



ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΑΓΩΓΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΞΗΡΩΝ ΦΡΟΥΤΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΑ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ
ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΙΡΗΝΗ ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΥ
ΧΗΜΙΚΟΣ ΕΚΠΑ, MSc

Αθήνα, 2019



ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΑΓΩΓΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΞΗΡΩΝ ΦΡΟΥΤΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΑ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ
ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΙΡΗΝΗ ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΥ
ΧΗΜΙΚΟΣ ΕΚΠΑ, MSc

Αθήνα, 2019

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Αντωνία Χίου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΧΠ (επιβλέπουσα)

Καραθάνος Βάιος, Καθηγητής ΧΠ

Κωνσταντίνου-Κόκοτου Βιολέττα, Καθηγήτρια ΓΠΑ

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Αντωνία Χίου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΧΠ (επιβλέπουσα)

Καραθάνος Βάιος, Καθηγητής ΧΠ

Κωνσταντίνου-Κόκοτου Βιολέττα, Καθηγήτρια ΓΠΑ

Νικόλαος Καλογερόπουλος, Καθηγητής ΧΠ

Μπεκατώρου Αργυρώ, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, ΠΠ

Μουρτζίνος Ιωάννης, Επίκουρος Καθηγητής ΑΠΘ

Προεστός Χαράλαμπος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Η παρούσα διατριβή υποστηρίζεται από τις παρακάτω δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά:

1. «Anthocyanins content and antioxidant capacity of Corinthian currants (*Vitis vinifera* L., var. Apyrena)», Antonia Chiou , Eirini A. Panagopoulou, Fotini Gatzali , Stephania De Marchi & Vaios T. Karathanos. Food Chemistry: 146(2014), 157-165.
2. «Corinthian raisins (*Vitis vinifera* L., var. Apyrena) antioxidant and sugar content as affected by the drying process: a 3-year study», Eirini A. Panagopoulou, Antonia Chiou, Eirini K. Nikolidaki, Margarita Christea & Vaios T. Karathanos. Journal of the Science of Food and Agriculture: 99(2) (2019), 915-922.
3. «Water-soluble vitamin content of sun-dried Corinthian raisins (*Vitis vinifera* L., var. Apyrena)», Eirini A. Panagopoulou, Antonia Chiou, & Vaios T. Karathanos. Journal of the Science of Food and Agriculture, (DOI 10.1002/jsfa.9771).

Copyright © Eirini A. Panagopoulou

Evaluation of dried fruit bioactive microconstituents

© Ph.D. Thesis, Harokopio University, Greece, 2019.
ISBN

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το τμήμα Επιστήμης Διαιτολογίας– Διατροφής του Χαροκοπείου Πανεπιστημίου δεν υποδηλώνει και αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα. (Οργανικός Νόμος 5343/ 1942, άρθρο 202).

Μέρος της παρούσας διδακτορικής διατριβής, χρηματοδοτήθηκε από την Ελληνική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας στο πλαίσιο του έργου Συνεργασία 890/2009, Ελληνική Δημοκρατία, Υπουργείο Παιδείας δια Βίου Μάθησης & Θρησκευμάτων, Επιχειρησιακά Προγράμματα «Ανταγωνιστικότητα & Επιχειρηματικότητα» και Περιφερειών σε Μετάβαση Εθνικό Στρατηγικό Πλαίσιο Αναφοράς ΕΣΠΑ 2007-2013



ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ
ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ



η περιφέρεια στο επίκεντρο της ανάπτυξης



Υπουργείο Παιδείας, Δια Βίου Μάθησης και Θρησκευμάτων
ΙΤΕΤ – ΕΥΔΕΤΑΚ

Η Ειρήνη Παναγοπούλου δηλώνω υπεύθυνα ότι:

1) Είμαι η κάτοχος των πνευματικών δικαιωμάτων της πρωτότυπης αυτής εργασίας και από όσο γνωρίζω η εργασία μου δε συκοφαντεί πρόσωπα, ούτε προσβάλλει 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.

"Στους Δαιδάλους της ζωής μου..."

"Try not to become just a man of success, but rather try to become a man of value."

Albert Einstein

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας–Βιοχημείας– Φυσικοχημείας Τροφίμων του Τμήματος Επιστήμης Διαιτολογίας – Διατροφής του Χαροκοπείου Πανεπιστημίου. Η παρούσα διατριβή υποστηρίχθηκε οικονομικά από το ερευνητικό έργο με τίτλο «Παχυσαρκία και μεταβολικό σύνδρομο: διατροφική παρέμβαση με Κορινθιακή σταφίδα σε λιπώδη διήθηση του ήπατος (NAFLD/NASH) –Διερεύνηση μοριακών μηχανισμών δράσης» με φορέα χρηματοδότησης το Επιχειρησιακό Πρόγραμμα Ανταγωνιστικότητα & Επιχειρηματικότητα (ΕΣΠΑ 2007- 2013). Η επιτυχής έκβαση της συγκεκριμένης μελέτης ήταν το αποτέλεσμα της παραγωγικής συνεργασίας και ηθικής υποστήριξης ανθρώπων, τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς την επιβλέπουσά μου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα Αντωνία Χίου, για την αμέριστη υποστήριξη και εμπιστοσύνη της, και φυσικά για την ανθρώπινη, διαπροσωπική σχέση που αναπτύχθηκε μεταξύ μας στο πλαίσιο της συνεργασίας μας. Επίσης, την ευχαριστώ θερμά για τη διακριτικότητα που επέδειξε κατά την επίβλεψη της διδακτορικής διατριβής μου, με σκοπό την ενίσχυση της ανάληψης πρωτοβουλιών και ευθυνών εκ μέρους μου ενώ ταυτόχρονα με συμβούλευε και με καθοδηγούσε συνεχώς.

Η παρούσα διατριβή δε θα μπορούσε να υλοποιηθεί χωρίς την ειδικής βαρύτητας συμβολή του Καθηγητού και Διευθυντού του Εργαστηρίου μας, κου Βάιου Καραθάνου, με τον οποίο συνεργαστήκαμε άριστα και αποδοτικά καθ' όλη τη διάρκειά της. Τον ευχαριστώ ολόψυχα για τον πολύτιμο χρόνο που μου αφιέρωσε αδιαμαρτύρητα, μεταδίδοντας μου γνώση και ηθικές αξίες καθώς και συνολικά για τον καταλυτικό του ρόλο στην επιτυχή περάτωση της διατριβής αυτής, μέσω της στενής παρακολούθησης της εξέλιξής της.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια κα Βιολέττα Κωνσταντίνου-Κόκοτου, αρχικά που μου έκανε την τιμή να είναι μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής μου επιτροπής, μα και για τις εύστοχες παρατηρήσεις της τόσο στον αρχικό πειραματικό σχεδιασμό και τις συμβουλές της κατά τη διάρκεια της διατριβής μου, όσο και κατά τη διόρθωσή της για να πάρει την τελική αυτή μορφή.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω στον Καθηγητή κο Νικόλαο Καλογερόπουλο του Τμήματος Διαιτολογίας- Διατροφής, Χαροκοπείου Πανεπιστημίου για την τιμή που μου έκανε να συμμετέχει στην επταμελή επιτροπή αξιολόγησης της διδακτορικής διατριβής μου, αλλά και για τις επί της ουσίας συμβουλές του όλα τα χρόνια της εκπόνησής της.

Θερμώς θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα Αργυρώ Μπεκατώρου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τομέα Αναλυτικής, Περιβαλλοντικής & Εφαρμοσμένης Χημείας του Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Πατρών για την τιμή που μου έκανε να συμμετέχει στην επταμελή επιτροπή αξιολόγησης της διδακτορικής διατριβής μου, αλλά και για την άψογη συνεργασία μας στο πλαίσιο ερευνητικών προγραμμάτων.

Θερμώς θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κο Χαράλαμπο Προεστό, Επίκουρο Καθηγητή του τομέα Χημείας Τροφίμων του Τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ τόσο για τη συνεργασία μας στο πλαίσιο αυτής της διατριβής αλλά και άλλων ερευνητικών πρωτοκόλλων, όσο και για τις αξιόλογες συμβουλές του.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τον κο Ιωάννη Μουρτζίνο, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας της Σχολής Γεωπονίας, Δασολογίας και Φυσικού Περιβάλλοντος, ΑΠΘ για την τιμή που μου έκανε να συμμετέχει στην επταμελή επιτροπή αξιολόγησης της διδακτορικής διατριβής μου.

Επίσης, από το εργαστήριο Χημείας-Βιοχημείας-Φυτικοχημείας Τροφίμων θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Επικουρους Καθηγητές κο Γεώργιο Μπόσκου και κα Ανδριάννα Καλιώρα για τις συμβουλές τους και τη σημαντική για εμένα αλληλεπίδρασή μας, καθώς και τους διδάκτορες και υποψήφιους διδάκτορες του εργαστηρίου για τις ενδιαφέρουσες και ευχάριστες εμπειρίες που μοιραστήκαμε στο εργαστήριο.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές μου από τον τομέα Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ, Αναπληρωτές Καθηγητές κα Ελένη Αρχοντάκη και κο Ευάγγελο Μπακέα και τη Λέκτορα κα Ελένη-Μαρία Αθανασίου- Μαλάκη που με έμαθαν να αγαπώ τη χημεία και την έρευνα και αποτελούν για εμένα φωτεινά παραδείγματα σε επιστήμη, έρευνα και ζωή.

Επίσης, δε θα μπορούσα να εξαιρέσω των ευχαριστιών μου όλους τους φοιτητές/μεταπτυχιακούς φοιτητές/υποψήφιους διδάκτορες που συνεργαστήκαμε στο πλαίσιο των διδακτορικών, μεταπτυχιακών και πτυχιακών διατριβών τους για τις

ενδιαφέρουσες και ευχάριστες αλληλεπιδράσεις μας αλλά κυρίως γιατί μέσω των συνεργασιών μας αυτών προέκυψαν σημαντικοί για εμένα φίλοι.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω την Παναιγιάλειο Ένωση Συνεταιρισμών (ΠΕΣ) και τους αγρότες-παραγωγούς από τις διάφορες περιοχές όπου έλαβε χώρα η δειγματοληψία για τις ανάγκες της διατριβής μου για τη στήριξη, τη βοήθεια αλλά και την προσφορά σημαντικής ποσότητας σταφυλιών και σταφίδας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την εταιρεία Fruitrade για την προσφορά κάποιων εκ των ξηρών φρούτων που αξιολογήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

Πολλά ευχαριστώ οφείλω, στους ιδιοκτήτες, τους συναδέλφους και όλο το προσωπικό του Ομίλου Φροντιστηρίων "αξία", για τη 10ετή συνεργασία μας αλλά κυρίως για την κατανόηση που επέδειξαν όλον αυτόν τον καιρό που χρειάστηκε για την εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής και φυσικά στους μαθητές μου που με τα χαμόγελά τους με στήριξαν, πιθανά χωρίς καν να το καταλαβαίνουν, όλα αυτά τα χρόνια.

Οφείλω πολλά περισσότερα από ένα ευχαριστώ, στις φίλες μου, το μέλος ΕΤΕΠ κα Μαργαρίτα Χρηστέα και τη διδάκτορα κα Ειρήνη Νικολιδάκη, για την καθημερινή και ουσιαστική υποστήριξή τους, ιδιαίτερα στα δύσκολα, γιατί όταν γονατίζεις... χρειάζεσαι κάποιον να είναι εκεί, να σε σηκώσει... όχι γιατί σε λυπάται... αλλά γιατί σε νοιάζεται και σε αγαπάει...

Πριν το τέλος, θέλω θερμά να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που στάθηκαν και συνεχίζουν να με αντέχουν και να στέκονται δίπλα μου, την οικογένεια που διαλέγουμε... Ξέρουν εκείνοι...

Το μεγαλύτερο ευχαριστώ, το οφείλω στους γονείς μου Αλέξανδρο Παναγόπουλο και Αγγελική Ντιντίφα, την αδερφή μου Ιωάννα Παναγοπούλου και τη γιαγιά Ευτυχία Νάγου, που στάθηκαν ανελλιπώς στο πλευρό μου, ενθαρρύνοντας και υποστηρίζοντάς με, με απεριόριστη και άνευ όρων αγάπη, υπομονή και κατανόηση.

Καταλήγοντας, όταν ξεκινούσα αυτή τη διατριβή δε μπορούσα να φανταστώ πόσο δύσκολο και επίπονο μπορεί να είναι, πάντα όμως θυμόμουν τα λόγια μιας φίλης «Το σημαντικότερο είναι να κρατήσουμε το καλύτερο κομμάτι της ψυχής μας αλώβητο...».

Ελπίζω το παρόν σύγγραμμα να αποτελέσει έμπνευση γι'αυτούς που αγαπούν πολύ αυτό που κάνουν και να τους θυμίζει ότι όλα γίνονται... αρκεί να παλέψεις και να θέλεις κάτι πολύ, μιας και το σύμπαν συνωμοτεί... ΠΑΝΤΑ υπέρ μας τελικά...!!!

Και φυσικά το ταξίδι συνεχίζεται...

