χαλκού μπορεί να συμβάλει στην εμφάνιση της αγγειακής νόσου αργότερα στη ζωή. Το «Ινστιτούτο Ιατρικής» πρόσφατα πρότεινε μια νέα διαιτητική αναφορά *USRDA* για την πρόσληψη του χαλκού στους υγιείς ενήλικες, η οποία ανέρχεται στα 900g την ημέρα. Η περιεκτικότητα της σοκολάτας γάλακτος σε χαλκό είναι 170g ανά μερίδα (19% της *USRDA*) ενώ η μαύρη σοκολάτα είναι ιδιαίτερα πλούσια σε χαλκό αφού περιέχει 310g ανά μερίδα (34% της *USRDA*). Εκτιμάται ότι ανά μερίδα η σοκολάτα έχει συνεισφέρει κατά το 9.4% της ημερήσιας πρόσληψης χαλκού στην Αμερική το 1990.

Το κάλιο είναι απαραίτητο για την διατήρηση της κυτταρικής οσμωτικότητας, παίζοντας έτσι σημαντικό ρόλο στον αγγειακό τόνο και σε άλλες βιοχημικές οδούς που σχετίζονται με την καρδιαγγειακή υγεία. Επιδημιολογικές μελέτες έχουν υποδείξει μια αντίστροφη συσχέτιση μεταξύ της πρόσληψης καλίου, της αρτηριακής πίεσης και των εγκεφαλικών που σχετίζονται με θνησιμότητα. Αυτός ο συσχετισμός ενισχύθηκε μετά από κλινικές μελέτες. Το περιεχόμενο καλίου σε μια μερίδα μαύρης σοκολάτας και σοκολάτας

---

<sup>3</sup> *USRDA* (United States Recommended Daily Allowances) = Συνιστώμενη Ημερήσια Παροχή στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής

γάλακτος είναι σχεδόν στα ίδια επίπεδα (161mg και 169mg αντίστοιχα) και συγκρίσιμο με αυτό στο μήλο (159mg, Βάση δεδομένων *USRDA*, έκδοση 14 Ιουλίου 2001) (24).

Το ασβέστιο έχει επίσης αντίστροφη συσχέτιση με την αρτηριακή πίεση, βάση επιδημιολογικών μελετών, αν και πιο ασθενή σε σχέση με αυτή του καλίου. Το περιεχόμενο της σοκολάτα γάλακτος σε ασβέστιο (84mg) είναι αρκετά μεγαλύτερο από αυτό της μαύρης σοκολάτας (14mg) και μπορεί να παρέχει το 8% της *USRDA* για μια ενήλικη γυναίκα (Βάση δεδομένων *USRDA*, έκδοση 14 Ιουλίου 2001). Αν και αυτό το ποσοστό δεν είναι σημαντικό, σε σύγκριση με άλλα τρόφιμα πλούσια σε ασβέστιο, μπορεί να συμβάλει στο ολικό ποσοστό των ιχνοστοιχείων στη διαίτα ενός ανθρώπου. Είναι γνωστό ότι η κατανάλωση τροφίμων που περιέχουν ιχνοστοιχεία σε συνδυασμό με άλλες απαραίτητες θρεπτικές ουσίες όπως και τα φυτοχημικά όταν προέρχονται από μια διατροφή πλούσια σε φρούτα, λαχανικά και δημητριακά ολικής αλέσεως έχουν τις μεγαλύτερες διατροφικές επιδράσεις στην καρδιαγγειακή υγεία (24).

#### **2.7.4 Στερόλες**

Οι φυτικές στερόλες και στανόλες μπορούν να συμβάλουν στη βελτίωση του λιπιδαιμικού προφίλ του αίματος, δρώντας ως ανταγωνιστές στην απορρόφηση της διαιτητικής χοληστερόλης στο έντερο. Πολύ μικρές ποσότητες φυτικών στερολών, συμπεριλαμβανομένων της σιτοστερόλης και της στιγμαστερόλης, υπάρχουν στο βούτυρο κακάο. Πιθανότατα τα μικρά επίπεδα στερολών που υπάρχουν στο τελικό προϊόν σοκολάτας έχουν περιορισμένο αντίκτυπο στην απορρόφηση της χοληστερόλης, αν και αυτό δεν έχει μελετηθεί αρκετά (24).

#### **2.7.5 Φυτικές ίνες**

Ο μη επεξεργασμένος σπόρος κακάο έχει ένα περίβλημα που ονομάζεται πίτουρο και αντιπροσωπεύει το 15% του συνολικού βάρους του καρπού. Το πίτουρο είναι μια καλή πηγή αδιάλυτων ινών (44%) και έχει επίσης και μερικές διαλυτές φυτικές ίνες (11%) που μπορούν να συμβάλουν στην μείωση των λιπιδίων του ορού. Μετά από έρευνες που πραγματοποιήθηκαν σε δημητριακά με υψηλά ποσοστά φυτικών ινών (25g ολικές φυτικές ίνες/ημέρα) και σε πίτουρα από κακάο, βρέθηκε ότι αυξάνουν τον όγκο κοπράνων και σαν αποτέλεσμα οδηγούν σε μέτρια βελτίωση των λιπιδίων του ορού. Σε αντίθεση η σκόνη κακάο περιέχει λιγότερο από 2% πίτουρο και τα τελικά προϊόντα σοκολάτας έχουν πολύ μικρά ποσοστά σε φυτικές ίνες (Βάση δεδομένων *USRDA*, έκδοση 14 Ιουλίου 2001). Έτσι, η κατανάλωση σοκολάτας δεν συμβάλει σημαντικά στην διατροφική πρόσληψη φυτικών ινών (24).



## 2.7.6 Βιταμίνες

Οι βιταμίνες που περιέχονται στο κακάο και στην σοκολάτα είναι(25-27):

Πίνακας 7: Λιποδιαλυτές και Υδατοδιαλυτές Βιταμίνες στα διάφορα είδη σοκολάτας

Βιταμίνες στη σοκολάτα				
Υδατοδιαλυτές				
	Ανά 100g			Συνιστώμενες ημερήσιες ποσότητες (RDA)
	Μαύρη σοκολάτα	Σοκολάτα γάλακτος	Λευκή σοκολάτα	
Θειαμίνη (B1)	0.07mg	0.10 mg	0.08 mg	1.2mg άντρες/1.1mg γυναίκες
Νιασίνη (B3)	0.4 mg	0.2 mg	0.2 mg	16mg άντρες/14mg γυναίκες
Φολικό οξύ (B9)	10μg	10 μg	10 μg	400μg ενήλικες
Βιοτίνη (H ή B7)	-	-	-	(AI) 30μg
Ασκορβικό οξύ (C)	0	0	0	75mg άντρες /90mg γυναίκες
Ριβοφλαβίνη (B2)	0.08 mg	0.23 mg	0.49 mg	1.3mg άντρες/ 1.1mg γυναίκες
Πυριδοξίνη (B6)	0.07	0.07	0.07	1,3mg άντρες/ γυναίκες έως 50 ετών 1,7άντρες >50ετών 1,5γυναίκες>50ετών
Κυανοκοβαλαμίνη (B12)	-	ίχνος	ίχνος	2,4μg ενήλικες
Παντοθενικό οξύ (B5)	0	0	0	(AI) 5mg ενήλικες

Βιταμίνες στη σοκολάτα				
Λιποδιαλυτές				
	Ανά 100g			Συνιστώμενες ημερήσιες ποσότητες (RDA)
	Μαύρη σοκολάτα	Σοκολάτα γάλακτος	Λευκή σοκολάτα	
Καροτίνη (A)	40μg	40μg	75μg	900μg άντρες/700μg γυναίκες
Τοκοφερόλη (E)	0.85mg	0.74mg	1.14mg	15 mg ενήλικες

### 2.7.7 Αμινοξέα

Η σοκολάτα περιέχει υψηλά ποσοστά σε τρυπτοφάνη, φαινυλαλανίνη και τυροσίνη. Όπως και τα άλλα αμινοξέα έτσι και αυτά είναι ενώσεις πλούσιες σε άζωτο οι οποίες αποτελούν δομικά στοιχεία όλων των πρωτεϊνών του σώματος. Δύο από αυτά τα αμινοξέα έχουν μια μοναδική ιδιότητα, είναι πρόδρομοι της αδρεναλίνης, μια ορμόνη του στρες και της ντοπαμίνης, ενός νευροδιαβιβαστή που αναμεταδίδει σήματα μεταξύ των νευρικών κυττάρων στον εγκέφαλο. Οι επιστήμονες υποθέτουν ότι η ντοπαμίνη διεγείρει το συναίσθημα της ευχαρίστησης, αλλά αυτές οι χημικές ουσίες μπορεί επίσης να εξηγούν μερικές από τις αρνητικές επιπτώσεις που έχει η σοκολάτα, συμπεριλαμβανομένης της ικανότητάς της να προκαλεί πονοκεφάλους σε ορισμένους πάσχοντες από ημικρανία, να αυξάνει την αρτηριακή πίεση σε επικίνδυνα επίπεδα σε ορισμένους ασθενείς που λαμβάνουν αναστολείς της μονοαμινοξειδάσης για την κατάθλιψη και της ικανότητάς της να προκαλεί διάρροια, δύσπνοια και έξαψη σε ασθενείς με καρκινοειδείς όγκους, σε πιο σπάνιες περιπτώσεις (28). Οι βιογενείς αμίνες βρίσκονται φυσιολογικά σε όλα τα τρόφιμα, που περιέχουν πρωτεΐνες ή ελεύθερα αμινοξέα και υπάρχουν οι κατάλληλες συνθήκες, οι οποίες επιτρέπουν τη μικροβιακή ή βιοχημική δραστηριότητα (28).

### 2.7.8 Φαινυλαλανίνη (Βιογενείς αμίνες)

Η φαινυλαλανίνη είναι ένα αμινοξύ, παράγωγα του οποίου ελευθερώνει ο οργανισμός όταν το άτομο βιώνει ερωτικά συναισθήματα (π.χ. φαινυλ-αιθυλ-αμίνη) και προκαλεί έντονο αίσθημα ευεξίας. Στα τέλη της δεκαετίας του '80, μετά από έρευνες ανακαλύφθηκε ότι η σοκολάτα είναι πολύ καλή πηγή αυτής της ουσίας γι' αυτό και θεωρείται τρόφιμο που αυξάνει την διάθεση. Η φαινυλαλανίνη βρίσκεται σε 3 μορφές: την L-φαινυλαλανίνη που είναι και η φυσική μορφή στις πρωτεΐνες, την D-φαινυλαλανίνη (τεχνητή μορφή και αντίστροφη της L-φαινυλαλανίνης) και την DL-φαινυλαλανίνη, η οποία είναι συνδυασμός των δύο αυτών μορφών. Η φαινυλαιθυλαμίνη αποτελεί φυσικό συστατικό των κόκκων του κακάο, οπότε συναντάται και στη σοκολάτα και τα υποπροϊόντα της. Είναι ελαφρώς αντικαταθλιπτική ουσία και τονωτική με παρόμοια δράση αυτής της ντοπαμίνης και της αδρεναλίνης του σώματος. Η σοκολάτα είναι πλούσια σε φαινυλαιθυλαμίνη, μια ουσία που συναντάται στην φαρμακευτική αγωγή των ανθρώπων που πάσχουν από κατάθλιψη. Ίσως, για τον λόγο ότι τους κάνει και αισθάνονται καλύτερα, αυτά τα άτομα είναι πιο επιρρεπή στην υπερβολική κατανάλωση σοκολάτας (29,30).

## 2.7.9 Τυραμίνη

Η τυραμίνη είναι μια αμίνη που συναντάται φυσικά στα τρόφιμα και προέρχεται από το αμυνοξύ τυροσίνη. Δρα ως απελευθερωτικός παράγοντας των κατεχολαμινών (ντοπαμίνη, νορεπινεφρίνη ή νοραδρεναλίνη, επινεφρίνη ή αδρεναλίνη). Δεν είναι σε θέση όμως να διασχίσει τον αιματοεγκεφαλικό φραγμό (*BBB*), με αποτέλεσμα να έχει μόνο μη ψυχοδραστικές περιφερικές συμπαθομιμητικές επιδράσεις. Η κατανάλωση τροφίμων με τυραμίνη σε συνδυασμό με έναν αναστολέα της μονοαμινο-οξειδάσης (*MAOI*) μπορεί να προκαλέσει το «φαινόμενο τυριού», δηλαδή υπέρταση (31).

## 2.8 Συστατικά σοκολάτας που δρουν στο νευρικό σύστημα

Η σοκολάτα έχει πολύ ενδιαφέρουσες δράσεις στο νευρικό σύστημα του ανθρώπου. Περιέχει διάφορα αλκαλοειδή και κυρίως τη θεοβρωμίνη, που είναι ένας μεταβολίτης της καφεΐνης. Η θεοβρωμίνη διεγείρει το κεντρικό νευρικό σύστημα δρώντας ως διουρητικό. Η μαύρη σοκολάτα περιέχει τριπλάσια θεοβρωμίνη από τη σοκολάτα γάλακτος. Η σοκολάτα περιέχει επίσης ουσίες με ψυχοδιεγερτικές ικανότητες (φαινυλαιθυλαμίνη), ενώ κατά την κατανάλωση της, εκκρίνονται από τον εγκέφαλο ενδορφίνες, ουσίες με αναλγητικές ιδιότητες που βελτιώνουν τη διάθεση και την ψυχολογία. Επιπλέον, εκκρίνεται σεροτονίνη, ουσία με αντικαταθλιπτική δράση.

### 2.8.1 Μεθυλοξανθίνες

Η σοκολάτα περιέχει δύο ουσίες που κατατάσσονται σε αυτή την ομάδα χημικών. Ο λόγος για την καφεΐνη και την θεοβρωμίνη, οι οποίες έχουν παρόμοιες επιδράσεις στο ανθρώπινο σώμα. Λόγω αυτών, η σοκολάτα μερικές φορές προκαλεί ταχυκαρδία και προκαλεί σε πολλούς ανθρώπους καούρα, χαλαρώνοντας τους μύες μεταξύ του στομάχου και του οισοφάγου, επιτρέποντας έτσι την παλινδρόμηση οξέος πάνω από το στομάχι μέσα στον οισοφάγο (28).

### **2.8.2 Καφεΐνη**

Η καφεΐνη εμφανίζεται φυσικά στους κόκκους του κακάο. Ενεργεί ως ανταγωνιστής των υποδοχέων της αδενοσίνης, προκαλώντας μια ήπια διαστολή των αιμοφόρων αγγείων, αύξηση της πίεσης του αίματος, αποδέσμευση των κατεχολαμινών, παραγωγή ούρων, δραστηριότητα του κεντρικού νευρικού συστήματος, μεταβολικό ρυθμό, λιπόλυση και την αναπνοή. Τα αποτελέσματα της καφεΐνης περιλαμβάνουν το αυξημένο αίσθημα ευεξίας, ενέργειας, αυτοπεποίθησης, εγρήγορσης, συγκέντρωσης, διέγερσης και ζωντάνιας. Το ποσοστό καφεΐνης που περιέχεται στους σπόρους κακάο είναι ελάχιστο σε σχέση με αυτό στον καφέ, το τσάι και τα αναψυκτικά (32).

### **2.8.3 Θεοφιλίνη**

Η θεοφιλίνη είναι ένας ισχυρός ρυθμιστής του κεντρικού νευρικού συστήματος και του καρδιαγγειακού συστήματος με διουρητικές και χαλαρωτικές ιδιότητες του βρογχικού λείου μυός. Επίσης αυτή η ουσία βρέθηκε ότι είναι αποτελεσματική για την θεραπεία της άπνοιας σε πρώιμο στάδιο (13).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Β:

### 3. ΤΑ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΤΟΥ ΚΑΚΑΟ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΤΟΥ

#### 3.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια ολοένα και περισσότερες έρευνες αποκαλύπτουν τη σπουδαιότητα των αντιοξειδωτικών ουσιών που υπάρχουν σε φυσικά τρόφιμα στην πρόληψη ασθενειών, οι οποίες σχετίζονται με το οξειδωτικό στρες (καρδιαγγειακά, νευροεκφυλιστικά νοσήματα, διαβήτης, καρκίνος κλπ). Οι φυσικές αντιοξειδωτικές ουσίες (αντιοξειδωτικά) των τροφίμων περιλαμβάνουν ένα μεγάλο εύρος χημικών ενώσεων (καροτενοειδή, Βιταμίνη C, πολυφαινόλες κλπ) κοινό χαρακτηριστικό των οποίων είναι η ικανότητα τους να σταματούν ή να επιβραδύνουν τη διάδοση των οξειδωτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα με το μηχανισμό των ελευθέρων ριζών. Οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να αντιδράσουν με κυτταρικά συστατικά προκαλώντας αλυσιδωτές καταστρεπτικές αντιδράσεις. Οι οξειδωτικές τροποποιήσεις βασικών συστατικών όπως αυτές του DNA, των πρωτεϊνών και των λιπιδίων οδηγούν σε μεταβολικές και δομικές δυσλειτουργίες οι οποίες εάν δεν τερματιστούν προκαλούν το θάνατο του κυττάρου.

#### 3.2 Είδη ελευθέρων ριζών που σχηματίζονται στον οργανισμό

Οι ελεύθερες ρίζες είναι άτομα ή ομάδες ατόμων που διαθέτουν ένα ή περισσότερα μονήρη (ασύζευκτα) ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα, γεγονός που τις καθιστά ιδιαίτερες δραστικές. Οι ελεύθερες ρίζες αποσπών ηλεκτρόνια (οξειδωση) από άλλες ενώσεις που βρίσκονται στο μικροπεριβάλλον τους, σχηματίζοντας νέες ελεύθερες ρίζες, δημιουργώντας έτσι μια αλυσιδωτή αντίδραση που μπορεί να οδηγήσει στη καταστροφή σημαντικών βιομορίων του κυττάρου (λιπίδια, πρωτεΐνες, DNA).

Τα κυριότερα είδη ελευθέρων ριζών που παράγονται κατά τις λειτουργίες των ζωντανών οργανισμών είναι:

- *ROS (Reactive Oxygen species): Δραστικές μορφές οξυγόνου*

Οι ρίζες αυτές προέρχονται κυρίως από τον αερόβιο μεταβολισμό και παράγονται κατά τη μιτοχονδριακή αναπνευστική αλυσίδα, ενώ μπορούν να είναι αποτέλεσμα τραύματος, φλεγμονής ή μόλυνσης. Υπάρχουν δύο μηχανισμοί παραγωγής των ελευθέρων ριζών οι εσωτερικοί και οι εξωτερικοί. Οι εσωτερικοί μηχανισμοί παραγωγής ROS λαμβάνουν χώρα

κατά τις φυσιολογικές λειτουργίες των οργανισμών στα μιτοχόνδρια, τα υπεροξειδωμάτα, τα φαγοκύτταρα, από την οξειδάση της ξανθίνης, το μονοπάτι του αραχιδονικού οξέος, διάφορα μέταλλα, την φλεγμονή, την ισχαιμία και την επαναιμάτωση. Οι εξωτερικοί μηχανισμοί που συντελούν στην παραγωγή ROS είναι ο καπνός του τσιγάρου, η U.V. ακτινοβολία, τα ναρκωτικά, η αιθανόλη (αλκοόλ), οι βιομηχανικοί διαλύτες καθώς και χημικοί παράγοντες και η μόλυνση. Η πιο κοινή ρίζα στα βιολογικά συστήματα που προκύπτει από την μερική αναγωγή του οξυγόνου είναι το ανιόν υπεροξειδίου ( $O_2^-$ ). Η ρίζα υδροξυλίου ( $HO^\cdot$ ) αποτελεί την πιο δραστική μορφή οξυγόνου καθώς παραμένει ελεύθερη για κλάσματα του δευτερολέπτου πριν συνδυαστεί με άλλα μόρια. Η πιο χαρακτηριστική αλυσιδωτή αντίδραση όπου συμμετέχει είναι η λιπιδική υπεροξειδωση.

- RNS (Reactive Nitrogen Species): Δραστικές μορφές αζώτου

Οι δραστικές μορφές αζώτου είναι οι ελεύθερες ρίζες που περιέχουν στο μόριό τους άζωτο (N). Η ρίζα του μονοξειδίου του αζώτου ( $NO^\cdot$ ) είναι ένα μικρό μόριο με ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο με δράση ελεύθερης ρίζας. Η σύνθεση του γίνεται κατά την οξείδωση της L-αργινίνης προς κιτρουλίνη, με καταλύτη τις συνθετάσες του NO (NOSs). Το μονοξείδιο του αζώτου αποτελεί σημαντικό μόριο μεταγωγής σήματος σε μεγάλο αριθμό φυσιολογικών διεργασιών όπως η νευρομεταβίβαση, η ρύθμιση της αρτηριακής πίεσης, η χάλαση των λείων μυϊκών ινών και η ανοσία (33-36).

### 3.3 Αντιοξειδωτική άμυνα του οργανισμού και οξειδωτικό στρες

Η δημιουργία ελευθέρων ριζών καθώς και δραστικών μορφών οξυγόνου και αζώτου (ROS/RNS) είναι διαδικασία συνεχής και αναπόφευκτη με την πάροδο της ηλικίας. Ο σχηματισμός τους γίνεται τόσο ενδοκυττάρια όσο και εξωκυττάρια, κάτω από φυσιολογικές συνθήκες προκαλώντας βλάβες σε όλα τα κυτταρικά συστατικά και κυρίως σε σημαντικά βιομόρια. Έτσι λοιπόν όλοι οι οργανισμοί προκειμένου να προστατευτούν από αυτή την διαδικασία ανέπτυξαν διάφορους αμυντικούς οργανισμούς ενζυμικούς και μη (αντιοξειδωτικές ουσίες). Εξαιτίας της δραστικότητας των ενδογενώς παραγόμενων ROS, οι αερόβιοι οργανισμοί έχουν αναπτύξει ένζυμα τα οποία βρίσκονται στα σημεία παραγωγής τους για την ταχύτατη αδρανοποίηση τους. Τα κυριότερα αντιοξειδωτικά ένζυμα είναι η υπεροξειδική δισμουτάση (SOD), η καταλάση και η υπεροξειδάση της γλουταθειόνης (GSH).

Τα αντιοξειδωτικά είναι οργανικά μόρια σχετικά μικρού μοριακού βάρους και αποτελούν το δεύτερο μηχανισμό άμυνας του οργανισμού. Τέτοια μόρια (όπως η Βιταμίνη C, η Βιταμίνη E κλπ) απενεργοποιούν τις ελεύθερες ρίζες ή η τα προϊόντα τους και είναι γνωστά ως αποσβέστες ελευθέρων ριζών (*Free Radical scavengers*). Η εσωτερική αντιοξειδωτική

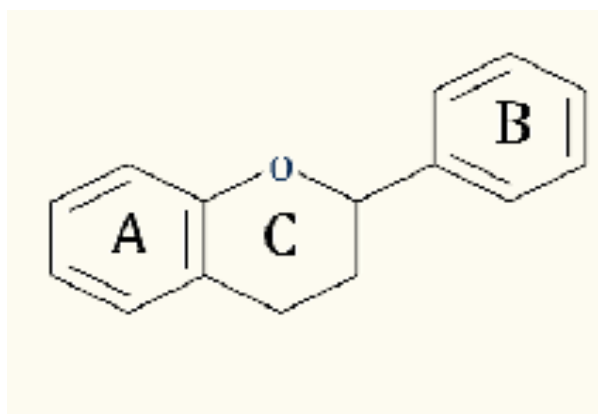
άμυνα του οργανισμού μπορεί να ενισχυθεί από τα αντιοξειδωτικά που λαμβάνονται μέσω των τροφών (Βιταμίνες C και E, σελήνιο, φαινολικά συστατικά) γεγονός το οποίο συμβάλει στη διατήρηση ισορροπίας μεταξύ των μηχανισμών παραγωγής ελευθέρων ριζών και της αντιοξειδωτικής άμυνας. Πιθανή διαταραχή αυτής της ισορροπίας σε κυτταρικό επίπεδο μπορεί να οδηγήσει στην εμφάνιση κατάστασης γνωστής ως οξειδωτική καταπόνηση (*stress*). Στην περίπτωση αυτή οι ελεύθερες ρίζες υπερισχύουν και δύναται να προκαλέσουν υπεροξείδωση των λιπιδίων της κυτταροπλασματικής μεμβράνης, μετουσίωση πρωτεϊνών και καταστροφή του *DNA* του κυττάρου. Έρευνες, σε παγκόσμιο επίπεδο και σε διαφορετικούς πληθυσμούς, έχουν δείξει ότι το μεγαλύτερο ποσοστό σε χρόνιες ασθένειες σχετίζεται με τις *ROS*, οι οποίες καταστρέφουν πολλά χρήσιμα κύτταρα στο ανθρώπινο σώμα και μειώνουν ή αδρανοποιούν την ικανότητά τους να λειτουργούν σωστά. Έτσι είναι απαραίτητη η πρόσληψη μέσω της διατροφής αντιοξειδωτικών συστατικών τα οποία θα μειώνουν την δράση των *ROS*. Οι ελεύθερες ρίζες έχουν κατηγορηθεί για πολλές ανθρώπινες ασθένειες ακόμη και για τη γήρανση του οργανισμού (3,33-40).

### **3.4 Πολυφαινόλες στα φυσικά τρόφιμα**

Οι πολυφαινόλες αποτελούν την κύρια κατηγορία αντιοξειδωτικών ουσιών, οι οποίες λαμβάνονται με τη διατροφή. Παρά την ευρύτατη διάδοση των πολυφαινολών στα φυτικά τρόφιμα, ο ρόλος των ενώσεων στην ανθρώπινη υγεία άρχισε να μελετάται συστηματικά μόλις μετά τα μέσα της 10ετίας του 1990. Έκτοτε έχει δημοσιευθεί μεγάλος αριθμός εργασιών σχετικά με την ευεργετική δράση των πολυφαινολών στη πρόληψη ασθενειών όπως τα καρδιαγγειακά, τα νευροεκφυλιστικά νοσήματα, τον καρκίνο και το σακχαρώδη διαβήτη (41,42). Οι πολυφαινόλες συνιστούν μια ετερογενή κατηγορία σχετικά πολύπλοκων οργανικών ενώσεων (που περιέχουν έναν ή περισσότερους φαινολικούς δακτυλίους) και βρίσκονται στους φυτικούς οργανισμούς. Παράγονται ως δευτερογενείς μεταβολίτες και εμπλέκονται στην άμυνα των φυτικών οργανισμών έναντι παθογόνων μικροοργανισμών και της υπεριάδους ακτινοβολίας γι' αυτό και είναι γνωστά και ως φυτοχημικά. Μέχρι σήμερα πάνω από 8.000 πολυφαινολικές ενώσεις έχουν ταυτοποιηθεί στα ανώτερα φυτά, απ' τις οποίες μερικές εκατοντάδες βρίσκονται σε βρώσιμα είδη. Οι πολυφαινολικές ενώσεις μπορεί να διακριθούν σε διάφορες ομάδες ανάλογα με τον αριθμό των φαινολικών δακτυλίων καθώς και με τον τρόπο σύνδεσης των δακτυλίων αυτών μεταξύ τους (φαινολικά οξέα, φλαβονοειδή, στυλβένια και λιγνάνες κλπ) (12,41,42,43).

### 3.4.1 Φλαβονοειδή

Τα φλαβονοειδή αποτελούν την πιο διαδεδομένη ομάδα των διαιτητικά προσλαμβανόμενων πολυφαινολών. Αποτελούν μια μεγάλη ομάδα ενώσεων κοινό χαρακτηριστικό των οποίων είναι η παρουσία δύο αρωματικών δακτυλίων (Α και Β), οι οποίοι συνδέονται μεταξύ τους με ένα ετεροκυκλικό δακτύλιο (τριών ατόμων άνθρακα με οξυγόνο). Τα φλαβονοειδή διακρίνονται περαιτέρω σε έξι υπό-ομάδες με βάση το είδος του ετεροκυκλικού δακτυλίου (φλαβανόλες, φλαβόνες, ισοφλαβόνες, φλαβανόνες, ανθοκυανίνες και φλαβανόλες). Οι προκυανιδίνες είναι πολυμερείς ενώσεις με υπομονάδες την κατεχίνη και την επικατεχίνη.



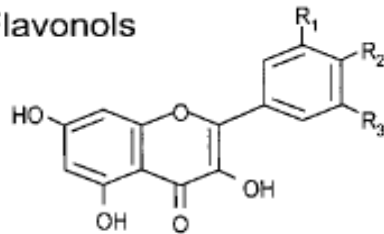
Εικόνα 15: Πηρύνας φλαβυλίου

Πλούσιες πηγές πολυφαινολών είναι τα φρούτα και οι χυμοί τους, το τσάι, το κακάο, ο καφές και το κόκκινο κρασί. Επίσης τα λαχανικά, τα δημητριακά και τα όσπρια συνεισφέρουν στη συνολική πρόσληψη πολυφαινολών. Η συνολική διαιτητική πρόσληψη πολυφαινολών μπορεί να φτάσει ημερησίως το 1g, ποσότητα 10 φορές μεγαλύτερη από την πρόσληψη βιταμίνης C και 100 φορές μεγαλύτερη από εκείνη της βιταμίνης E και των καροτενοειδών. Τα φλαβονοειδή και τα φαινολικά οξέα είναι ευρύτατα διαδεδομένα στα φυτικά τρόφιμα και συνιστούν το μεγαλύτερο ποσοστό από τα πολυφαινολικά συστατικά που προσλαμβάνονται μέσω της διατροφής (41,44).



