



ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ
ΠΜΣ «ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑ - ΔΙΑΤΡΟΦΗ»
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ

ΑΡΤΟΣΚΕΥΑΣΜΑΤΑ ΜΕ ΠΡΟΣΤΙΘΕΜΕΝΗ ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΑΞΙΑ

Η ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΤΗΣ ΚΟΡΙΝΘΙΑΚΗΣ
ΣΤΑΦΙΔΑΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Γατίδου Δήμητρα

Επιβλέπουσα

Αντωνία Χίου

Επίκουρη Καθηγήτρια

Χημικής Ανάλυσης και Σύνθεσης

Τριμελής επιτροπή

Αντωνία Χίου

Γεώργιος Μπόσκου

Βάϊος Καραθάνος

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Εφαρμοσμένη Διαιτολογία- Διατροφή» του Τμήματος Επιστήμης Διαιτολογίας-Διατροφής του Χαροκοπείου Πανεπιστημίου και διεξήχθη στο Εργαστήριο Χημείας, Φυσικοχημείας & Βιοχημείας Τροφίμων του Χαροκοπείου Πανεπιστημίου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2015-2016, υπό την επίβλεψη της Επίκουρης Καθηγήτριας Χημικής Ανάλυσης και Σύνθεσης κα Αντωνία Χίου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα Χίου για την συνεργασία μας όλο αυτό το διάστημα, την καθοδήγησή, την κατανόησή της και την επίβλεψή της κατά τη διάρκεια της μεταπτυχιακής διατριβής. Ευχαριστώ επίσης το επιστημονικό προσωπικό του εργαστηρίου φυσικοχημείας του Χαροκόπειου Πανεπιστημίου για τη συνεργασία και τη βοήθειά τους κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Ακόμη ευχαριστώ θερμά την οικογένειά μου και όλους τους κοντινούς μου ανθρώπους για τη στήριξη στην προσπάθειά μου αυτή.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η κατανάλωση αρτοσκευασμάτων αποτελεί ένα σημαντικό κομμάτι της καθημερινής μας διατροφής και κυρίως του πρωϊνού γεύματος. Τα αρτοσκευάσματα θα μπορούσαν να γίνουν το μέσο πρόσληψης ευεργετικών για την υγεία ουσιών, όπως είναι τα αντιοξειδωτικά, εφόσον συνδυαστούν με φρούτα ή καρπούς πλούσιους σε αντιοξειδωτικές ουσίες.

Ο σκοπός της παρούσας έρευνας είναι η μελέτη της επίδρασης της προσθήκης ξηρών φρούτων σε αρτοσκευάσματα και η αξιολόγηση της διατροφικής πρόσληψης αντιοξειδωτικών, καθώς επίσης και η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στο φαινολικό περιεχόμενο της Κορινθιακής σταφίδας και κατ'έπείτα του τροφίμου που καταναλώνεται.

Στο πλαίσιο της μελέτης παρασκευάστηκαν αρτοσκευάσματα (σταφιδόψωμα) με χρήση τυπικής εμπορικής συνταγής παρασκευής τα οποία υπέστησαν έψηση σε οικιακό φούρνο. Η χρήση εμπορικής συνταγής επιλέχθηκε ώστε να αντικατοπτρίζει ένα προϊόν που διατίθεται ευρέως προς κατανάλωση. Για τη σύγκριση της προστιθέμενης αξίας της σταφίδας στο τρόφιμο, η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για το αρτοσκεύασμα χωρίς την προσθήκη του ξηρού φρούτου. Οι αναλύσεις που έλαβαν χώρα στα αρτοσκευάσματα έγιναν μετά την απομάκρυνση της υγρασίας των τροφίμων. Για να προσομοιωθεί όσο το δυνατό η διαδικασία κονιορτοποίησης της σταφίδας όπως αυτή συμβαίνει κατά την κονιορτοποίηση του ξηρού σταφιδόψωμου χρησιμοποιήθηκε άμμος κατά την ομογενοποίηση των δειγμάτων ωμής σταφίδας και η διαδικασία συγκρίθηκε με την ομογενοποίηση με χρήση ιγδίου. Παράλληλα αξιολογήθηκε η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στο αντιοξειδωτικό περιεχόμενο της Κορινθιακής σταφίδας ως έχει. Για το σκοπό αυτό δείγματα σταφίδας θερμάνθηκαν στους 100°C για 5 διαφορετικά χρονικά διαστήματα με μέγιστο χρόνο θέρμανσης εκείνον που αντιστοιχεί στο χρόνο που απαιτείται για την έψηση του σταφιδόψωμου.

Συμπερασματικά, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο, το περιεχόμενο σε ολικά φλαβονοειδή, η αντιοξειδωτική ικανότητα και η ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων αυξήθηκαν κατά τη θερμική επεξεργασία της Κορινθιακής σταφίδας. Ακόμη, τα δείγματα σταφιδόψωμου σε σχέση με τα δείγματα σκέτου ψωμιού εμφάνισαν μεγαλύτερη ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων ενώ όλες οι άλλες παράμετροι παρέμειναν ανάλογες.

Λέξεις κλειδιά: κορινθιακή σταφίδα, θερμική επεξεργασία, πολυφαινόλες, αποξηραμένα φρούτα, σταφίδα, φλαβονοειδή

ABSTRACT

Bakery product consumption is unambiguously common in our daily diet, especially in breakfast meals. Bakery products may act as carriers of fruit antioxidants, given that they are enriched with rich-in-phenolic compounds fruits or dried fruits.

The aim of this study was the evaluation of the effect of dried fruit addition in bakery products in terms of the product content in polar phenolic antioxidants; the impact of the thermal process on the Corinthian currant polar phenol content was additionally assessed.

A typical commercial recipe for bakery products was used to prepare the raisin breads, that were baked in a homelike oven. This typical recipe was selected, so as to evaluate a final product that is widely used and consumed. For reasons of comparison, the same bakery product in the absence of Corinthian currants was also evaluated. In order to simulate the grinding process of the Corinthian currant in the presence of the dried raisin bread, sand was used during the homogenization of raw raisins and the process was compared with the homogenization using mortar. In order to study the effect of the thermal process on the antioxidant content of Corinthian currant was also evaluated; Corinthian currants were heated at 100°C for 5 different time periods with the maximum heating time being the one that corresponded to the time necessary for the baking of raisin breads to occur.

Total phenolic content, total flavonoid content, radical scavenging activity and reducing power in vitro of processed currants were higher than the respective values of the unprocessed material. Furthermore, raisin breads had higher reducing power than the respective bread samples .

Key words: currants, baking process, polyphenols, dried fruits, raisins, flavonoids

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Τα αρτοσκευασμάτα είτε ως μέρος του πρωϊνού γεύματος είτε συμπληρωματικά άλλων γευμάτων καταναλώνονται ευρέως στην καθημερινότητά μας. Παράλληλα το ενδιαφέρον των καταναλωτών για αρτοσκευάσματα, ή γενικότερα τρόφιμα, με προστιθέμενη διατροφική αξία ολοένα και αυξάνει. Σε αυτό το πλαίσιο ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν διάφορα λειτουργικά τρόφιμα, τα οποία μπορεί να αποτελούν πηγή ή έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε αντιοξειδωτικά. Μία σημαντική πηγή αντιοξειδωτικών αποτελούν τα αποξηραμένα φρούτα, όπως είναι η Κορινθιακή σταφίδα, η αυξημένη κατανάλωση της οποίας έχει συσχετιστεί με μειωμένο κίνδυνο εμφάνισης πολλών ασθενειών (Rupasinghe, 2007). Η αντιοξειδωτική ικανότητα των αποξηραμένων φρούτων οφείλεται σε ένα μεγάλο μέρος στα φαινολικά συστατικά. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι τα διάφορα αρτοσκευάσματα που εμπεριέχουν αποξηραμένα φρούτα, μπορούν να λειτουργούν ως το μέσο διατροφικής πρόσληψης φαινολικών αντιοξειδωτικών ουσιών.

Η έκθεση ενός τροφίμου σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να επηρεάσει το αντιοξειδωτικό περιεχόμενο (Chohan, 2008). Δεδομένης της θερμικής επεξεργασίας που υφίστανται τα αρτοσκευάσματα απαιτείται περαιτέρω μελέτη για την επίδραση αυτής στο αντιοξειδωτικό περιεχόμενο αυτών των προϊόντων.

Ο σκοπός της παρούσας έρευνας είναι η μελέτη και η αξιολόγηση της προσθήκης ξηρών φρούτων σε αρτοσκευάσματα ως προς την επίδραση αυτής στο περιεχόμενο του τροφίμου σε φαινολικά αντιοξειδωτικά, καθώς επίσης και η μελέτη της επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στο φαινολικό περιεχόμενο της Κορινθιακής σταφίδας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
1.1 Διατροφή και σύγχρονος τρόπος ζωής	9
1.2 Φρούτα και Λαχανικά στη διατροφή μας σήμερα- Συστάσεις.....	9
1.3 Αποξηραμένα φρούτα.....	11
1.4 Φρούτα & λαχανικά και υγεία	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΕΣ	15
2.1 Πολικές φαινολικές ενώσεις	15
2.2 Χημική Δομή και κατηγοριοποίηση	15
2.3 Βιοδιαθεσιμότητα.....	18
2.4 Μεταβολισμός πολικών φαινολικών ενώσεων	19
2.5 Μηχανισμός αντιοξειδωτικής δράσης.....	20
2.6 Πολικές φαινολικές ενώσεις και Υγεία.....	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΞΗΡΑΝΣΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	24
3.1 Μεταβολές πολυφαινολών κατά την αποξήρανση των φρούτων.....	24
3.2 Μεταβολές πολυφαινολών κατά τη θερμική επεξεργασία	25
3.3 Αρτοσκευάσματα εμπλουτισμένα με πολυφαινόλες.....	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΚΟΡΙΝΘΙΑΚΗ ΣΤΑΦΙΔΑ	31
4.1 Ιστορία και καταγωγή Κορινθιακής σταφίδας.....	32
4.2 Αγορά και παραγωγή σταφίδας	33
4.3 Διατροφική Αξία και αντιοξειδωτικό περιεχόμενο	35
4.4 Κορινθιακή σταφίδα και υγεία	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	38
5.1 Σχεδιασμός της Μελέτης.....	38
5.2 Δείγματα	39
5.3 Προετοιμασία δειγμάτων.....	45
5.4 Προσδιορισμός Υγρασίας.....	48
5.5 Συσκευές και όργανα	49
5.6 Στατιστική Ανάλυση	50
5.7 Πειραματικές Μέθοδοι	51
5.7.1 Προσδιορισμός ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου (TF) με τη δοκιμή Folin- Ciocalteu	51

5.7.2 Προσδιορισμός αντιοξειδωτικής δράσης με τη δοκιμή της ικανότητας δέσμευσης ελεύθερης ρίζας DPPH	52
5.7.3 Προσδιορισμός αναγωγικής δύναμης με βάση την ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων (δοκιμή FRAP)	53
5.7.4 Προσδιορισμός ολικών φλαβονοειδών	54
5.7.5 Προσδιορισμός 5-υδροξυ-μεθυλο-φουρφουράλης(HMF)	55
5.7.6 Υγρή Χρωματογραφία υψηλής πίεσης HPLC - Προσδιορισμός απλών φαινολών .	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	57
6.1 Υγρασία δειγμάτων	57
6.2 Ολικό φαινολικό περιεχόμενο	58
6.3 Ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών <i>in vitro</i>	60
6.4 Αναγωγική δύναμη	62
6.5 Ολικά φλαβονοειδή	64
6.6 Περιεχόμενο σε 5-υδροξυ-μεθυλο-φουρφουράλη (HMF)	66
6.7 Αποτελέσματα HPLC	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΖΗΤΗΣΗ	69
7.1 Σχολιασμός αποτελεσμάτων στατιστικής ανάλυσης	69
7.2 Θερμική επεξεργασία, φαινολικό περιεχόμενο και αντιοξειδωτική δράση	70
7.3 Συμπεράσματα	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	73

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Διατροφή και σύγχρονος τρόπος ζωής

Η σωστή διατροφή συμβάλει στην υγεία και την ευεξία και αποτελεί μέσο από διάφορες ασθένειες. Μία ανεπαρκής διαίτα, η οποία σήμερα είναι ένα σύνηθες φαινόμενο δεδομένου ότι ο σύγχρονος τρόπος ζωής χαρακτηρίζεται από γρήγορους ρυθμούς και γρήγορα γεύματα, μπορεί να προκαλέσει διάφορα διατροφικά προβλήματα. Στη σημερινή κοινωνία συχνά καταφεύγουμε σε ανθυγιεινά σνάκς κατά κύριο λόγο επεξεργασμένα και ελλειπή σε θρεπτικά συστατικά. Ως εκ τούτου η ποιότητα της διατροφής μας είναι χαμηλή, ενώ περιλαμβάνει λίγα φρούτα και λαχανικά, πολλά κορεσμένα και trans λιπαρά, πολύ αλάτι και ζάχαρη. (EUFIC, 2016)

Παρόλαυτά, το σύγχρονο παγκόσμιο διατροφικό προφίλ σήμερα είναι άκρως αντιφατικό, καθώς η παχυσαρκία, η συνεχόμενη αύξηση του σωματικού βάρους και η συσχέτισή τους με ασθένειες αυξάνεται, ενώ το πρόβλημα του υποσιτισμού και της ελλιπής πρόσληψης μικροθρεπτικών συστατικών συνεχίζει να υπάρχει. Σύμφωνα με τον FAO (Food and Agriculture Organization of United Nations), 793 εκατομμύρια άνθρωποι πάσχουν από χρόνια πείνα, ενώ 3,4 εκατομμύρια άνθρωποι πεθαίνουν κάθε χρόνο λόγω παχυσαρκίας. (FAO, 2016)

1.2 Φρούτα και Λαχανικά στη διατροφή μας σήμερα- Συστάσεις

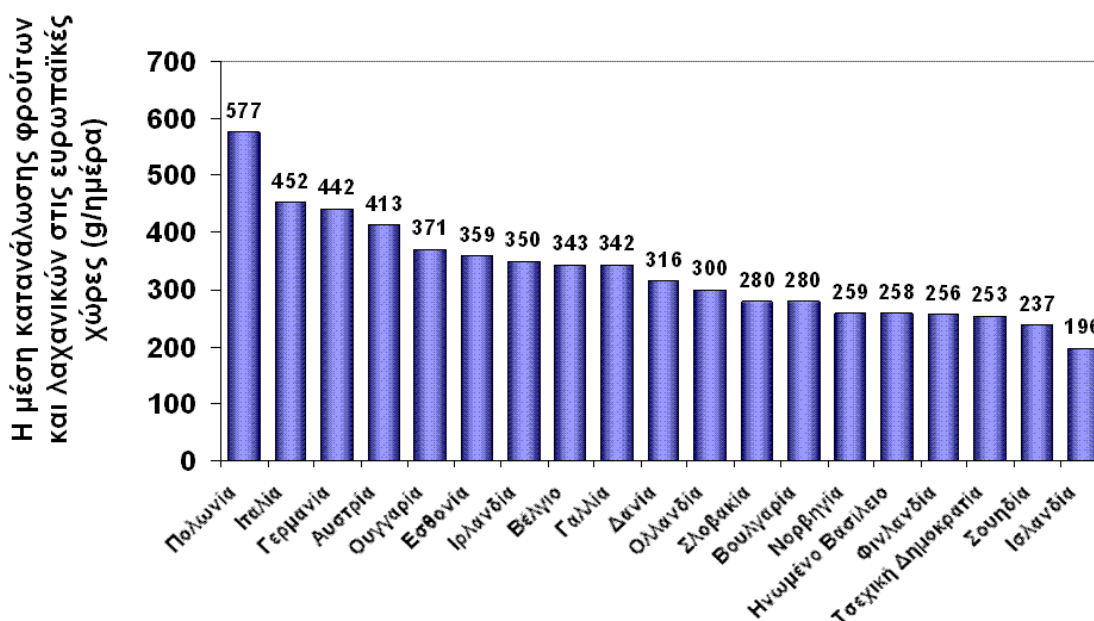
Στο πλαίσιο μίας ισορροπημένης διατροφής, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (ΠΟΥ) με σκοπό την προώθηση μίας υγιεινής διαίτας προτείνει την κατανάλωση φρούτων και λαχανικών. Τα φρούτα και τα λαχανικά είναι σημαντικές πηγές βιταμινών, ανόργανων συστατικών, διαιτητικών ινών, αντιοξειδωτικών και φυτικών πρωτεϊνών. Πιο συγκεκριμένα, στην κατηγορία των φρούτων ανήκουν:

- Όλα τα ωμά φρούτα, π.χ., πορτοκάλι, μήλο, αχλάδι, μπανάνα, ροδάκινο, κ.ά.
- Όλα τα αποξηραμένα φρούτα, π.χ., δαμάσκηνα, σταφίδες, βερίκοκα, κ.ά.
- Οι φυσικοί χυμοί φρούτων (100% χωρίς προσθήκη ζάχαρης).

Η σύσταση για την κατανάλωση φρούτων από τον εθνικό διατροφικό οδηγό είναι 3 μερίδες φρούτων κάθε ημέρα και 1 μερίδα ισοδυναμεί με 120-200 γρ. φρούτου, δηλαδή 1 μέτριο φρούτο

ή 2 μικρά φρούτα ή 4 αποξηραμένα φρούτα ή 1 ½ κουταλιά της σούπας σταφίδες. (ΠΟΥ, 2016), (Prolepsis, 2016)

Παρόλαυτά, ο ΠΟΥ εκτιμά ότι σε περισσότερες από τις μισές χώρες της Ευρώπης η κατανάλωση φρούτων και λαχανικών είναι χαμηλότερη από τα 400 g την ημέρα, και στο ένα τρίτο των χωρών η κατανάλωση είναι χαμηλότερη από 300 g ημερησίως. Η ανάλυση της EFSA(European Food Safety Authority) βάσει των εθνικών διατροφικών μελετών υποδεικνύει ότι η συνιστώμενη ποσότητα επιτυγχάνεται μόνο σε 4 από τα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ):



Εικόνα 1: Μέση Κατανάλωση φρούτων και λαχανικών ανα χώρα της ΕΕ

Η μέση πρόσληψη λαχανικών εκτιμήθηκε στα 86 g την ημέρα και η μέση πρόσληψη φρούτων στα 141 g ημερησίως, ενώ η υψηλότερη κατανάλωση παρατηρήθηκε στην Αυστρία, Γερμανία, Ιταλία, Πολωνία, και οι χαμηλότερες στη Σουηδία και στην Ισλανδία. (EUFIC, 2016)

Παράλληλα, ο USDA (United States Department of Agriculture) συσχετίζει την κατανάλωση φρούτων με το φύλο, την ηλικία και το επίπεδο της φυσικής δραστηριότητας. Επιπλέον παραθέτει συμβουλές για την αύξηση της πρόσληψης των φρούτων σε καθημερινή βάση (USDA, 2016) ως ακολούθως:

- Φύλαξη των φρούτων σε εμφανές μέρος για άμεση κατανάλωσή τους
- Κατανάλωση εποχιακών φρούτων για καλύτερη γεύση και χαμηλότερο κόστος

- Ενσωμάτωση ποικιλίας , δηλαδή κατανάλωση αποξηραμένων ή κονσερβοποιημένων φρούτων

- Κατανάλωση ολόκληρου φρούτου για την καλύτερη πρόσληψη των φυτικών ινών
- Ενσωμάτωση αυτών στο πρωινό ή και στο μεσημεριανό γεύμα
- Κατανάλωση φρούτων ως σνακ μέσα στη μέρα

1.3 Αποξηραμένα φρούτα

Η φυσική ξήρανση στον ήλιο αποτελεί μία από τις παλαιότερες μεθόδους συντήρησης φρούτων, είτε αυτό επρόκειτο για σταφύλια που έχουν αφυδατωθεί σε σταφίδες, είτε φρέσκα σύκα, χουρμάδες, δαμάσκηνα και βερύκοκα που επίσης διατίθενται στην αποξηραμένη τους μορφή. (SUNMAID, 2016)

Τα αποξηραμένα φρούτα μπορούν να θεωρηθούν ως ένα πολύ υγιεινό σνάκ, αφού αποτελούν μία πιο συμπυκνωμένη μορφή των φρέσκων φρούτων. Διατροφικά είναι εξίσου σημαντικά με τα φρέσκα φρούτα, με διαφορά το μικρότερο μέγεθός τους το οποίο ποικίλει από 30-43 γρ. αναλόγως με το φρούτο. (Changa et al., 2015)

Η κατανάλωση αποξηραμένων φρούτων αποτελεί το 4% της συνολικής κατανάλωσης φρούτων στις Ηνωμένες Πολιτείες (Statista, 2016) και σύμφωνα με έρευνες, όσοι καταναλώνουν αποξηραμένα φρούτα έχουν σημαντικά χαμηλότερη τάση για κατανάλωση τροφίμων με λιπαρά, πρόσθετα σάκχαρα, αλκοόλ, αλλά και μεγαλύτερη τάση για πρόσληψη λαχανικών. Επιπλέον, τα άτομα αυτά παρουσιάζουν μικρότερη περιφέρεια μέσης, μικρότερο σωματικό βάρος και ΔΜΣ (Δείκτης Μάζας Σώματος), ενώ η διατροφή τους είναι πιο πλούσια σε διαιτητικές ίνες, βιταμίνες Α, C, E, θιαμίνη, ριβοφλαβίνη, νιασίνη και φυλλικό οξύ. (Carughi et al., 2016)

Η διεργασία της ξήρανσης καθιστά δυνατή τη διατήρηση και τη παράταση του χρόνου ζωής πολλών φρέσκων φρούτων, εφόσον μειώνεται σημαντικά το ποσοστό υγρασίας. Ακόμη, βοηθούν κατά πολύ στο να ξεπεραστεί το πρόβλημα της περιορισμένης κατανάλωσης φρέσκων φρούτων, όπως μούρα, σύκα, λωτοί, ρόδι, αβοκάντο, μάνγκο, ακτινίδιο κ.α. κατά τη διάρκεια όλου του έτους. (Kundu et al., 2014).

Οι πιο διαδεδομένες τεχνικές ξήρανσης σήμερα είναι η ξήρανση με θερμό αέρα, η κρυοξήρανση, η ξήρανση με μικροκύματα και η ξήρανση στον ήλιο.

Η ξήρανση με θερμό αέρα παρέχει προϊόντα με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής πάνω από ένα χρόνο και το τελικό προϊόν αυτής της διεργασίας είναι χαμηλότερης ποιότητας σε σχέση με το αρχικό φρέσκο προϊόν. Γενικά, η ξήρανση σε θερμό αέρα χρησιμοποιείται λόγω της μικρής διάρκειας αποξήρανσης του προϊόντος. Ωστόσο, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που εφαρμόζονται στη μέθοδο αυτή, παρατηρούνται σημαντικές απώλειες σε διάφορα συστατικά όπως τα αντιοξειδωτικά.

Κατά τη μέθοδο της κρυοξήρανσης, η ξήρανση γίνεται υπό κενό και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Με τη μέθοδο αυτή παρεμποδίζονται η μικροβιακή ανάπτυξη και η οξείδωση των λιπιδίων και έτσι διατηρούνται τα θερμοευαίσθητα συστατικά όπως καροτενοειδή, βιταμίνες και φαινολικά συστατικά. Ως αποτέλεσμα με τη μέθοδο της κρυοξήρανσης παράγονται καλύτερης ποιότητας προϊόντα.

Η μέθοδος ξήρανσης με μικροκύματα βελτιώνει την ποιότητα των τελικών προϊόντων, λόγω του σύντομου χρόνου ξήρανσης που απαιτείται κατά τη διαδικασία. Τέλος, παρόλο που ο φυσικός τρόπος ξήρανσης στον ήλιο χρησιμοποιείται ευρέως για πολλά φρούτα, μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια μερικών βιοδραστικών φυτοχημικών συστατικών, λόγω ανάπτυξης υψηλής θερμοκρασίας κατά τη διεργασία της ξήρανσης με αποτέλεσμα κάποιες θερμοευαίσθητες βιταμίνες και συστατικά όπως τα αντιοξειδωτικά να χαθούν. Ακόμη, παρόλη την απώλεια των θερμοευαίσθητων συστατικών, είναι πιθανό να δημιουργηθούν νέα προϊόντα κατά τη θερμική επεξεργασία των φρέσκων φρούτων. (Kundu et al., 2014) (Kamiloglu et al, 2015)

1.4 Φρούτα & λαχανικά και υγεία

Τα φρούτα και τα λαχανικά είναι σημαντικά στοιχεία μιας υγιεινής, ισορροπημένης διαίτας και μπορούν να καταναλωθούν είτε ως κυρίως γεύμα, είτε ως σνακ. Προμηθεύουν τον οργανισμό με βιταμίνες, ιχνοστοιχεία και διαιτητικές ίνες. Ακόμη παρέχουν ενέργεια στον οργανισμό (κυρίως με τη μορφή σακχάρων), καθώς και ορισμένα άλλα συστατικά, συχνά αναφερόμενα ως φυτοχημικά ή δευτερογενή φυτικά προϊόντα, τα οποία υπάρχουν σε ελάχιστες ποσότητες, και είναι δυνητικά ωφέλιμα για την υγεία μας. (EUFIC, 2016). Μειωμένη πρόσληψή τους έχει συσχετιστεί με εμφάνιση της παχυσαρκίας, διαβήτη, στεφανιαίας νόσου, εγκεφαλικού επεισοδίου και κάποιων τύπων καρκίνου. (ΠΟΥ, 2016).