Ειρήνη Αλ. Παναγοπούλου

Καλλιθέα Αττικής,

28/06/2019

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Περίληψη στα Ελληνικά

Abstract

ΜΕΡΟΣ Α΄

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1^ο

Ξηρά Φρούτα

- 1.1 Εισαγωγή- Ιστορική αναδρομή
- 1.2 Ιστορικά, λαογραφικά και γεωγραφικά στοιχεία
- 1.3 Σύσταση ξηρών φρούτων
- 1.4 Ξηρά φρούτα και υγεία

Κεφάλαιο 2^ο

Βιοδραστικά μικροσυστατικά

- 2.1 Πολικά φαινολικά συστατικά
 - 2.1.1 Γενικά
 - 2.1.2 Περιεχόμενο φρούτων, νωπών και ξηρών, σε φαινολικά συστατικά
 - 2.1.3 Βιοπροσβασιμότητα και βιοδιαθεσιμότητα βιοδραστικών μικροσυστατικών ξηρών φρούτων
 - 2.1.3.1 Γενικά
 - 2.1.3.2 Βιοπροσβασιμότητα πολικών φαινολικών συστατικών
- 2.2 Βιταμίνες
 - 2.2.1 Γενικά
 - 2.2.2 Περιεχόμενο φρούτων, φρέσκων και αποξηραμένων, σε βιταμίνες
 - 2.2.3 Βιοδιαθεσιμότητα και βιοπροσβασιμότητα βιταμινών

Κεφάλαιο 3^ο

Ξήρανση φρούτων και βιοδραστικά συστατικά

- 3.1 Γενικά
- 3.2 Επίδραση ξήρανσης στα πολικά φαινολικά συστατικά
- 3.3 Επίδραση της ξήρανσης στις βιταμίνες

Σκοπός

ΜΕΡΟΣ Β΄

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 4^ο

Πειραματικές διαδικασίες

- 4.1 Δείγματα και δειγματοληψία
- 4.2 Λυοφιλίωση
- 4.3 Προσυγκέντρωση πολικών φαινολικών συστατικών - Βελτιστοποίηση εκχύλισης
- 4.4 Φασματοφωτομετρικοί προσδιορισμοί
 - 4.4.1 Προσδιορισμός του ολικού φαινολικού περιεχομένου με τη δοκιμή Folin- Ciocalteu (TF)
 - 4.4.2 Προσδιορισμός ολικών φλαβονολών (TFI)
 - 4.4.3 Προσδιορισμός ολικών φλαβονών & φλαβονολών (TFn)
 - 4.4.4 Προσδιορισμός ολικών ανθοκυανινών (TA)
- 4.5 Προσδιορισμοί με χρήση Υγρής χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (HPLC)

4.5.1 Προσδιορισμός επιμέρους 3-Ο-γλυκοζιτών ανθοκυανιδινών	64
4.5.2 Προσδιορισμός επιμέρους απλών φαινολικών συστατικών	65
4.6 Εκτίμηση αντιοξειδωτικής δράσης <i>in vitro</i>	66
4.6.1 Ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών	66
4.6.2 Ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων	67
4.7 Παραλαβή βιταμινών του συμπλέγματος Β	68
4.8 Χρωματογραφικός προσδιορισμός βιταμινών του συμπλέγματος Β	69
4.9 Προσδιορισμός βιοπροσβασιμότητας βιοδραστικών μικροσυστατικών ξηρών φρούτων <i>in vitro</i>	71
ΜΕΡΟΣ Γ΄	75
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ	75
Κεφάλαιο 5^ο	76
Περιεχόμενο ελληνικών ξηρών φρούτων σε βιοδραστικά μικροσυστατικά	76
5.1 Φυτοχημικά ξηρών φρούτων	76
5.1.1 Ολικές πολικές φαινόλες αποξηραμένων φρούτων	76
5.1.2 Αντιοξειδωτική ικανότητα εκχυλισμάτων ξηρών φρούτων <i>in vitro</i>	79
5.1.3 Επιμέρους απλά πολικά φαινολικά συστατικά και ανθοκυανίνες αποξηραμένων φρούτων	79
5.2 Βιταμίνες ξηρών φρούτων	83
5.2.1 Βελτιστοποίηση χρωματογραφικής μεθόδου (HPLC) για τον προσδιορισμό των περιεχόμενων υδατοδιαλυτών βιταμινών αποξηραμένων φρούτων	83
5.2.2 Υδατοδιαλυτές βιταμίνες του συμπλέγματος Β που περιέχονται στα ξηρά φρούτα	86
Κεφάλαιο 6^ο	89
Η Κορινθιακή σταφίδα (<i>Vitis vinifera</i>, var. <i>Apyrena</i>)- Ενδεδειγμένη μελέτη	89
6.1 Ιστορικά στοιχεία	89
6.2 Μορφολογικά χαρακτηριστικά και μικροσυστατικά Κορινθιακής σταφίδας	91
6.3 Περιοχές και είδος καλλιέργειας	92
6.3.1 Εισαγωγικά- Δείγματα	92
6.3.2 Καθορισμός των βέλτιστων συνθηκών παραλαβής ανθοκυανινών από την Κορινθιακή σταφίδα	92
6.3.3 Περιεχόμενο σε πολικά φαινολικά συστατικά και αντιοξειδωτική ικανότητα <i>in vitro</i>	95
6.3.4 Περιεχόμενο σε ολικές και επιμέρους ανθοκυανίνες	98
6.4 Επίδραση μεθόδου Ξήρανσης	108
6.4.1 Παραδοσιακές μέθοδοι- Μελέτη τριών εσοδειών	108
6.4.1.1 Εισαγωγή	108
6.4.1.2 Πολικά φαινολικά συστατικά Κορινθιακής σταφίδας	110
6.4.1.3 Αντιοξειδωτική ικανότητα πολικών εκχυλισμάτων Κορινθιακής σταφίδας <i>in vitro</i>	122
6.4.2 Κινητική ξήρανσης	123
6.4.2.1 Γενικά	123
6.4.2.2 Απώλεια υγρασίας & ρυθμός αφυδάτωσης	124
6.4.2.3 Μεταβολές στο περιεχόμενο σε φυτοχημικά κατά την ξήρανση	127
6.4.2.4 Μεταβολές στην αντιοξειδωτική ικανότητα <i>in vitro</i> κατά τη διάρκεια της ξήρανσης	129
6.5 Προσδιορισμός περιεχομένου Κορινθιακής σταφίδας σε υδατοδιαλυτές βιταμίνες	133
Κεφάλαιο 7^ο	140

Διαθέσιμα προς απορρόφηση πολικά φαινολικά συστατικά ελληνικών αποξηραμένων φρούτων	140
7.1 Γενικά	140
7.1.1 Βιοπροσβασιμότητα πολικών φαινολικών συστατικών αποξηραμένων φρούτων	141
7.1.2 Βιοπροσβασιμότητα επιμέρους πολικών φαινολικών συστατικών αποξηραμένων φρούτων	145

Κεφάλαιο 8^ο	155
Συμπεράσματα- Προτάσεις μελλοντικής έρευνας	155

Βιβλιογραφία	159
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	187

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

6.3.1. Συγκριτική επίδραση του μέσου οξίνισης στην παραλαβή ανθοκυανινών. H, HCOOH; C, CH ₃ COOH; T, τριγικό οξύ; L, HCl; Cy, 3-O-γλυκοζίτης κυανιδίνης; Peon, 3-O-γλυκοζίτης πεονιδίνης; και Mal, 3-O-γλυκοζίτης μαλβιδίνης.	94
6.3.2. Συγκριτική επίδραση του χρόνου επαφής με το διαλύτη (CH ₃ OH/HCl 0,1% v/v) στην παραλαβή ανθοκυανινών. Dp-G : 3-O-γλυκοζίτης δελφινιδίνης, Cy-G: 3-O-γλυκοζίτης κυανιδίνης, Pn-G: 3-O-γλυκοζίτης πεονιδίνης, Pt-G: 3-O-γλυκοζίτης πετουνιδίνης, Mn-G: 3-O-γλυκοζίτης μαλβιδίνης.	94
6.4.1.1. Φαινολικό περιεχόμενο και αντιοξειδωτική ικανότητα των δειγμάτων Κορινθιακής σταφίδας που ξηράνθηκαν στον ήλιο και υπό σκιά για τρεις συνεχόμενες εσοδείες.	112
6.4.1.2. (Α) Ποσοστιαία κατανομή του πλήθους των διαφορετικών 3-O-γλυκοζιτών ανθοκυανιδινών που βρέθηκαν στα δείγματα Κορινθιακής σταφίδας της μελέτης. Όλα τα δείγματα βρέθηκε ότι περιείχαν κατ' ελάχιστον έναν 3-O-γλυκοζίτη ανθοκυανιδινών & (Β) Ποσοστά δειγμάτων που περιείχαν τις διάφορες ανθοκυανίνες που προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη. Τα δεδομένα εκφράζονται ως ποσοστά επί τοις εκατό (%) επί του συνόλου των δειγμάτων που αξιολογήθηκαν, μετά από την ίδια μέθοδο ξήρανσης. Κάθε μπάρα αντιπροσωπεύει 27 διαφορετικά δείγματα τριών εσοδειών. Mn-3-G, 3-O-γλυκοζίτης μαλβιδίνης, Pn-3-G, 3-O-γλυκοζίτης πεονιδίνης, Pt-3-G, 3-O-γλυκοζίτης πετουνιδίνης, Cy-3-G, 3-O-γλυκοζίτης κυανιδίνης, Dp-3-G, 3-O-γλυκοζίτης δελφινιδίνης.	120
6.4.2.1. (α) % Απώλεια Υγρασίας [g H ₂ O/g σταφυλιού]*100, (β) Ρυθμός Αφυδάτωσης [g H ₂ O/g DW]/di, όπου di ημέρα δειγματοληψίας, & (γ) M (Kg H ₂ O/ kg DW) περιεκτικότητα σε νερό Κορινθιακής σταφίδας κατά την ξήρανση με τρεις διαφορετικές μεθόδους, ήτοι στον ήλιο, σε φούρνο θερμού αέρα και υπό σκιά.	125
6.4.2.2. Κινητική μελέτη μεταβολής της περιεκτικότητας ολικών φαινολών κατά τις τρεις διαφορετικές μεθόδους ξήρανσης.	127
6.4.2.3. Κινητική μελέτη μεταβολής της περιεκτικότητας ολικών φλαβονολών κατά τις τρεις διαφορετικές μεθόδους ξήρανσης.	128
6.4.2.4. Κινητική μελέτη μεταβολής της περιεκτικότητας ολικών φλαβονών/φλαβονολών κατά τις τρεις διαφορετικές μεθόδους ξήρανσης..	129
6.4.2.5. Κινητική μελέτη μεταβολής της αντιοξειδωτικής ικανότητας in vitro κατά τις τρεις διαφορετικές μεθόδους ξήρανσης.	130

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

1.1 Αναπαράσταση Τρυγητού	3
2.1 Βασικές δομές διαφόρων φλαβονοειδών	14
3.1 Αποξήρανση στον ήλιο	42

3.2 Εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούνται για την αποξήρανση υπό σκιά	42
3.3 Αποξήρανση Κορινθιακής σταφίδας στον ήλιο	42
6.3.1. Ενδεικτικά χρωματογραφήματα των πρότυπων 3-Ο-γλυκοζιτών ανθοκυανιδινών και εκχυλισμάτων σταφίδας (Α: πρότυπο 3-Ο-γλυκοζιτών ανθοκυανιδινών, Β: εκχύλισμα σταφίδας βιολογικής καλλιέργειας και C: εκχύλισμα σταφίδας συμβατικής καλλιέργειας).	100
6.4.1.1. Φαινότυπος: Α) Σταφυλιών (<i>Vitis vinifera</i> , var. Apyrena), Β) Κορινθιακής σταφίδας μετά από ξήρανση με απευθείας έκθεση στον ήλιο, & Γ) Κορινθιακής σταφίδας μετά από ξήρανση υπό συνθήκες σκιάσης.	109
6.4.1.2. Τυπικά χρωματογραφήματα στα 520 nm των 3-Ο-γλυκοζιτών των ανθοκυανινών για: (Α) πρότυπο διάλυμα ανθοκυανινών, (Β) δείγμα Κορινθιακής σταφίδας που ξηράνθηκε υπό σκιά, και (Γ) δείγμα Κορινθιακής σταφίδας που ξηράνθηκε στον ήλιο. Ταυτοποίηση κορυφών: 1: 3-Ο-γλυκοζίτης δελφινιδίνης, 2: 3-Ο-γλυκοζίτης κυανιδίνης, 3: 3-Ο-γλυκοζίτης πετουνιδίνης, 4: 3-Ο-γλυκοζίτης πεονιδίνης και 5: 3-Ο-γλυκοζίτης μαλβιδίνης.	115
6.5.1. Ενδεικτικά χρωματογραφήματα μίγματος προτύπων υδατοδιαλυτών βιταμινών στα 210 nm (Α) και 270 nm (Β) και δειγμάτων Κορινθιακής σταφίδας στα 210 nm (C) και 270 nm (D), αντίστοιχα: (1) Πυριδοξαμίνη, (2) Θειαμίνη, (3) Μονοφωσφορική Θειαμίνη, (4) Πυροφωσφορική Θειαμίνη, (5) Νικοτιναμίδιο, (6) Νικοτινικό οξύ, (7) Πυριδοξάλη, (8) Πυριδοξίνη, (9) Παντοθενικό οξύ, (11) Φυλλικό οξύ και (12) Βιοτίνη.	134
7.1. Ενδεικτικά χρωματογραφήματα ανθοκυανινών που ανιχνεύθηκαν μετά από τα διάφορα στάδια της <i>in vitro</i> πέψης στα 520 nm.	153