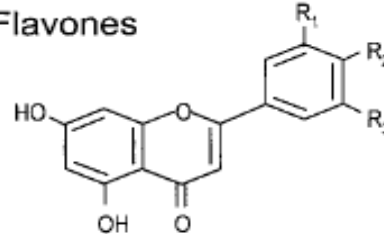
Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται οι χημικές ενώσεις των φλαβονοειδών, που συναντάμε στα τρόφιμα και κυρίως στο κακάο και στα προϊόντα του.

### Flavonols



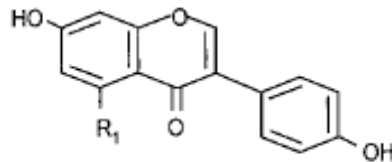
$R_2 = OH; R_1 = R_3 = H$  : *Kaempferol*  
 $R_1 = R_2 = OH; R_3 = H$  : *Quercetin*  
 $R_1 = R_2 = R_3 = OH$  : *Myricetin*

### Flavones



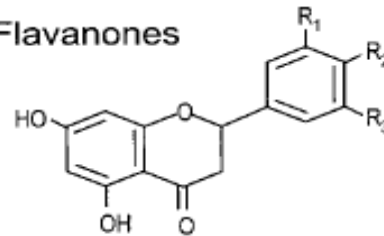
$R_1 = H; R_2 = OH$  : *Apigenin*  
 $R_1 = R_2 = OH$  : *Luteolin*

### Isoflavones



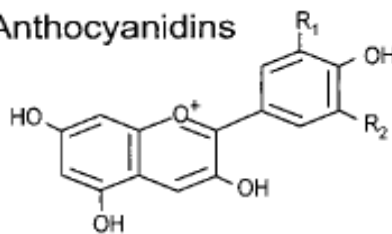
$R_1 = H$  : *Daidzein*  
 $R_1 = OH$  : *Genistein*

### Flavanones



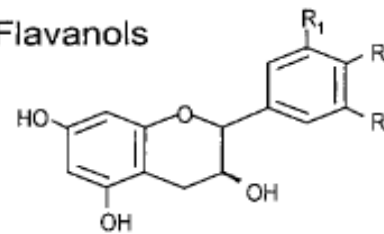
$R_1 = H; R_2 = OH$  : *Naringenin*  
 $R_1 = R_2 = OH$  : *Eriodictyol*  
 $R_1 = OH; R_2 = OCH_3$  : *Hesperetin*

### Anthocyanidins

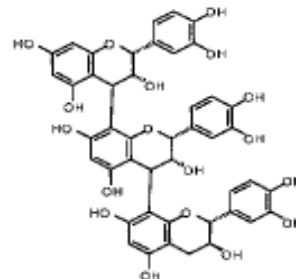


$R_1 = R_2 = H$  : *Pelargonidin*  
 $R_1 = OH; R_2 = H$  : *Cyanidin*  
 $R_1 = R_2 = OH$  : *Delphinidin*  
 $R_1 = OCH_3; R_2 = OH$  : *Petunidin*  
 $R_1 = R_2 = OCH_3$  : *Malvidin*

### Flavanols

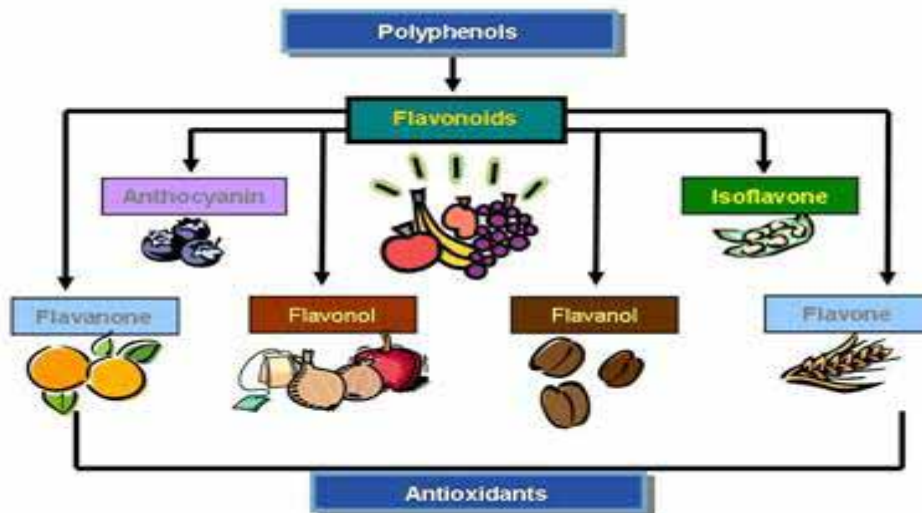


$R_1 = R_2 = OH; R_3 = H$  : *Catechins*  
 $R_1 = R_2 = R_3 = OH$  : *Gallocatechin*



*Trimeric procyanidin*

Εικόνα 16: Κατηγορίες φλαβονοειδών



Εικόνα 17: Κατανομή φλαβονοειδών στα φυτικά τρόφιμα

Ο προσδιορισμός της αντιοξειδωτικής ικανότητας (*antioxidant capacity*) των διαφόρων τροφίμων γίνεται με χρωματομετρικούς προσδιορισμούς (όπως *FRAP: Ferric Reducing/Antioxidant Power*, *ABTS: radical cation assay*, *ORAC: Oxygen Radical Absorbance Capacity*) οι οποίοι προσδιορίζουν την ικανότητα των αντιοξειδωτικών να ανάγουν τεχνητά παραγόμενες ελεύθερες ρίζες (45).

Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζεται η περιεκτικότητα διαφόρων τροφίμων σε φαινολικά οξέα και φλαβονοειδή.

**Πίνακας 8:Φαινολικά οξέα και φλαβονοειδή και η περιεκτικότητά τους σε διάφορα τρόφιμα.**

Πολυφαινόλες	Πηγή (μέγεθος μερίδας)	Πολυφαινολικό περιεχόμενο	
		Βάρος ή όγκο	Μερίδα
		<i>mg/kg φρέσκου βάρους (ή mg/l)</i>	<i>mg/μερίδα</i>
<b>Υδροξυβενζοϊκά οξέα</b>	Μαύρα μούρα (100 g)	80–270	8–27
Πρωτοκατεχουϊκό οξύ	Κόκκινα μούρα (100 g)	60–100	6–10
Γαλλικό οξύ	Μαύρη σταφίδα (100 g)	40–130	4–13
π-υδροξυβενζοϊκό οξύ	Φράουλα (200 g)	20–90	4–18
<b>Υδροξυκινναμωμικά οξέα</b>	Βατόμουρα (100 g)	2000–2200	200–220
Καφεϊκό οξύ	Ακτινίδιο (100 g)	600–1000	60–100
Χλωρογενικό οξύ	Κεράσια (200 g)	180–1150	36–230
Κουμαρικό οξύ	Δαμάσκηνα (200 g)	140–1150	28–230
Φερουλικό οξύ	Μελιτζάνες (200 g)	600–660	120–132
Σιναπικό οξύ	Μήλα (200 g)	50–600	10–120
	Αχλάδια (200 g)	15–600	3–120
	Ραδίκια (200 g)	200–500	40–100
	Αγκινάρες (100 g)	450	45
	Πατάτες (200 g)	100–190	20–38
	Άμυλο καλαμποκιού (75 g)	310	23
	Λευκό αλεύρι (75 g)	70–90	5–7
	Μηλίτης (200 ml)	10–500	2–100
	Καφές (200 ml)	350–1750	70–350
<b>Ανθοκυανίνες</b>	Μελιτζάνες (200 g)	7500	1500
Κυανιδίνη	Μαύρα μούρα (100 g)	1000–4000	100–400
Πελαργονιδίνη	Μαύρη σταφίδα (100 g)	1300–4000	130–400
Πεονιδίνη	Βατόμουρα (100 g)	250–5000	25–500
Δελφινιδίνη	Μαύρα σταφύλια (200 g)	300–7500	60–1500
Μαλβιδίνη	Κεράσια (200 g)	350–4500	70–900

	Κόκκινο κρασί (100 ml)	200–350	20–35
	Δαμάσκηνα (200 g)	20–250	4–50
	Κόκκινο λάχανο (200 g)	250	50
<b>Φλαβονόλες</b>	Κίτρινο κρεμμύδι (100 g)	350–1200	35–120
Κερκετίνη	Πράσινο λάχανο (200 g)	300–600	60–120
Καμπερολόλη	Πράσο (200 g)	30–225	6–45
Μυρισετίνη	Τοματάκια (200 g)	15–200	3–40
	Μπρόκολο (200 g)	40–100	8–20
	Βατόμουρα (100 g)	30–160	3–16
	Μαύρη σταφίδα (100 g)	30–70	3–7
	Βερίκοκο (200 g)	25–50	5–10
	Μήλα (200 g)	20–40	4–8
	Λευκά ή πράσινα φασόλια (200 g)	10–50	2–10
	Μαύρα σταφύλια (200 g)	15–40	3–8
	Τομάτα (200 g)	2–15	0.4–3.0
	Εκχύλισμα μαύρου τσαγιού (200 ml)	30–45	6–9
	Εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (200 ml)	20–35	4–7
	Κόκκινο κρασί (100 ml)	2–30	0.2–3
<b>Φλαβόνες</b>	Μαϊντανός (5 g)	240–1850	1.2–9.2
Απιγενίνη	Σέλντο (200 g)	20–140	4–28
Λουτεολίνη	Καυτερή πιπεριά (100 g)	5–10	0.5–1
<b>Φλαβανόνες</b>	Χυμός πορτοκαλιού (200 ml)	215–685	40–140
Εσπεριτίνη	Χυμός γκρέιπφρουτ (200 ml)	100–650	20–130
Ναριγκενίνη	Χυμός λεμονιού (200 ml)	50–300	10–60
Εριοδικτυόλη	-	-	-
<b>Ισοφλαβόνες</b>	Αλεύρι σόγιας (75 g)	800–1800	60–135
Δαιδζεΐνη	Βρασμένα φασόλια σόγιας (200 g)	200–900	40–180

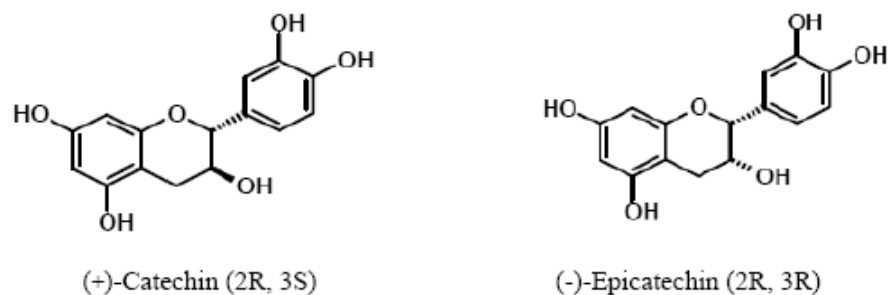
Γενιστεΐνη	Μίζο (miso), (100 g)	250–900	25–90
Γλυκιτεΐνη	Τυρί σόγιας (tofu), (100 g)	80–700	8–70
	Tempreh (100 g)	430–530	43–53
	Γάλα σόγιας (200 ml)	30–175	6–35
<b>Φλαβανόλες</b>	Σοκολάτα (50 g)	460–610	23–30
Κατεχίνες	Φασόλια (200 g)	350–550	70–110
Επικατεχίνες	Βερίκοκο (200 g)	100–250	20–50
	Κεράσια (200 g)	50–220	10–44
	Αμπέλια (200 g)	30–175	6–35
	Ροδάκινα (200 g)	50–140	10–28
	Μαύρα μούρα (100 g)	130	13
	Μήλα (200 g)	20–120	4–24
	Πράσινο τσάι (200 ml)	100–800	20–160
	Μαύρο τσάι (200 ml)	60–500	12–100
	Κόκκινο κρασί (100 ml)	80–300	8–30
	Μηλίτης (200 ml)	40	8

### 3.5 Τα αντιοξειδωτικά συστατικά του κακάο και της σοκολάτας

#### 3.5.1 Σύσταση σπόρου κακάο σε πολυφαινόλες

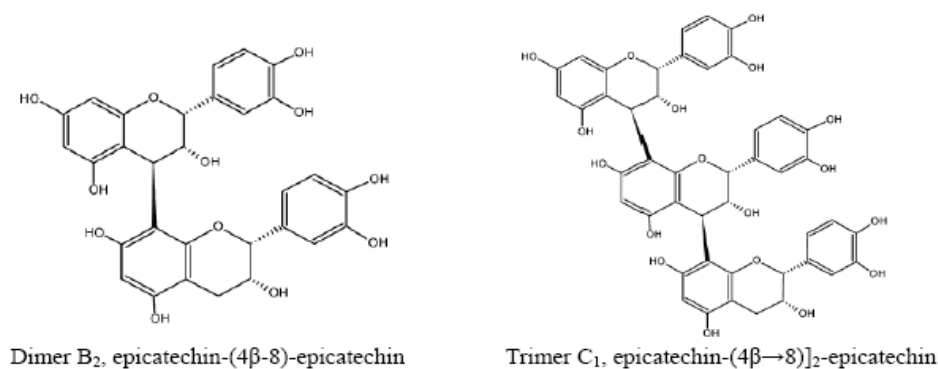
Ο σπόρος του κακάο αποτελεί μια ασυνήθιστα πλούσια φυσική πηγή πολυφαινολών. Οι διαλυτές πολυφαινόλες συνιστούν το 15-20% του ξηρού βάρους του σπόρου (από τον οποίο έχει αφαιρεθεί το βουτυροκακάο) το οποίο αντιστοιχεί περίπου στο 6% του βάρους αποξηραμένου σπόρου (με 54% περιεκτικότητα σε λίπος και 6% νερό) (12,46). Οι πολυφαινολικές ενώσεις εντοπίζονται μέσα στα χρωμοφόρα κύτταρα των κοτυληδόνων του σπόρου γνωστά και ως κύτταρα αποθήκευσης πολυφαινολών. Τα πολυφαινολικά συστατικά που βρίσκονται στο σπόρο κακάο είναι φλαβανόλες ή φλαβάν-3-όλες (37%), ανθοκυανίνες (4%) και προανθοκυανιδίνες ή προκυανιδίνες (58%). Η κυριότερη φλαβανόλη είναι η (-) - επικατεχίνη σε ποσοστό πάνω από 35% (του συνολικού φαινολικού περιεχομένου) και σε μικρότερες ποσότητες η (+) - κατεχίνη καθώς και ίχνη (+) - γαλλοκατεχίνης και (-) - επιγαλλοκατεχίνης (47,48).

Στις επόμενες εικόνες φαίνονται οι δομές μερικών από τα φλαβονοειδή του κακάο.



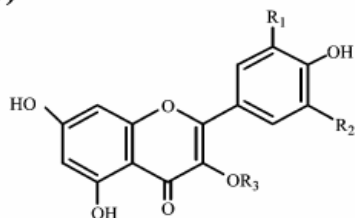
Εικόνα 18: Δομή κατεχίνης και επικατεχίνης.

Οι ανθοκυανίνες είναι κυρίως γλυκοζίτες της κυανιδίνης ενώ οι προκυανιδίνες αποτελούνται από διμερή, τριμερή και ολιγομερή, κυρίως, επικατεχίνης. Επιπροσθέτως στο κακάο έχουν βρεθεί φλαβονόλες καθώς και φλαβόνες (49,50).



Εικόνα 19: Δομή διμερών και τριμερών προκυανιδινών στο κακάο.

b)



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
Quercetin	OH	H	H
Quercetin-3-glucoside (isoquercitrin)	OH	H	glc
Quercetin-3-arabioside	OH	H	arb
Quercetin-3-glucuronide	OH	H	gluc

glc= glucosa; arb= arabioside; gluc= glucuronide acid

Εικόνα 20: Κυριότερες φλαβονόλες του κακάο

Σε μια μελέτη, στην οποία αναλύθηκαν 11 εμπορικά διαθέσιμα (στην ισπανική αγορά) προϊόντα κακάο, βρέθηκε ότι το συνολικό περιεχόμενο σε φλαβονόλες ήταν μεταξύ 9,08 και

81,31 µg/g. Οι κυρίαρχες φλαβονόλες ήταν κερκετίνη-3-αραβινοζίτης (2,10–40,33 µg/g) και η ισοκερκετίνη (3.97–42.74 µg/g) (51).

Το είδος και η σύσταση των προϊόντων κακάο σε πολυφαινόλες εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η ποικιλία, η περιοχή προέλευσης, ο τρόπος καλλιέργειας, οι κλιματικές συνθήκες ανάπτυξης του κακαόδεντρου και κυρίως ο τρόπος επεξεργασίας του σπόρου για την παραγωγή προϊόντων κακάο (κακαόμαζα, σκόνη κακάο, σοκολάτες). Οι διάφορες ποικιλίες κακάο εμφανίζουν σημαντικές διαφορές στο πολυφαινολικό τους περιεχόμενο. Το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο του κακάο μπορεί να διαφέρει με τη χώρα προέλευσης. Έχει αναφερθεί ότι η υψηλότερη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες βρέθηκε σε σπόρους από τη Μαλαισία.

Όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα το πολυφαινολικό περιεχόμενο των σπόρων κακάο διαφέρει ανάλογα με τη γεωγραφική προέλευση και την ποικιλία στην οποία ανήκουν.

**Πίνακας 9: Ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο σε σπόρους κακάο ανάλογα την ποικιλία και την γεωγραφική περιοχή καλλιέργειας**

Geographical origin	Variety	Total polyphenol content
Ivory Coast	Forastero	81.5 mgGAE/g
Columbia	Amazon	81.4 mgGAE/g
Guinea Ecuatorial	Amazon Forastero	72.4 mgGAE/g
Ecuador	Amazon hybrid	84.2 mgGAE/g
Venezuela	Trinitario	64.3 mgGAE/g
Peru	Criollo	50.0 mgGAE/g
Dominican Republic	Criollo	40.0 mgGAE/g
Malaysia	Unknown	71.42-82.68 mgGAE/g
Cameroon	Unknown	86.6-143.6 mg epicatechin equivalent/g

Η περιεκτικότητα των πολυφαινολών κυμαίνεται από 40mg GAE/g στην ποικιλία *Criollo* από τη Δομινικανή Δημοκρατία, μέχρι και 84.2 mg GAE/g σε υβριδική ποικιλία από το Εκουαδόρ. Επιπροσθέτως η σχετική περιεκτικότητα στις διάφορες φλαβονόλες διαφέρει ανάλογα με την προέλευση, με τους σπόρους κακάο από το Εκουαδόρ να περιέχουν τη μεγαλύτερη ποσότητα σε κατεχίνη και επικατεχίνη και έπονται οι σπόροι από τη Γκάνα και το Τρινιντάντ (52- 55).

### 3.6 Μεταβολές των πολυφαινολών του κακάο κατά την επεξεργασία

Οι σπόροι κακάο μετά τη συγκομιδή τους υφίστανται ζύμωση και ξήρανση στην περιοχή προέλευσης τους, προκειμένου να μετατραπούν σε μη επεξεργασμένο κακάο (*raw cocoa*). Στις βιομηχανίες με πρώτη ύλη το μη επεξεργασμένο κακάο, στα διάφορα στάδια

επεξεργασίας, παράγονται μια σειρά από προϊόντα με βάση το κακάο όπως η κακαόμαζα, το βουτυροκακάο, η σκόνη κακάο και διάφοροι τύποι σοκολάτας και ροφημάτων κακάο (12).

### **3.6.1 Μεταβολές των πολυφαινόλων ουσιών κατά τη ζύμωση και ξήρανση των σπόρων κακάο**

Κατά τη ζύμωση παράγονται πρόδρομες ενώσεις οι οποίες, κατά την περαιτέρω επεξεργασία (κυρίως κατά το καβούρντισμα), συμβάλουν στην ανάπτυξη του αρώματος του κακάο. Η περιεκτικότητα των διαφόρων προϊόντων κακάο σε πολυφαινόλες επηρεάζεται σημαντικά από τις συνθήκες και τον τρόπο της ζύμωσης και ξήρανσης των σπόρων κακάο. Κατά τη διάρκεια της ζύμωσης των σπόρων κακάο (5-6 ημέρες), τα πολυφαινολικά συστατικά διαχέονται μαζί με τα κυτταρικά υγρά έξω από το διαμέρισμα αποθήκευσης τους και υφίστανται (ενζυμική και μη ενζυμική) οξείδωση προς σχηματισμό μεγάλου μοριακού βάρους πολυμερών, κυρίως αδιάλυτων τανινών. Οι ενζυμικές αντιδράσεις καταλύονται κυρίως από το ένζυμο πολυφαινολοξειδάση, παρά το γεγονός ότι το ένζυμο αυτό απενεργοποιείται σε ποσοστό 94% κατά τις δύο πρώτες μέρες των ζυμώσεων. Βρέθηκε ότι η περιεκτικότητα των σπόρων σε επικατεχίνη και διαλυτές φαινόλες μειώνεται, στο 10 και 20% αντίστοιχα, κατά τη διαδικασία της ζύμωσης.

Οι ανθοκυανίνες κατά τη ζύμωση υδρολύονται προς ανθοκυανιδίνες οι οποίες στη συνέχεια πολυμερίζονται με επικατεχίνη προς σχηματισμό σύνθετων τανινών. Οι ανθοκυανίνες συνήθως εξαφανίζονται ταχύτητα (κατά 93% μετά από 4 ημέρες ζύμωσης) για αυτό και η εναπομείνουσα ποσότητα τους αποτελεί καλό δείκτη του βαθμού ζύμωσης. Παρά το γεγονός ότι η ζύμωση είναι μια συνήθης διαδικασία μετά τη συγκομιδή, οι συνθήκες ζύμωσης διαφέρουν ανάλογα με την περιοχή προέλευσης του κακάο.

Στο παρακάτω πίνακα φαίνεται η συγκέντρωση σε επικατεχίνη σπόρων κακάο που έχουν υποστεί ζύμωση από δέκα διαφορετικές περιοχές.

**Πίνακας 10: Συγκέντρωση επικατεχίνης σε σπόρους κακάο που έχουν υποστεί ζύμωση σε διάφορες γεωγραφικές περιοχές**



Bean source	(-)-Epicatechin in defatted sample
Ivory Coast	6.22
Maracaibo (Venezuela)	3.62
Samoa	10.64
Trinidad	4.68
Bahia (Brazil)	8.23
Ghana	4.52
Lagos (Nigeria)	4.68
Costa Rica	16.52
Arriba (Ecuador)	8.08
Jamaica	2.66

Έχει βρεθεί επίσης ότι υπάρχει αντίστροφη συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των προκυανιδίων και του βαθμού ζύμωσης του κακάο όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 11: Επίπεδα προκυανιδίνης σε σπόρους κακάο που έχουν υποστεί ζύμωση σε διάφορα στάδια της διαδικασίας ζύμωσης τους (Kealey et al.1998)**

Table 4  
Procyanidin levels ppm ( $\mu\text{g/g}$ ) in defatted samples of cocoa beans (*T. cacao*, SIAL 659) with varying degrees of fermentation (Kealey et al., 1998)

Hours of fermentation	Monomer	Dimer	Trimer	Tetramer	Pentamer	Hexamer	Heptamer	Octamer	Nonamer	Decamer	Undecamer	Total
0	21929	10072	10196	7788	5311	3242	1311	626	422	146	Tr. <sup>a</sup>	60753
24	21088	9762	9119	7064	4744	2906	1364	608	361	176	Tr.	57252
48	20887	9892	9474	7337	4906	2929	1334	692	412	302	Tr.	58165
96	9552	5780	5062	3360	2140	1160	464	254	138	Tr.	N.D. <sup>b</sup>	27910
120	8581	4665	4070	2527	1628	888	326	166	123	Tr.	N.D.	22974

<sup>a</sup> Tr, traces.

<sup>b</sup> N.D., none detected.

Σε μια έρευνα που έγινε σχετικά με τις διαφορές που υπάρχουν στο περιεχόμενο των φλαβονόλων, πριν και μετά την επεξεργασία, οι επιστήμονες κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το περιεχόμενο σε (-) επικατεχίνη, (+) κατεχίνη, κυανιδινο-3-γαλακτοζίτη και κυανιδινο-3-αραβινοσίδης (*cyanidin-3-galactoside* και *cyanidin-3-arabinoside*), στο φρέσκο κακάο και σε αυτό που έχει υποστεί ζύμωση, ήταν γονότυπο-εξαρτώμενο.

Κατά την ξήρανση λαμβάνει χώρα κυρίως μη ενζυμική οξείδωση των πολυφαινολών λόγω της ελάχιστης εναπομένουσας δραστηριότητας της πολυφαινολοξειδάσης (2%). Έχει αναφερθεί ότι η έκθεση για δυο ημέρες στην διαδικασία της ξήρανσης, των σπόρων κακάο (φρέσκων μη ζυμωμένων), προκαλεί απώλεια κατά 50% στη συνολική περιεκτικότητα σε επικατεχίνη.

Λόγω της συνεισφοράς των φλαβονοειδών στη διαμόρφωση της πικρής γεύσης του κακάο, οι βιομηχανίες συνηθίζουν να προμηθεύονται σπόρους που έχουν υποστεί εκτεταμένη ζύμωση από χώρες όπως η Γκάνα. Σπόροι που δεν έχουν υποστεί εκτεταμένη ζύμωση (από τη Δομινικανή Δημοκρατία και την Ινδονησία) θεωρούνται ποιοτικά κατώτεροι καθώς δεν αναπτύσσουν πλούσιο άρωμα κακάο. Στην πράξη οι βιομηχανίες κακάο, προκειμένου να

διατηρήσουν τη μεγαλύτερη δυνατή περιεκτικότητα πολυφαινολών και το πλούσιο άρωμα κακάο στα προϊόντα τους και παράλληλα να ελαττώσουν την πικρή και στυφή τους γεύση, θα έπρεπε να αναμιγνύουν σπόρους που έχουν υποστεί διαφορετικό βαθμό ζύμωσης (12, 56-58).

### **3.6.2 Μεταβολές των πολυφαινολικών ουσιών κατά τη βιομηχανική επεξεργασία**

Στις βιομηχανίες οι πρώτες ύλες, κυρίως ζυμωμένοι και αποξηραμένοι σπόροι κακάο, υφίστανται διάφορα στάδια επεξεργασίας (καβούρντισμα, άλεση, ραφινάρισμα κλπ) προκειμένου να ληφθούν κακαόμαζα, σκόνη κακάο και βουτυροκακάο. Η μεταβολή του πολυφαινολικού περιεχομένου κατά τα διάφορα στάδια της επεξεργασίας δεν έχει μελετηθεί εκτενώς. Γενικότερα όμως όσο υψηλότερες θερμοκρασίες και παρατεταμένοι χρόνοι επεξεργασίας, τόσο μεγαλύτερη η απώλεια των πολυφαινολικών συστατικών του κακάο (12).

### **3.6.3 Μεταβολές των πολυφαινολών ουσιών κατά το καβούρντισμα**

Η έρευνα σχετικά με τις μεταβολές των πολυφαινολών κατά το καβούρντισμα είναι περιορισμένη. Μόνο σε πειραματικό στάδιο έχουν παρατηρηθεί μεταβολές που σχετίζονται με την επεξεργασία. Σε μια μελέτη σχετικά με τις αλλαγές που υφίστανται οι πολυφαινόλες, στην ποσότητα αλλά και στην σύσταση τους, κατά το καβούρντισμα χρησιμοποιήθηκαν σπόροι κακάο υπό ζύμωση οι οποίοι υποβλήθηκαν στο στάδιο του καβουρντίσματος σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες (127, 159 και 181°C ) και στη συνέχεια μετατράπηκαν σε δύο στάδια, μέσω άλεσης, σε λικέρ κακάο. Στον πίνακα 12 παρουσιάζονται οι αλλαγές στην ολική ποσότητα των πολυφαινολών, καθώς και σε πενταμεροί προκυανιδίνης, σε σχέση με την θερμοκρασία καβουρντίσματος αλλά και την εσωτερική θερμοκρασία του καρπού (*IBT*<sup>4</sup>) αντίστοιχα, και της άλεσης. Καθώς η θερμοκρασία στην διαδικασία του καβουρντίσματος αυξάνεται από τους 127 στους 181°C τα επίπεδα της ολικής ποσότητας πολυφαινολών μειώνονται από 24,618mg/g σε 12,786 mg/g και αυτά του πενταμερούς της προκυανιδίνης από 1953mg/g σε 425mg/g. Παρόμοια, μείωση στο περιεχόμενο πολυφαινολών και πενταμερούς προκυανιδίνης προκαλείται και με τη χρήση μια υπέρυθρης ακτινοβολίας με σκοπό να θερμάνει ολόκληρο τον σπόρο και να χαλαρώσει το κέλυφος, αφήνοντας μόνο το εσωτερικό του καρπού. Επομένως, η θερμοκρασία καβουρντίσματος είναι ένας σημαντικός παράγοντας στη διατήρηση των πολυφαινολών του κακάο.

---

<sup>4</sup> *IBT*: *Internal Bean Temperature*-αποτελεί τον αγγλικό όρο της εσωτερικής θερμοκρασίας του καρπού.

**Πίνακας 12 : Αλλαγές στα επίπεδα της πενταμερούς προκυανιδίνης και των συνολικών προκυανιδινών σε διάφορες θερμοκρασίες καβουρντίσματος (Kealey et. al. 1998)**

	Product temperature	Pentamer content of total weight (μg/g)	Total procyanidin of total weight (μg/g)
127°C roasted nibs	119°C, IBT <sup>a</sup>	1953	24,618
Finished liquor	82–95°C	1943	23,710
159°C roasted nibs	142°C, IBT	810	21,234
Finished liquor	59–92°C	727	16,826
181°C roasted nibs	162°C, IBT	425	12,786
Finished liquor	59–83°C	408	11,656

<sup>a</sup> IBT, internal bean temperature.

