ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΑΓΩΓΗΣ - ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑ-ΔΙΑΤΡΟΦΗ»

ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ «ΔΙΑΤΡΟΦΗ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΗ»

Μεταπτυχιακή Εργασία

της **ΚΑΣΚΑΝΗ ΜΑΝΘΑΣ**



«Φαινολικά αντιοξειδωτικά απλών και βαλσαμικών ξυδιών από την ελληνική αγορά»

Αθήνα, 2019



ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΑΓΩΓΗΣ - ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑ-ΔΙΑΤΡΟΦΗ»

ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ «ΔΙΑΤΡΟΦΗ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΗ»

<u>Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή</u>

ΚΑΛΟΓΕΡΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ (Επιβλέπων): Τμήμα Επιστήμης Διαιτολογίας- Διατροφής, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο

ΣΙΝΑΝΟΓΛΟΥ ΒΑΣΙΛΕΙΑ: Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής

ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ: Ινστιτούτο Βιολογίας, Φαρμακευτικής Χημείας & Βιοτεχνολογίας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών

Η Κασκάνη Μάνθα δηλώνω υπεύθυνα ότι:

1) Είμαι ο κάτοχος των πνευματικών δικαιωμάτων της πρωτότυπης αυτής εργασίας και από όσο γνωρίζω η εργασία μου δε συκοφαντεί πρόσωπα, ούτε προσβάλει τα πνευματικά δικαιώματα τρίτων.

2) Αποδέχομαι ότι η ΒΚΠ μπορεί, χωρίς να αλλάξει το περιεχόμενο της εργασίας μου, να τη διαθέσει σε ηλεκτρονική μορφή μέσα από τη ψηφιακή Βιβλιοθήκη της, να την αντιγράψει σε οποιοδήποτε μέσο ή/και σε οποιοδήποτε μορφότυπο καθώς και να κρατά περισσότερα από ένα αντίγραφα για λόγους συντήρησης και ασφάλειας.

Περίληψη

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκαν 23 δείγματα απλών και 21 δείγματα βαλσαμικών ξυδιών, τα οποία προμηθεύτηκαν από την ελληνική αγορά. Πιο συγκεκριμένα προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα και το είδος των φαινολικών ενώσεων σε κάθε δείγμα με τη μέθοδο της Αέριας Χρωματογραφίας / Φασματοσκοπίας Μάζας (GC/MS), έπειτα από εκχύλιση της στερεάς φάσης (SPE). Τα αποτελέσματα ανέδειξαν σημαντική μεταβλητότητα του φαινολικού προφίλ των δειγμάτων, εξαιτίας διάφορων παραγόντων όπως η χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη (σταφύλι, μήλο κλπ.), η σύσταση των φρούτων ως συνάρτηση των καλλιεργητικών και γεωργικών συνθηκών και πρακτικών, η τεχνολογία επεξεργασίας ξυδιού συμπεριλαμβανομένης της διαδικασίας μαγειρέματος, της διαδικασίας ζύμωσης και οξυγόνωσης και της περιόδου γήρανσης. Τα Βαλσαμικά ξύδια από κόκκινα σταφύλια παρουσίασαν πολύ μεγαλύτερη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων σε σύγκριση με τα Βαλσαμικά ξύδια από κόκκινα σταφύλια με μέλι και από τα Βαλσαμικά ξύδια από λευκά σταφύλια. Αντίστοιχα τα απλά ξύδια από κόκκινα σταφύλια παρουσίασαν επίσης πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις φαινολικών ενώσεων σε σχέση με τα απλά ξύδια από λευκά σταφύλια και τα ξύδια από φρούτα. Παρατηρήθηκε μια αύξηση των φαινολικών ενώσεων στα ξύδια που η πρώτη ύλη είναι το κόκκινο σταφύλι κάτι που μπορεί να σχετιστεί με το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο των πρώτων υλών (κόκκινα ή λευκά σταφύλια και φρούτα, αντίστοιχα) καθώς η φαινολική τους σύνθεση συμβάλλει στο φαινολικό προφίλ του παραγόμενου ξυδιού. Από το σύνολο των φαινολικών ενώσεων κυρίαρχο ρόλο είχαν τα φαινολικά οξέα, με το γαλλικό οξύ να αποτελεί το επικρατέστερο και να ακολουθεί με πολύ μεγάλη διαφορά το καφεϊκό οξύ. Τα φλαβονοειδή επίσης παρουσιάστηκαν σε σημαντικό βαθμό , με τη χρυσίνη, την κερκετίνη και την καμπφερόλη να κυριαρχούν.

Λέξεις Κλειδιά: ξύδι, αντιοξειδωτικά, πολυφαινόλες, αντιοξειδωτική δράση, βαλσαμικό ξύδι

Abstract

In the present study 23 samples of common and 21 samples of balsamic vinegar, which were supplied by the Greek market, were studied. In particular, the content and type of phenolic compounds in each sample was determined by GC / MS after solid phase extraction (SPE). The results revealed a significant variation in the phenolic profile of the samples due to various factors such as the raw material used (grape, apple, etc.), fruit composition as a function of farming and farming conditions and practices, vinegar processing technology including the cooking process, the fermentation and oxygenation process and the aging period. Balsamic vinegars from red grapes showed a much higher concentration of phenolic compounds than Balsamic vinegars from red grapes with honey and from Balsamic vinegars from white grape. Correspondingly, common red grape vinegars also showed much higher concentrations of phenolic compounds than common white grape vinegars and fruit vinegars. An increase in phenolic compounds in vinegar has been observed when the raw material is red grape, which can be related to the total phenolic content of the raw materials (red or white grapes and fruits, respectively) as their phenolic composition contributes to the phenolic profile of the produced vinegar. Of all the phenolic compounds, phenolic acids were predominant, with the gallic acid being the predominant one, followed by the caffeic acid with a large difference. Flavonoids also appeared to a considerable extent, with chrysin, quercetin and camphene dominating.

Keywords: vinegar, antioxidants, antioxidant activity, polyphenols, balsamic vinegar

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη 4

Abstract 5

Πρόλογος 7

Κεφάλαιο 1 – Εισαγωγή 8

1.1 Γενικά για το ξύδι 8

1.2 Ιστορία του ξυδιού 10

1.3 Πρώτες ύλες 12

1.4 Σύσταση του ξυδιού 12

1.5 Διαδικασία παραγωγής ξυδιού 16

1.5.1. Μέθοδοι παραγωγής ξυδιού 17

1.5.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή ξυδιού 23

1.6 Είδη ξυδιού 24

1.6.1 Είδη ξυδιού παγκοσμίως 24

1.6.2 Είδη ξυδιού στην Ελλάδα 28

1.7 Ποιοτικά κριτήρια του ξυδιού 30

Κεφάλαιο 2 – Πολυφαινόλες 31

2.1 Γενικά 31

2.2 Βιοδιαθεσιμότητα των πολυφαινολών 33

2.3 Δράση φαινολικών συστατικών 34

Κεφάλαιο 3 – Αντιοξειδωτική δράση 36

3.1 Ελεύθερες ρίζες – Οξειδωτικό στρές 36

3.2 Αντιοξειδωτικά 41

3.3 Αντιοξειδωτική δράση των πολυφαινολών 44

3.4 Αντιοξειδωτική δράση του ξυδιού 45

Κεφάλαιο 4 – Πειραματική διαδικασία 47

4.1 Δείγματα ξυδιών 47

4.2 Προσδιορισμός πολυφαινολών 50

4.2.1 Εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE) 50

4.2.2 Προσδιορισμός πολυφαινολών με Αέρια Χρωματογραφία / Φασματοσκοπία Μάζας (GC/MS) 53

Κεφάλαιο 5 – Αποτελέσματα – Συζήτηση 55

Βιβλιογραφία 64

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 68

Πρόλογος

Το ξύδι αποτελεί ένα όξινο προϊόν ιδιαίτερης σημασίας για τον εμπλουτισμό της ανθρώπινης διατροφής. Προκύπτει από την ελεγχόμενη οξείδωση υποστρωμάτων που περιέχουν υγρή αιθανόλη και η ιστορική και γεωγραφική του επιτυχία οφείλεται κατά κύριο λόγο στη χαμηλών απαιτήσεων τεχνολογία για την παραγωγή του, καθώς επίσης και στο γεγονός ότι διάφορα είδη πρώτων υλών πλούσια σε σάκχαρα μπορούν εύκολα να επεξεργαστούν παράγοντας ξύδια. Το ξύδι εκτός από την αντισηπτική του δράση, είναι ιδιαίτερα διαδεδομένο για την αντιοξειδωτική δράση που του προσδίδουν οι φαινολικές ενώσεις που εμπεριέχει. Η μελέτη των ιδιοτήτων του ξυδιού και ο διατροφικός αντίκτυπος της κατανάλωσής του στην ανθρώπινη υγεία αποτελεί την ερευνητική πρόκληση αυτής εργασίας.

Κεφάλαιο 1 – Εισαγωγή

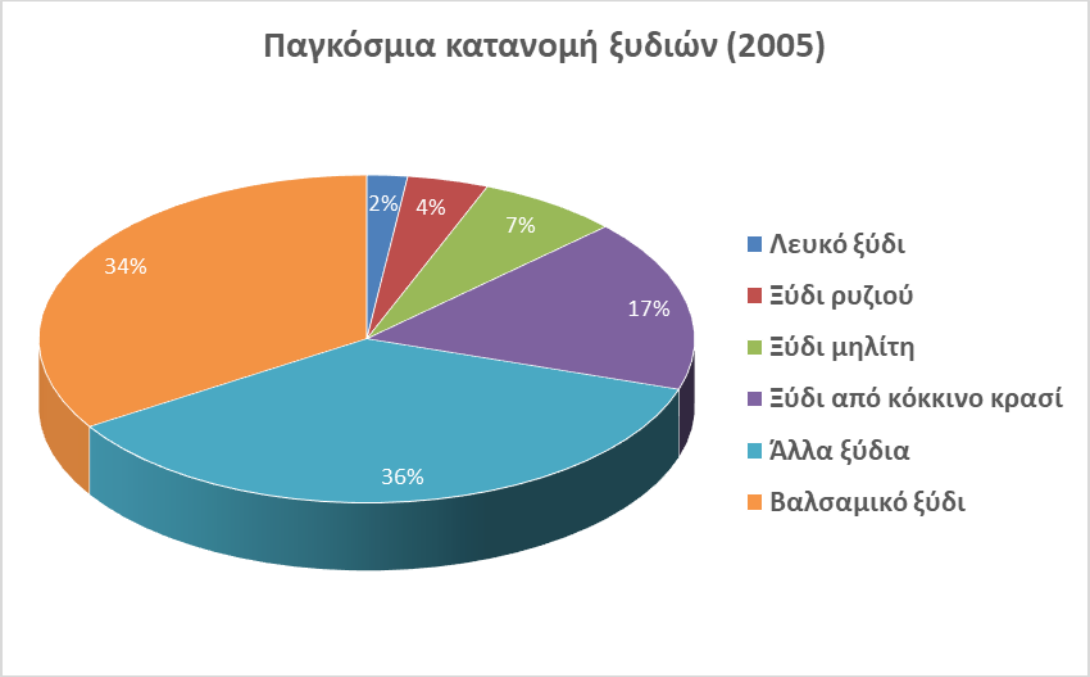
1.1 Γενικά για το ξύδι

Το ξύδι αποτελεί ένα όξινο προϊόν ιδιαίτερης σημασίας για τον εμπλουτισμό της ανθρώπινης διατροφής και προκύπτει από την ελεγχόμενη οξείδωση υποστρωμάτων που περιέχουν υγρή αιθανόλη. Η παραδοσιακή χρήση και η ενσωμάτωση του ξυδιού σε πολλούς πολιτισμούς, μπορεί να εντοπιστεί από την αρχαιότητα. Είναι γεγονός ότι στην πολιτιστική κληρονομιά κάθε πολιτισμού, περιλαμβάνεται ένα ή περισσότερα είδη ξυδιών, που παράγονται από την όξινη δράση των μικροοργανισμών ύστερα από την αλκοολική ζύμωση. Έχει τεκμηριωθεί ότι οι Αιγύπτιοι, οι Σουμέριοι και οι Βαβυλώνιοι κατείχαν εμπειρία και τεχνική γνώση στην παραγωγή ξυδιού από κριθάρι και κάθε είδους φρούτων. Το ξύδι ήταν ιδιαίτερα δημοφιλές τόσο στην αρχαία Ελλάδα όσο και στην αρχαία Ρώμη, όπου χρησιμοποιούταν στην προετοιμασία φαγητού αλλά και ως θεραπεία σε ένα μεγάλο αριθμό ασθενειών. Στην Ασία, οι πρώτες καταγραφές για το ξύδι χρονολογούνται στη Δυναστεία Τζόου (Zhou:1027 – 221 π.Χ.) και πιθανόν τα αρχαία ξύδια ρυζιού της Κίνας, μπορεί αρχικά να προέρχονταν από φρούτα, τα οποία το ρύζι (βυνοποίηση) αντικατέστησε αργότερα. (Solieri and Giudici, 2009)

Η ιστορική και γεωγραφική επιτυχία των ξυδιών οφείλεται κατά κύριο λόγο στη χαμηλών απαιτήσεων τεχνολογία για την παραγωγή τους, καθώς επίσης και στο γεγονός ότι διάφορα είδη πρώτων υλών πλούσια σε σάκχαρα μπορούν εύκολα να επεξεργαστούν παράγοντας ξύδια. Επιπρόσθετα, είναι γνωστό και αποδεκτό πως τα ξύδια αποτελούν ασφαλή και σταθερά προϊόντα, τα οποία μπορούν να καταναλωθούν ως αφεψήματα, ως ποτά για τη βελτίωση της υγείας ή να προστεθούν στα τρόφιμα ως συντηρητικά και ως ενισχυτικά γεύσης. Η πλειονότητα των ξυδιών, ιδιαίτερα όσων προέρχονται από ζαχαρούχα και όξινα φρούτα, είναι εύκολο να παραχθούν και αυτό εξηγεί τη σχετικά αργή εξέλιξη της επιστήμης και της τεχνολογίας τους μέχρι σήμερα. Ωστόσο υπάρχει άμεση ανάγκη να αυξηθεί η επιστημονική γνώση και να βελτιωθεί η τεχνολογία παρασκευής ξυδιού και ως εκ τούτου να εξασφαλιστούν υψηλότερα πρότυπα ποιότητας και ασφάλειας σε μια ολοένα αναπτυσσόμενη και διαφοροποιούμενη παγκόσμια αγορά. (Solieri and Giudici, 2009)

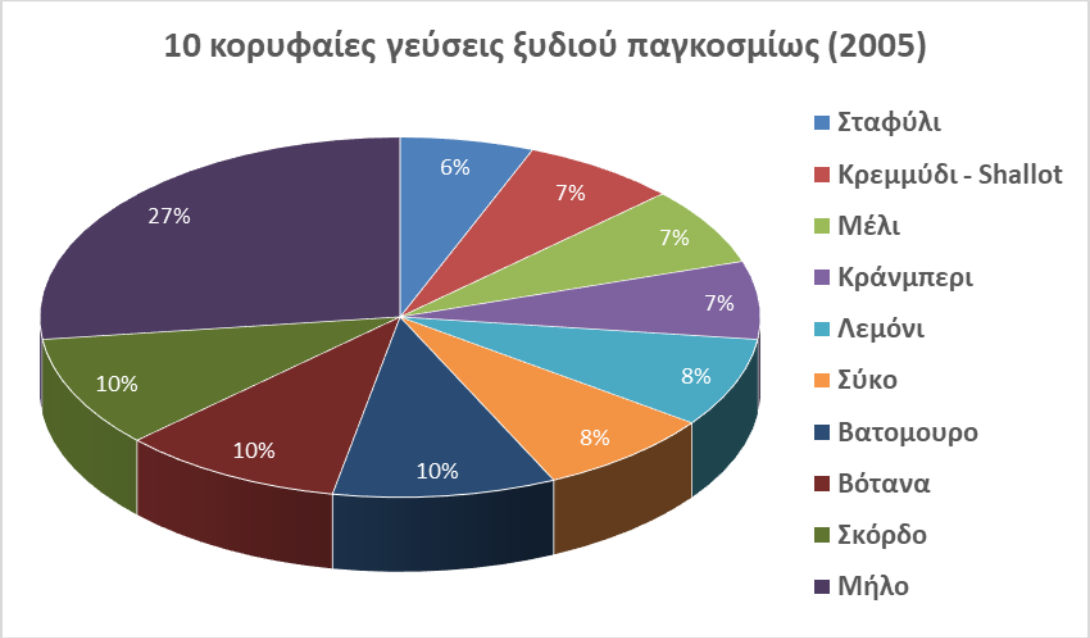
Ο ποιοτικός χαρακτηρισμός των ξυδιών κρασιού βασίζεται στο βαθμό επίδρασης τριών παραγόντων: στο υπόστρωμα του ακατέργαστου οίνου, στους εμπλεκόμενους μικροοργανισμούς και στη διαδικασία οξοποίησης που χρησιμοποιείται στην παραγωγή του. (Solieri and Giudici, 2009)

Η παραγωγή του ξυδιού είναι μια απλή διαδικασία και οι ευεργετικές ιδιότητες στην υγεία από την κατανάλωσή του είναι πλέον γνωστές. Για το λόγο αυτό οι καταναλωτικές απαιτήσεις ξυδιού έχουν αυξηθεί και μάλιστα οι καταναλωτές στρέφονται σε ξύδια ανώτερης ποιότητας και ιδιαίτερης γεύσης για την αναβάθμιση του καθημερινού τους διαιτολογίου. Η παγκόσμια προτίμηση μεταξύ των διαφόρων ειδών ξυδιού φαίνεται στο Σχήμα 1, ενώ οι προτιμήσεις μεταξύ των διαφορετικών γεύσεων που προσδίδουν οι διαφορετικές πρώτες ύλες και τα διαφορετικά πρόσθετα στα ξύδια φαίνονται στο Σχήμα 2.



Σχήμα 1: Παγκόσμια κατανομή ειδών ξυδιού, 2005 (πηγή: https://versatilevinegar.org/)

Παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη κατανάλωση αφορά το Βαλσαμικό ξύδι με αμέσως επόμενο το ξύδι από κόκκινο κρασί. Είναι εμφανής η προτίμηση σε ένα παλαιωμένο προϊόν με χαρακτηριστική γλυκόξινη γεύση. Παράλληλα, η προτίμηση σε ξύδια με γεύσεις δείχνουν την ανάγκη για ένα πιο γευστικό διαιτολόγιο το οποίο μπορεί να έχει μια πιο ισορροπημένη επιλογή τροφών οι οποίες θα αναβαθμίζονται γευστικά με τη χρήση των διάφορων ξυδιών του εμπορίου. Πέραν της διατροφικής αξίας του ίδιου του ξυδιού, μπορεί ως καρύκευμα να χρησιμοποιηθεί για να βελτιώσει τη γεύση πιο υγιεινών επιλογών παρουσιάζοντας διπλό όφελος.



Σχήμα 2: Δέκα πρώτες προτιμήσεις γεύσεων ξυδιού παγκοσμίως, 2005 (πηγή: https://versatilevinegar.org/)

1.2 Ιστορία του ξυδιού

Η λέξη «Ξύδι», χρησιμοποιείται στην Αγγλική γλώσσα ήδη από τον 14ο αιώνα, όταν έφτασε στις Βρετανικές Νήσους από το γαλλικό «vinaigre», μια λέξη που σημαίνει ξινό κρασί, η οποία με τη σειρά της προέρχεται από το λατινικό «vinum acetum». Η προέλευση της λέξης από κάθε άποψη δηλώνει κάτι ξινό ή κάτι που γίνεται ξινό και πικάντικο. Ήδη από την αρχαιότητα οι λέξεις που αναφέρονται στο ξύδι, σχετίζονται με την ιδέα ότι περιγράφουν κάτι έντονο, αιχμηρό, πικάντικο και με πιο απλά λόγια όξινο. Η γέννηση του ξυδιού είναι δύσκολο να εντοπιστεί καθώς βρίσκεται μαζί με την αρχή της γεωργίας και της ανακάλυψη της αλκοολικής ζύμωσης. Ενώ στις μέρες μας η αλκοολική και η οξική ζύμωση είναι δυο ξεχωριστές διαδικασίες με διακριτά αποτελέσματα, κάτι τέτοιο δε συνέβαινε στο παρελθόν καθώς η μια διαδικασία έπεται της άλλης όταν δεν ελέγχονται απόλυτα. Ως αποτέλεσμα δε μπορούμε να πούμε ότι τα ποτά (κρασί, μπύρα κλπ) όταν αναφέρονται στην αρχαιότητα, είναι συγκρίσιμα με τα σημερινά. Εν γένει όμως, υιοθετείται η ιδέα ότι η οινοπαραγωγή τοποθετείται στη νεολιθική περίοδο (8500 – 4000 π. Χ.) οπότε οι άνθρωποι άρχισαν τη μετάβαση από το κυνήγι και τη συλλογή, στην αναπαραγωγή, τη γεωργία και τη δημιουργία εργαλείων, με κύρια κέντρα της μετάβασης αυτής την Αίγυπτο και τη Μέση Ανατολή. Η Περσία, το σημερινό Ιράν, σύμφωνα με πολλές πηγές, είναι η παλαιότερη οινοπαραγωγός χώρα του κόσμου. Το ζεστό και ξηρό κλίμα της ερήμου ενθάρρυνε μια γρήγορη ζύμωση, μετατρέποντας το χυμό των σταφυλιών σε ένα απροσδιόριστο αλκοολούχο ποτό και επίσης

φαίνεται ότι η οξική ζύμωση με αποτέλεσμα το ξύδι ήταν σαφώς γνωστή καθώς και καθόλου ευπρόσδεκτη μιας και η χρήση πηλού ως πώμα καταδεικνύει την προσπάθεια ελέγχου της ζύμωσης οποιουδήποτε ποτού να μετατραπεί σε ξύδι. (Solieri and Giudici, 2009)

Οι αρχαίοι Αιγύπτιοι είναι πιθανότατα οι πρώτοι που ανακάλυψαν και χρησιμοποίησαν πραγματικό ξύδι, καθώς έκαναν ζύμωση μπύρας από κριθάρι, σιτάρι και κεχρί από την απαρχή του πολιτισμού τους. Στην αρχαία Ελλάδα ο Ιπποκράτης ήταν ο πρώτος που μελέτησε το πεπτικό σύστημα του ανθρώπου, ορίζοντας τις αρχές της διαιτολογίας, καθώς θεωρούσε κάθε τροφή ως αιτία αρρώστιας ή καλής υγείας, συμπεριλαμβάνοντας το ξύδι ως θεραπεία διαφόρων ασθενειών. Στην αρχαία Ρώμη, εκτός από τις καταγεγραμμένες συνταγές μαγειρικής οι οποίες συμπεριλάμβαναν το ξύδι ως υλικό, έχει σημειωθεί και η χρήση του ξυδιού ως οξέος για στρατιωτικούς σκοπούς. Το ξύδι αναφέρεται επίσης και στη Βίβλο, τόσο στην Παλαιά όσο και στην Καινή Διαθήκη. Κατά το Μεσαίωνα υπάρχουν πολλές καταγραφές που καταδεικνύουν ότι το ξύδι ήταν ένα πασίγνωστο προϊόν. Το πιο σημαντικό εκείνης της εποχής είναι η ανακάλυψη του βαλσαμικού ξυδιού στην Ιταλία. Είναι δύσκολο να προσδιοριστεί η ακριβής τοποθεσία παρασκευής του αλλά προέρχεται από την περιφέρεια Εμίλια – Ρομάνια, με επικρατέστερες περιοχές τη Μόντενα και τη Ρέτζο – Εμίλια. Παράλληλα στη Σκανδιναβία και τη Βόρεια Ευρώπη το ξύδι χρησιμοποιούταν ως μέσω συντήρησης του κρέατος και άλλων τροφών, με σκοπό την αποθήκευσή τους για περιπτώσεις μεγάλων ταξιδιών ή λιμών. Σε περιόδους έξαρσης πανούκλας, συστήθηκε από φυσιολόγους να χρησιμοποιείται το ξύδι για το πλύσιμο των χεριών και του σώματος. Ακόμη και στην περίοδο της Μεγάλης Πανούκλας του 1665 στη Αγγλία, τα κέρματα που χρησιμοποιούνταν στις αγοραπωλησίες εμβαπτίζονταν σε ξύδι για τον περιορισμό εξάπλωσης της νόσου. Την ίδια περίοδο ήταν που ξεκίνησε και η βιομηχανοποιημένη παραγωγή ξυδιού, καθώς οι ευεργετικές του ιδιότητες αύξησαν τη ζήτησή του, τη στιγμή που η προσφορά ήταν χαμηλή καθώς η παραγωγή του περιοριζόταν σε οικιακή κλίμακα. Εν συνεχεία, κατά το 19^{ο} αιώνα, το επιστημονικό ενδιαφέρον στράφηκε στη μελέτη για την αναβάθμιση της γνώσης γύρω από το ξύδι και κατ' επέκταση για την αναβάθμιση της παραγωγής του. Προσδιορίστηκε ο χημικός τύπος της οξοποίησης μέσω της μετατροπής της αλκοόλης σε οξικό οξύ. Ανακαλύφθηκε ότι ένας μικροοργανισμός είναι κύριος παράγοντας της οξοποίησης (*Mycoderma aceti* – πλέον καλείται *Acetobacter aceti*) και ότι ενώ ο αέρας πρέπει να κρατηθεί από τη ζύμωση του κρασιού, στην παραγωγή ξυδιού ήταν απαραίτητος. Επίσης προτάθηκε η ενίσχυση της παραγωγής ξυδιού με την προσθήκη ορισμένης ποσότητας μικροοργανισμών στο μίγμα της ζύμωσης. (Solieri and Giudici, 2009)

Παρατηρείται στο βάθος της ιστορίας και για όλους τους πολιτισμούς, ότι το ξύδι χρησιμοποιείται από τους ανθρώπους εξυπηρετώντας τους ίδιους σκοπούς. Χρησιμοποιείται ως ενισχυτικό γεύσης των τροφών, ως συντηρητικό των τροφίμων, ως απολυμαντικό και ως αφέψημα. Αποτελεί ένα ευρέως διαδεδομένο προϊόν καθώς δεν υπάρχουν γεωγραφικοί και οικονομικοί περιορισμοί στην παραγωγή του(Solieri and Giudici, 2009).

1.3 Πρώτες ύλες

Οι πρώτες ύλες από τις οποίες παράγονται τα ξύδια είναι κυρίως φυτικής προέλευσης (φρούτα, δημητριακά και λαχανικά) με εξαίρεση το μέλι και τον ορό γάλακτος που δίνουν ξύδια ζωικής προέλευσης. Τα δημητριακά και λαχανικά που αποτελούν πρώτη ύλη για την παρασκευή ξυδιού είναι το ρύζι, το μπαμπού, η βύνη, ο φοίνικας, το κριθάρι, το κεχρί, το σιτάρι, το σόργο, το κρεμμύδι, η ντομάτα, το ζαχαροκάλαμο κ.α. Τα φρούτα που αποτελούν πρώτη ύλη για την παραγωγή ξυδιού είναι το σταφύλι, η καρύδα, ο χουρμάς, το μάνγκο, τα μούρα, το δαμάσκηνο κ.α. (Solieri and Giudici, 2009)

Στην Ελληνική νομοθεσία, σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων και ποτών (ΦΕΚ Β 761/22-3-201, 2016) ως ξύδι νοείται το προϊόν που παράγεται με οξική ζύμωση ή με αλκοολική και οξική ζύμωση οποιασδήποτε από τις ακόλουθες πρώτες ύλες:

- **Οίνοι κάθε κατηγορίας**
- **Ξηρή σταφίδα**
- **Φρούτα και τα προϊόντα αλκοολικής ζύμωσης αυτών** – Ως φρούτα νοούνται επίσης και τα τμήματα φρούτων, νωπών ή αποξηραμένων και χυμοί αυτών
- **Αιθυλική αλκοόλη**
- **Δημητριακών και βύνη δημητριακών**
- **Μέλι και βρώσιμα υπολείμματα μελισσοκομίας**
- **Μπύρα**

1.4 Σύσταση του ξυδιού

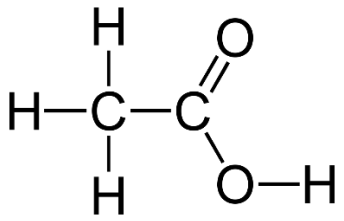
Το ξύδι αποτελεί ένα διατροφικό προϊόν χαμηλής θερμιδικής αξίας με την παρουσία αρκετών ωφέλιμων συστατικών για την υγεία. Η τελική σύσταση του ξυδιού εξαρτάται από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για τη ζύμωση, τη μέθοδο που ακολουθείται για την παραγωγή του, το ξύλο που χρησιμοποιείται στα βαρέλια παλαίωσης, πρόσθετα συστατικά γεύσης που μπορεί να χρησιμοποιηθούν. Τα κύρια συστατικά των ξυδιών είναι:

Νερό

Το κύριο συστατικό του ξυδιού είναι το νερό και σύμφωνα με το USDA Food Composition Databases ανέρχεται σε ποσοστό 95% για τα ξύδια από κρασί και μηλίτη, ενώ το βαλσαμικό ξύδι έχει περιεκτικότητα νερού περίπου 75%. Το νερό χρησιμοποιείται τόσο κατά τη διαδικασία παραγωγής των διαφόρων ξυδιών, όσο και ως ρυθμιστικό οξύτητας

Οξικό οξύ

Το αιθανικό ή οξικό οξύ είναι μια οργανική ένωση με μοριακό τύπο $C_2H_4O_2$ και συντακτικό τύπο όπως φαίνεται στην Εικόνα 1. Αποτελεί το κύριο συστατικό του ξυδιού μετά το νερό (4-6%) και είναι ένα διαυγές, άχρωμο, διαβρωτικό καρβοξυλικό οξύ με ξινή γεύση και έντονη μυρωδιά (Vidra and Németh, 2018) και χρησιμοποιείται ως γευστικός παράγοντας ή ως συντηρητικό τροφίμων.



Εικόνα 1: Συντακτικός τύπος οξικού οξέος

Το οξικό οξύ παράγεται είτε συνθετικά είτε με βακτηριακή ζύμωση. Η συνθετική παραγωγή αφορά τα αποθέματα παραγώγων του πετρελαίου όπως μεθανόλη, ακεταλδεΰδες, βουτάνιο και αιθυλένιο. Η βιολογική του προέλευση όμως είναι σημαντική λόγω της αυστηρής νομοθεσίας γύρω από την κατανάλωση τροφίμων.