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

1.1 Σύσταση ξηρών φρούτων σε μακροθρεπτικά συστατικά.	6
2.1 Συνοπτικές πληροφορίες για τις υδατοδιαλυτές βιταμίνες.	31
2.2 Συνοπτικές πληροφορίες για τις λιποδιαλυτές βιταμίνες.	33
4.8.1. Συγκεντρώσεις προτύπων διαλυμάτων βιταμερών (g/L).	70
4.9.1. Περιεκτικότητα διαλυμάτων SSF, SGF και SIF σε άλατα.	73
5.1.1. Πολικά φαινολικά συστατικά ελληνικών ξηρών φρούτων και αντιοξειδωτική ικανότητα <i>in vitro</i> πολικών εκχυλισμάτων τους.	78
5.1.2. Περιεχόμενο ξηρών φρούτων σε επιμέρους απλά φαινολικά συστατικά, εκφρασμένα ως mg/100 g ξηρού φρούτου.	80
5.1.3. Περιεχόμενο ξηρών φρούτων σε επιμέρους ανθοκυανίνες εκφρασμένο ως mg/100g ξηρού φρούτου.	82
5.2.1. Καμπύλες αναφοράς βιταμινών συμπλέγματος Β, συντελεστές παλινδρόμησης (R^2), όρια ανίχνευσης (LOD) και ποσοτικοποίησης (LOQ) σε g/L.	84
5.2.2. Επαναληψιμότητα και ενδιάμεση πιστότητα προτύπων διαλυμάτων βιταμινών συμπλέγματος Β. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως %RSD.	85
5.2.3. Περιεχόμενο ξηρών φρούτων σε υδατοδιαλυτές βιταμίνες του συμπλέγματος Β. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε mg/100 g φρούτου, με εξαίρεση το περιεχόμενο σε φυλλικό οξύ το οποίο εκφράζεται σε μg/100g ξηρού φρούτου.	88
6.3.1. Ολικό φαινολικό περιεχόμενο (mg GAE/100g σταφίδας), ολικές ανθοκυανίνες (μg CyGE/100g σταφίδας), ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών DPPH (AA, μmol TE/100g σταφίδας) και ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων (PR, mg AA/100g σταφίδας) των διαφόρων εκχυλισμάτων των δειγμάτων Κορινθιακής σταφίδας.	95
6.3.2. Μέσες τιμές του ολικού φαινολικού περιεχομένου (mg GAE/100g σταφίδας), ολικών ανθοκυανινών (μg CyGE/100g σταφίδας), της ικανότητας δέσμευσης ελεύθερων ριζών DPPH (AA, μmol TE/100g σταφίδας) και της ικανότητας αναγωγής μεταλλικών κατιόντων	96

(PR, mg AA/100 g σταφίδας) των διαφόρων δειγμάτων Κορινθιακής σταφίδας.	
6.3.3. Περιεχόμενο Κορινθιακής σταφίδας (<i>Vitis vinifera</i> L. var. Apyrena) (μg/100 g σταφίδας) σε επιμέρους ανθοκυανίνες, ανάλογα με την περιοχή και το είδος καλλιέργειας.	101
6.3.4. Μέσες τιμές περιεχομένου επιμέρους ανθοκυανινών και του αθροίσματος αυτών στην Κορινθιακή σταφίδα (μg/100 g σταφίδας).	105
6.4.1.1. Ολικό φαινολικό περιεχόμενο (mg GAE/100g σταφίδας), περιεχόμενο σε ολικές ανθοκυανίνες (mg CyGE/100g σταφίδας), περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες (mg CE/100 g σταφίδας), και ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών (mg AAE/100 g σταφίδας) δειγμάτων Κορινθιακής σταφίδας που παρήχθη με δυο διαφορετικές μεθόδους ξήρανσης.	110
6.4.1.2. Καιρικές συνθήκες που επικρατούσαν στις περιοχές καλλιέργειας και ξήρανσης των δειγμάτων Κορινθιακής σταφίδας, για τις τρεις εσοδείες.	114
6.4.1.3. Περιεχόμενο Κορινθιακής σταφίδας σε επιμέρους ανθοκυανίνες μετά από ξήρανση με απευθείας έκθεση στον ήλιο και υπό συνθήκες σκίασης, για τρεις διαδοχικές εσοδείες, ήτοι 2013, 2014, 2015. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως μg/100g σταφίδας.	117
6.5.1. Περιεχόμενο Κορινθιακής σταφίδας από διάφορες περιοχές της Δυτικής Πελοποννήσου σε επιμέρους υδατοδιαλυτές βιταμίνες του συμπλέγματος Β (mg/100 g σταφίδας) εκτός από την περίπτωση του φυλλικού οξέος, όπου εκφράζονται ως μg/ 100 g σταφίδας.	135
6.5.2. Περιεχόμενο Κορινθιακής σταφίδας Βοστίτσας (τριών διαδοχικών εσοδειών) σε υδατοδιαλυτές βιταμίνες του συμπλέγματος Β, δειγμάτων διαφορετικών εσοδειών. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως mg/100 g σταφίδας εκτός από την περίπτωση του φυλλικού οξέος, όπου εκφράζονται ως μg/ 100 g σταφίδας.	137
6.5.3. Περιεχόμενο δειγμάτων Κορινθιακής σταφίδας που ελήφθησαν από σταφιδάμπελα σε διαφορετικά υψόμετρα, σε υδατοδιαλυτές βιταμίνες.	138
7.1. Ολικό φαινολικό περιεχόμενο (mg GAE/100g), περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες (mg CE/100 g), περιεχόμενο σε ολικές φλαβόνες & φλαβονόλες (mg RE/100 g), ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων (PR, mg AAE/100 g) και ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών (AA, μmol TE/100 g σταφίδας) ξηρών φρούτων στα εκχυλίσματα (αρχική) και στα διάφορα κλάσματα που ελήφθησαν μετά από κάθε στάδιο πέψης.	142
7.2. Επιμέρους διαθέσιμα προς απορρόφηση φαινολικά συστατικά (mg/100 g) που προσδιορίστηκαν στα κλάσματα που ελήφθησαν από τα διάφορα στάδια πέψης <i>in vitro</i> .	148
7.3. Επιμέρους βιοπροσβάσιμες ανθοκυανίνες ξηρών φρούτων (μg/100 g).	150

Περίληψη στα Ελληνικά

Τα αποξηραμένα φρούτα χρησιμοποιούνται για τη διατροφή του ανθρώπου από την αρχαιότητα. Θεωρούνται συμπυκνωμένες πηγές μακροθρεπτικών συστατικών λόγω της απώλειας νερού κατά την ξήρανση ενώ παράλληλα φαίνεται ότι περιέχουν βιοδραστικά μικροσυστατικά, μεταξύ των οποίων βιταμίνες και πολικές φαινολικές ενώσεις. Οι βιταμίνες είναι απαραίτητες για την ανάπτυξη και τη διατήρηση των κυτταρικών και μεταβολικών λειτουργιών του ανθρώπινου σώματος. Οι πολικές φαινολικές ενώσεις αποτελούν μια πολυπληθή και ετερογενή, από άποψη δομής, ομάδα δευτερογενών μεταβολιτών των φυτών που απαντώνται σε αφθονία σε φρούτα και λαχανικά. Κατά την ξήρανση το περιεχόμενο σε πολικές φαινόλες, αλλά και βιταμίνες, μεταβάλλεται ενώ φαίνεται ότι οι διαφορετικές τάξεις πολικών φαινολών και βιταμινών συμπεριφέρονται διαφορετικά. Παράλληλα, διαφορετικές μέθοδοι ξήρανσης φαίνεται να επιδρούν με διαφορετικό τρόπο στο περιεχόμενο των τροφίμων σε φυτοχημικά συστατικά. Πληθώρα *in vitro*, *ex vivo* και *in vivo* επιστημονικών μελετών υποστηρίζουν την εκδήλωση μιας σειράς ευεργετικών βιολογικών δράσεων των πολικών φαινολών για τον ανθρώπινο οργανισμό, όπως αντιοξειδωτική, αντιφλεγμονώδη κ.ά. Προϋπόθεση για την εκδήλωση βιολογικών δράσεων από τις πολικές φαινόλες των τροφίμων αποτελεί η ικανότητά τους να βιοδιατίθενται ή/και να διατίθενται στο γαστρεντερικό αυλό (bioaccessible, βιοπροσβάσιμες).

Η πλειονότητα των μελετών που αφορούν σε μικροσυστατικά ξηρών φρούτων αναφέρεται σε προϊόντα που παράγονται και ξηραίνονται σε μεσογειακές και άλλες χώρες, ενώ η σχετική βιβλιογραφία για αποξηραμένα φρούτα που παράγονται στην Ελλάδα είναι περιορισμένη. Σκοπό της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτέλεσε η αξιολόγηση παραδοσιακών ελληνικών ξηρών φρούτων ως προς τα περιεχόμενα βιοδραστικά μικροσυστατικά. Ειδικότερα, η διατριβή αυτή εκπονήθηκε με τους ακόλουθους στόχους: (α) Οριζόντια αξιολόγηση ελληνικών ξηρών φρούτων ως προς το περιεχόμενο σε επιλεγμένα βιοδραστικά μικροσυστατικά. Μελετήθηκαν τα αποξηραμένα: βερίκοκα (*Prunus armeniaca* L., var. Cape Bebeco), ροδάκινα και νεκταρίνια (*Prunus persica*, var. Hal-Berta και var. Red Gold, αντίστοιχα), κεράσια (*Prunus*, οικ. *Rosaceae*) εκ των οποίων βύσσина (var. Florinis), πετροκέρασα (var. Napoleon Volou), μαύρα κεράσια (var. Tragana Edessis), δαμάσκηνα (*Prunus domestica* L.) εκ των οποίων γλυκόξινα δαμάσκηνα (var. Angelino) και ξινά

δαμάσκηνα (var. President), σταφίδες (Κορινθιακή σταφίδα, *Vitis vinifera* L., var. Apyrena) και σύκα (*Ficus carica*, var. Calimyrna/Sarilop). (β) Αξιολόγηση των διαθέσιμων προς απορρόφηση (βιοπροσβάσιμων) φυτοχημικών ελληνικών ξηρών φρούτων με εφαρμογή μεθόδου προσομοίωσης της πέψης. (γ) Αναλυτική μελέτη της επίδρασης της ξήρανσης σε φρούτο επιλεγμένο με βάση κριτήρια περιεχομένου σε βιοδραστικά μικροσυστατικά αλλά και αφθονίας και κοινωνικού και οικονομικού ενδιαφέροντος για την Ελλάδα. Ειδικότεροι στόχοι για τη μελέτη αυτή ήταν η αξιολόγηση της σύστασης του προϊόντος σε μικροσυστατικά σε βάθος χρόνου αλλά και η συγκριτική αξιολόγηση διαφορετικών μεθόδων ξήρανσης στο περιεχόμενο του ξηρού φρούτου σε μικροσυστατικά.

Τα εκχυλίσματα αξιολογήθηκαν ως προς το περιεχόμενο σε ολικές φαινόλες και επιμέρους τάξεις πολικών φαινολών φασματοφωτομετρικά και ως προς το περιεχόμενο σε επιμέρους πολικές φαινόλες χρωματογραφικά (HPLC-UV/DAD). Επίσης εκτιμήθηκε η επιδεικνυόμενη αντιοξειδωτική δράση πολικών εκχυλισμάτων ξηρών φρούτων φασματοφωτομετρικά. Για τον προσδιορισμό των διαθέσιμων προς απορρόφηση (βιοπροσβάσιμων) πολικών φαινολών ξηρών φρούτων χρησιμοποιήθηκε στατικό μοντέλο προσομοίωσης της πέψης το οποίο προσαρμόστηκε και βελτιστοποιήθηκε για τα συγκεκριμένα υποστρώματα.

Όλα τα ξηρά φρούτα της μελέτης περιείχαν πολικές φαινολικές ενώσεις ενώ παρατηρήθηκαν διαφορές τόσο μεταξύ των διαφορετικών ξηρών φρούτων της μελέτης όσο και μεταξύ ξηρών φρούτων του ίδιου είδους. Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο διακυμάνθηκε από 86 ± 13 mg GAE/100g έως 551 ± 27 mg GAE/100g για τα σύκα και τα βύσσινα, αντίστοιχα. Το περιεχόμενο σε ολικές φλαβονόλες κυμάνθηκε από $0,2 \pm 0,1$ mg CE/100 g έως 57 ± 5 mg CE/100 g για τα σύκα και τα βύσσινα, αντίστοιχα και οι ολικές φλαβόνες/φλαβονόλες βρέθηκαν από 9 ± 1 mg RE/100 g έως 71 ± 4 mg RE/100 g για τα ροδάκινα και τα βύσσινα, αντίστοιχα. Το υψηλότερο περιεχόμενο σε κατεχίνη βρέθηκε στην Κορινθιακή σταφίδα και στα ξινά δαμάσκηνα. Τα ροδάκινα είχαν το υψηλότερο περιεχόμενο σε χλωρογενικό οξύ και τα ξινά δαμάσκηνα σε νεοχλωρογενικό οξύ. Το υψηλότερο περιεχόμενο γαλλικού οξέος και 3-Ο-γλυκοζίτη της κυανιδίνης βρέθηκε στα ξηρά νεκταρίνια για τα οποία δεν υπάρχουν σχετικές αναφορές στη διεθνή βιβλιογραφία. Κύρια ανθοκυανίνη των κερασιών ήταν ο 3-Ο-ρουτινοζίτης της κυανιδίνης.