Σύμφωνα με την έρευνα των Lock et al., 2005, η αύξηση της κατανάλωσης φρούτων και λαχανικών καθημερινά θα μείωνε τον κίνδυνο εμφάνισης ισχαιμικού εγκεφαλικού επεισοδίου και

ισχαιμικής καρδιακής προσβολής κατά 19% και 31% αντίστοιχα. Ακόμη ο κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου στομάχου και οισοφάγου θα ήταν κατά 19% και 20% μειωμένος αντίστοιχα. (Lock, 2005)

Τα ευεργετικά αποτελέσματα της κατανάλωσης φρούτων αποδίδονται κατά ένα πολύ μεγάλο ποσοστό στην αντιοξειδωτική τους δράση και συγκεκριμένα σε κάποια βιοδραστικά συστατικά, τα φυτοχημικά. Τα φυτοχημικά έχουν πολύ έντονη αντιοξειδωτική και αντικαρκινική δράση και στην έρευνα των Liu et al., 2003, ως παράδειγμα αναφέρουν ότι σε δείγμα ολόκληρου μήλου η συμβολή της βιταμίνης C στο ολικό αντιοξειδωτικό περιχόμενο είναι $< 0,4\%$ και η περισσότερη αντιοξειδωτική δράση οφείλεται στα φυτοχημικά. (Liu, 2003)

Κατανάλωση φρούτων και λαχανικών και διατήρηση του σωματικού βάρους

Στην ανασκόπηση επιδημιολογικών μελετών αλλά και μελετών παρέμβασης, διαπιστώθηκε ότι η αυξημένη πρόσληψη φρούτων και λαχανικών βοήθησε στη ρύθμιση της όρεξης. Οι συμμετέχοντες κατανάλωναν ποσότητα φαγητού πλούσιο σε λαχανικά και φρούτα ad libitum μειώνοντας έτσι την ενεργειακή πρόσληψη κατά 40%. Ακόμη σε μία προοπτική μελέτη αναφέρεται μία αντίστροφη συσχέτιση ανάμεσα στο υψηλό BMI και την χαμηλή κατανάλωση φρούτων ($p < 0.001$). (Tohil, 2004) (Flood-Obbagy, 2009)

Κατανάλωση φρούτων και λαχανικών και υπέρταση

Στη μελέτη DASH, όπου συμμετείχαν 459 ενήλικες για τη σχέση υπέρτασης και κατανάλωσης φρούτων και λαχανικών, φάνηκε ότι η κατανάλωσή τους μείωσε την αρτηριακή πίεση και μάλιστα η κατανάλωση αυτών σε συνδιασμό με την μειωμένη κατανάλωση λιπαρών οδήγησε σε ακόμη εντονότερη μείωση της υπέρτασης. Όσον αφορά τα αποξηραμένα φρούτα, όπως έχει δείξει αντίστοιχη μελέτη, η κατανάλωση αποξηραμένων δαμάσκηνων μείωσε σημαντικά την αρτηριακή πίεση σε 259 προ-υπερτασικούς εθελοντές ($p < 0.05$). (Ahmed, 2010)

Κατανάλωση φρούτων και λαχανικών και καρκίνος

Τα φρούτα και τα λαχανικά έχουν επίσης συσχετιστεί αντιστρόφως με την εμφάνιση καρκίνου. Σύμφωνα με προοπτική μελέτη 2112 συμμετεχόντων 45-69 ετών. (Hertog et al., 1996). Αντίστροφη συσχέτιση έχει φανεί στη κατανάλωση φρούτων και λαχανικών στις γυναίκες και τον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου του παχέως εντέρου. (Voorrips et al., 2000)

Κατανάλωση φρούτων και λαχανικών και καρδιαγγειακά νοσήματα

Η κατανάλωση 8 μερίδων φρούτων και λαχανικών την ημέρα φαίνεται να έχει στατιστικά σημαντική μείωση στον κίνδυνο εμφάνισης καρδιαγγειακών νοσημάτων, της αρτηριακής πίεσης και των επιπέδων γλυκόζης στο αίμα σύμφωνα με προοπτικές μελέτες (Joshiyura et al., 2001), ενώ ιδιαίτερα έχει συσχετιστεί η δράση των φαινολικών συστατικών, κυρίως της ρεσβερατρόλη, ως καρδιοπροστατευτικοί παράγοντες. (Khurana et al. , 2013), (Andriantsitohaina et al. , 2006)

Κατανάλωση φρούτων και λαχανικών και διαβήτης

Στην μετα-ανάλυση των Wu et al., 2014 και στην προοπτική μελέτη των Isao Muraki et al., 2013, συσχετίστηκε η κατανάλωση 2-3 μερίδων λαχανικών/ημέρα και 2 μερίδων φρούτων/ημέρα και η συχνή κατανάλωση ολόκληρων φρούτων, ιδίως μούρων, μήλων και σταφυλιών με τη μείωση κινδύνου εμφάνισης διαβήτη τύπου 2, αντίστοιχα. (Wu et al., 2014) (Muraki et al., 2013)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΕΣ

2.1 Πολικές φαινολικές ενώσεις

Τα φυτά παράγουν τις πολικές φαινολικές ενώσεις ως δευτερογενείς μεταβολίτες, οι οποίοι εμπλέκονται σε διάφορες διεργασίες όπως η ανάπτυξη, η διαδικασία χρωματισμού και μετατροπής του κορμού τους σε ξυλώδη μορφή, η γονιμοποίηση και η προστασία απέναντι σε παθογόνους μικροοργανισμούς, σε αρπακτικά και γενικότερα σε εξωτερικούς κινδύνους του περιβάλλοντος. (Fraga et al., 2010)

Οι πολυφαινόλες είναι αναγωγικά μέσα και μαζί με άλλους επίσης αναγωγικούς παράγοντες όπως η βιταμίνη C, η βιταμίνη E και τα καροτενοειδή, συνιστούν τα αντιοξειδωτικά συστατικά, προστατεύοντας τους ιστούς του ανθρώπινου σώματος απέναντι στο οξειδωτικό στρες που σχετίζονται με παθολογικές καταστάσεις όπως ο καρκίνος, τη στεφανιαία νόσο και τη φλεγμονή. (Tapiero, 2002)

Αντίθετα από τις βιταμίνες και τα μέταλλα, οι πολικές φαινολικές ενώσεις δεν είναι απαραίτητα θρεπτικά συστατικά, δηλαδή δεν απαιτούνται από το ανθρώπινο σώμα για τη διατήρηση της ζωής, αλλά μπορούν να ασκήσουν ευεργετικές δράσεις. Τα φρούτα και τα λαχανικά, οι ξηροί καρποί και οι σπόροι, τα βότανα, τα προϊόντα κακάο (π.χ. μαύρη σοκολάτα), τα προϊόντα ολικής άλεσης, το τσάι και ο καφές, το κόκκινο κρασί είναι πηγές πολυφαινολών. Οι πολυφαινόλες έχουν αναγνωριστεί κυρίως για τις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες. (EUFIC, 2016)

2.2 Χημική Δομή και κατηγοριοποίηση

Από χημική άποψη οι πολικές φαινολικές ενώσεις είναι ενώσεις που αποτελούνται από τουλάχιστον μία ομάδα υδροξυλίου συνδεδεμένη με ένα φαινολικό δακτύλιο. Οι πολικές φαινολικές ενώσεις χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες:

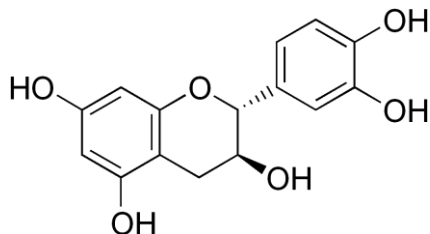
A. Φλαβονοειδή

B. Μη Φλαβονοειδή

Τα φλαβονοειδή αποτελούνται από δύο αρωματικούς δακτυλίους (A και B), οι οποίοι συνδέονται μέσω μίας τρίτης ανθρακικής αλυσίδας (C), συνήθως δομημένη κυκλικά και

κατηγοριοποιούνται σε επιμέρους υποκατηγορίες, αναλογα με το βαθμό της οξείδωσης του ετεροκυκλικού τους δακτυλίου σε:

1. Φλαβανόλες. Είναι κυρίως κατεχίνες και υπάρχουν στο πράσινο τσάι (1g κατεχίνης/L), στο κόκκινο κρασί και στη σοκολάτα.

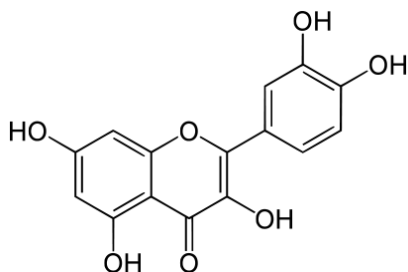


Εικόνα 2: (+)-κατεχίνη

2. Φλαβανόνες. Τα εσπεριδοειδή είναι η κύρια πηγή των Φλαβανονών. Η πιο γνωστή είναι η εσπεριδίνη που απαντά στα πορτοκάλια (125–250 mg/L χυμού).

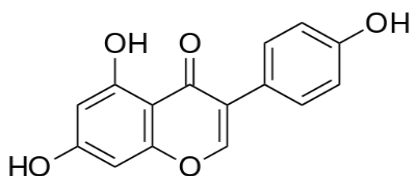
3. Φλαβόνες. Είναι λιγότερο συνηθισμένες και βρίσκονται στην κόκκινη γλυκιά πιπεριά (λουτεολίνη) και στο σέλινο (απιγενίνη).

4. Φλαβονόλες. Οι πιο διαδεδομένες στην καθημερινή μας διαίτα, με τη μορφή της κερκετίνης, βρίσκονται σε πολλά φρούτα, λαχανικά και ποτά. Υπάρχουν σε αφθονία στα κρεμμύδια (0,3mg/g φρέσκου προϊόντος) και στο τσάι (10-25 mg/L).

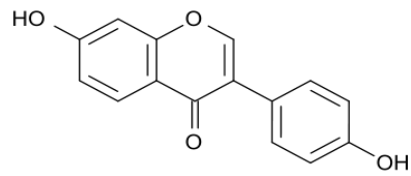


Εικόνα 3:Κερκετίνη

5. Ισοφλαβόνες. Η βασική πηγή ισοφλαβονών είναι η σόγια, η οποία περιέχει περίπου 1 mg γενιστεΐνης και δαϊδζεΐνης ανά g ξηρού καρπού.



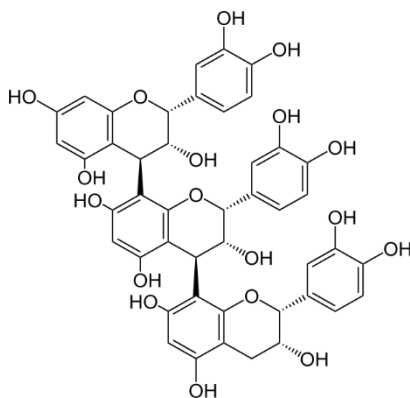
Εικόνα 4:genistein



Εικόνα 5:daidzein

6. Ανθοκυανίνες. Είναι οι χρωστικές των κόκκινων φρούτων, όπως κεράσια (4.5 mg/g), δαμάσκηνα, μαύρες σταφίδες, σταφύλια, φράουλες (0,15 mg/g) και κόκκινο κρασί (26 mg/L).

7. Προανθοκυανιδίνες. Είναι πολυμερή των φλαβονολών με βαθμό πολυμερισμού από 4-11. Ευθύνονται για τη στυπτικότητα των τροφίμων και βρίσκονται σε μήλα, αχλάδια, σταφύλια, κόκκινο κρασί, τσάι και σοκολάτα. (Scalbert et al., 2000)



Εικόνα 6:Τριμερές προανθοκυανίνης (Wikipedia, 2016)

Πολλές φορές κατά τη διαδικασία της βιοσύνθεσης μπορεί να συμβεί πολυμερισμός ή ολιγομερισμός των ενώσεων αυτών. Τα προϊόντα αυτά ονομάζονται τανίνες.

Μερικές από τις κατηγορίες μη-φλαβονοειδών είναι:

1. Στιλβένια. Η ρεσβερατρόλη θεωρείται ότι έχει αντικαρκινικές και καρδιοπροστατευτικές ιδιότητες και βρίσκεται στο κόκκινο κρασί.

2. Λιγνάνες. Απαντούν στα φυτά ως φυτοοιστρογόνα και έχουν οιστρογονική δράση στον οργανισμό. Μία πολύ σημαντική πηγή λιγνάνων είναι ο λιναρόσπορος.

3. Φαινολικά οξέα. Είναι πολύ διαδεδομένα στα τρόφιμα και συνήθως συναντώνται με τη μορφή καφεϊκού και φερουλικού οξέος. (Fraga et al., 2010) (Scalbert et al., 2000)

2.3. Βιοδιαθεσιμότητα

Η βιοδιαθεσιμότητα και ο μεταβολισμός των πολυφαινολών είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για να κατανοήσουμε την επίδραση αυτών των ουσιών στον ανθρώπινο οργανισμό. Η απορρόφηση της εκάστοτε φαινολικής ένωσης εξαρτάται από το είδος της ένωσης. Η απορρόφηση συνοδεύεται από εκτεταμένη σύζευξη και μεταβολισμό των ενώσεων αυτών με αποτέλεσμα η μορφή φαινολικών ενώσεων στο αίμα συχνά να είναι διαφορετική από αυτή που υπάρχει στο τρόφιμο από το οποίο παραλαμβάνεται. (Williamson et al., 2005)

Η χημική δομή των πολικών φαινολικών ενώσεων καθορίζει το ποσοστό της εντερικής απορρόφησης, αλλά και τη φύση των μεταβολιτών που κυκλοφορούν στο πλάσμα μετά την κατανάλωση. Η πρώτη άμεση ένδειξη της απορρόφησης αυτών των ουσιών από τον εντερικό σωλήνα είναι η αύξηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας του πλάσματος και η ανίχνευσή τους στα ούρα. Οι συγκεντρώσεις αυτούσιων φλαβονοειδών στο πλάσμα σπανίως υπερβαίνουν το 1 μM , στο πλαίσιο μιας συνήθους δίαιτας. (Scalbert et al., 2000)

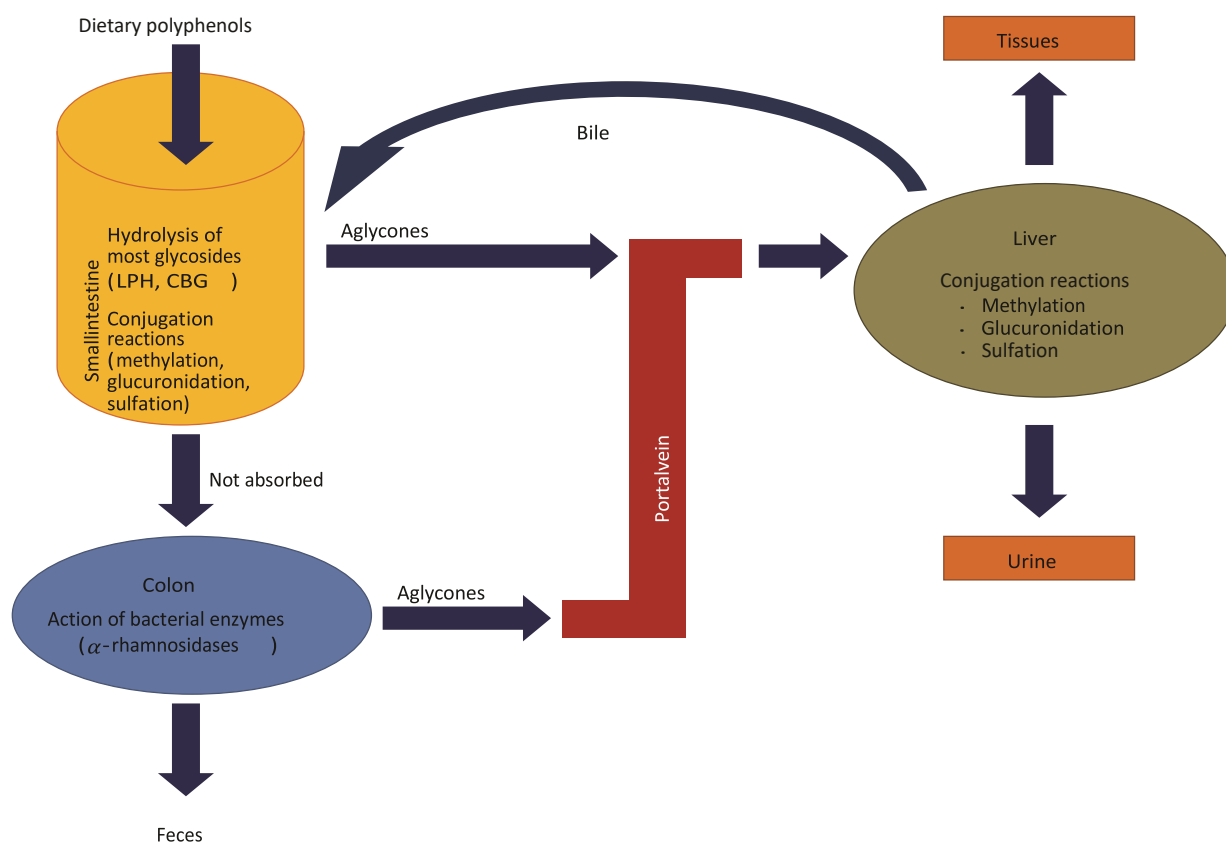
Οι περισσότερες πολικές φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν στα τρόφιμα είναι με τη μορφή εστέρων, γλυκοζιτών ή πολυμερών. Πιο συγκεκριμένα οι φλαβονόλες, ισοφλαβόνες, φλαβόνες και ανθοκυανίνες είναι συνήθως γλυκοζυλιωμένες και το συζευγμένο σάκχαρο είναι συνήθως η γλυκόζη ή η ραμνόζη, αλλά μπορεί να είναι επίσης γαλακτόζη, αραβινόζη, ξυλόζη, γλυκουρονικό οξύ ή άλλα σάκχαρα. Συνήθως η σύζευξη γίνεται με ένα σάκχαρο, αλλά μπορεί να είναι και δύο ή τρία και οι θέσεις υποκατάστασης αυτών μπορούν να είναι διάφορες και όχι απαραίτητα συγκεκριμένες. Η γλυκοζυλίωση επηρεάζει τη χημική, φυσική και βιολογική διεργασία που θα υποστούν από τον οργανισμό. Οι ενώσεις αυτές υπόκεινται σε υδρόλυση από τα εντερικά ένζυμα ή την εντερική μικροχλωρίδα πριν απορροφηθούν. Οι πολικές φαινολικές ενώσεις αποβάλλονται κυρίως στα ούρα και στη χολή, από την οποία μεταφέρονται στο δωδεκαδάκτυλο και υποβάλλονται στη δράση ενζύμων. (Manach et al., 2004) (Tapiero et al., 2002)

2.4 Μεταβολισμός πολικών φαινολικών ενώσεων

Το πρώτο στάδιο του μεταβολισμού των πολικών φαινολικών ενώσεων περιλαμβάνει την απομάκρυνση του υδρόφιλου σακχάρου με τη βοήθεια ενζύμων, έτσι ώστε να μπορέσουν να απορροφηθούν από τον οργανισμό. Το συζευγμένο σάκχαρο είναι συνήθως γλυκόζη ή ραμνόζη και αυτό παίζει ένα σημαντικό ρόλο για την μετέπειτα πορεία. Οι πολυφαινόλες που είναι συνδεδεμένες με γλυκόζη υδρολύονται από τα ένζυμα LPH(λεπτό έντερο) ή CBG(κυρίως στο ήπαρ) και στη συνέχεια απορροφώνται στο λεπτό έντερο, ενώ οι πολυφαινόλες που είναι συνδεδεμένες με ραμνόζη υδρολύονται από την εντερική χλωρίδα του παχέος εντέρου και απορροφώνται από αυτό μετά από εκτεταμένο μεταβολισμό. Η διαδικασία βέβαια αυτή δεν ισχύει πάντα για όλες τις περιπτώσεις των πολυφαινολών. (Scalbert et al., 2000) Για παράδειγμα οι φλαβανόλες, όπως η επικατεχίνη, δεν είναι σχεδόν ποτέ γλυκοζυλιωμένες, αλλά εστεροποιημένη με γαλλικό οξύ. Αυτές οι ενώσεις απορροφώνται χωρίς υδρόλυση ή αποσύνδεση. Επίσης οι προανθοκυανιδίνες, οι οποίες είναι πολυμερή υψηλού μοριακού βάρους, απορροφώνται από το λεπτό έντερο απευθείας στη φυσική τους μορφή. (Marín et al., 2014)

Κατά το δεύτερο στάδιο, οι πολυφαινόλες συζεύγνυνται με τις διαδικασίες της μεθυλίωσης, θείωσης και γλυκουρονιδίωσης σε εντεροκυτταρικό επίπεδο και σε αυτή τη φάση συμμετέχουν τα ένζυμα UGTs(γλυκουρονιδίωση), SULTs(θείωση) και COMT(μεθυλίωση) (Chen et al., 2014) και τα προϊόντα αυτά μπαίνουν στην κυκλοφορία του αίματος μέσω της πυλαίας φλέβας φτάνοντας στο ήπαρ, όπου εκεί μπορούν να υποστούν περαιτέρω μεθυλίωση, θείωση και γλυκουρονιδίωση. Έπειτα μεταφέρονται ξανά στην κυκλοφορία του αίματος μέχρι να αποβληθούν από τα ούρα. Μερικά από τα συζευγμένα αυτά παράγωγα επανέρχονται στον εντερικό σωλήνα, όπου απορροφώνται, αλλιώς αποβάλλονται από τα κόπρανα. Οι παραπάνω μηχανισμοί είναι αρκετά αποτελεσματικοί, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των πολικών φαινολικών ενώσεων στο πλάσμα του αίματος μετά την διαιτητική τους κατανάλωση να είναι πολύ χαμηλή ή μηδαμινή. (Marín et al., 2014)

Παρακάτω φαίνεται το σχετικό γράφημα για την καλύτερη κατανόηση της διαδικασίας:



Εικόνα 7: Απορρόφηση και μεταβολισμός πολυφαινολών

2.5 Μηχανισμός αντιοξειδωτικής δράσης

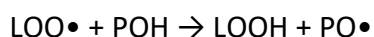
Η ισχυρή αντιοξειδωτική δράση των πολικών φαινολικών ενώσεων οφείλεται στην ικανότητα να εξουδετερώνουν ελεύθερες ρίζες δίνοντας ένα ηλεκτρόνιο ή ένα άτομο υδρογόνου. Ακόμη απενεργοποιούν δραστικά συστατικά και πρόδρομες ενώσεις που οδηγούν στο σχηματισμό ελευθέρων ριζών.