Το οξικό οξύ στο ξύδι μπορεί να αποτρέψει την πλήρη πέψη σύνθετων υδατανθράκων αυξάνοντας την πρόσληψη γλυκόζης από τους ιστούς, με αποτέλεσμα τη μείωση των επιπέδων γλυκόζης στο αίμα, ενώ παράλληλα βοηθά στη μείωση των επιπέδων χοληστερόλης και τριγκλυκεριδίων (Ho *et al.*, 2017)

Η μοναδική γεύση και το άρωμα του ξυδιού οφείλονται στη διαδικασία της οξικής ζύμωσης. Τα έντονα γευστικά και αρωματικά χαρακτηριστικά του, αποδίδονται στην παρουσία του οξικού οξέος. Ωστόσο, πέραν του οξικού οξέος, άλλα προϊόντα ζύμωσης όπως οργανικά οξέα, εστέρες, κετόνες και αλδεΰδες, συμβάλουν επίσης στις οργανοληπτικές ιδιότητες των ξυδιών. Αυτές οι ενώσεις παράγονται κατά τις διαδικασίες ζύμωσης και παλαίωσης, κατά τις οποίες το οξικό οξύ δρα ως πρόδρομος για το σχηματισμό τους. Οι πτητικές ενώσεις αυτές

δύναται να επηρεαστούν από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται, τις μεθόδους παραγωγής ξυδιού και το χρόνο που απαιτείται για την οξοποίηση. (Ho *et al.*, 2017)

Οργανικά οξέα

Τα βακτήρια οξικού οξέος παράγουν διάφορα οργανικά οξέα ως αποτέλεσμα της οξείδωσης των σακχάρων και της αλκοόλης, με το οξικό οξύ να έχει κυρίαρχη θέση. Άλλα οργανικά οξέα που έχουν απομονωθεί από διάφορους τύπους ξυδιών είναι το κιτρικό οξύ, το μυρμηκικό οξύ, το γαλακτικό οξύ, το μηλικό οξύ, το ηλεκτρικό οξύ και το τρυγικό οξύ (Budak *et al.*, 2014). Τα οργανικά οξέα συμβάλουν στη συντήρηση των τροφίμων λόγω της δράσης τους στους μικροοργανισμούς, όπου διαπερνούν τις κυτταρικές μεμβράνες και οδηγούν στο θάνατο του βακτηριακού κυττάρου. Η αντιμικροβιακή δράση των οργανικών οξέων επηρεάζεται από διάφορες συνθήκες όπως το είδος των βακτηρίων, τη θερμοκρασία και το pH και έχει παρατηρηθεί η αποτελεσματική δράση, ιδιαίτερα του οξικού οξέος, στο εντεροβακτήριο *E.coli*. Η συγκέντρωση των οργανικών οξέων στα φρούτα και τα ζυμωμένα τρόφιμα δεν είναι επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία (Budak *et al.*, 2014).

Οι βιοενεργές ενώσεις αποτελούν συστατικά ιδιαίτερης θρεπτικής αξίας. Οι αντιοξειδωτικές δράσεις του ξυδιού προέρχονται κατά κύριο λόγο από αυτές τις ενώσεις στις οποίες συγκαταλέγονται τα καροτενοειδή, οι φυτοστερόλες, οι φαινολικές ενώσεις και οι βιταμίνες C και E. Τα αντιοξειδωτικά έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για τον έλεγχο της οξείδωσης και την καθυστέρηση της αλλοίωσης των τροφίμων. Παρόλα αυτά, πολλά πλέον χρησιμοποιούνται εξαιτίας της ευεργετικής τους δράσης στην υγεία.

Πολυφαινόλες

Οι πολυφαινόλες είναι ευρέως διαδεδομένες στα εδώδιμα φυτά (λαχανικά, δημητριακά, όσπρια, φρούτα, ξηρούς καρπούς, κλπ.) και ποτά (κρασί, μπύρα, τσάι, κακάο, κλπ.), αποτελούν προϊόντα του δευτερογενούς μεταβολισμού των φυτών και απαντώνται πάνω από 8000. Οι πολυφαινόλες έχουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες, καθώς έχουν έναν αρωματικό φαινολικό δακτύλιο, ο οποίος μπορεί να σταθεροποιήσει και να απομακρύνει τη θέση των μη ζευγαρωμένων ηλεκτρονίων μέσα στον αρωματικό δακτύλιο (Ho *et al.*, 2017). Η αντιοξειδωτική τους δράση ενισχύει την άμυνα στο οξειδωτικό στρες (Budak *et al.*, 2014). Η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων στο ξύδι εξαρτάται από το είδος του βαρελιού που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του και από το χρόνο που τα σταφύλια μένουν μαζί με το κρασί (στην περίπτωση ξυδιών προερχόμενα από κρασί), καθώς τα στερεά μέρη των

σταφυλιών περιέχουν φαινολικές ενώσεις, με αποτέλεσμα να μεταφέρονται στο ξύδι (Gálvez, Barroso and Pérez-Bustamante, 1994).

Διάφορα συστατικά

Τα διάφορα ξύδια ανάλογα με την πρώτη ύλη από την οποία προέρχονται, τη μέθοδο παραγωγής τους, τα βαρέλια παλαίωσης κλπ μπορούν να περιέχουν πληθώρα συστατικών όπως μέταλλα (ασβέστιο, μαγνήσιο, φώσφορο, κάλιο, νάτριο), βιταμίνες, σάκχαρα και υδατάνθρακες. Επίσης μπορεί να περιέχουν χημικά συστατικά που περιλαμβάνουν γλυκαντικά ή πρόσθετα γεύσης

Βαλσαμικό ξύδι

Η χημική σύσταση του βαλσαμικού ξυδιού είναι ιδιαίτερα περίπλοκη εξαιτίας της διαδικασίας παραγωγής του. Τα κύρια συστατικά του είναι τα σάκχαρα και τα οργανικά οξέα, ενώ δευτερεύοντα είναι οι πολυφαινόλες, τα τελικά προϊόντα της αντίδρασης Maillard και διάφορες πτητικές ενώσεις.

Σάκχαρα: Η διαλυτή φάση του βαλσαμικού ξυδιού περιέχει κυρίως φρουκτόζη και γλυκόζη σε ίσες ποσότητες. Αυτά τα σάκχαρα παίζουν διαφορετικό ρόλο στην παραγωγή του βαλσαμικού ξυδιού και υπόκεινται σε πολλές χημικές και μικροβιολογικές τροποποιήσεις εξαιτίας της θέρμανσης του μούστου, του μικροβιακού μεταβολισμού και της διαδικασίας παλαίωσης. Ο λόγος της συγκέντρωσης των σακχάρων προς την τιτλοδοτημένη οξύτητα καλείται λόγος R και αυξάνει με την αύξηση των διαλυμένων στερεών, καθιστώντας το βαλσαμικό ξύδι πιο γλυκό και λιγότερο πικάντικο, κάτι που συναντά και τις προτιμήσεις των καταναλωτών τα τελευταία χρόνια.

Οργανικά οξέα: Τα οργανικά οξέα αποτελούν τη δεύτερη κατηγορία βασικών συστατικών του παραδοσιακού βαλσαμικού ξυδιού. Συγκριτικά με άλλα ξύδια, το βαλσαμικό ξύδι παρουσιάζει ίδιες τιμές τιτλοδοτημένης οξύτητας με διαφορετική σύνθεση οργανικών οξέων. Παρόλο που το βασικό οργανικό οξύ του ξυδιού από κρασί είναι το οξικό οξύ, το βαλσαμικό ξύδι περιέχει και άλλα οργανικά οξέα ορισμένα από τα οποία βρίσκονται σε ίδιες ποσότητες με το οξικό οξύ, όπως το τρυγικό, το γλυκονικό, το μηλικό και το ηλεκτρικό οξύ. Τα οξέα αυτά είναι λιγότερο έντονα από το οξικό οξύ, προσδίδοντας τη χαρακτηριστική γεύση του βαλσαμικού ξυδιού.

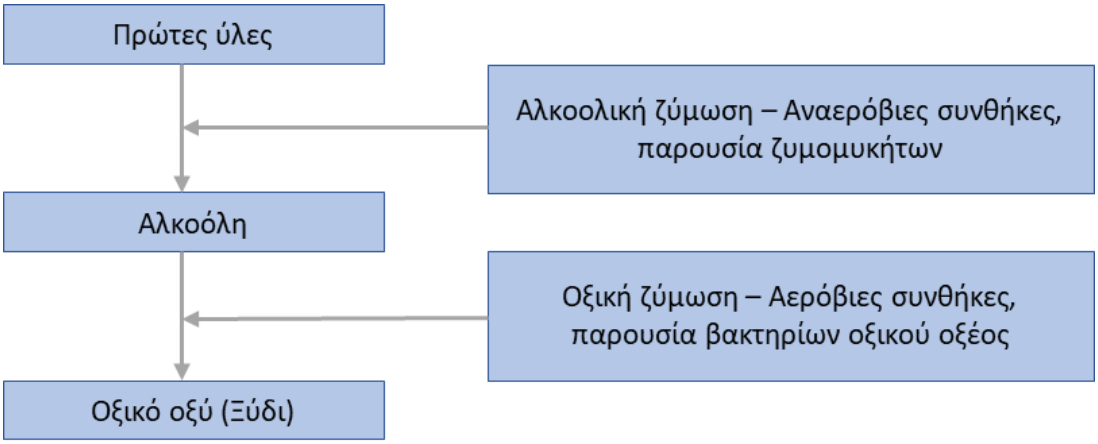
Μόρια με αντιοξειδωτική δράση: Το παραδοσιακό βαλσαμικό ξύδι παρουσιάζει αντιοξειδωτική δράση λόγω της παρουσίας πολυφαινολικών ενώσεων και μελανοϊδινών. Οι

μελανοϊδίνες και άλλα προϊόντα της αντίδρασης Maillard είναι αζωτούχα πολυμερή, τα οποία συμβάλουν στο 45% της αντιοξειδωτικής δράσης του παραδοσιακού βαλσαμικού ξυδιού (Solieri and Giudici, 2009). Τα κύρια είδη των φαινολικών ενώσεων που απαντώνται είναι τα φαινολικά οξέα, οι κατεχίνες, οι πολυμερικές προκυανίδες και οι φλαβονόλες. Οι τανίνες συμβάλουν επίσης σημαντικά στην αντιοξειδωτική δράση του βαλσαμικού ξυδιού.

1.5 Διαδικασία παραγωγής ξυδιού

Μετά την προετοιμασία των πρώτων υλών, η διαδικασία της ζύμωσης παίζει σημαντικό ρόλο στην παραγωγή ξυδιού. Διαφορετικά μικροβιακά είδη εμπλέκονται σε διάφορα στάδια της διαδικασίας ζύμωσης, όπως βακτήρια γαλακτικού οξέος (Lactic Acid Bacteria – LAB), ζύμες, μούχλες και βακτήρια οξικού οξέος (Acetic Acid Bacteria – AAB), τα οποία συχνά αποικίζουν φρούτα, λαχανικά και άλλες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή ξυδιού. Κάθε μικροβιακή ομάδα σχετίζεται και με διαφορετικά είδη ξυδιού. Η μεγάλη αυτή μικροβιακή διαφοροποίηση αντανακλά την ποικιλία των πρώτων υλών, των διαδικασιών και πηγών των σακχάρων καθώς και τη διαφοροποίηση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών όπως η θερμοκρασία και το pH (Solieri and Giudici, 2009).

Η διαδικασία παραγωγής ξυδιού περιλαμβάνει δύο διεργασίες ζύμωσης (Εικόνα 2), την αλκοολική ζύμωση που λαμβάνει χώρα σε αναερόβιες συνθήκες και την οξική ζύμωση που πραγματοποιείται παρουσία οξυγόνου. Η αλκοολική ζύμωση είναι μια γρήγορη διαδικασία και συνήθως τα σάκχαρα καταναλώνονται εντός τριών εβδομάδων. Τα σάκχαρα που υπόκεινται σε ζύμωση μετατρέπονται σε αιθανόλη από τη δράση των ζυμομυκήτων, συνήθως στελέχη του *Saccharomyces cerevisiae*, ενώ στην οξική ζύμωση τα βακτήρια οξικού οξέος είναι κυρίως μέλη του γένους *Acetobacter* και οξειδώνουν περεταίρω την αιθανόλη σε οξικό οξύ. (Ho *et al.*, 2017).



Εικόνα 2: Διαδικασία παραγωγής ξυδιού

Η διαδικασία της ζύμωσης μπορεί να προκληθεί είτε αυθόρμητα, είτε με τη μέθοδο back-slopping, είτε με την προσθήκη καλλιεργειών εκκίνησης (Solieri and Giudici, 2009). Στην αυθόρμητη ζύμωση, οι πρώτες ύλες επεξεργάζονται και η αλλαγή των περιβαλλοντικών συνθηκών ενθαρρύνει τη δράση της καταλληλότερης αυτόχθονης μικροχλωρίδας. Όσο αυστηρότερες είναι οι συνθήκες ανάπτυξης, τόσο μεγαλύτερη γίνεται και η επιλεκτική πίεση που ασκείται στους αυτόχθονες μικροοργανισμούς. Η διαδικασία αυτή είναι κατάλληλη μόνο για παραγωγή μικρής κλίμακας και μόνο για συγκεκριμένους χυμούς. Στη διαδικασία ζύμωσης back-slopping χρησιμοποιείται ένα μέρος μιας παρτίδας που έχει προηγουμένως υποστεί ζύμωση για να εμβολιάσει μια νέα παρτίδα. Η διαδικασία αυτή αυξάνει τον αρχικό αριθμό των επιθυμητών μικροοργανισμών και διασφαλίζει μια πιο αξιόπιστη και σύντομη διαδικασία εν συγκρίσει με την αυθόρμητη ζύμωση. Επίσης αποτελεί πρόδρομο της διαδικασίας καλλιεργειών εκκίνησης καθώς τα καλύτερα προσαρμοσμένα είδη επικρατούν των αυτόχθονων πληθυσμών. Εν τούτοις η διαδικασία αυτή ενέχει τον κίνδυνο αποτυχίας λόγω ανάπτυξης μούχλας ή επιβλαβών βακτηρίων. Η διαδικασία καλλιέργειας εκκίνησης αποτελεί ένα παρασκεύασμα ενός μεγάλου αριθμού κυττάρων ενός μικροοργανισμού, το οποίο προστίθεται στην πρώτη ύλη ώστε να παράγει μια ζυμωμένη τροφή, επιταχύνοντας και κατευθύνοντας τη διαδικασία της ζύμωσης. Σχετίζεται με την τεχνική της «καθαρής καλλιέργειας» εξασφαλίζοντας την ασφάλεια, τη σταθερότητα και την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας, μειώνοντας τις απώλειες λόγω ανεξέλεγκτης ζύμωσης και εξαλείφοντας παράλληλα ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά.

1.5.1. Μέθοδοι παραγωγής ξυδιού

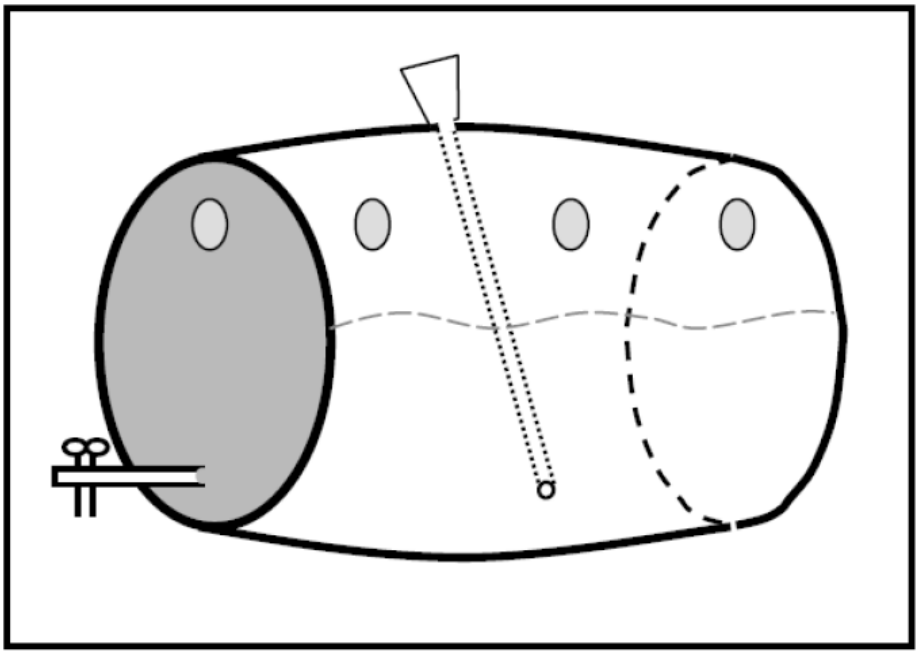
Από τεχνολογική άποψη, υπάρχουν δυο καλά καθορισμένες μέθοδοι για την παραγωγή ξυδιού: οι αργές διεργασίες (όπως η μέθοδος της Ορλεάνης και η Γερμανική μέθοδος) και οι

γρήγορες μέθοδοι (όπως η μέθοδος βύθισης - Submerged και η μέθοδος με τη χρήση ακινητοποιημένων κυττάρων). Η πρώτη είναι η λεγόμενη ζύμωση επιφανειακής καλλιέργειας, όπου τα βακτήρια οξικού οξέος τοποθετείται στην διεπιφάνεια αέρα-υγρού σε άμεση επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα (οξυγόνο). Η παρουσία των βακτηρίων περιορίζεται στην επιφάνεια του υγρού οξίνισης και ως εκ τούτου θεωρείται επίσης ως στατική μέθοδος. (Vidra and Németh, 2018). Στις μέρες μας, η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται για την παραγωγή παραδοσιακών και επιλεγμένων ξυδιών, και παράλληλα απαιτεί μεγάλη χρονική περίοδο για να επιτευχθεί υψηλός βαθμός οξύτητας . Ως αποτέλεσμα ο χρόνος παραγωγής και το κόστος αυξάνονται σημαντικά. Τα συστήματα αυτά επιτρέπουν ταυτόχρονη οξείδωση και γήρανση. Η παραδοσιακή παραγωγή ξυδιού γενικά χρησιμοποιεί αυτόχθονη καλλιέργεια εκκίνησης αντί να εφαρμόζει επιλεγμένη (μονοφυλετική) καλλιέργεια εκκίνησης (Selected Starter Culture – SSC), λόγω της χαμηλής τιμής του προϊόντος. Ωστόσο, μια πρόσφατη μελέτη δείχνει ότι μια συστηματική εξέλιξη της διαδικασίας με χρήση καλλιέργειας εκκίνησης, μπορεί να επιβεβαιώσει τη σκοπιμότητα εφαρμογής επιλεγμένου στελέχους (Vidra and Németh, 2018).

1.5.1.1 Μέθοδος της Ορλεάνης (Orleans method)

Η μέθοδος της Ορλεάνης (Εικόνα 3) είναι μία από τις παλαιότερες και γνωστές μεθόδους για την παραγωγή ξυδιού. Πρόκειται για μια αργή, συνεχή διαδικασία που ξεκίνησε στη Γαλλία. Το υψηλής ποιότητας ξύδι χρησιμοποιείται ως αρχική καλλιέργεια, στην οποία προστίθεται κρασί σε εβδομαδιαία διαστήματα. Το ξύδι ζυμώνεται σε βαρέλια μεγάλης χωρητικότητας (200 λίτρων). Περίπου 65 έως 70 λίτρα ξύδι υψηλής ποιότητας προστίθενται στο βαρέλι μαζί με 15 λίτρα κρασί. Έπειτα από μία εβδομάδα, προστίθενται άλλα 10 έως 15 λίτρα κρασιού και αυτό επαναλαμβάνεται σε εβδομαδιαία διαστήματα. Μετά από περίπου τέσσερις εβδομάδες, το ξύδι μπορεί να αποσυρθεί από το βαρέλι (10 έως 15 λίτρα την εβδομάδα) καθώς προστίθεται περισσότερο κρασί για να αντικαταστήσει το ξύδι. Η οξική ζύμωση είναι αργή και παράγει αποτελέσματα μόνο στην επιφάνεια του υγρού, όπου υπάρχει αρκετό διαλυμένο οξυγόνο, πράγμα που εξασφαλίζει τη μετατροπή της αλκοόλης σε οξικό οξύ. Ένα από τα προβλήματα που αντιμετωπίστηκαν με αυτή τη μέθοδο είναι το πώς να προστεθεί περισσότερο υγρό στο βαρέλι χωρίς να διαταραχθεί η επιπλέουσα καλλιέργεια. Αυτό μπορεί να ξεπεραστεί χρησιμοποιώντας ένα γυάλινο σωλήνα ο οποίος φτάνει στον πυθμένα του κυλίνδρου. Πρόσθετο υγρό διοχετεύεται μέσω του σωλήνα με αποτέλεσμα τα βακτήρια να μένουν αδιατάραχτα. Η ζύμωση αυτή διαρκεί από 8 έως 14 εβδομάδες ανάλογα με τη θερμοκρασία ζύμωσης, την αρχική σύνθεση του αλκοολικού διαλύματος, τη φύση των μικροοργανισμών και την επάρκεια του παρεχόμενου οξυγόνου (Vidra and Németh, 2018). Η

βελτίωση της μεθόδου έγκειται στη διασφάλιση λεπτής μικροβιακής μεμβράνης και μεγάλης επιφάνειας για καλύτερη δέσμευση οξυγόνου.

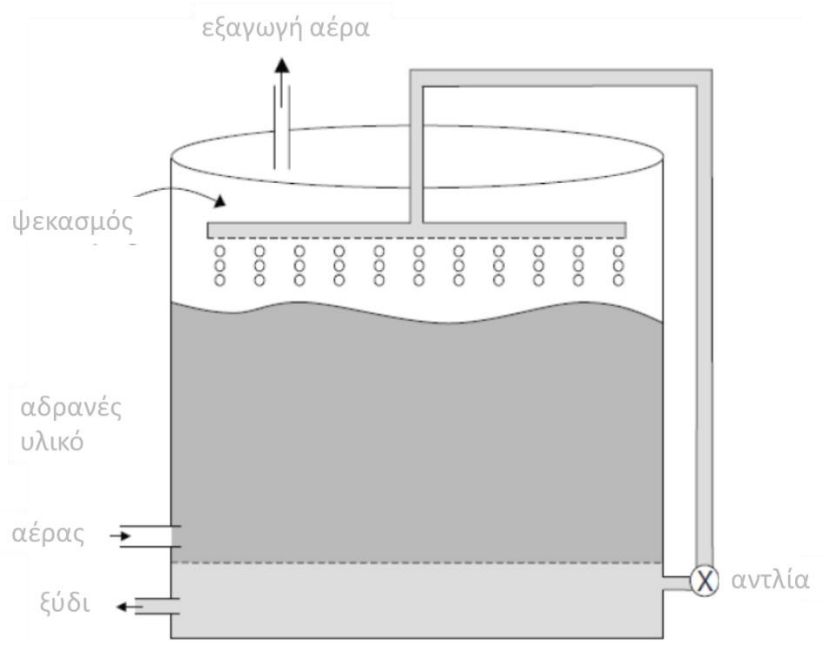


Εικόνα 3: Η μέθοδος της Ορλεάνης για την παραγωγή ξυδιού (Vidra and Németh, 2018)

1.5.1.2 Γερμανική μέθοδος (Generator method)

Η Γερμανική μέθοδος ονομάζεται έτσι επειδή ξεκίνησε αρχικά στη Γερμανία και καλείται επίσης μέθοδος γεννήτριας ή διεργασίες επεξεργασίας. Η μέθοδος αυτή, προκειμένου να επιτύχει μεγαλύτερους ρυθμούς παραγωγής ξυδιού, αυξάνει την επιφάνεια επαφής οξείδωσης με τη χρήση ροκανιδιών ξύλου ως βακτηριακού υποστηρικτικού υλικού. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί μια γεννήτρια, η οποία είναι μια όρθια δεξαμενή γεμάτη με ροκανίδια οξιάς και είναι εφοδιασμένη με συσκευές που επιτρέπουν στο αλκοολικό διάλυμα να διαχυθεί μέσω των ροκανιδιών (Εικόνα 4) (Vidra and Németh, 2018). Πρόκειται για μια διεργασία επιφάνειας όπου ο μικροβιακός πληθυσμός ακινητοποιείται σε ξύλινα ροκανίδια. Ο αέρας διοχετεύεται από σημείο κοντά στον πυθμένα της κυλινδρικής δεξαμενής και εξέρχεται από την κορυφή. Το υγρό που εφαρμόζεται παρασκευάζεται από ένα ρυθμισμένο διάλυμα αλκοόλης, οξινισμένο με οξικό οξύ και ειδικά θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη των βακτηρίων οξικού οξέος. Το υγρό διαχέεται από την κορυφή της δεξαμενής διαμέσου των ροκανιδιών οξιάς. Εν συνεχεία συλλέγεται από τον πυθμένα και τίθεται σε ανακυκλοφορία διαμέσου των ροκανιδιών, με αποτέλεσμα να οξειδώνεται περαιτέρω το

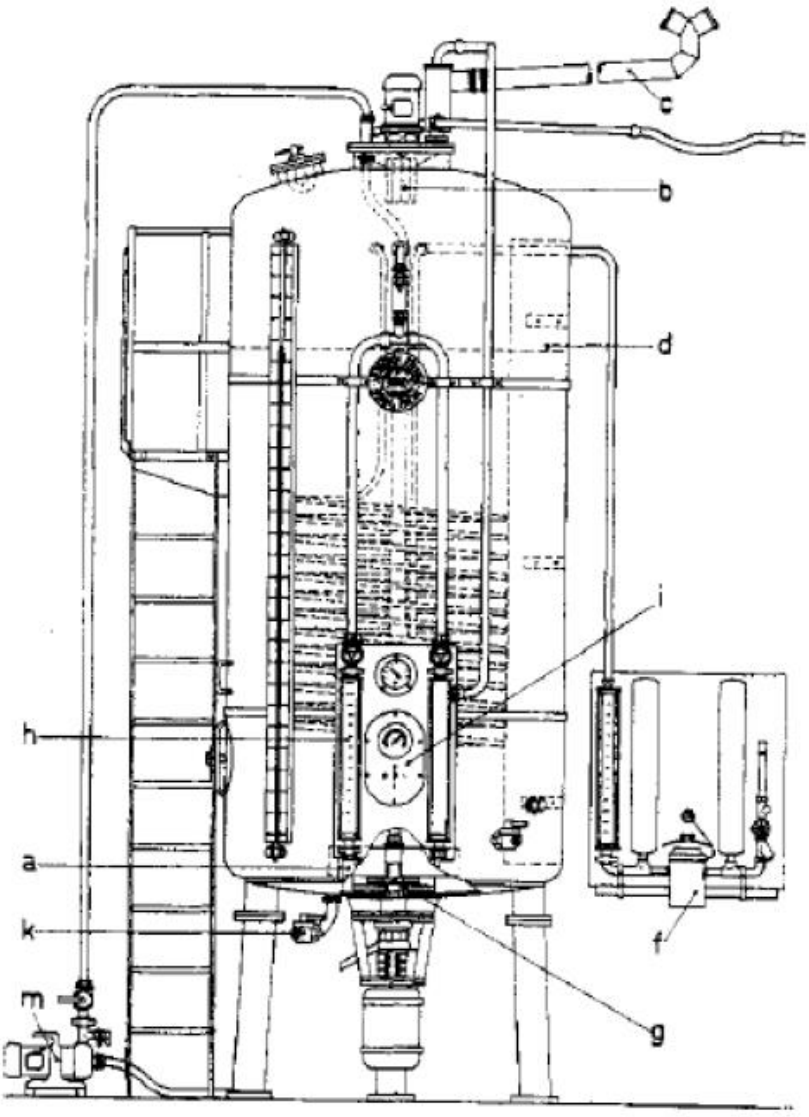
διάλυμα έως ότου ληφθεί ξύδι με την επιθυμητή συγκέντρωση. Η οξείδωση της αλκοόλης από τα βακτήρια οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας η οποία απειλεί τη βιωσιμότητα των βακτηρίων. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ειδικά ψυκτικά πηνία. Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου περιλαμβάνουν τη συσσώρευση νεκρών βακτηρίων οξικού οξέος στα ξύλινα ροκανίδια και την ανάπτυξη βακτηρίων που παράγουν κυτταρίνη, τη μόλυνση του ξυδιού με *anguillulas* και τις δυσκολίες ελέγχου της θερμοκρασίας και της παροχής οξυγόνου (Vidra and Németh, 2018).



Εικόνα 4: Γεννήτρια παραγωγής ξυδιού - Γερμανική μέθοδος (Vidra and Németh, 2018)

1.5.1.3 Μέθοδος βύθισης (Submerged method)

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται από το 1952 για την παραγωγή ξυδιού (Vidra and Németh, 2018) και ουσιαστικά είναι ένα σύστημα βυθισμένης καλλιέργειας όπου τα βακτήρια οξικού οξέος είναι αιωρούμενα στο υγρό που οξειδώνεται και στο οποίο εφαρμόζεται ισχυρός αερισμός για να διασφαλίσει τις απαιτήσεις οξυγόνου. Το σύστημα αποτελείται από δεξαμενές ζύμωσης ανοξείδωτου χάλυβα χωρητικότητας 10.000 – 40.000 λίτρων, σύστημα παροχής αέρα, σύστημα ψύξης, σύστημα ελέγχου αφρού, βαλβίδες φόρτωσης και εκφόρτωσης όπως φαίνεται στην Εικόνα 5, όπου απεικονίζεται ένας ευρέως χρησιμοποιούμενος στη βιομηχανία παραγωγής ξυδιού οξοποιητής Frings.