Κατά την προσομοίωση της πέψης φάνηκε ότι εν γένει ένα ποσοστό των πολικών φαινολών των ξηρών φρούτων είναι βιοπροσβάσιμο. Μάλιστα για όλα τα ξηρά φρούτα της μελέτηςδείχθηκε ότι πολικές φαινόλες, προσδιοριζόμενες ως ολικό φαινολικό περιεχόμενο, φθάνουν στον εντερικό αυλό και εισέρχονται στο εντερικό επιθήλιο. Διαφοροποιήσεις παρατηρήθηκαν τόσο ως προς την ποσότητα όσο και ως προς τα είδη των φαινολικών ενώσεων / τάξεων φαινολικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν κατά τα επιμέρους στάδια της πέψης για τα διαφορετικά ξηρά φρούτα. Το μέγιστο ποσοστό των διαθέσιμων προς απορρόφηση πολικών φαινολών, για όλα τα ξηρά φρούτα της μελέτης, παρατηρήθηκε μετά τη γαστρική πέψη. Αξίζει να σημειωθεί ότι η παρούσα μελέτη διεξήχθη για πρώτη φορά σε ελληνικά αποξηραμένα φρούτα ενώ η εκτίμηση των διαθέσιμων προς απορρόφηση πολικών φαινολών από Κορινθιακή σταφίδα, ροδάκινα και νεκταρίνια καθώς και κεράσια (πετροκέρασα, μαύρα κεράσια, βύσσина) έλαβε χώρα επίσης για πρώτη φορά.

Ο προσδιορισμός του περιεχομένου των ελληνικών ξηρών φρούτων σε υδατοδιαλυτές βιταμίνες του συμπλέγματος Β έλαβε χώρα χρωματογραφικά (HPLC-UV/DAD) μετά από βελτιστοποίηση της μεθόδου. Η μελέτη διεξήχθη για πρώτη φορά σε ελληνικά φρούτα. Τα βύσσина και τα πετροκέρασα βρέθηκαν να περιέχουν το υψηλότερο περιεχόμενο βιταμίνης Β1, τα μαύρα κεράσια και τα πετροκέρασα το υψηλότερο περιεχόμενο φυλλικού οξέος και Β6 και τα ξινά δαμάσκηνα το υψηλότερο περιεχόμενο ριβοφλαβίνης.

Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής έλαβε χώρα μια εκτενής μελέτη της Κορινθιακής σταφίδας ως προς το περιεχόμενο σε βιοδραστικά μικροσυστατικά και πώς αυτά επηρεάζονται από διάφορες παραμέτρους (π.χ. περιοχές καλλιέργειας, εσοδείες, διαφορετικές μέθοδοι ξήρανσης). Έτσι, για πρώτη φορά έγινε αξιολόγηση του περιεχομένου της Κορινθιακής σταφίδας σε ολικές και επιμέρους ανθοκυανίνες. Πέντε 3-Ο-γλυκοζίτες ανθοκυανιδινών ανιχνεύθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν. Διακυμάνσεις παρατηρήθηκαν τόσο μεταξύ υποκατηγοριών Κορινθιακής σταφίδας (Βοστίτσα, Επαρχιακή, Κορινθίας) όσο και μεταξύ των περιοχών καλλιέργειας. Δείγματα Κορινθιακής σταφίδας που ελήφθησαν από διαφορετικές περιοχές, διαφορετικά υψόμετρα καλλιέργειας και διαφορετικές εσοδείες αξιολογήθηκαν επιπλέον ως προς το περιεχόμενο σε βιταμίνες του συμπλέγματος Β. Το περιεχόμενο σε νιασίνη βρέθηκε να επηρεάζεται από την περιοχή καλλιέργειας αλλά και από το υψόμετρο καλλιέργειας. Όσον αφορά στα υπόλοιπα βιταμερή που ανιχνεύθηκαν,

παρατηρήθηκαν μικρές διαφοροποιήσεις χωρίς όμως να είναι σημαντικές για τον χαρακτηρισμό του προϊόντος.

Επιπλέον αξιολογήθηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι ξήρανσης Κορινθιακής σταφίδας (ξήρανση στον ήλιο και υπό σκιά). Η ξήρανση υπό συνθήκες σκίασης έρχεται πρώτη στη διατήρηση των φυτοχημικών συστατικών για τις περισσότερες παραμέτρους που αξιολογήθηκαν και μπορεί να θεωρηθεί ως μια ελκυστική εναλλακτική μέθοδος για την ξήρανση του προϊόντος. Εντούτοις, το προσδιορισθέν περιεχόμενο πολικών φαινολών και με τις δύο μεθόδους είναι εντός του εύρους περιεκτικότητας φυτοχημικών στην Κορινθιακή σταφίδα.

Επίσης, έλαβε χώρα κινητική μελέτη για την αξιολόγηση της επίδρασης της ξήρανσης στο περιεχόμενο σε φυτοχημικά, όπου αξιολογήθηκαν η ξήρανση στον ήλιο, σε φούρνο και υπό σκιά. Η μεταβολή των φυτοχημικών της Κορινθιακής σταφίδας κατά την ξήρανση και με τις τρεις μεθόδους φάνηκε να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης.

Συνοψίζοντας, τα ελληνικά αποξηραμένα φρούτα περιέχουν πολικές φαινόλες και βιταμίνες του συμπλέγματος Β. Τα πολικά φαινολικά συστατικά των ελληνικών ξηρών φρούτων είναι εν γένει βιοπροσβάσιμα σε βαθμό και ποσότητα εξαρτώμενο από το είδος του φρούτου και τη φάση της πέψης. Όλα τα παραπάνω καθιστούν τα ξηρά φρούτα τρόφιμα που σαφώς κατέχουν μια θέση στο πλαίσιο μιας υγιεινής και ισορροπημένης διατροφής.

Λέξεις κλειδιά: αποξηραμένα φρούτα, βιοδραστικά μικροσυστατικά, φυτοχημικά, βιοπροσβασιμότητα, πολικές φαινόλες

Abstract

Dried fruits have a long tradition for human's consumption. They may be considered as a condensed form of nutrients, containing phytochemicals and other health promoting substances. Vitamins are a group of organic compounds, essential for the development, normal growth, and maintenance of cellular and metabolic functions of the human body. Polar phenols are a broad and diverse group of plant secondary metabolites, ubiquitously found in fruits and vegetables. During drying polar phenolic as well as vitamin content of foods is affected, while different classes of compounds are diversely affected by the drying process. A plethora of *in vitro*, *ex vivo* and *in vivo* scientific reports support the health promoting activities of polar phenols, including antioxidant, anti inflammatory actions. Prerequisite for exerting such activities is the phenolic compound bioavailability and/or their liberation from the food matrix, i.e. bioaccessibility.

The majority of studies dealing with dried fruit phytochemical content refer to fruits produced in Mediterranean as well as other countries, while scientific reports on the bioactive microconstituent content of Greek dried fruits are scarce. The aim of this study was the evaluation of the phytochemical content of dried fruits traditionally produced and consumed in Greece. In particular, the following objectives were set: (a) Analysis of bioactive microconstituents in several Greek dried fruits, i.e. apricots (*Prunus armeniaca* L., var. Cape Bebeco), peaches and nectarines (*Prunus persica*, var. Hal-Berta and var. Red Gold, respectively), cherries (*Prunus*, fam. Rosaceae) among which sour cherries (*Prunus cerasus*, var. Florinis) and sweet cherries (var. Napoleon Volou and var. Tragana Edessis), prunes (*Prunus domestica* L.) among which *Prunus avium* var. Angelino and var. President, raisins (Corinthian currants, *Vitis vinifera* L, var. Apyrena), and figs (*Ficus carica*, var. Calimyrna/Sarilop). (b) Evaluation of dried fruit polar phenol bioaccessibility by applying an *in vitro* digestion static model (c) Detailed study of the effect of drying on a Greek fruit that was selected on the basis of microconstituent content as well as on its abundance and social and economic interest for Greece. Crop to crop variations as well as the effect of different drying methods were evaluated for their effect on the Corinthian currant microconstituent content.

Polar phenols were determined after extraction with a polar solvent. In the dried fruit polar extracts total phenolic content as well as polar phenol classes content were estimated spectrophotometrically, while the content of several individual phenols was determined chromatographically (HPLC-UV). Polar phenolic compound bioaccessibility from the dried fruits under study was determined by using a static model of an *in vitro* digestion protocol, after optimization.

All dried fruits evaluated in the present study were found to contain polar phenolics, while differences were observed among the different fruits, even among fruits belonging to the same species. Dried fruit total phenolic content ranged between 86 ± 13 – 551 ± 27 mg GAE/100g for dried figs and dried sour cherries, respectively. Total flavanol content was in the range 0.2 ± 0.1 – 57 ± 5 mg CE/100 g for dried figs and dried sour cherries, respectively, while total flavone/flavonol content was in the range 9 ± 1 – 71 ± 4 mg RE/100 g for dried peaches and dried sour cherries, respectively. The higher catechin content was found in Corinthian raisins and dried sour prunes. Dried peaches were found to contain the higher amount of chlorogenic acid, while dried sour prunes had the higher neochlorogenic acid content. The higher gallic acid and cyanidin-3-*O*-glucoside content was found in dried nectarines; it is worth noting that there are no previous published data for the dried nectarine individual polar phenol content. The dominant anthocyanin determined in dried cherries was cyanidin-3-*O*-rutinoside.

In general, polar phenolics were found to be bioaccessible under the conditions employed. In terms of total phenolic content and in all fruits studied, polar phenols were found to reach the intestinal lumen and a certain proportion of the initial phenol content seemed able to enter the intestinal epithelium. Differences were observed, in qualitative and quantitative terms, among the digestion phases assessed for the different dried fruits. The higher polar phenolic content was observed after gastric phase simulation for all dried fruits evaluated. Worth mentioning such a study took place for the first time for the Greek dried fruits, while it is the first time that such a study was held in the case of the Corinthian raisins, peaches, nectarines and cherries (white sweet cherries, black sweet cherries, sour cherries).

B group vitamin content of the dried fruits under study was determined chromatographically (HPLC-UV), after optimization; noteworthy this is the first time

that such a study took place for the Greek dried fruits. Sour cherries and white sweet cherries were found to contain the higher folic acid and vitamin B6 content and dried sour prunes the higher content of riboflavin.

In the present study an extensive survey of the Corinthian raisin bioactive microconstituent content took place; the effect of regions of cultivation, crop year, and drying method was evaluated. Corinthian raisin total and individual anthocyanin content was evaluated for the first time. Five anthocyanidin 3-*O*-glucosides were identified and quantified. Differences were observed among the Corinthian raisin subcategories (Vostizza, Provincial, Gulf) and the different regions of cultivation. Corinthian currant B group vitamin content was also studied while the effect of cultivation region, altitude, and crop year were also assessed. Niacin content was found to be affected by the region and altitude of cultivation of cultivation. Regarding all the other vitamers identified, some differences were observed, yet not significant enough for the characterization of the product.

Additionally, two different drying methods, i.e. sun-drying and shade-drying, were evaluated for the production of Corinthian currants. Shade drying was found to provide Corinthian currants with a rather higher phytochemical content in the majority of parameters studied.

Moreover, a kinetic study took place for the determination of the impact of drying in the Corinthian currant phytochemical content; sun drying, shade drying and oven drying were applied. Corinthian raisin phytochemical content alterations during drying were found to be better described by first order kinetics.

All in all, Greek dried fruits contain polar phenolics and B group vitamins. Polar phenolics of Greek dried fruits are rather bioaccessible, their bioaccessibility depending on the type of fruit and the phenolic compound class or identity. Taking them all together, it may be concluded that Greek dried fruits most certainly hold a place on a healthy and balanced diet.

Keywords: dried fruits, bioactive microconstituents, bioaccessibility, polar phenolic microconstituents

ΜΕΡΟΣ Α΄
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1^ο

Ξηρά Φρούτα

1.1 Εισαγωγή- Ιστορική αναδρομή

Τα αποξηραμένα φρούτα αποτελούν μέρος της διατροφής των ανθρώπων από την αρχαιότητα. Αρχαιολογικά ευρήματα στη Μεσοποταμία χρονολογούνται περίπου από το 1700 π.Χ. Στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου τα αποξηραμένα φρούτα παράγονται παραδοσιακά με απευθείας έκθεση των φρούτων στον ήλιο ή και με ξήρανση σε ξηραντήρες θερμού αέρα. Υπάρχουν βέβαια και άλλοι τρόποι παραγωγής αποξηραμένων φρούτων, όπως με προσθήκη γλυκαντικής ύλης πριν την ξήρανση, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του μύρτιλλου. Επίσης, διάφορα ξηρά φρούτα πωλούνται στο εμπόριο ως "ζαχαρωμένα" (τύπου γλασέ), όπως τα ακτινίδια και ο ανανάς. Στην περιοχή της Μεσογείου, αποξηραμένα φρούτα που παράγονται παραδοσιακά, είναι οι σταφίδες, τα σύκα, τα δαμάσκηνα, τα βερίκοκα, τα ροδάκινα/νεκταρίνια, τα κεράσια και τα βύσσινα (Sijtsma et al., 2012). Στο παρελθόν τα ξηρά φρούτα τύγχαναν μεγάλης αναγνώρισης και κατανάλωσης, ως υποκατάστατα της ζάχαρης ή του μελιού, αφού προσδίδουν γλυκιά γεύση. Στη σύγχρονη εποχή οι καταναλωτές θεωρούν ότι η κατανάλωση ξηρών φρούτων παρέχει ευκολία ως προς τη μεταφορά και συντήρηση/αποθήκευση και τα κυρίαρχα συναισθήματα κατά την κατανάλωσή τους είναι ευχάριστα (Jaeger et al., 2018).