Οι πολικές φαινολικές ενώσεις είναι πολύ δρασικές στο να σταματούν την αλυσιδωτή αντίδραση παραγωγής ελευθέρων ριζών κατά την οξείδωση των λιπιδίων στα βιολογικά συστήματα όπως φαίνεται στον παρακάτω μηχανισμό (L= λιπίδιο):





Η παρεμπόδιση της αντίδρασης έναρξης(αντίδραση 1) και των αντιδράσεων διάδοσης των ελευθέρων ριζών (αντίδραση 2 κ 3) φαίνεται να είναι οι πιο σημαντικές λειτουργίες των πολικών φαινολικών ενώσεων ως αντιοξειδωτικά. Συνήθως ενεργούν άμεσα στην αλυσιδωτή αντίδραση οξείδωσης των λιπιδίων, δίνοντας ένα ηλεκτρόνιο στην ελεύθερη ρίζα απενεργοποιώντας την, όπως φαίνεται και παρακάτω (L= λιπίδιο & P= Πολυφαινολική ένωση), (Fraga et al., 2010):



Επιπλέον οι πολυφαινόλες λειτουργούν και ως δεσμευτές μεταλλικών κατιόντων δημιουργώντας χηλικές ενώσεις με αυτά. (Tsaο, 2010) . Στα βιολογικά συστήματα τα ιόντα μετάλλων, όπως ο σίδηρος ή ο χαλκός, καταλύουν αντιδράσεις σχηματισμού ελευθέρων ριζών, οι οποίες συμβαίνουν σε αργό ρυθμό κατά την απουσία αυτών των ιόντων στον οργανισμό. Έτσι η δέσμευση του σιδήρου ή του χαλκού θεωρείται μία ακόμη αντιοξειδωτική δράση εφόσον εμποδίζεται ο σχηματισμός ελευθέρων ριζών. (Fraga et al., 2010)

2.6 Πολικές φαινολικές ενώσεις και Υγεία

Οι πολυφαινόλες μπορούν να καταναλώνονται άφθονα στο πλαίσιο της καθημερινής διαίτας, εφόσον βρίσκονται σε πολλά φρούτα, και στη σταφίδα. Η συνολική καθημερινή τους πρόσληψη μπορεί να φτάσει μέχρι και το 1g/ ημέρα, ποσότητα πολύ μεγαλύτερη από όλα τα υπόλοιπα γνωστά φυτοχημικά. Η πρόσληψη αυτή είναι περίπου 10 φορές μεγαλύτερη από τη διαιτητική πρόσληψη της βιταμίνης C και 100 φορές μεγαλύτερη από τη βιταμίνη E και τα καροτενοειδή. (Scalbert et al., 2005)

Πιο συγκεκριμένα τα φλαβονοειδή, βρίσκονται ευρέως στην καθημερινή μας διαίτα, σε συμπληρώματα διατροφής και σε φυτικά φάρμακα και πολλές επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει ότι δίαιτες πλούσιες σε φλαβονοειδή σχετίζονται με μείωση εμφάνισης διαφόρων νόσων, ενώ άλλες μελέτες έχουν συσχετίσει τα φλαβονοειδή με αντιοξειδωτικές, αντιαλλεργικές, αντικαρκινικές, αντιφλεγμονώδεις και αντιμικροβιακές δράσεις. (Chen et al., 2014)

Σύμφωνα με διάφορες έρευνες, η συνολική διαιτητική πρόσληψη των φλαβονοειδών σε Ισπανούς ενήλικες εκτιμήθηκε στα 313 mg/ ημέρα με τις προανθοκυανιδίνες να είναι οι

περισσότερο καταναλισκόμενη κατηγορία (60,1%). Ακολούθησαν οι φλαβανόνες (16,9%), οι φλαβανόλες (10,3%), οι φλαβονόλες (5,9%), ανθοκυανιδίνες (5,8%), φλαβόνες (1,1%) και ισοφλαβόνες (<0,01%). Οι κύριες πηγές πρόσληψης φλαβονοειδών ήταν τα μήλα (23%), το κόκκινο κρασί (21%), τα φρούτα γενικότερα (12,8%) και τα πορτοκάλια (9,3%). (Ross et al., 2014)

Δίαιτες πλούσιες σε πολυφαινόλες έχουν συσχετιστεί με τη μείωση κινδύνου εμφάνισης καρδιαγγειακών νοσημάτων, με την πιο διαδεδομένη υπό μελέτη πολυφαινολική ένωση, τη ρεσβερατρόλη. Η ρεσβερατρόλη ταυτοποιήθηκε το 1940 από ένα Ιαπωνικό φυτό με το όνομα *Polygonum cuspidatum* και εμπεριέχεται σε πολλά φυτικά τρόφιμα, στα σταφύλια, τα φυστίκια και τα μούρα. Είναι ευρέως γνωστή για τις καρδιοπροστατευτικές της δράσεις, λόγω του ότι εμπεριέχεται και στο κρασί για το οποίο έχουν γίνει πολλές συσχετίσεις σχετικά με τον καρδιοπροστατευτικό του ρόλο στη διατροφή (Andriantsitohaina et al., 2012)

Μία ακόμη πολυφαινολική ένωση που έχει μελετηθεί πολύ είναι η κερκετίνη, για την οποία διάφορες έρευνες έχουν δείξει ότι μειώνει την υπέρταση και την οξείδωση των LDL και συγκεκριμένα μία από αυτές καταλήγει ότι η πρόσληψη 150 mg συμπληρώματος κερκετίνης ανά ημέρα μειώνει τον κίνδυνο εμφάνισης καρδιαγγειακών νοσημάτων. Και για τις δύο αυτές πολυφαινολικές ενώσεις έχουν επιπρόσθετα βρεθεί ότι συσχετίζονται με το οξειδωτικό στρες, την αγγειοδιαστολή και τη φλεγμονή ως προστατευτικοί παράγοντες. (Khurana et al., 2013) (Andriantsitohaina et al., 2012)

Ακόμη, η διαιτητική πρόσληψη πολικών φαινολικών ενώσεων συμβάλλει στη βελτίωση της γαστρεντερικής υγείας, ρυθμίζοντας την εντερική μικροχλωρίδα. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι εμποδίζουν την αναπτυξη παθογόνων μικροοργανισμών και συμβάλλουν στην ανάπτυξη ευεργετικών μικροοργανισμών. (Hervert-Hernández, 2011) Ανάλογη μελέτη προτείνει ότι η καθημερινή κατανάλωση φλαβανολών και προκυανιδινών προερχόμενα από κακάο ή σοκολάτα, θα μπορούσε να αποτελεί μία προσέγγιση για την προστασία από τον καρκίνο του παχέος εντέρου. (Martín, 20016)

Σύμφωνα με το βιβλίο των A. Catherine Ross, Modern Nutrition in Health and Disease, 11th Edition, (Ross et al., 2014), ο παρακάτω πίνακας αναφέρει συγκεκριμένα για τις κατηγορίες των πολυφαινολών τα πιθανά οφέλη στον οργανισμό σύμφωνα με μελέτες που έχουν γίνει μέχρι και το 2010:

Κατηγορία	Δράση/ Επίδραση στην Υγεία
Φλαβόνες	<i>Αντικαρκινικές επιδράσεις</i>
Φλαβονόλες	<i>Αντιφλεγμονώδεις επιδράσεις</i>
Φλαβανόνες	<i>Αντικαρκινικές και Αντιφλεγμονώδεις επιδράσεις</i>
Φλαβανόλες	<i>Αντικαρκινικές Επιδράσεις στο γαστρεντερικό σωλήνα Καρδιοπροστατευτική δράση</i>
Προανθοκυανιδίνες	<i>Παρεμπόδιση οξείδωσης LDL Επίδραση σε παράγοντες λοίμωξης του ουροποιητικού συστήματος Αντιδιαβητική δράση</i>
Ανθοκυανίνες	<i>Αντικαρκινικές Επιδράσεις Επίδραση στην όραση Επίδραση στην αγγειακή διαπερατότητα και στην αγγειογένεση Αντιμετώπιση παχυσαρκίας</i>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΞΗΡΑΝΣΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Η βιομηχανία τροφίμων χρησιμοποιεί συχνά ξηρά φρούτα για την παρασκευή άρτου, αρτοσκευασμάτων, δημητριακών πρωϊνού κλπ. Η σταφίδα χρησιμοποιείται ευρέως για το σκοπό αυτό με συνέπεια να αποτελεί το πιο διαδεδομένο σε κατανάλωση αποξηραμένο φρούτο. Για την ακρίβεια καταναλώνεται 6 φορές περισσότερο από άλλα αποξηραμένα φρούτα (Carughi et al. , 2016)

Λόγω του πλούσιου φαινολικού περιεχομένου της σταφίδας, αλλά και άλλων αποξηραμένων φρούτων, είναι σημαντικό να κατανοηθεί η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στο περιεχόμενο σε φαινολικά συστατικά. Οι μελέτες που έχουν ασχοληθεί με την επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στο φαινολικό περιεχόμενο ξηρών φρούτων μέχρι σήμερα είναι περιορισμένες. (Mateos et al., 2013)



Εικόνα 8: National Grape and Wine Initiative

3.1 Μεταβολές πολυφαινολών κατά την αποξήρανση των φρούτων

Στη μελέτη των Louise E. Bennetta et al, 2011, η σταφίδα “Zante” φάνηκε να επηρεάζεται λιγότερο σε σχέση με άλλα αποξηραμένα φρούτα και ποικιλίες σταφίδας κατά την ξήρανση ως προς το φαινολικό και αντιοξειδωτικό της περιεχόμενο. Μία πιθανή εξήγηση για το αποτέλεσμα αυτό είναι λόγω της σκληρής και κηρώδους ποιότητας του εξωτερικού φλοιού της (Bennetta, 2011). Ακόμη, σε μία μελέτη των Kundu et al, 2014, οι σταφίδες φαίνεται να περιέχουν μεγαλύτερο

ποσοστό φαινολικών συστατικών και παρουσιάζουν μεγαλύτερο αντιοξειδωτικό περιεχόμενο από τα φρέσκα σταφύλια. Το αυξημένο ποσοστό των φαινολικών συστατικών στη σταφίδα μπορεί να οφείλεται στην έλλειψη της οξειδάσης των πολυφαινολών και στον ανασχηματισμό ορισμένων πολικών φαινολικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της ξήρανσης. (Kundu et al., 2014)

Παρόλα αυτά, η ξήρανση της σταφίδας και των φρούτων γενικότερα μπορεί να αποφέρει αλλαγές στο φαινολικό τους περιεχόμενο. Για παράδειγμα, το ποσοστό των ανθοκυανινών που απαντώνται στις σταφίδες είναι σημαντικά χαμηλότερο από αυτό των φρέσκων σταφυλιών. (Patras et al., 2010).

3.2 Μεταβολές πολικών φαινολικών ενώσεων κατά τη θερμική επεξεργασία

Όσον αφορά τη μεταβολή των ανθοκυανινών κατά τη θερμική επεξεργασία, πολλές είναι οι έρευνες που δείχνουν μείωση αυτών με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στην ανασκόπηση των Patras et al, 2010, αναφέρεται απώλεια 43% των ανθοκυανινών κατά την παστερίωση συμπυκνωμένου πουρέ μύρτιλου (Hager et al., 2008), απώλεια από 10% έως 80% ανθοκυανινών κατά την παρασκευή μαρμελάδας φρέσκων φρούτων (Garcia-Viguera et al., 1999) και απώλεια έως 41% κατά το βράσιμο κόκκινου λάχανου (Volden et al., 2008).

Οι ανθοκυανίνες μπορούν να αποικοδομηθούν από τις πολυφαινολοξειδάσες. Τα ένζυμα αυτά μπορεί να απενεργοποιηθούν σε ήπια θέρμανση (περίπου 50°C) και αυτό ως διεργασία θα μπορούσε να αποτελεί έναν τρόπο διατήρησης των ανθοκυανινών. Ακόμη, η σταθερότητα των ανθοκυανινών μπορεί να εξαρτάται από τη δομή τους στο αρχικό προϊόν. Για παράδειγμα, οι ανθοκυανίνες που περιέχονται στα μαύρα καρότα, είναι σχετικά σταθερές στη θέρμανση και το χαμηλό pH σε σχέση με τις ανθοκυανίνες από άλλες πηγές. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη διακυλιωμένη μορφή των ανθοκυανινών (διαφορετική δομή μορίου της ανθοκυανίνης). Η ακυλίωση πιθανόν να λειτουργεί ως μέσο σταθεροποίησης των ανθοκυανινών, προστατεύοντάς τις από την υδρόλυση κατά τη θερμική επεξεργασία. (Patras et al., 2010)

Ακόμη, μελετήθηκε η αποικοδόμησή τους σε θερμοκρασία 95°C από 1 έως 7 ώρες σε δείγματα φράουλας, μούρων και μαύρων καρότων και φάνηκε ότι η μεγαλύτερη αποικοδόμιση των ανθοκυανινών έγινε μεταξύ της 1^{ης} και 3^{ης} ώρας θέρμανσης των δειγμάτων (Sadilova et al., 2006). Αυτό πρακτικά θα μπορούσε να αποτελεί μία πληροφορία για τη μεταβολή των ανθοκυανινών κατά το ψήσιμο ή το μαγείρεμα. Επίσης μείωση των ανθοκυανινών εμφανίστηκε κατά το ψήσιμο μάφινς που περιείχαν χυμό βατόμουρου και η πιθανότερη εξήγηση είναι η δέσμευση αυτών με τις

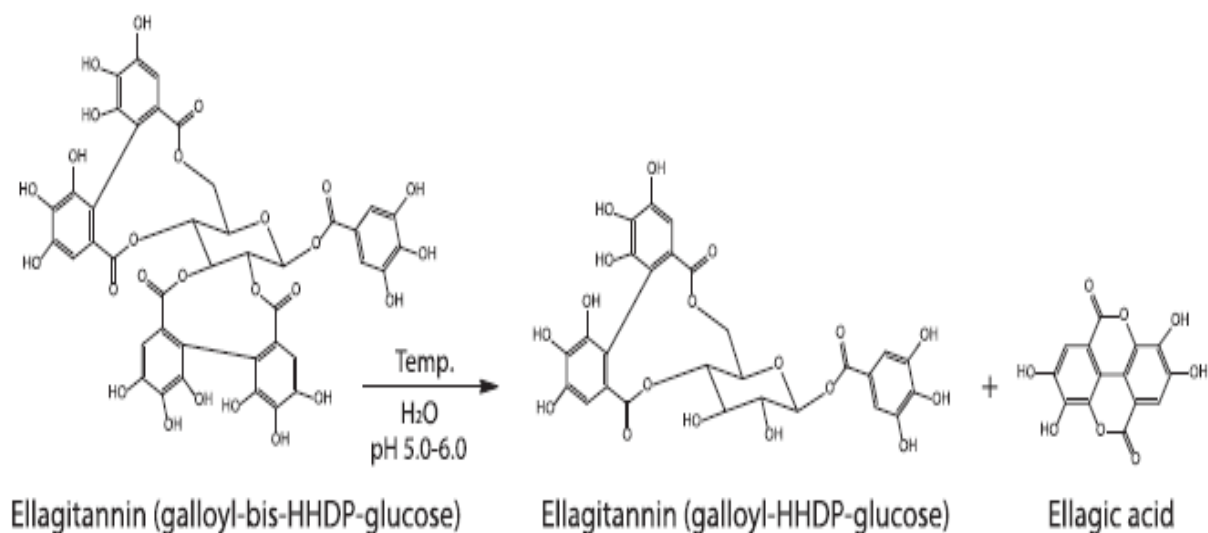
πρωτεΐνες του τροφίμου στο οποίο προστέθηκαν με αποτέλεσμα να μειώνεται η συγκέντρωσή τους. (Rosales-Soto et al., 2011)

Οι πολυφαινόλες φαίνεται να είναι αρκετά ανθεκτικές και σταθερές κατά τη θερμική επεξεργασία. (Corramles et al., 2008), (Patras et al., 2009) και σε μία μελέτη όπου εξετάστηκε η μεταβολή των φαινολικών συστατικών κατά τη θερμική επεξεργασία σε θολό χυμό μήλου, οι προκυανιδίνες φάνηκαν να είναι τα πιο θερμοευαίσθητα συστατικά σε σχέση με τις φλαβονόλες που βρέθηκαν σε σημαντικότερο ποσοστό (Paere et al., 2014).

3.3 Αρτοσκευάσματα εμπλουτισμένα με πολικές φαινολικές ενώσεις

Όσον αφορά τη μεταβολή του φαινολικού περιεχομένου σε αρτοσκευάσματα, στη μελέτη των Ana Rodriguez-Mateos et al, 2013, φάνηκε ότι υπήρξε μείωση των ανθοκυανινών, αύξηση των φαινολικών οξέων, ενώ δεν παρατηρήθηκε σημαντική αλλαγή στις προανθοκυανιδίνες κατά το ψήσιμο αρτοσκευασμάτων που περιείχαν μούρα (Mateos et al., 2013). Επίσης παρατηρήθηκε αύξηση από 0.54 σε 4.50 mg/g στα φαινολικά συστατικά και στην αντιοξειδωτική ικανότητα κατά το ψήσιμο μπισκότων με προσθήκη 20% πολυφαινολών από μάγκο. (Ajilaa et al., 2008)

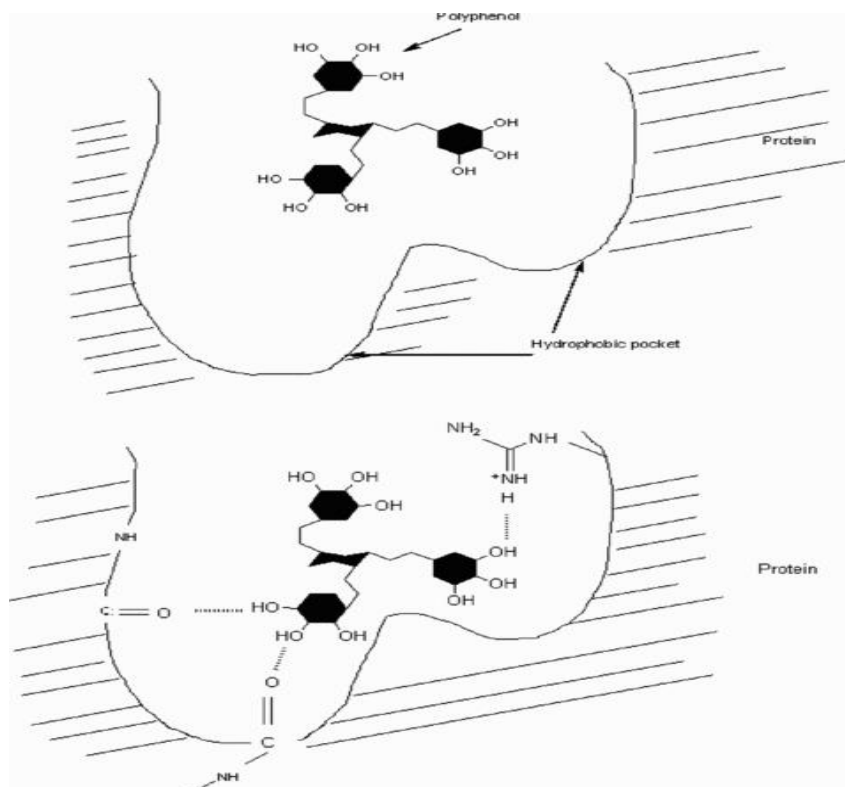
Σε μία πολύ πρόσφατη μελέτη, (Gornas et al., 2016), μελετήθηκε η μεταβολή των πολικών φαινολικών ενώσεων κατά το ψήσιμο (140°C, 180°C και 220°C) μάφινς εμπλουτισμένων με ελλαγικό οξύ, σκόνη φράουλας, σκόνη μαύρης σταφίδας, σκόνη βατόμουρου και σκόνη βύσσινου. Οι ανθοκυανίνες ήταν οι πιο ασταθείς ενώσεις κατά το ψήσιμο, και κυρίως ο 3-O-γλυκοζίτης πελαργονιδίνης(61%-93% απώλεια) και οι βέλτιστες συνθήκες σταθερότητας αυτών παρουσιάστηκαν σε θερμοκρασία 180°C και 220°C. Οι γλυκοζίτες των φλαβονολών παρουσίασαν μεγάλη σταθερότητα ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία ($p < 0.05$) και αυτό που παρουσίασε το μεγαλύτερο ενδιαφέρον στην μελέτη αυτή ήταν η σε μεγάλο βαθμό αύξηση του ελλαγικού οξέος κατά το ψήσιμο στα εμπλουτισμένα με σκόνη φράουλας και βατόμουρου μαφινς σε σχέση με το αρχικό προϊόν. Η αύξηση αυτή πιθανολογείται ότι προέρχεται από την υδρόλυση των ελλαγιταννινών προς ελλαγικό οξύ:



Εικόνα 9: Υδρόλυση Ελλαγιταννίνης προς ελλαγικό οξύ

Σε μία ανάλογη μελέτη, μελετήθηκε το ολικό φαινολικό και αντιοξειδωτικό περιεχόμενο αρτοσκευασμάτων με εκχυλίσματα διαφόρων φρούτων. Μετά το ψήσιμο, το φαινολικό περιεχόμενο των αρτοσκευασμάτων ήταν μεγαλύτερο από αυτό των σκέτων ψωμιών, πράγμα που υποδυναμίζει ότι τα φαινολικά συστατικά όχι μόνο δεν αποικοδομήθηκαν πλήρως αλλά διατηρήθηκαν και μετά τη θερμική επεξεργασία. Μία πιθανή εξήγηση για αυτό το φαινόμενο μπορεί να είναι το υπόστρωμα του τροφίμου, δηλαδή του ψωμιού σταθεροποιεί τις πολικές φαινολικές ενώσεις. (Sivam et al., 2011)

Πιο συγκεκριμένα, σε μία ανασκόπηση για την κατανόηση της συμπεριφοράς πολυφαινολών προστεθέντων σε αρτοσκευάσματα κατά τη θερμική επεξεργασία, φαίνεται ότι οι πολυφαινόλες δεσμεύονται από τις πρωτεΐνες του ψωμιού και με αυτόν τον τρόπο προστατεύονται από την αποικοδόμηση (Sivam et al., 2011). Αυτή η δέσμευση επιτυγχάνεται με δύο πιθανούς τρόπους. Ο πρώτος είναι λόγω υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του αρωματικού δακτυλίου και του υδρόφοβου μέρους της πρωτεΐνης. Ο δεύτερος πιθανός τρόπος είναι μέσω δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στο φαινολικό υδροξύλιο και την καρβοξυλική ομάδα του ακραίου πεπτιδίου της πρωτεΐνης ή μέσω ομοιοπολικού ή ιοντικού δεσμού ανάμεσα στο φαινολικό ιόν και το κατιονικό μέρος της πρωτεΐνης. Παρακάτω φαίνεται το σχετικό σχήμα για ακριβέστερη κατανόηση των δεσμών αυτών:



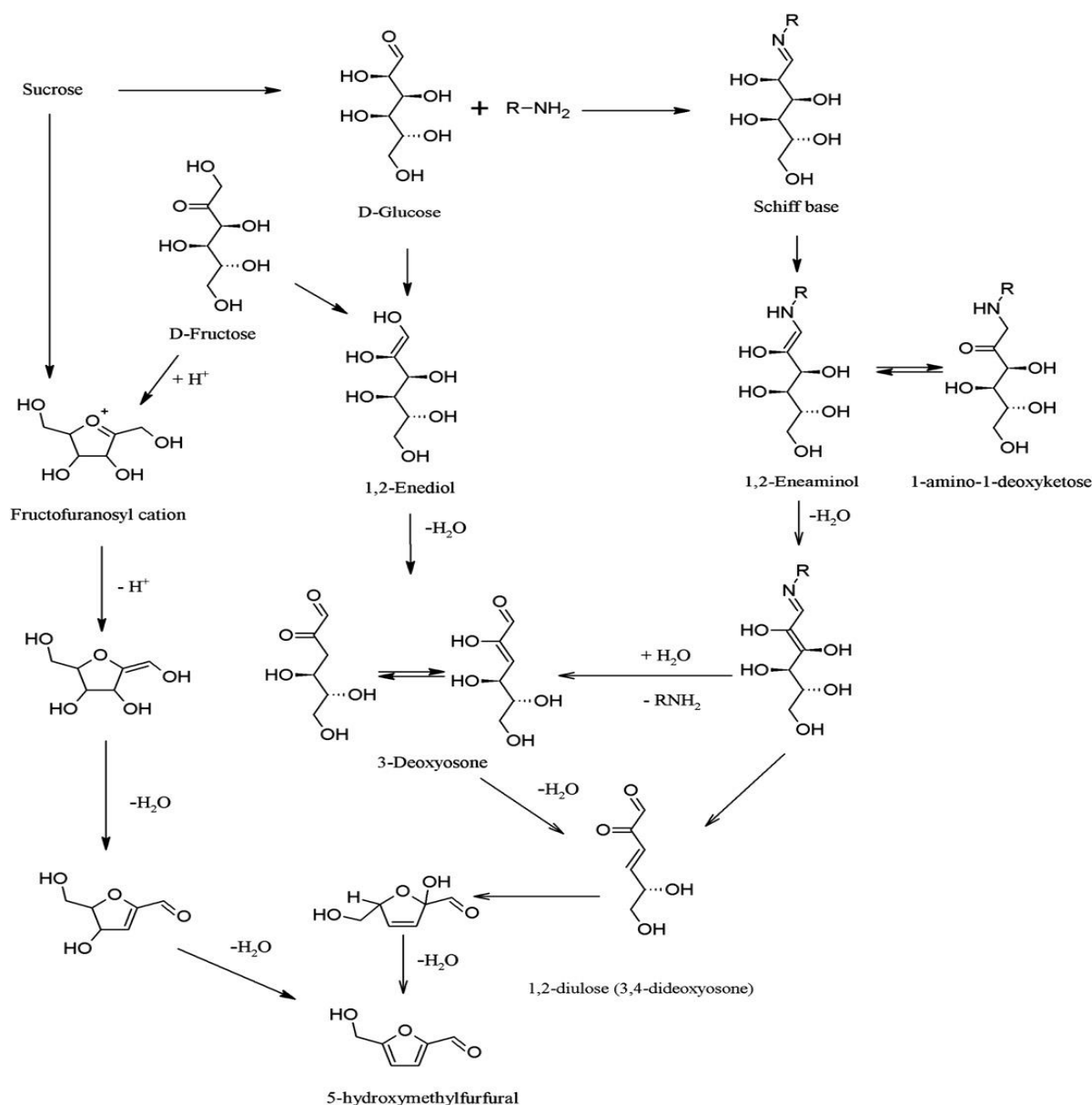
Εικόνα 10: Αλληλεπίδραση πολυφαινόλης με πρωτεΐνη.. Πάνω: Αλληλεπίδραση αρωματικού δακτυλίου με υδρόφοβο τμήμα πρωτεΐνης, Κάτω: Αλληλεπίδραση φαινολικού ιόντος μέσω ομοιοπολικού, ιοντικού ή δεσμού υδρογόνου

Ο ίδιος μηχανισμός προτείνεται ότι συμβαίνει και με τους πολυσακχαρίτες που μπορεί να εμπεριέχονται στο προς εμπλουτισμό τρόφιμο. Η οποιαδήποτε αλληλεπίδραση επηρεάζεται από το μοριακό βάρος, τη διαλυτότητα σε νερό και την “ευκαμψία” του φαινολικού αντιοξειδωτικού. (Sivam et al. , 2010)

Από την άλλη πλευρά και σύμφωνα με άλλες ενδείξεις, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο φαίνεται να μειώθηκε σημαντικά κατά το ψήσιμο σε μάφινς εμπλουτισμένων με χυμό βατόμουρου. (Rosales-Soto et al., 2011)

Η αντιοξειδωτική ικανότητα που προσδίδεται σε ένα αρτοσκεύασμα μπορεί παρόλαυτά να οφείλεται και στα φαινολικά συστατικά που περιέχει εκ φύσεως το αλεύρι ή και στα υπόλοιπα προστιθέμενα υλικά ή ακόμη και σε νέα συστατικά που σχηματίστηκαν κατά το ψήσιμο (πχ προϊόντα αντιδράσεων Maillard). (Sivam et al., 2010). Κάποιες ενώσεις που παράγονται μέσω των αντιδράσεων αμαύρωσης(αντίδραση Maillard και καραμελοποίηση) έχει φανεί ότι εμφανίζουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες. (Tsai et al., 2009).