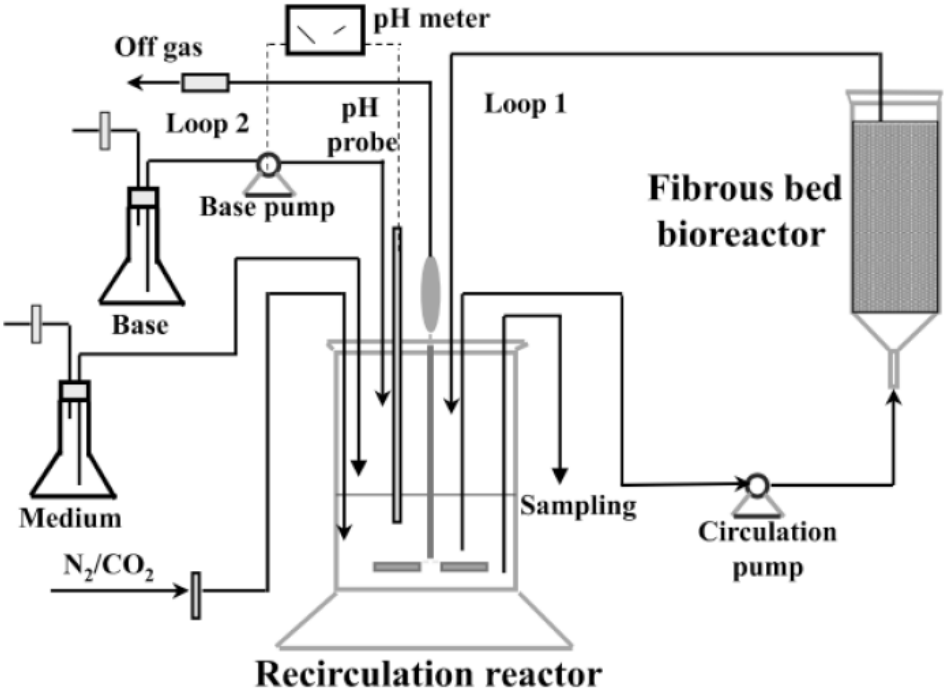


Εικόνα 5: Οξοποιητής Frings a) γραμμή αέρος, b) αντιαφριστικό, c) γραμμή εξάτμισης αέρα, f) βαλβίδα ψύξης νερού, g) αεριστής και κινητήρας, h) ροόμετρο, i) θερμοστάτης, m) αντλία φόρτισης (Vidra and Németh, 2018)

Τα στάδια που ακολουθούνται είναι τρία: η φόρτωση της πρώτης ύλης και ο εμβολιασμός της στο μέσο ζύμωσης, η ζύμωση και η εκφόρτωση του μέσου που έχει υποστεί ζύμωση. Μια ημι-συνεχής διαδικασία απομακρύνει ένα μέρος του τελικού προϊόντος και ένα άλλο παραμένει για να εμβολιάσει τον επόμενο κύκλο, ενώ μια συνεχής διαδικασία απομακρύνει συνεχώς ένα μικρό κλάσμα του βιομετασχημτισμένου προϊόντος, το οποίο αντιπροσωπεύει μια σταθερή σύσταση με το χρόνο και την ανάγκη της συνεχούς παροχής υποστρώματος με στόχο ο όγκος του μέσου ζύμωσης στο βιονατιδραστήρα να παραμένει σταθερός. Είναι απαραίτητη η παροχή θρεπτικών συστατικών και οξυγόνου για την επιβίωση των μικροοργανισμών. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει να επιτυγχάνεται υψηλός ρυθμός οξίνισης σε σύντομο χρονικό διάστημα (Vidra and Németh, 2018).

1.5.1.4 Μέθοδος ζύμωσης ακινητοποιημένων κυττάρων (Immobilized cells fermentation)

Η παραγωγή οξικού οξέος με ακινητοποιημένα κύτταρα διεξάγεται από βιοαντιδραστήρα ινώδους υποστρώματος (Fibrous-Bed Bioreactor – FBB), ο οποίος απεικονίζεται στην Εικόνα 6.



Εικόνα 6: Σχηματική απεικόνιση του συστήματος FBB που χρησιμοποιείται στη ζύμωση ακινητοποιημένων κυττάρων (Vidra and Németh, 2018)

Ο βιοαντιδραστήρας ακινητοποιημένων κυττάρων είναι κατασκευασμένος από γυάλινη στήλη γεμισμένη με βαμβακερά πετσετέ υφάσματα, χωρητικότητας 0,4 – 1 λίτρο ρυθμιζόμενο ανάλογα. Ο βιοαντιδραστήρας συνδέεται με αντιδραστήρα ανακυκλοφορίας 5 λίτρων, ο οποίος περιέχει 4 λίτρα του βασικού μέσου και χρησιμοποιείται κυρίως για τη ρύθμιση του pH. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η υψηλή παραγωγικότητα του αντιδραστήρα που προκύπτει από την υψηλή κυτταρική πυκνότητα. Ο αντιδραστήρας έχει κυτταρικές πυκνότητες μεγαλύτερες από 30 g ανά λίτρο, αυτό-ανανεώνεται και τελικά φτάνει σε μια ισορροπία μεταξύ της ανάπτυξης νέων κυττάρων και της απομάκρυνσης των νεκρών (Fibrous-Bed Bioreactor – FBB). Από τη διαδικασία αυτή παράγονται διάφοροι τύποι απλών και βαλσαμικών ξυδιών και η διαδικασία ωρίμανσης παίζει καθοριστικό ρόλο στην επίτευξη επιθυμητής ποιότητας και σύστασης.

1.5.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή ξυδιού

Στελέχη ζυμομυκήτων

Τα διαφορετικά στελέχη ζύμης που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία της ζύμωσης, δύναται να επηρεάσουν το τελικό παραγόμενο ξύδι. Τα διαφορετικά στελέχη παράγουν διαφορετικές ποσότητες πτητικών ενώσεων και αλκοολικού περιεχομένου. Αυτό καταδεικνύει ότι τα διαφορετικά είδη ξυδιού από άποψη αρώματος, περιεκτικότητας αλκοόλης και οξικού οξέος, θα παράγονται σύμφωνα με τους τύπους των στελεχών που θα χρησιμοποιηθούν (Ho *et al.*, 2017). Παράλληλα, οι (Ubeda *et al.*, 2011) καταδεικνύουν δύο μεθόδους αλκοολικής ζύμωσης, την αυθόρμητη ζύμωση και τη μέθοδο εμβολιασμού με ζυμομύκητα *S. cerevisiae*. Διαπίστωσαν ότι η αλκοολική ζύμωση παρουσία ζυμομυκήτων μπορεί να παράγει υψηλότερα ποσοστά αλκοόλης συγκριτικά με την αυθόρμητη ζύμωση σε πολτό φρούτων.

pH

Το βέλτιστο pH για την ανάπτυξη των βακτηρίων οξικού οξέος κυμαίνεται από τιμές 5,5 έως 6,3. Ωστόσο, διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι τα βακτήρια αυτά μπορούν να επιβιώσουν σε pH 3,0 και ορισμένα στελέχη έχουν απομονωθεί από αεριζόμενα μέσα σε χαμηλές τιμές pH έως και 2,0 (Ho *et al.*, 2017). Τρεις διαφορετικές ομάδες στελεχών ενδέχεται να εμπλέκονται στην παραγωγή ξυδιού: τα ακετοφιλικά στελέχη που αναπτύσσονται σε pH 3,5, τα ακετοανεκτικά στελέχη που αναπτύσσονται σε pH 3,5 έως 6,5 και τα ακετοφοβικά στελέχη που αναπτύσσονται σε τιμές pH άνω του 6,5. Σύμφωνα με τους (Raspor and Goranovič, 2008), μπορεί να υπάρξει μια σταδιακή ανάπτυξη στελεχών, ξεκινώντας από ακετοφοβικά σε ακετοανεκτικά στελέχη ακολουθούμενα από ακετοφιλικά στελέχη, εξαιτίας της αυξημένης περιόδου έκθεσης σε χαμηλό pH και την αυξημένη συγκέντρωση οξικού οξέος.

Επιλογή μεθόδου παραγωγής

Ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο παραγωγής ξυδιού επηρεάζεται και η ποιότητα του τελικού προϊόντος. Η μέθοδος της Ορλεάνης επί παραδείγματι, η οποία απαιτεί μεγαλύτερο χρόνο για την παραγωγή ξυδιού συγκριτικά με τη Γερμανική μέθοδο ή τη μέθοδο βύθισης, μας διασφαλίζει ότι τα υποστρώματα χρησιμοποιούνται πλήρως μεγιστοποιώντας την περιεκτικότητα αιθανόλης και οξικού οξέος στο ξύδι (Ho *et al.*, 2017).

1.6 Είδη ξυδιού

Τα ξύδια ποικίλουν ανάλογα με την περιοχή από την οποία προέρχονται και ο χαρακτηρισμός τους εξαρτάται από τη νομοθεσία κάθε χώρας. Η τοπική παραγωγή έχει προσανατολίσει και το είδος ξυδιού που παράγεται. Τα αγροτικά προϊόντα που βρίσκονται σε πλεόνασμα δίνουν και τις πρώτες ύλες για την παραγωγή ξυδιού.

1.6.1 Είδη ξυδιού παγκοσμίως

Ξύδι ρυζιού

Το ξύδι ρυζιού παράγεται από τη ζύμωση κρασιού από ρύζι και χρησιμοποιείται στην Κίνα, την Ιαπωνία και την Κορέα (Solieri and Giudici, 2009). Πρόκειται για το παλαιωμένο και φιλτραρισμένο προϊόν που παράγεται από την οξική ζύμωση των σακχάρων του ρυζιού (Ho *et al.*, 2017). Οι μέθοδοι ζύμωσης για το ξύδι ρυζιού περιλαμβάνουν μια παραδοσιακή στατική μέθοδο και τις πρόσφατα ανεπτυγμένες μεθόδους συνεχούς καλλιέργειας και καλλιέργειας παρτίδας. Τα Κινέζικα και Γιαπωνέζικα ξύδια ρυζιού είναι ελαφρώς ηπιότερα και γλυκύτερα από τα Δυτικά ξύδια. Υπάρχουν τρεις τύποι ξυδιών ρυζιού και διακρίνονται με βάση το χρώμα τους σε:

- Κεχριμπαρένιο: Με απαλό κεχριμπαρένιο χρώμα το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως σε γλυκόξινα πιάτα
- Κόκκινο: Με απαλό κόκκινο χρώμα
- Μαύρο: Με σκούρο/μαύρο χρώμα το οποίο χρησιμοποιείται ως επιτραπέζιο συνοδευτικό ή ως υγιεινό ποτό. Μπορεί να θεωρηθεί και ως υποκατάστατο του βαλσαμικού ξυδιού λόγω του σκούρου χρώματος και της διαδικασίας παλαίωσης.

Ξύδι βύνης / αποσταγμένο ξύδι βύνης

Το ξύδι από βύνη πρωτοεμφανίστηκε στη Βρετανία, λόγω της υψηλής κατανάλωσης μπύρας, και ουσιαστικά επρόκειτο για ξινισμένη μπύρα. Είναι γνωστό ότι το δημοφιλές ξύδι μιας περιοχής ακολουθεί το δημοφιλές ποτό της, οπότε το ξύδι βύνης είναι δημοφιλές στη Μ. Βρετανία, στις ανατολικές ΗΠΑ και ορισμένες περιοχές της Ευρώπης. Το ξύδι βύνης παράγεται, χωρίς ενδιάμεση απόσταξη, από τη διαδικασία αλκοολικής και οξικής ζύμωσης βυνοποιημένου κριθαριού, με ή χωρίς την προσθήκη δημητριακών, το άμυλο του οποίου μετατρέπεται σε σάκχαρα από τα φυσικά ένζυμα του βυνοποιημένου κριθαριού. Το ξύδι βύνης είναι ανοιχτόχρωμο με ισχυρή όξινη γεύση, ενώ η προσθήκη εκχυλίσματος κριθαριού ή καραμέλας μπορεί να του προσδώσει σκούρο χρώμα. Το αποσταγμένο ξύδι βύνης,

προέρχεται από την απόσταξη ξυδιού βύνης υπό μειωμένη πίεση. Περιέχει μόνο τα πτητικά συστατικά του ξυδιού από το οποίο προέρχεται, είναι άχρωμο, έχει πιο έντονη γεύση και είναι ελαφρώς αρωματικό.

Ξύδι από κρασί και σταφύλια

Το ξύδι του κρασιού είναι φτιαγμένο από κόκκινο ή λευκό κρασί και είναι το ξύδι που χρησιμοποιείται πιο συχνά στις χώρες της Μεσογείου και της Κεντρικής Ευρώπης. Όπως και με το κρασί, υπάρχει μεγάλη ποικιλία στην ποιότητα. Τα καλύτερα ξύδια κρασιού ωριμάζουν σε ξύλο για 2 χρόνια και παρουσιάζουν μια πολύπλοκη γεύση. Τα ακριβότερα ξύδια από κρασί προέρχονται από μεμονωμένες ποικιλίες κρασιού, όπως το Champagne, το Sherry ή το Pinot Grigio.

Εκτός από το οξικό οξύ και την αιθανόλη, το ξύδι περιέχει δευτερεύοντα συστατικά που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο άρωμα, τη γεύση και τις συντηρητικές ιδιότητές του. Τα συστατικά αυτά προέρχονται από τις πρώτες ύλες, τα προστιθέμενα θρεπτικά συστατικά και το νερό που χρησιμοποιείται για την αραίωση. Σχηματίζονται επίσης από τα βακτήρια οξικού οξέος ή από την επίδραση διάφορων συστατικών. Τα ξύδια από κρασί περιέχουν το ίδιο φάσμα αμινοξέων με το ξύδι αλκοόλης αλλά σε μεγαλύτερες ποσότητες. Επίσης παρουσιάζουν μεγαλύτερο αριθμό και περιεκτικότητα πολυφαινολικών ενώσεων σε σχέση με άλλα ξύδια και μάλιστα αυτά που προέρχονται από οίνους που διατηρούνται για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε επαφή με τα σταφύλια, η ποσότητα των πολυφαινολών που εξάγεται είναι ακόμη μεγαλύτερη.

Βαλσαμικό ξύδι

Το βαλσαμικό ξύδι παράχθηκε πρώτη φορά στην Ιταλία και υπάρχουν δύο τύποι, ο παραδοσιακός και ο εμπορικός τύπος. Τα παραδοσιακά βαλσαμικά ξύδια είναι παραδοσιακά τρόφιμα, παρόμοια με τα κρασιά, με μακρά ιστορία και καλά αναπτυγμένες διαδικασίες παραγωγής. Τα σταφύλια παραμένουν όσο το δυνατόν περισσότερο στο αμπέλι ώστε να αυξηθούν τα επίπεδα σακχάρων. Η παλαίωση λαμβάνει χώρα σε μια σειρά από βαρέλια κατασκευασμένα από μια ποικιλία ξύλων και μπορεί να παράγει ξύδι ηλικίας έως 25 ετών (Ho *et al.*, 2017). Από την άλλη πλευρά, η εμπορική εκδοχή του βαλσαμικού ξυδιού ονομάζεται *Aceto Balsamico di Modena* και πρέπει να είναι παλαιωμένη για τουλάχιστον δύο μήνες και έως τρία έτη για να πληρούνται οι ελάχιστες απαιτήσεις για την αξίωση της προστατευόμενης γεωγραφικής ένδειξης. Υπάρχουν ορισμένοι παράγοντες που επηρεάζουν τις χημικές και οργανοληπτικές ιδιότητες του ξυδιού, όπως το χρησιμοποιούμενο σύστημα

οξείδωσης, η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα και ο χρόνος που διαρκεί η ωρίμανση στο ξύλο.

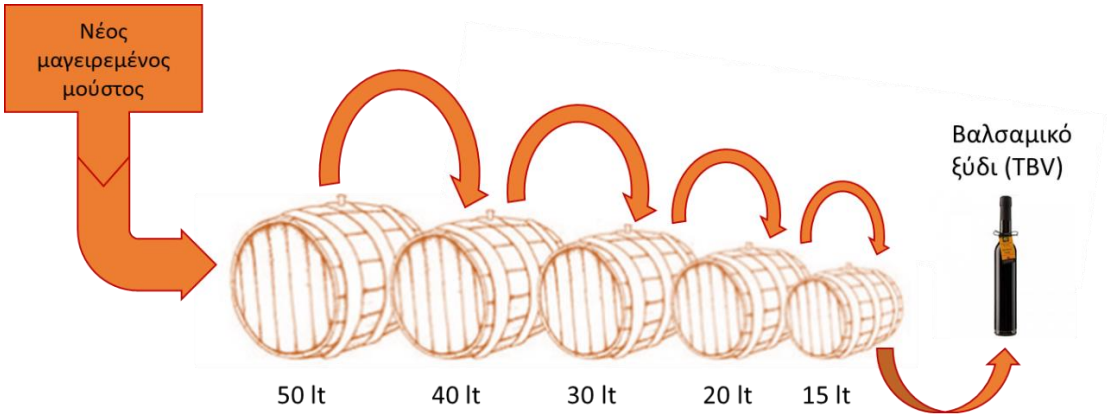
Παραδοσιακό βαλσαμικό ξύδι (Traditional Balsamic Vinegar – TBV)

Ο όρος "βαλσαμικό ξύδι" χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει σάλτσες και καρυκεύματα με ιδιαίτερη γλυκιά γεύση. Στην Ιταλία υπάρχουν δύο τύποι βαλσαμικού ξυδιού, το Βαλσαμικό ξύδι της Μόντενα και το παραδοσιακό βαλσαμικό ξύδι (Traditional Balsamic Vinegar – TBV). Το πρώτο είναι ένα αρωματικό ξύδι κρασιού που λαμβάνεται με ανάμειξη μαγειρεμένου μούστου με ξύδι κρασιού και, σε ορισμένες περιπτώσεις, με την προσθήκη μικρής ποσότητας καραμέλας. Το παραδοσιακό βαλσαμικό ξύδι παρασκευάζεται στη Μόντενα και στην επαρχία Reggio Emilia με μαγειρεμένο μούστο σταφυλιών, μέσω μιας διαδικασίας τριών σταδίων:

1) Μετατροπή των σακχάρων σε αιθανόλη από ζυμομύκητες
2) Οξείδωση αιθανόλης προς οξικό οξύ με βακτήρια οξικού οξέος (AAB)
3) Τουλάχιστον δώδεκα χρόνια παλαίωσης.

Το τελικό προϊόν είναι ένα πολύ πυκνό, σκούρο-καφέ παλαιωμένο ξύδι, με γλυκιά και ξινή γεύση, φρουτώδες και πολύπλοκο σε γεύση.

Το παραδοσιακό βαλσαμικό ξύδι αποκτά τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του κατά τη διάρκεια μακράς παλαίωσης που πραγματοποιείται με μια δυναμική τεχνολογία. Ένα σύνολο από πέντε έως επτά βαρέλια διαφορετικών μεγεθών και ξύλων γεμίζονται με μαγειρεμένο μούστο που προηγουμένως έχει υποστεί ζύμωση και οξείδωση (Solieri and Giudici, 2009). Ένα μικρό μέρος ξυδιού αφαιρείται κάθε χρόνο από το μικρότερο βαρέλι, το οποίο στη συνέχεια αναπληρώνεται από το ξύδι του αμέσως μεγαλύτερου βαρελιού. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για κάθε βαρέλι μέχρι το τελευταίο και μεγαλύτερο σε μέγεθος βαρέλι να λαμβάνει νέο μαγειρεμένο μούστο για να αναπληρώσει το ξύδι που απομακρύνεται. Το αποτέλεσμα είναι κάθε βαρέλι να περιέχει ένα μείγμα ξυδιών διαφορετικής ηλικίας και η ηλικία του μείγματος αυξάνεται από το μεγαλύτερο προς το μικρότερο βαρέλι ανάλογα με τον όγκο των βαρελιών και την ποσότητα ξυδιού που μεταφέρεται (Solieri and Giudici, 2009). Στην Εικόνα 7 απεικονίζεται η διαδικασία μεταφοράς και αναπλήρωσης ξυδιού.



Εικόνα 7:Διαδικασία μεταφοράς και αναπλήρωσης ξυδιού για την παραγωγή παραδοσιακού βαλσαμικού ξυδιού (TBV)

Το παραδοσιακό βαλσαμικό ξύδι έχει αναγνωριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση ως προϊόν Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης (ΠΟΠ) και παράγεται υπό την επίβλεψη διαφόρων κοινοπραξιών σύμφωνα με τους επίσημους κανονισμούς τους για την παραγωγή του.

Ξύδι Sherry (Jerez Vinegar)

Το ξύδι Jerez είναι ένα ιδιαίτερα ποιοτικό ξύδι κρασιού από τη Νοτιοδυτική Ισπανία. Πρόκειται για ένα βραβευμένο προϊόν αντίστοιχης ποιότητας με τους οίνους και τα μπράντι της περιοχής. Παράγεται αποκλειστικά από κρασιά Sherry ακολουθώντας παραδοσιακές τεχνικές γήρανσης. Έχει σημαντική περιεκτικότητα σε αμινοξέα, οργανικά οξέα, ακεταλδεΰδες, εστέρες και πολυφαινόλες. (Solieri and Giudici, 2009). Μαζί με το παραδοσιακό βαλσαμικό ξύδι αποτελούν τα πλέον εκλεπτυσμένα και διάσημα ξύδια (Ho *et al.*, 2017).

Μηλόξιδο (ξύδι από μηλίτη)

Το ξύδι από μήλο ή ξύδι μηλίτη ή μηλόξιδο, παρασκευάζεται από χυμό μήλου ή συμπυκνωμένο χυμό μήλου μέσω αλκοολικής και οξικής ζύμωσης. Το μηλόξιδο είναι ευρέως διαδεδομένο σε πολλές χώρες όπως η Αυστρία, το Ηνωμένο Βασίλειο, οι ΗΠΑ και η Σουηδία. Είναι φτιαγμένο από φρέσκα, θρυμματισμένα, βιολογικά καλλιεργούμενα μήλα και αφήνεται να ωριμάσει σε ξύλινα βαρέλια. Παραδοσιακά, τόσο η αλκοολική όσο και η οξική ζύμωση του χυμού των μήλων διεξάγονται στο ίδιο βαρέλι με τη φυσική εμφάνιση ζυμών και βακτηρίων οξικού οξέος (AAB). (Solieri and Giudici, 2009).

Άλλα ξύδια

Τα ξύδια ανά τον κόσμο έχουν παραχθεί από διάφορες πρώτες ύλες ανάλογα με τη διαθεσιμότητά τους σε κάθε περιοχή. Έτσι συναντάμε ξύδια από γάλα καρύδας, από μάνγκο, από σόργο, από φοίνικα, από μπανάνα, από μπαμπού, από ανανά, από κακάο και από κάσιους (Solieri and Giudici, 2009)

Ξύδι από ορό γάλακτος

Τα ξύδια, πέραν του κρασιού και των χυμών, μπορούν επίσης να παραχθούν από άλλες μη συμβατικές πηγές που περιέχουν σάκχαρα, όπως ο ζυμωμένος ορός ή διήθημα ορού γάλακτος, τα οποία αποτελούν παραπροϊόντα της γαλακτοκομικής βιομηχανίας. Ο ορός γάλακτος είναι το υγρό που παραμένει μετά το πήξιμο του γάλακτος και το στράγγισμα. Χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε πολλά μεταποιημένα τρόφιμα και περιέχει πρωτεΐνες α-λακταλβουμίνη και β-λακτοσφαιρίνη και γλυκομακροπεπτίδια (Solieri and Giudici, 2009). Η αυξανόμενη ζήτηση των γαλακτοκομικών προϊόντων οδηγεί σε αυξανόμενες ποσότητες παραγόμενου ορού γάλακτος με συνεπακόλουθες περιβαλλοντικές απειλές. Κρίνεται απαραίτητο να υπάρχουν εναλλακτικές χρήσης του ορού γάλακτος με τις ολοένα αυξανόμενες παραγόμενες ποσότητες και η παραγωγή ξυδιού αποτελεί μια σημαντική λύση.

Η παραγωγή ξυδιού από ορό γάλακτος ξεκινά με την αλκοολική ζύμωση του υποστρώματος ορού γάλακτος και ακολουθείται από την οξική ζύμωση. Η αλκοολική ζύμωση ορού γάλακτος (ή ορού γάλακτος συμπληρωμένου με λακτόζη) μπορεί να πραγματοποιηθεί με *Kluyveromyces marxianus* υπό μικροαερόβιες συνθήκες (Solieri and Giudici, 2009). Αυτή η ζύμωση είναι ένα κρίσιμο βήμα στην παραγωγή ξυδιού καθώς ο ορός γάλακτος παρουσιάζει διατροφικές ελλείψεις που καθιστούν δύσκολη την ανάπτυξη της ζύμης. Το αλκοολικό προϊόν που λαμβάνεται χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα στην οξική ζύμωση, η οποία ουσιατικά είναι ένας αερόβιος βιομετασχηματισμός της αιθανόλης που περιέχεται στο προϊόν, σε οξικό οξύ. Η διαδικασία πρέπει να διεξάγεται χρησιμοποιώντας στελέχη *Gluconacetobacter liquefaciens* ή *Acetobacter pasteurianus* λόγω της καλύτερης ανάπτυξής τους σε αιθανόλη (Solieri and Giudici, 2009).

1.6.2 Είδη ξυδιού στην Ελλάδα

Η Ελληνική νομοθεσία είναι ξεκάθαρη στο τι θεωρείται ξύδι και τι θεωρείται υποκατάστατο ξυδιού. Σύμφωνα με το νόμο (Ν. 4303/2014 (ΦΕΚ Α 231/17-10-2014), 2014)ανάλογα με τις

χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες, το ξύδι που παράγεται διακρίνεται στις ακόλουθες κατηγορίες

- **Ξύδι από οίνο**: Το ξύδι που προέρχεται αποκλειστικά από την οξική ζύμωση του οίνου
- **Ξύδι από ξηρή σταφίδα**: Το ξύδι που παράγεται αποκλειστικά από αλκοολική και οξική ζύμωση των υγρών εκχύλισης της ξηρής σταφίδας
- **Ξύδι από φρούτα:** Το ξύδι που παράγεται από οξική ζύμωση ή αλκοολική και οξική ζύμωση φρούτων, καθώς και το ξύδι που προκύπτει από αλκοολική και οξική ζύμωση μη οινοποιήσιμων σταφυλιών, συμπεριλαμβανομένων των απορρόγων σταφυλιών (απορρίμματα συσκευαστηρίων σταφυλιών) ή και των οινοποιήσιμων σταφυλιών σε ανάμιξη με εκχύλισμα ξηρής σταφίδας.
- **Ξύδι από αλκοόλη:** Το ξύδι που παράγεται από οξική ζύμωση της αιθυλικής αλκοόλης (ως αιθυλική αλκοόλη νοείται η αιθυλική αλκοόλη γεωργικής προέλευσης, το απόσταγμα οίνου, το απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής, το απόσταγμα οινολασπών, το απόσταγμα σταφίδας, η ακατέργαστη αλκοόλη ως και το προϊόν απόσταξης γεωργικής προέλευσης, όπως ορίζονται στην ενωσιακή και εθνική νομοθεσία)
- **Ξύδι από δημητριακά:** Το ξύδι που παράγεται από αλκοολική και οξική ζύμωση βύνης δημητριακών ή δημητριακών
- **Ξύδι από μέλι:** Το ξύδι που παράγεται από αλκοολική και οξική ζύμωση μελιού ή βρώσιμων υπολειμμάτων μελισσοκομίας
- **Ξύδι από μπύρα:** Το ξύδι που παράγεται από αλκοολική και οξική ζύμωση μπύρας
- **Βαλσαμικό ξύδι:** Το προϊόν που λαμβάνεται είτε με προσθήκη σε ξύδι αμπελοοινικής προέλευσης συμπυκνωμένου γλεύκους σταφυλιών ή/και ανακαθαρισμένου συμπυκνωμένου γλεύκους σταφυλιών, όπως αυτά ορίζονται στον Κανονισμό (ΕΕ) αριθμ. 1308/2013 είτε με μερική αλκοολική ζύμωση και στη συνέχεια με οξική ζύμωση του προϊόντος συμπύκνωσης των υγρών που λαμβάνονται από την εκχύλιση ξηράς σταφίδας.

Κάθε προϊόν που παράγεται από αραίωση οξικού οξέος, κατάλληλου για κατανάλωση, σε νερό, το οποίο χρησιμοποιείται ως υποκατάστατο ξυδιού, καθώς και οποιοδήποτε μίγμα αυτού του προϊόντος με ξύδι, δεν θεωρείται ξύδι αλλά χαρακτηρίζεται ως τεχνητό ξύδι.

1.7 Ποιοτικά κριτήρια του ξυδιού

Η τελική ποιότητα του παραγόμενου ξυδιού εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η επιλογή της κατάλληλης μαγιάς, η πρώτη ύλη, η μέθοδος παραγωγής και η παλαίωση. Η αξιολόγηση της ποιότητας του τελικού προϊόντος απαιτεί τον προσδιορισμό ενός αριθμού ενώσεων για την οργανοληπτική ανάλυση.

Άρωμα

Οι αρωματικές ενώσεις καθορίζουν σημαντικά την ποιότητα του ξυδιού. Το άρωμα αποτελεί ένα σύνθετο κλάσμα χημικών ενώσεων, στις οποίες συγκαταλέγονται αιθέρες, οξέα, αλκοόλες, φαινόλες, εστέρες κ.α. Κύριες ενώσεις σε ξύδι από κρασί αποτελούν το οξικό οξύ και ο οξικός αιθυλεστέρας.

Παλαίωση

Κατά τη διάρκεια της παλαίωσης, η επαφή με το ξύλο προκαλεί μια σημαντική ενίσχυση του αρώματος. Η διαδικασία της παλαίωσης εμπεριέχει τον πολυμερισμό των ενώσεων, την απελευθέρωση ενώσεων από το ξύλο και τις απώλειες λόγω εξάτμισης. Σύμφωνα με Cerezo *et al.*, 2008, μια παλαίωση της τάξης των 2 ετών σε δρύινα βαρέλια έχει ως αποτέλεσμα την εξαγωγή σημαντικού αριθμού φαινολικών ενώσεων, κυρίως αρωματικών αλδεϋδων.

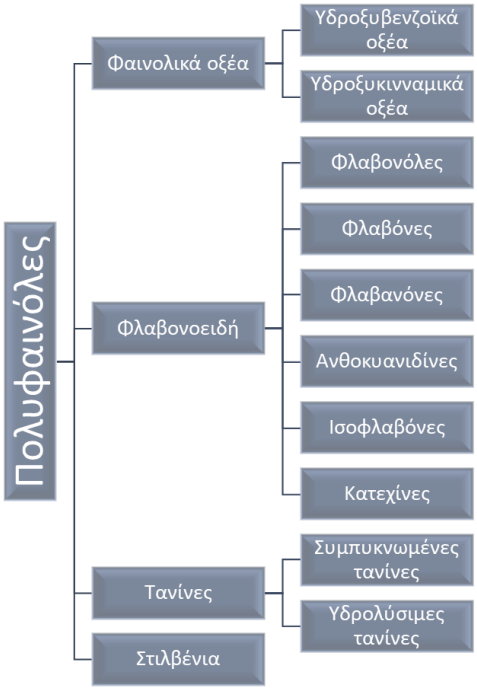
Παρουσία πολυφαινολικών ενώσεων

Οι πολυφαινολικές ενώσεις αποτελούν σημαντικό χαρακτηριστικό των ξυδιών, καθώς τους αποδίδουν αντιοξειδωτική δράση, καθοριστικό χρώμα και στυφή γεύση. Οι φαινολικές ενώσεις έχουν αποδειχθεί ότι αποτελούν σημαντικούς δείκτες για την ποιότητα και την προέλευση των ξυδιών. Έτσι οι φαινολικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους διαφοροποιούν τα παλαιωμένα ξύδια από αυτά που δεν έχουν ωριμάσει και τα ξύδια Sherry από άλλα ξύδια λευκών οίνων (Cerezo *et al.*, 2008).