Η παγκόσμια εμπορία αποξηραμένων φρούτων το έτος 2017/2018 άγγιξε τα 2,8 εκατομμύρια τόνους (INC, 2018), αυξημένη κατά 16% σε σχέση με τις ετήσιες διακινήσεις των προηγούμενων 10 ετών. Οι σταφίδες (αποξηραμένα σταφύλια) αποτελούν το 42% της παγκόσμιας εμπορεύσιμης παραγωγής και οι χουρμάδες το 36%, ενώ τα ξηρά δαμάσκηνα, τα ξηρά βερίκοκα και τα ξηρά σύκα αποτελούν το υπόλοιπο 22%. Για το έτος 2017/2018 η Τουρκία είχε τη μεγαλύτερη παραγωγή ξηρών φρούτων (19% της παγκόσμιας εμπορεύσιμης παραγωγής) και αποτελεί την κύρια παραγωγό χώρα σταφίδας, αποξηραμένων βερίκοκων και ξηρών σύκων. Ακολουθούν οι Η.Π.Α. (12%) οι οποίες κατέχουν την πρώτη θέση στην εμπορία ξηρών δαμάσκηνων. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι σταφίδες αποτέλεσαν τα ξηρά φρούτα με τη μέγιστη παγκόσμια κατανάλωση για το έτος 2016. Στην Ελλάδα παράγεται το 6% της παγκόσμιας παραγωγής ξηρών σύκων, ενώ η Κορινθιακή σταφίδα αποτελεί το 3% της παγκόσμιας παραγωγής αποξηραμένων φρούτων

(περίπου 30.000 τόνοι), με την Ελλάδα να κατέχει περισσότερο από το 80% της παγκόσμιας παραγωγής.

1.2 Ιστορικά, λαογραφικά και γεωγραφικά στοιχεία

Σταφύλια- Σταφίδες

Τα σταφύλια (*Vitis vinifera* L.) και οι σταφίδες υπάρχουν στη διατροφή των ανθρώπων από την αρχαιότητα, δεδομένου ότι άγριες ποικιλίες σταφυλιών φύονταν στη νότια Γαλλία από το 35 000 π.Χ. Οι Φοίνικες και οι Αιγύπτιοι φαίνεται να είναι εκείνοι που άρχισαν να χρησιμοποιούν τη σταφίδα, ενώ προϊστορικές τοιχογραφίες που βρέθηκαν σε περιοχές γύρω από τη Μεσόγειο επιβεβαιώνουν τη χρήση της σταφίδας τόσο στη διατροφή όσο και στη διακόσμηση (Williamson & Carughi, 2010).



Εικόνα 1.1. Αναπαράσταση Τρυγητού.

Δαμάσκηνα- Αποξηραμένα δαμάσκηνα

Τα δαμάσκηνα (*Prunus domestica* L.) φύονταν στην περιοχή του Καυκάσου και προέρχονται από δύο άγριες ποικιλίες: *Prunus cerasifera* Ehrh. και *Prunus spinosa* L. (Stacewicz-Sapuntzakis et al., 2001). Με την απαρχή του Χριστιανισμού ο Ρωμαίος συγγραφέας Πλίνιος έδωσε για πρώτη φορά την ονομασία «φρούτο της Δαμασκού» όπου περιέγραψε μια ποικιλία καλλιεργειών με φρούτα διαφορετικού τύπου, μεγέθους και χρώματος (Zhebentyayeva et al., 2019). Η καλλιέργεια δαμάσκηνων εξαπλώθηκε αργότερα στην Ευρώπη αλλά και στις υπόλοιπες ηπείρους. Τα αποξηραμένα δαμάσκηνα παράγονται τόσο από ευρωπαϊκές ποικιλίες (*Sugar*, *President*, και *d'Agen* που παράγονται στην Ιταλία και στην Ισπανία) όσο κι από ποικιλίες της Μέσης Ανατολής (Stacewicz-Sapuntzakis, 2013).

Σύκα- Αποξηραμένα σύκα

Τα σύκα (*Ficus carica* L.), μέλος του γένους *Ficus* της οικογένειας *Moraceae*, πιθανότατα έχουν προέλευση από τη Μέση Ανατολή και φύονται στη δυτική Ασία και στην περιοχή της Μεσογείου (Mawa et al, 2013). Ο Πλάτωνας επονομαζόταν "φιλόσυκος" ενώ τα σύκα άρεσαν πολύ και στους Ρωμαίους. Η συκιά θεωρείται το πρώτο δέντρο που καλλιεργήθηκε από τους ανθρώπους και σήμερα αποτελεί σημαντική καλλιέργεια σε όλο τον κόσμο. Στις μέρες μας ακόμα φύονται άγριες συκιές στην ευρύτερη περιοχή γύρω από τη Μεσόγειο.

Κεράσια και βύσσина- Αποξηραμένα κεράσια και βύσσина

Τα κεράσια (*Prunus spp.*) είναι μέλη της οικογένειας *Rosaceae* που μετρά εκατοντάδες είδη. Τα κεράσια της ποικιλίας *Prunus avium* L. είναι γνωστά στην Ελλάδα ως κεράσια, ενώ εκείνα της ποικιλίας *Prunus cerasus* L. ως βύσσина. Ανήκουν και τα δύο στο υπογένος *Cerasus* και αποτελούν τα σημαντικότερα είδη κερασιών (Ferretti et al., 2010). Τα κεράσια φύονται στην Ευρώπη και στη δυτική Ασία, ενώ τα βύσσина πιστεύεται ότι προέρχονται από την ευρύτερη περιοχή του Καυκάσου και φύονται στην Ανατολή και στην ανατολική Ευρώπη.

Βερίκοκα- Αποξηραμένα βερίκοκα

Τα βερίκοκα (*Prunus armeniaca* L.) είναι μέλη της οικογένειας *Rosaceae* (Canadanovic-Brunet et al., 2013). Η προέλευσή τους αμφισβητείται. Πιστεύεται ότι καταναλώνονταν από την αρχαιότητα στην Αρμενία ενώ υπάρχουν και άλλα συγγενή είδη όπως η ποικιλία *Prunus brigantine*, που φύτευται στην Ιταλία και τη Γαλλία.

Ροδάκινα και Νεκταρίνια- Νωπά και αποξηραμένα

Τα ροδάκινα (*Prunus persica*) αρχικά καλλιεργήθηκαν και καταναλώθηκαν στην Κίνα. Η ονομασία "persica" βέβαια παραπέμπει στην εκτεταμένη καλλιέργεια ροδάκινων στην ευρύτερη περιοχή της Περσίας, δεδομένου ότι οι πρώτοι Ευρωπαίοι πίστευαν ότι τα ροδάκινα φύονταν εκεί. Παραδοσιακά, οι σημαντικότεροι παραγωγοί ροδάκινων ήταν η Κίνα, το Ιράν και μεταγενέστερα οι μεσογειακές χώρες, αφού τα ροδάκινα μεταφέρθηκαν από την Περσία (από την περιοχή του σημερινού Ιράν) στην Ελλάδα από το Μ. Αλέξανδρο μετά την κατάκτηση των Περσών. Παρά το γεγονός ότι τα νεκταρίνια θεωρούνται διαφορετικά φρούτα από τα ροδάκινα, ανήκουν στο ίδιο είδος το οποίο αριθμεί πολλές ποικιλίες με λευκή και/ή κίτρινη σάρκα.

1.3 Σύσταση ξηρών φρούτων

Τα αποξηραμένα φρούτα, θεωρείται ότι περιέχουν συμπυκνωμένα τα διάφορα θρεπτικά συστατικά λόγω της αφαίρεσης του μεγαλύτερου μέρους της υγρασίας που περιείχαν ως φρέσκα φρούτα. Όπως φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί (**Πίνακας 1.1**), η υγρασία που περιέχεται στα αποξηραμένα φρούτα κυμαίνεται από 15 g/100g στις σταφίδες έως 32 g/100g στα ροδάκινα και τα νεκταρίνια. Αναφορικά με το περιεχόμενο σε πρωτεΐνες αυτό διακυμαίνεται μεταξύ των τιμών 1,25-4,08 g/100g, για τα κεράσια- βύσσина και τις σταφίδες, αντίστοιχα. Λόγω της φύσης τους τα αποξηραμένα φρούτα περιέχουν ελάχιστες ποσότητες λίπους, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 0,27 g/100g στις σταφίδες και 0,93 g/100g στα σύκα, ενώ περιέχουν αυξημένες ποσότητες υδατανθράκων. Τα ολικά σάκχαρα των αποξηραμένων φρούτων κυμαίνονται από 38,1 g/100g στα δαμάσκηνα έως 67,3 g/100g στις σταφίδες, αποτελούμενα κυρίως από φρουκτόζη και γλυκόζη. Αποτελούν καλές πηγές φυτικών ινών οι ποσότητες των οποίων κυμαίνονται μεταξύ 2,5 g/100g στα κεράσια-βύσσина έως 9,8 g/100g στα σύκα. Ανάλογα με το είδος τους τα αποξηραμένα φρούτα περιέχουν διάφορα ανόργανα συστατικά όπως άλατα καλίου, σιδήρου, μαγνησίου, φωσφόρου, χαλκού και ασβεστίου, βιταμίνες (υδατοδιαλυτές και λιποδιαλυτές) καθώς και άλλα βιοδραστικά μικροσυστατικά. Αποδίδουν στον οργανισμό σημαντικά ποσά ενέργειας (239-333 kcal/100 g για τα ροδάκινα-νεκταρίνια και τα κεράσια-βύσσина, αντίστοιχα).

Πίνακας 1.1. Σύσταση ξηρών φρούτων σε μακροθρεπτικά συστατικά (USDA database, 2018).

Συστατικά ανά 100 g	Σταφίδες	Δαμάσκηνα	Σύκα	Κεράσια- Βύσσινα	Βερίκοκα	Ροδάκινα- Νεκταρίνια
Υγρασία (g)	14,97-19,21	30,92*	30,05*	16,60	30,89*	31,80*
Πρωτεΐνες (g)	3,39-4,08	2,18	3,30	1,25	3,39	3,61
Ολικά λιπαρά (g)	0,27- 0,46	0,38	0,93	0,73	0,51	0,76
Υδατάνθρακες, εκ διαφοράς (g)	74,08-79,52	63,88	63,87	80,45	62,64	61,33
Διαιτητικές ίνες (g)	4,0-6,8	7,1	9,8	2,5	7,3	8,2
Ολικά σάκχαρα (g)	59,19-67,28	38,13	47,92	67,15	53,44	41,74

* Τα φρούτα έχουν υποστεί ενυδάτωση

1.4 Ξηρά φρούτα και υγεία

Τα αποξηραμένα φρούτα έχουν αποτελέσει αντικείμενο διαφόρων μελετών. Πολλές μελέτες βασισμένες τόσο σε *in vitro* πειράματα όσο και σε πειράματα σε ζωικά πρότυπα και ανθρώπους καταδεικνύουν ότι τα πολικά φαινολικά και άλλα βιοδραστικά μικροσυστατικά που περιέχονται στα αποξηραμένα φρούτα, δρουν προστατευτικά έναντι διαφόρων εκφυλιστικών ασθενειών, όπως ο καρκίνος, οι καρδιαγγειακές παθήσεις και ο διαβήτης τύπου II (Anyakora et al., 2008, Del Rio et al., 2013, Elfalleh et al., 2009, Liu et al., 2014). Τα πολικά φαινολικά συστατικά επιδεικνύουν, μεταξύ άλλων, *in vitro* και *in vivo* προστατευτική δράση έναντι του οξειδωτικού στρες, δεσμεύοντας ελεύθερες ρίζες και καταστέλλοντας την οξείδωση των λιπιδίων, ενώ αναστέλλουν τη συσσώρευση αιμοπεταλίων και επιδεικνύουν αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες. Οι βιταμίνες, αποτελούν απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για τη φυσιολογική ανάπτυξη και τη διατήρηση των κυτταρικών και μεταβολικών λειτουργιών του ανθρώπινου σώματος ενώ ταυτόχρονα δρουν ως προαγωγοί της υγείας λόγω της συμμετοχής τους στη διατήρηση υγιούς ανοσοποιητικού συστήματος (Anyakora et al., 2008, Elfalleh et al., 2009).

Τα αποξηραμένα φρούτα περιέχουν, εκτός από φαινολικά συστατικά και βιταμίνες, ανόργανα συστατικά και φυτικές ίνες, συστατικά που έχουν ευεργετική δράση για τον οργανισμό. Η πρόσληψη φυτικών ινών φαίνεται να βοηθά, μεταξύ άλλων, στη μείωση των επιπέδων χοληστερόλης στο αίμα και στη μείωση των μεταγευματικά αυξημένων επιπέδων γλυκόζης και ινσουλίνης στο αίμα (Aleixandre & Miguel, 2008, Mudgil & Barak 2013). Στα τρόφιμα όπως και στον ανθρώπινο οργανισμό όλα αυτά τα συστατικά αλληλεπιδρούν μέσω φυσικών ή/και χημικών αντιδράσεων.

Δεδομένα που έχουν εξαχθεί από μελέτες παρέμβασης καθιστούν ξεκάθαρη την ευεργετική δράση της κατανάλωσης αποξηραμένων φρούτων τόσο στην ευεξία όσο και στην υγεία των ανθρώπων (Fardet et al., 2019). Αξίζει να σημειωθεί ότι στις περισσότερες περιπτώσεις η ευεργετική δράση δε φαίνεται να οφείλεται σε ένα μόνο συστατικό αλλά σε συνέργεια πολλών συστατικών των φρούτων. Παρακάτω θα συζητηθούν αποτελέσματα μελετών που αναδεικνύουν τις ευεργετικές δράσεις της κατανάλωσης επιμέρους αποξηραμένων φρούτων.