Κατά τη θερμική επεξεργασία προϊόντων πλούσιων σε υδατάνθρακες λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις Maillard. Μέσω των αντιδράσεων αυτών προκύπτουν ενώσεις Amadori κατά το πρώτο στάδιο της αντίδρασης, και έτσι μπορεί να δημιουργηθεί η 5-υδροξυ-μεθυλο-φουρφουράλη (HMF). Το περιεχόμενο της HMF λειτουργεί ως δείκτης ποιότητας για πολλά τρόφιμα και υποδεικνύει το βαθμό θερμικής επεξεργασίας (Murkovic et al. , 2006). Η HMF μπορεί επίσης να σχηματιστεί κατά την αφυδάτωση των υδατανθράκων και υπό όξινες συνθήκες στα τρόφιμα(καραμελοποίηση) πάντα κατά τη διάρκεια θερμικής επεξεργασίας. Παρακάτω προτείνεται η αντίδραση σχηματισμού της HMF σύμφωνα με τους Perez-Locas and Yaylayan, 2008 (Caruano et al., 2011):



Εικόνα 11: Αντίδραση σχηματισμού HMF

Όσον αφορά την τοξικολογική μελέτη της HMF, σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να γίνει κυτταροτοξική, να προκαλέσει βλάβες στο ανώτερο αναπνευστικό σύστημα, στο δέρμα και στη βλεννογόνο μεμβράνη. Επίσης, σε άλλες δημοσιεύσεις αναφέρεται ότι η HMF είναι μεταλλαξιογόνος ουσία και μετατρέπεται από τις σουλφοτρανσφεράσες στη 5-σουλφοξυμεθυλο-2-φουρφουράλη (SMF), η οποία θεωρείται επίσης μεταλλαξιογόνος ουσία (Murkovic et al., 2006). Παρακάτω φαίνεται η χημική δομή της HMF:

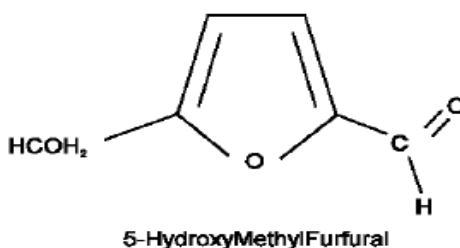


Fig. 1: 5-Hydroxy methyl furfural

Ακόμη, αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την αυξημένη προσθήκη φαινολικών αντιοξειδωτικών σε αρτοσκευάσματα, υπάρχει επίσης έντονα ο κίνδυνος εμφάνισης πικρής ή στυφής γεύσης στο τελικό προϊόν. (Sivam et al. , 2010)

Συμπερασματικά, θα μπορούσαμε να πούμε ότι η κάθε περίπτωση θα πρέπει να μελετάται ξεχωριστά έτσι ώστε να προκύπτουν τα βέλτιστα διατροφικά οφέλη του προϊόντος που μελετάται. (Gornas et al., 2016).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΚΟΡΙΝΘΙΑΚΗ ΣΤΑΦΙΔΑ

Οι σταφίδες χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες αναλόγως με την ποικιλία. Οι σταφίδες(*raisins*), η σουλτανίνα (*sultanas*) και η κορινθιακή σταφίδα (*Corinthian currant*). Οι σταφίδες(*raisins*) καλλιεργούνται κυρίως στην Καλιφόρνια, ενώ η σουλτανίνα (*sultanas*) καλλιεργείται κυρίως στην Τουρκία, Ιράν, Χιλή , Βόρεια Αφρική και Ελλάδα. (Chiou et al., 2013)

Η Κορινθιακή Σταφίδα είναι το φυσικό προϊόν που προκύπτει μετά την αποξήρανση των σταφυλιών της αντίστοιχης ελληνικής ποικιλίας αμπέλου *Vitis Vinifera L. Var Apyrena*. Είναι μία μικρή, μαύρη, χωρίς κουκούτσι ποικιλία και διακρίνεται, ανάλογα με την ποιότητά της, κατά σειρά υψηλότερης ποιότητας, στις παρακάτω κατηγορίες:

- “Βοστίτσα”
- Κορινθιακή
- Επαρχιακή

Η παγκόσμια γνωστή Κορινθιακή Σταφίδα με το όνομα "Βοστίτσα" θεωρείται ως η ανώτερη ποιότητα Κορινθιακής Σταφίδας και ξεχωρίζει για το άρωμα και τη γεύση της. Η Κορινθιακή σταφίδα "Βοστίτσα" καλλιεργείται αποκλειστικά στην ημιορεινή και ορεινή περιοχή της Αιγιάλειας. (Π.Ε.Σ.)

Οι σταφίδες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν επίσης από τη μέθοδο ξήρανσης (φυσική ή όχι), αναλόγως τη μορφή που κυκλοφορεί στην αγορά(με κουκούτσι ή χωρίς), την καταγωγή της(Αίγιο, Σμύρνη, Μάλαγα κτλ), το μέγεθος της σταφίδας ή την ποιότητα, όπως σημειώθηκε παραπάνω.

Παραδοσιακά η ξήρανση της σταφίδας γίνεται μέσω της επίδρασης του ήλιου, αφού το προϊόν απλωθεί επάνω σε σταφιδόχαρτο, σε χωμάτινα αλώνια σκεπασμένα με πάνινα πανιά ή με πλαστικά φύλλα. Αναλόγως της ηλιοφάνειας ο χρόνος ξήρανσης κυμαίνεται από 10- 25 ημέρες. Η ξήρανση της κορινθιακής σταφίδας μπορεί επίσης να γίνει και υπό σκιά. (Britannica, 2016) (Π.Ε.Σ.) (Chiou et al., 2013).

4.1 Ιστορία και καταγωγή Κορινθιακής σταφίδας

Η σταφίδα είναι η αποξηραμένη μορφή διαφόρων ποικιλιών σταφυλιών. Σταφύλια για παραγωγή σταφίδας καλλιεργήθηκαν από το 2000 π.Χ. στην Περσία και στην Αίγυπτο. Τα αποξηραμένα σταφύλια αναφέρονται επίσης στη Βίβλο κατά την εποχή του Μωϋσή και ακόμη υπάρχει αναφορά στον Δαβίδ (μελλοντικός βασιλιάς του Ισραήλ) να εμφανίζεται με “συστάδες από σταφίδες” (1110-1070 π.Χ.). Οι αρχαίοι Έλληνες και Ρωμαίοι στόλιζαν τα μέρη λατρείας τους με σταφίδες και τις έδιναν ως έπαθλο σε αθλητικούς αγώνες. (Britannica, 2016). Η λέξη σταφίδα “raisin” προέρχεται από την λατινική λέξη “racemus” που σημαίνει τσαμπί σταφύλι. Οι ιστορικοί υποστηρίζουν ότι η σταφίδα ανακαλύφθηκε τυχαία όταν απλά βρέθηκαν αποξηραμένα κάποια σταφύλια γύρω στο 2000 π.Χ. και επίσης ότι οι Φοίνικες και οι Αρμένιοι ήταν οι πρωτεργάτες στην καλλιέργεια αμπέλου. Ανάμεσα στο 120-900 π.Χ. οι Φοίνικες άρχισαν να την καλλιεργούν στην περιοχή της Μάλαγα, στη Βαλένθια(Ισπανία) και στην Κόρινθο(Ελλάδα), ενώ ταυτόχρονα οι Αρμένιοι καλλιεργούσαν αμπέλια στην Περσία(Τουρκία, Ιράν,Ιράκ). Και οι δύο περιοχές αποτελούσαν ιδανικό περιβάλλον καλλιέργειας αμπελιού και ήταν κοντά στα τότε μεγάλα εμπορικά κέντρα την Ελλάδα και τη Ρώμη. Στην Ελλάδα η παραγωγή σταφίδας γινόταν στην Κόρινθο, απ’όπου και πήρε το όνομά της. (Calraisins, 2016)

Μέχρι τον 20^ο αιώνα οι κύριοι παραγωγοί σταφίδας ήταν η Τουρκία, Ιράν και Ελλάδα, ενώ κάπου στα μέσα του αιώνα οι Ηνωμένες Πολιτείες πήραν τα πρωτεία. Σήμερα η κυριότερη παραγωγή στην Αμερική γίνεται στην Καλιφόρνια, όπου τα πρώτα σταφύλια για παραγωγή σταφίδας φυτεύτηκαν το 1851. (Britannica, 2016) .

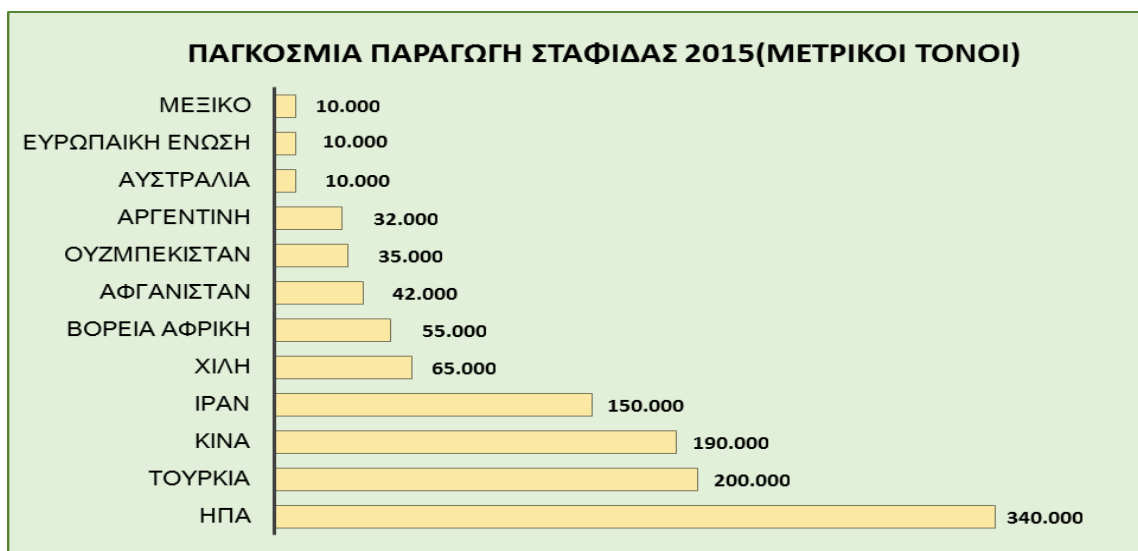
Η σταφίδα αποτελεί ένα ιστορικό παραδοσιακό προϊόν της ελληνικής οικονομίας. Η ονομασία "Currants" προέρχεται από τον "Κορινθιακό κόλπο" (Corinthian Gulf), απ’όπου πραγματοποιούνταν οι εξαγωγές. Η ραγδαία αύξηση της παραγωγής πραγματοποιήθηκε κατά την διάρκεια του 19ου αιώνα λόγω της καταστροφής των Γαλλικών αμπελώνων από την φυλλοξήρα.

Το 1925 ιδρύθηκε από το ελληνικό κράτος ο Αυτόνομος Σταφιδικός Οργανισμός (Α.Σ.Ο.) με κύριο σκοπό την διαχείριση και τον έλεγχο της παραγωγής και την εμπορίας της σταφίδας.

Σήμερα, η Κορινθιακή Σταφίδα (Corinthian currants) εξάγεται σχεδόν σε όλες της χώρες του κόσμου. Οι κύριες αγορές παραμένουν οι χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (κυρίως Αγγλία, Ολλανδία) αλλά και τρίτες χώρες όπως η Αυστραλία, οι Η.Π.Α. κ.ά (Π.Ε.Σ.)

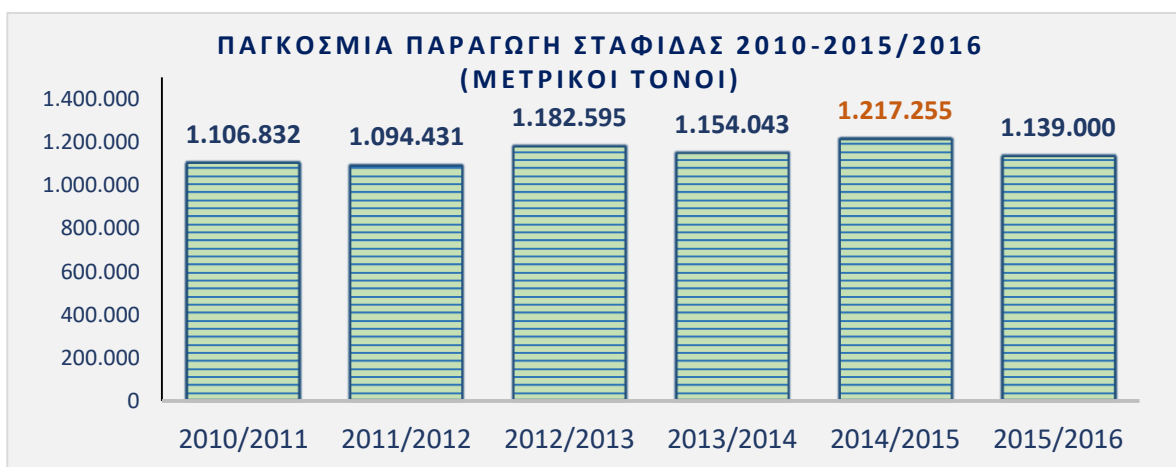
4.2 Αγορά και παραγωγή σταφίδας

Η μεγαλύτερη παραγωγή σταφίδας σήμερα παγκοσμίως γίνεται από τις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής με 340.000 τόνους για το έτος 2015 και ακολουθούν η Τουρκία, η Κίνα και το Ιράν, ενώ τη μικρότερη έχουν Αυστραλία, Ευρωπαϊκή Ένωση και Μεξικό, όπως φαίνεται και στο παρακάτω γράφημα πιο αναλυτικά (IndexMundi, 2016):



Εικόνα 12: Παγκόσμια παραγωγή σταφίδας ανά χώρα σε τόνους 2015

Η παγκόσμια παραγωγή σταφίδας ανά έτος κυμαίνεται κατά μέσο όρο στα 1.150.000 μετρικούς τόνους τα τελευταία 6 χρόνια. Από το 2010 έως το 2016 η παραγωγή κυμάνθηκε από 1.094.431 μετρικούς τόνους το έτος 2011/2012 μέχρι 1.217.255 μετρικούς τόνους το 2014/2015, όπως φαίνεται και στο παρακάτω γράφημα (Statista, 2016):



Εικόνα 13: Παγκόσμια παραγωγή σταφίδας ανά έτος

Όσον αφορά τα ελληνικά στατιστικά στοιχεία σύμφωνα με τη στατιστική υπηρεσία Ελλάδος (ΕΛΣΤΑΤ, 2016), το ποσοστό της χρησιμοποιούμενης γεωργικής έκτασης στην Ελλάδα που αντιστοιχεί στην καλλιέργεια αμπέλων και σταφιδάμπελων για το 2013 ήταν 2,4% της συνολικής χρησιμοποιούμενης γεωργικής έκτασης. Σήμερα η κορινθιακή σταφίδα αντιπροσωπεύει περίπου το 3% της παγκόσμιας παραγωγής σταφίδων, με το 80% αυτής της παραγωγής να προέρχεται από την Ελλάδα (Chiou et al., 2013). Παρακάτω φαίνονται τα τελευταία καταγεγραμμένα στατιστικά δεδομένα για την παραγωγή της σταφίδας στη χώρα μας. Παρόλο που δεν είναι πρόσφατης χρονολογίας τα δεδομένα αυτά, θα μπορούσαν να αποτελούν μία ενδεικτική εικόνα για την καλλιέργεια και την παραγωγή σταφίδας στην Ελλάδα (ΕΛΣΤΑΤ, 2016):

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΤΑΦΙΔΑΣ ΚΑΤΑ ΟΜΑΔΕΣ ΠΕΔΙΝΩΝ, ΗΜΙΟΡΕΙΝΩΝ, ΟΡΕΙΝΩΝ ΚΟΙΝΟΤΗΤΩΝ, ΕΤΟΣ 2004			
		Εκτάσεις	Παραγωγή
A) Κορινθιακή Σταφίδα	Σύνολο Κοινοτήτων	202	48.064
	Πεδινές	84	20.934
	Ημιορεινές	50	12.249
	Ορεινές	68	14.881
B) Σουλτανίνα	Σύνολο Κοινοτήτων	244	34.262
	Πεδινές	115	13.793
	Ημιορεινές	78	13.140
	Ορεινές	51	7.329

** Η παραγωγή εκφράζεται σε τόνους και οι εκτάσεις σε χιλιάδες στρέμματα*

Εικόνα 14: Παραγωγή Κορινθιακής Σταφίδας και Σουλτανίνας στην Ελλάδα

Από τα παραπάνω δεδομένα φαίνεται ότι η παραγωγή της Κορινθιακής σταφίδας στη χώρα μας ήταν 48.064 τόνοι και 34.262 τόνοι παραγωγή Σουλτανίνας για το έτος 2004.

4.3 Διατροφική Αξία και αντιοξειδωτικό περιεχόμενο

Τα διατροφικά οφέλη της κατανάλωσης της Κορινθιακής σταφίδας είναι πολλά. Η Κορινθιακή σταφίδα είναι πηγή φυτικών ινών, σιδήρου, καλίου, μαγνησίου, ασβεστίου και άλλων μεταλλικών στοιχείων και βιταμινών. Επίσης είναι απαλλαγμένη χοληστερόλης και νατρίου, περιέχει αντιοξειδωτικά, είναι ένα προϊόν χαμηλού γλυκαιμικού δείκτη και έχει υψηλή συγκέντρωση σε διαιτητικές ίνες και πρεβιοτικά. Η διατροφική αξία της Κορινθιακής σταφίδας φαίνεται παρακάτω σύμφωνα με την Παναγιόγειο Ένωση Συναιτερισμών (Π.Ε.Σ.):

<u>ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΑΞΙΑ ΑΝΑ 100 g</u>	
Ενέργεια	294Kcal(1231KJ)
Πρωτεΐνες	2.5 g
Σάκχαρα	68±2g
Υδατάνθρακες	77.5±2g
Λίπη	<0.4g
Διαιτητικές Ίνες	6.7g
Βιταμίνες	A,B6,B12,C,E, Νιασίνη, Φυλλικό οξύ

Εικόνα 15: Διατροφική Αξία Κορινθιακής Σταφίδας ανά 100 g

<u>ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΝΑ 100g</u>	
Κάλιο	710 mg
Μαγνήσιο	30mg
Σίδηρος	4mg
Ψευδάργυρος	0.6mg
Ασβέστιο	10mg
Φώσφορος	181mg

Εικόνα 16: Ιχνοστοιχεία Κορινθιακής Σταφίδας ανά 100g

Το αντιοξειδωτικό περιεχόμενο της σταφίδας οφείλεται κυρίως στις πολικές φαινολικές ενώσεις. Με την αντιοξειδωτική δράση και την ταυτοποίηση αυτών των πολυφαινολών έχουν ασχοληθεί αρκετές μελέτες, και συγκεκριμένα οι Chiou et al, 2007, μελέτησαν τις τρεις ποικιλίες της Κορινθιακής σταφίδας, ως προς το συνολικό φαινολικό και αντιοξειδωτικό περιεχόμενο. Το

ολικό φαινολικό περιεχόμενο κυμάνθηκε μεταξύ 151-246 mg/100g σταφίδας, ενώ η ολική αντιοξειδωτική ικανότητα κατά φθίνουσα σειρά βρέθηκε Βοστίτσα > Επαρχιακή > Κορινθιακή. Στην ίδια μελέτη, η κυρίαρχη φαινολική ένωση βρέθηκε να είναι το βανιλικό οξύ σε μέση συγκέντρωση 1.21 ± 0.23 mg/100 g δείγματος σταφίδας, ενώ επίσης ταυτοποιήθηκε καφεϊκό οξύ, γαλλικό οξύ, συριγγικό οξύ, p- κουμαρικό οξύ, πρωτοκατεχουϊκό οξύ, φερουλικό οξύ και η κερκετίνη. (Chiou et al., 2007).

Οι Chiou et al, 2013, θέλοντας να προσδιορίσουν τους παράγοντες που μπορεί να επηρεάζουν το φαινολικό περιεχόμενο και το περιεχόμενο των ανθοκυανινών στη σταφίδα, εξέτασαν τις ίδιες ποικιλίες σε δύο διαφορετικές χρονιές, (2011, 2012), και από δύο διαφορετικές καλλιέργειες, μία συμβατική και μία βιολογική. Το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο των ποικιλιών σταφίδας δε βρέθηκε να είναι στατιστικά σημαντικό για το 2011, ενώ το 2012 η ποικιλία Επαρχιακή Κορινθιακή σταφίδα παρουσίασε το υψηλότερο φαινολικό περιεχόμενο, σε σχέση με τη Βοστίτσα που παρουσίασε το χαμηλότερο.

Συγκρίνοντας τη συμβατική με την βιολογική καλλιέργεια, παρατηρήθηκε μεγαλύτερη συγκέντρωση φαινολικών ουσιών στη βιολογική καλλιέργεια το 2011. Ακόμη η ποικιλία Επαρχιακή παρουσίασε τη μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα. Στην ίδια μελέτη, συνολικά στα δείγματα σταφίδας, βρέθηκαν πάνω από 5 διαφορετικά είδη 3-Ο-γλυκοζιτών ανθοκυανιδινών, όπως της πεονιδίνης, μαλβιδίνης και κυανιδίνης. (Chiou et al., 2013)

Σε μία ακόμη σχετική έρευνα, φάνηκε ότι η μαύρη σταφίδα εμφανίζει το μεγαλύτερο αντιοξειδωτικό περιεχόμενο σε σχέση με άλλα φρούτα όπως κράνμπερι. (Borges et al., 2010)

Σε αντίθεση με τα παραπάνω έρχονται άλλες μελέτες, όπως αυτή των Breksa et al, 2010 και Pantelidis et al, 2007, όπου έδειξαν ότι συγκριτικά με άλλες ποικιλίες σταφυλιών, η μαύρη κορινθιακή σταφίδα περιέχει το μικρότερο συνολικό φαινολικό περιεχόμενο (151–246 mg GAE/100 g μαύρης σταφίδας έναντι 357.7 - 442.4 mg GAE/100 g μέσου όρου άλλων ποικιλιών σταφίδας), και σε σύγκριση με άλλα αποξηραμένα φρούτα αντίστοιχα, όπως μετρήθηκε με τη μέθοδο Folin–Ciocalteu (Breksa et al., 2010), (Pantelidis, 2007).

Συμπερασματικά, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν ότι το φαινολικό και αντιοξειδωτικό περιεχόμενο των φρούτων κυμαίνεται από χρονιά σε χρονιά και εξαρτάται άμεσα από τις καιρικές συνθήκες και το κλίμα στο οποίο καλλιεργήθηκαν για αυτό και απαιτείται περαιτέρω μελέτη.