Προκειμένου να επιτευχθεί η διατήρηση των πολυφαινόλων σε υψηλά επίπεδα στο κακάο θα πρέπει να επιλέγονται σπόροι πλούσιοι σε πολυφαινόλες που βρίσκονται υπό ζύμωση και να ελέγχεται ο χρόνος και η θερμοκρασία καβουρντίσματος κατά την επεξεργασία της κακαόμαζας. Η υψηλή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες όμως σχετίζεται με την πικρή και στυφή γεύση του τελικού προϊόντος. Υπάρχουν πολλές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για να μειώσουν την πικρή γεύση, όπως τα αρωματικά πρόσθετα, η προσθήκη γάλακτος σε ποσοστό μεγαλύτερο από 12% κατά βάρος για τις σοκολάτες γάλακτος και διάφορες παραλλαγές στην επεξεργασία της σοκολάτας.

Για παράδειγμα σε μια μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τουλάχιστον δυο είδη λικέρ σοκολάτας με διαφορετικά επίπεδα πολυφαινόλων. Αυτά με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες υποβλήθηκαν σε υψηλότερη θερμοκρασία, ενώ αυτά με υψηλότερη περιεκτικότητα σε χαμηλότερη αντίστοιχα, προκειμένου να διατηρηθεί το υψηλό ποσοστό σε πολυφαινόλες. Στη συνέχεια τα δύο διαφορετικά λικέρ κακάο συνδυάστηκαν για να παραχθεί το τελικό προϊόν σοκολάτας (12).

### **3.6.4 Μεταβολές των πολυφαινόλων ουσιών κατά την επεξεργασία με αλκαλικά διαλύματα**

Η επεξεργασία των σπόρων, της κακαόμαζας ή της σκόνης κακάο με αλκαλικά διαλύματα αποτελεί προαιρετικό στάδιο επεξεργασίας, το οποίο αρχικά υιοθετήθηκε προκειμένου να ελαττώσει τη συσσωμάτωση της σκόνη κακάο σε ροφήματα που περιέχουν γάλα και νερό. Σήμερα το στάδιο αυτό πραγματοποιείται προκειμένου να μειώσει την οξύτητα

και να τροποποιήσει το χρώμα και τη γεύση για την παραγωγή συγκεκριμένων προϊόντων (κυρίως σκόνης) κακάο.

Σε μια μελέτη, προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση της αλκαλοποίησης στη συγκέντρωση των πολυφαινόλων, φυσική σκόνη κακάο (ζυμωμένη, αποξηραμένη, καβουρντισμένη και αποβουτυρωμένη στο χώρο συγκομιδής) επεξεργάστηκε με αλκαλικά διαλύματα και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή τριών προϊόντων σκόνης κακάο

Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας ήταν η απώλεια όλων των φλαβονοειδών σε ποσοστό περίπου 60%. Μεταξύ των φλαβονολών, η (-)-επικατεχίνη παρουσίασε την μεγαλύτερη απώλεια (67%) και αμέσως μετά η (+)-κατεχίνη (38%). Η απώλεια αυτή μπορεί να εξηγηθεί πιθανώς από την επιμερίωση της (-)-επικατεχίνης σε (-)-κατεχίνη Επιπλέον, στην ίδια μελέτη βρέθηκε ότι η (-)-κατεχίνη (η οποία δεν υπάρχει στο φυσικό κακάο) ήταν σε μεγαλύτερη ποσότητα σε 68 εμπορικά διαθέσιμα προϊόντα σοκολάτας (51,59).

### 3.7 Σύγκριση πολυφαινολικού περιεχομένου στους διάφορους τύπους εμπορικά διαθέσιμων προϊόντων κακάο

Η σχετική αναλογία (πολυφαινολικό προφίλ) καθώς και η συνολική περιεκτικότητα των πολυφαινόλων στα διάφορα προϊόντα με βάση το κακάο (σοκολάτες, σιρόπια κλπ) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το αρχικό πολυφαινολικό περιεχόμενο των σπόρων κακάο και τα στάδια επεξεργασίας του κακάο κυρίως εκείνα της ζύμωσης και αλκαλοποίησης του κακάο.

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζεται το πολυφαινολικό περιεχόμενο (σε ισοδύναμα γαλλικού οξέως/g) των κυριότερων ποικιλιών σπόρων κακάο διαφορετικής προέλευσης.

Πίνακας 13: Πολυφαινολικό περιεχόμενο σε διάφορες γνωστές ποικιλίες κακάο

Geographical origin	Variety	Total polyphenol content
Ivory Coast	Forastero	81.5 mgGAE/g
Columbia	Amazon	81.4 mgGAE/g
Guinea Ecuatorial	Amazon Forastero	72.4 mgGAE/g
Ecuador	Amazon hybrid	84.2 mgGAE/g
Venezuela	Trinitario	64.3 mgGAE/g
Peru	Criollo	50.0 mgGAE/g
Dominican Republic	Criollo	40.0 mgGAE/g

Την τελευταία 10ετία παρασκευάζονται διάφορες σοκολάτες με υψηλή περιεκτικότητα σε φλαβονοειδή. Η παρασκευή τους βασίζεται στη χρήση σπόρων κακάο με υψηλό φαινολικό περιεχόμενο (από το Εκουαδόρ) σε συνδυασμό με τον αυστηρό έλεγχο των συνθηκών κατά τη βιομηχανική επεξεργασία διατηρώντας στο τελικό προϊόν το 70% του αρχικού πολυφαινολικού περιεχομένου.

Ένας άλλος καθοριστικός παράγοντας του πολυφαινολικού προφίλ και περιεχομένου των προϊόντων κακάο είναι η ποσότητα και αναλογία των κλασμάτων του σπόρου (κακαόμαζα, σκόνη κακάο και βουτυροκακάο) που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του τελικού προϊόντος. Το συνολικό περιεχόμενο στα συστατικά αυτά αναφέρεται συνήθως στη συσκευασία ως ολική περιεκτικότητα σε στερεά κακάο. Σύμφωνα με τους *COOPER et al*, η ολική περιεκτικότητα σε στερεά κακάο δεν αποτελεί ασφαλή δείκτη του πολυφαινολικού περιεχομένου καθώς στο ποσοστό αυτό περιλαμβάνεται και το βούτυρο κακάο στο οποίο υπάρχουν ελάχιστες πολυφαινόλες. Επιπροσθέτως, η περιεκτικότητα της κακαόμαζας σε λίπος διαφέρει (από 48-57%) ανάλογα με την προέλευση του σπόρου κακάο. Μια σειρά από μελέτες υποστηρίζουν τη χρήση της περιεκτικότητας σε μη λιπαρά στερεά κακάο (*NFCS*<sup>5</sup>) ως πιο αξιόπιστο δείκτη πολυφαινολικού περιεχομένου στα διάφορα προϊόντα κακάο (8,54, 58,60-63).

Η σκόνη κακάο περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις υδρόφιλων αντιοξειδωτικών ουσιών κυρίως της κατηγορίας των φλαβονολών (μονομερείς κατεχίνες, επικατεχίνες και προκυανιδίνες), ενώσεις οι οποίες παρουσιάζουν ισχυρή αντιοξειδωτική δράση. Από μελέτες σε μια σειρά από εμπορικά διαθέσιμα προϊόντα κακάο (στην Αμερική) προέκυψε ότι η υψηλότερη περιεκτικότητα σε *NFCS* υπάρχει στη σκόνη κακάο (72-87%) ακολουθούν η σοκολάτα ζαχαροπλαστικής (45-49%), η μαύρη σοκολάτα (20-30%), η ημίγλυκη σοκολάτα (15-19%), η σοκολάτα γάλακτος (5-7%) και το σιρόπι σοκολάτας (5-7%). Επίσης, από τις μελέτες αυτές φάνηκε να υπάρχει αναλογική συσχέτιση των *NFCS* και της περιεκτικότητας αυτών σε πολυφαινόλες (54,58,64,65).

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζεται το πολυφαινολικό περιεχόμενο και η περιεκτικότητα στα διάφορα φλαβονοειδή των προϊόντων κακάο.

**Πίνακας 14: Πολυφαινολικό περιεχόμενο σε διάφορα προϊόντα κακάο και σοκολάτας**

Product type	Ref.[41]		Ref.[36]	Ref.[42]		Ref.[43]	
	Catechins (mg/g)	Procyanidins (mg/g)	Total flavanols & flavonols (μg/g)	Total polyphenols (mg/g)	Catechin and epicatechin (mg/g)	Polyphenols (mgGAE/g)	Procyanidins (mg/g)
Milk chocolate	0.23-0.32	2.16-3.14	-	15.0	0.15-0.16	3.25-5.38	0.43-0.90
Dark chocolate	0.77-1.58	8.52-19.85	-	36.5	0.48-1.37	11.73-14.88	2.78-4.10
Baking chips <sup>(1)</sup> /Baking chocolate <sup>(2)</sup> /Semisweet chocolate chips <sup>(3)</sup>	1.01-1.33 <sup>(1)</sup>	8.71-15.57 <sup>(1)</sup>	-	-	-	26.91-27.18 <sup>(2)</sup>	12.57-15.84 <sup>(2)</sup>
						11.76-12.88 <sup>(3)</sup>	3.70-6.29 <sup>(3)</sup>
Unsweetened chocolate	1.47-3.17	18.76-25.20	-	-	-	-	-
Natural powder	2.90-3.48	32.19-48.70	2109.00-3058.52	-	-	-	-
Alkalized cocoa powder	0.41-0.73	7.02-10.82	848.81-1148.32	-	-	-	-
Cocoa powder	-	-	-	65.0	2.96-3.27	45.30-60.20	19.28-23.71
Chocolate syrup	-	-	-	-	-	3.66-4.79	0.37-0.91

<sup>5</sup> Non Fat Cocoa Solid: Τα **NFCS** είναι συστατικά που προκύπτουν από φυσικά αποβουτυρωμένη κακαόμαζα (σκόνη κακάο), η οποία με απομάκρυνση (με μηχανική πίεση) του βουτυροκακάο μπορεί να θεωρηθεί ως το στερεό εκχύλισμα των σπόρων.

Η υψηλότερη συγκέντρωση πολυφαινολών υπάρχει στις φυσικές σκόνες κακάο καθώς αυτές αποτελούνται εξ' ολοκλήρου από μη λιπαρά στερεά συστατικά κακάο. Από τις σοκολάτες, οι μαύρες σοκολάτες περιέχουν περισσότερες πολυφαινόλες απ'ότι οι σοκολάτες γάλακτος λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας στερεών κακάο που χρησιμοποιείται για την παρασκευή τους. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα κυριότερα συστατικά σε τυπικές συνταγές μαύρης σοκολάτας και σοκολάτας γάλακτος, από τα οποία φαίνεται ότι οι μαύρες σοκολάτες περιέχουν 3-4 φορές μεγαλύτερη ποσότητα κακαόμαζας από τις σοκολάτες γάλακτος.

**Πίνακας 15: τυπικές συνταγές μαύρης και σοκολάτας γάλακτος**

<b>Ingredient</b>	<b>Dark (%)</b>	<b>Milk (%)</b>
Cocoa liquor	39.62	11.78
Cocoa butter	11.75	19.98
Milk powder	-	19.08
Sugar	48.08	48.73
Lecithin	0.35	0.35
Vanillin	0.14	0.08
Salt	0.06	-

Οι λευκές σοκολάτες περιέχουν μόνο βουτυροκακάο και καθόλου *NFCS*, γι' αυτό και περιέχουν πολύ μικρή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες. Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται το πολυφαινολικό περιεχόμενο από μελέτη σε διάφορους τύπους σοκολάτας από τη Κουάλα Λουμπόρ στη Μαλαισία (8,66).

**Πίνακας 16: Πολυφαινολικό περιεχόμενο σε διάφορους τύπους εμπορικής σοκολάτας**

<b>Type of chocolate</b>	<b>Total phenolic content (mg CAE/100 g chocolate)</b>	<b>Total flavonoid content (mg CAE /100 g chocolate)</b>
Dark	578.64 ± 5.04	28.30 ± 1.92
Milk	160.46 ± 6.58	13.48 ± 1.54
White	126.39 ± 7.86	7.70 ± 0.55

Το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο στους διάφορους τύπους σοκολάτας κυμαίνεται από 116-585 mg *CAE* (ισοδύναμα κατεχίνης) /100 g προϊόντος. Η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες και φλαβονοειδή υπήρχε στη μαύρη σοκολάτα και ακολουθεί η σοκολάτα γάλακτος με μικρότερο ποσοστό. Η λευκή σοκολάτα είχε τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες και φλαβονοειδή (7–29 mg *CAE*/100 g). Στην πιο πρόσφατη δημοσιευμένη εργασία (67), εξετάστηκαν 16 σοκολάτες (14 μαύρες, 1 γάλακτος και 1 λευκή), οι οποίες ήταν εμπορικά διαθέσιμες στο Ηνωμένο Βασίλειο.

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι το αναγραφόμενο ποσοστό στερεών κακάο και τα *NFCS* δεν αντικατοπτρίζουν την πραγματική περιεκτικότητα φλαβονολών σε όλα τα

δείγματα μαύρης σοκολάτας. Συγκεκριμένα, δύο δείγματα εμπορικά διαθέσιμης μαύρης σοκολάτας βρέθηκε ότι περιέχουν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση φλαβονολών από εκείνη που υπολογίζεται με βάση την περιεκτικότητα σε *NFCS*. Οι φλαβανόλες, σε όλα σχεδόν τα προϊόντα, βρίσκονται κυρίως σε μονομερή μορφή (ποσοστό 30-50%) και ακολουθούν οι ολιγομερείς (n=2-10) και πολυμερείς προκυανιδίνες (σε ποσοστό 10%). Η επικρατέστερη φλαβανόλη σε όλες τις σοκολάτες, ήταν η επικατεχίνη, η συγκέντρωση της οποίας εμφανίζει γραμμική συσχέτιση ( $R^2=0,96$ ) με τη συνολική περιεκτικότητα σε φλαβανόλες. Για τους λόγους αυτούς στη μελέτη αυτή προτείνεται η αναγραφή της περιεκτικότητας της επικατεχίνης στις συσκευασίες σοκολάτας ως πιο αξιόπιστου μάρτυρα του συνολικού πολυφαινολικού περιεχομένου του προϊόντος.

Από τους διάφορους τύπους σοκολάτας, οι μαύρες σοκολάτες περιείχαν υψηλότερα επίπεδα φλαβονολών (93.5-651.1 mg ισοδυνάμων επικατεχίνης/100g) από τη σοκολάτα γάλακτος (40.6 mg ισοδυνάμων επικατεχίνης/100g), ενώ η λευκή σοκολάτα δεν περιείχε καθόλου φλαβανόλες (67).

### **3.8 Αντιοξειδωτικές ιδιότητες και πολυφαινολικό περιεχόμενο σε εμπορικά διαθέσιμα προϊόντα κακάο και σοκολάτας**

Το 2009 δημοσιεύθηκε μελέτη με σκοπό την επισκόπηση του πολυφαινολικού περιεχομένου και των αντιοξειδωτικών ικανοτήτων σε μια ευρεία γκάμα προϊόντων κακάο και σοκολάτας που διατίθενται στην αμερικανική αγορά (68). Στη μελέτη αυτή εξετάστηκαν τρία με τέσσερα προϊόντα κακάο με τις μεγαλύτερες πωλήσεις στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι 6 κατηγορίες προϊόντων κακάο που εξετάστηκαν.

**Πίνακας 17: Έξι κατηγορίες προϊόντων κακάο με τις μεγαλύτερες πωλήσεις στην Αμερικανική αγορά**

product category	manufacturer/brand <sup>a</sup>
natural cocoa powder	Ghirardelli Cocoa Hershey's Cocoa Nestle Toll House Cocoa
unsweetened baking chocolate	Baker's Baking Chocolate Ghirardelli Premium Baking Bar Hershey's Baking Chocolate Nestle Baking Chocolate
dark chocolate	Hershey's Special Dark Lindt Excellence (70% Cocoa) Dove Promises Dark Chocolate
semisweet chocolate baking chips	Ghirardelli Premium Baking Chips Hershey's Semi-Sweet Chips Nestle Toll House Morsels
milk chocolate	Hershey's Milk Chocolate Dove Promises Milk Chocolate Lindt Excellence Extra Creamy Milk Chocolate
chocolate syrup	Hershey's Syrup Kroger Syrup Nestle Nesquik Syrup

Τα αποτελέσματα της μελέτης που αφορούν στην αντιοξειδωτική ικανότητα ( $ORAC^6$  και  $VCEAC^7$ ), στο συνολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο και στην περιεκτικότητα σε μονομερείς φλαβανόλες των διαφόρων προϊόντων, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 18: Ανάλυση σε επιλεγμένα προϊόντα κακάο και σοκολάτας της αμερικάνικης αγοράς**

no.	code <sup>a</sup>	% NFCS	% fat	ORAC ( $\mu\text{mol}$ of TE)	VCEAC <sup>b</sup>	total polyphenols <sup>c</sup>	epicatechin (mg/g)	catechin (mg/g)	Epi + Cat (mg/g)
1	CP-1	85.2	12.4	675	42.3	60.2	2.827	0.896	3.723
2	CP-2	72.2	21.7	720	37.4	45.3	1.263	0.347	1.610
3	CP-3	87.3	11.0	616	40.2	51.7	1.471	0.492	1.964
4	BC-1	46.6	53.1	481	27.8	27.2	1.148	0.727	1.875
5	BC-2	44.8	53.1	463	23.3	27.1	1.223	0.255	1.478
6	BC-3	49.4	51.6	499	27.6	26.9	1.202	0.355	1.557
7	BC-4	49.0	52.4	384	23.4	29.7	0.995	0.625	1.620
8	DC-1	20.7	33.4	196	13.6	11.7	0.326	0.151	0.478
9	DC-2	29.5	40.7	246	16.5	14.9	0.312	0.107	0.419
10	DC-3	20.0	30.0	152	9.5	12.3	0.371	0.233	0.605
11	SSC-1	15.2	29.8	174	11.6	12.9	0.578	0.112	0.690
12	SSC-2	18.6	27.8	177	11.3	11.8	0.460	0.233	0.693
13	SSC-3	17.0	29.0	190	10.1	12.5	0.412	0.237	0.648
14	MC-1	7.25	29.3	72.0	5.8	4.5	0.148	0.082	0.231
15	MC-2	6.40	31.4	72.3	8.0	5.4	0.126	0.041	0.167
16	MC-3	4.90	37.0	41.7	3.9	3.3	0.023	0.006	0.029
17	CS-1	6.60	0.80	57.7	5.6	4.8	0.069	0.036	0.106
18	CS-2	4.80	0.70	65.7	5.3	3.7	0.030	0.030	0.060
19	CS-3	7.34	1.20	66.7	5.6	4.1	0.122	0.059	0.181

<sup>a</sup>Product order or coding bears no relationship to the order of presentation of products in Table 1. CP, cocoa powder; BC, baking chocolate; DC, dark chocolate; SSC, semisweet chocolate chips; MC, milk chocolate; CS, chocolate syrup. <sup>b</sup>VCEAC units expressed as vitamin C equivalents (mg/g) (27). <sup>c</sup>Total polyphenols expressed as gallic acid equivalents.

Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει ισχυρή συσχέτιση του πολυφαινολικού περιεχομένου με την περιεκτικότητα σε NFCS και την αντιοξειδωτική ικανότητα των

<sup>6</sup>Oxygen radical absorbance capacity. Ο δείκτης  $ORAC$  μεταφράζεται ως η δεσμευτική ικανότητα που έχουν οι ρίζες οξυγόνου. Είναι κλίμακα που μετράει την αντιοξειδωτική ικανότητα των τροφίμων.

<sup>7</sup> Vitamin C equivalent antioxidant capacity



προϊόντων κακάο. Μεταξύ των διαφόρων κατηγοριών, η αντιοξειδωτική ικανότητα κατά φθίνουσα σειρά είναι:

- ❖ Σκόνη κακάο (72.2-87.3% *NFCS* και 45.3-60.2 συνολικές πολυφαινόλες) >
- ❖ Σοκολάτες ζαχαροπλαστικής (44.8-49.4% *NFCS* και 26.9-29.7 συνολικές πολυφαινόλες) > Μαύρες σοκολάτες (20.0-29.5% *NFCS* και 11.7-14.9 συνολικές πολυφαινόλες) =
- ❖ Ημίγλυκες σοκολάτες (15.2-18.6% *NFCS* και 11.8-12.9 συνολικές πολυφαινόλες) >
- ❖ Σοκολάτες γάλακτος (6.40-7.25% *NFCS* και 3.7-4.8 συνολικές πολυφαινόλες).

Ο προσδιορισμός των μονομερών και ολιγομερών φλαβονόλων έδειξε ότι η συγκέντρωση της επικατεχίνης καθώς και των προκυανιδίων (n=2-5) εμφανίζει πολύ καλή γραμμική αναλογία τόσο με την περιεκτικότητα σε *NFCS* όσο και το συνολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο του προϊόντος. Αντιθέτως, η συγκέντρωση της κατεχίνης δεν εμφανίζει καλό συσχετισμό τόσο με τα *NFCS* όσο και με το πολυφαινολικό περιεχόμενο στα διάφορα προϊόντα. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αντίδραση επιμερίωσης της επικατεχίνης προς κατεχίνη, η οποία λαμβάνει χώρα στο στάδιο του καβουρντίσματος και ιδιαίτερα κατά την αλκαλική επεξεργασία του κακάο (51,68,69).

Από την ανάλυση του πολυφαινολικού προφίλ (μονομερείς και ολιγομερείς φλαβανόλες), τα προϊόντα μπορεί να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες:

A) προϊόντα που έχουν υψηλή συγκέντρωση σε μονομερή (κατεχίνη και επικατεχίνη) και χαμηλά επίπεδα διμερών και

B) προϊόντα που περιέχουν διμερείς φλαβανόλες σε ίσες ή και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από τα μονομερή.

Στην ίδια μελέτη προσδιορίστηκε και ο μέσος όρος της ποσότητας των διαφόρων φλαβονολών που λαμβάνεται ανά μερίδα σερβιρίσματος του κάθε προϊόντος.

**Πίνακας 19: Μέση περιεκτικότητα σε φλαβανόλες ανά μερίδα σε προϊόντα κακάο και σοκολάτας**

**Table 6.** Average Amount of Flavanols per Serving in Each of the Product Categories Tested Reported as the Mean of Products Tested (Standard Deviation)

category	serving size (g)	Epi	Cat	Epi + Cat	N = 2	N = 3	N = 4	N = 5	N = 6	N = 7-10	N > 10	total
cocoa powder	10	18.53 (8.48)	5.79 (2.84)	24.32 (11.32)	23.41 (3.20)	17.74 (2.62)	13.00 (2.83)	9.40 (0.94)	7.26 (0.90)	13.81 (3.08)	124.62 (27.18)	227.34 (17.23)
baking chocolate	15	17.13 (1.54)	7.36 (3.33)	24.49 (2.58)	25.83 (8.77)	17.65 (6.64)	12.48 (6.62)	8.81 (5.08)	6.74 (4.41)	12.85 (7.98)	116.71 (52.38)	226.53 (25.69)
dark chocolate	40	13.47 (1.23)	6.55 (2.57)	20.02 (3.79)	19.55 (7.59)	12.40 (5.17)	8.62 (3.24)	4.74 (1.61)	3.88 (1.43)	6.89 (2.59)	71.42 (11.45)	145.84 (30.08)
semisweet chips	15	7.25 (1.28)	2.91 (1.06)	10.16 (0.37)	8.75 (3.43)	6.17 (2.93)	4.60 (2.28)	3.06 (1.76)	2.32 (1.47)	4.50 (2.70)	36.69 (7.10)	73.39 (19.58)
milk chocolate	40	3.97 (2.67)	1.73 (1.53)	5.70 (4.12)	4.91 (1.76)	3.43 (1.32)	2.53 (1.08)	1.72 (0.76)	1.18 (0.54)	2.37 (0.81)	6.01 (3.97)	27.43 (9.38)
chocolate syrup	39	2.87 (1.80)	1.63 (0.60)	4.50 (2.39)	3.56 (0.49)	2.75 (0.54)	2.36 (0.54)	1.67 (0.47)	1.63 (0.60)	3.31 (1.73)	7.67 (8.20)	25.75 (9.91)

Γενικά, η επικατεχίνη βρίσκεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε σχέση με την κατεχίνη αλλά η ακριβής αναλογία από την κατεχίνη εξαρτάται από τον τρόπο επεξεργασίας (λόγω μετατροπής της επικατεχίνης σε κατεχίνη) (63). Η μεγαλύτερη ποσότητα συνολικά σε φλαβανόλες ( $\approx 227\text{mg}$ ) περιέχονται σε μια μερίδα σκόνης κακάο (10g) ή σε μια μερίδα σοκολάτας ζαχαροπλαστικής (15g). Οι λιγότερες φλαβανόλες ανά μερίδα υπάρχουν στη σοκολάτα γάλακτος και το σιρόπι σοκολάτας (περίπου 5 φορές λιγότερο από την ποσότητα που υπάρχει στη μαύρη σοκολάτα). Οι μεγαλύτερες ποσότητες μονομερών φλαβανολών ανά μερίδα (20,02-24,52mg κατεχίνης και επικατεχίνης) περιέχονται σχεδόν σε ίδια ποσότητα στη σκόνη κακάο, τη σοκολάτα ζαχαροπλαστικής και τη μαύρη σοκολάτα. Παλαιότερες μελέτες σε εμπορικά διαθέσιμα προϊόντα κακάο (στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής), συμφωνούν με τα αποτελέσματα της παραπάνω μελέτης (60,70).

**Πίνακας 20:** Σύγκριση αντιοξειδωτικής ικανότητας διαφόρων προϊόντων κακάο

Product	$\beta$ -Carotene-linoleate bleaching	Scavenging activity on DPHH radicals	Ferric reducing activity based on FRAP assay	ABTS radical cation assay	Oxygen radical absorbance capacity (ORAC)	Source
Milk chocolate					( $\mu\text{mol of TE/g}$ )	[41]
Dark chocolate					68-86	
Baking chips					161-349	
Unsweetened chocolate					148-242	
Natural powder					450-523	
Dutched (alkalized) powder					709-899	
					397-406	
					( $\mu\text{mol of TE/g}$ )	[43]
Chocolate syrup					57.5-66.7	
Milk chocolate					41.7-72.3	
Semisweet chocolate chips					174.0-190.3	
Dark chocolate					151.7-246.0	
Baking chocolate					384.0-499.0	
Cocoa powder					720.0-875.0	

Από τις μελέτες αυτές προκύπτει ισχυρή συσχέτιση της αντιοξειδωτικής ικανότητας και της συνολικής περιεκτικότητας σε φλαβονόλες, οι οποίες αποτελούν το κυριότερο πολυφαινολικό συστατικό των στερεών συστατικών του κακάο.

Σε μία μελέτη εξετάστηκαν προϊόντα, τα οποία κυκλοφορούν στην ισπανική αγορά, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 21: Αντιοξειδωτική ικανότητα σε προϊόντα σοκολάτας και κακάο της ισπανικής αγοράς**

Product	$\beta$ -Carotene-linoleate bleaching	Scavenging activity on DPPH radicals	Ferric reducing activity based on FRAP assay	ABTS radical cation assay	Oxygen radical absorbance capacity (ORAC)	Source
Extracted polyphenols:		(EC <sub>50</sub> DPPH mg/ml)	( $\mu$ mol TE/g)	( $\mu$ mol TE/g)		[56]
Dark chocolate		7.04	149.87	78.80		
Milk chocolate		17.31	61.50	42.72		
Cocoa powder 1		13.23	71.83	42.37		
Cocoa powder 2		7.11	84.46	54.74		
Cocoa paste		1.68	606.14	290.29		
Condensed tannins:			( $\mu$ mol TE/g)	( $\mu$ mol TE/g)		[56]
Dark chocolate			144.05	60.02		
Milk chocolate			84.31	27.12		
Cocoa powder 1			51.83	22.26		
Cocoa powder 2			60.15	25.88		
Cocoa paste			695.64	246.14		

Η ισχυρότερη αντιοξειδωτική ικανότητα βρέθηκε στην πάστα κακάο (100% κακαόμαζα) και τη μαύρη σοκολάτα, αποτελέσματα τα οποία συνάδουν με το υψηλό πολυφαινολικό περιεχόμενο των προϊόντων αυτών.

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται τα αποτελέσματα μελετών και συσχετίζεται η περιεκτικότητα σε *NFCS* και σε πολυφαινόλες με την αντιοξειδωτική ικανότητα των κυριότερων προϊόντων σοκολάτας.

**Πίνακας 22: Περιεχόμενο σε *NFCS*, πολυφαινόλες και αντιοξειδωτική ικανότητα διαφόρων τύπων σοκολάτας**

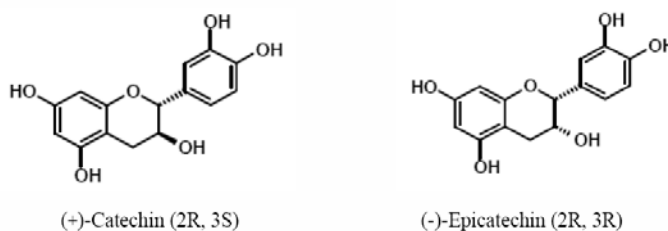
Τύπος σοκολάτας	Περιεχόμενο <i>NFCS</i> (%)	Πολυφαινολικό περιεχόμενο (mgGAE/g)	Αντιοξειδωτική ικανότητα (ORAC $\mu$ M TE/g)
Σοκολάτα ζαχαρ/κής	45-49	26.91-27.18	384.0-523.0
Μαύρη σοκολάτα	20-30	11.73-14.38	151.7-349.0
Ημίγλυκη σοκολάτα	15-19	11.76-12.88	174.0-190.3

Σοκολάτα γάλακτος	5-7	3.25-5.38	41.7-86
Λευκή	5-7	3.66-4.79	57.5-66.7

Γενικά, η μαύρη σοκολάτα εμφανίζει την πιο ισχυρή αντιοξειδωτική ικανότητα, η οποία αυξάνει καθώς αυξάνει το ποσοστό των *NFCS* και η περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες στους διάφορους τύπους μαύρης σοκολάτας (ημίγλυκη, πικρή, σοκολάτα ζαχαροπλαστικής κλπ) (71).