Σταφίδα

Σε πολλές μελέτες συσχετίζεται η κατανάλωση σταφίδας με ευεργετικές δράσεις για την υγεία. Η κατανάλωση σταφίδας φαίνεται να μειώνει τη μεταγευματική απόκριση ινσουλίνης, να βελτιώνει τα επίπεδα γλυκόζης στο αίμα, να επηρεάζει θετικά οξειδωτικούς βιοδείκτες και να μειώνει τον κίνδυνο εκδήλωσης καρδιαγγειακών παθήσεων. Επιπλέον, η πρόσληψη σταφίδας μειώνει την όρεξη λόγω του έντονου αισθήματος κορεσμού που ακολουθεί την κατανάλωσή της (Anderson & Waters, 2013, Williamson & Carughi, 2010). Μελέτη που έγινε σε παιδιά έδειξε ότι η πρόσληψη σταφίδας μειώνει την όρεξη σε αντίθεση με άλλα γευματίδια (snacks), όπως πατατάκια και μπισκότα, και οδηγεί σε μειωμένη πρόσληψη φαγητού κατά τη διάρκεια μιας περιόδου παρατήρησης 8 ωρών. Η κατανάλωση σταφίδας πριν από κάποιο γεύμα (περίπου 30 g, 3 φορές την ημέρα) φάνηκε να μειώνει σημαντικά τα μεταγευματικά επίπεδα γλυκόζης και γλυκοζυλιωμένης αιμοσφαιρίνης A1c (HbA1c) στο αίμα υπέρβαρων ατόμων που βρίσκονται σε προδιαβητικό στάδιο ή παρουσιάζουν υψηλό κίνδυνο εκδήλωσης διαβήτη, συγκρινόμενη με άλλα γευματίδια, χαμηλών θερμίδων, όπως τα μπισκότα (Bays et al., 2015). Συγκριτική μελέτη έδειξε ότι ημερήσια πρόσληψη σταφίδας (56,5 g έως 155,4 g) μπορεί να μειώσει τα επίπεδα λιποπρωτεϊνών χαμηλής πυκνότητας LDL στον ορό (Barnes et al., 2011). Επιπλέον, η πρόσληψη σταφίδας έχει συσχετιστεί με μείωση της συστολικής πίεσης του αίματος (Bays et al., 2015). Όλα τα παραπάνω ευρήματα αποδίδονται, εν μέρει, στο περιεχόμενο των σταφίδων σε φυτικές ίνες, οι οποίες ίσως επηρεάζουν ορμόνες που ρυθμίζουν την όρεξη. Εκχυλίσματα από σταφίδες τύπου

Κορινθιακή (Zante) και Σουλτανίνα (Sultanas) πλούσια σε φαινολικά συστατικά, αλκαλοειδή και άλλα φυτοχημικά συστατικά, επιδεικνύουν αντιβακτηριακή δράση, *in vitro*, έναντι βακτηρίων όπως *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli*, και *Pseudomonas aeruginosa* (Narendhirakannan et al., 2012).

Μελέτες που έλαβαν χώρα στο εργαστήριό μας, όπου χρησιμοποιήθηκαν πολικά εκχυλίσματα Κορινθιακής σταφίδας και σουλτανίνας, κατέδειξαν ότι τα παραπάνω εκχυλίσματα είναι ικανά να αναστείλουν την κυτταροτοξικότητα σε μονοπύρηνια κύτταρα περιφερικού αίματος και την οξείδωση της LDL χοληστερόλης *in vitro*. Όταν τα ανωτέρω εκχυλίσματα χρησιμοποιήθηκαν σε κυτταροκαλλιέργειες παρατηρήθηκαν αυξημένα επίπεδα ολικής γλουταθειόνης και σταθερά επίπεδα οξειδωμένης γλουταθειόνης, γεγονός που δείχνει την επαγωγή της συνθετάσης της γ-γλουταμυλο-κυστεΐνης (Kaliora et al., 2009). Επιπλέον, τα παραπάνω εκχυλίσματα επέδειξαν αντιφλεγμονώδη δράση και μείωση του πολλαπλασιασμού καρκινικών κυττάρων του εντέρου (Kountouri et al., 2013). Διατροφική παρέμβαση σε υγιείς εθελοντές, έδειξε αυξημένη αντίσταση της οξείδωσης του ορού αίματος, 1 h μετά την κατανάλωση 144 g (8 μικρομερίδων) Κορινθιακής σταφίδας σε σύγκριση με τα αντίστοιχα επίπεδα πριν την πρόσληψη της σταφίδας, γεγονός που ίσως σχετίζεται με το αυξημένο περιεχόμενο σε πολικά φαινολικά συστατικά στην πρώτη περίπτωση (Kanellos et al. 2013). Σε μελέτη διάρκειας 24 εβδομάδων σε ασθενείς με σακχαρώδη διαβήτη τύπου II δείχθηκε ότι η πρόσληψη Κορινθιακής σταφίδας, αντί κάποιου άλλου φρούτου, οδήγησε σε μείωση της διαστολικής πίεσης του αίματος και αύξηση του ολικού φαινολικού περιεχομένου στο πλάσμα (Kanellos et al., 2014). Τέλος, σε πιο πρόσφατη μελέτη σε 36 υγιείς καπνιστές δείχθηκε ότι δεν επηρεάστηκαν τα επίπεδα οξειδωτικού στρες παρά την πρόσληψη Κορινθιακής σταφίδας γεγονός που οι συγγραφείς απέδωσαν στη ρεαλιστική αλλά ανεπαρκή ποσότητα προσλαμβανόμενης σταφίδας (Kanellos et al., 2017).

Ξηρά δαμάσκηνα

Η κατανάλωση των αποξηραμένων δαμάσκηνων σχετίζεται κυρίως με τη δράση τους επί της λειτουργίας του εντέρου λόγω του περιεχομένου τους σε φυτικές ίνες και σε σορβιτόλη (περίπου 9,1 g/100g επί νωπού), συστατικό που έχει αποδεδειγμένη καθαρτική δράση σε ζωικά πρότυπα και σε ανθρώπους (Stacewicz-Sapuntzakis et al., 2001, Stacewicz-Sapuntzakis, 2013). *In vitro*, η σορβιτόλη φαίνεται ότι επιδέχεται ζύμωση από εντερικά βακτήρια αποδίδοντας οργανικά οξέα μικρής αλυσίδας τα οποία επιδεικνύουν αντιφλεγμονώδη και αντινεοπλασματική δράση (Livesey, 2003). Βοηθητική δράση στην κινητικότητα του εντέρου μπορεί να προσφέρουν και τα

περιεχόμενα στα δαμάσκηνα φαινολικά συστατικά, κυρίως τα χλωρογενικά οξέα και άλλα υδροξυκινναμωμικά οξέα (Stacewicz-Sapuntzakis, 2013).

Διάφοροι μηχανισμοί που σχετίζονται με το περιεχόμενο των αποξηραμένων δαμάσκηνων σε μακροθρεπτικά συστατικά εξηγούν, επίσης, τη θετική επίδραση της κατανάλωσής τους στη βελτίωση της κατάστασης των οστών. Η σορβιτόλη έχει βρεθεί να συμβάλει στην καταστολή της επαναπορρόφησης του ασβεστίου των οστών, λόγω της ικανότητάς της να αυξάνει την απορρόφηση ασβεστίου στα κατώτερα μέρη του εντέρου. Επιπλέον, η απορρόφηση του ασβεστίου μπορεί να αυξηθεί με τη συνδρομή των χλωρογενικών οξέων, αφού αυτά διεγείρουν την έκκριση γαστρικών οξέων (Stacewicz-Sapuntzakis, 2013). Δεδομένα που προέκυψαν από μελέτες σε κυτταροκαλλιέργειες υποδεικνύουν ότι τα φαινολικά συστατικά που περιέχονται στα αποξηραμένα δαμάσκηνα προκαλούν οστεοβλαστογένεση και οστεοκλαστογένεση, αφού ενισχύουν το σχηματισμό των οστών, με την προϋπόθεση βέβαια αυτά να φτάσουν στα κύτταρα των οστών (Stacewicz-Sapuntzakis, 2013).

Μελέτη σε θηλυκούς αρουραίους που είχαν υποστεί ωοθηκεκτομή και είχαν οστεοπενία, έδειξε ότι η κατανάλωση αποξηραμένων δαμάσκηνων βοήθησε στη μείωση επαναπορρόφησης του ασβεστίου των οστών (Smith et al., 2014a). Μελέτη της ίδιας ερευνητικής ομάδας σε ενήλικους αρσενικούς επίμυες (C57BL/6) έδειξε αύξηση της οστικής μάζας μετά από 4 εβδομάδες, την οποία ακολούθησε η ομαλοποίηση της ανατομίας των οστών μετά από 12 εβδομάδες (Smith et al. 2014b).

Παρέμβαση σε υπερτασικούς, επιρρεπείς σε εγκεφαλικό επεισόδιο, αρουραίους, με προσθήκη στη διατροφή εκχυλισμάτων αποξηραμένων δαμάσκηνων πλούσιων σε φαινολικά συστατικά, έδειξε μείωση της πίεσης του αίματος μετά από 5 εβδομάδες (Negishi et al., 2007). Σε επίμυες με ανεπάρκεια λιποπρωτεΐνης D, η πρόσληψη σκόνης ξηρών δαμάσκηνων σε δύο συγκεντρώσεις υπό σύγχρονη υιοθέτηση διαίτας υψηλής σε χοληστερόλη επί 5 μήνες οδήγησε σε επιβράδυνση της ανάπτυξης αθηροσκλήρωσης στην ομάδα που λάμβανε τη χαμηλή δόση, χωρίς όμως να υπάρξουν διαφορές στα επίπεδα χοληστερόλης και τριγλυκεριδίων του πλάσματος μεταξύ των ομάδων που είτε ελάμβαναν τη σκόνη είτε όχι (Gallagher & Gallagher, 2009).

Τα αποξηραμένα δαμάσκηνα περιέχουν μικροσυστατικά, μεταλλικά στοιχεία και βιταμίνη K που φαίνεται να βελτιώνουν την εικόνα των ανθρώπινων οστών (Hooshmand & Arjmandi, 2009, Stacewicz-Sapuntzakis, 2013) αφού τα περιεχόμενα σε αυτά αντιοξειδωτικά φαίνεται πως αναστέλλουν τον περιορισμό της οστικής μάζας και διεγείρουν τον οστικό μεταβολισμό (Basu et al., 2001, Garrett et al., 1990). Μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε μετεμμηνοπαυσιακές γυναίκες εντόπισαν διαφορές στη διατήρηση της οστικής πυκνότητας της ωλένης και της

σπονδυλικής στήλης μετά από κατανάλωση αποξηραμένων δαμάσκηνων σε σύγκριση με την πρόσληψη αποξηραμένων μήλων, διαφοροποίηση που εντοπίστηκε όμως μετά από μακροχρόνια (δωδεκάμηνη) παρέμβαση (Arjmandi et al., 2002, Hooshmand et al., 2011).

Η κατανάλωση αποξηραμένων δαμάσκηνων, ως γευματίδιο, πριν από το μεσημεριανό γεύμα είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας της προσλαμβανόμενης τροφής κατά το γεύμα καθώς και αυξημένο αίσθημα κορεσμού μεταξύ των γευμάτων (Farajian et al., 2010). Το ίδιο αποτέλεσμα εξήχθη και σε άλλη μελέτη όπου καταναλώθηκαν συγκριτικά αποξηραμένα δαμάσκηνα και μπισκότα με χαμηλά λιπαρά (Furchner-Evanson et al., 2010). Πρόσφατη μελέτη διάρκειας τεσσάρων εβδομάδων κατέδειξε ότι πρόσληψη 80 ή 120 g ξηρών δαμάσκηνων την ημέρα, οδήγησε σε αύξηση της μάζας των κοπράνων υγιών εθελοντών γεγονός που δυνητικά μπορεί να έχει οφέλη για την υγεία, όπως πρόληψη της δυσκοιλιότητας και άλλων εντερικών διαταραχών (Lever et al., 2019).

Ξηρά σύκα

Μελέτες *in vitro* υποστηρίζουν ότι τα σύκα επιδεικνύουν ευεργετικές δράσεις όπως υπολιπιδαιμική, αντιμυκητιακή, αντιφλεγμονώδη και αντικαρκινική. Επιπλέον, μελέτες σε ζωικά πρότυπα συσχέτισαν την κατανάλωση σύκων με ηπατοπροστατευτική και υπογλυκαιμική δράση, ενώ *ex vivo* μελέτες έδειξαν αντισπασμωδική δράση και συμβολή στη μείωση συσσώρευσης των αιμοπεταλίων (Mawa et al., 2013). Πολικά εκχυλίσματα (ιταλικών) αποξηραμένων σύκων, πλούσια σε φαινολικά συστατικά, έχει βρεθεί ότι δρουν ως αναστολείς της ακετυλοχολινεστεράσης (AChE) και της βουτυλοχολινεστεράσης (BChE), ενζύμων που δρουν σε διάφορα στάδια της νόσου του Alzheimer και άλλων μορφών άνοιας (Loizzo et al., 2014). Η εύρεση αναστολέων των ενζύμων αυτών ίσως βοηθήσει δραστικά στη θεραπεία τέτοιου τύπου ασθενειών. Επίσης, η κατανάλωση αποξηραμένων σύκων αποτελεί μέρος παρα-ιατρικών θεραπειών για μεταβολικά, αναπνευστικά και καρδιαγγειακά νοσήματα (Mawa et al., 2013). Τέλος, σε πλέον πρόσφατη βιβλιογραφική ανασκόπηση αναφέρεται ότι προσθήκη ξηρού σύκου στο σιτηρέσιο αρουραίων μπορεί να δρα έναντι της αλκοολικής λιπώδους διήθησης ήπατος (Arvaniti et al., 2019).