Κεφάλαιο 2 – Πολυφαινόλες

2.1 Γενικά

Τα φυτά αποτελούν πλούσιες πηγές λειτουργικών διατροφικών μικροθρεπτικών, ινών και φυτοχημικών συστατικών, όπως το ασκορβικό οξύ, τα καροτενεοειδή και οι φαινολικές ενώσεις, όπου μεμονωμένα ή σε συνδυασμό μπορούν να είναι επωφελείς για την υγεία (Ozcan *et al.*, 2014). Οι πολυφαινόλες είναι συνήθη συστατικά των τροφίμων φυτικής προέλευσης και περιλαμβάνουν μια ευρεία ποικιλία μορίων που έχουν μια δομή πολυφαινόλης (δηλαδή μερικές ομάδες υδροξυλίου σε αρωματικούς δακτυλίους), αλλά επίσης μόρια με έναν δακτύλιο φαινόλης, όπως φαινολικά οξέα και φαινολικές αλκοόλες (D'Archivio *et al.*, 2007).



Σχήμα 3: Βασικές κατηγορίες πολυφαινολικών ενώσεων

Οι πολυφαινόλες χωρίζονται σε διάφορες κλάσεις ανάλογα με τον αριθμό φαινολικών δακτυλίων που περιέχουν και τα δομικά στοιχεία που δεσμεύουν τους δακτυλίους αυτούς μεταξύ τους. Η γενετική των φυτών, η σύνθεση του εδάφους, οι συνθήκες ανάπτυξης, το στάδιο ωρίμανσης και οι συνθήκες μετά τη συγκομιδή είναι παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα και ποσότητα των πολυφαινολών στα φυτικά τρόφιμα (Ozcan *et al.*, 2014). Οι φαινολικές ενώσεις μπορούν να κατηγοριοποιηθούν όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.

Οι πολυφαινόλες ευθύνονται για το χρώμα και τη γεύση των τροφίμων αλλά ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά τους είναι η ικανότητα απομάκρυνσης ριζών, στοιχείο αντιοξειδωτικής δράσης, που τις καθιστά σημαντικό παράγοντα του χημικού μηχανισμού άμυνας των φυτών σε παθογόνα.

Φαινολικά οξέα

Τα φαινολικά οξέα ταξινομούνται σε δύο ομάδες, τα υδροξυβενζοϊκά και τα υδροξυκινναμικά οξέα. Στα πρώτα περιλαμβάνονται το γαλλικό, το βαλλικό και το συριγγικό ενώ στα δεύτερα περιλαμβάνονται το καφεϊκό, το φερουλικό και το σιναπικό. Κύριες πηγές των φαινολικών οξέων αποτελούν τα μύρτιλα, τα κράνα, τα αχλάδια, τα κεράσια, τα μήλα, τα πορτοκάλια, τα γκρέιπφρουτ, τα λεμόνια, τα ροδάκινα, η πατάτα, το μαρούλι, το σπανάκι, οι κόκκοι του καφέ, το τσάι και ο μηλίτης (Ozcan *et al.*, 2014).

Φλαβονοειδή

Τα φλαβονοειδή είναι οι πολυπληθέστερες πολυφαινόλες στην ανθρώπινη διατροφή και αντιπροσωπεύουν πλέον των μισών φαινολικών ενώσεων που ανέρχονται στις 8000. Είναι ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους και διακρίνονται στις ανθοκυανίνες και τις ανθοξανθίνες. Απαντώνται κυρίως στα βατόμουρα, τη μαύρη σταφίδα, τα μύρτιλα, τα σταφύλια, τις φράουλες, τα κεράσια, τα δαμάσκηνα, τα κράνα, το ρόδι και το σμέουρο (Ozcan *et al.*, 2014).

Τανίνες

Οι τανίνες είναι μια ομάδα υδατοδιαλυτών πολυφαινολών, σχετικά υψηλού μοριακού βάρους, που βρίσκονται σε σύμπλοκα με αλκαλοειδή, πολυσακχαρίτες και πρωτεΐνες. Βρίσκονται στους σπόρους και τη φλούδα των σταφυλιών, στους χυμούς μήλων, στις φράουλες, τα σμέουρα, τα ρόδια, τα καρύδια, τα ροδάκινα, τα βατόμουρα, το κακάο, τη σοκολάτα, το τσάι, το μηλίτη, τον καφέ και τα άγουρα φρούτα (Ozcan *et al.*, 2014).

Στιλβένια

Τα στιλβένια χαρακτηρίζονται δομικά από την παρουσία ενός πυρήνα 1,2-διφαινυλαιθυλενίου με ομάδες υδροξυλίου υποκατεστημένες επί των αρωματικών δακτυλίων και συναντώνται με τη μορφή μονομερών ή ολιγομερών. Η πιο γνωστή ένωση είναι η τρανσρεσβερατρόλη και οι κυριότερες διατροφικές πηγές των στιλβενίων περιλαμβάνουν σταφύλια, κρασί, σόγια, φιστίκια και προϊόντα φιστικιού (Ozcan *et al.*, 2014).

2.2 Βιοδιαθεσιμότητα των πολυφαινολών

Οι βιολογικές ιδιότητες των πολυφαινολών εξαρτώνται από τη βιοδιαθεσιμότητά τους (Scalbert and Williamson, 2000). Η βιοδιαθεσιμότητα μπορεί να οριστεί ως η αναλογία της θρεπτικής ουσίας που αφομοιώνεται, απορροφάται και μεταβολίζεται μέσω φυσιολογικών οδών, οπότε δεν είναι μόνο σημαντικό να γνωρίζουμε την ποσότητα ενός θρεπτικού συστατικού που υπάρχει σε συγκεκριμένα τρόφιμα ή συμπληρώματα διατροφής, αλλά ακόμη σημαντικότερο είναι να γνωρίζουμε πόσο από αυτό είναι βιοδιαθέσιμο (D'Archivio *et al.*, 2007). Η βιοδιαθεσιμότητα των φαινολικών ενώσεων μπορεί επίσης να επηρεαστεί από διαφορές στις δομές των κυτταρικών τοιχωμάτων, τη θέση των γλυκοσιδίων στα κύτταρα και τη σύνδεση των φαινολικών ενώσεων εντός της τροφικής μήτρας (Ozcan *et al.*, 2014).

Ο μεταβολισμός πολλών πολυφαινολών είναι εν γένει κατανοητός, με τα αγλυκόνια να μπορούν να απορροφηθούν από το λεπτό έντερο. Ωστόσο, οι περισσότερες πολυφαινόλες που υπάρχουν σε τρόφιμα με τη μορφή εστέρων, γλυκοσιδίων ή πολυμερών, δεν μπορούν να απορροφηθούν στη φυσική τους μορφή και πρέπει να υδρολυθούν από τα εντερικά ένζυμα και την εντερική μικροχλωρίδα, οπότε και υποβάλλονται σε εκτεταμένη τροποποίηση. Κατά συνέπεια, οι μορφές που φθάνουν στο αίμα και στους ιστούς είναι διαφορετικές από αυτές που υπάρχουν στα τρόφιμα και καθίσταται δύσκολο να εντοπιστούν όλοι οι μεταβολίτες και να αξιολογηθεί η βιολογική τους δραστηριότητα.

Κρίνεται απαραίτητο να προσδιοριστούν ποιές είναι οι καλύτερα απορροφούμενες πολυφαινόλες, ποιές είναι οι ενεργοί μεταβολίτες και ποιές οδηγούν στο σχηματισμό των ενεργών μεταβολιτών. Η χημική δομή των πολυφαινολών είναι αυτή που καθορίζει το ρυθμό και την έκταση της απορρόφησης και τη φύση των μεταβολιτών στο πλάσμα, παρά η συγκέντρωσή τους. Οι πιο συνηθισμένες πολυφαινόλες στη διατροφή δεν είναι απαραίτητα και αυτές που οδηγούν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ενεργών μεταβολιτών, άρα οι βιολογικές ιδιότητες μεταξύ των πολυφαινολών παρουσιάζουν διαφορές.

Έμμεσες ενδείξεις απορρόφησης από το φράγμα του εντέρου είναι η αύξηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας του πλάσματος μετά την κατανάλωση τροφών πλούσιων σε πολυφαινόλες, πράγμα που παρατηρήθηκε για ένα ευρύ φάσμα τροφίμων όπως το τσάι, το κόκκινο κρασί, η μαύρη σταφίδα και ο χυμός μήλου (Scalbert and Williamson, 2000). Πιο άμεσες αποδείξεις για τη βιοδιαθεσιμότητα μερικών φαινολικών ενώσεων έχουν ληφθεί μετρώντας τις συγκεντρώσεις τους στο πλάσμα και τα ούρα μετά την κατάποση είτε καθαρών ενώσεων είτε τροφίμων με γνωστό περιεχόμενο της ενδιαφέρουσας ένωσης.

Οι πολυφαινόλες που απορροφώνται, μεταβολίζονται στο συκώτι, εκκρίνονται στη χολή και φτάνουν στο έντερο σε διαφορετική χημική μορφή, ενώ οι πολυφαινόλες που δεν απορροφώνται στο στομάχι ή στο λεπτό έντερο και μεταφέρονται στο έντερο, δεν αλλάζουν χημική δομή. Η μικροχλωρίδα του εντέρου έχει καταλυτικές και υδρολυτικές ιδιότητες για τη διάσπαση των πολυφαινολών σε απλούστερες ενώσεις, όπως φαινολικά οξέα (Ozcan *et al.*, 2014).

2.3 Δράση φαινολικών συστατικών

Σύμφωνα με τους Ozcan *et al.*, 2014 οι μέχρι τώρα επιδημιολογικές γνώσεις τονίζουν ότι οι πολυφαινόλες εμφανίζουν σημαντικές λειτουργίες όπως η αναστολή των παθογόνων μικροοργανισμών και των μικροοργανισμών αποσύνθεσης, η αντι-εναπόθεση τριγλυκεριδίων, η μείωση της συχνότητας εμφάνισης μη μεταδοτικών ασθενειών όπως οι καρδιαγγειακές παθήσεις, ο διαβήτης, ο καρκίνος και το εγκεφαλικό επεισόδιο, αντιφλεγμονώδες και αντιαλλεργικό αποτέλεσμα μέσω διεργασιών που αφορούν δραστικά είδη οξυγόνου. Αυτές οι προστατευτικές επιδράσεις αποδίδονται εν μέρει σε φαινολικούς δευτερογενείς μεταβολίτες. Οι πολυφαινόλες εμφανίζουν την αντιοξειδωτική τους ικανότητα, ανάλογα με την κατάσταση υδροξυλίωσης των αρωματικών τους δακτυλίων, συμπεριλαμβανομένης της α) δέσμευσης ελεύθερων ριζών, β) χηλίωσης και σταθεροποίησης δισθενών κατιόντων και γ) διαμόρφωσης ενδογενών αντιοξειδωτικών ενζύμων.

Τα φαινολικά οξέα, οι υδρολυόμενες τανίνες και τα φλαβονοειδή έχουν αντι-καρκινογόνα και αντι-μεταλλαξιογόνα αποτελέσματα, καθώς δρουν ως προστατευτικοί παράγοντες του DNA κατά των ελεύθερων ριζών, αδρανοποιώντας καρκινογόνους παράγοντες, αναστέλλοντας τα ένζυμα που εμπλέκονται στην προκαρκινογόνο ενεργοποίηση και ενεργοποιώντας ένζυμα αποτοξίνωσης ξενοβιοτικών (Ozcan *et al.*, 2014). Συγκεκριμένα, τα φλαβονοειδή και το L-ασκορβικό οξύ έχουν συνεργιστική προστατευτική δράση έναντι των οξειδωτικών βλαβών του DNA στα λεμφοκύτταρα. Έχει παρατηρηθεί ότι μια διατροφή πλούσια σε λαχανικά μειώνει τον κίνδυνο για καρκίνο του παχέος εντέρου. Τόσο τα χλωρογενικά όσο και τα καφεϊκά οξέα είναι αντιοξειδωτικά *in vitro* και είναι δυνητικοί αναστολείς για τον σχηματισμό μεταλλαξιογόνων και καρκινογόνων N-νιτροζοικών ενώσεων *in vitro* (Ozcan *et al.*, 2014).

Τα φλαβονοειδή, οι κατεχίνες και τα παράγωγά τους θεωρούνται ως θεραπευτικοί παράγοντες σε μελέτες επικεντρωμένες σε εκφυλιστικές νόσους και διαδικασίες γήρανσης του εγκεφάλου και χρησιμεύουν ως πιθανά νευροπροστατευτικά μέσα σε προοδευτικές

νευροεκφυλιστικές διαταραχές όπως ασθένειες του Πάρκινσον και του Αλτσχάιμερ. Οι υψηλές προσλήψεις φλαβονοειδών οδηγούν σε μείωση της οξειδώσεως LDL (Ozcan *et al.*, 2014).

Η ρεσβερατρόλη, είναι το πιο γνωστό μόριο στα σταφύλια και το κόκκινο κρασί για την προάσπιση της υγείας και έχει μελετηθεί για τις επιδράσεις της στα γονίδια καθώς επίσης και στην καρδιά, το στήθος, τον προστάτη, τη μήτρα και το ανοσοποιητικό σύστημα (Ozcan *et al.*, 2014). Επιπλέον, πρόσφατες μελέτες δείχνουν ότι η ρεσβερατρόλη διατηρεί υγιή νεύρα και σημαντικές λειτουργίες του εγκεφάλου, συμπεριλαμβανομένων των γνωστικών διεργασιών (Ozcan *et al.*, 2014).

Οι τανίνες έχει αναφερθεί ότι είναι υπεύθυνες για μειώσεις στην πρόληψη τροφής, στο ρυθμό ανάπτυξης, στη μεταβολιζόμενη ενέργεια και την αφομοιωσιμότητα των πρωτεϊνών, οπότε και οι τροφές πλούσιες σε τανίνες έχουν μικρή θρεπτική αξία. Ωστόσο η κύρια επίδραση των τανινών δεν οφείλεται στην αναστολή της κατανάλωσης ή της πέψης των τροφίμων αλλά στη μειωμένη αποτελεσματικότητα της μετατροπής των απορροφημένων θρεπτικών σε νέες ουσίες του σώματος. Τα αντικαρκινικά και αντιμεταλλακτικά δυναμικά των τανινών δύναται να σχετίζονται με την αντιοξειδωτική τους ιδιότητα, η οποία είναι σημαντική για την προστασία της κυτταρικής οξειδωτικής βλάβης, συμπεριλαμβανομένης της υπεροξείδωσης των λιπιδίων. Οι τανίνες επίσης συμβάλουν θετικά στις ήδη υπάρχουσες φυσιολογικές λειτουργίες του οργανισμού, όπως η επιτάχυνση της πήξης του αίματος, η μείωση της αρτηριακής πίεσης, η μείωση του επιπέδου των λιπιδίων στον ορό κ.α. (Ozcan *et al.*, 2014).

Οι πολυφαινόλες (φαινολικό οξύ, στιλβένια, τανίνες, ισοφλαβόνες κατεχίνες πράσινου τσαγιού) έχουν αναφερθεί ότι αναστέλλουν την αναπαραγωγή και την ανάπτυξη πολλών μυκήτων, ζυμών, ιών και βακτηρίων, όπως η σαλμονέλα, το κλωστηρίδιο, ο βάκιλος ή χλαμυδόφιλα της πνευμονίας, το δονάκιο της χολέρας και το εντεροβακτήριο *E.coli*. Αυτή η αντιμικροβιακή ιδιότητα των πολυφαινολικών ενώσεων μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην επεξεργασία τροφίμων για αύξηση της διάρκειας ζωής, όπως τα φιλέτα γατόψαρου, δεδομένου ότι χρησιμεύουν ως φυσικός αμυντικός μηχανισμός κατά των μικροβιακών λοιμώξεων (Ozcan *et al.*, 2014).

Κεφάλαιο 3 – Αντιοξειδωτική δράση

3.1 Ελεύθερες ρίζες – Οξειδωτικό στρές

Το οξυγόνο είναι ένα στοιχείο απαραίτητο για τη ζωή. Όταν τα κύτταρα χρησιμοποιούν οξυγόνο για να παράγουν ενέργεια, δημιουργούνται ελεύθερες ρίζες ως συνέπεια της παραγωγής ATP (τριφωσφορική αδενοσίνη) από τα μιτοχόνδρια. Αυτά τα παραπροϊόντα είναι γενικά δραστικές μορφές οξυγόνου (Reactive Oxygen Species – ROS) και δραστικές μορφές αζώτου (Reactive Nitrogen Species – RNS) που προκύπτουν από την κυτταρική οξειδοαναγωγική διαδικασία. Αυτά τα είδη παίζουν έναν διπλό ρόλο τόσο ως τοξικές όσο και ως ευεργετικές ενώσεις. Η λεπτή ισορροπία μεταξύ των δύο ανταγωνιστικών τους επιδράσεων είναι σαφώς μια σημαντική πτυχή της ζωής. Σε χαμηλά ή μέτρια επίπεδα, τα ROS και RNS ασκούν ευεργετικά αποτελέσματα στις κυτταρικές αποκρίσεις και την ανοσολογική λειτουργία. Σε υψηλές συγκεντρώσεις, δημιουργούν οξειδωτικό στρες, μια επιβλαβή διαδικασία που μπορεί να βλάψει όλες τις κυτταρικές δομές. Το οξειδωτικό στρες παίζει σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη χρόνιων και εκφυλιστικών ασθενειών όπως ο καρκίνος, η αρθρίτιδα, η γήρανση, οι αυτοάνοσες διαταραχές, οι καρδιαγγειακές και οι νευροεκφυλιστικές ασθένειες. Το ανθρώπινο σώμα διαθέτει αρκετούς μηχανισμούς για την εξουδετέρωση του οξειδωτικού στρες με την παραγωγή αντιοξειδωτικών, τα οποία είτε παράγονται φυσικά επί τόπου είτε παρέχονται εξωτερικά μέσω τροφίμων ή / και συμπληρωμάτων. Τα ενδογενή και τα εξωγενή αντιοξειδωτικά δρουν ως «καθαριστές ελευθέρων ριζών» προλαμβάνοντας και αποκαθιστώντας τις βλάβες που προκαλούνται από τα ROS και RNS και ως εκ τούτου μπορούν να ενισχύσουν την ανοσολογική άμυνα και να μειώσουν τον κίνδυνο καρκίνου και εκφυλιστικών νόσων (Pham-Huy, He and Pham-Huy, 2008).

Οι ελεύθερες ρίζες είναι άτομα ή μόρια που διαθέτουν ένα ή περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα, έχουν ανεξάρτητη παρουσία και συμμετέχουν εύκολα σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με γειτονικά μόρια. Οι ελεύθερες ρίζες σχηματίζονται από τα μόρια μέσω της θραύσης ενός χημικού δεσμού έτσι ώστε κάθε θραύσμα να κρατά ένα ηλεκτρόνιο, με διάσπαση μιας ρίζας για να δώσει μια άλλη ρίζα και επίσης μέσω των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής. Οι ελεύθερες ρίζες περιλαμβάνουν υδροξείδιο ($OH^{\bullet}$), υπεροξείδιο ($0_2^{\bullet-}$), οξείδιο του αζώτου ($NO^{\bullet}$), διοξείδιο του αζώτου ($NO_2^{\bullet}$), υπεροξύλιο ($ROO^{\bullet}$) και υπεροξείδιο λιπιδίου ($LOO^{\bullet}$). Επίσης, το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), το όζον (O_3), το μονήρες οξυγόνο ($^1O_2$), το υποχλωριώδες οξύ (HOCl), το νιτρώδες οξύ

(HNO_2), το υπεροξείδιο του νατρίου ($ONOO^-$), το τριοξείδιο του αζώτου (N_2O_3) υπεροξείδιο λιπιδίου (LOOH), δεν είναι ελεύθερες ρίζες και γενικά οξειδωτικά, αλλά μπορούν εύκολα να οδηγήσουν σε αντιδράσεις ελεύθερων ριζών σε ζωντανούς οργανισμούς. Οι βιολογικές ελεύθερες ρίζες είναι έτσι εξαιρετικά ασταθή μόρια που διαθέτουν ηλεκτρόνια διαθέσιμα για να αντιδράσουν με διάφορα οργανικά υποστρώματα όπως λιπίδια, πρωτεΐνες, DNA (Pham-Huy, He and Pham-Huy, 2008).

Τα ROS και τα RNS παράγονται είτε από ενδογενείς είτε εξωγενείς πηγές. Οι ενδογενείς ελεύθερες ρίζες δημιουργούνται από την ενεργοποίηση των ανοσοκυττάρων, τις φλεγμονές, το ψυχικό στρες, την υπερβολική άσκηση, την ισχαιμία, τις μολύνσεις, τον καρκίνο, τη γήρανση. Τα εξωγενή ROS και RNS προέρχονται από ρύπανση του αέρα και του νερού, από τον καπνό του τσιγάρου, το αλκοόλ, τα βαρέα μέταλλα (Cd, Hg, Pb, Fe, As), από ορισμένα φάρμακα, από βιομηχανικούς διαλύτες, από το μαγείρεμα (καπνιστό κρέας, χρησιμοποιημένο λάδι, λίπος), και από την ακτινοβολία (Pham-Huy, He and Pham-Huy, 2008). Μετά τη διείσδυση στο σώμα με διαφορετικές οδούς, αυτές οι εξωγενείς ενώσεις αποσυντίθενται ή μεταβολίζονται σε ελεύθερες ρίζες.

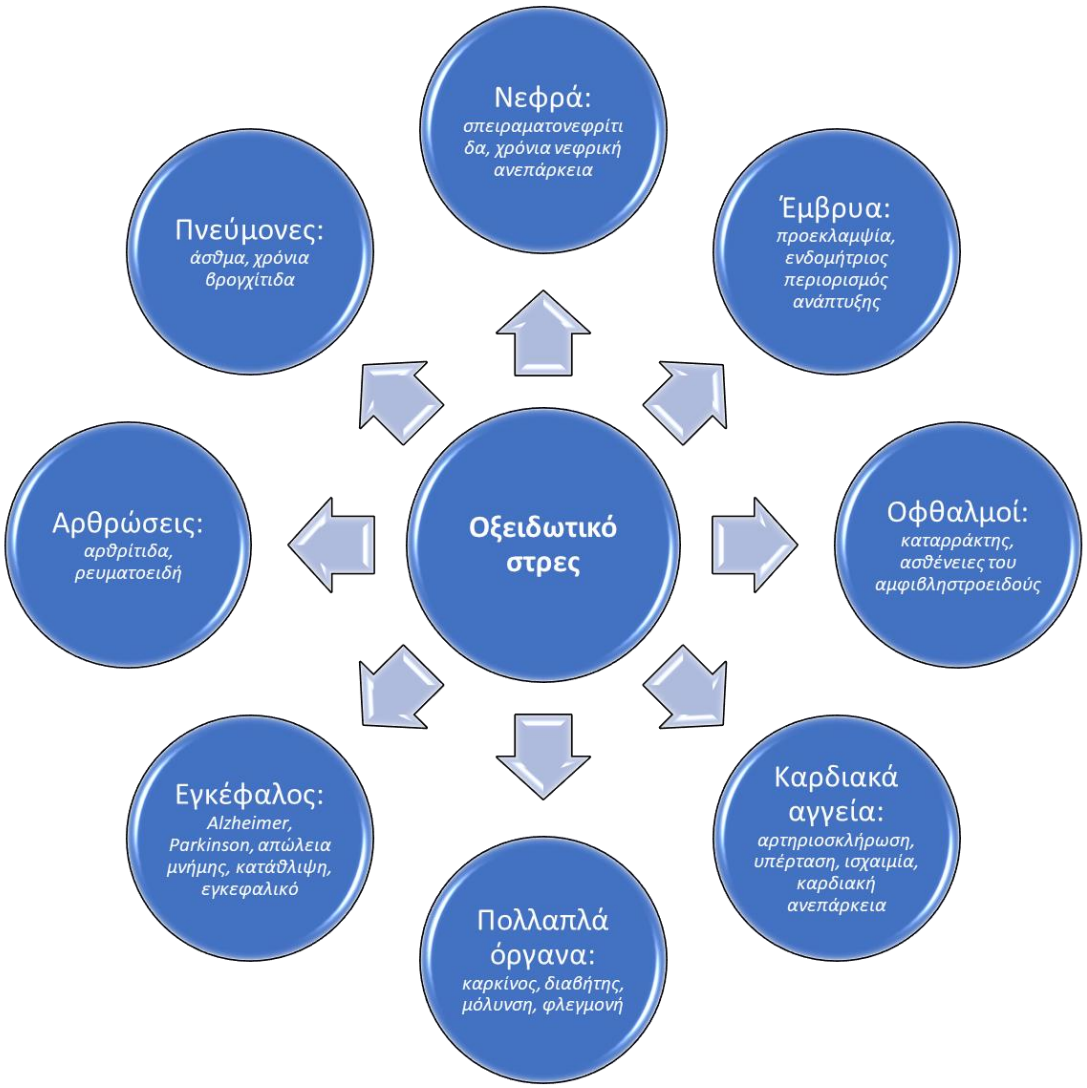
Σε χαμηλές ή μέτριες συγκεντρώσεις, τα ROS και RNS είναι απαραίτητα για τη διαδικασία ωρίμανσης κυτταρικών δομών και μπορούν να λειτουργήσουν ως όπλα για το αμυντικό σύστημα του ξενιστή. Για παράδειγμα, τα φαγοκύτταρα (ουδετερόφιλα, μακροφάγα, μονοκύτταρα) απελευθερώνουν ελεύθερες ρίζες για να καταστρέψουν τα εισβάλλοντα παθογόνα μικρόβια ως μέρος του αμυντικού μηχανισμού του σώματος ενάντια στην ασθένεια (Pham-Huy, He and Pham-Huy, 2008). Παράλληλα, οι ελεύθερες ρίζες είναι απαραίτητες για την παραγωγή ενέργειας καθώς και τη σύνθεση σημαντικών βιολογικών συμπλόκων. Παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της φαγοκυττάρωσης, στη διακυτταρική επικοινωνία και κυτταρική λειτουργία.

Η αυξημένη παρουσία ελεύθερων ριζών στον οργανισμό συνδέεται με πλήθος ασθενειών, οι οποίες αναπτύσσονται και εξελίσσονται ταχύτατα εξαιτίας της παρουσίας τους. Τέτοιες ασθένειες επιγραμματικά είναι η παχυσαρκία, η αρτηριοσκλήρυνση, ο καρκίνος, οι ρευματοπάθειες, τα αυτοάνοσα νοσήματα, η πρόωρη γήρανση, οι νόσοι Parkinson και Alzheimer, η σκλήρυνση κατά πλάκας και οι δερματικές παθήσεις.

Όταν παράγονται σε περίσσεια, οι ελεύθερες ρίζες και τα οξειδωτικά προκαλούν ένα φαινόμενο που ονομάζεται οξειδωτικό στρες, μια επιβλαβής διαδικασία που μπορεί να μεταβάλει σοβαρά τις κυτταρικές μεμβράνες και άλλες δομές όπως πρωτεΐνες, λιπίδια,

λιποπρωτεΐνες και δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ (DNA) (Pham-Huy, He and Pham-Huy, 2008). Πιο συγκεκριμένα οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να επιτεθούν εναντίων λιποειδών (υπεροξείδωση), σακχάρων (τροποποιήσεις, κατακερματισμός), πρωτεϊνών (μετουσίωση, κατακερματισμός) αλλά και του DNA με αποτέλεσμα την προβληματική λειτουργία ή και καταστροφή συγκεκριμένων μακρομορίων (μεταλλάξεις, κατακερματισμός). Η ανεξέλεγκτη δημιουργία ελεύθερων ριζών στα κύτταρα μπορεί να έχει καταστροφικές συνέπειες λόγω της συνεπακόλουθης ανεξέλεγκτης οξειδωτικής δράσης. Υπάρχει συντριπτική μαρτυρία ότι το οξειδωτικό στρες εμφανίζεται στα κύτταρα ως συνέπεια των φυσιολογικών διεργασιών και των περιβαλλοντικών αλληλεπιδράσεων και ότι το σύνθετο πλέγμα αντιοξειδωτικών αμυντικών συστημάτων παίζει βασικό ρόλο στην προστασία από την οξειδωτική βλάβη. Αυτές οι διεργασίες φαίνεται να είναι διαταραγμένες σε πολλές καταστάσεις και μπορεί να κατασκευαστεί μια πιθανή υπόθεση που συνεπάγεται το οξειδωτικό στρες ως αιτία βλάβης των ιστών (Young and Woodside, 2001).