### 3.8.1 Σύγκριση πολυφαινολικού περιεχόμενου και αντιοξειδωτικής ικανότητας σε προϊόντα κακάο και τρόφιμα πλούσια σε πολυφαινόλες

Όπως προκύπτει από τις μελέτες σε τρόφιμα με βάση το κακάο, η φυσική σκόνη κακάο καθώς και η μαύρη σοκολάτα αποτελούν πολύ πλούσιες πηγές φλαβονοειδών, κυρίως της κατηγορίας των φλαβανολών. Οι μαύρες σοκολάτες αποτελούν πλούσιες πηγές φλαβανολών και συγκεκριμένα περιέχουν  $184.80 \pm 1.14$ mg κατεχίνης και  $274.35 \pm 1.40$  mg επικατεχίνης ανά 100g μαύρης σοκολάτας (57,72,73).



Εικόνα 21: Χημικός τύπος σε απεικόνιση της (+)-κατεχίνης και (-)-επικατεχίνης

Τα προϊόντα κακάο και οι σοκολάτες αποτελούν την κυρίαρχη διατροφική πηγή φλαβανολών μαζί με άλλα τρόφιμα όπως τα φασόλια, τα φρούτα και οι χυμοί τους (1,45).

Πίνακας 23: Συγκέντρωση κατεχίνης και επικατεχίνης σε διάφορα τρόφιμα

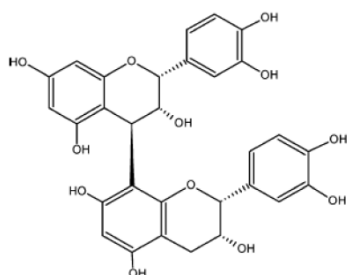
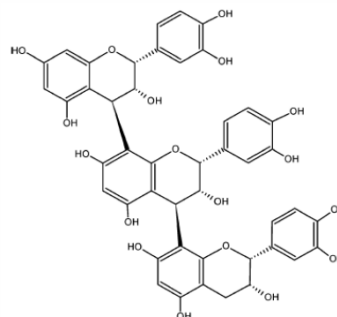
**Table 1. Catechin/Epicatechin Concentrations Found in Food<sup>14</sup>**

Source	Flavanol Content, mg/kg or mg/L
Chocolate	460–610
Beans	350–550
Apricots	100–250
Cherries	50–220
Peaches	50–140
Blackberries	130
Apples	20–120
Green tea	100–800
Black tea	60–500
Red wine	80–300
Cider	40

Πίνακας 24: Συγκέντρωση κατεχίνης και επικατεχίνης σε διάφορα τρόφιμα ανά 100g σύμφωνα με το Nutrient Data Laboratory US Department of Agriculture. USDA Database for the Flavonoid Content of Selected Foods. US Department of Agriculture, Agricultural Research Service, 2007

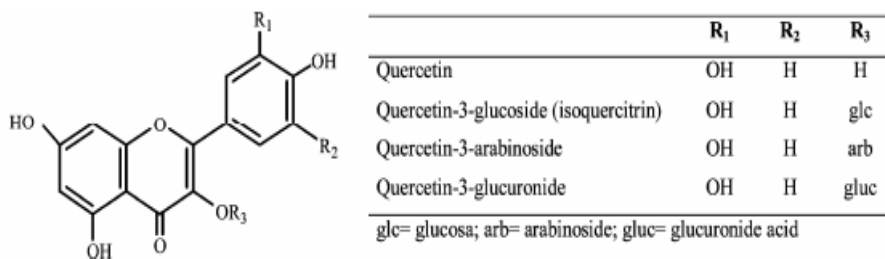
Food	Catechin (mg/100g)	Epicatechin (mg/100g)
Apples	0.9	6.1
Blackberries	37.1	4.7
Black Grapes	10.1	8.7
Brewed Black Tea	1.5	2.1
Brewed Green Tea	2.6	8.3
Cherries	1.3	7.0
Cocoa	0.00	26.2
Dark Chocolate	12.0	41.5
Fava Beans	8.2	7.8
Milk Chocolate	2.1	6.3
Pears	0.3	3.8
Raspberries	1.6	4.1
Red Table Wine	7.0	3.3

Υπολογίζεται ότι οι σοκολάτες συνιστούν την κυριότερη πηγή προκυανιδινών (18-20%) στα Δυτικά κράτη.

Dimer B<sub>2</sub>, epicatechin-(4β-8)-epicatechinTrimer C<sub>1</sub>, epicatechin-(4β→8)]<sub>2</sub>-epicatechin

Εικόνα 22: Σχηματική απεικόνιση διμερών B<sub>2</sub> επικατεχίνης-(4β-8)-επικατεχίνη και τριμερή C<sub>1</sub> επικατεχίνη (4β-8)<sub>2</sub>-επικατεχίνη

Επίσης έχει βρεθεί ότι η φυσική σκόνη κακάο αποτελεί καλή πηγή φλαβονολών, κυρίως κερκετίνης και ισοκερκετίνης.

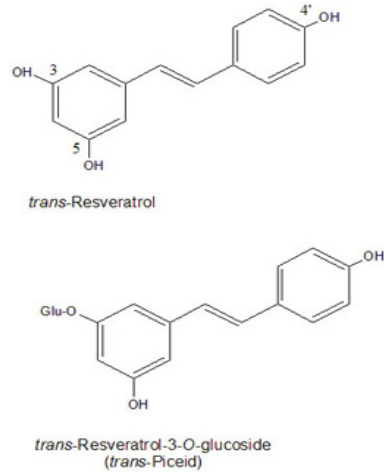


Εικόνα 23: Σχηματική απεικόνιση κερκετίνης και των ενόσεων της

Στην μελέτη που πραγματοποιήθηκε, όταν τα αποτελέσματα εκφραστούν σε ισοδύναμα κερκετίνης (mg) ανά 100g σκόνης κακάο (όπως συνηθίζεται στις διατροφικές βάσεις δεδομένων), τότε η συνολική ποσότητα φλαβονολών κυμαίνεται μεταξύ 0.42-6.54mg/100g. Με βάση τους υπολογισμούς αυτούς, η διαιτητικά παρεχόμενη ποσότητα κερκετίνης από φυσική σκόνη κακάο είναι συγκρίσιμη με εκείνη από το κατεψυγμένο ωμό μπρόκολο (0.91–3.52mg/100g), τα μήλα με τη φλούδα τους (Golden Delicious, *Malus domestica*, 1.57–4.40 mg/100g) και τα κόκκινα σταφύλια (*Vitis Vinifera*, 0.00–3.98 mg/100g (51.74).

Πρόσφατες μελέτες έχουν αποκαλύψει ότι τα προϊόντα κακάο εκτός των φλαβονοειδών (φλαβανόλες, φλαβονόλες) αποτελούν πηγή και πολυφαινολών της κατηγορίας των στυλβενίων (75-80). Από τις μελέτες αυτές προσδιορίστηκε για πρώτη φορά η ύπαρξη τρανς-ρεσβερατρόλης και η γλυκοζυλιωμένη μορφή αυτής *trans-piceid*<sup>8</sup> στη μαύρη σοκολάτα και την κακαόμαζα.

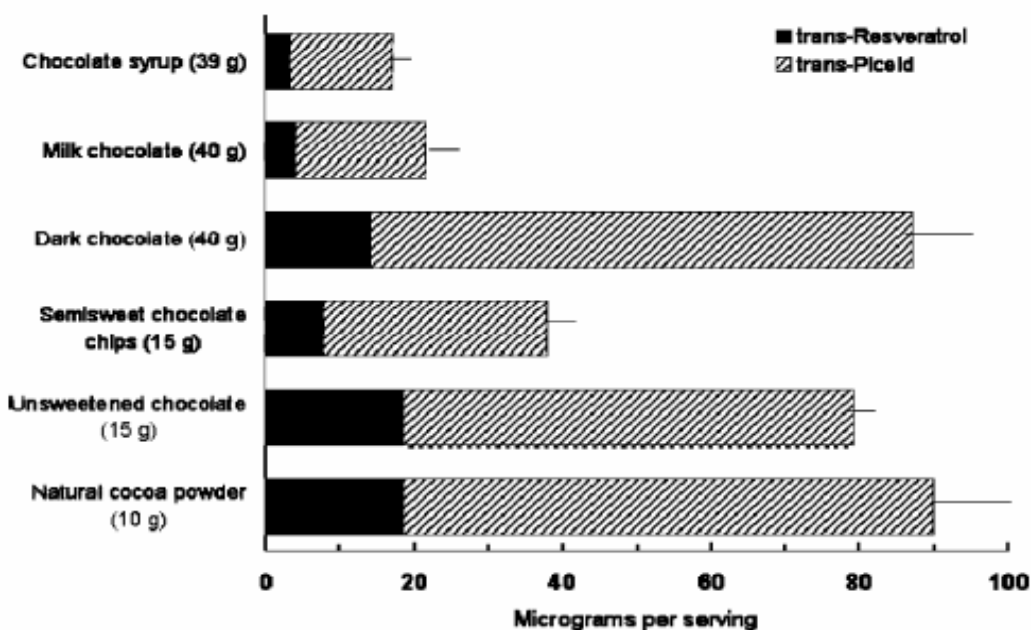
<sup>8</sup> 3-O-γλυκοζίτης της ρεσβερατρόλης



**Εικόνα 24: Σχηματική απεικόνιση χημικού μορίου της *trans*-ρεσβερατρόλης και του γλυκοζίτη της *trans*-ρεσβερατρόλης-3-0 (*trans*-piceid)**

Η ρεσβερατρόλη έχει προκαλέσει το ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω των αντιοξειδωτικών ιδιοτήτων της και το γεγονός ότι η διαιτητική πρόσληψη αυτής έχει συνδεθεί με ευεργετικά αποτελέσματα στην ανθρώπινη υγεία. Είναι μια φυτοαλεξίνη ευρύτατα διαδεδομένη στο φυτικό βασίλειο, η οποία όμως βρίσκεται κυρίως σε μη βρώσιμα είδη. Τρόφιμα πλούσια σε ρεσβερατρόλη περιορίζονται κυρίως στα σταφύλια, το κρασί, τα κράνα και τα φιστίκια. Σε μια μελέτη προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα σε ρεσβερατρόλη σε μια σειρά από προϊόντα κακάο και σοκολάτας που κυκλοφορούν στην αμερικανική αγορά. Από την μελέτη αυτή προκύπτει ότι ποσότητα *trans*-ρεσβερατρόλης και *trans*-piceid συνδέθηκαν με την ποσότητα του μη λιπαρού κακάο (*NFCS*) στα προϊόντα που περιέχουν κακάο. Ανάμεσα σε αυτά τα προϊόντα τα επίπεδα της *trans*-ρεσβερατρόλης ήταν υψηλότερα στην σκόνη κακάο (1.85 (0.43 μg/g), με αμέσως επόμενη τις άγλυκες μαγειρικές σοκολάτες (1.24 (0.22 μg/g), τις ημίγλυκες νιφάδες σοκολάτας που χρησιμοποιούνται στην μαγειρική (0.52 (0.14 μg/g), την μαύρη σοκολάτα (0.35 (0.08 μg/g), την σοκολάτα γάλακτος (0.10 (0.05 μg/g) και το σιρόπι σοκολάτας (0.09 (0.02 μg/g). Όλα αυτά τα προϊόντα έχουν 3-5 φορές περισσότερα *trans*-piceid από ότι *trans*-ρεσβερατρόλη. Τα επίπεδα του *trans*-piceid ήταν υψηλότερα στη σκόνη κακάο (7.14 (0.80 μg/g), με αμέσως επόμενη την άγλυκη μαγειρική σοκολάτα (4.04 (0.14 μg/g), τις ημίγλυκες νιφάδες σοκολάτας που χρησιμοποιούνται στην μαγειρική (2.01 (0.18 μg/g), τη μαύρη σοκολάτα (1.82 (0.36 μg/g), τη σοκολάτα γάλακτος (0.44 (0.06 μg/g) και το σιρόπι σοκολάτας (0.35 (0.06 μg/g). Όταν αναφερόμαστε ανά μερίδα, η σκόνη κακάο και η άγλυκη μαγειρική σοκολάτα προσδίδουν την ίδια ποσότητα *trans*-ρεσβερατρόλης, περίπου 19μg ανά μερίδα (Σχήμα 2). Η μαύρη σοκολάτα έχει το επόμενο υψηλότερο ποσοστό σε ολική ρεσβερατρόλη ανά μερίδα (περίπου 14.13μg ανά μερίδα). Ακολουθούν οι ημίγλυκες νιφάδες σοκολάτας που χρησιμοποιούνται στην μαγειρική (7.85μg ανά μερίδα), με τελευταία τη σοκολάτα γάλακτος (4.13μg ανά μερίδα) και το σιρόπι σοκολάτας (3.38μg ανά μερίδα). Σε

trans-piceid, τα υψηλότερα ποσοστά βρέθηκαν στη μαύρη σοκολάτα (72.9μg ανά μερίδα), με επόμενη τη σκόνη κακάο (71.4μg ανά μερίδα), την άγλυκη μαγειρική σοκολάτα (60.6μg ανά μερίδα), τις ημίγλυκες νιφάδες που χρησιμοποιούνται στην μαγειρική (30.2μg ανά μερίδα), τη σοκολάτα γάλακτος (17.6μg ανά μερίδα) και το σιρόπι σοκολάτας (13.6μg ανά μερίδα).



Σχήμα 2: Μέση περιεκτικότητα σε τρανς-ρεσβερατρόλη και trans-piceid στις πιο γνωστές σοκολάτες και προϊόντα κακάο της αμερικάνικης αγοράς

Η ίδια ποσότητα σκόνης κακάο έχει περίπου μισή ποσότητα τρανς-ρεσβερατρόλης από το κοινό κρασί Καλιφόρνιας. Σύμφωνα με την έρευνα, ανά μερίδα σερβιρίσματος, τα προϊόντα σοκολάτας και αυτά που περιέχουν κακάο είχαν λιγότερη τρανς-ρεσβερατρόλη από το κόκκινο κρασί και το χυμό από σταφύλια, αλλά περισσότερη από τα καβουρδισμένα φιστίκια. Γενικά, τα προϊόντα σοκολάτας και αυτά που περιέχουν κακάο κατηγοριοποιούνται δεύτερα μετά το κόκκινο κρασί και το χυμό από σταφύλια σε ποσοστά υψηλότερης περιεκτικότητας σε τρανς-ρεσβερατρόλη στη διατροφή (75-80).

Πίνακας 25: Σύγκριση συγκέντρωσης ρεσβερατρόλης στο κόκκινο κρασί, τον χυμό από σταφύλια, τα προϊόντα από φιστίκι και τα προϊόντα σοκολάτας ή αυτά με βάση το κακάο



Table 3. Comparison of Resveratrol Content of Red Wines, Grape Juice, Peanut Products, and Chocolate and Cocoa-Containing Products

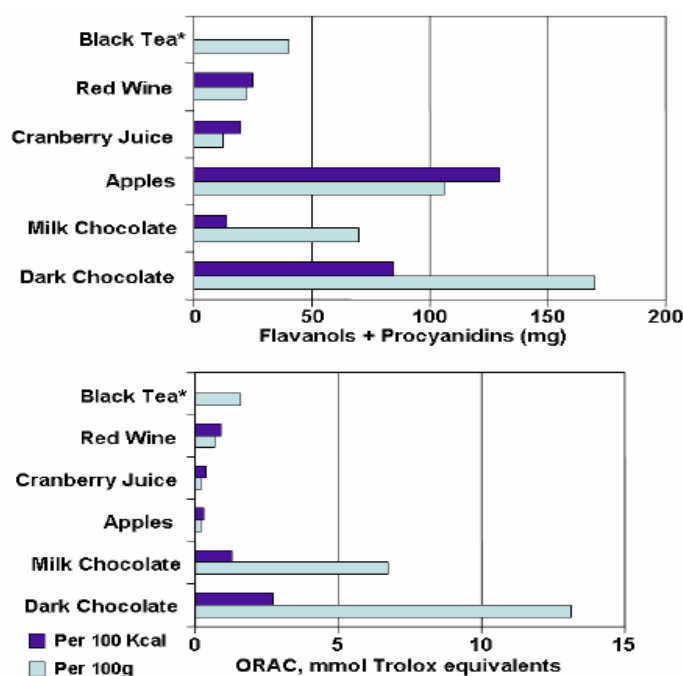
food	serving size <sup>a</sup>	trans-resveratrol (μg/serving) (range)	trans-piceid (μg/serving) (range)	reference
red wines, California	150 mL	832 (80–1586)	ND	20
red wines, Brazilian	150 mL	297 (0–801)	1072 (ND–3000)	21
red grape juice	240 mL	120 (0–262)	811 (127–1762)	22
raw peanuts	28 g	5.5 (0.6–50.2)	not measured	23
roasted peanuts	28 g	1.5 (0.5–2.2)	not measured	24
peanut butter	32 g	10.3 (4.7–16.1)	not measured	24
peanut butter	32 g	17.0 (8.5–24.1)	4.3 (2.1–6.0)	25
cocoa powder	10 g	18.5 (12.5–22.7)	71.4 (62.3–81.7)	
baking chocolate	15 g	18.5 (17.8–22.0)	60.6 (57.2–63)	
dark chocolate	40 g	14.1 (10.0–17.2)	72.9 (67.6–92.4)	
semisweet chocolate chips	15 g	7.85 (4.9–9.9)	30.2 (32.8–26.4)	
milk chocolate	40 g	4.1 (2.0–6.8)	17.6 (14.8–20.8)	
chocolate syrup	39 g	3.4 (2.3–4.3)	13.6 (10.5–16.0)	

<sup>a</sup> Serving sizes are based on the U.S. Food and Drug Administration's Reference Amounts Customarily Consumed per Eating Occasion (21 Code of Federal Regulations 101.12). ND = not detected.

Σε πολλές δημοσιευμένες μελέτες αναφέρεται ότι όσον αφορά το πολυφαινολικό περιεχόμενο και την αντιοξειδωτική ικανότητα, το κακάο και η μαύρη σοκολάτα είναι συγκρίσιμα και υπερτερούν σε σχέση με τρόφιμα γνωστά για τα υψηλά επίπεδα πολυφαινολικών αντιοξειδωτικών ουσιών που παρέχουν. Συγκεκριμένα σύμφωνα με τη μελέτη των Lee et.al. (2003), το κακάο περιέχει περισσότερα πολυφαινολικά φυτοχημικά και μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα από ότι το τσάι και το κόκκινο κρασί. Σύμφωνα με την εργασία αυτή το κακάο περιείχε ανά μερίδα σερβιρίσματος πολύ υψηλότερα επίπεδα φαινολικών συνολικά (611mg ισοδυνάμων γαλλικού οξέως-*GAE*) και φλαβονοειδών (564mg ισοδυνάμων επικατεχίνης-*ECE*) σε σύγκριση με τα αντίστοιχα συστατικά του κόκκινου κρασιού (340 mg *GAE* και 163mg *ECE*), του πράσινου τσαγιού (165mg *GAE* και 47mg *ECE*) και του μαύρου τσαγιού (124mg *GAE* και 34mg *ECE*). Η αντιοξειδωτική ικανότητα ακολουθούσε το φαινολικό περιεχόμενο των τροφίμων με το κακάο να επιδεικνύει την υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα υπολογισμένη σε ισοδύναμα ασκορβικού οξέως/μερίδα (57.81-83).

Έχουν δημοσιευθεί διάφορες συγκριτικές μελέτες του πολυφαινολικού περιεχομένου προϊόντων σοκολάτας και άλλων γνωστών τροφίμων πλούσιων σε πολυφαινόλες. Στο παρακάτω διάγραμμα συνοψίζονται τα αποτελέσματα αυτών των μελετών (24.74).

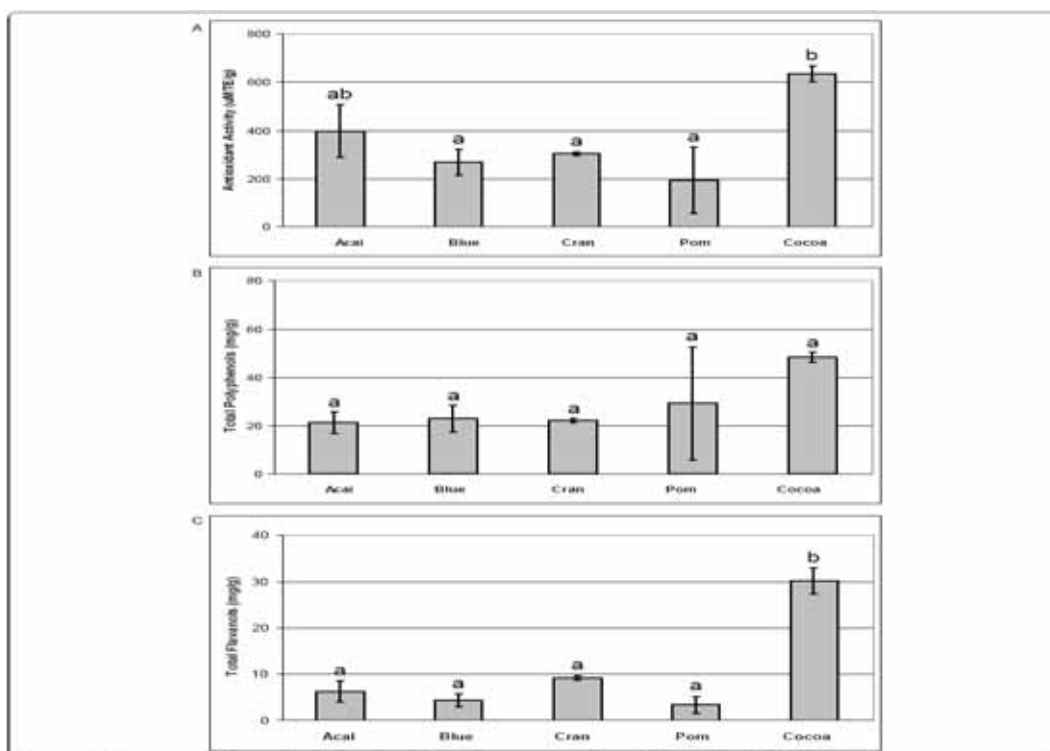
Το Σχήμα 3 δείχνει την περιεκτικότητα των φλαβονοειδών στο κακάο, τη σοκολάτα γάλακτος και τη μαύρη σοκολάτα σε σύγκριση με άλλα τρόφιμα με μεγάλη περιεκτικότητα σε φλαβονοειδή. Ανά μερίδα, η μαύρη σοκολάτα περιέχει σημαντικά μεγαλύτερη ποσότητα σε φλαβονοειδή από την σοκολάτα γάλακτος (951mg κατεχίνης ανά 40g, σε σύγκριση με 394mg στην άσπρη σοκολάτα) και τα επίπεδα της επικατεχίνης στην μαύρη σοκολάτα είναι συγκρίσιμα με αυτά στο κόκκινο κρασί και το τσάι. Επίσης, η μαύρη σοκολάτα περιέχει σημαντικά μεγαλύτερα ποσοστά ολικών φαινολών όπως επίσης και κατεχίνης από την σοκολάτα γάλακτος ανά μερίδα (126±7.4μmol/g στην μαύρη σοκολάτα έναντι 52.2±20.2 μmol/g στην σοκολάτα γάλακτος). Τέλος, η σοκολάτα είναι πλούσια σε προκυανιδίνες συγκρίσιμα με αυτά στα μήλα εμπλουτισμένα με προκυανιδίνες. Έτσι, η σοκολάτα είναι πλούσια πηγή φλαβονοειδών, κυρίως κατεχίνες, επικατεχίνες και προκυανιδίνες.



Σχήμα 3: Περιεχόμενο σε φλαβονοειδή και αντιοξειδωτική ικανότητα (ORAC) της μαύρης και σοκολάτας γάλακτος σε σύγκριση με άλλα τρόφιμα πλούσια σε φλαβονοειδή

Σε μια πρόσφατη δημοσίευση πραγματοποιήθηκε συγκριτική μελέτη του πολυφαινολικού περιεχόμενου και της αντιοξειδωτικής ικανότητας της σκόνης κακάο και της σκόνης από συγκεκριμένα φρούτα, τα οποία τον τελευταίο καιρό είναι γνωστά ως «υπέρ φρούτα -*Super Fruits*» (23). Ο όρος «υπέρ φρούτα», όπως και ο όρος «υπέρ τρόφιμα- *Super foods*» καθιερώθηκε τα τελευταία χρόνια για τρόφιμα στα οποία αποδίδεται υψηλή διατροφική αξία βασιζόμενη κυρίως στις αντιοξειδωτικές ικανότητες των τροφίμων αυτών. Από τη μελέτη των Stephen J Crozier et al. (2011) προέκυψε ότι η σκόνη κακάο εμφανίζει σημαντικά

υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα ( $634 \pm 33 \mu\text{MTE/g}$ ) σε σχέση με τη σκόνη από βατόμουρα (*blueberry*), κράνα (*cranberry*) και το ρόδι (*pomegranate*). Το συνολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο (*TP*) της σκόνης κακάο ( $48.2 \pm 2.1 \text{ mg/g}$ ) ήταν υψηλότερο από εκείνο στη σκόνη από τους διάφορους τύπους μούρων (*acai*, *blueberry*, *cranberry*) ενώ η συνολική περιεκτικότητα σε φλαβανόλες (*TF*) στη σκόνη κακάο ( $30.1 \pm 2.8 \text{ mg/g}$ ) ήταν σημαντικά μεγαλύτερη σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα φρούτα που εξετάστηκαν.

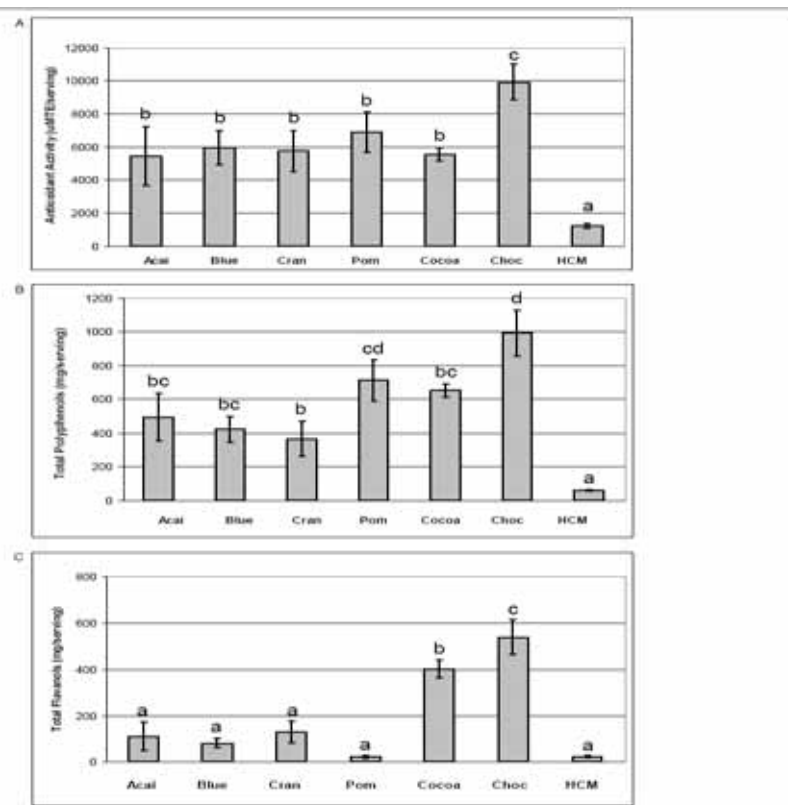


Σχήμα 4: Αντιοξειδωτική ικανότητα και περιεχόμενο σε πολυφαινόλες και φλαβανόλες, από διάφορα φρούτα σε σκόνη

Στην ίδια μελέτη πραγματοποιήθηκε και υπολογισμός της αντιοξειδωτικής ικανότητας του συνολικού πολυφαινολικού περιεχομένου και φλαβανολών των τροφίμων, που παρέχονται ανά μερίδα. (40g μαύρη σοκολάτας, 28g ζεστού μίγματος σοκολάτας, 240ml ροφήματος κακάο το οποίο παρασκευάζεται με 12g φυσικής σκόνης κακάο). Ανάλυση που έγινε σε διάφορα φρούτα έδειξε ότι η αντιοξειδωτική ικανότητα (Σχήμα 5-A) της μαύρης σοκολάτας ( $991.1 \pm 1079 \mu\text{MTE}$  ανά μερίδα) μπορεί να μην ήταν σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή του χυμού από ρόδι αλλά ήταν μεγαλύτερη από όλα τα υπόλοιπα φρούτα που αναλύθηκαν. Σε αντίθεση, το ζεστό κακάο είχε λιγότερη αντιοξειδωτική ικανότητα ( $1232 \pm 159 \mu\text{MTE}$  ανά μερίδα) σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα προϊόντα που συμμετείχαν στη μελέτη.