Ξηρά κεράσια και βύσσιννα

Σειρά από ευεργετικές ιδιότητες έχουν αποδοθεί στην κατανάλωση κερασιών και βύσσινων, όπως πρόληψη έναντι καρκίνου, καρδιαγγειακών παθήσεων, διαβήτη και άλλων φλεγμονωδών νόσων

(McCune et al., 2010), καθώς και εξασθένηση της ηπατοτοξικότητας που προκαλείται από τη χημειοθεραπεία (Lee et al., 2008). Μελέτη διάρκειας τεσσάρων εβδομάδων σε υγιείς, μεσήλικες, υπέρβαρους άνδρες κατέδειξε ότι συμπλήρωμα σκόνης κερασιού επέδειξε προστατευτική δράση έναντι αγγειοδιαστολής έπειτα από συμβάν ισχαιμίας- επαναιμάτωσης (I/R) (Bakkar et al., 2019).

Ξηρά βερίκοκα και ροδάκινα

Τα βερίκοκα, τα οποία αποτελούν πηγές βιταμινών, καροτενοειδών, φλαβονοειδών και άλλων φαινολικών συστατικών, επιδεικνύουν αντιοξειδωτική δράση όπως αυτή τεκμηριώνεται από πολλές μελέτες σε ζωικά πρότυπα. Μελέτη σε αρουραίους απέδωσε στα βερίκοκα προστατευτική δράση έναντι εντερικών βλαβών. Σε μακροσκοπικό επίπεδο, η ομάδα που τρεφόταν με βερίκοκα παρουσίασε μειωμένο ρυθμό εντερικής ατροφίας, μεγαλύτερο μήκος εντερικής λάχνης, βάθος κρύπτης, καλυκοειδών κυττάρων και αριθμό μίτωσης (Vardi et al., 2008). Επιπλέον, φαίνεται ότι στην κατανάλωση βερίκοκων αποδίδεται και ηπατοπροστατευτική δράση, δεδομένου ότι ένταξη βερίκοκων στο σιτηρέσιο αρουραίων έδειξε να βελτιώνει την εικόνα των αντιοξειδωτικών ενζύμων και να μειώνει τα επίπεδα της μηλονικής διαλδεϋδης (MDA), που προκαλεί ηπατοτοξικότητα (Ozturk et al., 2009). Επιπρόσθετα, βερίκοκα που αποξηράνθηκαν στον ήλιο με προσθήκη θειωδών αλάτων φάνηκε να επιδεικνύουν ηπατοπροστατευτική και αντιοξειδωτική δράση έναντι οξειδωτικού στρες που προκαλούσε σε αρουραίους η πρόσληψη αιθανόλης. Σε αυτήν τη μελέτη τα αποτελέσματα έδειξαν βελτίωση των δεικτών που υποδηλώνουν ηπατική βλάβη καθώς και αποκατάσταση της ισορροπίας μεταξύ MDA και αντιοξειδωτικού συστήματος στην ομάδα που σιτιζόταν με βερίκοκα (Yurt & Celik, 2011).

Στα αποξηραμένα βερίκοκα έχει αποδοθεί επίσης πιθανή καρδιοπροστατευτική δράση. Σε ομάδα παρέμβασης που σιτιζόταν με ξηρά βερίκοκα παρατηρήθηκε μετά από συμβάν ισχαιμίας- επαναιμάτωσης (I/R), αυξημένη δραστηριότητα της καταλάσης και της δισμουτάσης των υπεροξειδίων του χαλκού και του ψευδαργύρου, καθώς και μείωση της υπεροξειδωσής των λιπιδίων. Όλα τα παραπάνω, ίσως σχετίζονται με την αυξημένη περιεκτικότητα της τροφής σε αντιοξειδωτικά, λόγω πρόσληψης βερίκοκου (Parlakpinar et al., 2009).

Τέλος, στα αποξηραμένα βερίκοκα έχει αποδοθεί προστατευτική δράση έναντι μορφών καταρράκτη σε αρουραίους. Η χορήγηση σεληνίτη ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) επάγει την υπεροξειδωσής των λιπιδίων, το σχηματισμό υπεροξειδίου του υδρογόνου και μειώνει τα επίπεδα γλουταθειόνης στους φακούς των αρουραίων. Τα αντιοξειδωτικά που περιέχονται στα αποξηραμένα βερίκοκα

κατόρθωσαν να αποκαταστήσουν επαρκώς τα επίπεδα γλουταθειόνης και MDA, συμβάλλοντας έτσι στη βελτίωση του καταρράκτη (Korekar et al., 2011).

Σε αποξηραμένα ροδάκινα έχει αποδοθεί αναστολή της αλλεργικής φλεγμονώδους απόκρισης (Shin et al., 2010) και της αγγειοτενσίνης II που προκαλείται από τη μεταγωγή σήματος σε κύτταρα αγγειακού λείου μυός.

Κεφάλαιο 2^ο

Βιοδραστικά μικροσυστατικά

2.1 Πολικά φαινολικά συστατικά

2.1.1 Γενικά

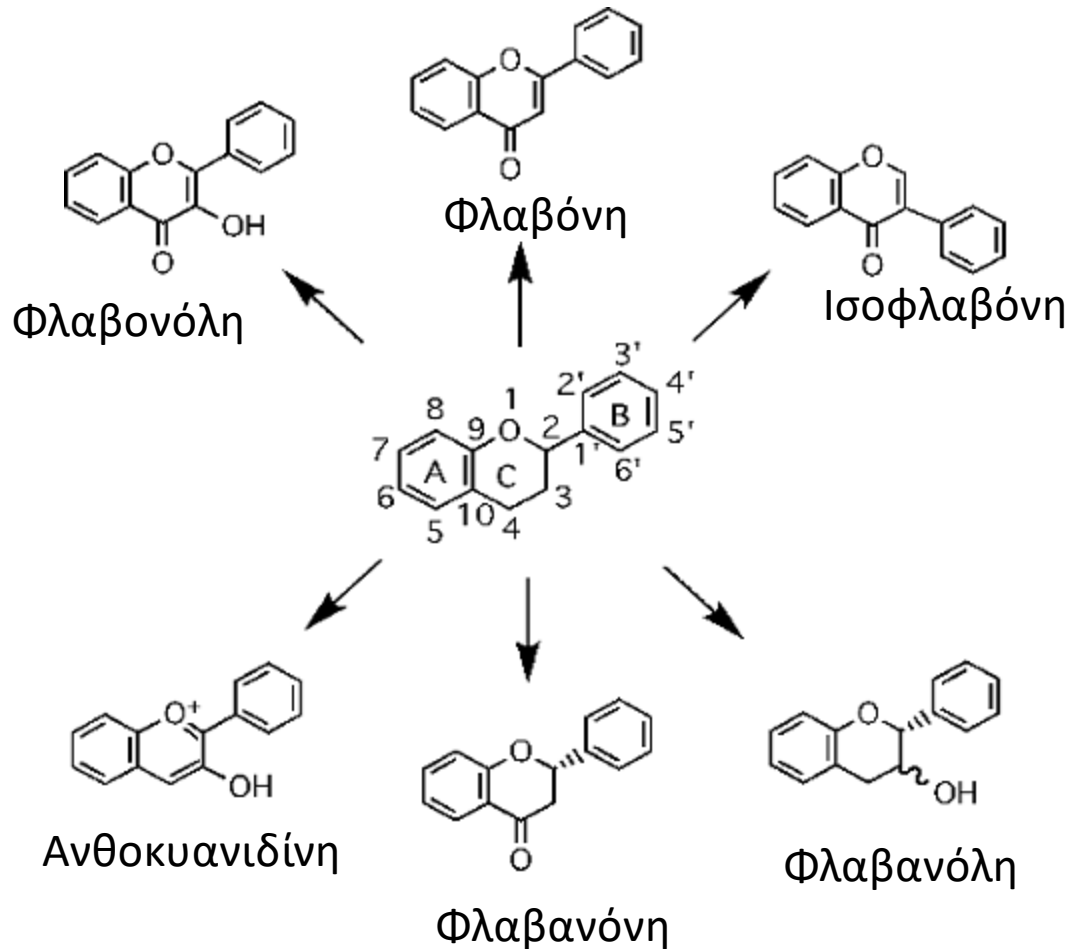
Με τον όρο φαινόλες χαρακτηρίζονται τα παράγωγα των αρωματικών υδρογονανθράκων, τα οποία περιέχουν ένα ή περισσότερα υδροξύλια συνδεδεμένα με άτομα άνθρακα του αρωματικού δακτυλίου.

Πολικά φαινολικά συστατικά (ή πολυφαινόλες) χαρακτηρίζονται τα μέλη μιας μεγάλης ομάδας ενώσεων με κοινό χαρακτηριστικό ότι φέρουν ένα ή περισσότερα υδροξύλια συνδεδεμένα απευθείας σε ένα ή περισσότερους αρωματικούς ή και ετεροκυκλικούς δακτυλίους. Σήμερα είναι γνωστές περισσότερες από 8000 φαινολικές ενώσεις (Zern et al., 2005).

Οι πολικές φαινολικές ενώσεις, μαζί με τα τερπενοειδή και τα αλκαλοειδή, είναι προϊόντα του δευτερογενούς μεταβολισμού των φυτών και γι' αυτό αποτελούν χαρακτηριστικά συστατικά των φυτών (Scalbert & Williamson, 2000). Η κατηγοριοποίηση των πολικών φαινολικών συστατικών βασίζεται τόσο στον αριθμό των φαινολικών δακτυλίων που περιέχουν στο μόριό τους όσο και στα δομικά στοιχεία που συνδέουν τους δακτυλίους μεταξύ τους (Manach et al., 2004). Με βάση τη χημική δομή τα πολικά φαινολικά συστατικά διακρίνονται σε: απλές φαινόλες, βενζοϊκά οξέα, φαινυλοξικά οξέα, φαινυλοπροπανοειδή, κινναμωμικά οξέα, στυλβένια, φλαβονοειδή. Οι πολικές φαινολικές ενώσεις απαντώνται είτε σε ελεύθερη μορφή είτε συζευγμένες με υδατάνθρακες. Τα συζευγμένα σάκχαρα μπορεί να είναι μονοσακχαρίτες, δισακχαρίτες ή ακόμη και ολιγοσακχαρίτες. Κάποιες φαινολικές ενώσεις περιλαμβάνουν στη δομή τους λιπίδια ή οργανικά οξέα (Manach et al., 2004, Zern et al., 2005).

Η πιο διαδεδομένη ομάδα φαινολικών συστατικών είναι τα φλαβονοειδή εκ των οποίων κάποια είναι υπεύθυνα για ένα μεγάλο μέρος του χρώματος των φρούτων και των λαχανικών. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται περισσότερα από 5000 διαφορετικά φλαβονοειδή, ενώ οι κυριότερες υποκατηγορίες τους είναι οι ακόλουθες: ανθοκυανιδίνες (π.χ. κυανιδίνη, δελφινιδίνη), φλαβανόνες (π.χ. εσπεριδίνη, ναριγκενίνη), φλαβονόλες (π.χ. κερκετίνη, μυρισετίνη), φλαβανόλες

(π.χ. επικατεχίνη, γαλλοκατεχίνη, οι οποίες πολυμερίζονται προς ταννίνες και προανθοκυανιδίνες), φλαβόνες (π.χ. λουτεόλη, απιγενίνη), ισοφλαβόνες (π.χ. γενιστεΐνη, δαϊσδεΐνη). Τα περισσότερα φλαβονοειδή που περιέχονται στα φυτά είναι συνδεδεμένα με σάκχαρα (γλυκοζίτες), παρόλο που περιστασιακά παρουσιάζονται και με την ελεύθερη μορφή τους, ως αγλυκόνες.



Εικόνα 2.1. Βασικές δομές διαφόρων φλαβονοειδών (Del Rio et al., 2013).

Τα πολικά φαινολικά συστατικά είναι διαδεδομένα στα φυτικά τρόφιμα, όπως φρούτα, λαχανικά, όσπρια, δημητριακά, ξηροί καρποί, καθώς και σε αφεψημάτα και ποτά φυτικής προέλευσης όπως το τσάι, το κρασί, το κακάο και η μύρα (Kurosawa et al., 2005, Morton et al., 2000). Το περιεχόμενο σε φαινολικά συστατικά των φυτικών τροφίμων επηρεάζεται τόσο από γενετικούς παράγοντες και από τις περιβαλλοντικές συνθήκες, όσο κι από παράγοντες όπως ο βαθμός ωρίμανσης, η επεξεργασία, η αποθήκευση (Duthie, 1999). Η περιεκτικότητα των τροφίμων και των αφεψημάτων σε πολικά φαινολικά συστατικά σχετίζεται με τη στυφή και πικρή γεύση, ενώ η οξείδωση των πολικών φαινολών κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας ή/και της αποθήκευσης προσδίδει επιθυμητά ή και ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά στα τρόφιμα, όπως προϊόντα ενζυμικής

αμαύρωσης. Φρούτα, όπως τα μήλα και διάφορα εσπεριδοειδή περιέχουν κυρίως φαινολικά οξέα και φλαβονοειδή αντίστοιχα, ενώ τα όσπρια και τα δημητριακά περιέχουν φλαβονοειδή, φαινολικά οξέα, ισοφλαβόνες και ταννίνες. Τα λαχανικά περιέχουν κυρίως γλυκοζίτες φλαβονοειδών, οι οποίοι υπάρχουν κυρίως στα εξωτερικά τμήματα των φυτών. Οι βολβοί και οι ρίζες, με εξαίρεση τα κρεμμύδια και τις γλυκόριζες, έχουν συνήθως χαμηλές συγκεντρώσεις φλαβονοειδών, ενώ τα σκουρόχρωμα φρούτα χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε ανθοκυανιδίνες.