Οξειδωτικό στρες μπορεί να προκύψει όταν τα κύτταρα δεν μπορούν να καταστρέψουν επαρκώς την περίσσεια των ελευθέρων ριζών που σχηματίζονται. Με άλλα λόγια, το οξειδωτικό στρες προκύπτει από μια ανισορροπία μεταξύ του σχηματισμού και της εξουδετέρωσης των ROS και RNS. Για παράδειγμα, η ρίζα υδροξυλίου και το υπεροξείδιο σε περίσσεια μπορεί να βλάψει κυτταρικές μεμβράνες και λιποπρωτεΐνες με μια διαδικασία που ονομάζεται υπεροξείδωση λιπιδίων. Αυτή η αντίδραση οδηγεί στο σχηματισμό μαλονιδαλδεϋδης (MDA) και συζευγμένων ενώσεων διενίου, οι οποίες είναι κυτταροτοξικές και μεταλλαξιογόνες. Η υπεροξείδωση λιπιδίων εμφανίζεται με ριζική αλυσιδωτή αντίδραση, δηλαδή μόλις ξεκινήσει, εξαπλώνεται ταχέως και επηρεάζει έναν μεγάλο αριθμό μορίων λιπιδίου. Οι πρωτεΐνες μπορεί επίσης να καταστραφούν από τα ROS και RNS, οδηγώντας σε δομικές αλλαγές και απώλεια ενζυμικής δραστηριότητας. Η οξειδωτική βλάβη στο DNA οδηγεί στον σχηματισμό διαφορετικών οξειδωτικών βλαβών DNA που μπορεί να προκαλέσουν μεταλλάξεις. Το σώμα διαθέτει αρκετούς μηχανισμούς για την εξουδετέρωση αυτών των προσβολών χρησιμοποιώντας ένζυμα επιδιόρθωσης DNA ή / και αντιοξειδωτικά. Εάν δεν ρυθμίζεται σωστά, το οξειδωτικό στρες μπορεί να προκαλέσει μια ποικιλία χρόνιων και εκφυλιστικών νόσων καθώς και τη διαδικασία γήρανσης και ορισμένες οξείες παθολογίες (τραύμα, εγκεφαλικό επεισόδιο) (Pham-Huy, He and Pham-Huy, 2008). Στο Σχήμα 4 φαίνονται οι ασθένειες που σχετίζονται με το οξειδωτικό στρες



Σχήμα 4: Ασθένειες που σχετίζονται με το οξειδωτικό στρες (Pham-Huy, He and Pham-Huy, 2008)

Οξειδωτικό στρες και καρκίνος

Η ανάπτυξη καρκίνου στον άνθρωπο είναι μια περίπλοκη διαδικασία που περιλαμβάνει κυτταρικές και μοριακές μεταβολές που προκαλούνται από ποικιλία ενδογενών και εξωγενών ερεθισμάτων. Είναι γνωστό ότι η οξειδωτική βλάβη του DNA είναι υπεύθυνη για την ανάπτυξη του καρκίνου. Η έναρξη και η προαγωγή του καρκίνου συνδέονται με χρωμοσωμικά ελαττώματα και ενεργοποίηση ογκογονιδίων που προκαλούνται από ελεύθερες ρίζες και μια κοινή μορφή βλάβης είναι ο σχηματισμός υδροξυλιωμένων βάσεων του DNA, οι οποίες θεωρούνται σημαντικό γεγονός στη χημική καρκινογένεση (Pham-Huy, He and Pham-Huy, 2008). Αυτός ο σχηματισμός προσθέτων παρεμποδίζει την φυσιολογική κυτταρική ανάπτυξη προκαλώντας γενετικές μεταλλάξεις και μεταβάλλοντας την κανονική μεταγραφή γονιδίων. Η οξειδωτική βλάβη του DNA παράγει επίσης μια πληθώρα τροποποιήσεων στη δομή DNA. Για παράδειγμα, το κάπνισμα και η χρόνια φλεγμονή που

προέρχονται από μη λοιμώδεις ασθένειες, όπως ο αμίαντος, είναι πηγές οξειδωτικής βλάβης του DNA που μπορούν να συμβάλουν στην ανάπτυξη του καρκίνου του πνεύμονα και άλλων όγκων (Pham-Huy, He and Pham-Huy, 2008). Η εξαιρετικά σημαντική συσχέτιση μεταξύ κατανάλωσης λιπών και ποσοστών θνησιμότητας από λευχαιμία και καρκίνο του μαστού, των ωοθηκών, του ορθού στους ηλικιωμένους μπορεί να αποτελεί μια αντανάκλαση μεγαλύτερης υπεροξείδωσης λιπιδίων.

Οξειδωτικό στρες και καρδιαγγειακές παθήσεις

Οι καρδιαγγειακές παθήσεις συνδέονται με διάφορους παράγοντες κινδύνου για την ανάπτυξή τους, όπως η υπερχοληστερολαιμία, η υπέρταση, το κάπνισμα, ο διαβήτης, η κακή διατροφή, το άγχος και η σωματική αδράνεια. Τα στοιχεία της έρευνας έχουν προκαλέσει μια διαμάχη για το αν το οξειδωτικό στρες είναι πρωτογενής ή δευτερογενής αιτία πολλών καρδιαγγειακών παθήσεων. Περαιτέρω μελέτες *in vivo* και *ex vivo* έδωσαν πολύτιμα στοιχεία που υποστηρίζουν το ρόλο του οξειδωτικού στρες σε έναν αριθμό καρδιαγγειακών νοσημάτων όπως η αθηροσκλήρωση, η ισχαιμία, η υπέρταση, η καρδιομυοπάθεια, η καρδιακή υπερτροφία και η συμφορητική καρδιακή ανεπάρκεια (Pham-Huy, He and Pham-Huy, 2008).

Οξειδωτικό στρες και πνευμονικές νόσοι

Σύμφωνα με τους Pham-Huy et al., 2008 υπάρχουν σημαντικές ενδείξεις ότι οι φλεγμονώδεις πνευμονοπάθειες όπως το άσθμα και η χρόνια αποφρακτική πνευμονοπάθεια χαρακτηρίζονται από συστηματική και τοπική χρόνια φλεγμονή και οξειδωτικό στρες και τα οξειδωτικά μπορούν να διαδραματίσουν ένα ρόλο στην ενίσχυση της φλεγμονής μέσω της ενεργοποίησης διαφορετικών κινασών και παραγόντων μεταγραφής οξειδοαναγωγής.

Οξειδωτικό στρες και ρευματοειδής αρθρίτιδα

Η ρευματοειδής αρθρίτιδα είναι μια αυτοάνοση ασθένεια που χαρακτηρίζεται από χρόνια φλεγμονή των αρθρώσεων και του ιστού γύρω από τις αρθρώσεις με διήθηση μακροφάγων και ενεργοποιημένων Τ κυττάρων. Η παθογένεση αυτής της νόσου οφείλεται στη δημιουργία ROS και RNS στο σημείο της φλεγμονής. Η οξειδωτική βλάβη και η φλεγμονή σε διάφορες ρευματικές ασθένειες αποδείχθηκαν από αυξημένα επίπεδα ισοπροστανών και προσταγλανδινών στον ορό και το αρθρικό υγρό (Pham-Huy, He and Pham-Huy, 2008).

Οξειδωτικό στρες και νεφροπάθεια

Το οξειδωτικό στρες παίζει ρόλο σε μια ποικιλία νεφρικών ασθενειών όπως η σπειραματονεφρίτιδα, η νεφρίτιδα, η χρόνια νεφρική ανεπάρκεια, η πρωτεϊνουρία και η ουραιμία. Η νεφροτοξικότητα ορισμένων φαρμάκων όπως η κυκλοσπορίνη, οφείλεται κυρίως σε οξειδωτικό στρες μέσω υπεροξείδωσης λιπιδίων. Τα βαρέα μέταλλα (Cd, Hg, Pb, As) και τα μεταβατικά μέταλλα (Fe, Cu, Co, Cr) που προκαλούνται από διαφορετικές μορφές νεφροπάθειας και καρκινογένεσης είναι ισχυροί επαγωγείς ελευθέρων ριζών στο σώμα (Pham-Huy, He and Pham-Huy, 2008).

Οξειδωτικό στρες και οφθαλμικές παθήσεις

Το οξειδωτικό στρες εμπλέκεται στον ηλικιακό εκφυλισμό της ωχράς κηλίδας και στον καταρράκτη αλλάζοντας διάφορους κυτταρικούς τύπους στο μάτι είτε φωτοχημικά είτε μη φωτοχημικά. Υπό τη δράση των ελευθέρων ριζών, οι κρυσταλλικές πρωτεΐνες στον φακό μπορούν να διασυνδέονται και να συσσωματώνονται, οδηγώντας στον σχηματισμό καταρράκτη. Στον αμφιβληστροειδή, η μακροχρόνια έκθεση σε ακτινοβολία μπορεί να αναστείλει τη μίτωση του αμφιβληστροειδούς χρωστικού επιθηλίου και των χοριοειδών, να βλάψει τα εξωτερικά τμήματα του φωτοϋποδοχέα και έχει συσχετιστεί με την υπεροξείδωση λιπιδίων (Pham-Huy, He and Pham-Huy, 2008).

Οξειδωτικό στρες και έμβρυο

Το οξειδωτικό στρες εμπλέκεται με διάφορους μηχανισμούς στο σχηματισμό περιοριστικών παραγόντων εμβρυικής ανάπτυξης και προεκλαμψίας. Ορισμένες αναφορές δείχνουν ότι τα επίπεδα των προϊόντων υπεροξειδάσης λιπιδίων είναι αυξημένα στην προεκλαμματική εγκυμοσύνη και στην καθυστέρηση της ενδομήτριας ανάπτυξης και έχει προταθεί ότι τα ROS και RNS παίζουν ρόλο στην αιτιολογία αυτών των ασθενειών.

3.2 Αντιοξειδωτικά

Ο ανθρώπινος οργανισμός διαθέτει αρκετούς μηχανισμούς για την εξουδετέρωση του οξειδωτικού στρες με την παραγωγή αντιοξειδωτικών, τα οποία είτε δημιουργούνται φυσικά επί τόπου (ενδογενή αντιοξειδωτικά), είτε διατίθεται εξωτερικά μέσω των τροφών (εξωγενή αντιοξειδωτικά). Οι ρόλοι των αντιοξειδωτικών είναι να εξουδετερώνουν την περίσσεια των ελεύθερων ριζών, να προστατεύουν τα κύτταρα από τις τοξικές τους επιδράσεις και να συμβάλλουν στην πρόληψη των ασθενειών (Pham-Huy, He and Pham-Huy, 2008).

Όταν ένα αντιοξειδωτικό καταστρέφει μια ελεύθερη ρίζα τότε αυτό καθίσταται οξειδωμένο και επομένως οι αντιοξειδωτικές δεξαμενές πρέπει να αναπληρώνονται συνεχώς στον οργανισμό. Η αντιοξειδωτική λειτουργία πραγματοποιείται είτε με το σπάσιμο της αλυσίδας είτε με την πρόληψη. Το σπάσιμο της αλυσίδας είναι η διαδικασία κατά την οποία μια ρίζα κλέβει ένα ηλεκτρόνιο σχηματίζοντας μια δεύτερη ρίζα, η οποία ασκεί την ίδια δράση μέχρι να σταθεροποιηθεί είτε η ελεύθερη ρίζα που σχηματίζεται από ένα αντιοξειδωτικό που σπάζει την αλυσίδα, είτε απλά αποσυντίθεται σε ένα αβλαβές προϊόν. Κλασικό παράδειγμα αυτής της διαδικασίας αποτελεί η υπεροξείδωση των λιπιδίων. Στη διαδικασία της πρόληψης ένα αντιοξειδωτικό ένζυμο μπορεί να αποτρέψει την οξείδωση μειώνοντας το ρυθμό έναρξης της αλυσίδας. (Pham-Huy, He and Pham-Huy, 2008).

Τα αντιοξειδωτικά που προσλαμβάνονται από τη διατροφή, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη βοήθεια των ενδογενών αντιοξειδωτικών για την εξουδετέρωση του οξειδωτικού στρες. Η ανεπάρκεια θρεπτικών αντιοξειδωτικών είναι μία από τις αιτίες πολλών χρόνιων και εκφυλιστικών παθολογιών. Κάθε θρεπτική ουσία είναι μοναδική όσον αφορά τη δομή και την αντιοξειδωτική λειτουργία της και συνοψίζονται παρακάτω

- Βιταμίνη Ε: Είναι λιποδιαλυτή βιταμίνη με υψηλή αντιοξειδωτική ισχύ. Οι διαιτητικές πηγές βιταμίνης Ε είναι τα φυτικά έλαια, το έλαιο φύτρου σιταριού, τα δημητριακά ολικής αλέσεως, οι ξηροί καρποί, τα σιτηρά, τα φρούτα, τα αυγά, τα πουλερικά και το κρέας. Το μαγείρεμα και η αποθήκευση δύναται να καταστρέψουν τη δράση της βιταμίνης Ε
- Βιταμίνη C: Η βιταμίνη C, επίσης γνωστή και ως ασκορβικό οξύ, είναι μια υδατοδιαλυτή βιταμίνη,απαραίτητη για τη βιοσύνθεση του κολλαγόνου, της καρνιτίνης και των νευροδιαβιβαστών. Τα οφέλη στην υγεία είναι αντιοξειδωτικά, αντι-αθηρογόνα, αντι-καρκινογόνα και ανοσορρυθμιστικά. Η θετική επίδραση της βιταμίνης C έγκειται στη μείωση της συχνότητας εμφάνισης του καρκίνου του στομάχου και στην πρόληψη του καρκίνου του πνεύμονα και του παχέος εντέρου. Η βιταμίνη C συνεργάζεται με τη βιταμίνη Ε για την απόσβεση των ελεύθερων ριζών και επίσης αναγεννά την μειωμένη μορφή της βιταμίνης Ε. Φυσικές πηγές βιταμίνης C είναι όξινα φρούτα, πράσινα λαχανικά, ντομάτες και λόγω της ασταθούς σύστασης δύναται να χαθεί κατά το μαγείρεμα.
- Βήτα καροτίνη: Η β-καροτίνη είναι ένα λιποδιαλυτό μέλος των καροτενοειδών που θεωρούνται προβιταμίνες επειδή μπορούν να μετατραπούν σε δραστική βιταμίνη Α. Η β-καροτίνη μετατρέπεται σε ρετινόλη, η οποία είναι απαραίτητη για την όραση.

Είναι ένα ισχυρό αντιοξειδωτικό και είναι ο καλύτερος αποσβέστης του μονήρους οξυγόνου και βρίσκεται σε πολλά φρούτα, σπόρους, λάδι και λαχανικά (καρότα, πράσινα φυτά, σκουός, σπανάκι).

- Λυκοπένιο: Το λυκοπένιο είναι ένα καροτενοειδές και διαθέτει αντιοξειδωτικές και αντιπολλαπλασιαστικές ιδιότητες όπως έχουν δείξει διάφορες μελέτες σε κυτταρικές σειρές του μαστού, του προστάτη και του πνεύμονα, παρόλο που η αντικαρκινική δραστηριότητα στον άνθρωπο παραμένει αμφισβητούμενη. Η κύρια διατροφική πηγή λυκοπενίου είναι οι τομάτες, με το λυκοπένιο στις μαγειρεμένες ντομάτες, συμπεριλαμβανομένου του χυμού ντομάτας και της σάλτσας ντομάτας, να είναι πιο βιοδιαθέσιμο από ότι στις ωμές ντομάτες.
- Σελήνιο: Το σελήνιο είναι ένα ιχνοστοιχείο που βρίσκεται στο έδαφος, το νερό, τα λαχανικά (σκόρδο, κρεμμύδι, σπόροι, ξηροί καρποί, σόγια), τα θαλασσινά, το κρέας, το συκώτι και τη μαγιά. Σχηματίζει την ενεργό θέση αρκετών αντιοξειδωτικών ενζύμων, συμπεριλαμβανομένης της υπεροξειδάσης γλουταθειόνης. Το σελήνιο είναι επίσης απαραίτητο για τη λειτουργία του θυρεοειδούς.
- Φλαβονοειδή: Τα φλαβονοειδή είναι πολυφαινολικές ενώσεις που υπάρχουν στα περισσότερα φυτά. Πάνω από 4000 φλαβονοειδή έχουν ταυτοποιηθεί και ταξινομηθεί σε φλαβανόλες, φλαβανόνες, φλαβόνες, ισοφλαβόνες, κατεχίνες, ανθοκυανίνες, προανθοκυανιδίνες. Οι ωφέλιμες επιδράσεις των φλαβονοειδών στην ανθρώπινη υγεία βασίζονται κυρίως στην ισχυρή αντιοξειδωτική τους δράση. Οι κύριες φυσικές πηγές φλαβονοειδών περιλαμβάνουν το πράσινο τσάι, τα σταφύλια (κόκκινο κρασί), το μήλο, το κακάο (σοκολάτα), το γκίγκο, τη σόγια, τον κουρκουμά, τα μούρα, το κρεμμύδι, το μπρόκολο κλπ.
- Ωμέγα 3 και ωμέγα 6 λιπαρά οξέα: Πρόκειται για σημαντικά πολυακόρεστα λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας καθώς το ανθρώπινο σώμα δε μπορεί να τα συνθέσει και προέρχονται μόνο από τις τροφές. Τα ωμέγα 3 λιπαρά οξέα μπορούν να βρεθούν στα λιπαρά ψάρια (σολομός, τόνος, ιππόγλωσσα, σαρδέλες), στα κριλ, στα φύκια, στα καρύδια, στα έλαια ξηρών καρπών και στο λινέλαιο. Υπάρχουν τρία μεγάλα διαιτητικά είδη ωμέγα 3 λιπαρών οξέων: το εικοσαπεντανοϊκό οξύ (EPA), το εικοσιεξανοϊκό οξύ (DHA) και το άλφα-λινολενικό οξύ (ALA). Οι διαιτητικές πηγές ω-6 λιπαρών οξέων (λινολεϊκό οξύ) περιλαμβάνουν φυτικά έλαια, ξηρούς καρπούς, δημητριακά, αυγά, πουλερικά. Είναι σημαντικό να διατηρηθεί η κατάλληλη ισορροπία των ωμέγα 3 και των ωμέγα 6 λιπαρών οξέων στη διατροφή, καθώς αυτές οι δύο ουσίες συνεργάζονται για την προώθηση της υγείας.

3.3 Αντιοξειδωτική δράση των πολυφαινολών

Οι φαινολικές ενώσεις έχουν μελετηθεί εκτενώς σε προϊόντα που προέρχονται από σταφύλια. Είναι σχετικά συστατικά των οίνων και των ξυδιών από οίνους και βρίσκονται στα στερεά μέρη του σταφυλιού. Ως δευτερογενείς μεταβολίτες στο φυτικό βασίλειο, έχουν ισχυρή επίδραση στις οργανοληπτικές ιδιότητες (χρώμα, γεύση και στυπτικότητα) οποιουδήποτε προϊόντος φυτικής προέλευσης. Αποτελούν το επίκεντρο έρευνας σχετικά με τις αντιοξειδωτικές ιδιότητές τους και την ευεργετική τους δράση στον ανθρώπινο οργανισμό. Είναι γνωστό ότι τα αντιοξειδωτικά παίζουν καθοριστικό ρόλο στην πρόληψη πολλών ασθενειών, χάρη στην ικανότητά τους να συλλαμβάνουν, να απενεργοποιούν ή να αποκαθιστούν τις βλάβες που προκαλούνται από τις ελεύθερες ρίζες που εμπλέκονται σε διάφορες ασθένειες (Solieri and Giudici, 2009). Τα φρούτα και τα λαχανικά, καθώς και όλα τα τρόφιμα και τα ποτά που προέρχονται από αυτά, είναι πλούσια σε πολυφαινολικές ενώσεις, και ως εκ τούτου, οι προστατευτικές επιδράσεις στην υγεία που απορρέουν από την κατανάλωση τέτοιων τροφίμων έχουν αποδοθεί στην περιεκτικότητά τους σε πολυφαινόλες.

Η προστατευτική δράση των πολυφαινολών αποδίδεται στην αντιοξειδωτική τους δράση ως δεσμευτές ελευθέρων ριζών ή ως αποδομητές των αλυσωτών οξειδωτικών αντιδράσεων, κυρίως όσων έχουν ορθο-διφαινολική, κατεχολική, σύνταξη στο μόριό τους. Τα φαινολικά αντιοξειδωτικά (P-H) είναι άριστοι δότες υδρογόνου ή ηλεκτρονίου σε ρίζες λιπιδίων ($LOO^{\bullet}$, $LO^{\bullet}$), όπως φαίνεται από την αντίδραση (Shahidi, Janitha and Wanasundara, 1992), και επιπλέον, τα ριζικά ενδιάμεσα τους είναι σχετικά σταθερά εξαιτίας της μετεγκατάστασης συντονισμού και της έλλειψης κατάλληλων θέσεων για επίθεση από μοριακό οξυγόνο.

$$LOO^{\bullet} + P - H \rightarrow LOOH + P^{\bullet}$$

$$LO^{\bullet} + P - H \rightarrow LOH + P^{\bullet}$$

Οι φαινοξυ-ρίζες ($P^{\bullet}$) που σχηματίζονται είναι σχετικά σταθερές και δύσκολα επιτρέπουν τη συνέχιση της αλυσωτής αντίδρασης. Συγκεκριμένα, η φαινόξυ-ρίζα σταθεροποιείται με διασπορά των ασύζευκτων ηλεκτρονίων μέσω συντονισμού (Shahidi, Janitha and Wanasundara, 1992). Επίσης, οι φαινοξυ-ρίζες έχουν τη δυνατότητα να τερματίζουν τις αλυσωτές αντιδράσεις αντιδρώντας με άλλες ελεύθερες ρίζες:

$$LOO^{\bullet} + P^{\bullet} \rightarrow LOOP$$

$$LO^{\bullet} + P^{\bullet} \rightarrow LOP$$

Όσο πιο ασθενής είναι ο δεσμός Ρ-Η, τόσο αυξάνεται η αποτελεσματικότητα των πολυφαινολών ως αντιοξειδωτικά. Ενώ η φαινόλη είναι αδρανής ως αντιοξειδωτικό, τα ορθο- και παρα- διφαινολικά παράγωγα έχουν αντιοξειδωτική ικανότητα, η οποία αυξάνει με την υποκατάσταση ατόμων Η με αιθυλο- ή *n*-βουτυλοομάδες λόγω αύξησης της ηλεκτρονικής πυκνότητας του ΟΗ μέσω του επαγωγικού φαινομένου. Η σταθερότητα της φαινοξυ- ρίζας αυξάνεται με την παρουσία μεγάλων ομάδων στην ορθο- θέση κι έτσι μειώνεται η ταχύτητα αντιδράσεων διάδοσης. Η εισαγωγή μιας δεύτερης υδροξυ- ομάδας στην ορθο- ή παρα- θέση μιας φαινόλης αυξάνει την αντιοξειδωτική ικανότητά της. Η δραστικότητα ενός 1,2-διυδροξυβενζοϊκού παραγώγου αυξάνεται με τη σταθεροποίηση της φαινοξυ-ρίζας μέσω ενός ενδομοριακού υδρογονικού δεσμού.

3.4 Αντιοξειδωτική δράση του ξυδιού

Το ξύδι προωθεί την πέψη, διεγείρει την όρεξη, παρουσιάζει αντιοξειδωτική δράση, έχει αντιδιαβητικά αποτελέσματα και παρουσιάζει αντιμικροβιακές ιδιότητες και ως εκ τούτου, οι καταναλωτές ενθαρρύνονται να καταναλώνουν τακτικά ξύδι προς όφελος της υγείας τους, με φυσικό τρόπο (Ho *et al.*, 2017). Παράλληλα, κατανάλωση ξυδιού μπορεί να μειώσει τις μεταγευματικές αντιδράσεις γλυκόζης και ινσουλίνης (Shishehbor, Mansoori and Shirani, 2017)

Τα ξύδια, ιδιαίτερα τα παραδοσιακά και απλά βαλσαμικά, τα οποία είναι πλούσια σε φαινολικά αντιοξειδωτικά, είναι καρυκεύματα που μπορούν να συμβάλλουν, μαζί με τα λαχανικά και το κρασί, στην αύξηση της συνολικής ποσότητας αντιοξειδωτικών που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια ενός γεύματος (Verzelloni, Tagliazucchi and Conte, 2007). Οι βιοδραστικές ουσίες όπως οι πολυφαινόλες και οι βιταμίνες σε διαφορετικούς τύπους ξυδιού προστατεύουν από το οξειδωτικό στρες λόγω της σημαντικής αντιοξειδωτικής τους δράσης (Budak *et al.*, 2014).

Οι φαινόλες υπάρχουν στο ξύδι του κρασιού λόγω της φυσικής τους εμφάνισης στα σταφύλια ή ως λόγω της απόσπασής τους από το ξύλο κατά τη γήρανση. Οι (Wendu Tesfaye *et al.*, 2002) παρατήρησαν ότι κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης σε βαρέλια βελανιδιάς, τα ξύδια αποκτούν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις φαινολικών ενώσεων. Οι σπόροι και τα σταφύλια κατέχουν ένα μεγάλο μέρος της συνολικής φαινολικής περιεκτικότητας του σταφυλιού ενώ η σάρκα είναι φτωχότερη σε φαινολικές ενώσεις, με κύριο συστατικό το φαινολικό οξύ. Τα φαινολικά οξέα στο ξύδι μπορούν να περισυλλέξουν ανιόντα υπεροξειδίου και ελεύθερες ρίζες στα έμβια

όντα (*in vivo*), με αποτέλεσμα την ισχυρή αντιοξειδωτική δράση. Αναλόγως της ποικιλίας του ξυδιού, του ενυπάρχοντος οξικού οξέος και του συνολικού φαινολικού περιεχομένου, η καθημερινή πρόσληψη ξυδιού μπορεί να επηρεάσει την υγεία και το μεταβολισμό. (Budak *et al.*, 2014). Οι Budak and Guzel-Seydim, 2010, παρατήρησαν ότι τα ξύδια που παράγονται από σταφύλια Ulugbey Karasi είχαν σημαντική αντιοξειδωτική δράση λόγω των βιοδραστικών συστατικών τροφίμων κυρίως φαινολικών ουσιών.

Οι πολυφαινόλες όπως το χλωρογενικό οξύ, το οποίο είναι παρόν σε υψηλά επίπεδα στο ξύδι από μηλίτη, θα μπορούσαν να εμποδίσουν την οξείδωση των λιποπρωτεϊνών χαμηλής πυκνότητας (LDLs) και να βελτιώσουν την υγεία προλαμβάνοντας καρδιαγγειακές νόσους (Ho *et al.*, 2017). Το ξύδι βελτιώνει τα λιπιδικά προφίλ και καταστέλλει τη συσσώρευση λίπους, μειώνει την υπεργλυκαιμία και βελτιώνει την έκκριση ινσουλίνης, αναστέλλει τον πολλαπλασιασμό και προκαλεί απόπτωση στα ανθρώπινα καρκινικά κύτταρα και δρα ως φυσικό απολυμαντικό (Samad, Azlan and Ismail, 2016).

Το ιαπωνικό ξύδι ρυζιού Kurosu είχε υψηλή σύνθεση φαινολικών ενώσεων, υποδεικνύοντας ότι ήταν μια ισχυρή πηγή αντιοξειδωτικής δράσης (Budak *et al.*, 2014). Η αξία της αντιοξειδωτικής δραστικότητας του ξυδιού από λωτό ήταν υψηλότερη από τα ξύδια λευκού και κόκκινου κρασιού και αυτή η υψηλότερη αντιοξειδωτική δράση αποδόθηκε στο άγριο στέλεχος ζυμομύκητα που χρησιμοποιήθηκε στην παραγωγή ξυδιού από λωτό (Sakanaka and Ishihara, 2008). Το ιαπωνικό ξύδι από δαμάσκηνο χρησιμοποιείται για την παραγωγή του Sakura-cha, ενός αλατισμένου τσαγιού κερασιού, που συχνά χρησιμεύει σε εορτασμούς. Κατά την προετοιμασία του Sakura-cha, τα άνθη κερασιού βυθίζονται σε ιαπωνικό ξύδι δαμάσκηνου με αποτέλεσμα ένα εκχύλισμα, το οποίο αναφέρθηκε ότι έχει σημαντική δραστηριότητα σάρωσης υπεροξειδίου ανιόντων, με την παρουσία των κυανιδινο-3-γλυκοσίδης, κυανιδινο-3-ρουτινοσίδης και καφεϊκού οξέος ως τα ισχυρότερα αντιοξειδωτικά συστατικά (Matsuura *et al.*, 2008). Η ανάλυση των παραδοσιακών βαλσαμικών ξυδιών έδειξε ότι η αντιοξειδωτική δράση οφειλόταν κυρίως στις μελανοϊδίνες και μάλιστα οι παραδοσιακές μελανοϊδίνες από βαλσαμικό ξύδι απέτρεψαν την απορρόφηση και τις προ-οξειδωτικές και κυτταροτοξικές επιδράσεις της αίμης κατά τη διάρκεια της προσομοιωμένης γαστρικής πέψης του κρέατος (Budak *et al.*, 2014).

Κεφάλαιο 4 – Πειραματική διαδικασία

4.1 Δείγματα ξυδιών

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν 23 δείγματα απλών και 21 δείγματα βαλσαμικών ξυδιών, τα οποία προμηθεύτηκαν από την ελληνική αγορά. Στη συνέχεια ομαδοποιήθηκαν περαιτέρω με βάση το χρώμα (λευκό ή κόκκινο) και την προέλευσή τους (σταφύλι ή άλλο φρούτο). Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι πληροφορίες που παρέχονται από τις ετικέτες των ξυδιών.