4.4 Κορινθιακή σταφίδα και υγεία

Η σταφίδα είναι από τα πιο διαδεδομένα αποξηραμένα φρούτα σε κατανάλωση παγκοσμίως και το μοναδικό της διατροφικό προφίλ συνεισφέρει σημαντικά στην προώθηση της υγείας, αφού είναι πλούσια σε πολυφαινόλες, οι οποίες όπως έχει αναφερθεί παραπάνω έχουν ισχυρή αντιοξειδωτική δράση. Ακόμη, κλινικές μελέτες δείχνουν ότι βελτιώνει το προφίλ των λιπαρών στο αίμα (Esfahani et al., 2014). Ειδικότερα για την Κορινθιακή σταφίδα, οι δείκτες υγείας που έχουν μελετηθεί και οι συσχετίσεις που έχουν γίνει αναφέρονται παρακάτω:

- Μπορεί να καταναλωθεί από διαβητικούς ασθενείς σε μικρή ποσότητα, δεδομένου ότι η γλυκαιμική και ινσουλιναιμική απόκριση μειώθηκαν μετά την κατανάλωση σταφίδας σε διαβητικούς, αλλά και σε υγιή άτομα (Kanellos et al., 2013).
- Τα αντιοξειδωτικά της σταφίδας μειώνουν τον κίνδυνο για κακοήθειες του στομάχου και του παχέος εντέρου και έτσι συμβάλλουν στην καλή υγεία του πεπτικού συστήματος, σύμφωνα με μελέτη που έγινε σε κύτταρικό επίπεδο. (Kountouri et al., 2013)
- Προάγουν τη γενικότερη υγεία του ανθρώπου, εφόσον αυξάνουν το αντιοξειδωτικό δυναμικό του ορού του αίματος και τα φυτοχημικά που περιέχονται σε αυτήν απορροφώνται από τον οργανισμό (Kanellos et al., 2013).

Και γενικότερα για τη σταφίδα:

- Έχει αποδειχθεί η χημειοπροστατευτική δράση της στην εμφάνιση καρκίνου του ήπατος σε ποντίκια (Bishayeea et al., 2010) και γενικότερα η προστατευτική δράση της ενάντια στην αποικοδόμηση του DNA (Kundu et al., 2014)
- Δίαιτες που περιέχουν σταφίδες στην καθημερινή κατανάλωση μπορούν να μειώσουν τα επίπεδα της ολικής και LDL χοληστερόλης σε άτομα με υπερχολιστερολαιμία (Williamson et al., 2010). Η πρόσληψη 126 g σταφίδας (όχι απαραίτητα κορινθιακή σταφίδα) καθημερινά μείωσε την ολική και LDL χοληστερόλη κατά 13% και 16% αντίστοιχα (Carughi et al., 2016).
- Η καθημερινή κατανάλωση σταφίδας μπορεί να μειώσει τα επίπεδα των δεικτών φλεγμονής και την οξειδωτική βλάβη του DNA, με αποτέλεσμα να δρουν χημειοπροστατευτικά. Συγκεκριμένα, η έρευνα των Kountouri et al, ανέφερε ότι μεθανολικά εκχυλίσματα κορινθιακής σταφίδας κατέστειλαν τον πολλαπλασιασμό σε ανθρώπινα καρκινικά κύτταρα παχέως εντέρου (Kundu et al., 2014), (Kountouri et al., 2013)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

5.1 Σχεδιασμός της Μελέτης

Ο σκοπός της παρούσας μελέτης είναι να εξεταστεί η μεταβολή του φαινολικού περιεχομένου της Κορινθιακής σταφίδας κατά τη θερμική επεξεργασία.

Η μελέτη σχεδιάστηκε ως ακολούθως: παρασκευάστηκαν αρτοσκευάσματα (σταφιδόψωμα) με χρήση τυπικής εμπορικής συνταγής παρασκευής τα οποία υπέστησαν έψηση σε οικιακό φούρνο. Η χρήση εμπορικής συνταγής επιλέχθηκε ώστε να αντικατοπτρίζει ένα προϊόν που διατίθεται ευρέως προς κατανάλωση. Για τη σύγκριση της προστιθέμενης αξίας της σταφίδας στο τρόφιμο, η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για το αρτοσκεύασμα χωρίς την προσθήκη του ξηρού φρούτου. Οι αναλύσεις που έλαβαν χώρα στα αρτοσκευάσματα έγιναν μετά την απομάκρυνση της υγρασίας των τροφίμων αυτών. Για να προσομοιαστεί όσο το δυνατό η διαδικασία κονιορτοποίησης της σταφίδας όπως αυτή συμβαίνει κατά την κονιορτοποίηση του ξηρού σταφιδόψωμου χρησιμοποιήθηκε άμμος κατά την ομογενοποίηση των δειγμάτων ωμής σταφίδας και η διαδικασία συγκρίθηκε με την ομογενοποίηση με χρήση ιγδίου. Παράλληλα αξιολογήθηκε η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στο αντιοξειδωτικό περιεχόμενο της Κορινθιακής σταφίδας ως έχει. Για το σκοπό αυτό δείγματα σταφίδας θερμάνθηκαν στους 100°C για 5 διαφορετικά χρονικά διαστήματα με μέγιστο χρόνο θέρμανσης εκείνον που αντιστοιχεί στο χρόνο που απαιτείται για την έψηση του σταφιδόψωμου.

Οι παράμετροι που αξιολογήθηκαν ήταν: προσδιορισμός ολικού φαινολικού περιεχομένου (Δοκιμή Folin-Ciocalteu, FC), της αντιοξειδωτικής δράσης DPPH (2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl radical scavenging assay), η ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων FRAP (Ferric anion reducing antioxidant power), η δοκιμή προσδιορισμού ολικών και η περιεχόμενη 5-υδροξυ-μεθυλοφουρφουράλη (HMF). Επιπλέον πραγματοποιήθηκε χρωματογραφική ανάλυση απλών φαινολικών ενώσεων με υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC).

5.2 Δείγματα

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή της μελέτης είναι τα εξής:

A. Αρτοσκευάσματα με κορινθιακή σταφίδα.

Για την προετοιμασία της ζύμης ακολουθήθηκε η παρακάτω συνταγή:

Αλεύρι	506g
Νερό	234g
Ελαιόλαδο	8,5g
Μαγιά	21,3g
Ζάχαρη	21,3g
Σταφίδα	85g
Αλάτι	5,3g
ΣΥΝΟΛΟ:	881,4g

Αρχικά παρασκευάστηκε ζύμη των 800 g (περίπου) και διαχωρίστηκαν 10 ψωμάκια των 80 g. Η προσθήκη των σταφίδων έγινε μετέπειτα χειρονακτικά στο κάθε ψωμάκι με την προσθήκη 20 g σταφίδας και εφόσον έχει γίνει η απαραίτητη παραμονή (“ξεκούραση”) του ζυμαριού.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η περιεκτικότητα των ψωμιών σε σταφίδα είναι 20%, δεδομένου ότι στα 100g τελικού προϊόντος τα 20g είναι σταφίδα. Η προσθήκη των σταφίδων έγινε χειρονακτικά για να αποφευχθεί όσο το δυνατότερο ο κατακερματισμός των σταφίδων κατά τη διαδικασία του ζυμώματος.

Πιο συγκεκριμένα ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

1. Ζύμωμα για 30’ σε αρτοπαρασκευαστή του εργαστηρίου.
2. Παραμονή ολόκληρης ζύμης για 30’ (“ξεκούραση” ζύμης)
3. Παρασκευή αρτοσκευασμάτων των 80g και ξεκούραση για 10’
4. Προσθήκη 20 g σταφίδων χειρονακτικά σε κάθε αρτοσκεύασμα
5. Ψήσιμο στους 190°C για 30’
6. Συνολικά παρασκευάστηκαν 10 αρτοσκευάσματα με Κορινθιακή σταφίδα

Όλα τα σταφιδόψωμα ζυγίστηκαν πριν και μετά το ψήσιμο με σκοπό τον μετέπειτα υπολογισμό της απώλειας υγρασίας κατά την έψηση.

Τα 5 πρώτα αρτοσκευάσματα (No 1-5) μεταφέρθηκαν σε κατάψυξη στους -80°C.

Από τα υπόλοιπα 5 αρτοσκευάσματα (No 6-10) έγινε χειρονακτική απομάκρυνση των σταφίδων, όπου διαχωρίστηκαν και απομακρύνθηκαν με προσοχή οι σταφίδες από το σκέτο αρτοσκέυασμα.

Οι σταφίδες που διαχωρίστηκαν από τα αρτοσκευάσματα 6-10 μεταφέρθηκαν σε κατάψυξη στους -18°C και το σκέτο αρτοσκέυασμα που περίσσεψε απορρίφθηκε.

Ζύγιση κάθε σταφιδόψωμου πριν και μετά το ψήσιμο

	Αρτοσκέυασμα	Βάρος πριν (g)	Βάρος Μετά (g)
Κόπηκαν ολόκληρα τα αρτοσκευάσματα (με κορινθιακή σταφίδα) σε 4 κομμάτια και τοποθετήθηκαν στους -80°C	1ο	100,26	87,89
	2ο	100,37	87,56
	3ο	100,44	88,08
	4ο	100,95	88,6
	5ο	100,22	87,51
Απομακρύνθηκε το ψωμί και κρατήθηκαν οι εσωτερικές σταφίδες όσο το δυνατόν αυτούσιες	6ο	100,53	87,84
	7ο	100,24	88,55
	8ο	100,18	88,76
	9ο	100,23	88,29
	10ο	95	84,09

Ακόμη πραγματοποιήθηκε ζύγιση των σταφίδων που απομακρύνθηκαν από τα αρτοσκευάσματα 6-10.

Ζύγιση σταφίδων από κάθε ψωμάκι ξεχωριστά (6^ο- 10^ο)

Αρτοσκέυασμα	Βάρος (g)
6ο	18,75
7ο	21,67
8ο	17,82
9ο	19,55
10ο	18,97

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν απευθείας για λυοφιλίωση μία μέρα μετά την παραμονή τους στους -80°C . Μετά τη παραμονή τους στο λυοφιλιστή για 24 ώρες τα δείγματα Νο1, Νο2 και Νο3 κονιορτοποιήθηκαν όσο το δυνατόν σε μορφή σκόνης με τη βοήθεια του πορσελάνινου γουδιού και αποθηκεύτηκαν σε κατάψυξη στους -18°C .

Από την παραπάνω διαδικασία προέκυψαν τα δείγματα ΣΜ1 (Σταφιδόψωμο Νο1) , ΣΜ2 (Σταφιδόψωμο Νο2), ΣΜ3 (Σταφιδόψωμο Νο3).

Β. Αρτοσκευάσματα σκέτα χωρίς την προσθήκη κορινθιακής σταφίδας.

Παρασκευάστηκε ζύμη των 300 g και έπειτα από αυτήν προετοιμάστηκαν 4 αρτοσκευάσματα των 80 g. Η συνταγή που ακολουθήθηκε είναι ανάλογη των αρτοσκευασμάτων με την προσθήκη κορινθιακής σταφίδας:

Αλεύρι	189,75g
Νερό	117,37g
Ελαιόλαδο	3,18g
Μαγιά	7,98g
Ζάχαρη	7,98g
Σταφίδα	-
Αλάτι	1,98g
ΣΥΝΟΛΟ:	328,24g

Η διαδικασία είναι επίσης ανάλογη με αυτή των παραπάνω αρτοπαρασκευασμάτων χωρίς την προσθήκη της κορινθιακής σταφίδας:

1. Ζύμωμα για 30' σε αρτοπαρασκευαστή του εργαστηρίου.
2. Ξεκούραση ολόκληρης ζύμης για 30'
3. Παρασκευή αρτοσκευασμάτων των 80g και ξεκούραση για 10'
4. Ψήσιμο στους 190°C για 30'

Ακόμη πραγματοποιήθηκε ζύγισμα του κάθε τεμαχίου πριν και μετά το ψήσιμο για τον μετέπειτα υπολογισμό της υγρασίας:

Αρτοσκεύασμα	Βάρος Πριν (g)	Βάρος Μετά(g)
1 ^ο	80.16	62.14
2 ^ο	80.1	62.83
3 ^ο	80.6	61.62
4 ^ο	80.3	61.11

Έπειτα τα δείγματα μεταφέρθηκαν στους -80°C και ακολούθησε λυοφιλίωση και κονιορτοποίηση του δείγματος Νο1. Η διαφορά βάρους πριν και μετά τη λυοφιλίωση φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Αρτοσκεύασμα	Βάρος πριν τη λυοφιλίωση (g)	Βάρος μετά τη λυοφιλίωση (g)
1 ^ο	62.14	45,8
2 ^ο	62.83	45,99
3 ^ο	61.62	45,45
4 ^ο	61.11	0

Από την παραπάνω διαδικασία προέκυψαν τα δείγματα Ψ (Ψωμί Σκέτο).

Γ. Έψηση κορινθιακής σταφίδας σε διάφορους χρόνους υπό την ίδια θερμοκρασία.

Μελετήθηκαν δείγματα που προέκυψαν από την έψηση σκέτης κορινθιακής σταφίδας σε χρόνους παραμονής στο φούρνο 5', 10', 20', 30' και 45' στους 100°C. Τα δείγματα είχαν βάρος 10 g. Παρακάτω επίσης φαίνεται η απώλεια βάρους κατά τη διάρκεια της έψησης στους διάφορους χρόνους:

Χρόνος Ψησίματος	Βάρος δείγματος πριν το ψήσιμο(g)	Βάρος δείγματος μετά το ψήσιμο(g)
5'	10,18	10,06
10'	10,21	9,94
20'	10,21	9,76
30'	10,19	9,63
45'	10,11	9,41

Στη συνέχεια τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε ψυγείο στους 3°C μέχρι την επεξεργασία τους.

Από την παραπάνω διαδικασία προέκυψαν τα δείγματα 5' (Εψηση για 5'), 10' (Εψηση για 10'), 20' (Εψηση για 20'), 30' (Εψηση για 30') και 45' (Εψηση για 45').

Δ. Κατεργασία κορινθιακής σταφίδας με αδρανές υλικό άμμου.

Παρασκευάστηκε μίγμα σταφίδας- άμμου σε αναλογία 1:3. Για την παρασκευή αυτή ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

1. Πολτοποιήθηκαν 20,18 g κορινθιακής σταφίδας
2. Έπειτα προστέθηκαν 26,44 g άμμου έτσι ώστε το μίγμα να αποκτήσει μορφή πάστας

Ο λόγος μελέτης αυτού του συστήματος ήταν να δούμε το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο της κορινθιακής σταφίδας όταν αλληλεπιδρά με αδρανές υλικό, ελεύθερο υδατανθράκων, λιπών και πρωτεϊνών, όπως είναι η άμμος, αλλά με "κοκκώδη" μορφή όπως το ξηρό αρτοπαρασκεύασμα. Η τελική μορφή πάστας επιδιώχθηκε έτσι ώστε να είναι όσο το δυνατόν συναφές με το κονιορτοποιημένο μίγμα του σταφιδόψωμου. Για το λόγο αυτό η προσθήκη άμμου έγινε μέχρις ότου επιτευχθεί η μορφή πάστας.

Από την παραπάνω διαδικασία προέκυψαν τα δείγματα ΣΑ (Σταφίδα-Άμμος).

E. Κατεργασία ψημμένης κορινθιακής σταφίδας.

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, μετά το ψήσιμο των αρτοπαρασκευασμάτων με 20% περιεκτικότητα σε κορινθιακή σταφίδα, έγινε απομάκρυνση των σταφίδων από τα αρτοσκευάσματα Νο 6-10 με σκοπό την περαιτέρω ξεχωριστή επεξεργασία των σταφίδων. Οι σταφίδες αυτές έχουν ψηθεί μέσα στο αρτοσκέυασμα με αποτέλεσμα να έχουν αλληλεπιδράσει με το υπόστρωμα του τροφίμου κατά το ψήσιμο. Ο σκοπός της απομάκρυνσης και της ξεχωριστής μελέτης των ψημμένων σταφίδων είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης αυτής.

Οι ψημμένες σταφίδες μεταφέρθηκαν σε κατάψυξη στους -18°C.

Από την επεξεργασία αυτή προέκυψαν τα δείγματα ΣΨ (Σταφίδα Ψημμένη).

Z. Κατεργασία ωμής κορινθιακής σταφίδας.

Κατεργάστηκε δείγμα ωμής κορινθιακής σταφίδας ως δείγμα σύγκρισης για τα υπόλοιπα δείγματα.

Από την κατεργασία αυτή προέκυψαν τα δείγματα ΣΣ (Σταφίδα Σκέτη).

5.3 Προετοιμασία δειγμάτων

Συνοψίζοντας, τα προς μελέτη δείγματα ήταν τα **ΣΜ1, ΣΜ2, ΣΜ3, Ψ, 5', 10', 20', 30', 45', ΣΑ, ΣΨ και ΣΣ**.

Τα δείγματα ΣΜ1, ΣΜ2, ΣΜ3 και Ψ παρελήφθησαν μετά από λυοφυλίωση.

Τα δείγματα 5', 10', 20', 30', 45', ΣΑ, ΣΨ και ΣΣ παρελήφθησαν μετά από ομογενοποίηση σε πορσελάνινο γουδί.

Όλα τα δείγματα προετοιμάστηκαν κατά βάση με τον ίδιο τρόπο. Η βασική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

A. Ζύγιση δείγματος

B. Προσθήκη Διαλύματος Μεθανόλης (Μεθανόλη/HCl 0.1% v/v)

Γ. Ανακίνηση δείγματος στο Vortex

Δ. Ομογενοποίηση δείγματος σε υδρόλουτρο υπερήχων

Ε. Παραμονή δείγματος σε σκοτεινό χώρο για 2 ώρες ή 24 ώρες*

Ζ. Φυγοκέντρηση των δειγμάτων (2000 rpm)

ΣΤ. Παραλαβή υπερκείμενου υγρού από κάθε δείγμα

Μετά την παραλαβή του υπερκείμενου υγρού, γινόταν ξανά προσθήκη μεθανόλης για 3 φορές συνεχόμενα και σε κάθε δείγμα.

Η. Συμπύκνωση δειγμάτων με χρήση περιστρεφόμενου εξατμηστήρα (rotary evaporator)

Θ. Περαιτέρω συμπύκνωση των δειγμάτων υπό κενό (speedvac evaporator) μέχρι μικρού όγκου

Ι. Αραίωση με μεθανόλη έως τελικού όγκου 2 mL

Τα βήματα **B.** Προσθήκη Μεθανόλης έως **Ζ.** Παραλαβή υπερκείμενου υγρού από κάθε δείγμα, πραγματοποιήθηκαν 3 φορές για κάθε δείγμα. Αυτό συνέβη για την καλύτερη και όσο το δυνατόν πληρέστερη παραλαβή των προς εξέταση φαινολικών συστατικών.

* Τα δείγματα ΣΜ1, ΣΜ2, ΣΨ, ΣΣ και ΣΑ εξετάστηκαν 2 φορές. Την πρώτη φορά κατά το στάδιο **Ε.** Παραμονή σε σκοτεινό μέρος για 2 ώρες ή για 24 ώρες, τα παραπάνω δείγματα έμειναν 2 ώρες στο σκοτάδι και τη δεύτερη φορά έμειναν 24 ώρες στο σκοτάδι. Η διαδικασία αυτή ακολουθήθηκε για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων σε διαφορετικούς χρόνους εκχύλισης των φαινολικών συστατικών. Ακόμη, λόγω του ότι δε φάνηκε κάποια ιδιαίτερη διαφορά στα αποτελέσματα ανάμεσα στα δείγματα που εκχυλίστηκαν στις 2 ώρες και στα δείγματα που εκχυλίστηκαν στις 24 ώρες, η διαδικασία δεν ακολουθήθηκε για τα υπόλοιπα δείγματα.

Από αυτή τη διαδικασία λοιπόν προέκυψαν τα δείγματα **ΣΜ1 2h (παραμονή 2 ώρες στο σκοτάδι)** , **ΣΜ1 overnight (παραμονή 24 ώρες στο σκοτάδι)** , **ΣΜ2 2h**, **ΣΜ2 overnight**, **ΣΨ 2h**, **ΣΨ overnight**, **ΣΣ 2h**, **ΣΣ overnight**, **ΣΑ 2h**, **ΣΑ overnight**.

Τα υπόλοιπα δείγματα εξετάστηκαν μόνο στις 2h.

Άρα συνοπτικά έχουμε τα εξής δείγματα:

ΣΜ1 2h	Σταφιδόψωμο Νο1, παραμονή 2 ώρες σε σκοτάδι
ΣΜ1 overnight	Σταφιδόψωμο Νο1, παραμονή 24 ώρες σε σκοτάδι
ΣΜ2 2h	Σταφιδόψωμο Νο2, παραμονή 2 ώρες σε σκοτάδι
ΣΜ2 overnight	Σταφιδόψωμο Νο2, παραμονή 24 ώρες σε σκοτάδι
ΣΜ3	Σταφιδόψωμο Νο3
ΣΨ 2h	Σταφίδα Ψημμένη, παραμονή 2 ώρες στο σκοτάδι
ΣΨ overnight	Σταφίδα Ψημμένη, παραμονή 24 ώρες στο σκοτάδι
ΣΣ 2h	Σταφίδα Σκέτη, παραμονή 2 ώρες στο σκοτάδι
ΣΣ overnight	Σταφίδα Σκέτη, παραμονή 24 ώρες στο σκοτάδι
ΣΑ 2h	Σταφίδα Άμμος, παραμονή 2 ώρες στο σκοτάδι
ΣΑ overnight	Σταφίδα Άμμος, παραμονή 24 ώρες στο σκοτάδι
Ψ	Ψωμί Σκέτο
5'	Σταφίδα Ψημμένη για 5'
10'	Σταφίδα Ψημμένη για 10'
20'	Σταφίδα Ψημμένη για 20'
30'	Σταφίδα Ψημμένη για 30'
45'	Σταφίδα Ψημμένη για 45'

Η ποσότητα των δειγμάτων ΣΣ (2h και overnight), ΣΨ (2h και overnight), 5', 10', 20', 30', 45' που ζυγίστηκε ήταν 1,5 g.

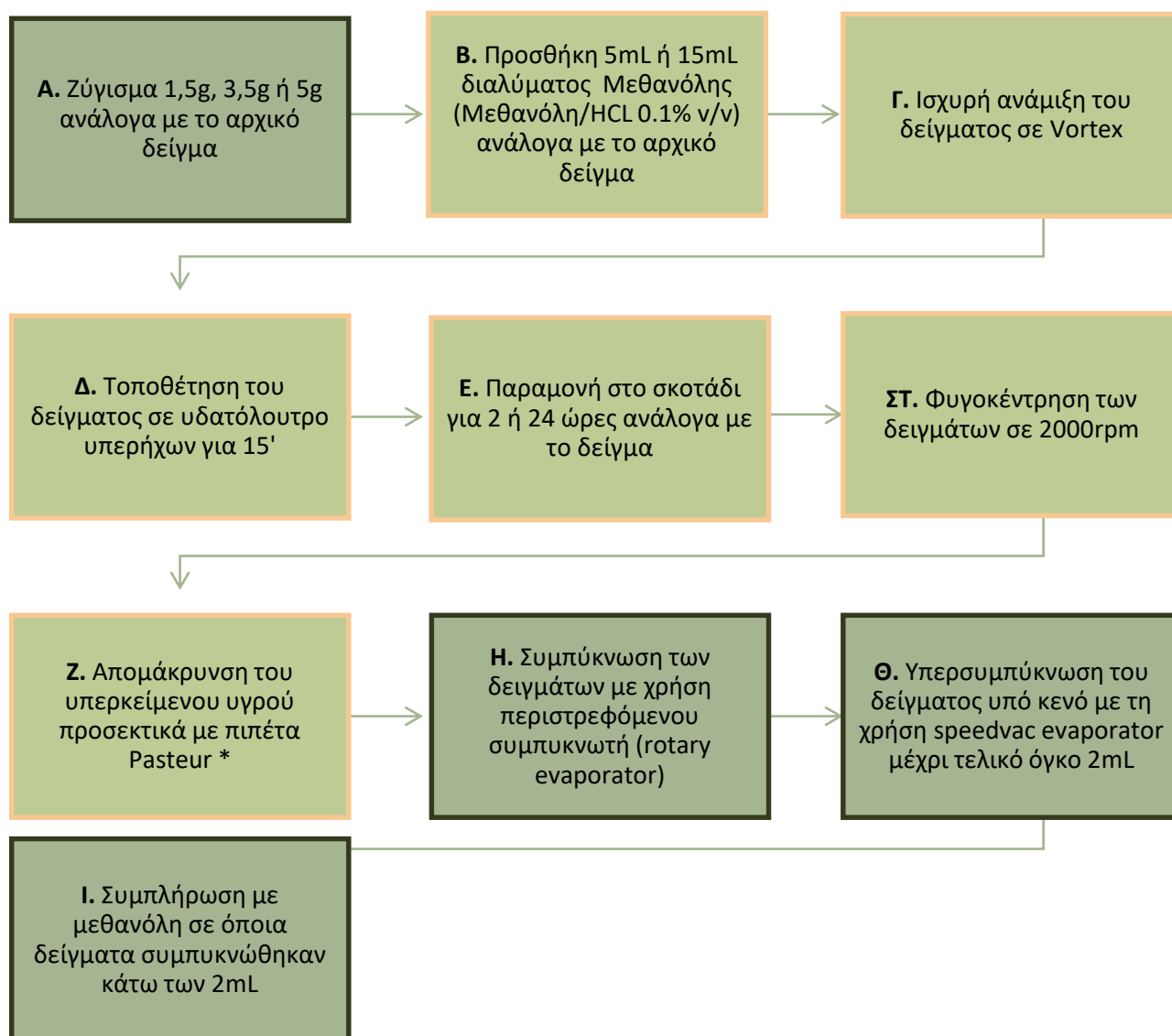
Η ποσότητα των δειγμάτων ΣΜ1(2h και overnight) , ΣΜ2 (2h και overnight), ΣΜ3, και Ψ που ζυγίστηκε ήταν 5 g.