Συνοψίζοντας, το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο της μαύρης σοκολάτας ήταν συγκριτικά χαμηλότερο απ' αυτό του χυμού από ρόδι και αυτό του χυμού από ρόδι υψηλότερο από αυτό του χυμού από μούρα (*cranberry*) και όλα τα προϊόντα που αναλύθηκαν είχαν

μεγαλύτερη *TP* από το ζεστό κακάο ( $57.6 \pm 4.9$  mg ανά μερίδα). Τέλος, το ολικό περιεχόμενο σε φλαβανόλες (Σχήμα 5-C) της μαύρης σοκολάτας ( $535.6 \pm \text{mg}$  ανά μερίδα) ήταν σημαντικά υψηλότερο από αυτό στο ρόφημα κακάο ( $400 \pm 39.5 \text{mg}$  ανά μερίδα) και επίσης η μαύρη σοκολάτα και το ρόφημα σοκολάτας είχαν σχετικά μεγαλύτερο περιεχόμενο σε φλαβονοειδή από το ζεστό κακάο, το ακάι, το βατόμουρο, τα κράνα και το χυμό από ρόδι (23,84).



Σχήμα 5: Αντιοξειδωτική ικανότητα και περιεχόμενο σε πολυφαινόλες και φλαβανόλες, από διάφορα φρούτα

Τα αποτελέσματα των μέχρι τώρα μελετών αποδεικνύουν ότι η σκόνη κακάο έχει ίσα ή σημαντικά υψηλότερη *in vitro* αντιοξειδωτική ικανότητα, όπως μετρήθηκε με το σύστημα *ORAC* σε σύγκριση με την σκόνη από φρούτα. Με βάση όλα τα παραπάνω, οι σπόροι κακάο και όλα τα προϊόντα που προέρχονται από αυτούς, όπως η φυσική σκόνη κακάο και η μαύρη σοκολάτα, πρέπει να θεωρούνται υπέρ-τρόφιμα. Η περιεκτικότητα *TP* της σκόνης κακάο ήταν παρόμοια με αυτή της σκόνης φρούτων και η *TF* περιεκτικότητα ήταν σημαντικά υψηλότερη απ' όλες τις σκόνες φρούτων που αναλύθηκαν. Επιπλέον, η μαύρη σοκολάτα είχε σημαντικά υψηλότερη τιμή *ORAC* και *TP* περιεχόμενο από όλους τους χυμούς φρούτων εκτός από τον χυμό ρόδι. Επιπλέον, η μαύρη σοκολάτα και όλα τα ροφήματα με βάση το νερό που είχαν παρασκευαστεί με φυσικό κακάο, είχαν υψηλότερο *TF* περιεχόμενο από τους χυμούς φρούτων που αναλύθηκαν. Σε αντίθεση, το ζεστό κακάο είχε χαμηλότερη αξία *ORAC* και *TP* περιεκτικότητα απ' όλους τους χυμούς φρούτων. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η σκόνη κακάο, τα ροφήματα κακάο και η μαύρη σοκολάτα που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη

μελέτη, όλα περιείχαν φυσικό (μη αλκαλικά επεξεργασμένο) κακάο, ενώ το ζεστό κακάο παρασκευάστηκε με σκόνη που είχε υποστεί επεξεργασία με αλκάλια.

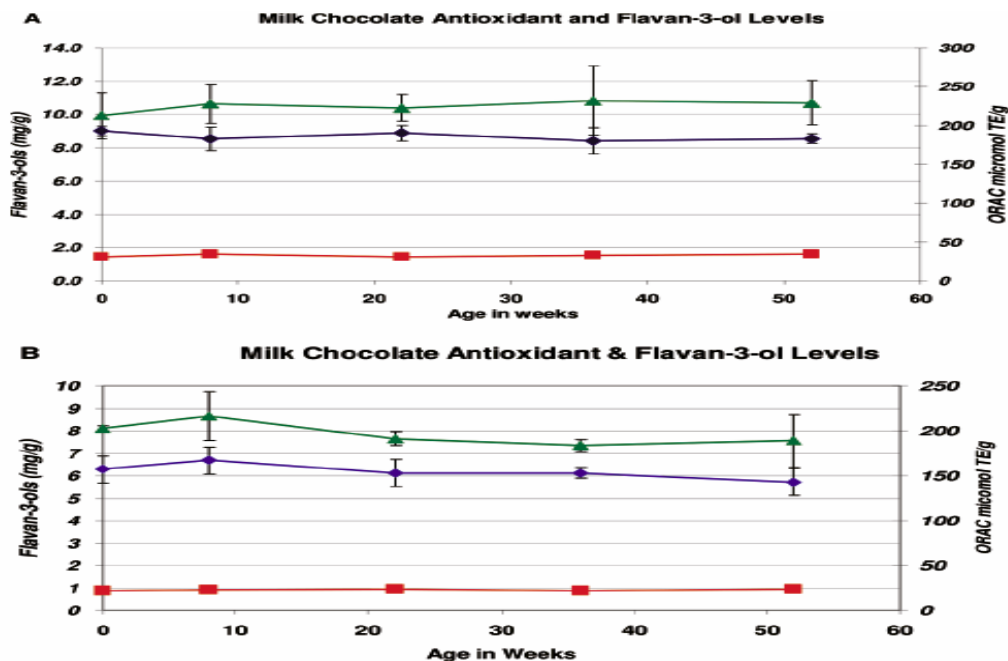
Η αλκαλοποίηση χρησιμοποιείται για να ωριμάσει τη γεύση του κακάο, ωστόσο η διαδικασία έχει αποδειχθεί ότι καταστρέφει τις πολυφαινολικές ενώσεις και είναι πιθανότατα υπεύθυνη για τις σημαντικές διαφορές στην *ORAC*, *TP* και *TF* τιμές που παρατηρούνται μεταξύ του ζεστού κακάο και των άλλων προϊόντων από κακάο. Έτσι, οι καταναλωτές θα πρέπει να γνωρίζουν εάν το κακάο που περιέχεται στα διάφορα προϊόντα σοκολατας έχει υποστεί επεξεργασία με αλκάλια.

Οι κανόνες από το *FDA* δεν προϋποθέτουν την αναγραφή της αντιοξειδωτικής ικανότητας ή του πολυφαινολικού περιεχομένου στις ετικέτες τροφίμων συμπεριλαμβανομένου και των προϊόντων κακάο. Η προσθήκη αυτής της πληροφορίας, όπως έχει προταθεί στο παρελθόν, θα μπορούσε να βοηθήσει τους καταναλωτές στην ορθή επιλογή προϊόντων με υψηλή περιεκτικότητα σε αντιοξειδωτικά (23).

Συμπερασματικά, το φυσικό κακάο και η μαύρη σοκολάτα έχουν σημαντικά υψηλότερη *TP* αξία από τις υπόλοιπες σκόνες φρούτων και χυμούς που αναλύθηκαν. Η υψηλή περιεκτικότητα σε φλαβανόλες, όπως και σε άλλες φλαβονοειδείς ουσίες που δε μελετήθηκαν στην έρευνα συμβάλουν στην αξία *ORAC* και *TP* που παρατηρείται στο φυσικό κακάο και στην μαύρη σοκολάτα. Η σκόνη κακάο παρέχει διατροφική αξία πέρα από αυτή που προέρχεται από τα μακροθρεπτικά συστατικά της. Σε αντίθεση, προϊόντα που προέρχονται από αλκαλιωμένο κακάο έχουν σχετικά χαμηλές αξίες *ORAC*, *TP* και *TF*. Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι οι τιμές αυτές διέφεραν αρκετά ανάμεσα σε διαφορετικές μάρκες του εμπορίου σε χυμούς και σκόνες φρούτων. Επομένως, στο ίδιο προϊόν μπορεί να διαφέρει η διατροφική αξία ανάμεσα στις διαφορετικές μάρκες.

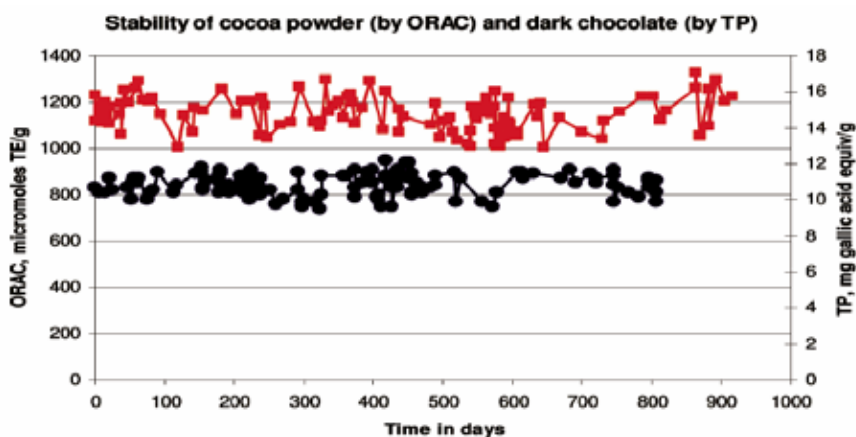
### **3.9 Σταθερότητα αντιοξειδωτικών ουσιών στα προϊόντα κακάο**

Σε μία μελέτη του 2009 εξετάστηκε η σταθερότητα και η διατήρηση των αντιοξειδωτικών και των φλαβανολών σε διάφορα προϊόντα κακάο σε συνάρτηση με το χρόνο (85). Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου διατήρησης (σε θερμοκρασίες 18-24°C) στα επίπεδα των φλαβανολών και της αντιοξειδωτικής ικανότητας σε δύο σοκολάτες γάλακτος. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι τόσο η αντιοξειδωτική ικανότητα όσο και τα επίπεδα φλαβανολών παραμένουν σταθερά για χρονικό διάστημα πάνω από ένα χρόνο που αποτελεί τον τυπικό χρόνο ζωής της σοκολάτας. Επίσης, η αντιοξειδωτική ικανότητα της σκόνη κακάο και το συνολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο της μαύρης σοκολάτας παραμένουν σταθερά για χρονικό διάστημα πάνω από 800 μέρες (διατήρηση στους 20-26°C).



**Figure 1.** Level of ORAC antioxidant activity and flavan-3-ol as monomers and as total procyanidins in two milk chocolates. (A) Milk chocolate 1. (B) Milk chocolate 2.

Σχήμα 6: Επίπεδα αντιοξειδωτικής ικανότητας ORAC και φλαβαν-3-ολών ως μονομερή και ως ολικές προκυανιδίνες σε δύο σοκολάτες γάλακτος(A,B) συναρτήσει του χρόνου συντήρησης



**Figure 3.** Antioxidant activity of cocoa powder and total polyphenols of dark chocolate measured over time.

Σχήμα 7: Επίπεδα Αντιοξειδωτικής ικανότητα της σκόνης κακάο και ολικές πολυφαινόλες στην μαύρη σοκολάτα σε συνάρτηση με το χρόνο συντήρησης

Στην ίδια μελέτη εξετάστηκε σκόνη κακάο 80 χρόνων και σπόροι κακάο 116 χρόνων, τα οποία εξακολουθούν να εμφανίζουν πολύ υψηλά επίπεδα αντιοξειδωτικής ικανότητας και πολυφαινόλων. Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει ότι τα αντιοξειδωτικά του κακάο (κατεχίνη, επικατεχίνη και προκυανιδίνες) είναι πολύ πιο σταθερά απ' ό τι σε άλλα τρόφιμα, όπως το τσάι (85,86).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Γ:

### 4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΤΗΣ ΣΟΚΟΛΑΤΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

#### 4.1 Εισαγωγή

Το 1996 δημοσιεύτηκε μια *in vitro* μελέτη που αφορούσε τις αντιοξειδωτικές ικανότητες του κακάο και η οποία άνοιξε μια νέα περιοχή έρευνας στο πεδίο της διατροφής και της υγείας (87). Στη μελέτη αυτή εξετάστηκε η αντιοξειδωτική ικανότητα των πολυφαινολικών εκχυλισμάτων του κακάο και της σοκολάτας τα οποία βρέθηκαν ότι αναστέλλουν την οξείδωση της *LDL* πολύ πιο αποτελεσματικά από το κόκκινο κρασί. Από τότε μέχρι σήμερα, το κακάο και η σοκολάτα έχουν αποτελέσει αντικείμενο εκτενούς μελέτης λόγω της υψηλής τους περιεκτικότητας σε φλαβονοειδή, τα οποία έχει αποδειχθεί ότι συμβάλουν στη βελτίωση της ανθρώπινης υγείας. Τα δεδομένα που έχουν δημοσιευθεί αφορούν κυρίως στα οφέλη του κακάο και της σοκολάτας στη πρόληψη καρδιαγγειακών νοσημάτων καθώς και στους παράγοντες κινδύνου ανάπτυξης αυτών. Επίσης, υπάρχει και περιορισμένος αριθμός μελετών που υποστηρίζουν ότι η κατανάλωση των προϊόντων κακάο μπορεί να συμβάλει στην πρόληψη συγκεκριμένων μορφών καρκίνου.

#### 4.2 Αντιοξειδωτικά του κακάο και υγεία (Επιδημιολογικές μελέτες)

Τα καρδιαγγειακά νοσήματα είναι η πρώτη αιτία νοσηρότητας και θνησιμότητας στις δυτικές χώρες, με την υπέρταση να επηρεάζει περίπου το 20-30% του ενήλικου πληθυσμού παγκοσμίως. Αλλαγές στον τρόπο ζωής, καθώς και στην διατροφή, είναι δύο από τα πιο σημαντικά βήματα για την πρόληψη της υπέρτασης. Όλο και περισσότερες έρευνες υποστηρίζουν ότι μια δίαιτα πλούσια σε φρούτα και λαχανικά προωθεί την υγεία και μετριάξει ή καθυστερεί την εμφάνιση διαφόρων ασθενειών όπως οι καρδιοπάθειες, η υπέρταση, ο καρκίνος και ορισμένες ασθένειες που σχετίζονται με εκφυλιστικές διαταραχές λόγω ηλικίας. Έχει προταθεί ότι τα οφέλη για την υγεία ενδέχεται να οφείλονται στα φυτοχημικά και συγκεκριμένα στα φλαβονοειδή που περιέχονται σε αυτά. Επιδημιολογικές έρευνες έχουν δείξει ότι μια διατροφή πλούσια σε φλαβονοειδή μπορεί να μειώσει τον κίνδυνο για στεφανιαία νόσο. Επιπλέον, βελτιώνουν την ενδοθηλιακή λειτουργία, μειώνουν την αρτηριακή πίεση στον άνθρωπο και αναστέλλουν την ανάπτυξη της αθηροσκλήρωσης στα ζώα. Παρ' όλα αυτά το ποιοτικό και ποσοτικό περιεχόμενο των φλαβονοειδών και των προκυανιδίων διαφέρει ανάμεσα στα τρόφιμα. Όπως έδειξε η ανάλυση υψηλής απόδοσης, υγρή

χρωματογραφία/φασματομετρία μάζας, μια μέθοδος μέτρησης αυτών των ουσιών, το κρασί είναι πλούσιο σε κατεχίνες και προκυανιδίνες της κατεχίνης, το τσάι αποτελείται κυρίως από παράγωγα του γαλλικού οξέως ενώ οι φλαβονόλες στο κακάο είναι κυρίως επικατεχίνη, κατεχίνη και προκυανιδίνες. Επιπλέον η πρόσληψη των φλαβονοειδών ποικίλλει σημαντικά ανάλογα με την περιοχή καθώς και με τις διατροφικές και πολιτιστικές συνήθειες του εκάστοτε πληθυσμού. Σύμφωνα με τον *Kühnau*, η ημερήσια κατανάλωση φλαβονοειδών στις ΗΠΑ υπολογίζεται ότι είναι 1g ανά ημέρα. Πρόσφατες έρευνες στην Ευρώπη έδειξαν ότι η ημερήσια κατανάλωση σε φλαβονοειδή είναι λιγότερο από 50mg. Λόγω της παγκόσμιας κατανάλωσης, η σοκολάτα και το κακάο υπάρχουν σχεδόν σε κάθε σημείο του κόσμου και συγκεκριμένα στις ΗΠΑ θεωρείται ότι είναι η δεύτερη κύρια πηγή πρόσληψης προκυανιδίνων στη διατροφή των ανθρώπων, κάτι το οποίο θα μπορούσε να ειπωθεί και για μερικές ευρωπαϊκές χώρες (88).

Τα πρώτα επιδημιολογικά στοιχεία για τα οφέλη της κατανάλωσης κακάο στην ανθρώπινη υγεία προέρχονται από τη φυλή *Kuna*, Ινδιάνων στα νησιά της ακτής του Παναμά. Με βάση τη φυλή *Kuna* της Ινδίας, ο *Corti* και οι συνεργάτες του συμπέραναν ότι τα φλαβονοειδή και ειδικότερα η επικατεχίνη που περιέχεται στο κακάο μπορεί να μειώνει την αρτηριακή πίεση, να βελτιώνει την αγγειακή λειτουργία και την ευαισθησία στην ινσουλίνη καθώς και να μειώνει την αντιδραστικότητα (συσσωμάτωση) αιμοπεταλίων. Οι άνθρωποι αυτής της φυλής όσο ζούσαν στο νησί *San Blas* του Παναμά είχαν χαμηλό επιπολασμό σε υπέρταση. Αυτό αποδόθηκε κυρίως στην κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων κακάο ως μέρος της φυσικής τους διατροφής, πάρα το γεγονός ότι κατανάλωναν παράλληλα και μεγάλη ποσότητα νατρίου. Όταν άνθρωποι της ίδιας φυλής μετανάστευσαν σε πιο αναπτυγμένες περιοχές του Παναμά και αντικατέστησαν το κακάο με επιδόρπια του δυτικού τρόπου ζωής απέκτησαν αυξημένα επίπεδα αρτηριακής πίεσης, κατά την πάροδο της ηλικίας, καθώς και υψηλό επιπολασμό σε υπέρταση. Οι κάτοικοι των νησιών που κατανάλωναν 10 φορές περισσότερο κακάο από αυτούς στον Παναμά είχαν 80% λιγότερη πιθανότητα να εμφανίσουν στη ζωή τους κάποιο καρδιαγγειακό πρόβλημα (5,89,90).

Ακόμη μια έρευνα, από την *Zutphen Elderly Study*, έδειξε συσχέτιση μεταξύ των φλαβονοειδών και της στεφανιαίας νόσου μετά από χορήγηση τους για 5 χρόνια σε ηλικιωμένους ανθρώπους. Στη μελέτη των επτά χωρών (*Seven Countries study*) επίσης αναφέρθηκε αντίστροφη συσχέτιση μεταξύ της πρόσληψης φλαβονοειδών και της θνησιμότητας από στεφανιαία νόσο, κατά την διάρκεια μιας 25ετούς παρακολούθησης σε 16 ευρωπαϊκές ομάδες. Επιπλέον μια πιο πρόσφατη μελέτη επιβεβαίωσε την ικανότητα της σοκολάτας να μειώνει την αρτηριακή πίεση. Επίσης παρατηρήθηκε ότι σε ασθενής με στεφανιαία νόσο η κατανάλωση σοκολάτας είχε ισχυρή αντίστροφη σχέση με την καρδιαγγειακή θνησιμότητα. Σε εκείνους που δεν κατανάλωσαν ποτέ σοκολάτα η αναλογία



κινδύνου για καρδιαγγειακά νοσήματα ήταν μεγαλύτερη απ' ό,τι σε εκείνους που κατανάλωναν μια φορά ή περισσότερες φορές την εβδομάδα. Στην ίδια μελέτη η ελεγχόμενη κατανάλωση σοκολάτας είχε μια αντίστροφη αλλά αδύναμη σχέση με την συνολική θνησιμότητα και τη θανατηφόρο έκβαση, σε άτομα χωρίς διαβήτη που είχαν επιζήσει από το πρώτο τους οξύ έμφραγμα του μυοκαρδίου. Σε αντίθεση η κατανάλωση άλλων γλυκών (μπισκότα, κέικ, γλυκά ζαχαροπλαστέιου, παγωτό) δεν συσχετιζόταν με την καρδιακή ή ολική θνησιμότητα (91).

#### **4.2.1 Αντιοξειδωτικά του κακάο και υγεία (*In vitro* μελέτες)**

Το κακάο και η σοκολάτα είναι πλέον γνωστό ότι αποτελούν ιδιαίτερες πλούσιες πηγές αντιοξειδωτικών. Μια μερίδα (40g) μαύρης σοκολάτας παρέχει 517mg προκυανιδίων (αντιοξειδωτική ικανότητα 9100TE) και ένα ποτήρι γάλα με κακάο παρέχει 108 mg προκυανιδίων (αντιοξειδωτική ικανότητα 3200TE), τιμές που υπερβαίνουν το μέσο όρο των ημερησίων προσλαμβανόμενων αντιοξειδωτικών στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (60). Τα φλαβονοειδή δρουν ως αντιοξειδωτικά λόγω της ικανότητάς τους να συμπλοκοποιούν ιόντα μετάλλων ( $Fe^{2+}$  και  $Cu^{2+}$ ), τα οποία επιταχύνουν την παραγωγή ενεργών μορφών οξυγόνου (92,93). Τα αντιοξειδωτικά του κακάο (κατεχίνες και επικατεχίνες) είναι πολύ πιο αποτελεσματικά στην αδρανοποίηση διαφόρων ελευθέρων ριζών (υπεροξειδικές ρίζες και υπεροξυνιτρώδης ρίζα) από ότι τα γνωστά αντιοξειδωτικά, ασκορβικό οξύ και β-καροτένιο. Συγκεκριμένα, η επικατεχίνη μπορεί να αναγεννήσει απευθείας την α-τοκοφερόλη (βιταμίνη E) συμβάλλοντας με τον τρόπο αυτό στην διατήρηση της αντιοξειδωτικής άμυνας του οργανισμού. Οι προκυανιδίνες του κακάο επίσης αδρανοποιούν ελεύθερες ρίζες, με την αντιοξειδωτική τους ικανότητα να αυξάνει αναλογικά με το βαθμό πολυμερισμού τους. Επιπροσθέτως η κερκετίνη και η ρεσβερατρόλη που περιέχονται στο κακάο παρά τη σχετικά μικρή συγκέντρωσή τους, μπορούν να συμβάλουν στις αντιοξειδωτικές ικανότητες των προϊόντων κακάο (94-101). Διάφορες *in vitro* μελέτες έχουν επιβεβαιώσει την ικανότητα των αντιοξειδωτικών του κακάο να αποτρέπουν την οξείδωση της *LDL*, κάτι που αποτελεί στάδιο κλειδί για την ανάπτυξη της αρτηριοσκλήρυνσης.

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται τα αποτελέσματα από τις μελέτες αυτές.

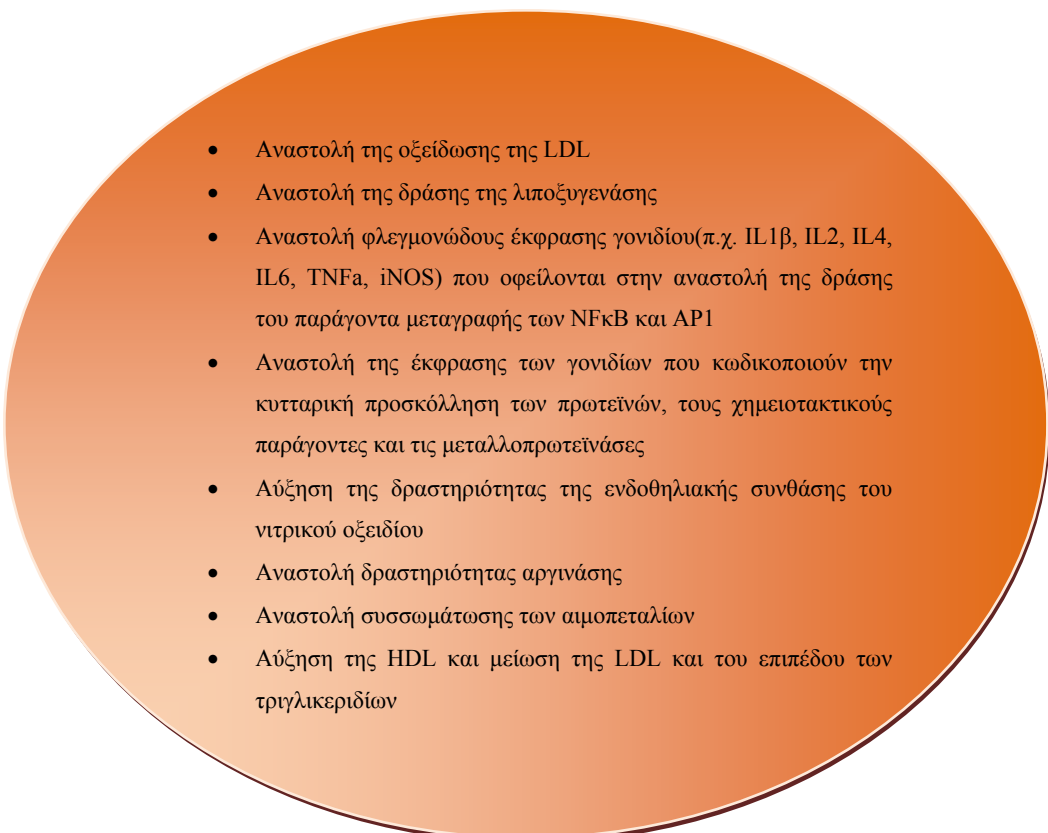
**Πίνακα 26: «Μελέτες της επίδρασης των πολυφαινόλων του κακάο, In Vitro και σε κυτταρικές καλλιέργειες»**

Βιολογικό υλικό	Θεραπεία	Αποτελέσματα
Ανθρώπινη LDL	Εκχύλισμα σκόνης κακάο	Οξειδωση LDL ↓
Λιποσώματα και ανθρώπινη LDL	Μονομερή της κατεχίνης με προέλευση το κακάο και κλάσματα προκυανιδίνης (0.1-10.0μg/ml)	Οξειδωση LDL ↓
LDL	220ml ρόφημα κακάο (συγκέντρωση κακάο: 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5%)	Οξειδωση LDL ↓ (δοσοεξαρτώμενη)
LDL	Κατεχίνη, επικατεχίνη, προκυανιδίνη B2, προκυανιδίνη C1, cinnamtannin A2 (0.125, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 μg/ml)	Οξειδωση LDL ↓
Ανθρώπινη LDL&VLDL	Μαύρη σοκολάτα, κακάο, σοκολάτα γάλακτος, ζεστό μίγμα κακάο (126, 224, 52.2, 8.2 μmol/g ολικές φαινόλες)	Χρονικό διάστημα οξειδωσης LDL & VLDL ↓
LDL & VLDL	Μαύρη σοκολάτα, σκόνη κακάο (με λιπαρό ή άπαχο περιεχόμενο) έναντι βούτυρο κακάο	Ικανότητα οξειδωσης LDL & VLDL ↓
Μικροσώματα ήπατος αρουραίου	Λικέρ κακάο	<ul style="list-style-type: none"> <li>• NADPH-εξαρτώμενη υπεροξειδωση λιπιδίων ↓</li> <li>• Αυτοοξειδωση Λινολειακού οξέος ↓</li> </ul>
Ανασυνδιασμένη ανθρώπινη 5-LOX (λιποξυγενάση)	Επικατεχίνη και προκυανιδίνες με προέλευση το κακάο (10μmol/l)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Δραστηριότητα 5-LOX ↓</li> <li>• προφλεγμονώδεις διαμεσολαβητές (LTC4, LTD4) ↓</li> </ul>
Απομονωμένη 15-LOX-1 κουνελιού	Προκυανιδίνες κακάο (μονομερή μέχρι δεκαμερή, 2.9mg/ml)	Δραστηριότητα 15-LOX-1 ↓ (δοσοεξαρτώμενη)
Ανασυνδιασμένη ανθρώπινη 12-LOX των αιμοπεταλίων	Δεκαμερή επικατεχίνης και προκυανιδίνης	Δραστηριότητα 15-LOX-1 ↓ (δοσοεξαρτώμενη)

Από τις μελέτες αυτές προκύπτει ακόμη ότι οι πολυφαινόλες του κακάο έχουν την ικανότητα να αναστέλλουν τη δράση της λιποξυγενάσης και να αναστέλλουν την NADPH-εξαρτώμενη λιπιδική υπεροξειδωση και την αυτοοξειδωση του λινελαϊκού οξέως.

Με βάση τα ευρήματα, από μελέτες σε πειραματόζωα και κυτταροκαλλιέργειες, προτείνεται ότι εκτός από την καθαρά αντιοξειδωτική τους δράση οι φλαβανόλες του κακάο μπορεί να έχουν και άλλους μηχανισμούς δράσης, μέσω των οποίων ωφελούν το καρδιαγγειακό σύστημα (94,102-124). Οι μηχανισμοί αυτοί περιλαμβάνουν και την αντιφλεγμονώδη δράση, η οποία παρατηρείται στις περισσότερες καρδιαγγειακές παθήσεις. Οι μηχανισμοί που οδηγούν σε φλεγμονή μπορεί να διαφέρουν μεταξύ των κλινικών καταστάσεων, αλλά έχουν πολλούς κοινούς μεσολαβητές. Τα φλαβονοειδή που περιέχονται στο κακάο και συγκεκριμένα οι φλαβανόλες, έχουν αντιφλεγμονώδη δράση και μπορούν να μειώσουν την παραγωγή και την επίδραση των προ-φλεγμονωδών μεσολαβητών που σχετίζονται με την καρδιαγγειακή υγεία. Πράγματι μετά από πειραματικές διαδικασίες έχει αποδειχθεί ότι ορισμένες φλαβανόλες, που προέρχονται από το κακάο, μειώνουν την παραγωγή των προ-φλεγμονωδών ουσιών είτε άμεσα είτε δρώντας πάνω σε μονοπάτια σηματοδότησης.