Πίνακας 1: Κατηγοριοποίηση δειγμάτων ξυδιών

Κατηγορία	Κωδικός δείγματος	Ξύδι	Επωνυμία	Οξύτητα %
ΒΞΚΣ	ΒΚ1	Βαλσαμικό κόκκινο	ΤΟΠ - ΜΙΝΕΡΒΑ Α.Ε ΤΑΤΟΙ	6
	ΒΚ2	Βαλσαμικό κόκκινο	ΜΕΤΕΩΡΑ - ΑΓΡΟΤΙΚΟΣ ΣΥΝΕΤΑΙΡΙΣΜΟΣ ΤΡΙΚΑΛΩΝ	6
	ΒΚ3	Βαλσαμικό κόκκινο	ACETOBALSAMICO di MODENA - ATLANTA S.A.	6
	ΒΚ4	Βαλσαμικό κόκκινο	MODENA	6
	ΒΚ5	Βαλσαμικό κόκκινο	ACETOBALSAMICO di MODENA, VILLA LAMBRUSCO, Italy	6
	ΒΚ6	Βαλσαμικό κόκκινο	MODENA - ΑΛΤΙΣ	6
	ΒΚ7	Βαλσαμικό κόκκινο	ΑΒ ΒΑΣΙΛΟΠΟΥΛΟΣ	6
	ΒΚ8	Βαλσαμικό κόκκινο	ACETOBALSAMICO di MODENA - VILLA TREBBIANA, Italy	6
	ΒΚ9	Βαλσαμικό κόκκινο	ΖΑΦΕΙΡΟΠΟΥΛΟΣ	6
	ΒΚ10	Βαλσαμικό κόκκινο	AGEING BALSAMIC VINEGAR ACETOBOTANICOADRIANI Gold Seal from Lazaridi	6
	ΒΚ11	Βαλσαμικό κόκκινο βιολογικό	ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ - ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΚΑΛΑΜΑΤΑ	6
	ΒΚ12	Βαλσαμικό κόκκινο βιολογικό	ΑΒ ΒΑΣΙΛΟΠΟΥΛΟΣ bio	6
ΒΞΚΣΜ	ΒΚΜ1	Βαλσαμικό κόκκινο με μέλι	ΤΟΠ - ΜΙΝΕΡΒΑ Α.Ε ΤΑΤΟΙ	6
	ΒΚΜ2	Βαλσαμικό κόκκινο με μέλι	ΚΑΛΟΥΔΙ - Angel Foods	6
	ΒΚΜ3	Βαλσαμικό κόκκινο με μέλι	ΑΒ ΒΑΣΙΛΟΠΟΥΛΟΣ	6
	ΒΚΜ4	Βαλσαμικό κόκκινο με μέλι	ΖΑΦΕΙΡΟΠΟΥΛΟΣ	6
	ΒΚΜ5	Βαλσαμικό κόκκινο με μέλι	GAEA	6
ΒΞΛΣ	ΒΛ1	Βαλσαμικό λευκό	ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ - ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΚΑΛΑΜΑΤΑ	6
	ΒΛ2	Βαλσαμικό λευκό	CONTIMENTO BIANCO - ATLANTA S.A.	5.4
	ΒΛ3	Βαλσαμικό λευκό	VILLA GRIMELLI, Italy	5.4
ΞΚΣ	ΚΚ1	Κόκκινο κρασί	ΤΟΠ - ΜΙΝΕΡΒΑ Α.Ε ΤΑΤΟΙ	6
	ΚΚ2	Κόκκινο κρασί	ΓΑΛΑΞΙΑΣ - ΠΕΝΤΕ Α.Ε	7
	ΚΚ3	Κόκκινο κρασί	ΓΑΛΑΞΙΑΣ - ΑΦΟΙ ΧΑΙΝΑ	6
	ΚΚ4	Κόκκινο κρασί	ΚΡΗΤΗΣ ΓΗ - ΖΑΦΕΙΡΟΠΟΥΛΟΣ	8
	ΚΚ5	Κόκκινο κρασί	ΜΕΤΕΩΡΑ - ΑΓΡΟΤΙΚΟΣ ΣΥΝΕΤΑΙΡΙΣΜΟΣ ΤΡΙΚΑΛΩΝ	6
	ΚΚ6	Κόκκινο κρασί	ΠΑΡΟΣ ΣΙΦΝΑΙΟΥ - ΠΑΡΟΣ Κ. ΣΙΦΝΑΙΟΣ & ΣΙΑ Ο.Ε	6
	ΚΚ7	Κόκκινο κρασί	ΞΙΝΟΜΑΥΡΟ ΝΑΟΥΣΑΣ ΑΒ - ΟΙΚΟΤΟΥΡΙΣΤΙΚΕΣ ΑΓΡΟΤΙΚΕΣ ΕΚΜΕΤΑΛΕΥΣΕΙΣ ΟΙΚΟΑΓΡΟ	7
	ΚΚ8	Κόκκινο κρασί	ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ - ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΚΑΛΑΜΑΤΑ	6
	ΚΚ9	Κόκκινο κρασί	ΞΥΔΙ ΑΡΩΜΑ - ΑΝΤΩΝΙΟΣ ΤΡΙΠΟΔΑΚΗΣ ΕΛΕΥΣΙΝΑ	6
	ΚΚ10	Κόκκινο κρασί	ΚΡΗΤΕΛΙ - ΕΝΩΣΗ ΑΓΡΟΤΙΚΩΝ ΣΥΝΕΤΑΙΡΙΣΜΩΝ ΗΡΑΚΛΕΙΟ	6

ΞΛΣ	ΛΚ1	Λευκό κρασί	ΤΟΠ - ΜΙΝΕΡΒΑ Α.Ε ΤΑΤΟΙ	7
	ΛΚ2	Λευκό κρασί	ΓΑΛΑΞΙΑΣ - ΑΦΟΙ ΧΑΙΝΑ	6
	ΛΚ3	Λευκό κρασί	ΜΕΤΕΩΡΑ - ΑΓΡΟΤΙΚΟΣ ΣΥΝΕΤΑΙΡΙΣΜΟΣ ΤΡΙΚΑΛΩΝ	6
	ΛΚ4	Λευκό κρασί	ΠΑΡΟΣ ΣΙΦΝΑΙΟΥ - ΠΑΡΟΣ Κ. ΣΙΦΝΑΙΟΣ & ΣΙΑ Ο.Ε	6
	ΛΚ5	Λευκό κρασί	MESSINOOREGANO - ΠΑΠΑΔΕΑΣ	6
	ΛΚ6	Λευκό κρασί	MESSINOBASIL - ΠΑΠΑΔΕΑΣ	6
	ΛΚ7	Λευκό κρασί με θυμάρι και δενδρολίβανο	ΠΑΝ ΔΕΝΤΡΟΛΙΒΑΝΟ & ΘΥΜΑΡΙ - ΖΑΦΕΙΡΟΠΟΥΛΟΣ	6
	ΛΚ8	Σαμπάνιας	ΞΥΔΙ ΣΑΜΠΑΝΙΑΣ ΓΑΛΛΙΑΣ - CHARBONEAUXBRABANT	7
ΞΦ	Φ1	Μήλο	ΤΟΠ μηλόξιδο - ΜΙΝΕΡΒΑ Α.Ε ΤΑΤΟΙ	6
	Φ2	Μήλο	ΠΑΡΟΣ ΣΙΦΝΑΙΟΥ μηλόξιδο - ΠΑΡΟΣ Κ. ΣΙΦΝΑΙΟΣ & ΣΙΑ Ο.Ε	6
	Φ3	Μήλο	ΟΛΥΜΠΟΣ μηλόξιδο - BIOFRESKO	6
	Φ4	Ρόδι	ΑΓΙΑΝΟΓΛΟΥ ΞΥΔΙ ΡΟΔΙΟΥ - ΤΟΥΡΚΙΑ	6
	Φ5	Ιπποφαές	BERRYLANDΜΕ ΙΠΠΟΦΑΕΣ - BERRYLAND	6

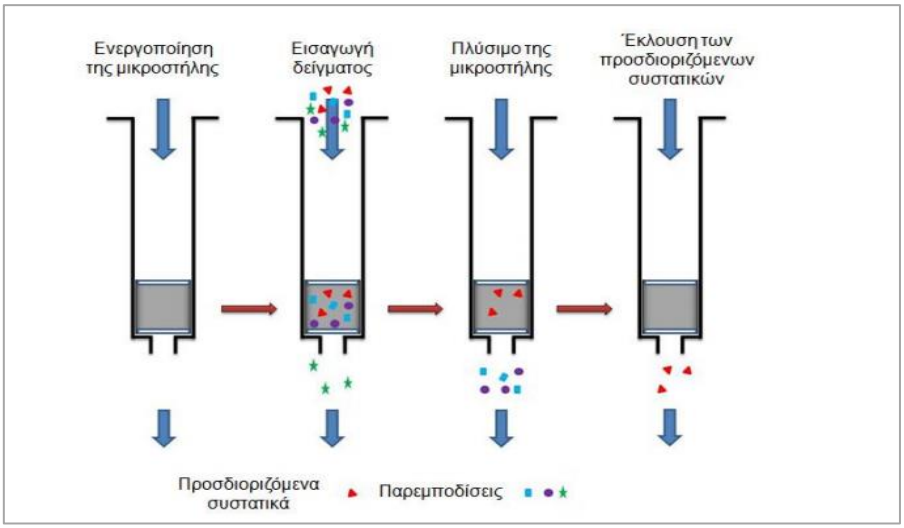
ΒΞΚΣ: Βαλσαμικό Ξύδι από Κόκκινο Κρασί
ΒΞΚΣΜ: Βαλσαμικό Ξύδι από Κόκκινο Κρασί με Μέλι
ΒΞΛΣ: Βαλσαμικό Ξύδι από Λευκό Κρασί
ΞΚΣ: Απλό Ξύδι από Κόκκινο Κρασί
ΞΛΣ: Απλό Ξύδι από Λευκό Κρασί
ΞΦ: Ξύδι από φρούτα

4.2 Προσδιορισμός πολυφαινολών

4.2.1 Εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE)

Η τεχνική SPE (εκχύλιση στερεής φάσης), αναπτύχθηκε το 1980 ως μέθοδος εμπλουτισμού και προετοιμασίας ενός δείγματος. Η SPE χρησιμοποιεί ένα στερεό προσροφητικό υλικό ως εκχυλιστική φάση, η οποία εκχυλίζει οργανικές ενώσεις από υδατικά δείγματα. Είναι μία δημοφιλής τεχνική καθώς μείωσε αισθητά το χρόνο της διαδικασίας εκχύλισης και μείωσε την απαίτηση για μεγάλους όγκους διαλυτών. Επιπλέον, διαθέτει δυνατότητα αυτοματοποίησης που οδηγεί σε μεγαλύτερης ακρίβειας αποτελέσματα, καθώς αποφεύγεται η ανθρώπινη διαμεσολάβηση μεταξύ του σταδίου προ-συγκέντρωσης και του σταδίου ανάλυσης. Υπάρχουν πλέον πολλές εμπορικά διαθέσιμες συσκευές που είναι πολύ απλή η ρύθμιση τους για τις εκάστοτε ανάγκες. Επιπρόσθετα, οι ενώσεις-στόχοι συνδέονται αρκετά σταθερά με την εκχυλιστική φάση και αυτό προσδίδει την ικανότητα αποθήκευσης μετά την διαδικασία της εκχύλισης και πριν την εισαγωγή της στο αναλυτικό όργανο (Lord and Pawliszyn, 2000).

Η SPE, όμως, περιορίζεται στην εκχύλιση ημιπτητικών και μη πτητικών ενώσεων και περιορίζεται από την θερμοκρασία του διαλύτη εκρόφησης (desorption solvent temperature). Απώλειες της ποσότητας των αναλυτών σημειώνονται κατά το στάδιο της εξάτμισης, χαρακτηριστικό που είναι ανεπιθύμητο. Τέλος, η SPE αποτελείται από πολλά στάδια που αυξάνουν τον κίνδυνο σφάλματος στην διαδικασία οδηγώντας σε ακόμη μικρότερη ευαισθησία της μεθόδου (Lord and Pawliszyn, 2000) .



Εικόνα 8: Χαρακτηριστικοί σωλήνες/στήλες SPE – Στάδια εκχύλισης στερεάς φάσης

Η εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE) αποτελείται από τα ακόλουθα στάδια:

- Ενεργοποίηση του προσροφητικού της μικροστήλης με κατάλληλο διαλύτη.
- Εισαγωγή του δείγματος στη μικροστήλη, κατά την οποία το διάλυμα του δείγματος εισέρχεται στο προσροφητικό υλικό το οποίο συγκρατεί τόσο τα προς προσδιορισμό συστατικά, όσο και τις ανεπιθύμητες παρεμποδίζουσες ουσίες.
- Έκπλυση των μικροστηλών, με σκοπό την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων συστατικών του υποστρώματος του δείγματος που έχουν συγκρατηθεί πάνω στη μικροστήλη.
- Έκλουση των συστατικών που ενδιαφέρει ο προσδιορισμός τους, χρησιμοποιώντας ένα κατάλληλο διαλύτη.

Απλές φαινολικές ενώσεις απομονώθηκαν από δείγματα ξυδιού με εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE) σε στήλες C8 (6mL) ή C18 (3mL) Isolute όπως περιγράφουν οι Soleas *et al.*, 1997. Οι στήλες προετοιμάστηκαν με οξικό αιθυλεστέρα (3 mL), μεθανόλη (3 mL) και υπερκάθαρο νερό (3 + 2 mL). Στη συνέχεια, δείγματα ξυδιού (100 μL) φορτώθηκαν στις στήλες SPE και αφέθηκαν να στραγγίσουν με βαρύτητα. Ο διαλύτης στη συνέχεια απομακρύνθηκε υπό μειωμένη πίεση και τα φαινολικά ανακτήθηκαν με οξικό αιθυλεστέρα (3 mL). Μετά την αφαίρεση του διαλύτη σε έναν εξατμιστή φυγοκεντρητή (Speed Vac) τα υπολείμματα διαλύθηκαν σε μεθανόλη (500 μL) και κλάσματα των μεθανολικών διαλυμάτων εξατμίστηκαν μέχρι ξηρού και σιλυλιώθηκαν με N, O-βις-τριμεθυλσιλυλ-τριφθοροακεταμίδιο (BSTFA). Οι απλές φαινολικές ενώσεις με τη μορφή αιθέρων τριμεθυλοσιλυλίου (TMS), προσδιορίστηκαν ποσοτικά με GC-MS με επιλεκτικό ιόν, χρησιμοποιώντας την 3-4- (4-υδροξυφαινυλο) -1-προπανόλη ως εσωτερικό πρότυπο (Kaliora *et al.*, 2014). Οι στόχοι και τα ιόντα προσδιορισμού για τους τριμεθυλοσιλυλαιθέρες (TMS) των φαινολικών ενώσεων και το εσωτερικό πρότυπο (Εσ.Πρ.) δίδονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Χρόνοι κατακράτησης και χαρακτηριστικά ιόντα που επελέγησαν για τον προσδιορισμό του κάθε συστατικού

A/A	ΟΝΟΜΑ	RT	Target Ion	Qualifiers
1	Βανιλλίνη	17,30	194	**209,000**
2	Κινναμικό οξύ	17,47	205	**220,000**
3	Τυροσόλη	18,28	179	**267,282**
4	p- Υδρόξυ βενζοϊκό οξύ	20,02	267	**223,193**
5	p- Υδρόξυ φαινυλοξικό οξύ	20,48	252	**296,281**
6	Φλωρετικό οξύ	26,21	192	**310,000**

7	Βαννιλικό οξύ	26,62	297	**267,312**
8	Ομοβανιλικό οξύ	27,18	326	**267,311**
9	ο- Κουμαρικό οξύ	29,42	293	**308,147**
10	Πρωτοκατεχικό οξύ	30,91	193	**355,370**
11	3-4 διυδρόξυ φαινυλοξικό οξύ	31,77	384	**267,179**
12	Συριγγικό οξύ	34,83	327	**342,312**
13	p- Κουμαρικό οξύ	35,74	308	**293,219**
14	Γαλλικό οξύ	36,69	281	**458,443**
15	Φερουλικό οξύ	38,78	338	**323,308**
16	Καφεϊκό οξύ	39,49	396	**219,381**
17	Σιναπικό οξύ	40,76	368	**353,338**
18	Ρεσβερατρολη	45,06	444	**445,443**
19	Χρυσίνη	45,28	383	**384,000**
20	Επικατεχίνη	46,26	368	**355,474**
21	Ναριγκενίνη	46,30	473	**296,000**
22	Κατεχίνη	46,46	368	**355, 474**
23	Καμπφερόλη	48,24	559	**560,000**
24	Χλωρογενικό οξύ	48,88	345	**307,324**
25	Κερκετίνη	49,57	647	**559,575**
26	Μυρισετίνη	50,30	735	**647,575**
27	Ολεανολικό οξύ	56,28	203	**320,482**
28	Ουρσολικό οξύ	57,40	203	**320,482**
Εσ.Πρ.	**3-(4- υδροξυ - φαινυλο) -1-προπανόλη (εσωτερικό πρότυπο)**		**206**	**191,179**

4.2.2 Προσδιορισμός πολυφαινολών με Αέρια Χρωματογραφία / Φασματοσκοπία Μάζας (GC/MS)

4.2.2.1 Προετοιμασία δειγμάτων για την ανάλυση με αέρια χρωματογραφία. Αντίδραση σιλυλίωσης

Τα στάδια της προετοιμασίας του δείγματος ήταν τα ακόλουθα:

1. Από τα αναδιαλυμένα σε μεθανόλη δείγματα ξυδιών, 100 μL από τα βαλσαμικά και 250μL από τα απλά ξύδια μεταφέρθηκαν στα vials για σιλυλίωση.
2. Στο κάθε vial προστέθηκαν 50 μL εσωτερικού προτύπου (Internal Standard) 2 μg/mL.
3. Το μίγμα στο vial τοποθετήθηκε σε ρεύμα αζώτου ή/και στον εξατμιστήρα Speed Vac και έγινε εξάτμιση μέχρι ξηρού.
4. Αφού εξατμίστηκε ο διαλύτης, στο μίγμα πολυφαινολών προστέθηκαν 250μL σιλυλιωτικού αντιδραστηρίου BSTFA.
5. Τα vials με το μίγμα πολυφαινολών και σιλυλιωτικού αντιδραστηρίου τοποθετήθηκαν σε υδρόλουτρο για 20 λεπτά στους 70 ºC.

4.2.2.2 Προσδιορισμός πολυφαινολικών ενώσεων με Αέρια Χρωματογραφία/Φασματοσκοπία Μάζας (GC/MS)

Συλλέγεται ποσότητα 1 μL από το σιλυλιωμένο δείγμα και εισάγεται στον αέριο χρωματογράφο για ανάλυση. Ο αέριος χρωματογράφος είναι ένα σύστημα της Agilent (Wallbronn, Germany) HP series 6890 N εφοδιασμένος με ανιχνευτή HP 5973 MS (EI, ηλεκτρονιακού ιονισμού 70 eV), εισαγωγέα split - splitless και αυτόματο δειγματολήπτη HP 7683.

Για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό 26 πολυφαινολικών ενώσεων των ξυδιών, οι οποίες επελέγησαν ως συστατικά – στόχοι στα μεθανολικά δείγματα, αναπτύχθηκε μια ευαίσθητη αεριοχρωματογραφική **μέθοδος εκλεκτικής παρακολούθησης ιόντων (Single Ion Monitoring).**

Η αεριοχρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιήθηκε για το διαχωρισμό ήταν η HP-5MS (Agilent) 30 m x 0.2mm x 0.25 μm. Ο εισαγωγέας τέθηκε στους 250 °C και η γραμμή μεταφοράς του δείγματος από την αεριοχρωματογραφική στήλη στον ανιχνευτή MSD (MSD transfer line) στους 300 °C. Η εισαγωγή 1 μL δείγματος έγινε με σχάση δείγματος 20:1 (split ratio 20:1). Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε He με ροή 0.6 mL/min. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου του αεριοχρωματογράφου που εφαρμόσθηκε για το διαχωρισμό

ήταν: 70 ^{o}C για 5 λεπτά, 70-130 ^{o}C με ρυθμό ανόδου 15 ^{o}C / λεπτό, 130-160 ^{o}C με ρυθμό ανόδου 4 ^{o}C / λεπτό και παραμονή για 15 λεπτά και τέλος άνοδος από 160 – 300 ^{o}C με ρυθμό 10 ^{o}C / λεπτό και παραμονή στην τελική θερμοκρασία για 15 λεπτά.

Κατ' αυτή τη μέθοδο, η ανίχνευση των συστατικών βασίζεται στην παρουσία στο δείγμα τριών χαρακτηριστικών για κάθε συστατικό ιόντων, σε χρόνο κατακράτησης (RT) ± 0.05 min του αναμενόμενου χρόνου κατακράτησης των συστατικών στα πρότυπα διαλύματα και ο ποσοτικός προσδιορισμός βασίζεται σε ένα από τα τρία ιόντα που ορίζεται ως ιόν στόχος (**target**), ενώ επιβεβαιώνεται από τους λόγους της έντασης απόκρισης των άλλων 2 ιόντων (**qualifiers**) προς την ένταση απόκρισης του ιόντος στόχου στο δείγμα.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με τη μέθοδο εσωτερικού προτύπου. Ως τέτοιο επελέγη η 3-(4- υδροξυ - φαινυλο) -1- προπανόλη. Μια σειρά προτύπων διαλυμάτων – μιγμάτων των συστατικών που προσδιορίζονται – οδήγησε στην κατασκευή μιας για κάθε συστατικό καμπύλης αναφοράς σε περιοχή συγκεντρώσεων από 3500 – 80 ng/mL. Οι καμπύλες αναφοράς ήταν γραμμικές με καλούς συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (R^2>0.996) για όλες τις ουσίες που προσδιορίσθηκαν.

Κεφάλαιο 5 – Αποτελέσματα – Συζήτηση

Οι 26 φαινολικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν και προσδιορίστηκαν, μαζί με τα αντίστοιχα ποσοστά ανάκτησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3:Φαινολικές ενώσεις και ποσοστά ανάκτησης τους

Πολυφαινόλες	Ανάκτηση (%)
ΒΑΝΙΛΙΝΗ	*100*
ΚΙΝΝΑΜΙΚΟ ΟΞΥ	*100*
ΤΥΡΟΣΟΛΗ	*94,4*
p-ΥΔΡΟΞΥ-ΒΕΝΖΟΪΚΟ ΟΞΥ	*100*
p-ΥΔΡΟΞΥ-ΦΑΙΝΥΛΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	*98,0*
ΟΜΟΒΑΝΙΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ	*89,3*
ΦΛΩΡΕΤΙΚΟ ΟΞΥ	*100*
ΒΑΝΙΛΙΚΟ ΟΞΥ	*98,6*
o-ΚΟΥΜΑΡΙΚΟ ΟΞΥ	*100*
ΠΡΩΤΟΚΑΤΕΧΙΚΟ ΟΞΥ	*86,1*
3-4 ΔΙ-ΥΔΡΟΞΥ-ΦΑΙΝΥΛΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	*49,4*
ΣΥΡΙΓΓΙΚΟ ΟΞΥ	*86,2*
p-ΚΟΥΜΑΡΙΚΟ ΟΞΥ	*80,4*
ΓΑΛΛΙΚΟ ΟΞΥ	*7,9*
ΦΕΡΟΥΛΙΚΟ ΟΞΥ	*97,6*
ΚΑΦΕΪΚΟ ΟΞΥ	*30,4*
ΣΙΝΑΠΙΚΟ ΟΞΥ	*56,3*
ΡΕΣΒΕΡΑΤΡΟΛΗ	*77,8*
ΧΡΥΣΙΝΗ	*18,4*
ΕΠΙΚΑΤΕΧΙΝΗ	*5,1*
ΝΑΡΙΓΚΕΝΙΝΗ	*78,4*
ΚΑΤΕΧΙΝΗ	*6,1*
ΚΑΜΠΦΕΡΟΛΗ	*1,6*
ΧΛΩΡΟΓΕΝΙΚΟ ΟΞΥ	*29,7*
ΚΕΡΚΕΤΙΝΗ	*7,5*
ΜΥΡΙΣΕΤΙΝΗ	*3,8*

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των φαινολικών ενώσεων στα δείγματα εκφράζονται σε νανογραμμάρια ανά φιαλίδιο (ng/vial). Η μετατροπή τους σε ng/mL γίνεται αρχικά πολλαπλασιάζοντας τις τιμές των απλών ξυδιών με 20 και των βαλσαμικών με 50 και έπειτα διαιρώντας με το συντελεστή της ανάκτησης (100/ανάκτηση – Πίνακας 3). Τα αποτελέσματα συγκεντρώθηκαν για όλα τα δείγματα και στη συνέχεια κατηγοριοποιήθηκαν ανάλογα με το είδος του ξυδιού προκειμένου να γίνει στατιστική επεξεργασία των δειγμάτων.

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται οι μέσες, μέγιστες, ελάχιστες και διάμεσες τιμές, η τυπική απόκλιση και το τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των μετρούμενων φαινολικών ενώσεων στα απλά και βαλσαμικά ξύδια. Τα αντίστοιχα στατιστικά στοιχεία ανά κατηγορία ξυδιών βρίσκονται στο Παράρτημα.

Πίνακας 4: Μέσες, μέγιστες, ελάχιστες, διάμεσες τιμές, τυπική απόκλιση και τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των μετρούμενων φαινολικών ενώσεων στα απλά και βαλσαμικά ξύδια.

	ΒΑΛΣΑΜΙΚΑ ΞΥΔΙΑ						ΑΠΛΑ ΞΥΔΙΑ					
Φαινόλες (ng/mL)	average	min	max	median	stdev	SEM	average	min	max	median	stdev	SEM
ΒΑΝΙΛΙΝΗ	179	44	602	109	187	62	40	15	242	26	52	12
ΚΙΝΝΑΜΙΚΟ ΟΞΥ	252	57	947	168	233	62	185	16	1989	46	500	125
ΤΥΡΟΣΟΛΗ	1248	395	2409	1193	474	103	1221	3	5879	884	1240	264
p-ΥΔΡΟΞΥ-ΒΕΝΖΟΪΚΟ ΟΞΥ	410	74	1155	347	233	51	345	35	680	327	175	37
p-ΥΔΡΟΞΥ-ΦΑΙΝΥΛΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	451	135	2049	307	502	130	353	78	1623	248	373	88
ΟΜΟΒΑΝΙΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ	121	55	214	109	55	17	54	23	164	48	35	9
ΦΛΩΡΕΤΙΚΟ ΟΞΥ	808	138	2174	749	478	110	1325	115	7698	822	1698	371
ΒΑΝΙΛΙΚΟ ΟΞΥ	370	119	1888	277	417	104	291	18	1598	139	404	90
o-ΚΟΥΜΑΡΙΚΟ ΟΞΥ	-	-	-	-	-	-	639	12	2464	495	686	198
ΠΡΩΤΟΚΑΤΕΧΙΚΟ ΟΞΥ	1617	185	4759	1028	1411	324	1570	41	16075	581	3548	756
3-4 ΔΙ-ΥΔΡΟΞΥ-ΦΑΙΝΥΛΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	164	107	225	161	52	26	321	28	1751	196	536	170
ΣΥΡΙΓΓΙΚΟ ΟΞΥ	2539	83	19388	829	5149	1181	570	9	7258	169	1573	335
p-ΚΟΥΜΑΡΙΚΟ ΟΞΥ	1774	143	5401	1648	1475	322	468	18	4014	233	874	191
ΓΑΛΛΙΚΟ ΟΞΥ	63584	3566	239535	33788	70828	15456	61926	339	857005	16638	193501	43268
ΦΕΡΟΥΛΙΚΟ ΟΞΥ	183	46	510	158	138	31	57	5	207	54	51	12
ΚΑΦΕΪΚΟ ΟΞΥ	5841	223	16151	3447	5042	1100	3531	22	33291	1347	7431	1584
ΣΙΝΑΠΙΚΟ ΟΞΥ	-	-	-	-	-	-	194	21	510	51	274	158
ΡΕΣΒΕΡΑΤΡΟΛΗ	86	86	86	86	-	-	19	14	23	19	6	5
ΧΡΥΣΙΝΗ	15731	2832	40543	9774	16930	8465	7843	337	16218	7605	7506	2654
ΕΠΙΚΑΤΕΧΙΝΗ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ΝΑΡΙΓΚΕΝΙΝΗ	-	-	-	-	-	-	5782	5782	5782	5782	-	-
ΚΑΤΕΧΙΝΗ	590	590	590	590	-	-	-	-	-	-	-	-
ΚΑΜΠΦΕΡΟΛΗ	26219	26219	26219	26219	-	-	7163	613	26013	2203	10655	3767
ΧΛΩΡΟΓΕΝΙΚΟ ΟΞΥ	9582	9582	9582	9582	-	-	1040	1040	1040	1040	-	-
ΚΕΡΚΕΤΙΝΗ	10260	9160	11680	10100	1199	600	5136	3520	9749	3919	2019	609

ΜΥΡΙΣΕΤΙΝΗ	-	-	-	-	-	-	8847	8847	8847	8847	-	-

average: μέσος όρος
min: ελάχιστη τιμή
max: μέγιστη τιμή
median: ενδιάμεση τιμή
stdev: τυπική απόκλιση
SEM: τυπικό σφάλμα του μέσου όρου

Οι συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων αθροίστηκαν προκειμένου να γίνει σύγκριση των ολικών φαινολών ανά κατηγορία ξυδιών. Στον Πίνακα 5 φαίνονται οι συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων ανά κατηγορία ξυδιού με την αντίστοιχη τυπική απόκλιση, στον Πίνακα 6 οι ολικές φαινόλες ανά κατηγορία ξυδιού με την αντίστοιχη τυπική απόκλιση και στον Πίνακα 7 η εκατοστιαία αναλογία των φαινολικών ενώσεων ανά κατηγορία ξυδιού.

Πίνακας 5: Συγκεντρώσεις φαινολικών ενώσεων ανά κατηγορία ξυδιών (Μέσος όρος συγκέντρωσης ± standard deviation)

	Φαινολικά οξέα (ng/mL)	Απλές φαινόλες (ng/mL)	Στιλβένια (ng/mL)	Φλαβονοειδή (ng/mL)
Βαλσαμικό Ξύδι από Κόκκινο Κρασί	121137 ± 82580	1522 ± 680	86	22103 ± 14293
Βαλσαμικό Ξύδι από Κόκκινο Κρασί με Μέλι	48062 ± 22126	922 ± 426	-	19764 ± 1443
Βαλσαμικό Ξύδι από Λευκό Κρασί	12971 ± 2801	1121 ± 276	-	2832
Απλό Ξύδι από Κόκκινο Κρασί	116764 ± 282302	1818 ± 1644	19 ±6	9413 ± 6297
Απλό Ξύδι από Λευκό Κρασί	21049 ± 18817	947 ± 577	-	15589 ± 14715
Ξύδι από φρούτα	26091 ± 48234	556 ± 375	-	23665 ± 32672

Πίνακας 6: Μέσος όρος ολικών φαινολών ανά είδος ξυδιού (Μέσος όρος συγκέντρωσης ± standard deviation)

	Ολικές φαινόλες (ng/mL)
Βαλσαμικό Ξύδι από Κόκκινο Κρασί	130034 ± 83984
Βαλσαμικό Ξύδι από Κόκκινο Κρασί με Μέλι	56890 ± 26728
Βαλσαμικό Ξύδι από Λευκό Κρασί	15035 ± 1732
Απλό Ξύδι από Κόκκινο Κρασί	125175 ± 285214
Απλό Ξύδι από Λευκό Κρασί	33131 ± 24216
Ξύδι από φρούτα	36114 ± 69367

Πίνακας 7: Εκατοστιαίες αναλογίες των φαινολικών ενώσεων ανά είδος ξυδιού

	Φαινολικά οξέα	Απλές φαινόλες	Στιλβένια	Φλαβονοειδή
Βαλσαμικό Ξύδι από Κόκκινο Κρασί	**91,97**	**1,93**	**0,01**	**6,09**
Βαλσαμικό Ξύδι από Κόκκινο Κρασί με Μέλι	**85,35**	**1,83**	**0**	**12,82**
Βαλσαμικό Ξύδι από Λευκό Κρασί	**85,90**	**7,41**	**0**	**6,69**
Απλό Ξύδι από Κόκκινο Κρασί	**82,11**	**6,87**	**0,01**	**11,01**
Απλό Ξύδι από Λευκό Κρασί	**61,12**	**4,38**	**0**	**34,50**
Ξύδι από φρούτα	**82,23**	**9,38**	**0**	**8,38**

Η μεγάλη διακύμανση των αποτελεσμάτων και οι υψηλές τιμές τυπικών αποκλίσεων (Πίνακας 4) υποδηλώνουν σημαντική μεταβλητότητα του φαινολικού προφίλ των δειγμάτων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (W. Tesfaye *et al.*, 2002; Giudici *et al.*, 2009) αιτία αποτελούν διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα και τη σύνθεση του ξυδιού, όπως η χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη (σταφύλι, μήλο κλπ.), η σύσταση των φρούτων ως συνάρτηση των καλλιεργητικών και γεωργικών συνθηκών και πρακτικών, η τεχνολογία επεξεργασίας ξυδιού συμπεριλαμβανομένης της διαδικασίας μαγειρέματος, της διαδικασίας ζύμωσης και οξυγόνωσης και της περιόδου γήρανσης. Φαίνεται λοιπόν ότι τα Βαλσαμικά ξύδια από κόκκινα σταφύλια παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων σε σύγκριση με τα Βαλσαμικά ξύδια από κόκκινα σταφύλια με μέλι και από τα Βαλσαμικά ξύδια από λευκά σταφύλια. Αντίστοιχα τα απλά ξύδια από κόκκινα σταφύλια παρουσιάζουν επίσης πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις φαινολικών ενώσεων σε σχέση με τα απλά ξύδια από λευκά σταφύλια και τα ξύδια από φρούτα. Παρατηρείται μια αύξηση των φαινολικών ενώσεων στα ξύδια που η πρώτη ύλη είναι το κόκκινο σταφύλι. Αυτό θα μπορούσε να συσχετιστεί με το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο των πρώτων υλών (κόκκινα ή λευκά σταφύλια και φρούτα, αντίστοιχα) καθώς η φαινολική τους σύνθεση συμβάλλει στο φαινολικό προφίλ του παραγόμενου ξυδιού.