Η ποσότητα του δείγματος ΣΑ (2h και overnight) που ζυγίστηκε ήταν 3 g.

Ακόμη, τα δείγματα ΣΜ1(2h και overnight), ΣΜ2(2h και overnight) , ΣΜ3(2h και overnight) , ΣΣ(2h και overnight) , ΣΨ(2h και overnight) , ΣΜ3 , Ψ , ΣΑ(2h) μελετήθηκαν 4 φορές, δηλαδή από το κάθε αρχικό δείγμα ζυγίστηκαν 4 διαφορετικά δείγματα για μεγαλύτερη εγκυρότητα των αποτελεσμάτων.

Τα δείγματα ΣΑ (overnight), 45' και 30' μελετήθηκαν 3 φορές το καθένα, ενώ τα δείγματα 20', 10' και 5' μελετήθηκαν 2 φορές το καθένα.

Παρακάτω φαίνεται η διαδικασία επεξεργασίας των δειγμάτων και σχηματικά:



Εικόνα 11: Διαδικασία επεξεργασίας δειγμάτων

* Μετά την απομάκρυνση του υπερκείμενου υγρού την πρώτη φορά, έγινε ξανά προσθήκη μεθανόλης και ακολουθούσε όλη η υπόλοιπη διαδικασία. Αυτό επαναλήφθηκε συνολικά 3 φορές. Στη συνέχεια ακολούθησε η συμπύκνωση του υπερκείμενου.

5.4 Προσδιορισμός Υγρασίας

Ο προσδιορισμός της υγρασίας έγινε σταθμικά μετά από θέρμανση ζυγισμένης ποσότητας δείγματος 4 ώρες στους 110°C.

Η υγρασία προσδιορίστηκε στα δείγματα ωμής σταφίδας (ΣΣ), σταφίδας ψημμένης (ΣΨ), σταφιδόψωμου (ΣΜ1, ΣΜ2, ΣΜ3) και σκέτου ψωμιού (Ψ).

Για τον προσδιορισμό της υγρασίας στα δείγματα ΣΣ και ΣΨ ζυγίστηκαν 2 g ομογενοποιημένης σταφίδας από το κάθε δείγμα. Επίσης τα δείγματα αυτά μελετήθηκαν 4 φορές.

Για τον προσδιορισμό της υγρασίας στα δείγματα ΣΜ1, ΣΜ2, ΣΜ3 και Ψ, ζυγίστηκαν τα δείγματα πριν και μετά τη λυοφιλίωση και υπολογίστηκε το ποσοστό της υγρασίας στο δείγμα. Το ποσοστό της υγρασίας που υπολογίστηκε, αφαιρέθηκε από τους υπολογισμούς και την επεξεργασία των μετρήσεων.

Τρόφιμο	Βάρος πριν (g)	Βάρος μετά από 4h σε Θ=110°C (g)
Σταφίδα Ωμή (ΣΣ1)	2.59	2.31
Σταφίδα Ωμή (ΣΣ2)	2.64	2.27
Σταφίδα Ωμή (ΣΣ3)	2.65	2.28
Σταφίδα Ωμή (ΣΣ4)	2.68	2.32
Σταφίδα ψημμένη μέσα στο ψωμί (ΣΨ1)	2.65	2.00
Σταφίδα ψημμένη μέσα στο ψωμί (ΣΨ2)	2.58	1.90
Σταφίδα ψημμένη μέσα στο ψωμί (ΣΨ3)	2.39	1.74
Σταφίδα ψημμένη μέσα στο ψωμί (ΣΨ4)	2.52	1.85
Σταφίδα ψημμένη 45'	2.19	1.95
Σταφίδα ψημμένη 30'	2.42	2.15

Σταφίδα ψημμένη 20'	2.24	1.96
Σταφίδα ψημμένη 10'	2.44	2.14
Σταφίδα ψημμένη 5'	2.19	1.90
ΥΓΡΑΣΙΑ	Βάρος πριν τη Λυοφιλίωση (g)	Βάρος μετά τη Λυοφιλίωση (g)
Σταφιδόψωμο Νο1 (ΣΜ1)	87.89	67.49
Σταφιδόψωμο Νο2 (ΣΜ2)	87.56	66.75
Σταφιδόψωμο Νο3 (ΣΜ3)	88.08	66.26
Ψωμί Σκέτο (Ψ1)	80.16	45.80
Ψωμί Σκέτο (Ψ2)	80.10	45.99
Ψωμί Σκέτο (Ψ3)	80.60	45.45

5.5 Συσκευές και όργανα

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν καθόλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής τα παρακάτω όργανα και συσκευές:

- Αναλυτικός Ζυγός Sartorius BP 2215
- Περιστροφικός εξατμιστής κενού Laborota 4000 efficient eco
- Φυγόκεντρος Hettich Rotofix 32A
- Φυγόκεντρος Hermle Z320
- Ηλεκτρικός φούρνος Pitsos Uniflam Pop
- Εργαστηριακός φούρνος ξήρανσης Raven Oven LTE Scientific
- Χρωματογραφία υψηλής πίεσης HPLC , Agilent technologies, 1260 Infinity, 1200 infinity series
- Αρτοποιασκευαστής τύπου Clatronic BBA 3505
- Λυοφιλωτής τύπου ALPHA 2-4 LD plus

5.6 Στατιστική Ανάλυση

Σκοπός της στατιστικής ανάλυσης είναι η αξιολόγηση της αξιοπιστίας των μετρήσεων. Υπολογίστηκαν οι μέσες τιμές και οι τυπικές αποκλίσεις, ενώ η αξιολόγηση των μετρήσεων κατά το συνδυασμό των δειγμάτων βασίστηκε στη χρήση του κριτηρίου Independent Samples T-test (two tailed) για τη μελέτη ανάμεσα στα διάφορα αρτοσκευάσματα προκειμένου να επιβεβαιωθεί η ομοιομορφία του δείγματος ανά ομάδα. Επιπλέον, τα χαρακτηριστικά της κάθε ομάδας στις διαφορετικές χρονικές στιγμές όπου μετρήθηκαν συγκρίθηκαν με τη χρήση του κριτηρίου Paired Samples T-test.

Οι συγκεκριμένες δοκιμασίες χρησιμοποιήθηκαν για να εκτιμηθεί αν είναι στατιστικώς σημαντική η διαφορά μεταξύ των μέσων τιμών των μετρήσεων κατά τη θερμική επεξεργασία των διάφορων αρτοσκευασμάτων.

Κατά τον έλεγχο των προϋποθέσεων κανονικότητας και ομοιογένειας των διακυμάνσεων υπήρξε προβληματισμός λόγω του μικρού αλλά και ανομοιόμορφου μεγέθους του δείγματος ($n < 5$ για κάθε μέθοδο). Ωστόσο βρέθηκε ότι σύμφωνα με μελέτες τα συγκεκριμένα τεστ μπορούν να εφαρμοστούν ακόμα και σε εξαιρετικά μικρό μέγεθος δείγματος εφόσον το μέγεθος της επίδρασης είναι μεγάλο (Winter et al., 2013). Διαπιστώθηκε ότι υπάρχει μια «σημαντική» συνολική επίδραση ανάμεσα στα δείγματα μας της τάξης του 0,90 (Elliott et al., 2007). Επομένως, δεν ήταν δυνατή και η χρήση του στατιστικού κριτηρίου ANOVA, το οποίο συνήθως χρησιμοποιείται σε αυτές τις περιπτώσεις.

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων ολοκληρώθηκε με την χρήση του στατιστικού προγράμματος SPSS ενώ το επίπεδο της στατιστικής σημαντικότητας ορίστηκε στο 5%.

5.7 Πειραματικές Μέθοδοι

Στις παρακάτω πειραματικές δοκιμές, εκτός της δοκιμής HMF, το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε είναι αραιωμένο 1:3, δηλαδή αραιώθηκαν 300 μL από το τελικό δείγμα των 2 mL σε 900 μL μεθανόλης.

Για τον προσδιορισμό της HMF, χρησιμοποιήθηκε 1,5 g αρχικού δείγματος.

5.7.1 Προσδιορισμός ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου (TF) με τη δοκιμή Folin-Ciocalteu

Αντιδραστήρια-Όργανα

Αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu (FC)

Κορεσμένο διάλυμα ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3 , 20% w/v)

Μεθανόλη αναλυτικής καθαρότητας

Απιονισμένο νερό

Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης

Eppendorf σωλήνες (1,5 mL)

Αναλυτικός ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (0,0000 g)

Αυτόματες πιπέτες (100-1000 μL) και (10-100 μL)

Tips

Ογκομετρικές φιάλες όγκου 100 mL

Γαλλικό οξύ (Gallic acid, GA)

Διάλυμα Γαλλικού οξέος μητρικό: Ζυγίζονται 1mg GA και διαλύονται σε 1 mL μεθανόλης

Αναλυτική πορεία

Ο προσδιορισμός του συνολικού φαινολικού περιεχομένου πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο των Arnous et al., (2002). Σε σωλήνες Eppendorf των 1,5 mL προστίθεται απιονισμένο νερό όγκου 0,79 mL κι έπειτα 0,01 mL διαλύματος πολυφαινολών (g/L) που έχουν παραληφθεί

όπως περιγράφεται προηγουμένως. Στην συνέχεια προστίθεται 0,05 mL αντιδραστήριο FC στο μίγμα. Κατόπιν ανάδευσης και μετά την πάροδο 1 min, προστίθενται 0,15 mL κορεσμένου διαλύματος Na_2CO_3 . Το μίγμα ανακινείται ξανά και φυλάσσεται σε σκοτάδι για 120 min. Το προϊόν της αντίδρασης φωτομετρείται στα 750 nm ως προς δείγμα ελέγχου, ενώ κατασκευάζεται και πρότυπη καμπύλη αναφοράς με γαλλικό οξύ (GA). Δείγμα ελέγχου παρασκευάζεται αντικαθιστώντας το δείγμα με νερό.

5.7.2 Προσδιορισμός αντιοξειδωτικής δράσης με τη δοκιμή της ικανότητας δέσμευσης ελεύθερης ρίζας DPPH

Αντιδραστήρια-Όργανα

Διάλυμα 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) (100 μM σε μεθανόλη)

Μεθανόλη αναλυτικής καθαρότητας

Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης

Eppendorf σωλήνες (1,5 mL)

Αναλυτικός ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (0,0000g)

Αυτόματη πιπέτα (100-1000 μL)

Αυτόματη πιπέτα (10-100 μL)

Tips

Ογκομετρικές φιάλες όγκου 100 mL

Trolox (ισοδύναμο βιταμίνης E)

Διάλυμα Trolox μητρικό 1,6 mM σε μεθανόλη

Αναλυτική πορεία

Ο προσδιορισμός της αντιοξειδωτικής ικανότητας με την μέθοδο δέσμευσης της ελεύθερης ρίζας DPPH πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο των Arnous et al., (2002). Σε Eppendorf

σωλήνα των 1,5 mL προστίθενται 0,025 mL δείγματος ανάλογα διαλυμένου και 0,975 mL διαλύματος DPPH (100 μ M σε μεθανόλη) και αναμειγνύονται. Η απορρόφηση μετράται στην αρχή και μετά από 30 min στα 515 nm ως προς δείγμα ελέγχου. Ως δείγμα ελέγχου χρησιμοποιείται καθαρή μεθανόλη και τα αποτελέσματα εκφράζονται σε ισοδύναμα mM Trolox ανά 100 gr ξηρού βάρους.

5.7.3 Προσδιορισμός αναγωγικής δύναμης με βάση την ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων (δοκιμή FRAP)

Αντιδραστήρια-Όργανα

Διάλυμα χλωριούχου σιδήρου (FeCl_3) (3 mM σε 5 mM HCl)

Διάλυμα 2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine TPTZ (1 mM σε 0,05M HCl)

Πυκνό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος

Μεθανόλη αναλυτικής καθαρότητας

Απεσταγμένο νερό

Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης

Eppendorf σωλήνες (1,5 mL)

Αναλυτικός ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (0,0000 g)

Αυτόματη πιπέτα (100-1000 μ L)

Αυτόματη πιπέτα (10-100 μ L)

Tips

Ογκομετρικές φιάλες όγκου 100 mL

Ασκορβικό οξύ (Ascorbic Acid)

Διάλυμα ασκορβικού οξέος μητρικό 0,5 mM σε νερό

Αναλυτική πορεία

Ο προσδιορισμός της αναγωγικής δύναμης με την μέθοδο FRAP πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο των Makris et al., (2007). Σε σωλήνα Eppendorf των 1,5 mL προστίθενται 0,05 mL δείγματος ανάλογα διαλυμένο και 0,05 mL διαλύματος FeCl_3 (3 mM σε 5 mM HCl). Επωάζονται σε υδατόλουτρο για 30 min στους 370C. Στην συνέχεια προστίθενται 0,9 mL διαλύματος TPTZ (1 mM σε 0,05 M HCl) και αναδεύονται. Το προϊόν της αντίδρασης φωτομετρείται στα 620 nm ως προς δείγμα ελέγχου, ενώ κατασκευάζεται και πρότυπη καμπύλη αναφοράς με ασκορβικό οξύ. Δείγμα ελέγχου παρασκευάζεται αντικαθιστώντας το διαλύματος FeCl_3 (3 mM σε 5 mM HCl) με απεσταγμένο νερό και τα αποτελέσματα εκφράζονται σε ισοδύναμα mM ασκορβικού οξέος ανά 100 gr ξηρού βάρους.

5.7.4 Προσδιορισμός ολικών φλαβονοειδών

Αντιδραστήρια-Όργανα

Διάλυμα νιτρώδους νατρίου 5% w/v (NaNO_2)

Διάλυμα τριχλωριούχου αργιλίου 10% w/v (AlCl_3)

Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 1M (NaOH)

Δις-Απεσταγμένο νερό

Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης

Eppendorf σωλήνες (1,5 mL)

Αναλυτικός ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (0,0000 g)

Αυτόματη πιπέτα (100-1000 μL)

Αυτόματη πιπέτα (10-100 μL)

Tips

Ογκομετρικές φιάλες όγκου 100 mL

Αναλυτική πορεία

Ο προσδιορισμός των ολικών φλαβονοειδών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο των Cam et al., (2010) . Ποσότητα κατάλληλα διαλυμένου δείγματος (1 mL) τοποθετείται σε ογκομετρική φιάλη των 10 mL, η οποία περιέχει 4 mL δις-απεσταγμένο νερό. Αρχικά προσθέτονται 0,3 mL 5% NaNO₂, 5' αργότερα προσθέτονται 0,3 mL 10% w/v AlCl₃ και 1' αργότερα 2 mL NaOH 1M. Αμέσως μετά το δείγμα αραιώνεται με προσθήκη 2,4 mL δις-απεσταγμένου νερού και αναδεύεται. Μετράται η απορρόφηση στα 510nm ως προς δείγμα ελέγχου. κατασκευάζεται και πρότυπη καμπύλη αναφοράς με διάλυμα κατεχίνης και το αποτέλεσμα εκφράζεται ως ισοδύναμα mg κατεχίνης ανά 100 gr ξηρού βάρους. Τα διαλύματα κατεχίνης που παρασκευάστηκαν είχαν συγκεντρώσεις 25 µg/L , 50 µg/L, 75 µg/L, 100 µg/L, 125 µg/L , 250 µg/L, 500 µg/L , 750 µg/L , 1000 µg/L , 2500 µg/L.

5.7.5 Προσδιορισμός 5-υδροξυ-μεθυλο-φουρφουράλης(HMF)

Για τον προσδιορισμό της 5-υδροξυ-μεθυλο-φουρφουράλης ζυγίστηκε 1,5 g δείγματος από κάθε δείγμα και έπειτα έγινε προσθήκη 2 mL μεθανόλης.

Αντιδραστήρια-Όργανα

Μεθανόλη αναλυτικής καθαρότητας

Φυγόκεντρος

Προκατεργασία δείγματος

Ο προσδιορισμός της HMF έγινε σύμφωνα με το πρωτόκολλο των Murkovic et al.,(2006). Η εκχύλιση της 5-υδροξυλο-μεθυλο-φουρφουράλης (HMF) πραγματοποιήθηκε με χρήση μεθανόλης ως μέσου εκχύλισης υπό ανακίνηση για 1 ώρα και την μετέπειτα εφαρμογή υπερήχων για 25 λεπτά. Μετά τη διήθηση του υπερκειμένου που προέκυψε από φυγοκέντρηση του δείγματος (13000 rpm, 10 min) ακολούθησε χρωματογραφική ανάλυση με χρήση υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης.

Χρωματογραφία HPLC

Η ανάλυση έγινε ισοκρατικά σε στήλη Purospher Star C18 endcapped (250 x 4,6 mm, 5 μm) (Merck, Darmstadt, Germany) χρησιμοποιώντας διαλύτη έκλουσης μεθανόλη/νερό 80/20 και η ανίχνευση της HMF πραγματοποιήθηκε φασματοφωτομετρικά σε μήκος κύματος 280 nm. Για την ποσοτικοποίηση κατασκευάστηκε καμπύλη αναφοράς χρησιμοποιώντας σειρά πρότυπων διαλυμάτων με συγκεντρώσεις 20 μg/mL , 10 μg/mL , 5 μg/mL , 4 μg/mL , 1 μg/mL 5-υδροξυλο-μεθυλο-φουρφουράλης.

5.7.6 Υγρή Χρωματογραφία υψηλής πίεσης HPLC - Προσδιορισμός απλών φαινολών

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την HPLC είναι τα τελικά δείγματα των 2 mL. Από την ποσότητα των 2 mL χρησιμοποιήθηκε περίπου 0,5 mL δείγματος, το οποίο διηθήθηκε σε ειδικά φιαλίδια(vials) με σκοπό την απομάκρυνση τυχόν στερεών στο δείγμα.

Για τη χρωματογραφική ανάλυση των επιμέρους φαινολικών συστατικών χρησιμοποιήθηκε σύστημα 2 διαλυτών (HCOOH (1% v/v) και μεθανόλη) με βαθμωτή έκλουση σε στήλη Purospher Star C18 endcapped (250 x 4,6 mm, 5 μm) (Merck, Darmstadt, Germany) και ροή διαλυτών 0.8 mL/min. Το πρόγραμμα βαθμωτής έκλουσης είχε ως ακολούθως: αρχικές συνθήκες 18% μεθανόλη και ισοκρατικά για 1min, 50% μεθανόλη σε 25 min, 90% μεθανόλη σε 7min, 100% μεθανόλη σε 8 min και σε αρχικές συνθήκες σε 5 min. Η ανίχνευση έγινε φασματοφωτομετρικά σε μήκη κύματος 210 nm, 280 nm, 320 nm. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με σειρά 5 διαφορετικών συγκεντρώσεων εξωτερικών προτύπων. Η απόδοση των κορυφών έγινε με σύγκριση των χρόνων κατακράτησης με αυτούς των προτύπων και μελέτης του φάσματος UV.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Υγρασία δειγμάτων

Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού της υγρασίας φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Τα τελικά αποτελέσματα προκύπτουν από το μέσο όρο των δειγμάτων της κάθε κατηγορίας και η υγρασία έχει υπολογιστεί σε ποσοστό επί τοις εκατό ανά 100g δείγματος. Ο προσδιορισμός της υγρασίας έγινε σύμφωνα με την περιγραφή που έχει προαναφερθεί.

Σταφίδα	Υγρασία (%)
Σταφίδα Νωπή (ΣΣ)	13.72 ± 0.3
Σταφίδα ψημμένη μέσα στο ψωμί (ΣΨ)	26.2 ± 1.1
Σταφίδα ψημμένη 45'	10.8
Σταφίδα ψημμένη 30'	10.8
Σταφίδα ψημμένη 20'	12.4
Σταφίδα ψημμένη 10'	12.2
Σταφίδα ψημμένη 5'	13.0
Αρτοσκεύασμα	Υγρασία %
Σταφιδόψωμο (ΣΜ)	23.9 ± 0.8
Ψωμί Σκέτο (Ψ)	26.4 ± 0.3

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας παρουσιάζει η σταφίδα που ψήθηκε μέσα στο ψωμί και απομακρύνθηκε από αυτό μετά το ψήσιμο (δείγματα ΣΨ). Στα δείγματα ωμής σταφίδας η υγρασία έχει τιμή 13.72 % κατά μέσο όρο, ενώ παρατηρείται μείωση της απώλειας κατά το ψήσιμο.

Στα δείγματα του σταφιδόψωμου, η υγρασία κυμαίνεται από 23.2- 24.8, ενώ η μεγαλύτερη απώλεια παρουσιάζει το δείγμα σκέτου ψωμίου.

6.2 Ολικό φαινολικό περιεχόμενο

Η μέτρηση του ολικού φαινολικού περιεχομένου έλαβε χώρα με τη δοκιμή Folin- Ciocalteu και τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε mg ισοδυνάμων γαλλικού οξέος (GAE) ανά 100 g ξηρού βάρους του δείγματος. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί (λόγω της μεγάλης απόκλισης της μέσης τιμής το σταφιδόψωμο Νο1 εξαιρέθηκε της σύγκρισης):

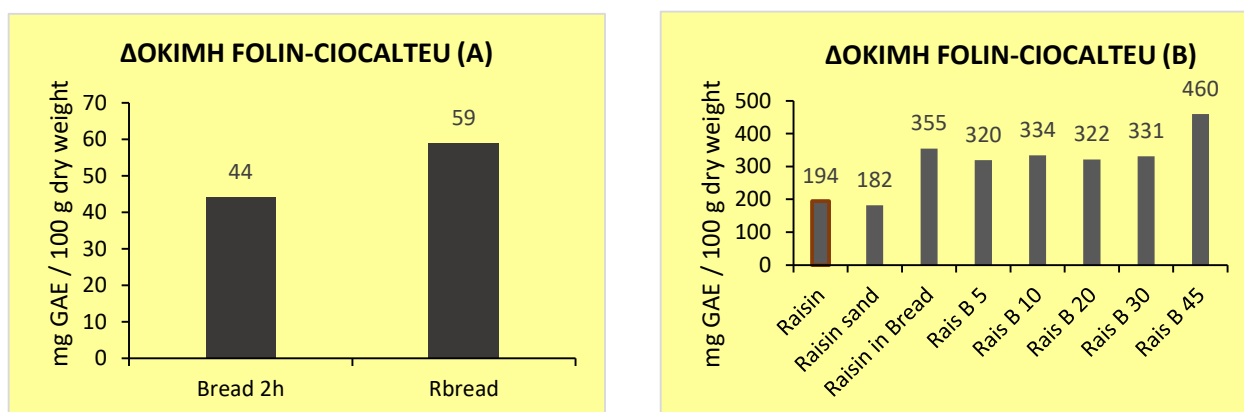
Προϊόν	Κατεργασία	TPC (mg GAE /100 g dry weight)
Σταφίδα Σκέτη	ΣΣ 2h	192 ± 10
	ΣΣ overnight	196 ± 17
	Μέση τιμή	194 ± 13
Σταφίδα Ψημμένη	ΣΨ 2h	362 ± 50
	ΣΨ overnight	346 ± 18
	Μέση τιμή	355 ± 38
	45'	459 ± 45
	30'	286 ± 77
	20'	321 ± 95
	10'	333 ± 18
	5'	319 ± 64
Σταφίδα Άμμος	ΣΑ 2h	110 ± 12
	ΣΑ overnight	85 ± 9
	Μέση τιμή	99 ± 16
Σταφιδόψωμο	ΣΜ2 2h	57 ± 5
	ΣΜ2 overnight	56 ± 5
	ΣΜ3	60 ± 3
	Μέση τιμή	58 ± 2
Ψωμί Σκέτο	Ψ	44 ± 5

Πίνακας 6.2. Ολικό φαινολικό περιεχόμενο (TPC) νωπής και ψημμένης σταφίδας και αρτοσκευασμάτων

Το δείγμα νωπής σταφίδας (ωμή) παρουσίασε τιμή 194 mg GAE / 100 g ξηρού δείγματος κατά μέσο όρο δειγμάτων. Σε σύγκριση με αυτήν την τιμή, η μεγαλύτερη τιμή παρουσιάστηκε στο δείγμα ψημμένης σταφίδας για 45' (459 mg GAE / 100 g ξηρού δείγματος) και ακολουθεί το δείγμα ΣΨ 2h κατά μέσο όρο (355 mg GAE/ 100 g ξηρού δείγματος). Βρέθηκε ότι η μεταβολή στο φαινολικό περιεχόμενο των δειγμάτων ωμής σταφίδας και σταφίδας ψημμένης 45', είναι στατιστικά σημαντική ($p < 0.05$)

Το δείγμα σταφίδα Αμμος (ΣΑ) παρουσίασε τιμή μικρότερη της ωμής σταφίδας, και ακολουθούν με χαμηλότερες τιμές τα δείγματα σταφιδόψωμου και σκέτου ψωμιού.