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι προτεινόμενοι μηχανισμοί μέσω των οποίων τα φλαβονοειδή του κακάο μπορεί να ωφελούν την υγεία (102).

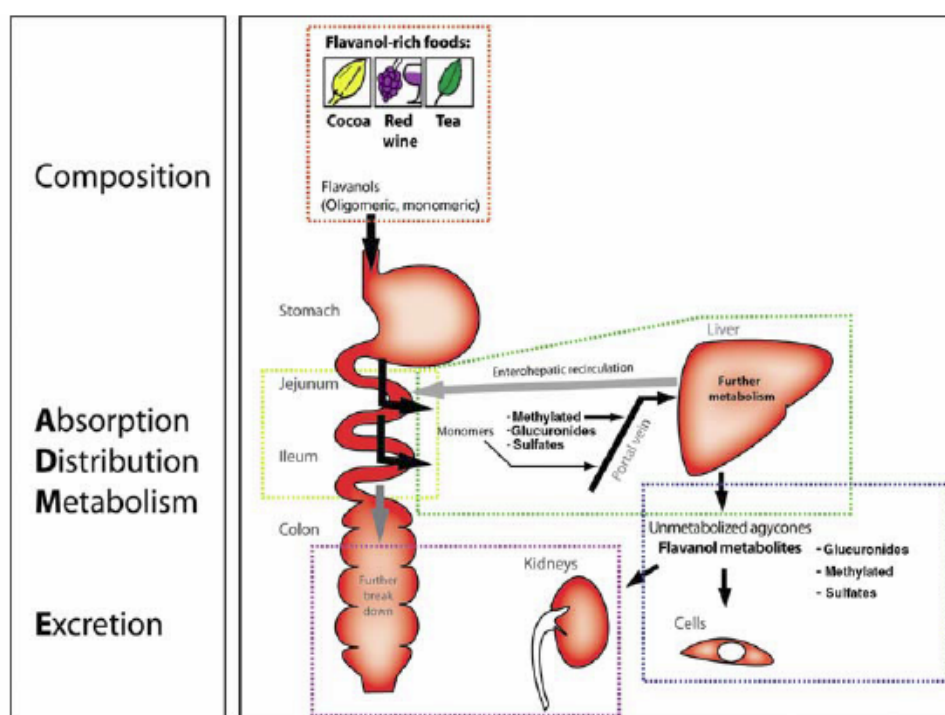
- 
- Αναστολή της οξειδωσης της LDL
  - Αναστολή της δράσης της λιποξυγενάσης
  - Αναστολή φλεγμονώδους έκφρασης γονιδίου(π.χ. IL1β, IL2, IL4, IL6, TNFa, iNOS) που οφείλονται στην αναστολή της δράσης του παράγοντα μεταγραφής των NFκB και AP1
  - Αναστολή της έκφρασης των γονιδίων που κωδικοποιούν την κυτταρική προσκόλληση των πρωτεϊνών, τους χημειοτακτικούς παράγοντες και τις μεταλλοπρωτεϊνάσες
  - Αύξηση της δραστηριότητας της ενδοθηλιακής συνθάσης του νιτρικού οξειδίου
  - Αναστολή δραστηριότητας αργινάσης
  - Αναστολή συσσωμάτωσης των αιμοπεταλίων
  - Αύξηση της HDL και μείωση της LDL και του επιπέδου των τριγλυκεριδίων

**Πίνακας 27: «Πιθανοί μηχανισμοί με τους οποίους οι πολυφαινόλες από το κακάο μπορούν να επηρεάσουν την υγεία των αγγείων»**

#### 4.2.2 Αντιοξειδωτικά του κακάο και υγεία (*In vivo* μελέτες)

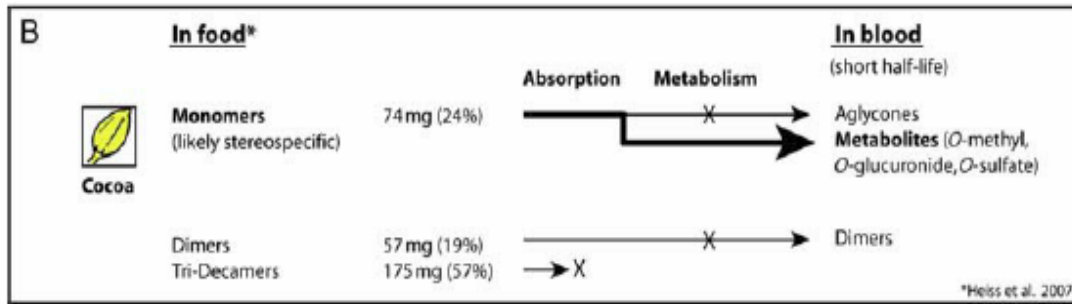
Προκειμένου να τεκμηριωθεί η *in vivo* δράση των αντιοξειδωτικών του κακάο είναι απαραίτητο τα μελετηθούν οι ακόλουθοι παράγοντες:

- 1) Η βιοδιαθεσιμότητα των φλαβονοειδών στα διάφορα προϊόντα κακάο (ροφήματα, σοκολάτες κλπ),
- 2) Η απορρόφηση και ο μεταβολισμός τους στο γαστρεντερικό σύστημα,
- 3) Η κατανομή τους στα κύτταρα και τους ιστούς του οργανισμού,
- 4) Οι βιοχημικές μεταβολές που υφίστανται και η δράση τους σε κυτταρικό επίπεδο.



Εικόνα 25: Σχηματική αναπαράσταση των μεταβολικών διεργασιών των φλαβονολών στον ανθρώπινο οργανισμό.

Η βιοδιαθεσιμότητα των φλαβονοειδών στον ανθρώπινο οργανισμό έχει βρεθεί ότι δεν είναι σταθερή, αλλά κυμαίνεται από 1% έως 26% ανάλογα το άτομο. Επίσης, κάθε κατηγορία φλαβονοειδών απορροφάται σε διαφορετικό βαθμό από τον ανθρώπινο οργανισμό (13,24). Οι φλαβανόλες (κατεχίνες, προκυανιδίνες) βρέθηκε ότι είναι σταθερές στο όξινο περιβάλλον και παραμένουν σταθερές κατά το πέρασμα τους απ' το στομάχι. Κατά την μεσεντερική τους κυκλοφορία υφίστανται μεθυλίωση και σύζευξη με γλυκουρονικό οξύ και στη συνέχεια απορροφούνται απ' τον οργανισμό (125).

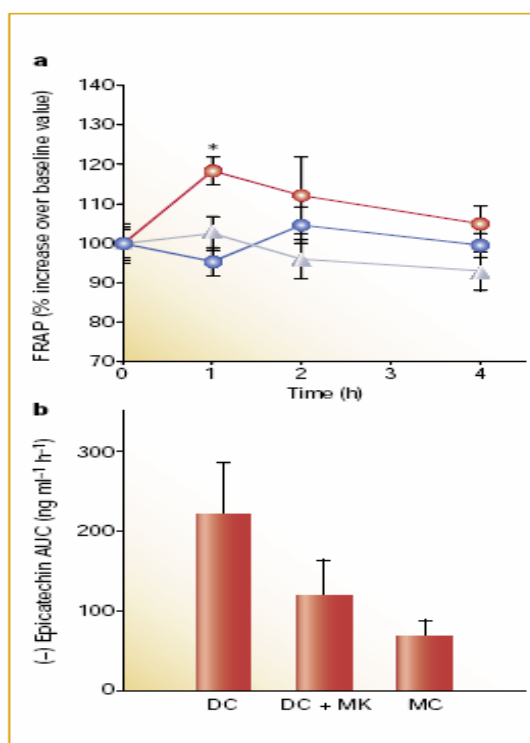


Εικόνα 26: απορρόφηση και μεταβολισμός φλαβονοειδών κακάο.

Η απορρόφηση στο λεπτό έντερο εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη στερεοχημική δομή και το βαθμό πολυμερισμού. Τα μονομερή φλαβονοειδή, και μερικές διμερείς και τριμερείς προκυανιδίνες απορροφούνται στο λεπτό έντερο και αμέσως απελευθερώνονται στο πλάσμα. Μερικά μονομερή απορροφούνται καλύτερα από άλλα. Για παράδειγμα η επικατεχίνη ήταν το κύριο φλαβονοειδές που εντοπίστηκε στο πλάσμα μετά από κατανάλωση ενός ροφήματος από κακάο, το οποίο περιείχε ίσες ποσότητες κατεχίνης και επικατεχίνης. Η απορρόφηση της (-)-επικατεχίνης στον άνθρωπο είναι σχετικά αποτελεσματική και η συγκέντρωση στο πλάσμα του γλυκουρονιδίου της επικατεχίνης, είναι περίπου 600nmol/l, δύο ώρες μετά από την κατανάλωση ροφήματος από κακάο, το οποίο περιέχει 54.4mg (-)-επικατεχίνης. Οι μικρού μεγέθους προκυανιδίνες (διμερείς και τριμερείς) απορροφούνται στο λεπτό έντερο και μετά από μικρό χρονικό διάστημα ανιχνεύονται στο πλάσμα και στα ούρα, ενώ οι μεγάλου μεγέθους προκυανιδίνες είναι λιγότερο απορροφήσιμες αλλά παρουσιάζουν σημαντικές λειτουργίες στο έντερο, αδρανοποιώντας τις οξειδωτικές ουσίες και τις καρκινογόνες ενώσεις. Επιπλέον, τα φλαβονοειδή μπορούν να μεταβολίζονται από την μικροχλωρίδα του παχέος εντέρου σε φαινολικά οξέα, τα οποία στην συνέχεια απορροφούνται (45,126,127)

Σε μια μελέτη που δημοσιεύθηκε στο *Nature* το 2003 πιστοποιήθηκε η παρουσία των αντιοξειδωτικών του κακάο σε ανθρώπινο πλάσμα μετά την κατανάλωση σοκολάτας. Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε σε δείγμα 12 υγείων εθελοντών (7 γυναίκες και 5 άντρες ηλικίας από 25-35 χρόνων) και κατά μέσο όρο βάρους 65.8±3.1kg (εύρος 46.0–86.0 kg). Τα άτομα αυτά σε διαφορετικές μέρες κατανάλωναν 100g μαύρης σοκολάτας, (με ή χωρίς 200ml πλήρους γάλακτος) ή 200g σοκολάτας γάλακτος. Βρέθηκε ότι η αντιοξειδωτική ικανότητα του πλάσματος (καθώς και η συγκέντρωση της επικατεχίνης) μετά την κατάποση μαύρης σοκολάτας εμφανίζει σημαντική αύξηση μέσα σε μια ώρα και επανερχόταν στο φυσιολογικό εντός τεσσάρων ωρών από τη χορήγηση. Αντιθέτως δεν υπήρξε σημαντική μεταβολή στην αντιοξειδωτική ικανότητα καθώς και στη συγκέντρωση της επικατεχίνης του πλάσματος, μετά την κατανάλωση μαύρης σοκολάτας με γάλα ή σοκολάτας γάλακτος. Για το λόγο αυτό

προτάθηκε ότι η παρουσία γάλακτος στα προϊόντα κακάο (ροφήματα, σοκολάτες γάλακτος κλπ) πιθανότατα να ελαττώνει τη βιοδιαθεσιμότητα των φλαβονοειδών του κακάο λόγω του σχηματισμού δευτερευόντων δεσμών με τις πρωτεΐνες του γάλακτος (129).



Σχήμα 8: Αποτελέσματα της στιγμιαίας κατανάλωσης 100g μαύρης σοκολάτας (DC-κόκκινοι κύκλοι), 100g σοκολάτας με 200ml γάλα (DC+MK-μπλε κύκλοι) ή σοκολάτα γάλακτος (MC-γκρι τρίγωνα) στην:

-αντιοξειδωτική ικανότητα πλάσματος σε συνάρτηση με το χρόνο

-στη συγκέντρωση (-)επικατεχίνης στο πλάσμα

Νεώτερες μελέτες δεν επιβεβαιώνουν, στο βαθμό αυτό, την αρνητική επίδραση του γάλακτος στην βιοδιαθεσιμότητα και την *in vivo* αντιοξειδωτική ικανότητα των φλαβονοειδών του κακάο και της σοκολάτας (130). Άλλες έρευνες στο μεταβολικό προφίλ έχουν δείξει ότι πολλά συστατικά του γάλακτος επηρεάζουν τον μεταβολισμό του κακάο όπως οι πολυσακχαρίτες, οι οποίοι φαίνεται να ενισχύουν την απορρόφηση των φλαβονοειδών. Επίσης, λόγω του ότι η σοκολάτα γάλακτος έχει χρησιμοποιηθεί ελάχιστα σε μελέτες διατροφικής παρέμβασης (στις οποίες χορηγείται κατά κόρον μαύρη σοκολάτα) μέχρι σήμερα, δεν μπορεί να προκύψει ασφαλές συμπέρασμα για τα οφέλη ή μη της σοκολάτας γάλακτος. Σε δύο μελέτες, στις οποίες χρησιμοποιήθηκε σοκολάτα γάλακτος και ρόφημα κακάο με γάλα, διαπιστώθηκαν θετικά αποτελέσματα στους αντιοξειδωτικούς δείκτες των ατόμων που κατανάλωσαν τα προϊόντα αυτά. Γενικά, η επίδραση του φορέα των φλαβονοειδών (μορφή και σύσταση τροφίμου) στην απορρόφηση και τη δράση τους έχει συζητηθεί πάρα πολύ. Σε

πολλές μελέτες διατροφικής παρέμβασης, στις οποίες διαπιστώθηκαν οφέλη στην υγεία, έχει χρησιμοποιηθεί κακάο σε υγρή μορφή χωρίς όμως να γίνεται παράλληλη σύγκριση με κακάο σε στερεή μορφή ή σοκολάτα (129,131,133).

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται μελέτες βιοδιαθεσιμότητας των πολυφαινολών από διάφορα προϊόντα κακάο στον ανθρώπινο οργανισμό.

**Πίνακας 28: Βιοδιαθεσιμότητα πολυφαινολών στον ανθρώπινο οργανισμό σε διάφορα προϊόντα κακάο**

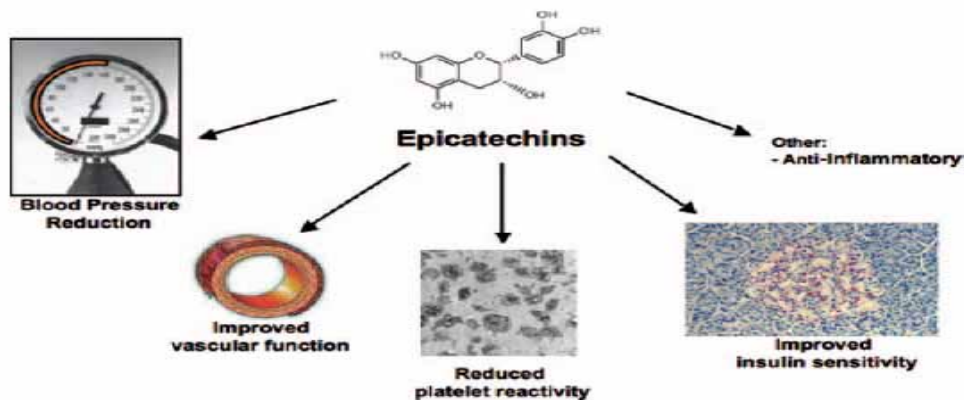
Αριθμός ασθενών	Ηλικία (εύρος)	ΔΜΣ (kg/m <sup>2</sup> )	Διαιτητική πηγή πολυφαινόλης	Περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες	Συγκέντρωση στο πλάσμα
8	25-55 (40±15) (±SD)	23.94±2.35 (±SD)	Μαύρη σοκολάτα 40g 80g	Επικατεχίνη 82mg 164mg	Επικατεχίνη 0.383μmol/(t=2h)
20	20-56	23.8±0.79 (±SEM)	Ημίγλυκη σοκολάτα τρούφα μαγειρική 27 53 80	Ολικές προκυανιδίνες (επικατεχίνη): 186(46)mg 365(90)mg 551(136)mg	Επικατεχίνη (t=2ώρες): 0.133μmol/l 0.258 μmol/l 0.355 μmol/l
13	26-49	23.2±1.2 (±SEM)	105g ημίγλυκη σοκολάτα –τρούφα μαγειρική	557mg ολικές προκυανιδίνες (137mg επικατεχίνη)	0.257μmol/l επικατεχίνη (t=2ώρες)
5	30-33 (31±1) (±SD)	22.5±1.3 (±SD)	96g σοκολάτα 66g κακάο	Ολικές πολυφαινόλες (επικατεχίνη): 2,74g (760μmol) 2.73g (760μmol)	Ολικές επικατεχίνες (t=2ώρες): 4.77 μmol/l 4.92 μmol/l
23	21-62	-	22g σκόνη κακάο 16g μαύρη σοκολάτα	466mg ολικές προκυανιδίνες (111mg μονομερή)	0.036nmol/l επικατεχίνη (t=2ώρες)
11	20-55 (39±5) (±SD)	24±3 (±SD)	37g υψηλής έναντι χαμηλής σε προκυανιδίνες σοκολάτα	Ολικές προκυανιδίνες 4mg/g έναντι 0.9mg/g	0.212μmol/l επικατεχίνη (t=2 ώρες)
16	22-49	-	300ml ρόφημα κακάο (18.75g πλούσια σε φλαβονοειδή σκόνη κακάο)	897mg ολικές επικατεχίνες και προκυανιδίνες	1.043μmol/l επικατεχίνη (t=2ώρες)
5	23-34	-	Ρόφημα κακάο (0.375g κακάο/kg bw)	Ανά g κακάο: 12.2mg μονομερή, 9.7mg διμερή, 28.2mg προκυανιδίνες	0.041μmol/l διμερή B2, 5.92μmol/l επικατεχίνη, 0.16μmol/l κατεχίνη (t=2ώρες)

6	23-39	23.1±0.7 (±SEM)	400ml πλούσιο σε φλαβονοειδή ρόφημα κακάο (37.5g κακάο), 2μέρες	Ανά g κακάο: 12.2mg μονομερή, 9.7mg διμερή, 20.2mg προκυανιδίνες	0.08μmol/l διμερή B2, 4.11μmol/l επικατεχίνη, 0.4μmol/l κατεχίνη (t=2ώρες)
18	-	-	25g ημίγλυκη σοκολάτα-τρούφα μαγειρική	220mg φλαβανόλες και προκυανιδίνες	0.427μmol/l επικατεχίνη (t=2ώρες)
32	31-49 (40±9) (±SD)	26±4 (±SD)	φλαβανόλες από κακάο και συμπλήρωμα προκυανιδίνης για 28 ημέρες	234mg/d φλαβανόλες και προκυανιδίνες	0.116μmol/l επικατεχίνη 0.091nmol/l κατεχίνη (t=28ημέρες)

Τα δεδομένα για την κατανομή των φλαβονοειδών μεταβολιτών στους ιστούς, μετά τη λήψη του κακάο, είναι περιορισμένα, ακόμη και σε πειραματικές μελέτες. Τα φλαβονοειδή, που απορροφώνται απ' τον οργανισμό, διανέμονται ευρέως και μπορεί να ανιχνευθούν σε πολλά όργανα, συμπεριλαμβανομένου των λεμφικών ιστών, σε συγκεντρώσεις της τάξης των nmol/g (132).

### 4.3 Τα αντιοξειδωτικά του κακάο και καρδιαγγειακά νοσήματα

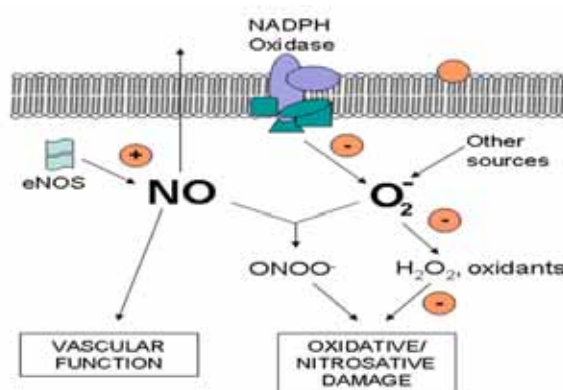
Παρά το γεγονός ότι δεν είναι ακόμα ξεκάθαρος ο ακριβής μηχανισμός δράσης των φλαβονοειδών του κακάο όσον αφορά τα καρδιαγγειακά νοσήματα οι πιθανοί μηχανισμοί περιλαμβάνουν, την αύξηση των επιπέδων του μονοξειδίου του αζώτου (NO), την αντιοξειδωτική, αντιφλεγμονώδη και αντιθρομβωτική δράση, παράγοντες που βελτιώνουν την λειτουργία του ενδοθηλίου, την αρτηριακή πίεση, τα επίπεδα των λιπιδίων ακόμα και την ευαισθησία στην ινσουλίνη.



Εικόνα 27:Μηχανισμοί μέσω των οποίων τα φλαβονοειδή ωφελούν την υγεία του καρδιαγγειακού συστήματος



Η επίδραση των φλαβονολών του κακάο στη λειτουργία του ενδοθηλίου έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών μελετών καθώς η καλή λειτουργία των αγγείων αποτελεί κρίσιμο παράγοντα στις καρδιαγγειακές νόσους. Η κατανάλωση φλαβονολών από κακάο και σοκολάτα φαίνεται να ελαττώνει την πίεση του αίματος ή να αποτρέπει την εμφάνιση αρτηριακής υπέρτασης μέσω της αύξησης των διαθέσιμων επιπέδων του NO. Το μονοξείδιο του αζώτου είναι γνωστό ότι παίζει σημαντικό ρόλο στην ρύθμιση της αρτηριακής πίεσης και στην λειτουργία του ενδοθηλίου. Πιθανοί μηχανισμοί που προτείνονται για τη θετική επίδραση των φλαβονολών στη συγκέντρωση του NO περιλαμβάνουν την αντιοξειδωτική προστασία καθώς επίσης και την επαγωγή έκφρασης της συνθάσης του NO στο ενδοθήλιο (*eNOS*). Στο παρακάτω σχήμα συνοψίζονται οι μηχανισμοί που συνδέουν την δράση των φλαβονολών και τα επίπεδα του NO (1,125, 133).



Εικόνα 28: Αντιοξειδωτικές δράσεις των φλαβονολών στο ενδοθήλιο των αγγείων (οι κόκκινοι κύκλοι δείχνουν τα σημεία δράσης (θετικά ή αρνητικά) των φλαβονολών

Η αντίδραση του NO με το υπεροξειδικό ανιόν προς σχηματισμό υπεροξυνιτρώδους είναι μια πολύ σημαντική μετατροπή σε αγγειακό επίπεδο καθώς οδηγεί σε δύο δυσμενείς καταστάσεις:

- στην ελάττωση της διαθεσιμότητας του NO, το οποίο είναι απαραίτητο στη λειτουργία των λείων μυϊκών κυττάρων για τη χαλάρωση του αγγείου και
- στην αυξημένη συγκέντρωση της υπεροξυνιτρώδους ρίζας, η οποία προκαλεί οξειδωτική ζημία σε βιολογικά μόρια. Στο αγγειακό περιβάλλον το υπεροξειδικό ανιόν παράγεται επιπροσθέτως από τη δράση της οξειδάσης του *NADPH* και μιας μη συζευγμένης ενδοθηλιακής συνθάσης του NO.

Τα αντιοξειδωτικά του κακάο μπαίνοντας στη κυκλοφορία του αίματος δύναται να επηρεάζουν την αντίδραση μετατροπής του NO σε ONOO<sup>-</sup> ως ακολούθως:

- Αναστέλλοντας την εξαρτώμενη από το *NADPH* παραγωγή του υπεροξειδικού ανιόντος

- Εξουδετερώνοντας απευθείας τις ενεργές μορφές οξυγόνου (το O<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> κλπ) προστατεύοντας το κύτταρο από την οξειδωτική καταστροφή.

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι μελέτες κλινικής παρέμβασης που έχουν πραγματοποιηθεί σε ανθρώπους με χορήγηση προϊόντων κακάο:

**Πίνακας 29: Μελέτες διατροφικής παρέμβασης σε ανθρώπους με προϊόντα κακάο και σοκολάτας(102)**

Αριθμός ασθενών	Ηλικία (εύρος)	ΔΜΣ (kg/m <sup>2</sup> )	Παρέμβαση	Περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες	Αποτέλεσμα
12	39±4.0	-	Κακάο	-	Οξείδωση LDL ↓
15	(32.5±6.4)	21.7±2.1	12g σκόνη κακάο x3/ημέρα για 2 εβδομάδες έναντι ζάχαρης	2610mg ολικές πολυφαινόλες/ημέρα (244 mg επικατεχίνη)	Οξείδωση LDL ↓, Καμία αλλαγή στα λιπίδια του πλάσματος ή στα αντιοξειδωτικά. Εκκρίσεις στα ούρα επικατεχίνης/μεταβολιτών ↑
23	21-62 (36)	-	22g σκόνη κακάο + 16g μαύρη σοκολάτα/ημέρα για 4 εβδομάδες έναντι μιας συνηθισμένης Αμερικάνικης διατροφής	466mg προκυανιδίνης/ημέρα (111mg μονομερή)	Οξείδωση LDL ↓ Αντιοξειδωτική ικανότητα ορού ↑ HDL χοληστερόλη ↑
25	20-6 (32.4±7.4)	24.4±3.4	37g μαύρη σοκολάτα 31g σκόνη κακάο σε ρόφημα/ημέρα για 6 εβδομάδες έναντι καθόλου λήψη	651mg ολικές προκυανιδίνης/ημέρα (σοκολάτα=168mg/ημέρα, κακάο=483mg/d)	Ικανότητα οξείδωσης LDL ↓ Κανένα αποτέλεσμα στους δείκτες φλεγμονής ή στην αντιοξειδωτική χωρητικότητα του πλάσματος
45	19-49 (26)	21.5±2.9/ 24.1±3.5	75g μαύρη σοκολάτα ή υψηλή σε φαινολικές ουσίες μαύρη σοκολάτα για 3 εβδομάδες έναντι 75g άσπρη σοκολάτα	Ολικές πολυφαινόλες(επικατεχίνη): Μαύρη=274(114)mg/ημέρα Υψηλή=418(170)mg/ημέρα	HDL χοληστερόλη ↑ Υπεροξείδωση Λιπιδίων ↓ Καμία αλλαγή στην αντιοξειδωτική ικανότητα του πλάσματος
25	(38±1)	22.1±0.4	26g/ημέρα σκόνη κακάο για 12 εβδομάδες	Ανά 100g: 377mg επικατεχίνης 135mg κατεχίνη 158mg προκυανιδίνη B2 96.1mg προκυανιδίνη C1	Οξείδωση LDL ↓ HDL χοληστερόλη ↑
20	20-56	23.8±0.79	Ημίγλυκη σοκολάτα-νιφάδες μαγειρικής (27, 53, 80g) έναντι καθόλου λήψη	Ολικές προκυανιδίνες(επικατεχίνη): 186 (46) mg 365 (90) mg 551 (136) ng	Επικατεχίνη πλάσματος ↑ (δοσοεξαρτώμενη) Αντιοξειδωτική ικανότητα ↑ TBARS ↓
13	26-49	23.2±1.2	105g (από τα οποία τα 80g σοκολάτα) ημίγλυκες μαγειρικές νιφάδες έναντι νιφάδες γάλακτος με άρωμα βανίλια	557mg ολικές προκυανιδίνες (137mg επικατεχίνες)	Επικατεχίνη πλάσματος ↑ Αντιοξειδωτική ικανότητα ↑ TBARS ↓
20	20-40	-	100ml υψηλής έναντι χαμηλής σε περιεκτικότητα φλαβονόλων ρόφημα κακάο	187mg έναντι 14mg ολικά μονομερή και ολιγομερή προκυανιδίνης	πλάσμα F2-isoprostanes ↓
12	25-35 (32.2±1.0)	21.9±0.4	100g μαύρη σοκολάτα (με ή χωρίς 200ml γάλακτος) έναντι 200g σοκολάτα γάλακτος	Αντιοξειδωτική ικανότητα FRAP (147.4μmol FE/100g)	Αντιοξειδωτική ικανότητα πλάσματος και επικατεχίνη ↑, σε απουσία γάλακτος