Οι κύριες φαινολικές ενώσεις που προσδιορίστηκαν στα μελετημένα δείγματα ξυδιού ήταν τα φαινολικά οξέα και τα φλαβονοειδή (Πίνακας 9 – Παράρτημα). Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκαν συνολικά 21 ενώσεις στα βαλσαμικά και 23 στα απλά ξύδια. Το γαλλικό οξύ υπερισχύει στα περισσότερα δείγματα ακολουθούμενο από το καφεϊκό οξύ. Το γαλλικό οξύ είναι αυτό που βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στα ξύδια σε σχέση με τα υπόλοιπα

φαινολικά οξέα (Budak and Guzel-Seydim, 2010). Η ισχυρή παρουσία του γαλλικού οξέος είναι που αυξάνει την περιεκτικότητα των φαινολικών οξέων στα Βαλσαμικά ξύδια, αποδίδοντάς τους ένα πολύ μεγάλο ποσοστό της αντιοξειδωτικής τους δράσης (Verzelloni, Tagliazucchi and Conte, 2007). Το γαλλικό οξύ είναι μία από τις κύριες ενώσεις στα ξύδια, η οποία αυξάνεται κατά τη διάρκεια της γήρανσης (García Parrilla, Heredia and Troncoso, 1999; Wendu Tesfaye *et al.*, 2002; Cerezo *et al.*, 2008, 2010). Το γεγονός αυτό εξηγείται από την υδρόλυση των γαληνικών τανινών από ξύλο.

Τα πρωτοκατεχικά, κινναμικά, βανιλικά, φερουλιακά, ρ-υδροξυβενζοϊκά, ρ-υδροξυφαινυλοξικά και συριγγικά οξέα ανιχνεύθηκαν σε σχεδόν όλα τα βαλσαμικά και τα απλά ξύδια. Σύμφωνα με τον Gil-Muñoz (Gil-Muñoz *et al.*, 1999), η εκχύλιση των προαναφερθέντων οξέων εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε αιθανόλη κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης. Τα πιο ενδιαφέροντα ευρήματα που προέκυψαν από τη συγκριτική μελέτη του φαινολικού προφίλ των ξυδιών είναι οι αναλογίες των συνολικών ποσοστικοποιημένων φαινολικών (Πίνακας 9 – Παράρτημα) και συζητούνται παρακάτω.

Η αναλογία τυροσόλης ήταν υψηλότερη σε όλα τα κοινά και λευκά βαλσάμικα ξύδια, σε σύγκριση με τα περισσότερα κόκκινα βαλσαμικά. Η τυροσόλη προέρχεται από το μεταβολισμό των αμινοξέων (τυροσίνης) των κυττάρων ζύμης κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης (Nićiforović and Abramovič, 2014) και οι αντιοξειδωτικές της ιδιότητες αποτελούν έναν από τους κύριους λόγους όπου το κρασί και το ελαιόλαδο, ως βασικά συστατικά της μεσογειακής διατροφής, χαίρουν ιδιαίτερης εκτίμησης (Bartolomé, Peña-Neira and Gómez-Cordovés, 2000). Η τυροσόλη (2- (4-υδροξυφαινυλ) αιθανόλη) είναι μια ελκυστική φαινολική ένωση μεγάλης βιομηχανικής αξίας και πωλείται ως χημική ουσία υψηλής προστιθέμενης αξίας (fine chemical). Αυτή η ένωση και τα παράγωγά της είναι σημαντικά συνθετικά για την παραγωγή διαφόρων οργανικών ενώσεων. Για παράδειγμα, η τυροσόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή εμπορικώς διαθέσιμων φαρμακευτικών παραγόντων που χρησιμοποιούνται στη θεραπεία υπέρτασης, της στηθάγχης, της καρδιακής ανεπάρκειας και του γλαυκώματος. Επιπλέον, η τυροσόλη αποτελεί ένα αντιοξειδωτικό που παρουσιάζει πολλές ενδιαφέρουσες πτυχές για την ανθρώπινη υγεία και την παραγωγή πολυμερών. Η τυροσόλη έχει επίσης αναφερθεί ότι έχει βιολογικώς σχετικές ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένου ενός ρόλου στην πρόληψη των καρδιαγγειακών παθήσεων, της οστεοπενίας, και της μελανίνης, παρουσιάζοντας παράλληλα αντιφλεγμονώδη δράση. Επιπλέον, η τυροσόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο ενός πικρού συστατικού για τη βελτίωση της γεύσης του ιαπωνικού κρασιού από

ρύζι (σάκε), καθώς είναι ευκολότερο από την ανάπτυξη μονάδας παραγωγής τυροσόλης από ζύμη ζυθοποιίας σε μεγάλες ποσότητες (Satoh *et al.*, 2012)

Είναι ενδιαφέρον ότι το σιναπικό οξύ ανιχνεύθηκε σε χαμηλές περιεκτικότητες μόνο σε βαλσαμικά ξύδια από λευκά σταφύλια και σε απλά ξύδια (Πίνακας 9 – ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ). Οι (Nićiforović and Abramovič, 2014) ανέφεραν ότι το σιναπικό οξύ είναι ένα από τα φυτοχημικά συστατικά του γένους Vitis και παρουσιάζει υψηλή αντιοξειδωτική, αντιμικροβιακή, αντιφλεγμονώδη, αντικαρκινική και αγχολυτική δράση. Η παρουσία της χρυσίνης, της κερκετίνης και της καμπφερόλης ήταν σημαντικά υψηλότερη στα κοινά ξύδια σε σχέση με τα βαλσαμικά.

Η κερκετίνη συναντάται σημαντικά στο βαλσαμικό ξύδι από κόκκινο σταφύλι με μέλι, στο ξύδι από φρούτα και στο ξύδι από κόκκινο σταφύλι. Η κερκετίνη αποτελεί μια πολυφαινόλη με παρουσία σε όλα τα φυτικά προϊόντα (D'Archivio *et al.*, 2007). Στην παρούσα μελέτη η κερκετίνη παρουσίασε πολύ χαμηλή ανάκτηση, όπως όλα τα φλαβονοειδή που μετρήθηκαν, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι τα αποτελέσματα εμπεριέχουν κάποια αβεβαιότητα. Η ναριγκενίνη ανιχνεύτηκε μόνο στα δείγματα ΛΚ4-ΛΚ7 και Φ5 και μπορεί να αποδοθεί στον εμπλουτισμό τους με ρίγανη, βασιλικό, δενδρολίβανο και θυμάρι, καθώς και το ιπποφαές. Τα ξύδια μηλίτη χαρακτηρίστηκαν από υψηλότερη περιεκτικότητα φλορετικού οξέος και μικρότερη γαλλικού οξέος σε σύγκριση με τα ξύδια από σταφύλια. Όσον αφορά τις φαινολικές αλδεΰδες, μόνο η βανιλίνη ανιχνεύθηκε σε χαμηλή περιεκτικότητα σε όλα τα κοινά και στα περισσότερα βαλσάμικα οξέα, σύμφωνα με προηγούμενα ευρήματα (Barnaba *et al.*, 2015).

Τα οργανικά οξέα στα ξύδι προέρχονται πιθανώς από τη σύνθεση του κρασιού ή τη διαδικασία ζύμωσης (Sanarico *et al.*, 2003). Όλα τα ξύδια που εξετάστηκαν (Sinanoglou *et al.*, 2018) βρέθηκαν να περιέχουν διάφορα οργανικά οξέα όπως οξικό, μηλικό, κιτρικό, τρυγικό, όλα τα σημαντικά συστατικά που επηρεάζουν τη γεύση και το άρωμα. Το μηλικό οξύ κυριαρχούσε σε όλα τα υποβληθέντα σε έρευνα ξύδια, ακολουθούμενο από το οξικό οξύ, ενώ το τρυγικό οξύ βρέθηκε σε χαμηλότερες ποσότητες. Σύμφωνα με τους Theron και Lues (Theron and Lues, 2010), η περιεκτικότητα σε μηλικό οξύ συνδέεται με την προέλευση του κρασιού και τις οινολογικές τεχνικές και βρίσκεται σε υψηλότερες ποσότητες στο βαλσαμικό ξύδι. Η περιεκτικότητα σε κιτρικό οξύ ήταν σημαντικά υψηλή στα βαλσαμικά ξύδια με μέλι, χαρακτηριστικό της παρουσίας του μελιού, δεδομένου ότι τα θυμαρίσια μέλια έχουν υψηλή περιεκτικότητα κιτρικού οξέος (ΜΑΤΟ *et al.*, 2016). Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, το κιτρικό οξύ μπορεί να είναι ένας δείκτης εμπλουτισμού με μέλι. Το κιτρικό οξύ βρέθηκε

επίσης σε βαλσαμικά ξύδια από κόκκινο σταφύλι και σε ξύδια από φρούτα σε μέτριες ποσότητες, πιθανώς σχηματιζόμενο κατά τη διάρκεια των διαδικασιών ζύμωσης (Aguiar *et al.*, 2005).

Από τη σύγκριση όλων των δειγμάτων προέκυψε ότι η ισχυρότερη αντιοξειδωτική δράση και ικανότητα δέσμευσης ελεύθερων ριζών ανήκει στα βαλσαμικά ξύδια από κόκκινα σταφύλια, κάτι που σχετίζεται με το υψηλότερο επίπεδο ολικής φαινολικής περιεκτικότητας σε αυτά.

Μελετήθηκαν επίσης οι συσχετίσεις μεταξύ των απλών φαινολών που βρέθηκαν στα απλά και βαλσαμικά ξύδια και ο πίνακας των συσχετίσεων βρίσκεται στο Παράρτημα (Πίνακας 10 – ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ). Στον πίνακα φαίνονται αρχικά οι συσχετίσεις για όλο το δείγμα των ξυδιών, ακολουθούν οι συσχετίσεις για τα απλά ξύδια και τέλος παρουσιάζονται οι συσχετίσεις για τα βαλσαμικά ξύδια. Για το σύνολο των ξυδιών το πλήθος είναι n=44 με ν=42 β.ε. (βαθμοί ελευθερίας), για τα απλά ξύδια το πλήθος είναι n=23 με ν=21 β.ε. και για τα βαλσαμικά ξύδια είναι n=21 με ν=19 β.ε. οπότε για επίπεδο σημαντικότητας p=0,01 (στατιστική βεβαιότητα 99%) θα πρέπει οι τιμές συσχέτισης να είναι α) για το σύνολο των ξυδιών >0,385, β) για τα απλά ξύδια >0,529 και για τα βαλσαμικά ξύδια >0,549. Στα απλά ξύδια φαίνεται να υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ όλων των φαινολικών συστατικών και μάλιστα θετική, το οποίο σημαίνει ότι αυξάνονται και μειώνονται αντίστοιχα. Ιδιαίτερη όμως συσχέτιση παρατηρείται στη Βανιλίνη με το Συριγκικό, το Κουμαρικό, το Γαλλικό και το Καφεϊκό οξύ, στην Τυροσόλη με την ομοβανιλική αλκοόλη, με το Βανιλικό, το Συριγκικό, το Κουμαρικό, το Γαλλικό και το Καφεϊκό οξύ, ενώ παράλληλα τα φαινολικά οξέα όπως το Συριγκικό, το Κουμαρικό, το Γαλλικό και το Καφεϊκό φαίνεται να έχουν ισχυρή συσχέτιση μεταξύ τους. Στα βαλσαμικά ξύδια παρατηρείται μικρότερη συσχέτιση μεταξύ των φαινολικών συστατικών σε σχέση με τα απλά ξύδια. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται συσχέτιση μεταξύ της Βανιλίνης και του Βενζοϊκού, Βανιλικού και Συριγκικού οξέος, μεταξύ του p-υδροξύ-βενζοϊκού οξέος και του Βανιλικού, Πρωτοκατεχικού και Φερουλικού οξέος, μεταξύ του Βανιλικού και Συριγγικού οξέος, του Πρωτοκατεχικού με το Φερουλικό και Καφεϊκό οξύ, ενώ υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των φαινολικών οξέων Κουμαρικό, Γαλλικό, Καφεϊκό και Φερουλικό. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η συσχέτιση του Φερουλικού οξέος με την Κερκετίνη.

Βιβλιογραφία

Aguiar, A. *et al.* (2005) 'Determination of Organic Acids and Ethanol in Commercial Vinegars Determinação de Ácidos Orgânicos e Etanol em Vinagres Comerciais', *Brazilian Journal of Food Technology*.

Barnaba, C. *et al.* (2015) 'Identification and quantification of 56 targeted phenols in wines, spirits, and vinegars by online solid-phase extraction - ultrahigh-performance liquid chromatography - quadrupole-orbitrap mass spectrometry', *Journal of Chromatography A*. doi: 10.1016/j.chroma.2015.10.085.

Bartolomé, B., Peña-Neira, A. and Gómez-Cordovés, C. (2000) 'Phenolics and related substances in alcohol-free beers', *European Food Research and Technology*. doi: 10.1007/s002170050574.

Budak, H. N. and Guzel-Seydim, Z. B. (2010) 'Antioxidant activity and phenolic content of wine vinegars produced by two different techniques', *Journal of the Science of Food and Agriculture*. doi: 10.1002/jsfa.4047.

Budak, N. H. *et al.* (2014) 'Functional Properties of Vinegar', *Journal of Food Science*. doi: 10.1111/1750-3841.12434.

Cerezo, A. B. *et al.* (2008) 'The phenolic composition of red wine vinegar produced in barrels made from different woods', *Food Chemistry*. doi: 10.1016/j.foodchem.2008.01.013.

Cerezo, A. B. *et al.* (2010) 'Effect of wood on the phenolic profile and sensory properties of wine vinegars during ageing', *Journal of Food Composition and Analysis*. doi: 10.1016/j.jfca.2009.08.008.

D'Archivio, M. *et al.* (2007) 'Polyphenols, dietary sources and bioavailability', *Annali dell'Istituto Superiore di Sanita*. doi: Vol. 43, no. 4: 348-361.

Gálvez, M. C., Barroso, C. G. and Pérez-Bustamante, J. A. (1994) 'Analysis of polyphenolic compounds of different vinegar samples', *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und - Forschung*. doi: 10.1007/BF01192948.

García Parrilla, M. C., Heredia, F. J. and Troncoso, A. M. (1999) 'Sherry wine vinegars: Phenolic composition changes during aging', *Food Research International*. doi: 10.1016/S0963-9969(99)00105-2.

Gil-Muñoz, R. *et al.* (1999) 'Evolution of Phenolic Compounds during Wine Fermentation and Post-fermentation: Influence of Grape Temperature', *Journal of Food Composition and Analysis*. doi: 10.1006/jfca.1999.0834.

Giudici, P. *et al.* (2009) 'Technological and microbiological aspects of traditional balsamic vinegar and their influence on quality and sensorial properties', *Advances in Food and Nutrition Research*. doi: 10.1016/S1043-4526(09)58004-7.

Ho, C. W. *et al.* (2017) 'Varieties, production, composition and health benefits of vinegars: A review', *Food Chemistry*. Elsevier Ltd, 221, pp. 1621–1630. doi: 10.1016/j.foodchem.2016.10.128.

Kaliora, A. C. *et al.* (2014) 'Phenolic profiles and antioxidant and anticarcinogenic activities of Greek herbal infusions; Balancing delight and chemoprevention?', *Food Chemistry*. doi: 10.1016/j.foodchem.2013.07.056.

Lord, H. and Pawliszyn, J. (2000) 'Evolution of solid-phase microextraction technology', *Journal of Chromatography A*. doi: 10.1016/S0021-9673(00)00535-5.

MATO, I. *et al.* (2016) 'Significance of Nonaromatic Organic Acids in Honey', *Journal of Food Protection*. doi: 10.4315/0362-028x-66.12.2371.

Matsuura, R. *et al.* (2008) 'Determination of antioxidant activity and characterization of antioxidant phenolics in the plum vinegar extract of cherry blossom (Prunus lannesiana)', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. doi: 10.1021/jf0717992.

Nićiforović, N. and Abramovič, H. (2014) 'Sinapic acid and its derivatives: Natural sources and bioactivity', *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. doi: 10.1111/1541-4337.12041.

Ozcan, T. *et al.* (2014) 'Phenolics in Human Health', *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. doi: 10.7763/IJCEA.2014.V5.416.

Pham-Huy, L. A., He, H. and Pham-Huy, C. (2008) 'Free radicals, antioxidants in disease and health', *International Journal of Biomedical Science*. doi: 10.1073/pnas.0804252105.

Raspor, P. and Goranovič, D. (2008) 'Biotechnological applications of acetic acid bacteria', *Critical Reviews in Biotechnology*. doi: 10.1080/07388550802046749.

Sakanaka, S. and Ishihara, Y. (2008) 'Comparison of antioxidant properties of persimmon vinegar and some other commercial vinegars in radical-scavenging assays and on lipid

oxidation in tuna homogenates', *Food Chemistry*. doi: 10.1016/j.foodchem.2007.08.080.

Samad, A., Azlan, A. and Ismail, A. (2016) 'Therapeutic effects of vinegar: A review', *Current Opinion in Food Science*. doi: 10.1016/j.cofs.2016.03.001.

Sanarico, D. *et al.* (2003) 'HPLC determination of organic acids in traditional balsamic vinegar of Reggio Emilia', *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*. doi: 10.1081/JLC-120022402.

Satoh, Y. *et al.* (2012) 'Engineering of a tyrosol-producing pathway, utilizing simple sugar and the central metabolic tyrosine, in escherichia coli', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. doi: 10.1021/jf203256f.

Scalbert, A. and Williamson, G. (2000) 'Dietary Intake and Bioavailability of Polyphenols', *The Journal of Nutrition*. doi: 10.1093/jn/130.8.2073S.

Shahidi, F., Janitha, P. K. and Wanasundara, P. D. (1992) 'Phenolic antioxidants', *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. doi: 10.1080/10408399209527581.

Shishehbor, F., Mansoori, A. and Shirani, F. (2017) 'Vinegar consumption can attenuate postprandial glucose and insulin responses; a systematic review and meta-analysis of clinical trials', *Diabetes Research and Clinical Practice*. doi: 10.1016/j.diabres.2017.01.021.

Sinanoglou, V. *et al.* (2018) 'On the Characterization and Correlation of Compositional, Antioxidant and Colour Profile of Common and Balsamic Vinegars', *Antioxidants*. doi: 10.3390/antiox7100139.

Soleas, G. J. *et al.* (1997) 'A Multiresidue Derivatization Gas Chromatographic Assay for Fifteen Phenolic Constituents with Mass Selective Detection', *Analytical Chemistry*. doi: 10.1021/ac961320x.

Solieri, L. and Giudici, P. (2009) *Vinegars of the world*, *Vinegars of the World*. doi: 10.1007/978-88-470-0866-3.

Tesfaye, Wendu *et al.* (2002) 'Evolution of phenolic compounds during an experimental aging in wood of Sherry vinegar', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. doi: 10.1021/jf020602x.

Tesfaye, W. *et al.* (2002) 'Wine vinegar: Technology, authenticity and quality evaluation', *Trends in Food Science and Technology*. doi: 10.1016/S0924-2244(02)00023-7.

Theron, M. M. and Lues, J. F. R. (2010) *Organic Acids and Food Preservation*, *Organic Acids*

and Food Preservation. doi: 10.1201/9781420078435.

Ubeda, C. *et al.* (2011) 'Determination of major volatile compounds during the production of fruit vinegars by static headspace gas chromatography-mass spectrometry method', *Food Research International*. doi: 10.1016/j.foodres.2010.10.025.

Verzelloni, E., Tagliazucchi, D. and Conte, A. (2007) 'Relationship between the antioxidant properties and the phenolic and flavonoid content in traditional balsamic vinegar', *Food Chemistry*. doi: 10.1016/j.foodchem.2007.04.014.

Vidra, A. and Németh, Á. (2018) 'Bio-produced acetic acid: A review', *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*. doi: 10.3311/PPch.11004.

Young, I. S. and Woodside, J. V (2001) 'Antioxidants in health and disease Antioxidants in health and disease', *J Clin Pathol*. doi: 10.1136/jcp.54.3.176.

Ν. 4303/2014 (ΦΕΚ Α 231/17-10-2014) (2014) *Εφημερις της κυβερνησεως*.

ΦΕΚ Β 761/22-3-201 (2016) *Εφημεριδα της κυβερνησεως*.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά δειγμάτων απλών ξυδιών

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΕΜΠΟΡΙΚΩΝ ΞΥΔΙΩΝ	Νο δείγματος
ΤΟΠ κόκκινο 6% οξύτητα ΜΙΝΕΡΒΑ Α.Ε ΤΑΤΟΙ	1
ΤΟΠ μηλόξυδο 6% οξύτητα ΜΙΝΕΡΒΑ Α.Ε ΤΑΤΟΙ	2
ΤΟΠ λευκό 7% οξύτητα ΜΙΝΕΡΒΑ Α.Ε ΤΑΤΟΙ	3
ΓΑΛΑΞΙΑΣ γνήσιο ξύδι 7% οξύτητα ΠΕΝΤΕ Α.Ε	4
ΓΑΛΑΞΙΑΣ αγνό ξύδι 6% οξύτητα ΑΦΟΙ ΧΑΙΝΑ	5
ΓΑΛΑΞΙΑΣ λευκό ξύδι 6% οξύτητα ΑΦΟΙ ΧΑΙΝΑ	6
ΚΡΗΤΗΣ ΓΗ κόκκινο 8% οξύτητα ΖΑΦΕΙΡΟΠΟΥΛΟΣ	7
ΜΕΤΕΩΡΑ κόκκινο 6% οξύτητα ΑΓΡΟΤΙΚΟΣ ΣΥΝΕΤΑΙΡΙΣΜΟΣ ΤΡΙΚΑΛΩΝ	8
ΜΕΤΕΩΡΑ λευκό 6% οξύτητα ΑΓΡΟΤΙΚΟΣ ΣΥΝΕΤΑΙΡΙΣΜΟΣ ΤΡΙΚΑΛΩΝ	9
ΠΑΡΟΣ ΣΙΦΝΑΙΟΥ κόκκινο 6% οξύτητα ΠΑΡΟΣ Κ. ΣΙΦΝΑΙΟΣ & ΣΙΑ Ο.Ε	10
ΠΑΡΟΣ ΣΙΦΝΑΙΟΥ λευκό 6% οξύτητα ΠΑΡΟΣ Κ. ΣΙΦΝΑΙΟΣ & ΣΙΑ Ο.Ε	11
ΠΑΡΟΣ ΣΙΦΝΑΙΟΥ μηλόξυδο 6% οξύτητα ΠΑΡΟΣ Κ. ΣΙΦΝΑΙΟΣ & ΣΙΑ Ο.Ε	12
ΞΙΝΟΜΑΥΡΟ ΝΑΟΥΣΑΣ ΑΒ κόκκινο 7% οξύτητα ΟΙΚΟΤΟΥΡΙΣΤΙΚΕΣ ΑΓΡΟΤΙΚΕΣ ΕΚΜΕΤΑΛΕΥΣΕΙΣ ΟΙΚΟΑΓΡΟ	13
MESSINOOREGANOλευκό 6% οξύτητα ΠΑΠΑΔΕΑΣ	14
MESSINOBASILλευκό 6% οξύτητα ΠΑΠΑΔΕΑΣ	15
ΠΑΝ ΔΕΝΤΡΟΛΙΒΑΝΟ & ΘΥΜΑΡΙ λευκό 6% οξύτητα ΖΑΦΕΙΡΟΠΟΥΛΟΣ	16
ΞΥΔΙ ΣΑΜΠΑΝΙΑΣ ΓΑΛΛΙΑΣ 7% οξύτητα CHARBONEAUXBRABANT	17
ΑΓΙΑΝΟΓΛΟΥ ΞΥΔΙ ΡΟΔΙΟΥ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΖΕΤΑΙ ΣΤΗΝ ΤΟΥΡΚΙΑ	18
ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ κόκκινο bio 6% οξύτητα ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΚΑΛΑΜΑΤΑ	19
BERRYLANDΜΕ ΙΠΠΟΦΑΕΣ 6% οξύτητα BERRYLAND	20
ΞΥΔΙ ΑΡΩΜΑ 6% οξύτητα ΑΝΤΩΝΙΟΣ ΤΡΙΠΟΔΑΚΗΣ ΕΛΕΥΣΙΝΑ	21
BIOFRESKO μηλόξυδο ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΖΕΤΑΙ BIOFRESKO	22
ΚΡΗΤΕΛΙ κόκκινο 6% οξύτητα ΕΝΩΣΗ ΑΓΡΟΤΙΚΩΝ ΣΥΝΕΤΑΙΡΙΣΜΩΝ ΗΡΑΚΛΕΙΟ	23

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά δειγμάτων βαλσαμικών ξυδιών

Κωδικός αριθμός	Είδος ξυδιού	Εταιρία	Προέλευση	Περιοχή	Οξύτητα	^{0}Brix
1	Βαλσάμικο ξύδι(ΤΟΠ)	Μινέρβα	Κόκκινο κρασί από αμπελώνες της ορεινής Νεμέας και της Πάρου		6%	
2	Βαλσάμικο ξύδι με μέλι(ΤΟΠ)	Μινέρβα	Κόκκινο κρασί από αμπελώνες της ορεινής Νεμέας και της Πάρου			
3	Bio Βαλσάμικο ξύδι (βιολογικό)	Καλαμάτα-Παπαδημητρίου	Ξηρή σταφίδα βιολογικής γεωργίας(Κορινθιακή σταφίδα)	Καλαμάτα	6%	
4	Άρτυμα λευκού βαλσαμικού	Καλαμάτα-Παπαδημητρίου	Αποξηραμένα σταφύλια	Καλαμάτα	6%	
5	Βαλσάμικο ξύδι	Γαλαξίας (οξυδοποιία Μετέωρα)	Κόκκινο κρασί	Τρίκαλα	6^0	
6	Βαλσάμικο ξύδι	Daily Food			6%	
7	Οξύμελο-άρτυμα από ξίδι βαλσάμικο και θυμαρίσιο μέλι	ΑΒ				
8	Βαλσάμικο ξύδι με μέλι(ΠΑΝ)	Οξοποιία Ζαφειρόπουλος	Κόκκινο κρασί Αττικής με μέλι ελληνικό	Πικέρμι Αττικής		
9	Οξύμελο-ξίδι βαλσάμικο με θυμαρίσιο μέλι	GAEA	Θυμαρίσιο μέλι Κρήτης	Αγρίνιο-Καρπενήσι		
10	AcetoBalsamico	Ατλάντα	Συμπυκνωμένος και μαγειρεμένος χυμός σταφυλιών .Ξύδι από κρασί	Morena - Italia	6%	
11	Codimento Bianco Italiano(άρτυμαλευκούξυδιού)	Ατλάντα	Λευκό σταφύλι	Ιταλία	5,4%	
12	AcetoBalsamico		Συμπυκνωμένος και μαγειρεμένος χυμός σταφυλιών .Ξύδι από κρασί	Modena - Italia	6%	

13	Βαλσάμικο ξύδι	AB bio	Συμπυκνωμένος και μαγειρεμένος χυμός σταφυλιών .Ξύδι από κρασί	Modena - Italia	6%	
14	AcetoBalsamico	San Francisco	Συμπυκνωμένος και μαγειρεμένος χυμός σταφυλιών .Ξύδι από κρασί	Modena - Italia	6%	
15	AcetoBalsamico	Άλτις	Συμπυκνωμένος και μαγειρεμένος χυμός σταφυλιών .Ξύδι από κρασί	Modena - Italia	6%	
16	AcetoBalsamico	AB	Συμπυκνωμένος και μαγειρεμένος χυμός σταφυλιών .Ξύδι από κρασί	Modena - Italia	6%	
17	Codimento Bianco Italiano	Villa Grimelli	Λευκό σταφύλι	Italia	5,4%	
18	AcetoBalsamico	Villa Trebbiana	Συμπυκνωμένος και μαγειρεμένος χυμός σταφυλιών .Ξύδι από κρασί	Modena - Italia	6%	
19	Βαλσάμικο ξύδι (ΠΑΝ)	Οξοποιία Ζαφειρόπουλος	Κόκκινο κρασί Αττικής	Πικέρμι Αττικής	6%	
20	Botanico, βαλσάμικο ξύδι, παλαιωμένο	Domaine Costa Nazaridi	Σταφύλια Semillon	Καπανδρίτη Κτήματα Δράμας	6%	
21	Βαλσάμικο μήλου (ΤΟΠ)	Μινέρβα	Κόκκινο κρασί από αμπελώνες της ορεινής Νεμέας και της Πάρου (προσθήκη και συμπυκνωμένου χυμού μήλου)			

Πίνακας 3: Περιεκτικότητα φαινολών σε Βαλσαμικά Ξύδια από Κόκκινο Σταφύλι

Φαινόλες (ng/mL)	Βαλσαμικά Ξύδια από Κόκκινο Σταφύλι (ΒΞΚΣ)					
	average	min	max	median	stdev	SEM
ΒΑΝΙΛΙΝΗ	246,55	45,50	601,50	111,00	233,47	104,41
ΚΙΝΝΑΜΙΚΟ ΟΞΥ	316,14	94,50	946,50	217,00	299,00	113,01
ΤΥΡΟΣΟΛΗ	1419,22	95,00	2409,43	1505,56	561,56	162,11
p-ΥΔΡΟΞΥ-ΒΕΝΖΟΪΚΟ ΟΞΥ	530,21	239,50	1155,00	426,63	284,60	82,16
p-ΥΔΡΟΞΥ-ΦΑΙΝΥΛΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	746,98	307,14	2048,98	572,50	639,58	241,74
ΟΜΟΒΑΝΙΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ	97,37	66,07	135,20	94,06	26,26	11,75
ΦΛΩΡΕΤΙΚΟ ΟΞΥ	982,56	400,50	2173,50	798,25	582,88	194,29