Παρακάτω φαίνεται η σχηματική απεικόνιση όλων των δειγμάτων, σε σχέση με το δείγμα ωμής σταφίδας, το οποίο εμφανίζεται στις πρώτες στείλες. Εμφανώς η μεγαλύτερη τιμή φαίνεται να είναι αυτή του δείγματος 45'. Μεγαλύτερη τιμή από αυτήν της ωμής σταφίδας φαίνεται να έχει το δείγμα σταφίδα ψημμένη (ΣΨ) και τα δείγματα 5', 10', 20', 30' και 45'.



Εικόνα 17: Ολικό φαινολικό περιεχόμενο αρτοσκευασμάτων (A) και Κορινθιακής σταφίδας πριν και μετά τη θερμική επεξεργασία (B)

6.3 Ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών *in vitro*

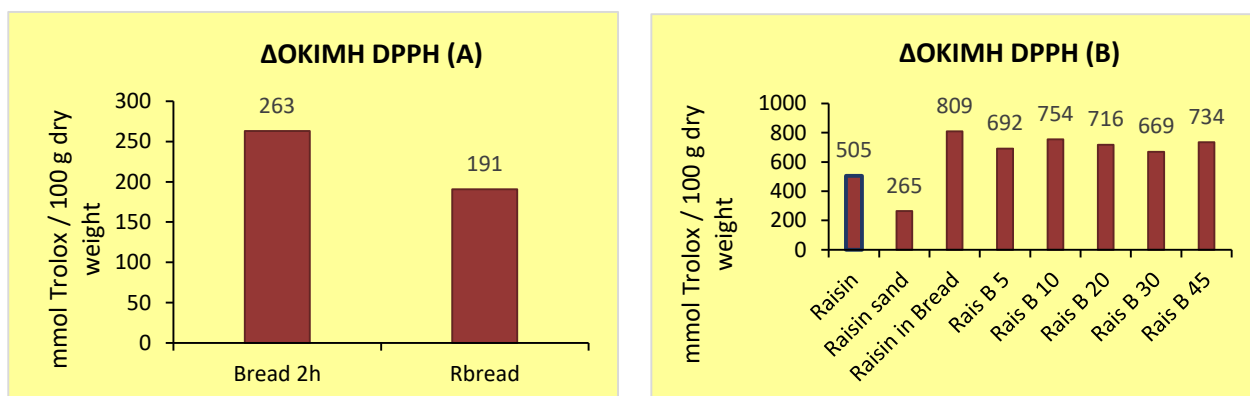
Η ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών *in vitro* μελετήθηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο των Armous et al.,(2002) και τα αποτελέσματα εκφράζονται ως mmol Trolox ανά 100 g ξηρού βάρους δείγματος. Παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων (λόγω της μεγάλης απόκλισης της μέσης τιμής το σταφιδόψωμο Νο1 εξαιρέθηκε της σύγκρισης):

Προϊόν	Κατεργασία	RSA (mmol Trolox / 100 g dry weight)
Σταφίδα Σκέτη	ΣΣ 2h	485 ± 79
	ΣΣ overnight	523 ± 108.6
	Μέση τιμή	504 ± 90
Σταφίδα Ψημμένη	ΣΨ 2h	831 ± 57.4
	ΣΨ overnight	787 ± 67.4
	Μέση τιμή	809 ± 62
	45'	733 ± 70.4
	30'	668 ± 141.2
	20'	716 ± 12.2
	10'	754 ± 65.6
	5'	691 ± 121.8
Σταφίδα Άμμος	ΣΑ 2h	280 ± 22.6
	ΣΑ overnight	249 ± 1.9
	Μέση τιμή	267 ± 23
Σταφιδόψωμο	ΣΜ2 2h	255 ± 12.5
	ΣΜ2 overnight	284 ± 23
	ΣΜ3	190 ± 9.4
	Μέση τιμή	243 ± 43
Ψωμί Σκέτο	Ψ	263 ± 9

Στον παραπάνω πίνακα παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα ψημένης σταφίδας παρουσίασαν μεγαλύτερες τιμές από αυτήν της νωπής, συγκεκριμένα βρέθηκε ότι η διαφορά των τιμών των δειγμάτων ωμής σταφίδας και σταφίδας ψημμένης 45', είναι στατιστικά σημαντική ($p < 0.05$).

Πιθανά κάτι τέτοιο να οφείλεται σε αντιδράσεις αμαύρωσης που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας, μερικά από τα προϊόντα των οποίων εμφανίζουν αντιοξειδωτική δράση (Murkovic, 2006).

Τιμές μικρότερες από αυτήν της ωμής σταφίδας παρουσιάζουν τα δείγματα σταφίδας άμμου (ΣΑ) κάτι που πιθανόν υποδεικνύει αποικοδόμηση των αντιοξειδωτικών υπό τις συνθήκες ανάλυσης κάτι που άλλωστε συνάδει και με τα αποτελέσματα ολικού φαινολικού περιεχομένου. Ως προς την αντιοξειδωτική δράση των αρτοσκευασμάτων δεν παρουσιάζονται στατιστικά σημαντικές διαφορές. Παρακάτω φαίνεται και η σχηματική απεικόνιση των τιμών:



Εικόνα 18: Ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών *in vitro* αρτοσκευασμάτων (A) και Κορινθιακής σταφίδας πριν και μετά τη θερμική επεξεργασία (B)

6.4 Αναγωγική δύναμη

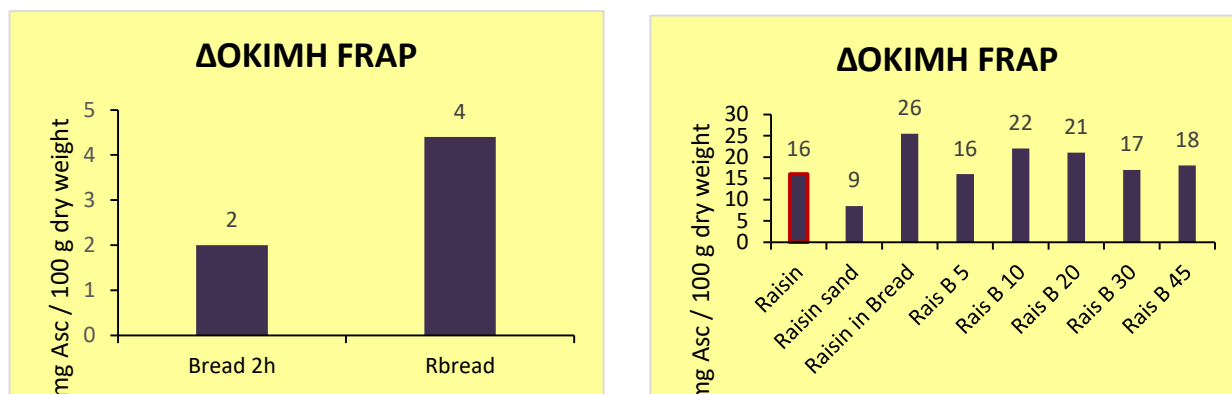
Ο προσδιορισμός της αναγωγικής δύναμης έγινε σύμφωνα με το πρωτόκολλο των Makris et al., (2007) και τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε ισοδύναμα ασκορβικού οξέος (AAE) ανά 100 g ξηρού δείγματος (λόγω της μεγάλης απόκλισης της μέσης τιμής το σταφιδόψωμο Νο1 εξαιρέθηκε της σύγκρισης)

Προϊόν	Κατεργασία	ΑΔ (mg AAE / 100 g dry weight)
Σταφίδα Σκέτη	ΣΣ 2h	15 ± 3
	ΣΣ overnight	17 ± 1
	Μέση τιμή	16 ± 3
Σταφίδα Ψημμένη	ΣΨ 2h	26 ± 2
	ΣΨ overnight	25 ± 2
	Μέση τιμή	26 ± 2
	45'	18 ± 3
	30'	17 ± 0.3
	20'	21 ± 0
	10'	22 ± 1
	5'	16 ± 1
Σταφίδα Άμμος	ΣΑ 2h	9 ± 0.8
	ΣΑ overnight	8 ± 0.2
	Μέση τιμή	9 ± 1
Σταφιδόψωμο	ΣΜ2 2h	6 ± 0.7
	ΣΜ2 overnight	6 ± 1
	ΣΜ3	4 ± 0.5
	Μέση τιμή	5 ± 1
Ψωμί Σκέτο	Ψ	2 ± 1

Πίνακας 6.4. Αναγωγική δύναμη (ΑΔ) νωπής και ψημμένης σταφίδας και αρτοσκευασμάτων

Η ψημένη μέσα στο σταφιδόψωμο σταφίδα παρουσίασε την υψηλότερη τιμή αναγωγικής δύναμης. Η μελέτη έψησης συν τω χρόνω έδειξε μια σταδιακή αύξηση της αναγωγικής δύναμης η οποία στη συνέχεια μειώθηκε με την αύξηση του χρόνου έψησης. Μέγιστες τιμές εμφανίστηκαν σε χρόνους 10 και 20 min. Το αρτοσκεύασμα με σταφίδα κατέδειξε υψηλότερη αναγωγική δύναμη από αυτήν του σκευάσματος χωρίς σταφίδες.

Παρακάτω φαίνεται απεικόνιση των αποτελεσμάτων σε σχετικό γράφημα:



Εικόνα 19: Αναγωγική δύναμη *in vitro* αρτοσκευασμάτων (Α) και Κορινθιακής σταφίδας πριν και μετά τη θερμική επεξεργασία (Β)

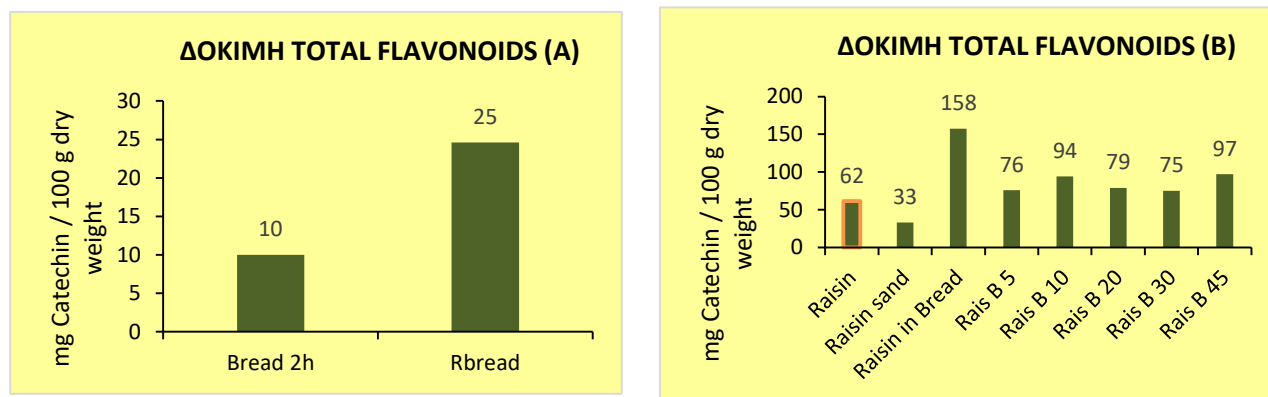
6.5 Ολικά φλαβονοειδή

Ο προσδιορισμός των ολικών φλαβονοειδών έγινε σύμφωνα με το πρωτόκολλο των Cam et al., (2010) και τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων κατεχίνης (CE) ανά 100 g ξηρού βάρους του δείγματος, όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα (λόγω της μεγάλης απόκλισης της μέσης τιμής το σταφιδόψωμο Νο1 εξαιρέθηκε της σύγκρισης):

Προϊόν	Κατεργασία	TF (mg CE / 100 g dry weight)
Σταφίδα Σκέτη	ΣΣ 2h	60 ± 9
	ΣΣ overnight	63 ± 8
	Μέση τιμή	62 ± 8
Σταφίδα Ψημμένη	ΣΨ 2h	166 ± 32
	ΣΨ overnight	150 ± 27
	Μέση τιμή	158 ± 29
	45'	97 ± 18
	30'	75 ± 6
	20'	79 ± 4
	10'	94 ± 18
Σταφίδα Άμμος	5'	76 ± 4
	ΣΑ 2h	33 ± 2
	ΣΑ overnight	33 ± 1
	Μέση τιμή	33 ± 2
	ΣΜ2 2h	36 ± 12
	ΣΜ2 overnight	29 ± 2
	ΣΜ3	21 ± 4
Σταφιδόψωμο	Μέση τιμή	29 ± 9
	Ψωμί Σκέτο	Ψ
		20 ± 1

Πίνακας 6.4. Ολικά φλαβονοειδή (TF) νωπής και ψημμένης σταφίδας και αρτοσκευασμάτων

Η ψημένη σταφίδα παρουσίασε τη μεγαλύτερη τιμή ολικών φλαβονοειδών γεγονός οφειλόμενο πιθανά σε απαελυθέρωση αυτών από το υπόστρωμα του τροφίμου ή και σε υδρολυτική αποικοδόμηση πολυπλοκότερων δομών (πολυμερών). Τιμές μικρότερες από το δείγμα ωμής σκέτης σταφίδας παρουσιάζουν τα δείγματα σταφίδα – άμμος. Δεν βρέθηκε διαφορά μεταξύ των αρτοσκευασμάτων.



Εικόνα 20: Ολικά φλαβονοειδή αρτοσκευασμάτων (Α) και Κορινθιακής σταφίδας πριν και μετά τη θερμική επεξεργασία (Β)

6.6 Περιεχόμενο σε 5-υδροξυ-μεθυλο-φουρφουράλη (HMF)

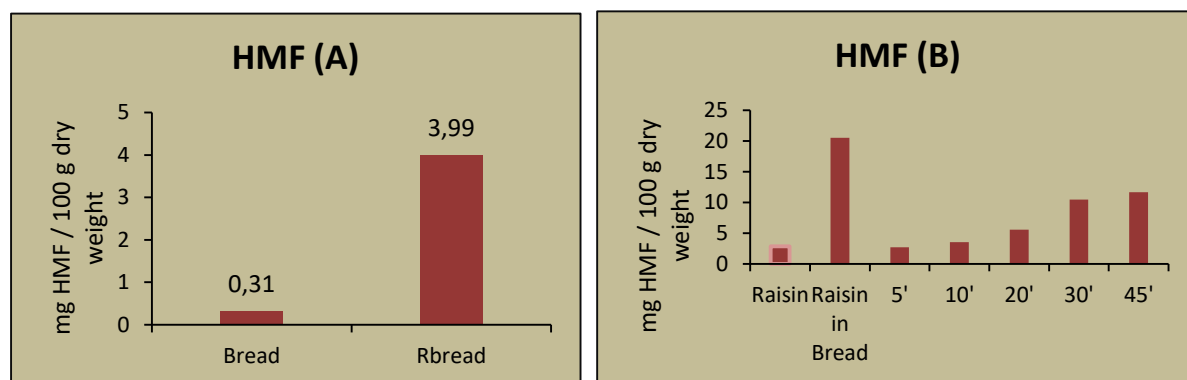
Η Ο εκχύλιση της HMF έγινε σύμφωνα με το πρωτόκολλο των Murkovic et al. (2006). Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων στα διάφορα δείγματα:

Προϊόν	Κατεργασία	mg HMF/100 g dry weight
Σταφίδα Σκέτη	ΣΣ	2.85 ± 0.28
Σταφίδα Ψημμένη	ΣΨ	20.54 ± 5.55
	45'	11.63 ± 0.79
	30'	10.46 ± 0.98
	20'	5.56 ± 1.3
	10'	3.5 ± 0.19
	5'	2.67 ± 0.39
Σταφιδόψωμο	ΣΜ1	4.44 ± 1.23
	ΣΜ2	3.33 ± 0.2
	ΣΜ3	4.2 ± 1.16
	Μέση τιμή	3.9 ± 0.58
Ψωμί Σκέτο	Ψ	0.31 ± 0.11

Πίνακας 6.5. Περιεχόμενο νωπής και ψημμένης σταφίδας και αρτοσκευασμάτων σε 5-υδροξυ-μεθυλο-φουρφουράλη

Οι μεγαλύτερες τιμές εμφανίζονται στα δείγματα ψημμένης σταφίδας και Σταφίδας Ψημμένης 45'. Όλα τα δείγματα, εκτός από αυτό της σταφίδας 5' φαίνεται να παρουσιάζουν τιμές μεγαλύτερες από το δείγμα νωπής σταφίδας. Η παρουσία σταφίδας στο σταφιδόψωμο φαίνεται να δεκαπλασιάζει το περιεχόμενο σε HMF συγκριτικά με το ψωμί χωρίς σταφίδα. Παράλληλα η σταφίδα που ψήθηκε μέσα στο σταφιδόψωμο παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερη τιμή HMF από την τιμή της ψημμένης σταφίδας 45'. Αυτό πιθανά να οφείλεται στην αυξημένη παρουσία ύδατος

στην πρώτη περίπτωση που πιθανά ευνοεί την κινητικότητα των μορίων και άρα την ταχύτητα της αντίδρασης.



Εικόνα 21: 5-Υδροξυ-μεθυλο-φουρφουράλη αρτοσκευασμάτων (Α) και Κορινθιακής σταφίδας πριν και μετά τη θερμική επεξεργασία (Β)

6.7 Αποτελέσματα HPLC

Για την ανίχνευση φαινολικών συστατικών στα δείγματα της μελέτης πραγματοποιήθηκε ανάλυση με υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης.

Παρακάτω φαίνεται ο πίνακας ποιοτικού προσδιορισμού των φαινολικών ενώσεων που βρέθηκαν στα διάφορα δείγματα. Για κάθε φαινολική ένωση που βρέθηκε να υπάρχει στο κάθε δείγμα υπάρχει η σήμανση "•".

Φαινολική ένωση	ΣΣ	ΣΨ	ΣΑ	ΣΜ
Γαλλικό οξύ	•	•	•	•
Πρωτοκατεχικό οξύ	•	•	•	•
Κατεχίνη	•	•	•	•
Τυροσόλη	•	•	•	•
Καφεϊκό οξύ	•	•	•	•

Βανιλλικό οξύ	•	•	•	•
Συριγγικό οξύ	•	•	•	•
Βανιλίνη	•	•	•	•
π-κουμαρικό οξύ	•	•	•	•
Φερουλικό οξύ	•	•	•	•
Μυρισετίνη	•	•	•	•
Κερκετίνη	•	•	•	•

Φαινολική ένωση	5'	10'	20'	30'	45'
Γαλλικό οξύ	•	•	•	•	•
Πρωτοκατεχικό οξύ	•	•	•	•	•
Κατεχίνη	•	•	•	•	•
Τυροσόλη	•	•	•	•	•
Καφεϊκό οξύ	•	•	•	•	•
Βανιλλικό οξύ	•	•	•	•	•
Συριγγικό οξύ	•	•	•	•	•
π-κουμαρικό οξύ	•	•	•	•	•
ο-κουμαρικό οξύ	•	•	•	•	•
Μυρισετίνη	•	•	•	•	•
Κερκετίνη	•	•	•	•	•

Πίνακας 6.5. Φαινολικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν σε νωπή και ψημένη σταφίδα και σε αρτοσκευάσματα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι να προσδιοριστεί η μεταβολή του φαινολικού περιεχομένου της Κορινθιακής σταφίδας κατά τη θερμική επεξεργασία και να αξιολογηθεί η συνεισφορά Κορινθιακής σταφίδας στο αντιοξειδωτικό περιεχόμενο αρτοσκευάσματος. Ακόμη προσδιορίστηκε η 5-υδροξυ-μεθυλο-φουρφουράλη (HMF) ως δείκτης υποβάθμισης της ποιότητας του αρχικού δείγματος λόγω της θερμικής επεξεργασίας.

7.1 Σχολιασμός αποτελεσμάτων στατιστικής ανάλυσης

Όσον αφορά τη συσχέτιση των 2ωρων και 24ωρων δειγμάτων ανά μέθοδο βρέθηκε ότι ο χρόνος εκχύλισης στο σκοτάδι κατά το στάδιο Ε. δεν επηρεάζει τις τιμές κατά τον προσδιορισμό του φαινολικού περιεχομένου, εφόσον η τιμή p είναι μεγαλύτερη από 0,05. Εξαίρεση αποτελεί η μέθοδος Folin Ciocalteu κατά την οποία υπάρχει διαφοροποίηση στη μέση τιμή αν συγκρίνουμε τα 2ωρα και 24ωρα δείγματα $p\text{-value} = 0,014$.

Όσον αφορά τη στατιστική ανάλυση μεταξύ των δειγμάτων σκέτης σταφίδας, σταφίδας ψημμένης (ΣΨ) και σταφίδας 45', παρά το γεγονός ότι κάποιες μετρήσεις απέδωσαν υψηλότερες τιμές στις μεθόδους FC, DPPH, FRAP και Total Flavonoid Content σε σχέση με το δείγμα της ωμής σταφίδας, η διαφορά δεν φαίνεται να είναι στατιστικά σημαντική, εφόσον η $p\text{-value}$ για όλες τις μεθόδους επεξεργασίας δεν φανερώνει στατιστικά σημαντική διαφορά.

Ο χρόνος της θερμικής επεξεργασίας της σταφίδας επίσης δεν διαφοροποιείται στατιστικώς σημαντικά. Πιο συγκεκριμένα δεν διαπιστώνεται στατιστικά σημαντική διαφορά για όλες τις μεθόδους επεξεργασίας, εκτός της περίπτωσης προσδιορισμού με τη δοκιμή Total Flavonoids κατά την οποία υπήρξε στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στην σταφίδα 5' και την σταφίδα 45' ($p\text{-value} = 0.033$).