30	24-49	-	Ρόφημα κακάο (300ml, 18.75g πλούσια σε προκυανιδίνες σκόνη κακάο), ρόφημα με καφεΐνη ή νερό	897mg ολική επικατεχίνη και ολιγομερή προκυανιδίνης	Ενεργοποίηση αγγείων και λειτουργικότητα ↓
18	-	-	25g ημίγλυκη σοκολάτα-νιφάδες μαγειρικής έναντι καθόλου λήψη	220mg φλαβανόλες και προκυανιδίνες	Επικατεχίνη πλάσματος ↑ Αγγειακή λειτουργία ↓
32	40±9	26±4	Φλαβανόλες/προκυανιδίνες κακάο σε δισκία για 28 ημέρες έναντι θεραπείας placebo	234mg φλαβανόλες και προκυανιδίνες/ημέρα	Συσσωμάτωση αιμοπεταλίων ↓ Ασκορβικό οξύ πλάσματος ↑ Καμία αλλαγή στους δείκτες οξειδωτικής κατάστασης, Επικατεχίνη και κατεχίνη πλάσματος ↓
30	20-58(30.6)	-	Μαύρη (75% κακάο) έναντι γάλακτος(20% κακάο) ή άσπρη (καθόλου φλαβονοειδή) σοκολάτα	-	Συσώρευση αιμοπεταλίων που προκαλείται από το κολλαγόνο ↓
27	18-72 (44±3.4)	26.9±0.9	Υψηλή σε πολυφαινόλες έναντι χαμηλή σε φλαβανόλες σοκολατούχο ρόφημα (4x230ml/ημέρα για 4 ημέρες)	821 mg/ημέρα ολικές φλαβανόλες(επικατεχίνη, κατεχίνη και συγγενή ολιγομερή)	Βελτιωμένη περιφερική αγγειοδιαστολή
20	41±14	25±4	100ml υψηλό σε πολυφαινόλες έναντι χαμηλό σε φλαβανόλες ρόφημα κακάο	176mg ολικές φλαβανόλες (70mg μονομερή, 106mg προκυανιδίνες)	NO βιοδιαθεσιμότητα ↑ Αρτηριακή (αγγειοδιαστολή μέσω ροής) FMD ↑
10	-	-	200ml υψηλό έναντι χαμηλό σε φλαβανόλες ρόφημα κακάο	985 έναντι 80.4 mg ολικές φλαβανόλες	Ενεργότητα ερυθροκυταρικής αργινάσης ↓
13	55-64	21.9-26.2	100g μαύρη σοκολάτα/ημέρα για 14 ημέρες έναντι 90g άσπρη σοκολάτα σε υπερτασικούς ασθενείς	500mg/ημέρα ολικές πολυφαινόλες	Συστολική και διαστολική πίεση αίματος ↓
15	(33.9±7.6)	22.6±3.0	100g μαύρη σοκολάτα έναντι 90g άσπρη σοκολάτα για 15 ημέρες	500mg ολικές πολυφαινόλες	Ευαισθησία στην ινσουλίνη ↑ Αντίσταση στην ινσουλίνη ↓ Συστολική πίεση αίματος ↓
28	-	-	105g/ημέρα σοκολάτα γάλακτος για 14 ημέρες έναντι, σοκολάτα από βούτυρο κακάο –σε υπερτασικούς ασθενείς	168mg/ημέρα φλαβανόλες (39mg μονομερή 126mg πολυμερή)	Διαστολική και μέση αρτηριακή πίεση ↓ LDL χοληστερόλη ↓ Δείκτες οξειδωτικής κατάστασης ↓
17	24-32(28.9)	<27.0	100g μαύρη σοκολάτα έναντι τίποτα	2.62g προκυανιδίνες (0.54g μονομερή και 0.76g τριμερή-επταμερή)	Βελτιωμένη ενδοθλιακή λειτουργία, Αγγειοδιαστολή της βραχιόνιας αρτηρίας, Καμία αλλαγή στην πίεση του αίματος
20	(43.65±7.8)	25.4±1.7	100g μαύρη σοκολάτα για 15 ημέρες έναντι 90g άσπρη σοκολάτα σε υπερτασικούς ασθενείς	88mg/ημέρα φλαβανόλες (22mg κατεχίνη, 66mg επικατεχίνη)	Βελτιωμένη ευαισθησία στην ινσουλίνη Συστολική και διαστολική πίεση αίματος ↓ LDL χοληστερόλη ↓ Βελτιωμένη FMD
11	(31±1)	21.8±0.8	100ml υψηλού έναντι χαμηλού σε πολυφαινόλες ρόφημα κακάο	176-185mg φλαβανόλες (70-74mg μονομερή, 20-22mg επικατεχίνη, 106-111mg προκυανιδίνης)	Κυκλοφορία NO και FMD ↑

16	25-32	19-23	300ml υψηλού έναντι χαμηλού σε φλαβανόλες ρόφημα κακάο	917mg φλαβανόλες (19% επικατεχίνη)	Κυκλοφορία NO ↑ Αντίδραση FMD) ↑ Μικροκυκλοφορία ↑
20	-	-	40g μαύρη σοκολάτα έναντι άσπρης σοκολάτας	Ίδια μάρκα που χρησιμοποιήθηκε και στην έρευνα του Vlachopoulos και των συνεργατών του (2005)	Βελτιωμένη FMD Λειτουργία αιμοπεταλίων ↓ Αντιοξειδωτική κατάσταση πλάσματος ↑
34	18-74 (47.9±3.0)	28.0±1.9/ 28.4±1.3	Υψηλό σε πολυφαινόλες ρόφημα κακάο 4x230ml/ημέρα για 4-6 ημέρες έναντι τίποτα	Ανά 100ml: 9.2mg επικατεχίνη 10.7mg κατεχίνη 69.3mg ολιγομερή φλαβανόλης (821mg/ημέρα)	Σύνθεση NO ↓ FMD ↑
40	61±9	27.1±3.9	48g μπάρα σοκολάτας πλούσια σε φλαβανόλες + 18g ρόφημα κακάο/ ημέρα έναντι placebo για 6 εβδομάδες σε ασθενείς με στεφανιαία αρτηριακή νόσο	444mg έναντι 19.6mg/ημέρα ολικές φλαβανόλες (107 έναντι 4.7mg επικατεχίνη)	Καμία οξεία ή χρόνια αλλαγή στην FMD, συστηματική αρτηριακή ενδοτικότητα πίεση αίματος στον πήχη, διαλυτά μόρια κυτταρικής προσκόλλησης
32	57.7±2.2/ 55.4±1.7	24.9±1.0/ 25.3±0.8	Υψηλό έναντι χαμηλού σε φλαβανόλες ρόφημα κακάο για 6 εβδομάδες σε υπερχοληστερολαιμικό ύς ασθενείς	446 έναντι 43mg ολικές φλαβανόλες	FMD ↑ Υπεραμία λόγω ροής του αίματος στην βραχιόνια αρτηρία ↑ VCAM-1 (αγγειακή πρωτεΐνη προσκόλλησης) ↓
11	22-32(27±1)	22±1	100ml υψηλή σε φλαβανόλες έναντι χαμηλή σε φαινολικά ρόφημα κακάο x3/ημέρα για 1 εβδομάδα	Ανά 100ml: 59mg επικατεχίνη, 15mg κατεχίνη, 232mg ολιγομερή φλαβανόλης (918mg/ημέρα προκυανιδίνης)	FMD ↑ Καμία αλλαγή στους δείκτες οξειδωτικού στρες
45	30-75 (52.8±11.0)	30.1±3.3	74g στερεά μαύρη σοκολάτα (22g σκόνη κακάο), 240ml υγρό κακάο(χωρίς ζάχαρη έναντι με ζάχαρη)	821mg ολικές φλαβανόλες 805.2 και 8.5mg ολικές φλαβανόλες	Βελτιωμένη FMD Συστολική και διαστολική αρτηριακή πίεση ↓

\*\*FE: ισοδύναμα σιδήρου, FMD: (flow-mediated dilation) αγγειοδιαστολή μέσω ροής, FRAP: ικανότητα πλάσματος να μειώνει τον τρισθενή σίδηρο, TBARS: (Thiobarbituric acid reactive substances) δραστικές ουσίες σε θειοβαρβιτουρικό οξύ.

(Όλα τα αποτελέσματα αναφέρονται σε υγιή άτομα εκτός αν δηλώνεται το αντίθετο.)

Από τις μελέτες αυτές προκύπτει ότι η χορήγηση προϊόντων κακάο πλούσια σε πολυφαινόλες ελαττώνουν την οξειδωση της *LDL* και ενισχύουν την αντιοξειδωτική άμυνα στο αίμα. Σε μερικές μελέτες παρατηρήθηκε αύξηση της *HDL*, ελάττωση των τριγλυκεριδίων και ελάττωση των βιολογικών δεικτών λιπιδικής υπεροξειδωσης όπως οι *TBARS* και τα *F2*-ισοπροστάνια, μετά από κατανάλωση σοκολάτας και ροφημάτων κακάο. Προκύπτει επίσης ότι η διατροφική πρόσληψη πολυφαινολών κακάο βελτιώνει την λειτουργία του ενδοθυλίου μέσω της αύξησης της διαθεσιμότητας του NO στα αγγεία. Αυτό στη συνέχεια, πιθανότατα, εξηγεί την μικρή ελάττωση της διαστολικής και συστολικής πίεσης, η οποία αναφέρεται στις μελέτες. Η παρατηρούμενη ελάττωση της πίεσης ήταν περισσότερο εμφανής κυρίως στους υπερτασικούς παρά στους φυσιολογικούς εθελοντές. Σε μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε, υπό φαρμακευτική αγωγή, διαβητικούς ασθενείς παρατηρήθηκαν ένα άμεσο και ένα χρόνιο

μακροπρόθεσμο όφελος στη λειτουργία του ενδοθηλίου όπως φάνηκε με τη βελτίωση της αγγειοδιαστολής μέσω ροής (FMD). Στη περίπτωση όμως ασθενών με στεφανιαία νόσο η κατανάλωση κακάο πλούσιο σε φλαβονοειδή για περίοδο πάνω από 6 εβδομάδες δεν είχε αποτέλεσμα στην αγγειακή τους λειτουργία. Διάφορες μελέτες αναφέρουν ότι τα φλαβονοειδή του κακάο εμφανίζουν και αντιθρομβωτική δράση. Επίσης, σε μια σχετικά πρόσφατη μελέτη παρατηρήθηκε βελτίωση στη στεφανιαία λειτουργία συνοδευόμενη από αύξηση των επιπέδων της επικατεχίνης στο πλάσμα, δύο ώρες μετά την κατανάλωση 100g σοκολάτας (με περιεκτικότητα 70% κακάο) (102,134-136).

#### **4.4 Κατανάλωση σοκολάτας: λιπίδια αίματος και σωματικό βάρος**

Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας της σε κορεσμένα λιπαρά, η σοκολάτα συχνά κατηγορείται ότι ευθύνεται για την εμφάνιση δυσλιπιδαιμίας. Ωστόσο κλινικές έρευνες έχουν δείξει ότι η κατανάλωση σοκολάτας έχει ουδέτερη επίδραση στην χοληστερόλη του ορού και την LDL. Αυτό οφείλεται πιθανώς στην υψηλή περιεκτικότητά της σε στεατικό οξύ (~30% των λιπαρών οξέων), το οποίο θεωρείται ότι έχει ουδέτερη επίδραση στην ολική και LDL χοληστερόλη. Το στεατικό οξύ δεν απορροφάται σε μεγάλο βαθμό από το έντερο και στον οργανισμό αξιοποιείται κυρίως στο συκώτι για την παραγωγή του μονοακόρεστου ελαϊκού οξέως στην LDL.

Στην πραγματικότητα, η κατανάλωση κακάο ή μαύρης σοκολάτας μπορεί να έχει ευεργετικά αποτελέσματα στα λιπίδια του αίματος. Σε μια έρευνα μετά από κατανάλωση κακάο και μαύρης σοκολάτας η συγκέντρωση HDL χοληστερόλης στον ορό αυξήθηκε κατά 4%. Επίσης, μπορεί να έχει θετική επίδραση στην υπεροξειδωση των λιπιδίων *ex vivo* και στην συγκέντρωση στον ορό της HDL χοληστερόλης. Σε μια έρευνα από το *Research Institute of Public Health and Department of Public Health and General Practice, University of Kuopio* στην Φιλανδία μελετήθηκε η μακροχρόνια επίδραση της κατανάλωσης σοκολάτας *ex vivo* και *in vivo*. Για 3 εβδομάδες 45 μη καπνιστές, ηλικίας 19-49χρόνων, με δείκτη μάζας σώματος <32kg/ m<sup>2</sup>, χωρίς χρήση ουσιών (φάρμακα, συμπληρώματα), χωρίς χρόνια νοσήματα όπως διαβήτης, στεφανιαία νόσο ή άλλη σοβαρή πάθηση κατανάλωναν 75g σοκολάτας ημερησίως. Οι εθελοντές χωρίστηκαν σε 3 ομάδες. Στην πρώτη κατανάλωναν άσπρη σοκολάτα, στην δεύτερη μαύρη σοκολάτα και στην τρίτη μαύρη σοκολάτα εμπλουτισμένη με πολυφαινόλες. Η ημερήσια κατανάλωση πολυφαινολών στην πρώτη ομάδα ήταν λιγότερο από 1mg, στην δεύτερη 274mg και στην τρίτη 418mg. Κατά την διάρκεια της μελέτης, καθώς και μια εβδομάδα πριν αρχίσει, οι εθελοντές δεν κατανάλωσαν κανένα τρόφιμο που θα μπορούσε να επηρεάσει την έρευνα, όπως κόκκινο κρασί, τσάι, ή σοκολάτα εκτός αυτή της έρευνας (137).

### Αποτελέσματα:

- Το μέσο σωματικό βάρος μειώθηκε κατά την έρευνα στην πρώτη ομάδα με την άσπρη σοκολάτα ( $-1.1 \pm 2.7\text{kg}$ ) και αυξήθηκε ελαφρά στην ομάδα με την μαύρη σοκολάτα ( $0.4 \pm 0.7\text{kg}$ ) και σε αυτή με την σοκολάτα εμπλουτισμένη με πολυφαινόλες ( $0.8 \pm 0.9\text{kg}$ ).
- Στην *LDL* χοληστερόλη η ποσότητα του στεατικού οξέος αυξήθηκε και οι ποσότητες του μυριστικού, παλμιτικού,  $\alpha$ -λινολενικού και αραχιδονικού οξέος μειώθηκαν. Η ποσότητα του μυριστικού οξέος στην *LDL* χοληστερόλη ήταν ελαφρώς διαφορετική ανάμεσα στην δεύτερη και τρίτη ομάδα και η διαφορά του αραχιδονικού ανάμεσα στην πρώτη και τρίτη ομάδα ελαφρώς διαφορετική. Το παλμιτικό οξύ είναι πρόδρομη ένωση άλλων κορεσμένων και ακόρεστων λιπαρών οξέων μακράς αλυσίδας, κυρίως του στεατικού και του ελαϊκού. Επιπλέον, το ελαϊκό οξύ χρησιμοποιείται στην αντίδραση επιμήκυνσης αλυσίδας ως πρόδρομη ένωση άλλων μονοακόρεστων λιπαρών οξέων. Εικάζεται ότι η αύξηση της πρόσληψης μονοακόρεστων και κορεσμένων λιπαρών οξέων τόνωσε την αντίδραση επιμήκυνσης της αλυσίδας των μονοακόρεστων λιπαρών οξέων.

Το κύριο εύρημα αυτής της έρευνας ήταν ότι και στις δύο ομάδες που κατανάλωσαν σοκολάτα με κακάο, η συγκέντρωση της *HDL* χοληστερόλης αυξήθηκε. Στην δεύτερη και τρίτη ομάδα παρατηρήθηκε αύξηση στην συγκέντρωση της *HDL* χοληστερόλης στον ορό (11.4% και 13.7% αντίστοιχα), ενώ μια μικρή μείωση παρατηρήθηκε στην πρώτη ομάδα με την άσπρη σοκολάτα (-2.9%). Η κατανάλωση της σοκολάτας δεν επηρέασε την ολική και *LDL* χοληστερόλη ή την συγκέντρωση των τριγλυκεριδίων και δεν υπήρχαν σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις ομάδες ελέγχου. Αντίθετα μείωσε την υπεροξείδωση των λιπιδίων όπως προσδιορίστηκε από μετρήσεις των συζυγιακών διενίων. Η αναλογία *LDL/HDL* χοληστερόλης επίσης άλλαξε με παρόμοιο τρόπο. Επειδή τα λιπαρά οξέα δεν διέφεραν ανάμεσα στα είδη σοκολάτας, οι ουσίες που ήταν υπεύθυνες για την αύξηση της *HDL* χοληστερόλης ήταν αυτές στο κακάο, δηλαδή οι πολυφαινόλες (φλαβαν-3-όλες, φλαβονόλες), οι στερόλες, οι δι- και τρι-τερπενόλες, οι αλυφατικές αλκοόλες και οι μεθυλξανθίνες.

Σύμφωνα με μια έρευνα από τον *Wan* και τους συνεργάτες του βρέθηκε ότι μετά από καθημερινή κατανάλωση 22g κακάο σε σκόνη και 16g μαύρης σοκολάτας για 4 εβδομάδες δεν υπήρξε αύξηση βάρους ενώ η *HDL* χοληστερόλη αυξήθηκε κατά 4%. Το δεύτερο εύρημα αυτής της έρευνας ήταν ότι η κατανάλωση σοκολάτας ανέστειλε σημαντικά την οξείδωση της *LDL* χοληστερόλης *in vivo*. Η μείωση της υπεροξείδωσης της *LDL* και στις 3 ομάδες ελέγχου δείχνει ότι πιθανά γι' αυτό το αποτέλεσμα οφείλονται τα λιπαρά οξέα της σοκολάτας. Η μεγάλη κατανάλωση μονοακόρεστων και κορεσμένων λιπαρών οξέων στην μορφή της σοκολάτας μπορεί να τροποποιήσει το λιπιδικό περιεχόμενο της *LDL* χοληστερόλης έτσι ώστε να γίνει πιο ανθεκτικό στην οξείδωση από την αύξηση της ποσότητας των μονοακόρεστων και

κορεσμένων λιπαρών και από την μείωση των πολυακόρεστων. Εντυπωσιακά επίσης είναι τα αποτελέσματα μελέτης, στην οποία 49 υγιείς γυναίκες δεν παρουσίασαν καμία αύξηση στο βάρος τους μετά από ημερήσια κατανάλωσης 41g σοκολάτας για 6 εβδομάδες (137).

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η σοκολάτα παρασκευάζεται από το σπόρο ώριμου καρπού του κακαόδεντρου (*Theobroma cacao*), που σημαίνει τροφή των θεών. Ο σπόρος του κακάο αποτελεί μια ασυνήθιστα πλούσια φυσική πηγή πολυφαινόλων, καθώς οι διαλυτές πολυφαινόλες συνιστούν το 15-20% του ξηρού βάρους του σπόρου (από τον οποίο έχει αφαιρεθεί το βουτυροκακάο). Τα κυριότερα πολυφαινολικά συστατικά που βρίσκονται στο σπόρο κακάο ανήκουν στα φλαβονοειδή και είναι κυρίως φλαβανόλες (37% επικατεχίνη και κατεχίνη) καθώς και πολυμερή αυτών γνωστά ως προκυανιδίνες (58%).

Με επεξεργασία των σπόρων παρασκευάζονται μια σειρά από προϊόντα με βάση το κακάο όπως η φυσική σκόνη κακάο, η κακαόμαζα, σκόνη ροφημάτων και διάφορα είδη σοκολάτας (μαύρη, γάλακτος κλπ). Κατά τα διάφορα στάδια της επεξεργασίας και κυρίως εκείνα της ζύμωσης και του καβουρντίσματος υπάρχει πιθανότητα να χαθεί σημαντικό ποσοστό του πολυφαινολικού περιεχομένου του κακάο λόγω μετατροπής αυτών σε πολυμερή (τανίνες). Επίσης, μεγάλες απώλειες (60%) σε φλαβονοειδή έχουν παρατηρηθεί κατά την αλκαλική επεξεργασία των σπόρων ή της σκόνης κακάο με αλκαλικά διαλύματα (*Dutching*). Η επεξεργασία αυτή αποτελεί προαιρετικό στάδιο επεξεργασίας, το οποίο αρχικά υιοθετήθηκε προκειμένου να ελαττώσει τη συσσωμάτωση της σκόνης κακάο σε ροφήματα που περιέχουν γάλα και νερό. Σήμερα, το στάδιο αυτό πραγματοποιείται προκειμένου να μειώσει την οξύτητα και να τροποποιήσει το χρώμα και τη γεύση για την παραγωγή συγκεκριμένων προϊόντων (κυρίως σκόνης) κακάο. Η φυσική σκόνη κακάο, η οποία προκύπτει μετά την αφαίρεση του λίπους μπορεί να θεωρηθεί ως το στερεό εκχύλισμα των σπόρων κακάο και είναι το κλάσμα εκείνο που περιέχει τις πολυφαινόλες του σπόρου. Την τελευταία 10ετία, με τον αυστηρό έλεγχο των συνθηκών κατά την επεξεργασία, παρασκευάζονται σκόνες κακάο με υψηλή περιεκτικότητα σε φλαβονοειδή διατηρώντας στο τελικό προϊόν το 70% του αρχικού πολυφαινολικού περιεχομένου.

Οι σοκολάτες παρασκευάζονται με βάση την κακαόμαζα (η οποία αναμιγνύεται με λίπος (φυτικό ή βουτυροκακάο), γαλακτοματοποιητές, γλυκαντικές και αρωματικές ουσίες για να πάρουμε την τελική μορφή της σοκολάτας. Υπάρχουν πολλά είδη σοκολάτας, τα οποία κατηγοριοποιούνται ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε ολικά στερεά κακάο (δηλαδή σκόνη κακάο και βουτυροκακάο). Στην Ελληνική αγορά τα πιο διαδομένα είδη σοκολάτας είναι η μαύρη σοκολάτα και η κουβερτούρα με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ολικά στερεά κακάο ( $\geq 35\%$ ), η σοκολάτα γάλακτος (25%) και η λευκή σοκολάτα χωρίς καθόλου σκόνη κακάο. Σύμφωνα με τις τελευταίες μελέτες η αναγραφή της ολικής περιεκτικότητας σε στερεά κακάο δεν αποτελεί ασφαλή δείκτη του πολυφαινολικού περιεχομένου καθώς στο ποσοστό αυτό περιλαμβάνεται και το βούτυρο κακάο στο οποίο υπάρχουν ελάχιστες



πολυφαινόλες. Προτείνεται λοιπόν η χρήση του όρου της περιεκτικότητας σε μη λιπαρά στερεά κακάο (*NFCS-Non Fat Cocoa Solids*) ή ακόμα και της συγκέντρωσης της επικατεχίνης ως πιο ασφαλούς δείκτη του πολυφαινολικού περιεχομένου του τελικού προϊόντος.

Η υψηλότερη συγκέντρωση πολυφαινολών υπάρχει στις φυσικές σκόνες κακάο καθώς αυτές αποτελούνται εξολοκλήρου από μη λιπαρά στερεά συστατικά κακάο. Από τις σοκολάτες, οι μαύρες σοκολάτες περιέχουν περισσότερες πολυφαινόλες από τις σοκολάτες γάλακτος λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας στερεών κακάο που χρησιμοποιείται για την παρασκευή τους. Οι λευκές σοκολάτες περιέχουν μόνο βουτυροκακάο και καθόλου κακαόμαζα γι' αυτό και περιέχουν πολύ μικρή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες. Απ' τις μελέτες επιβεβαιώνεται η ισχυρή συσχέτιση του πολυφαινολικού περιεχομένου με την περιεκτικότητα σε *NFCS* και την αντιοξειδωτική ικανότητα των προϊόντων κακάο. Μεταξύ των διαφόρων κατηγοριών η αντιοξειδωτική ικανότητα κατά φθίνουσα σειρά είναι:

- Σκόνες κακάο (72.2-87.3% *NFCS* και 45.3-60.2 συνολικές πολυφαινόλες)
- Σοκολάτες ζαχαρ/κής (44.8-49.4% *NFCS* και 26.9-29.7 συνολικές πολυφαινόλες)
- Μαύρες σοκολάτες (20.0-29.5% *NFCS* και 11.7-14.9 συνολικές πολυφαινόλες)
- Ημίγλυκες σοκολάτες (15.2-18.6 % *NFCS* και 11.8-12.9 συνολικές πολυφαινόλες)
- Σοκολάτες γάλακτος (6.40-7.25 % *NFCS* και 3.7-4.8 συνολικές πολυφαινόλες)

Τα προϊόντα κακάο και οι σοκολάτες αποτελούν την κυρίαρχη διατροφική πηγή φλαβονολών μαζί με άλλα τρόφιμα όπως τα φασόλια, τα φρούτα και οι χυμοί τους, ο καφές και το τσάι. Υπολογίζεται ότι οι σοκολάτες συνιστούν την κυριότερη πηγή προκυανιδίων (18-20%) στα Δυτικά κράτη. Επίσης, έχει βρεθεί ότι η φυσική σκόνη κακάο αποτελεί επίσης καλή πηγή φλαβονολών κυρίως κερκετίνης και ισοκερκετίνης.

Πρόσφατες μελέτες έχουν αποκαλύψει ότι τα προϊόντα κακάο, εκτός των φλαβονοειδών (φλαβανόλες, φλαβονόλες), αποτελούν πηγή και ρεσβερατρόλης που ανήκει στην κατηγορία των στιλβενίων. Η ρεσβερατρόλη έχει προκαλέσει το ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω της σπανιότητας της σε βρώσιμα είδη και το γεγονός ότι η διαιτητική πρόσληψη (κυρίως κρασί) αυτής έχει συνδεθεί με ευεργετικά αποτελέσματα στην ανθρώπινη υγεία που σχετίζονται με το 'γαλλικό παράδοξο'<sup>9</sup>.

Από τη μελέτη των *Stephen J Crozier* και των συνεργατών τους (2011) προέκυψε ότι η σκόνη κακάο και η μαύρη σοκολάτα εμφανίζουν μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα

---

<sup>9</sup> Το "Γαλλικό παράδοξο" είναι το γνωστό φαινόμενο που πρώτα παρατηρήθηκε στη Γαλλία, όπου ενώ οι άνθρωποι καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες τυριών και άλλων λιπαρών στη διατροφή τους, εντούτοις έχουν χαμηλό ποσοστό καρδιακών προβλημάτων σε σύγκριση με αυτό που θα αναμενόταν.

(634±33μMTE/g) σε σχέση με τη σκόνη από φρούτα όπως τα βατόμουρα (*blueberry*), κράνα (*cranberry*), και το ρόδι (*pomegranate*) τα είναι γνωστά ως «σούπερ-φρούτα» λόγω της υψηλής τους περιεκτικότητας σε αντιοξειδωτικά. Η σκόνη κακάο παρέχει θρεπτική αξία πέρα από αυτή που προέρχεται από τα μακροθρεπτικά συστατικά της. Με βάση όλα τα παραπάνω οι σπόροι κακάο και όλα τα προϊόντα που προέρχονται από αυτούς, όπως η φυσική σκόνη κακάο και η μαύρη σοκολάτα, πρέπει να θεωρούνται «υπέρ-τρόφιμα».

Από τις *in vivo* και *in vitro* μελέτες προκύπτει ότι οι φλαβανόλες του κακάο και της μαύρης σοκολάτας (ιδιαίτερα η επικατεχίνη και οι διμερείς προκυανιδίνες) απορροφούνται από τον οργανισμό και συμβάλουν στην αύξηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας του πλάσματος καθώς και στην αντιοξειδωτική προστασία της *LDL*. Όσον αφορά το ερώτημα κατά πόσο η κατανάλωση του κακάο μαζί με γάλα (ρόφημα, σοκολάτας, σοκολάτα γάλακτος κλπ) επηρεάζει τη βιοδιαθεσιμότητα των πολυφαινολών, υπάρχει μια σχετική διαφωνία στις δημοσιευμένες μελέτες. Η πιο πρόσφατη μελέτη υποστηρίζει ότι μια πιθανή ελάττωση στη βιοδιαθεσιμότητα των πολυφαινολών λόγω της παρουσίας του γάλακτος είναι στατιστικά ασήμαντη.

Επιδημιολογικά δεδομένα υποστηρίζουν ότι η κατανάλωση κακάο και σοκολάτας συμβάλει στην ελάττωση της αρτηριακής πίεσης, στη βελτίωση της αγγειακής λειτουργίας και συνολικά στη μείωση της πιθανότητας ανάπτυξης καρδιαγγειακών νοσημάτων. Για τα παραπάνω ωφέλη εκτός από την προστασία της *LDL* ( η οξείδωση της οποίας αποτελεί βασικό στάδιο ανάπτυξης αρτηριοσκλήρυνσης) προτείνεται ότι οι φλαβανόλες του κακάο βελτιώνουν την λειτουργία του αγγειακού ενδοθηλίου επηρεάζοντας με έμμεσο ή άμεσο τρόπο τη διαθεσιμότητα του παραγόμενου, NO το οποίο είναι απαραίτητο για τη σωστή λειτουργία των αγγείων. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό οι πολυφαινόλες του κακάο λόγω των αντιοξειδωτικών ικανοτήτων μπορεί να αποτρέψουν την ελάττωση του διαθέσιμου NO, η οποία προκαλείται από την αντίδραση του NO με οξειδωτικές ρίζες όπως η υπεροξειδική. Πέραν των αντιοξειδωτικών τους ιδιοτήτων πολλές μελέτες υποστηρίζουν ότι οι πολυφαινόλες του κακάο έχουν και ορμονική δράση μέσω της οποίας βελτιώνουν τους παράγοντες κινδύνου ανάπτυξης καρδιαγγειακών παθήσεων (αναστολή φλεγμονώδους αντίδρασης, αναστολή συσσωμάτωσης αιμοπεταλίων κλπ).

Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας της σε κορεσμένα λιπαρά, η σοκολάτα συχνά κατηγορείται ότι ευθύνεται για την εμφάνιση παχυσαρκίας. Ωστόσο, κλινικές έρευνες έχουν δείξει ότι η ημερήσια κατανάλωση μαύρης σοκολάτας (έως και 75g) έχει ουδέτερη επίδραση στο σωματικό βάρος, την χοληστερόλη του ορού και την *LDL* ενώ παράλληλα παρατηρήθηκε και αύξηση στην *HDL*. Αυτό οφείλεται πιθανώς στην υψηλή περιεκτικότητά της σε στεατικό

οξύ (περίπου 30% των λιπαρών οξέων), το οποίο θεωρείται ότι έχει ουδέτερη επίδραση στην ολική και *LDL* χοληστερόλη.