ΒΑΝΙΛΙΚΟ ΟΞΥ	525,54	118,66	1887,93	332,53	552,87	174,83
o-ΚΟΥΜΑΡΙΚΟ ΟΞΥ	301,22	301,22	301,22	301,22	-	-
ΠΡΩΤΟΚΑΤΕΧΙΚΟ ΟΞΥ	1898,34	263,94	4759,00	1338,70	1549,94	490,14
3-4 ΔΙ-ΥΔΡΟΞΥ-ΦΑΙΝΥΛΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	2256,61	107,29	4405,92	2256,61	3039,59	2149,32
ΣΥΡΙΓΓΙΚΟ ΟΞΥ	3401,09	185,22	19388,05	868,04	6385,88	1843,45
p-ΚΟΥΜΑΡΙΚΟ ΟΞΥ	2315,15	551,62	5400,50	2024,10	1549,45	447,29
ΓΑΛΛΙΚΟ ΟΞΥ	79315,02	3362,56	239534,81	53477,85	81887,55	23638,90
ΦΕΡΟΥΛΙΚΟ ΟΞΥ	13869,80	50,97	163993,67	177,00	47277,02	13647,70
ΚΑΦΕΪΚΟ ΟΞΥ	6696,82	289,45	16151,32	6087,99	5389,17	1555,72
ΣΙΝΑΠΙΚΟ ΟΞΥ	14305,92	14305,92	14305,92	14305,92	-	-
ΡΕΣΒΕΡΑΤΡΟΛΗ	86,12	86,12	86,12	86,12	-	-
ΧΡΥΣΙΝΗ	40543,48	40543,48	40543,48	40543,48	-	-
ΕΠΙΚΑΤΕΧΙΝΗ	-	-	-	-	-	-
ΝΑΡΙΓΚΕΝΙΝΗ	-	-	-	-	-	-
ΚΑΤΕΧΙΝΗ	590,16	590,16	590,16	590,16	-	-
ΚΑΜΠΦΕΡΟΛΗ	26218,75	26218,75	26218,75	26218,75	-	-
ΧΛΩΡΟΓΕΝΙΚΟ ΟΞΥ	-	-	-	-	-	-
ΚΕΡΚΕΤΙΝΗ	10530,00	9380,00	11680,00	10530,00	1626,35	1150,00
ΜΥΡΙΣΕΤΙΝΗ	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 4: Περιεκτικότητα φαινολών σε Βαλσαμικά Ξύδια από Κόκκινο Σταφύλι με μέλι

Φαινόλες (ng/mL)	**Βαλσαμικά Ξύδια από Κόκκινο Σταφύλι με Μέλι (ΒΞΚΣΜ)**					
	average	**min**	**max**	**median**	**stdev**	**SEM**
ΒΑΝΙΛΙΝΗ	91,33	43,50	173,00	57,50	71,07	41,03
ΚΙΝΝΑΜΙΚΟ ΟΞΥ	171,06	56,50	389,00	119,38	148,41	74,20
ΤΥΡΟΣΟΛΗ	867,48	395,39	1403,07	886,12	386,80	172,98
p-ΥΔΡΟΞΥ-ΒΕΝΖΟΪΚΟ ΟΞΥ	376,40	321,50	478,50	347,00	65,43	29,26
p-ΥΔΡΟΞΥ-ΦΑΙΝΥΛΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	250,00	168,88	377,55	226,79	92,05	46,02
ΟΜΟΒΑΝΙΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ	133,96	55,43	214,45	132,98	83,11	41,56
ΦΛΩΡΕΤΙΚΟ ΟΞΥ	664,80	248,25	913,00	749,25	284,77	127,35
ΒΑΝΙΛΙΚΟ ΟΞΥ	213,13	121,20	378,30	197,26	101,32	45,31
o-ΚΟΥΜΑΡΙΚΟ ΟΞΥ	-	-	-	-	-	-
ΠΡΩΤΟΚΑΤΕΧΙΚΟ ΟΞΥ	1092,92	508,71	1636,18	1043,55	500,78	223,95
3-4 ΔΙ-ΥΔΡΟΞΥ-ΦΑΙΝΥΛΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	181,17	137,65	224,70	181,17	61,55	43,52
ΣΥΡΙΓΓΙΚΟ ΟΞΥ	1233,41	600,64	2773,78	829,18	912,98	408,30

p-ΚΟΥΜΑΡΙΚΟ ΟΞΥ	1166,92	467,04	1777,99	1362,87	608,23	272,01
ΓΑΛΛΙΚΟ ΟΞΥ	37968,99	12797,47	65382,91	33787,97	19774,03	8843,21
ΦΕΡΟΥΛΙΚΟ ΟΞΥ	151,23	59,43	193,14	168,03	54,20	24,24
ΚΑΦΕΪΚΟ ΟΞΥ	4677,30	2781,25	10542,76	3370,07	3289,06	1470,91
ΣΙΝΑΠΙΚΟ ΟΞΥ	-	-	-	-	-	-
ΡΕΣΒΕΡΑΤΡΟΛΗ	-	-	-	-	-	-
ΧΡΥΣΙΝΗ	9774,46	7923,91	11625,00	9774,46	2617,06	1850,54
ΕΠΙΚΑΤΕΧΙΝΗ	-	-	-	-	-	-
ΝΑΡΙΓΚΕΝΙΝΗ	-	-	-	-	-	-
ΚΑΤΕΧΙΝΗ	-	-	-	-	-	-
ΚΑΜΠΦΕΡΟΛΗ	-	-	-	-	-	-
ΧΛΩΡΟΓΕΝΙΚΟ ΟΞΥ		-	-	-	-	-
ΚΕΡΚΕΤΙΝΗ	9990,00	9160,00	10820,00	9990,00	1173,80	830,00
ΜΥΡΙΣΕΤΙΝΗ	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 5: Περιεκτικότητα φαινολών σε Βαλσαμικά Ξύδια από Λευκό Σταφύλι

Φαινόλες (ng/mL)	**Βαλσαμικά Ξύδια Λευκό Σταφύλι (ΒΞΛΣ)**					
	average	**min**	**max**	**median**	**stdev**	**SEM**
ΒΑΝΙΛΙΝΗ	-	-	-	-	-	-
ΚΙΝΝΑΜΙΚΟ ΟΞΥ	245,38	107,75	383,00	245,38	194,63	137,63
ΤΥΡΟΣΟΛΗ	1120,76	815,94	1353,55	1192,80	275,95	159,32
p-ΥΔΡΟΞΥ-ΒΕΝΖΟΪΚΟ ΟΞΥ	168,42	74,00	336,50	94,75	145,93	84,25
p-ΥΔΡΟΞΥ-ΦΑΙΝΥΛΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	221,43	160,20	264,54	239,54	54,48	31,45
ΟΜΟΒΑΝΙΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ	149,40	123,74	164,89	159,57	22,38	12,92
ΦΛΩΡΕΤΙΚΟ ΟΞΥ	471,58	138,00	823,25	453,50	342,98	198,02
ΒΑΝΙΛΙΚΟ ΟΞΥ	416,33	416,33	416,33	416,33	-	-
o-ΚΟΥΜΑΡΙΚΟ ΟΞΥ	-	-	-	-	-	-
ΠΡΩΤΟΚΑΤΕΧΙΚΟ ΟΞΥ	451,36	184,67	718,06	451,36	377,16	266,70
3-4 ΔΙ-ΥΔΡΟΞΥ-ΦΑΙΝΥΛΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	-		-	-	-	-
ΣΥΡΙΓΓΙΚΟ ΟΞΥ	147,19	83,53	210,85	147,19	90,03	63,66
p-ΚΟΥΜΑΡΙΚΟ ΟΞΥ	285,34	143,03	504,66	208,33	192,72	111,27
ΓΑΛΛΙΚΟ ΟΞΥ	9812,24	6610,76	13721,52	9104,43	3607,83	2082,98
ΦΕΡΟΥΛΙΚΟ ΟΞΥ	58,66	46,11	71,21	58,66	17,75	12,55
ΚΑΦΕΪΚΟ ΟΞΥ	1121,71	222,86	2708,06	434,21	1377,88	795,52
ΣΙΝΑΠΙΚΟ ΟΞΥ	-	-	-	-	-	-
ΡΕΣΒΕΡΑΤΡΟΛΗ	-	-	-	-	-	-

ΧΡΥΣΙΝΗ	2831,52	2831,52	2831,52	2831,52	-	-
ΕΠΙΚΑΤΕΧΙΝΗ	-	-	-	-	-	-
ΝΑΡΙΓΚΕΝΙΝΗ	-	-	-	-	-	-
ΚΑΤΕΧΙΝΗ	-	-	-	-	-	-
ΚΑΜΠΦΕΡΟΛΗ	-	-	-	-	-	-
ΧΛΩΡΟΓΕΝΙΚΟ ΟΞΥ	-	-	-	-	-	-
ΚΕΡΚΕΤΙΝΗ	-	-	-	-	-	-
ΜΥΡΙΣΕΤΙΝΗ	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 6: Περιεκτικότητα φαινολών σε Ξύδια από Κόκκινο Σταφύλι

Φαινόλες (ng/mL)	**Ξύδια Κόκκινο Σταφύλι (ΞΚΣ)**					
	average	**min**	**max**	**median**	**stdev**	**SEM**
ΒΑΝΙΛΙΝΗ	47,38	14,80	241,60	25,80	68,73	21,73
ΚΙΝΝΑΜΙΚΟ ΟΞΥ	359,29	15,80	1988,60	72,80	721,81	272,82
ΤΥΡΟΣΟΛΗ	1770,60	260,06	5879,03	1624,63	1580,07	499,66
p-ΥΔΡΟΞΥ-ΒΕΝΖΟΪΚΟ ΟΞΥ	386,17	161,00	680,00	324,85	201,22	63,63
p-ΥΔΡΟΞΥ-ΦΑΙΝΥΛΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	447,03	78,16	1622,86	283,88	471,36	157,12
ΟΜΟΒΑΝΙΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ	67,18	42,67	163,72	54,26	40,07	14,17
ΦΛΩΡΕΤΙΚΟ ΟΞΥ	1813,61	129,70	7698,40	1054,20	2273,01	718,79
ΒΑΝΙΛΙΚΟ ΟΞΥ	432,26	38,54	1598,17	293,41	497,61	157,36
o-ΚΟΥΜΑΡΙΚΟ ΟΞΥ	559,52	123,80	1359,40	525,05	461,89	188,57
ΠΡΩΤΟΚΑΤΕΧΙΚΟ ΟΞΥ	1217,58	158,42	6059,93	777,00	1738,34	549,71
3-4 ΔΙ-ΥΔΡΟΞΥ-ΦΑΙΝΥΛΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	106,61	28,34	223,08	70,24	86,85	35,46
ΣΥΡΙΓΓΙΚΟ ΟΞΥ	1118,29	63,11	7257,77	293,21	2209,47	698,70
p-ΚΟΥΜΑΡΙΚΟ ΟΞΥ	663,03	59,83	4014,18	267,29	1190,95	376,61
ΓΑΛΛΙΚΟ ΟΞΥ	104499,62	601,27	857005,06	22581,65	265067,25	83821,63
ΦΕΡΟΥΛΙΚΟ ΟΞΥ	60,89	10,86	207,38	54,30	56,25	17,79
ΚΑΦΕΪΚΟ ΟΞΥ	4996,68	104,61	33290,79	1816,94	10062,05	3181,90
ΣΙΝΑΠΙΚΟ ΟΞΥ	36,41	21,31	51,51	36,41	21,35	15,10
ΡΕΣΒΕΡΑΤΡΟΛΗ	18,89	14,40	23,39	18,89	6,36	4,50
ΧΡΥΣΙΝΗ	7135,87	336,96	13934,78	7135,87	9615,12	6798,91
ΕΠΙΚΑΤΕΧΙΝΗ	-	-	-	-	-	-
ΝΑΡΙΓΚΕΝΙΝΗ	-	-	-	-	-	-
ΚΑΤΕΧΙΝΗ	-	-	-	-	-	-
ΚΑΜΠΦΕΡΟΛΗ	1975,00	1187,50	3025,00	2168,75	765,78	342,47
ΧΛΩΡΟΓΕΝΙΚΟ ΟΞΥ	-	-	-	-	-	-
ΚΕΡΚΕΤΙΝΗ	4699,62	3725,33	7061,33	3844,00	1503,74	568,36

ΜΥΡΙΣΕΤΙΝΗ	8847,37	8847,37	8847,37	8847,37	-	-

Πίνακας 7: Περιεκτικότητα φαινολών σε Ξύδια από Λευκό Σταφύλι

Φαινόλες (ng/mL)	**Ξύδια Λευκό Σταφύλι (ΞΛΣ)**					
	average	**min**	**max**	**median**	**stdev**	**SEM**
ΒΑΝΙΛΙΝΗ	27,07	15,10	56,00	21,00	15,77	6,44
ΚΙΝΝΑΜΙΚΟ ΟΞΥ	54,95	20,40	150,40	40,50	48,90	19,96
ΤΥΡΟΣΟΛΗ	923,44	152,54	2057,84	870,66	576,69	217,97
p-ΥΔΡΟΞΥ-ΒΕΝΖΟΪΚΟ ΟΞΥ	335,97	98,80	514,00	367,20	133,83	50,58
p-ΥΔΡΟΞΥ-ΦΑΙΝΥΛΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	284,22	99,80	692,76	166,28	244,30	99,74
ΟΜΟΒΑΝΙΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ	47,62	28,00	70,32	46,08	19,53	9,76
ΦΛΩΡΕΤΙΚΟ ΟΞΥ	593,71	115,00	1486,20	448,40	467,66	176,76
ΒΑΝΙΛΙΚΟ ΟΞΥ	116,31	21,50	253,85	63,39	91,81	34,70
o-ΚΟΥΜΑΡΙΚΟ ΟΞΥ	457,95	298,30	542,90	495,30	109,31	54,66
ΠΡΩΤΟΚΑΤΕΧΙΚΟ ΟΞΥ	786,96	43,79	1858,77	614,98	569,37	215,20
3-4 ΔΙ-ΥΔΡΟΞΥ-ΦΑΙΝΥΛΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	794,80	309,51	1751,01	323,89	828,13	478,12
ΣΥΡΙΓΓΙΚΟ ΟΞΥ	155,20	21,81	260,56	159,63	76,84	29,04
p-ΚΟΥΜΑΡΙΚΟ ΟΞΥ	363,81	28,48	921,89	284,64	302,69	123,57
ΓΑΛΛΙΚΟ ΟΞΥ	16423,63	1348,10	46918,99	13108,86	16919,11	6907,20
ΦΕΡΟΥΛΙΚΟ ΟΞΥ	63,92	5,53	136,68	55,94	47,07	19,21
ΚΑΦΕΪΚΟ ΟΞΥ	3696,95	21,71	13248,03	2201,97	4571,97	1728,04
ΣΙΝΑΠΙΚΟ ΟΞΥ	-	-	-	-	-	-
ΡΕΣΒΕΡΑΤΡΟΛΗ	-	-	-	-	-	-
ΧΡΥΣΙΝΗ	7922,60	1255,60	15035,87	7699,46	7696,20	3848,10
ΕΠΙΚΑΤΕΧΙΝΗ	-	-	-	-	-	-
ΝΑΡΙΓΚΕΝΙΝΗ	5782,14	5782,14	5782,14	5782,14	-	-
ΚΑΤΕΧΙΝΗ	-	-	-	-	-	-
ΚΑΜΠΦΕΡΟΛΗ	13312,50	612,50	26012,50	13312,50	17960,51	12700,00
ΧΛΩΡΟΓΕΝΙΚΟ ΟΞΥ	-	-	-	-	-	-
ΚΕΡΚΕΤΙΝΗ	4615,11	3520,00	5349,33	4976,00	966,59	558,06
ΜΥΡΙΣΕΤΙΝΗ	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 8: Περιεκτικότητα φαινολών σε Ξύδια από Φρούτα

Φαινόλες (ng/mL)	Ξύδια φρούτων (ΞΦ)					
	average	min	max	median	stdev	SEM
ΒΑΝΙΛΙΝΗ	27,07	15,10	56,00	21,00	15,77	6,44
ΚΙΝΝΑΜΙΚΟ ΟΞΥ	54,95	20,40	150,40	40,50	48,90	19,96
ΤΥΡΟΣΟΛΗ	923,44	152,54	2057,84	870,66	576,69	217,97
p-ΥΔΡΟΞΥ-ΒΕΝΖΟΪΚΟ ΟΞΥ	335,97	98,80	514,00	367,20	133,83	50,58
p-ΥΔΡΟΞΥ-ΦΑΙΝΥΛΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	284,22	99,80	692,76	166,28	244,30	99,74
ΟΜΟΒΑΝΙΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ	47,62	28,00	70,32	46,08	19,53	9,76
ΦΛΩΡΕΤΙΚΟ ΟΞΥ	593,71	115,00	1486,20	448,40	467,66	176,76
ΒΑΝΙΛΙΚΟ ΟΞΥ	116,31	21,50	253,85	63,39	91,81	34,70
o-ΚΟΥΜΑΡΙΚΟ ΟΞΥ	457,95	298,30	542,90	495,30	109,31	54,66
ΠΡΩΤΟΚΑΤΕΧΙΚΟ ΟΞΥ	786,96	43,79	1858,77	614,98	569,37	215,20
3-4 ΔΙ-ΥΔΡΟΞΥ-ΦΑΙΝΥΛΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	794,80	309,51	1751,01	323,89	828,13	478,12
ΣΥΡΙΓΓΙΚΟ ΟΞΥ	155,20	21,81	260,56	159,63	76,84	29,04
p-ΚΟΥΜΑΡΙΚΟ ΟΞΥ	363,81	28,48	921,89	284,64	302,69	123,57
ΓΑΛΛΙΚΟ ΟΞΥ	16423,63	1348,10	46918,99	13108,86	16919,11	6907,20
ΦΕΡΟΥΛΙΚΟ ΟΞΥ	63,92	5,53	136,68	55,94	47,07	19,21
ΚΑΦΕΪΚΟ ΟΞΥ	3696,95	21,71	13248,03	2201,97	4571,97	1728,04
ΣΙΝΑΠΙΚΟ ΟΞΥ	-	-	-	-	-	-
ΡΕΣΒΕΡΑΤΡΟΛΗ	-	-	-	-	-	-
ΧΡΥΣΙΝΗ	7922,60	1255,60	15035,87	7699,46	7696,20	3848,10
ΕΠΙΚΑΤΕΧΙΝΗ	-	-	-	-	-	-
ΝΑΡΙΓΚΕΝΙΝΗ	5782,14	5782,14	5782,14	5782,14	-	-
ΚΑΤΕΧΙΝΗ	-	-	-	-	-	-
ΚΑΜΠΦΕΡΟΛΗ	13312,50	612,50	26012,50	13312,50	17960,51	12700,00
ΧΛΩΡΟΓΕΝΙΚΟ ΟΞΥ	-	-	-	-	-	-
ΚΕΡΚΕΤΙΝΗ	4615,11	3520,00	5349,33	4976,00	966,59	558,06
ΜΥΡΙΣΕΤΙΝΗ	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 9: % Ποσοστά συμμετοχής φαινολικών ενώσεων σε κάθε κατηγορία φαινολών ανά κατηγορία ξυδιών

		ΒΞΚΣ	ΒΞΚΣΜ	ΒΞΛΣ	ΞΚΣ	ΞΛΣ	ΞΦ
Απλές φαινόλες	ΒΑΝΙΛΙΝΗ	14,80	9,53	0,00	2,61	2,85	7,91
	ΤΥΡΟΣΟΛΗ	***85,20***	***90,47***	***100,00***	***97,39***	***97,15***	***92,09***
Φαινολικά οξέα	ΚΙΝΝΑΜΙΚΟ ΟΞΥ	0,17	0,35	1,81	0,30	0,23	0,10
	p-ΥΔΡΟΞΥ-ΒΕΝΖΟΪΚΟ ΟΞΥ	0,28	0,78	1,24	0,32	1,39	0,77
	p-ΥΔΡΟΞΥ-ΦΑΙΝΥΛΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	0,40	0,52	1,63	0,37	1,18	0,59
	ΟΜΟΒΑΝΙΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ	0,05	0,28	1,10	0,06	0,20	0,08
	ΦΛΩΡΕΤΙΚΟ ΟΞΥ	0,52	1,38	3,48	1,49	2,46	3,87
	ΒΑΝΙΛΙΚΟ ΟΞΥ	0,28	0,44	3,07	0,36	0,48	0,64
	o-ΚΟΥΜΑΡΙΚΟ ΟΞΥ	0,16	0,00	0,00	0,46	1,89	3,47
	ΠΡΩΤΟΚΑΤΕΧΙΚΟ ΟΞΥ	1,01	2,26	3,33	1,00	3,26	9,45
	3-4 ΔΙ-ΥΔΡΟΞΥ-ΦΑΙΝΥΛΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	1,20	0,38	0,00	0,09	3,29	0,51
	ΣΥΡΙΓΓΙΚΟ ΟΞΥ	1,81	2,55	1,09	0,92	0,64	0,15
	p-ΚΟΥΜΑΡΙΚΟ ΟΞΥ	1,23	2,42	2,11	0,55	1,50	0,57
	ΓΑΛΛΙΚΟ ΟΞΥ	***42,29***	***78,64***	***72,42***	***86,09***	***67,93***	***66,55***
	ΦΕΡΟΥΛΙΚΟ ΟΞΥ	7,40	0,31	0,43	0,05	0,26	0,08
	ΚΑΦΕΪΚΟ ΟΞΥ	3,57	9,69	8,28	4,12	15,29	1,03
	ΣΙΝΑΠΙΚΟ ΟΞΥ	7,63	0,00	0,00	0,03	0,00	1,43
	ΧΛΩΡΟΓΕΝΙΚΟ ΟΞΥ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,91
Στιλβένια	ΡΕΣΒΕΡΑΤΡΟΛΗ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Φλαβονοειδή	ΧΡΥΣΙΝΗ	***52,06***	***49,45***	***100,00***	***31,49***	25,05	21,55
	ΕΠΙΚΑΤΕΧΙΝΗ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	ΝΑΡΙΓΚΕΝΙΝΗ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	ΚΑΤΕΧΙΝΗ	0,76	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	ΚΑΜΠΦΕΡΟΛΗ	33,66	0,00	0,00	8,72	***42,09***	***53,42***
	ΚΕΡΚΕΤΙΝΗ	13,52	***50,55***	0,00	20,74	14,59	25,04
	ΜΥΡΙΣΕΤΙΝΗ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Πίνακας 10: Συσχετίσεις μεταξύ 18 φαινολικών συστατικών στο σύνολο (all samples) στα απλά (common) και στα βαλσαμικά ξ που μελετήθηκαν

ALL SAMPLES	VANILIN	CINNAMIC	TYROSOL	P-OH BENZOIC	P OH PHENYLACETIC	HOMOV ALCOHOL	PHLORETIC	VANNILIC	PROTOCATECHUIC	3-4 DI OH PHENYLACETIC	SYRINGIC	P-COUMARIC	GALLIC	FERULIC	CAFFEIC	RESVERATROL	KAMPHEROL	QUERCET
VANILIN	1,000																	
CINNAMIC	0,601	1,000									**n=44**							
TYROSOL	0,437	0,199	1,000								**N=42**							
P-OH BENZOIC	0,641	0,462	0,566	1,000														
P OH PHENYLACETIC	0,065	0,348	0,458	0,178	1,000						P=0.05	R>0.297						
HOMOV ALCOHOL	-0,047	-0,033	0,211	0,123	-0,029	1,000					p=0.01	R>0.385						
PHLORETIC	0,076	-0,126	0,398	0,294	0,032	-0,059	1,000											
VANNILIC	0,676	0,445	0,684	0,744	0,182	0,137	0,201	1,000										
PROTOCATECHUIC	0,306	0,185	0,326	0,500	0,236	0,166	0,137	0,456	1,000									
3-4 DI OH PHENYLACETIC	0,006	-0,049	0,078	0,026	-0,039	-0,088	0,004	0,063	0,061	1,000								
SYRINGIC	0,944	0,613	0,423	0,605	0,009	-0,055	0,131	0,635	0,237	-0,044	1,000							
P-COUMARIC	0,357	0,357	0,440	0,570	0,393	0,182	-0,050	0,310	0,415	-0,054	0,354	1,000						
GALLIC	0,369	0,054	0,731	0,429	0,327	0,309	0,269	0,518	0,429	0,015	0,328	0,629	1,000					
FERULIC	0,628	0,406	0,416	0,760	0,079	0,250	-0,034	0,544	0,455	0,011	0,561	0,749	0,504	1,000				
CAFFEIC	0,510	0,165	0,694	0,579	0,222	0,274	0,148	0,563	0,425	0,131	0,457	0,755	0,906	0,759	1,000			
RESVERATROL	0,048	0,128	0,068	0,058	0,422	-0,165	0,156	-0,055	-0,005	0,038	0,001	0,060	-0,042	-0,055	-0,075	1,000		
KAMPHEROL	0,283	0,025	0,152	0,198	-0,022	-0,122	0,191	0,053	0,460	0,529	0,318	0,115	0,074	0,089	0,152	0,007	1,000	
QUERCET	0,130	-0,066	0,401	0,319	0,131	0,136	0,315	0,266	0,427	0,208	0,041	0,174	0,333	0,452	0,385	-0,010	0,191	1,000

COMMON	VANILIN	CINNAMIC	TYROSOL	P-OH BENZOIC	P OH PHENYLACETIC	HOMOV ALCOHOL	PHLORETIC	VANNILIC	PROTOCATECHUIC	3-4 DI OH PHENYLACETIC	SYRINGIC	P-COUMARIC	GALLIC	FERULIC	CAFFEIC	RESVERATROL	KAMPHEROL	QUERCET
VANILIN	1,000																	
CINNAMIC	0,701	1,000									**n=23**							
TYROSOL	0,749	0,497	1,000								**N=21**							
P-OH BENZOIC	0,402	0,231	0,715	1,000														
P OH PHENYLACETIC	0,699	0,423	0,758	0,475	1,000						P=0.05	R>0.336						
HOMOV ALCOHOL	0,706	0,413	0,884	0,527	0,638	1,000					p=0.01	R>0.529						
PHLORETIC	0,233	0,201	0,449	0,569	0,282	0,243	1,000											
VANNILIC	0,735	0,511	0,869	0,733	0,681	0,678	0,329	1,000										
PROTOCATECHUIC	0,315	0,201	0,294	0,359	0,367	0,267	0,180	0,468	1,000									
3-4 DI OH PHENYLACETIC	0,175	0,283	0,107	0,131	0,028	0,061	-0,037	0,084	0,099	1,000								
SYRINGIC	0,906	0,647	0,843	0,486	0,727	0,731	0,465	0,745	0,266	0,052	1,000							
P-COUMARIC	0,904	0,612	0,861	0,496	0,745	0,807	0,280	0,814	0,436	0,089	0,941	1,000						
GALLIC	0,926	0,642	0,807	0,409	0,752	0,749	0,328	0,724	0,355	0,029	0,975	0,967	1,000					
FERULIC	0,641	0,461	0,687	0,462	0,470	0,638	0,162	0,748	0,363	0,254	0,678	0,788	0,679	1,000				
CAFFEIC	0,917	0,667	0,829	0,412	0,714	0,763	0,240	0,760	0,284	0,203	0,946	0,965	0,959	0,804	1,000			
RESVERATROL	-0,058	0,031	0,104	0,264	-0,075	0,003	0,641	-0,039	-0,060	0,169	0,117	-0,005	-0,016	-0,034	-0,034	1,000		
KAMPHEROL	0,103	0,189	0,058	0,258	0,063	0,027	0,090	0,126	0,616	0,768	-0,024	0,074	-0,001	0,115	0,045	0,170	1,000	
QUERCET	0,279	0,255	0,500	0,437	0,239	0,468	0,530	0,442	0,618	0,355	0,414	0,473	0,386	0,542	0,402	0,340	0,539	1,000

BALSAMIC	**VANILIN**	**CINNAMIC**	**TYROSOL**	**P-OH BENZOIC**	**P OH PHENYLACETIC**	**HOMOV ALCOHOL**	**PHLORETIC**	**VANNILIC**	**PROTOCATECHUIC**	**3-4 DI OH PHENYLACETIC**	**SYRINGIC**	**P-COUMARIC**	**GALLIC**	**FERULIC**	**CAFFEIC**	**RESVERATROL**	**KAMPHEROL**	**QUERCET**
VANILIN	1,000																	
CINNAMIC	0,594	1,000									**n=21**							
TYROSOL	0,503	0,272	1,000								**N=19**							
P-OH BENZOIC	0,728	0,506	0,494	1,000														
P OH PHENYLACETIC	-0,078	0,377	0,271	0,029	1,000						P=0.05	R>0.433						
HOMOV ALCOHOL	-0,233	-0,201	-0,334	-0,103	-0,240	1,000					p=0.01	R>0.549						
PHLORETIC	0,149	-0,251	0,340	0,141	-0,331	-0,297	1,000											
VANNILIC	0,787	0,604	0,343	0,790	-0,148	-0,142	-0,047	1,000										
PROTOCATECHUIC	0,495	0,308	0,425	0,863	0,162	0,098	0,095	0,479	1,000									
3-4 DI OH PHENYLACETIC	-0,112	-0,173	-0,031	-0,106	-0,189	-0,318	0,166	0,055	-0,095	1,000								
SYRINGIC	0,948	0,593	0,452	0,653	-0,142	-0,253	0,185	0,742	0,362	-0,134	1,000							
P-COUMARIC	0,239	0,202	0,428	0,582	0,353	-0,111	-0,078	0,157	0,686	-0,123	0,209	1,000						
GALLIC	0,205	-0,129	0,423	0,540	-0,057	0,042	0,171	0,118	0,695	0,008	0,132	0,838	1,000					
FERULIC	0,625	0,293	0,556	0,884	-0,022	0,061	0,083	0,638	0,873	-0,036	0,516	0,663	0,753	1,000				
CAFFEIC	0,419	0,007	0,508	0,680	-0,104	-0,045	0,264	0,336	0,771	0,132	0,334	0,760	0,936	0,863	1,000			
RESVERATROL	0,051	0,124	0,082	-0,003	0,531	-0,219	-0,060	-0,078	0,014	-0,024	-0,023	0,046	-0,098	-0,092	-0,134	1,000		
KAMPHEROL	0,446	0,067	0,421	0,208	-0,070	-0,177	0,525	-0,022	0,210	-0,133	0,558	0,280	0,282	0,193	0,365	-0,045	1,000	
QUERCET	0,131	-0,053	0,467	0,321	0,102	0,102	0,093	0,174	0,399	0,054	0,004	0,236	0,423	0,603	0,494	-0,078	-0,068	1,000