7.2 Θερμική επεξεργασία, φαινολικό περιεχόμενο και αντιοξειδωτική δράση

Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο της ψημμένης σταφίδας φάνηκε να αυξάνει κατά τη θερμική επεξεργασία με τις μεγαλύτερες τιμές να παρουσιάζουν τα δείγματα σταφίδα ψημμένη 45' (459.7 mg GAE / 100 g) και σταφίδα ψημμένη μέσα στο σταφιδόψωμο (355 mg GAE / 100 g). Σε ανάλογη μελέτη για την επίδραση της θερμικής επεξεργασίας (βρασμός) στο ολικό φαινολικό περιεχόμενο σε δείγματα πουρέ φράουλας και βατόμουρου, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο των δειγμάτων μειώθηκε (Patras et al., 2009). Ακόμη, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο σε δείγματα λαχανικών φαίνεται να αυξάνεται ανάλογα με τη μέθοδο θερμικής επεξεργασίας σε δείγματα πιπεριάς, μπρόκολου και πράσινων φασολιών (Turkmen et al., 2004). Σε αναλογία με τα παρόντα αποτελέσματα στην έρευνα των Turkmen et al, (2004), που αφορούσε λαχανικά πριν και μετά τη θερμική επεξεργασία βρέθηκε ότι η αντιοξειδωτική ικανότητα σε δείγματα πιπεριάς, πράσινων φασολιών, μπρόκολου και σπανακιού αυξήθηκε. Αντίθετα σε δείγματα σκουός (squash, λαχανικό της οικογενείας Cucurbitaceae), αρακά και πράσινου η αντιοξειδωτική ικανότητα παρέμεινε ίδια μετά το μαγείρεμα (Turkmen et al., 2004). Σε αντίθεση με την παραπάνω έρευνα έρχεται η μελέτη των Granito et al, (2007), όπου η αντιοξειδωτική ικανότητα φασολιών (*Phaseolus vulgaris*) όπως μετρήθηκε με τη δοκιμή DPPH, μειώθηκε (Granito et al., 2007). Στην έρευνα των Miglio et al., (2008), παρατηρήθηκε επίσης αύξηση της αναγωγικής δύναμης κατά τη θερμική επεξεργασία (βράσιμο, ατμός, τηγάνισμα) καρότου, μπρόκολου και κολοκυθιού (Miglio et al., 2008). Αναφορικά με τα ολικά флаβονοειδή σε άλλες μελέτες, όπως στην έρευνα των Gil et al, (1999), αυτά φάνηκαν να μειώνονται μετά τη θερμική επεξεργασία σε δείγματα σπανακιού (Gil et al., 1999). Ακόμη, μείωση των ολικών флаβονοειδών παρατηρήθηκε σε δείγματα φασολιών κατά το μαγείρεμα σε δύο διαφορετικές ποικιλίες φασολιών (Karakaya et al., 2010). Κατά τον ποιοτικό προσδιορισμό των φαινολικών ενώσεων με τη μέθοδο HPLC ανιχνεύθηκαν φαινολικά συστατικά μετά τη θερμική επεξεργασία όπως το γαλλικό οξύ, το πρωκατεχικό οξύ, η κατεχίνη, η τυροσόλη, το καφεϊκό οξύ, το βανιλλικό οξύ, το συριγγικό οξύ, το π-κουμαρικό οξύ, μυρισετίνη, κερκετίνη. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η θερμική επεξεργασία που υπόκειται το σταφιδόψωμο είναι ικανή να διατηρεί φαινολικά συστατικά στο τελικό προϊόν. Η διατήρηση ή και η αύξηση αυτών μετά τη θερμική επεξεργασία (όπως πιθανά υποδεικνύεται από τις τιμές ολικού φαινολικού περιεχομένου και флаβονοειδών) αποτελεί σημαντικό εύρημα αυτής της μελέτης. Το σταφιδόψωμο δεν παρουσίασε διαφορά από το ψωμί ως προς το περιεχόμενο των παραμέτρων που μελετήθηκαν με εξαίρεση την αναγωγική δύναμη. Βέβαια με δεδομένη τη συμπεριφορά του νωπού δείγματος σταφίδα-άμμος

συγκριτικά με αυτή του δείγματος νωπής σταφίδας, το οποίο εμφάνισε σημαντικά χαμηλότερες τιμές υπάρχει πιθανότητα η διαδικασία προκατεργασίας του δείγματος να επιδρά στα φαινολικά συστατικά και να μην επιτρέπει την ανάδειξη διαφορών κατά την ανάλυση των αρτοσκευασμάτων. Η παρουσία σημαντικής ποσότητας αντιοξειδωτικών στην σταφίδα που προέκυψε από το σταφιδόψωμο αποτελεί ενθαρρυντικό παράγοντα για την ικανότητα αρτοσκευασμάτων που περιέχουν σταφίδα να παρέχουν αυξημένα ποσά φαινολικών συστατικών συγκριτικά με το ψωμί. Η 5-υδροξυ-μεθυλο-φουρφουράλη σχηματίζεται σε προϊόντα πλούσια σε υδατάνθρακες όπως τα αποξηραμένα φρούτα και τα προϊόντα αρτοποιίας κατά τη θερμική επεξεργασία και θεωρείται ανεπιθύμητο συστατικό. Αυξάνεται ραγδαία κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας και αποθήκευσης προϊόντων πλούσιων σε υδατάνθρακες, ξεπερνώντας ενίοτε το 1 g/kg σε τρόφιμα όπως τα αποξηραμένα φρούτα. Σε θερμικώς επεξεργασμένα προϊόντα η HMF αποτελεί δείκτη υποβάθμισης του προϊόντος κατά τη θέρμανση (Ameur et al., 2006). Στην παρούσα μελέτη οι μεγαλύτερες τιμές HMF εμφανίζονται στα δείγματα σταφίδας ψημμένης και σταφίδας ψημμένης 45', ενώ το δείγμα του σταφιδόψωμου εμφάνισε σημαντικά υψηλότερη τιμή από αυτήν του ψωμιού χωρίς σταφίδα. Συγκριτικά με το αρχικό νωπό δείγμα σταφίδας παρατηρείται αύξηση στην τιμή της HMF στα δείγματα που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία έστω και στα 10'. Η τιμή της ψημμένης σταφίδας μέσα στο σταφιδόψωμο εμφανίζει αισθητά μεγάλη διαφορά, σχεδόν 7 φορές μεγαλύτερη τιμή, ενώ το δείγμα της σταφίδας ψημμένης 45' εμφανίζει περίπου 4 φορές μεγαλύτερη τιμή από το αρχικό δείγμα ωμής σταφίδας. Σε ανάλογη μελέτη σε δείγματα κούκισ οι τιμές της HMF κυμάνθηκαν από 0.5 έως 74,6 mg/ kg ξηρού βάρους δείγματος. Η συνταγή εκτέλεσης των κούκισ ήταν ανάλογη των σταφιδόψωμων, αποτελούμενη από αλεύρι σίτου, σιρόπι σακχαρώδους και φοινικέλαιο, ψημμένα στους 200°C και 250°C (Ameur et al., 2006). Σε δείγματα που δεν έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία οι τιμές HMF ποικίλουν. Σε δείγματα κρέατος οι τιμές της HMF φαίνονται να είναι χαμηλές (0,9 mg / kg) σε σχέση με δείγματα ψωμιού (410 mg/kg) και δείγματα ξηρών φρούτων (25 έως 2900 mg/ kg). Ακόμη τα δείγματα καφέ φαίνεται να έχουν αυξημένες τιμές HMF ανάλογα με την ποικιλία (300 έως 2900 mg/ kg) (Murkovic et al., 2006). Το νωπό δείγμα σταφίδας σε αυτή τη μελέτη παρουσιάζει τιμή 28.5 ± 2.8 mg/kg, τιμή χαμηλή συγκριτικά με τα ωμά δείγματα που προαναφέρθηκαν σε άλλες σχετικές μελέτες. Ακόμη, σε δείγματα μελιού βρέθηκε στατιστικά σημαντική θετική συσχέτιση της αντιοξειδωτικής δράσης με την περιεκτικότητα σε HMF κατά τη διάρκεια θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων (Kowalski et al., 2013). Επίσης, στην παρούσα μελέτη, παρατηρείται ότι τα δείγματα που είχαν τη μεγαλύτερη

περιεκτικότητα σε HMF (ΣΨ και 45'), παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές σε όλες τις μεθόδους προσδιορισμού αντιοξειδωτικής ικανότητας.

7.3 Συμπεράσματα

- Η θερμική επεξεργασία της Κορινθιακής σταφίδας είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του ολικού φαινολικού περιεχομένου, του περιεχομένου σε ολικά φλαβοβοειδή, της αντιοξειδωτικής ικανότητας και της ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων.
- Η θερμική επεξεργασία αύξησε το περιεχόμενο της Κορινθιακής σταφίδας σε HMF.
- Η περιεχόμενη HMF στο σταφιδόψωμο ήταν υψηλότερη από αυτή του ψωμιού αλλά παρέμεινε σε χαμηλά επίπεδα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ahmed T., Sadia H., Batool S., Janjua A., Shuja F. Use of prunes as a control of hypertension. *J Ayub Med Coll Abbottabad*, 2010;22(1):28-31
- Ajilaa C.M., Leelavathib K., Prasada Rao U.J.S. Improvement of dietary fiber content and antioxidant properties in soft dough biscuits with the incorporation of mango peel powder. *J Cereal Sci*, 2008;48:319–326
- Akillioglu H.G., Karakaya S. Changes in Total Phenols, Total Flavonoids, and Antioxidant Activities of common beans and pinto beans after soaking, cooking and in vitro digestion process. *J Food Sci Biotech*, 2010;19:633–639
- Ameur L.A., Trystram G., Birlouez-Aragon I. Accumulation of 5-hydroxymethyl-2-furfural in cookies during the baking process: Validation of an extraction method, *Food Chem*, 2006;4(4):790-796
- Andriantsitohaina R., Auger C., Chataigneau T., Étienne-Selloum N., Li H., Martínez M.C., Schini-Kerth V.B., Laher I. Molecular mechanisms of the cardiovascular protective effects of Polyphenols, *Br J Nutr*, 2012;108(9):1532-49
- Bennetta L., Jegasothya H., Konczakb I., Frankb D. Total polyphenolics and anti-oxidant properties of selected dried fruits and relationships to drying conditions. *J Funct Food*, 2011;3:115–124
- Bishayee A., Mbimba T., Thoppil R.J., Háznagy-Radnai E., Sipos P., Darvesh A.S., Folkesson H.G., Hohmann J. Anthocyanin-rich black currant (*Ribes nigrum* L.) extract affords chemoprevention against diethylnitrosamine-induced hepatocellular carcinogenesis in rats. *J Nutr Biochem*, 2011;22(11):1035-46
- Borges G., Degeneve A., Mullen W., Crozier A. Identification of Flavonoid and Phenolic Antioxidants in Black Currants, Blueberries, Raspberries, Red Currants, and Cranberries. *J Agric Food Chem*, 2010;58 (7):3901–3909
- Brekša A.P., Takeokaa G.R., Hidalgo M.B., Vilchesa A., Vassea J., Ramming D.W. Antioxidant activity and phenolic content of 16 raisin grape (*Vitis vinifera* L.) cultivars and selections, *J Food Chem*, 2010;3:740–745
- Britannica. Raisin. Προσπελάθηκε στις 10 Ιουνίου, 2016, από: <http://www.britannica.com/topic/raisin>
- Calraisins. *California raisins*. Προσπελάθηκε στις 10 Ιουνίου, 2016, από: <http://calraisins.org/about/the-raisin-industry/history/>
- Capuano E., Fogliano V. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism. *J Food Sci Tech*, 2011;4:793–810
- Carughi A., Feeney M.J., Kris-Etherton P., Fulgoni V., Kendall C.W., Bulló M., Webb D. Pairing nuts and dried fruit for cardiometabolic health. *J Nutr*, 2016;5:15-23

- Changa S., Alasalvara C., Shahidi F. Review of dried fruits: Phytochemicals, antioxidant efficacies, and health benefits. *J Func Food*, 2016;21:113–132
- Chen Z., Zheng S., Li L., Jiang H. *Metabolism of Flavonoids in Human: A Comprehensive Review*. *J Curr Drug Metab*, 2014;15(1):48-61
- Chiou A., Karathanos V.T., Mylona A., Salta F.N., Preventi F., Andrikopoulos N.K. Currants (*Vitis vinifera* L.) content of simple phenolics and antioxidant activity. *J Food Chem*, 2007;102:516–522
- Chiou, A., Panagopoulou E.A., Gatzali F., De Marchi S., Karathanos V.T. Anthocyanins content and antioxidant capacity of Corinthian currants (*Vitis vinifera* L., var. *Apirena*), *J Food Chem*, 2014;146:157-65
- Chohan M., Forster-Wilkins G., Opara E. Determination of the Antioxidant Capacity of Culinary Herbs Subjected to Various Cooking and Storage Processes Using the ABTS Radical Cation Assay. *J Plant Foods Hum Nutr*, 2008;63(2):47-52
- Corrales M., Toepflb S., Butza P., Knorr D., Tauschera B. Extraction of anthocyanins from grape by-product assisted by ultrasonics, high hydrostatic pressure or pulsed electric fields: A comparison. *J Innov Food Sci & Emerg Technol*, 2009;9:85–91
- Elliott A.C., Woodward W. Statistical analysis quick reference guidebook with SPSS examples. 1st ed. London: Sage Publications, 2007
- Esfahani A., Lam J., Kendall C.W. Acute effects of raisin consumption on glucose and insulin responses in healthy individuals. *J Nutr Sci*, 2014;7:3
- EFSA. *The European food information Council*. Η κατανάλωση φρούτων και λαχανικών στην Ευρώπη – έχουν οι Ευρωπαίοι επαρκή πρόσληψη; & Improving policy interventions to promote healthy eating in Europe. Προσπελάθηκε στις 10 Ιουνίου, 2016, από: <http://www.efsa.europa.eu/en/efsa-communication/efsa-communication-10> & <http://www.efsa.europa.eu/en/efsa-communication/efsa-communication-10>
- EFSA. *The European food information Council*. Πολυφαινόλες. Προσπελάθηκε στις 10 Ιουνίου, 2016, από: <http://www.efsa.europa.eu/en/efsa-communication/efsa-communication-10>
- FAO. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*, Nutrition, FAO's role in nutrition. Προσπελάθηκε στις 10 Ιουνίου, 2016, από: <http://www.fao.org/nutrition/en>
- Flood-Obbagy B. J., Rolls BJ. The effect of fruit in different forms on energy intake and satiety at a meal. *J Appetite*, 2009;52(2):416-22
- Fraga C.G., Galleano M., Verstraeten S.V., Oteiza P.I. Basic biochemical mechanisms behind the health benefits of polyphenols. *J Mol Aspects Med*, 2010;31(6):435-45
- García-Viguera C., Zafrilla P., Romero F., Abellán P., Artés F., Tomás-Barberán F.A. Color stability of strawberry jam as affected by cultivar and storage temperature. *J Food Sci*;64:243–247

- Gil M., Ferreres F., Tomás-Barberán F.A. Effect of Postharvest Storage and Processing on the Antioxidant Constituents(Flavonoids and Vitamin C) of fresh cut spinach. *J Agric Food Chem*, 1999;47(6):2213-7
- Gornas P., Juhn K., Radenkova E., Radenkovs V., Mi I. The impact of different baking conditions on the stability of the extractable polyphenols in muffins enriched by strawberry, sour cherry, raspberry or black currant pomace, *J Food Sci Tech*;65:946–953
- Granito M., Paolini M., Perez S. Polyphenols and antioxidant capacity of *Phaseolus vulgaris* stored under extreme conditions and processed. *J Food Sci Tech*, 2008;41:994–999
- Hager A., Howard L.R., Prior R.L., Brownmiller C. Processing and Storage Effects on MonomericAnthocyanins, Percent Polymeric Color, and Antioxidant Capacity of Processed Black Raspberry Products. *J Food Sci*, 2008;73(6):134-140
- Hertog M.G., Bueno-de-Mesquita H.B., Fehily A.M., Sweetnam P.M., Elwood P.C., Kromhout D. Fruit and Vegetable Consumption and Cancer Mortality, Caerphilly Study. *J Cancer Epidemiol Biomarkers Prev*, 1996;5(9):673-677
- Hervet-Hernández D., Goñi I. Dietary Polyphenols and Human Gut Microbiota: a Review, *J Food Rev Int*, 2011;27(2):154-169
- IndexMundi. Raisins Production by Country in MT. Προσπελάθηκε στις 10 Ιουνίου, 2016, από:
<http://www.indexmundi.com/agriculture/?commodity=raisins&graph=production>
- Joshipura K.J., Hu F.B., Manson J.E., Stampfer M.J., Rimm E.B., Speizer F.E., Colditz G., Ascherio A., Rosner B., Spiegelman D., Willett W.C. The Effect of Fruit and Vegetable Intake on Risk for Coronary Heart Disease. *J Ann Intern Med*, 2001;134(12):1106-1114
- Kamiloglu S., Toydemir G., Boyacioglu D., Beekwilder J., Hall R., Capanoglu E. A Review on the Effect of Drying on Antioxidant Potential of Fruits and Vegetables. *J Crit Rev Food Sci Nutr*, 2016;56:110-29
- Kanellos P.T., Kaliora A.C., Gioxari A., Christopoulou G.O., Kalogeropoulos N., Karathanos V.T. Absorption and bioavailability of antioxidant phytochemicals and increase of serum oxidation resistance in healthy subjects following supplementation with raisins. *J Plant Foods Hum Nutr*, 2013;68(4):411-5
- Kanellos P.T., Kaliora A.C., Liaskos C., Tentolouris N.K., Perrea D., Karathanos V.T. A study of glycemic response to Corinthian raisins in healthy subjects and in type 2 diabetes mellitus patients. *J Plant Foods Hum Nutr*, 2013;68(2):145-8
- Khurana S., Venkataraman K., Hollingsworth A., Piche M., Tai T.C. Polyphenols: Benefits to the Cardiovascular System in Health and in Aging, *J Nutr*, 2013;5(10): 3779–3827
- Kountouri A.M., Gioxari A., Karvela E., Kaliora A.C., Karvelas M., Karathanos V.T. Chemopreventive properties of raisins originating from Greece in colon cancer cells. *J Food Funct*, 2013;4(3):366-72

- Kowalski S. Changes of antioxidant activity and formation of 5-hydroxymethylfurfural in honey during thermal and microwave processing, *J Food Chem*, 2013;141(2):1378-1382
- Kundu JK., Chun KS. The Promise of Dried Fruits in Cancer Chemoprevention. *J Asian Pac Cancer Prev*, 2014;15(8):3343-52
- Liu R. H. Health benefits of fruit and vegetables are from additive and synergistic combinations of phytochemicals. J Am Clin Nutr*, 2003;78:517-520
- Lock K., Pomerleau J., Causer L., Altmann DR., McKee M. The global burden of disease attributable to low consumption of fruit and vegetables: implications for the global strategy on diet, *J Bull World Health Organ*, 2005;83(2):100-108
- Manach C., Scalbert A., Morand C., Rémésy C., Jiménez L. Polyphenols: food sources and bioavailability. *J Am Clin Nutr*, 2004;79(5):727-747
- Marín L., Miguélez E.M., Villar C.J., Lombó F. *Review Article Bioavailability of Dietary Polyphenols and Gut Microbiota Metabolism: Antimicrobial Properties. J Biomed Res Int*, 2015;905215
- Martín M.A., Goya L., Ramos S. Review Preventive Effects of Cocoa and Cocoa Antioxidants in Colon Cancer. *J Diseases*, 2016;4(1):6
- Mateos A.R., Gomez T., Trevor W. G., Spencer J.P.E. Impact of Cooking, Proving, and Baking on the (Poly)phenol Content of Wild Blueberry. *J Agric Food Chem*, 2014;62(18):3979–3986
- Miglio C., Chiavaro E., Visconti A., Fogliano V., Pellegrini N. Effects of Different Cooking Methods on Nutritional and Physicochemical characteristics of selected vegetables. *J Agric Food Chem*, 2008;56(1):139-147
- Muraki I., Imamura F., Manson J.E., Hu F.B., Willett W.C., van Dam R.M., Sun Q. Fruit consumption and risk of type 2 diabetes: results from three prospective longitudinal cohort studies. *Brit J Sport Med*, 2013;28:347:f5001
- Murkovic M., Pichler N. Analysis of 5-hydroxymethylfurfural in coffee, dried fruits and urine. *J Mol Nutr Food Res*, 2006;50(9):842-846
- Paepe D., Valkenborg D., Coudijzer. K., Noten B., Servaes K., De Loose M., Voorspoels S., Diels L., Van Droogenbroeck B. Thermal degradation of cloudy apple juice phenolic constituents. *J Food Chem*, 2014;162:176-185
- Pantelidis G.E., Vasilakakis M., Manganaris G.A., Diamantidis Gr. Antioxidant capacity, phenol, anthocyanin and ascorbic acid contents in raspberries, blackberries, red currants, gooseberries and Cornelian cherries. *J Food Chem*, 2007;102:777–783
- Patras A., Brunton N.P., Da Pieve S., Butler F. Impact of high pressure processing on total antioxidant activity, phenolic, ascorbic acid, anthocyanin content and colour of strawberry and blackberry purees. *J Innov Food Sci & Emerg Technol*, 2009;10:308–313

- Patras A., Bruntona N.P., O'Donnellb C., Tiwari B.K. Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. Trends Food Sci tech, 2010;21:3–11
- Prolepsis. *Ευ Δια...Τροφήν*, Εθνικός Διατροφικός Οδηγός, Διατροφικές Συστάσεις, Λαχανικά, Προσπελάστηκε στις 10 Ιουνίου, 2016, από:
<http://www.diatrofikoiodigoi.gr/?page=diatrofikes-sistaseis>
- Rosales-Soto M., Powersa J.R., Alldredgeb J.R. Effect of mixing time, freeze-drying and baking on phenolics, anthocyanins and antioxidant capacity of raspberry juice during processing of muffins. J Sci Food Agric, 2012;92(7):1511-1518
- Ross C., Caballero B., Cousins R., Tucker K., Ziegler T. Modern Nutrition in Health and Disease, 11th Edition, Philadelphia : Wolters Kluwer Health/Lippincott Williams & Wilkins, c2014.
- Rupasinghe V., Wang L., Huber G.M., Pitts N.L. Effect of baking on dietary fibre and phenolics of muffins. J Food Chem 2008;107:1217–1224
- Sadilova E., Stintzing F. C., Carle R. Thermal Degradation of Acylated and Nonacylated Anthocyanins. J Food sci, 2006;71:504–512
- Scalbert A, Johnson I.T., Saltmarsh M. Polyphenols: antioxidants and beyond. Am J Clin Nutr, 2005;81:215-217
- Scalbert A., Williamson G. Dietary Intake and Bioavailability of Polyphenols. J Nutr, 2000;130:2073-2085
- Sivam A.S., Sun-Waterhouse D., Waterhouse G., Quek S., Perera C. Physicochemical Properties of Bread Dough and Finished Bread with Added Pectin, Fiber and Phenolic Antioxidants. J Food Sci, 2011;76(3):97-107
- Sivam A.S., Sun-Waterhouse D., Waterhouse G., Quek S., Perera C. Properties of Bread Dough with Added Fiber Polysaccharides and Phenolic Antioxidants: A Review. J Food Sci, 2010;75(8):163–174
- Statista. Total raisin production worldwide from 2010/2011 to 2016/2017 (in metric tons) & Per capita consumption of dried fruit in the United States from 2000 to 2014 (in pounds), Προσπελάθηκε στις 10 Ιουνίου, 2016, από:
<http://www.statista.com/statistics/205021/global-raisin-production/> &
<http://www.statista.com/statistics/257138/per-capita-consumption-of-dried-fruit-in-the-us/>
- SUNMAID. History of raisins and dry fruit, Προσπελάθηκε στις 10 Ιουνίου, 2016, από:
<http://www.sunmaid.com/history-of-raisins-and-dried-fruit.html>
- Tapiero H., Tew K.D., Ba G.N., Mathé G. Polyphenols: do they play a role in the prevention of human pathologies?. Biomed Pharmacother, 2002;56(4):200-207
- Tohil B.C. Dietary intake of fruits and vegetables and management of body weight, centers of disease control and prevention. Background paper for the joint FAO/WHO Workshop on fruit and vegetables for Health, 2004

- Tsai P.J., Yua T.Y., Chenb S.H., Liua C.C., Sunc Y.F. Interactive role of colour and antioxidant capacity in caramels. *J Food Res Int*, 2009;42:380–386
- Tsao R. Review Chemistry and Biochemistry of Dietary Polyphenols. *J Nutr*, 2010;2(12):1231-1246
- Turkmen N., Sari F., Velioglu Y.S. The effect of cooking methods on total phenolics and antioxidant activity of selected green vegetables. *J Food Chem*, 2005;93:713–718
- USDA. *USDA , United States Department of Agriculture*, tips to help you eat fruits. Προσπελάθηκε στις 10 Ιουνίου, 2016, από: <https://www.choosemyplate.gov/fruits-tips>
- Volden J., Grethe I.A. Borgeb G., Gunnar B., Hansenc M., Thygesena I.E., Wicklunda T. Effect of thermal treatment on glucosinolates and antioxidant-related parameters in red cabbage (*Brassica oleracea* L. ssp. capitata f. rubra). *J Food Chem*, 2008;109:595–605
- Voorrips L.E., Goldbohm R.A., van Poppel G., Sturmans F., Hermus R.J., van den Brandt P.A. Vegetable and Fruit Consumption and Risks of Colon and Rectal Cancer in a Prospective Cohort Study, The Netherlands Cohort Study on Diet and Cancer. *Am J Epidemiol*, 2000;152(11):1081-1092
- Williamson G., Carughi A. Polyphenol content and health benefits of raisins. *J Nutr Res*, 2010;30(8):511-519
- Williamson G., Manach C. Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans. II. Review of 93 intervention studies. *Am J Clin Nutr*, 2005;81:243-255
- Winter J. Using the Student's t-test with extremely small sample sizes. Practical Assessment, Research & Evaluation, Vol 18, No 10. Προσπελάθηκε στις 10 Ιουνίου, 2016, από: <http://pareonline.net/getvn.asp?v=18&n=10>
- Wu Y., Zhang D., Jiang X., Jiang W. Fruit and vegetable consumption and risk of type 2 diabetes mellitus: A dose-response meta-analysis of prospective cohort studies. *J Nutr Metab Cardiovasc Dis*, 2015;25(2):140-147
- ΕΛΣΤΑΤ. *Ελληνική Στατιστική Αρχή*. Εκτάσεις σε χιλιάδες στρέμματα, παραγωγή σε τόννους. Προσπελάθηκε στις 10 Ιουνίου, 2016, από: <http://www.statistics.gr/>
- Π.Ε.Σ. Παναγιγιάλειος Ένωση Συνεταιρισμών (ΠΕΣ). Προσπελάθηκε στις 10 Ιουνίου, 2016, από: http://www.pesunion.gr/prod_korstafida.html
- ΠΟΥ. *Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας*. Nutrition, 5 keys to a healthy diet. Προσπελάθηκε στις 10 Ιουνίου, 2016, από: http://www.who.int/nutrition/topics/5keys_healthydiet/en/