Πέρα όμως από τις μελέτες αυτές, σε μια δίαιτα θα πρέπει πάντα να λαμβάνεται υπόψη το γεγονός ότι οι εμπορικές σοκολάτες έχουν μεγάλο θερμιδικό περιεχόμενο (περίπου 500kcal/100g). Λαμβάνοντας υπόψη τα κλινικά δεδομένα μπορεί να προταθεί, με σχετική ασφάλεια, η προσθήκη 40gr μαύρης σοκολάτας (10% θερμιδική συνεισφορά σοκολάτας) σε ένα ημερήσια διαιτολόγιο 2000kcal.

## «ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»

1. «Contemporary Reviews in Cocoa and Cardiovascular Health», Roberto Corti, Andreas J. Flammer, Norman K. Hollenberg and Thomas F. Lüscher, 2009 American Heart Association. <http://circ.ahajournals.org/cgi/content/full/119/10/1433>
2. «The Future of Chocolate», Harold Schmitz & Howard-Yana Shapiro, Scientific American, (2012)
3. «Minireview: Chemo preventive Effects of Cocoa Polyphenols on Chronic Diseases», JOHN H. WEISBURGER , American Health Foundation, Valhalla, New York, Exp Biol.Med Vol. 226, 2001
4. «Λεξικό για σοκολάτα», Tobias Pehle & Yara Hackstein, 2010
5. Πτυχιακή εργασία: «Μελέτη της μεταγευματικής οξειδωτικής κατάστασης μετά από την κατανάλωση δύο τύπων πρωινού γεύματος σε υγιείς άντρες», Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Αθήνα 2009
6. «Editorial Chocolate in health and disease» Maturitas 67, 2010
7. «Handbook of Energy Crops», James A. Duke, 1983.
8. «Industrial Chocolate Manufacture and Use», fourth edition, edited by S.T.Beckett, Blackwell Publishing, 2009
9. «Σπόρος κακάο-Cocoa bean», wikipedia
10. «Modeling and experimental evaluation of high-pressure expression of cocoa nibs», M.J. Venter ,N.J.M. Kuipers, A.B. de Haan, Journal of Food Engineering (scienceDirect), The Netherlands, 2007
11. «International cocoa organization», [www.icco.org](http://www.icco.org)
12. «Review on polyphenols in Theobroma cacao: changes in composition during the manufacture of chocolate and methodology for identification and quantification», Jan Wollgast, Elke Anklam, Food Research International, Italy, 2000
13. Πτυχιακή εργασία: «Απόψεις και στάσεις των καταναλωτών απέναντι στα προϊόντα σοκολάτας», Μπονατάκη Μαρία, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, 2005
14. «Τύποι σοκολάτας-Types of chocolate» wikipedia
15. Περιβαλλοντική δήλωση για την εταιρεία (ION A.E.)  
[http://www.minenv.gr/emas/downloads/emas\\_reports/10.82.el.ion.a.e.05.pdf](http://www.minenv.gr/emas/downloads/emas_reports/10.82.el.ion.a.e.05.pdf)
16. «The story of chocolate»  
<http://thestoryofchocolate.com/What/ingredients.cfm?ItemNumber=3305>
17. «Encyclopedia of common natural ingredients used in food, drugs, and cosmetics» Albert Y. Leung, 1980
18. «Guidance on the Cocoa and Chocolate Products Regulations 2003», Νοεμβρίου 2010

<http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/chocguidancejun2009.pdf>

19. «Μαύρη σοκολάτα-black chocolate», wikipedia
20. «Differentiation of Confectionery Products Based on Mineral Composition», Malgorzata Grembecka and Piotr Szefer, Food Analytical methods, 2010
21. «Guidance for Industry: Standard of Identity for White Chocolate», Food and Drug Administration, July 17, 2008
22. «Άσπρη σοκολάτα-white chocolate», <http://el.wikipedia.org>
23. Stephen J. Crozier, Amy G. Preston, W. Jeffrey Hurst, Mark J. Payne, Julie Mann, Larry Hainly and Debra L. Miller «Cacao seeds are a 'Super Fruit': A comparative analysis of various fruit powders and products», Chemistry Central Journal, 2011
24. «Cocoa and chocolate flavonoids: Implications for cardiovascular health» FRANCENE M. STEINBERG, PhD, RD; MONICA M. BEARDEN, RD; CARL L. KEEN, PhD J Am Diet Assoc. 2003
25. Βιταμίνες, Wikipedia
26. Tables for RDA's  
<http://iom.edu/Activities/Nutrition/SummaryDRIs/~//media/Files/Activity%20Files/Nutrition/DRIs/New%20Material/5DRI%20Values%20SummaryTables%202014.pdf>
27. «Recommended Intakes of Vitamins and Essential Minerals, Annette Dickinson, Ph.D., Council for Responsible Nutrition, June 2002
28. «Chocolate and your health - guilty pleasure or terrific treat?», Nancy Ferrari, Issue of HEALTHbeat, Harvard Medical School, March 3, 2009
29. Πτυχιακή Εργασία: «Διατροφή και Διάθεση: Αντίληψη των νέων για τις τροφές που επηρεάζουν τη διάθεση.» Μπαλάσκα Μαρία, Τμήμα οικιακής οικονομίας & οικολογίας, Αθήνα, 2002
30. Διδακτορική διατριβή: «Ανάπτυξη μεθόδων ταυτόχρονου προσδιορισμού βιογενών αμινών με γρήγη χρωματογραφία υψηλής πίεσης και εφαρμογή σε αλκοολούχα ποτά» Λούκου Ζαχαρένια, Θεσσαλονίκη, 2003
31. «Τυραμίνη-Tyramine», Wikipedia
32. «Effects of 'energy' drinks on mood and mental performance: critical methodology», Hendrik J. Smit, Peter J. Rogers, ScienceDirect, July 2002
33. «Can oxidative damage be treated nutritionally?», Mette M.berger, Clinical nutrition 2005
34. «Micronutrients: oxidant/antioxidant status» Patricia Evans, Barry Halliwell, British Journal of Nutrition, 2001
35. «Reactive species and antioxidants, Redox Biology is a fundamental theme of aerobic life», Halliwell B, American Society of Plant Biologists, 2006

36. Z. Zadak, R. Hyspler, A. Ticha, M. Hronek, P. Fikrova, J. Rathouska, D. Hrniciarikova, R. Stetina, Minireview «Antioxidants and vitamins in clinical conditions» *Physiol. Res*, Charles University, 2009
37. «Free Radicals and Antioxidants in Human Health: Current Status and Future Prospects», TPA Devasagayam, JC Tilak, KK Bloor, Ketaki S Sane, Saroj S Ghaskadbi, RD Lele, 2004
38. «Antioxidants in Disease, Mechanisms and Therapy», Sies H. (ed.), Academic Press, New York, 1996
39. «Free Radicals in Biology and Medicine», Halliwell B, Gutteridge JMC, (eds), Oxford University Press, Oxford, 1997
40. «Ageing: a theory based on free radical and radiation chemistry», Harman D., *J Gerontol*, 1956
41. «Dietary Polyphenols and Their Biological Significance» Xiuzhen Han, Tao Shen and Hongxiang Lou. *Int. J. Mol. Sci.*, 2007
42. «Flavonoids: Antioxidants against Atherosclerosis» Davide Grassi Giovambattista Desideri 1 and Claudio Ferri. *Nutrients* 2010
43. «Polyphenols: Chemistry, Dietary Sources, Metabolism, and Nutritional Significance», Laura Bravo Ph.D, Article first published online: 27 Apr., 2009
44. « Polyphenols: antioxidants and beyond» 1–3 Augustin Scalbert, Ian T Johnson, and Mike Saltmarsh Am., *Journal of Clinical Nutrition*, 2005
45. «Polyphenols: food sources and bioavailability», Claudine Manach, Augustin Scalbert, Christine Morand, Christian Rémésy, and Liliana Jimé'nez *Am Journal of Clinical Nutrition*, 2004
46. «Polyphenols in cocoa: are there health benefits», ZumbéÂ, A., *BNF Nutrition Bulletin*, 1998
47. «Epicatechin content in fermented and unfermented cocoa beans», *Journal of Food Science*
48. «Kakao und Schokolade», Belitz, H. D., & Grosch, W. ,In H. D. Belitz, & W. Grosch, *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, New York: Berlin Heidelberg Springer Verlag, 1992
49. « Liquid chromatographic/electrospray ionization mass spectrometry study of the phenolic composition of cocoa (*Theobroma cacao*)», Sánchez-Rabaneda, F.; Jáuregui, O.; Casals, I.; Andrés-Lacueva, C.; Izquierdo-Pulido, M.; Lamuela-Raventós, R. M., *J. Mass Spectrom.*, 2003

50. «An LC method for the analysis of cocoa phenolics», Andrés-Lacueva, C.; Lamuela-Raventós, R. M.; Jáuregui, O.; Casals, I.; Izquierdo-Pulido, M.; Permanyer, J., LC:GC Europe, 2000
51. «Flavanol and Flavonol Contents of Cocoa Powder Products: Influence of the Manufacturing Process», C. ANDRES-LACUEVA, M. MONAGAS, N. KHAN, M. IZQUIERDO-PULIDO, M. URPI-SARDA, J. PERMANYER, AND R. M. LAMUELA-RAVENTO'S, J. Agric. Food Chem., 2008
52. «Contribution of genotype to cocoa (*Theobroma cacao* L.) flavour», Clapperton, J.; Lockwood, R.; Romanczyk, L.; Hammerstone, J. F., Trop. Agric. (Trinidad) 1994
53. «Antioxidant capacity and phenolic content of cocoa beans», Azizah, O.; Amin, I.; Nawalyah, a.G.; Ilham, A., Food Chem., 2007
54. «Polyphenols in cocoa (*Theobroma cacao* L.)», C.L. Hii1, C.L. Law1, S. Suzannah, Misnawi and M. Cloke As. J., Food Ag-Ind. 2009
55. «GC-MS detection of chiral markers in cocoa beans of different quality and geographic origin» Caligiani, A.; Cirlini, M.; Palla, G.; Ravaglia, R.; Arlorio, M., Chirality, 2007
56. «Comparative study of different cocoa (*Theobroma cacao* L.) clones in terms of their phenolic and anthocyanins contents», Niemenak, N.; Rohsius, C.; Elwers, S.; Ndoumou, D. O.; Lieberei, R., J. Food Compos. Anal. 2006
57. «Polyphenols in Cocoa and Cocoa Products: Is There a Link between Antioxidant Properties and Health?», Abbe Maleyki Mhd Jalil and Amin Ismail, Molecules 2008
58. «Antioxidant activity and polyphenol and procyanidin contents of selected commercially available cocoa-containing and chocolate products in the United States.», Miller, K.B.; Stuart, D.A.; Smith, N.L.; Lee, C.Y.; Michale, N.L.; Flanagan, J.A.; Boxin, O.U.; Hurst, W.J. J. Agric Food Chem. 2006
59. «The Science of Chocolate», Beckett, S. T., Royal Society of Chemistry (RSC) Paperbacks: Cambridge, U.K., 2000
60. «Procyanidin and catechin contents and antioxidant capacity of cocoa and chocolate products.», Gu, L. W.; House, S. E.; Wu, X. L., Ou, B. X.; Prior, R. L. J., Agric. Food Chem. 2006
61. «Chocolates's hidden treasure.», Krawczyk, T., Inform, 2000
62. «Predictive Relationship between Polyphenol and Nonfat Cocoa Solids Content of Chocolate» KAREN A. COOPER, ESTHER CAMPOS-GIMÉNEZ, DIEGO JIMÉNEZ ALVAREZ, ANDREAS RYTZ, KORNÉL NAGY, AND GARY WILLIAMSON, J. Agric. Food Chem, 2008

63. «Rapid reversed phase-ultra performance liquid chromatography analysis of the major cocoa polyphenols and inter-relationships of their concentrations in chocolate.», Cooper, K. A., Campos Giménez, E., Jiménez Alvarez, D., Nagy, K., Donovan, J., L. Williamson, G. J. *Agric. Food Chem.*, 2007
64. «Phenol antioxidant quantity and quality in foods: cocoa, dark chocolate, and milk chocolate.», Vinson, J.A.; Proch, J.; Zubik, L. , *J. Agric. Food Chem.*, 1999
65. «Chocolate and Health: A Brief Review of the Evidence», Francesco Visioli, Elena Bernardini, Andrea Poli and Rodolfo Paoletti
66. «Phenolic and Theobromine Contents of Commercial Dark, Milk and White Chocolates on the Malaysian Market», Cheng Chia Meng, Abbe Maleyki Mhd Jalil and Amin Ismail *\*Molecules* 2009
67. «Flavanols and Methylxanthines in Commercially Available Dark Chocolate: A Study of the Correlation with Non fat Cocoa Solids», Swen Langer, Lisa J. Marshall, Andrea J. Day, and Michael R. A. Morgan., *Journal of Agricultural and food chemistry*, 2011
68. «Survey of Commercially Available Chocolate and Cocoa Containing Products in the United States.», « 2.Comparison of Flavan-3-ol Content with Nonfat Cocoa Solids, Total Polyphenols, and Percent Cacao» KENNETH B. MILLER, W. JEFFREY HURST, NANCY FLANNIGAN, BOXIN OU, C. Y. LEE, NANCY SMITH, AND DAVID A. STUART, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009
69. «Analysis of catechins of Theobroma cacao beans by cyclo-dextrin-modified micellar electrokinetic chromatography.», Gotti, R.; Furlanetto, S.; Pinzauti, S.; Cavrini, V. J. *Chromatogr.* 2005
70. «Impact of alkalization on the antioxidant and flavanol content of commercial cocoa powders.», Miller, K.B., Hurst, W.J., Payne, M.J., Stuart, D.A., Apgar, J., Sweigart, D.S. and Ou, B., *J. Agric. Food Chem.*, 2008
71. «The antioxidant capacity of cocoa products: contribution to the Spanish diet.», *International Journal of Food Science and Technology*, Taberner, M., Serrano, J. and Saura-Calixto, F., 2006
72. «High performance liquid chromatography separation and purification of cacao (Theobroma cacao L.) procyanidins according to degree of polymerization using a diol stationary phase», Kelm, M.A.; Johnson, J.C.; Robbins, R.J.; Hammerstone, J.F.; Schmitz, H.H., *J. Agric. Food Chem.* 2006
73. «A new process to develop a cocoa powder with higher flavonoid monomer content and enhanced bioavailability in healthy humans». Tomas-Barberan, F.A.; Cienfuegos-Jovellanos, E.; Marin, A.; Muguerza, B.; Gil Izquierdo, A.; Cerdaa, B.; Zafrilla, P.;



- Morillas, J.; Mulero, J.; Ibarra, A.; Pasamar, M.; Ramoan, D.; Espin, J.C., *J. Agric. Food Chem.* 2007
74. «Chocolate and Prevention of Cardiovascular Disease: A Systematic Review» Eric L Ding 1,2, Susan M Hutflless1, Xin Ding1 and Saket Girotra, *Nutrition & Metabolism* 2006
  75. «Chocolate and cocoa: New sources of trans-resveratrol and trans-piceid» Christine Counet, Delphine Callemien, Sonia Collin, *Food Chemistry*, 2006
  76. «Free radical scavenging capacity and inhibition of lipid oxidation of wines, grape juices and related polyphenolic constituents», Sanchez-Moreno, C., Larrauri, J., & Saura-Calixto, F. *Food Research International*, 1999
  77. «Red wine and antioxidant activity in serum.», Maxwell, S., Cruickjshank, A., & Thorpe, G., *Lancet*, 1994
  78. «An LC-MS method for analysing total resveratrol in grape juice, cranberry juice, and in wine», Wang, Y., Catana, F., Yang, Y., Roderick, R., & van Breemen, R. B, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002
  79. «Occurrence of resveratrol in edible peanuts.» , Sanders, T. H., McMichael, R. W., & Hendrix, K. W., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000
  80. «Survey of the trans-Resveratrol and trans-Piceid Content of Cocoa-Containing and Chocolate Products» W. JEFFREY HURST, JAN A. GLINSKI, KENNETH B. MILLER, JOAN APGAR, MATTHEW H. DAVEY, AND DAVID A. STUART, *J. Agric. Food Chem.*, 2008
  81. «Chocolate as a source of tea flavonoids.», Arts, I.C.W.; Hollman, P.C.H.; Kromhout, D., *The Lancet.*, 1999
  82. Arts, I.C.W.; van de Putte, B.; Hollman, P.C.H. «Catechin contents of foods commonly consumed in the Netherlands. 1. Fruits, vegetables, staple foods, and processed foods.» *J. Agric. Food Chem.* 2000
  83. Lee, K.W. Kim, Y.J. Lee, H.J. Lee, C.Y. «Cocoa has more phenolic phytochemicals and a higher antioxidant capacity than tea and red wine», *J. Agric. Food Chem.* 2003
  84. Gross PM: «Super fruits: Top 20 Fruits Packed with Nutrients and Phytochemicals, Best Ways to Eat Fruits for Maximum Nutrition, and 75 Simple and Delicious Recipes for Overall Wellness», New York: McGraw-Hill, 2009
  85. «Stability of Cocoa Antioxidants and Flavan-3-ols over Time», W. JEFFREY HURST, MARK J. PAYNE, KENNETH B. MILLER, AND DAVID A. STUART *J. Agric. Food Chem.*, 2009
  86. Friedman, M.; Levin, C. E.; Lee, S.-U.; Kozukue, N. «Stability of green tea catechins in commercial tea leaves during storage for 6 months.» *J. Food Sci.* 2009

87. Waterhouse AL, Shirley JR & Donovan JL, «Antioxidants in chocolate». *Lancet*, 1996
88. «Review: Blood pressure and cardiovascular risk: What about cocoa and chocolate», Davide Grassi , Giovambattista Desideri, Claudio Ferri, *Archives of Biochemistry and Biophysics* 501, Elsevier Inc, 2010
89. Schroeter H, Heiss C, Balzer J, Kleinbongard P, Keen CL, Hollenberg NK, Sies H, Kwik-Urbe C, Schmitz HH, Kelm M. «(2)-Epicatechin mediates beneficial effects of flavanol-rich cocoa on vascular function in humans.» *Proc Natl Acad Sci USA* 2006
90. Bayard V, Chamorro F, Motta J, Hollenberg NK. «Does flavanol intake influence mortality from nitric oxide-dependent processes Ischemic heart disease, stroke, diabetes mellitus, and cancer in Panama.» *Internal Journal of Medical Science*, 2007
91. «Cocoa Intake, Blood Pressure, and Cardiovascular Mortality The Zutphen Elderly Study», Brian Buijsse, MSc; Edith J. M. Feskens, PhD; Frans J. Kok, PhD; Daan Kromhout, PhD, *Arch Intern Med.*, 2006
92. Cotelle N, « Role of flavonoids in oxidative stress.» *Curr Top Med Chem.*, 2001
93. Morel, I. Lescoat, G. Cogrel, P. Sergent, O. Pasdeloup, N. Brissot, P. Cillard, P. Cillard, J. «Antioxidant and iron chelating activities of the flavonoids catechin, quercetin and diosmetin on iron-loaded rat hepatocyte cultures». *Biochem. Pharmacol.* 1993
94. Hatano T, Miyatake H, Natsume M, et al., «Proanthocyanidin glycosides and related polyphenols from cacao liquor and their antioxidant effects.» *Phytochemistry*, 2002
95. Pollard SE, Kuhnle GG, Vauzour D, et al., «The reaction of flavonoid metabolites with peroxynitrite.» *Biochem Biophys Res Commun*, 2006
96. Nakao M, Takio S & Ono K , «Alkyl peroxy radical scavenging activity of catechins.» *Phytochemistry*, 1998
97. Pazos M, Andersen ML, Medina I, et al., «Efficiency of natural phenolic compounds regenerating  $\alpha$ -tocopherol from  $\alpha$ -tocopheroxyl radical.» *J Agric Food Chem.*
98. Arteel GE & Sies H , «Protection against peroxynitrite by cocoa polyphenol oligomers.» *FEBS Lett*, 1999
99. Counet C & Collin S, «Effect of the number of flavanol units on the antioxidant activity of procyanidin fractions isolated from chocolate.» *J Agric Food Chem.*
100. Formica JV & Regelson W., «Review of the biology of quercetin and related bioflavonoids.» *Food Chem Toxicol*, 1995
101. Lamuela-Raventos RM, Andres-Lacueva C, Permanyer J, et al., «More antioxidants in cocoa.» *J Nutr.*, 2001
102. «Polyphenols from Cocoa and Vascular Health-A Critical Review», Gerald Rimbach , Mona Melchin, Jennifer Moehring and Anika E. Wagner *Int. J. Mol. Sci.* 2009

103. Mao, T.; van de Water, J.; Keen, C.L.; Schmitz, H.H.; Gershwin, M.E., «Cocoa procyanidins and human cytokine transcription and secretion.» *J. Nutr.* 2000
104. Mao, T.K.; Powell, J.; van de Water, J.; Keen, C.L.; Schmitz, H.H.; Gershwin, M.E. «Effect of cocoa procyanidins on the secretion of interleukin-4 in peripheral blood mononuclear cells.» *J. Med. Food* 2000
105. Mao, T.K.; Powell, J.; van de Water, J.; Keen, C.L.; Schmitz, H.H.; Hammerstone, J.F.; Gershwin, M.E., «The effect of cocoa procyanidins on the transcription and secretion of interleukin beta in peripheral blood mononuclear cells.» *Life Sci.*, 2000
106. Mao, T.K.; van de Water, J.; Keen, C.L.; Schmitz, H.H.; Gershwin, M.E. «Modulation of TNF alpha secretion in peripheral blood mononuclear cells by cocoa flavanols and procyanidins.» *Dev. Immunol.* 2002
107. Mao, T.K.; van de Water, J.; Keen, C.L.; Schmitz, H.H.; Gershwin, M.E. «Effect of cocoa flavanols and their related oligomers on the secretion of interleukin-5 in peripheral blood mononuclear cells.» *J. Med. Food* 2002
108. Guo, Q.; Rimbach, G.; Packer, L. «Nitric oxide formation in macrophages detected by spin trapping with iron-dithiocarbamate complex: Effect of purified flavonoids and plant extracts.» *Methods Enzymol.*» 2001
109. Saliou, C.; Valacchi, G.; Rimbach, G. «Assessing bioflavonoids as regulators of NF-kappa B activity and inflammatory gene expression in mammalian cells. *Methods Enzymol.*» 2001
110. Ramiro, E.; Franch, A.; Castellote, C.; Andres-Lacueva, C.; Izquierdo-Pulido, M.; Castell, M. «Effect of Theobroma cacao flavonoids on immune activation of a lymphoid cell line.» *Br. J. Nutr.* 2005
111. Ramiro, E.; Franch, A.; Castellote, C.; Perez-Cano, F.; Permanyer, J.; Izquierdo-Pulido, M.; Castell, M., «Flavonoids from Theobroma cacao down-regulate inflammatory mediators.» *J. Agric. Food Chem.* 2005
112. Park, Y.C.; Rimbach, G.; Saliou, C.; Valacchi, G.; Packer, L. «Activity of monomeric, dimeric and trimeric flavonoids on NO production, TNF-alpha secretion, and NF-kappaB-dependent gene expression in RAW 264.7 macrophages.» *FEBS Lett.* 2000
113. Schnorr, O.; Brossette, T.; Momma, T.Y.; Kleinbongard, P.; Keen, C.L.; Schroeter, H.; Sies, H. «Cocoa flavanols lower vascular arginase activity in human endothelial cells in vitro and in erythrocytes in vivo.» *Arch. Biochem. Biophys.* 2008
114. Karim, M.; McCormick, K.; Kappagoda, C.T. «Effects of cocoa extracts on endothelium dependent relaxation.» *J. Nutr.* 2000

115. Lee, K.W.; Kang, N.J.; Oak, M.H.; Hwang, M.K.; Kim, J.H.; Schini-Kerth, V.B.; Lee, H.J. «Cocoa procyanidins inhibit expression and activation of MMP-2 in vascular smooth muscle cells by direct inhibition of MEK and MT1-MMP activities.» *Cardiovascular. Res.* 2008
116. Actis-Goretta, L.; Ottaviani, J.I.; Keen, C.L.; Fraga, C.G. «Inhibition of angiotensin converting enzyme (ACE) activity by flavan-3-ols and procyanidins.» *FEBS Lett.* 2003
117. Kurosawa, T.; Itoh, F.; Nozaki, A.; Nakano, Y.; Katsuda, S.; Osakabe, N.; Tsubone, H.; Kondo, K.; Itakura, H. «Suppressive effect of cocoa powder on atherosclerosis in Kurosawa and Kusanagi-hypercholesterolemic rabbits.» *J. Atheroscler. Thromb.* 2005
118. Vinson, J.A.; Proch, J.; Bose, P.; Muchler, S.; Taffera, P.; Shuta, D.; Samman, N.; Agbor, G.A. «Chocolate is a powerful ex vivo and in vivo antioxidant, an antiatherosclerotic agent in an animal model, and a significant contributor to antioxidants in the European and American Diets.» *J. Agric. Food Chem.* 2006
119. Yasuda, A.; Natsume, M.; Sasaki, K.; Baba, S.; Nakamura, Y.; Kanegae, M.; Nagaoka, S. «Cacao procyanidins reduce plasma cholesterol and increase fecal steroid excretion in rats fed a highcholesterol diet.» *Biofactors* 2008
120. Jalil, A.M.; Ismail, A.; Pei, C.P.; Hamid, M.; Kamaruddin, S.H. «Effects of cocoa extract on glucometabolism, oxidative stress, and antioxidant enzymes in obese-diabetic (ob-db) rats.» *J. Agric. Food Chem.* 2008
121. Orozco, T.J.; Wang, J.F.; Keen, C.L. «Chronic consumption of a flavanol- and procyanidin-rich diet is associated with reduced levels of 8-hydroxy-2' deoxyguanosine in rat testes.» *J. Nutr. Biochem.* 2003
122. Kenny, T.P.; Keen, C.L.; Schmitz, H.H.; Gershwin, M.E. «Immune effects of cocoa procyanidin oligomers on peripheral blood mononuclear cells.» *Exp. Biol. Med.* (Maywood) 2007
123. Rein, D.; Paglieroni, T.G.; Pearson, D.A.; Wun, T.; Schmitz, H.H.; Gosselin, R.; Keen, C.L. «Cocoa and wine polyphenols modulate platelet activation and function.» *J. Nutr.*, 2000
124. Mackenzie, G.G.; Carrasquedo, F.; Delfino, J.M.; Keen, C.L.; Fraga, C.G.; Oteiza, P.I. «Epicatechin, catechin, and dimeric procyanidins inhibit PMA-induced NF-kappaB activation at multiple steps in Jurkat T cells.» *FASEB J.* 2004
125. «Cocoa, chocolate and cardiovascular disease.», Monica Galleano, Ph. D.1, Patricia I. Oteiza, Ph. D.2,3, and Cesar G. Fraga, Ph.D.1,2 *Cardiovascular Pharmacol*, 2009

126. Holt RR, Lazarus SA, Sullards MC, et al. «Procyanidin dimer B2 [epicatechin-(4beta-8)-epicatechin] in human plasma after the consumption of a flavanol-rich cocoa.» *Am J Clin Nutr* 2002
127. Unno T, Tamemoto K, Yayabe F, et al. «Urinary excretion of 5-(3',4'-dihydroxyphenyl)-gammavalerolactone, a ring-fission metabolite of (-)-epicatechin, in rats and its in vitro antioxidant activity.» *J Agric Food Chemistry* 2003
128. De Boer VC, Dihal AA, van der Woude H, et al., «Tissue distribution of quercetin in rats and pigs.» *J Nutrition*, 2005
129. Serafini, M.; Bugianesi, R.; Maiani, G.; Valtuena, S.; DeSantis, S.; Crozier, «Plasma antioxidants from chocolate.» *Nature*, 2003
130. «Milk Does Not Affect the Bioavailability of Cocoa Powder Flavonoid in Healthy Human», Elena Roura a Cristina Andrus-Lacueva a Ramon Estruch b M. Lourdes Mata-Bilbao a Maria Izquierdo-Pulido a Andrew L. Waterhouse c Rosa M. Lamuela-Ravent. *Ann Nutr Metab*, 2007
131. Wiswedel I, Hirsch D, Kropf S, Gruening M, Pfister E, Schewe T & Sies H , «Flavanol-rich cocoa drink lowers plasma F-2-isoprostane concentrations in humans.», *Free Radic Biol Med.*, 2004
132. Roura E, Ande's-Lacueva C, Jauregui O, Badia E, Estruch R, Izquierdo-Pulido M & Lamuela-Raventos RM, «Rapid liquid chromatography tandem mass spectrometry assay to quantify plasma (2)-epicatechin metabolites after ingestion of a standard portion of cocoa beverage in humans», *J Agric Food Chem.*, 2005
133. «Cocoa and health: a decade of research.» Karen A. Cooper<sup>1</sup>, Jennifer L. Donovan<sup>2</sup>, Andrew L. Waterhouse<sup>3</sup> and Gary Williamson, *British Journal of Nutrition*, 2008
134. Jones SA, O'Donnell VB, Wood JD, et al, «Expression of phagocyte NADPH oxidase components in human endothelial cells.», *Am J Physiol* 1996
135. Touyz RM., «Recent advances in intracellular signalling in hypertension. *Curr Opin Nephrol Hypertens*» 2003
136. Steffen Y, Schewe T, Sies H. «(-)-Epicatechin elevates nitric oxide in endothelial cells via inhibition of NADPH oxidase. *Biochem Biophys Res Commun*, PubMed, 2007
137. Kurlandsky SB, Stote KS. «Cardioprotective effects of chocolate and almond consumption in healthy women.» *Nutr Res.* 2006