Επιδημιολογικές μελέτες έχουν καταδείξει ότι τα φαινολικά συστατικά δρουν ευεργετικά στην υγεία. Στις φαινολικές ενώσεις έχουν αποδοθεί αντιαλλεργικές, αντιφλεγμονώδεις και αντιμικροβιακές δράσεις. Επιπλέον, οι φαινολικές ενώσεις δρουν προστατευτικά έναντι καρδιαγγειακών παθήσεων, διαβήτη, διαφόρων τύπων καρκίνου και εγκεφαλικών επεισοδίων (Alberto et al., 2004, Arvaniti et al., 2019, Graf et al., 2005, Shoji et al., 2003). Η προστατευτική επίδραση των διατροφικά προσλαμβανόμενων φαινολικών ενώσεων πιστεύεται ότι οφείλεται σε σημαντικό βαθμό στις αντιοξειδωτικές δράσεις που επιδεικνύουν, εξαιτίας της ικανότητάς τους να δεσμεύουν ελεύθερες ρίζες. Ωστόσο, φαινολικά συστατικά καθώς και μεταβολίτες αυτών περνούν στην κυκλοφορία του αίματος σε μικρές ποσότητες, που όμως είναι αρκετές ώστε να επιδρούν ρυθμιστικά σε κυτταρικές λειτουργίες, όπως η ανάπτυξη, ο πολλαπλασιασμός και η απόπτωση (Crozier et al., 2009).

2.1.2 Περιεχόμενο φρούτων, νωπών και ξηρών, σε φαινολικά συστατικά

Σταφύλια- Σταφίδες

Τα σταφύλια είναι, ποιοτικά και ποσοτικά, πλούσια σε φαινολικά συστατικά. Περιέχουν διάφορες τάξεις φαινολικών συστατικών με απλές δομές, μικρού μοριακού βάρους αλλά και με πολύπλοκες δομές, όπως ολιγομερείς και πολυμερείς ταννίνες (Garrido & Borges, 2013). Η τάξη φαινολικών συστατικών που απαντάται περισσότερο στα σταφύλια είναι τα φλαβονοειδή. Στις ερυθρές ποικιλίες απαντώνται ανθοκυανίνες ως χρωστικές, οι οποίες υπάρχουν σε μεγάλες συγκεντρώσεις κυρίως στο φλοιό των φρούτων ενώ κάποιες ποικιλίες (*teinturier*) έχουν και χρωματισμένη σάρκα. Οι κύριες κατηγορίες φλαβονοειδών που συμβάλλουν στο ολικό φαινολικό περιεχόμενο των σταφυλιών είναι οι φλαβανόλες (π.χ. κατεχίνη, επικατεχίνη), οι φλαβονόλες (π.χ. καμπφερόλη, κερκετίνη, μυρισετίνη), που υπάρχουν σε ελεύθερη ή δεσμευμένη μορφή, καθώς και απλές φαινολικές δομές όπως το υδροξυ-βενζοϊκό οξύ και το *p*-υδροξυ-κινναμωμικό οξύ. Στο

ολικό φαινολικό περιεχόμενο των ερυθρών ποικιλιών συμβάλλουν επίσης οι ανθοκυανίνες, οι οποίες είναι ανθοκυανιδίνες, δηλαδή κυανιδίνη, δελφινιδίνη, πετουνιδίνη, πεονιδίνη και μαλβιδίνη συνδεδεμένες με σάκχαρα (συνήθως με τη μορφή 3-Ο- γλυκοζιτών) ή/και οργανικά οξέα (Garrido & Borges, 2013). Το περιεχόμενο σε ολικές ανθοκυανίνες στα κόκκινα σταφύλια κυμαίνεται από 30 έως 750 mg ισοδυνάμων γλυκοζίτη κυανιδίνης (CyGE) ανά 100g φρούτου (de Pascual-Teresa et al., 2010).

Το περιεχόμενο των σταφίδων σε φαινολικά συστατικά έχει βρεθεί να κυμαίνεται από 85 mg ισοδυνάμων γαλλικού οξέος (GAE) ανά 100g για την ξανθιά σταφίδα Τουρκίας (Thompson Seedless grapes, *Vitis vinifera* L. cv. *sultanina*) έως 1180 mg GAE/100g για τη λευκή ποικιλία (*Vitis vinifera*) από την Αλγερία (Capanoglu, 2014, Karadeniz et al., 2000, Meng et al., 2011, Mishra et al., 2010, Ouchemoukh et al. 2012, Vinson et al., 2005, Williamson & Garughi, 2010), ενώ η βάση δεδομένων για τα φαινολικά συστατικά δίνει μέση τιμή 1065 mg GAE/100g (PhenolExplorer). Σε εργασίες του εργαστηρίου μας, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο της Κορινθιακής σταφίδας βρέθηκε να κυμαίνεται από 152 mg GAE/100g έως 395 mg GAE/100g (Chiou et al., 2007, Chiou et al., 2014a).

Αναφορικά με το περιεχόμενο σε επιμέρους φαινολικά συστατικά, οι σταφίδες περιέχουν μια ποικιλία φυτοχημικών συστατικών. Τα πιο κοινά είναι οι φλαβονόλες (π.χ. κερκετίνη, καμπφερόλη ως γλυκοζυλιωμένα παράγωγα), οι φλαβανόλες (π.χ. κατεχίνη και επικατεχίνη) και δύο υδρόξυ-κινναμωμικά παράγωγα του τρυγικού οξέος (καφταρικό οξύ και κουταρικό οξύ). Επίσης, απαντώνται, από τα στιλβένια η ρεσβερατρόλη και από τα βενζοϊκά οξέα το πρωτοκατεχικό και το γαλλικό οξύ (Karadeniz et al. 2000, Meng et al. 2011, Williamson & Carughi, 2010, Yilmaz et al., 2004, Zhao & Hall, 2008). Σταφίδες που παράγονται στην Τουρκία περιέχουν 1,6-58,1 mg/100g, 4,8-10,6 mg/100g και 4,0-15,1 mg/100g φλαβανόλες, φλαβονόλες και φαινολικά οξέα, αντίστοιχα (Capanoglu, 2014, Karadeniz et al., 2000, Kelebek et al., 2013), ενώ το περιεχόμενό τους σε προκυανιδίνες κυμαίνεται από 3,3 έως 22,3 mg/100g (Kelebek et al., 2013). Τέλος, οι σταφίδες περιέχουν υψηλές ποσότητες ισοφλαβονών (59 mg/100g και 124,7 mg/100g δαϊσδεΐνη και γενιστεΐνη, αντίστοιχα) (Liggins et al., 2000).

Στην Κορινθιακή σταφίδα έχουν ανιχνευθεί και ποσοτικοποιηθεί ρεσβερατρόλη, καθώς και το άγλυκο χρυσίνης, ναρινγκενίνης, κερκετίνης και καμπφερόλης, με την κερκετίνη να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση (0,33 mg/100g). Επίσης, έχουν ανιχνευθεί κι άλλες μη φλαβονοειδείς ενώσεις όπως φαινυλοξικά οξέα (*p*-υδρόξυ-φαινυλοξικό, φλωρετικό, και 3,4-διυδροξυ-φαινυλοξικό οξύ), υδροξυκινναμωμικά οξέα (*p*-κουμαρικό οξύ, φερουλικό οξύ, καφεϊκό οξύ), βανιλίνη, τυροσόλη και κυρίως βενζοϊκά οξέα (*p*-υδροξυ-βενζοϊκό οξύ, βανιλικό

οξύ, πρωτοκατεχικό οξύ, συριγγικό οξύ και γαλλικό οξύ) (Chiou et al., 2007, Kanellos et al., 2013).

Αναφορικά με το περιεχόμενο σε ανθοκυανίνες, έχουν βρεθεί διάφορα είδη κυρίως στις σταφίδες που προέρχονται από ερυθρές ή μαύρες ποικιλίες σταφυλιών. Δεκατρείς ανθοκυανίνες έχουν ανιχνευθεί σε σταφίδες από την Τουρκία, μετά από ξήρανση κόκκινων σταφυλιών ποικιλίας *Besni karasi* και *Antep karasi* στον ήλιο, με ολικό περιεχόμενο σε ανθοκυανίνες 4,9 και 7,9 mg CyGE/100g, αντίστοιχα (Kelebek et al., 2013). Στις μαύρες σταφίδες από την Τουρκία έχουν ανιχνευθεί οι 3-*O*-γλυκοζίτες της κυανιδίνης, πετουνιδίνης, πεονιδίνης, δελφινιδίνης και μαλβιδίνης, καθώς και άλλα παράγωγα της κυανιδίνης, με το σύνολο των επιμέρους συγκεντρώσεων αυτών να ανέρχεται στα 31,7 mg CyGE/100g (Capanoglu, 2014).

Στην Κορινθιακή σταφίδα έχουν ανιχνευθεί έως και πέντε 3-*O*-γλυκοζίτες ανθοκυανιδινών, με τον 3-*O*-γλυκοζίτη της μαλβιδίνης να παρουσιάζει τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ακολουθούμενος από τον 3-*O*-γλυκοζίτη της πεονιδίνης. Το άθροισμα των επιμέρους συγκεντρώσεων των ανθοκυανινών που έχουν ανιχνευθεί στην Κορινθιακή σταφίδα έχει βρεθεί να κυμαίνεται από 45-1422 µg CyGE/100g (Chiou et al., 2014a).

Σε σταφίδες εμπορίου της Αλγερίας, το ολικό περιεχόμενο σε ανθοκυανίνες έχει βρεθεί ως 1,0 mg CyGE/100 g επί ξηρής βάσης (Ouchemoukh et al., 2012), ενώ σε σταφίδες χωρίς γίγαρτα από τη Γέρασα της Ιορδανίας, 34,5 mg CyGE/100g (Rababah et al., 2012).

Γενικότερα στα είδη που ανήκουν στο είδος *V. vinifera* φαίνεται ότι, μεταξύ των 3-*O*-γλυκοζιτών των ανθοκυανιδινών, επικρατεί ο 3-*O*-γλυκοζίτης της μαλβιδίνης (Dimitrovska et al., 2011).

Δαμάσκηνα- Αποξηραμένα δαμάσκηνα

Τα δαμάσκηνα αποτελούν πηγή φαινολικών συστατικών, τα οποία εντοπίζονται κυρίως στο φλοιό τους, όπως συμβαίνει με τα περισσότερα φρούτα (Stacewicz-Sapuntzakis et al., 2001). Στο εξωκάρπιο των δαμάσκηνων έχει βρεθεί ποικιλία φαινολικών συστατικών. Ειδικότερα για τα φλαβονοειδή, μεταξύ άλλων έχουν ανιχνευθεί ρουτίνη και κατεχίνες σε σημαντικές ποσότητες (Stacewicz-Sapuntzakis et al., 2001), ενώ από τις λοιπές τάξεις φαινολικών συστατικών τα συνηθέστερα είναι τα υδροξυκινναμωμικά οξέα με το νεοχλωρογενικό οξύ (3-καφεοϋλο-κινικό οξύ) να ανέρχεται στα 6,25 mg/g επί ξηρής βάσης στο φλοιό των δαμάσκηνων και το χλωρογενικό οξύ (5-καφεοϋλο-κινικό οξύ) στα 1,37 mg/g επί ξηρής βάσης (Stacewicz-Sapuntzakis et al., 2001, Tomas-Barberan et al., 2001).

Μεταξύ 20 ευρωπαϊκών γενοτύπων, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο νωπών δαμάσκηνων βρέθηκε να κυμαίνεται από 86 έως 413 mg GAE/100 g (Contessa et al., 2013, Kim et al., 2003, Rupasinghe & Yu, 2006). Αξίζει βέβαια να σημειωθεί, ότι στην περίπτωση των δαμάσκηνων, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο όπως προσδιορίζεται με τη δοκιμή Folin-Ciocalteu φαίνεται να είναι υποεκτιμημένο δεδομένης της χαμηλότερης απόκρισης των χλωρογενικών οξέων σε αυτή τη δοκιμή, συγκριτικά με εκείνη του γαλλικού οξέος (Chun & Kim, 2004). Ο φλοιός των δαμάσκηνων είναι πλούσιος και σε ανθοκυανίνες με επικρατέστερο τον 3-*O*-ρουτινοζίτη της κυανιδίνης, ενώ σε διάφορες εργασίες έχουν ανιχνευθεί στα δαμάσκηνα οι: 3-*O*-ρουτινοζίτης της πεονιδίνης, 3-γαλακτοζίτης της κυανιδίνης και/ή 3-ακετυλο-γλυκοζίτης της κυανιδίνης (Raynal et al., 1989, Tomas-Barberan et al., 2001).

Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο των αποξηραμένων δαμάσκηνων κυμαίνεται μεταξύ 137 και 760 mg GAE/100g σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Capanoglu, 2014, Ouchemoukh et al., 2012), ενώ σύμφωνα με τη βάση δεδομένων USDA (USDA database 2018) βρίσκεται μεταξύ 165 και 1392 mg GAE/100g. Συγκριτικά με τα φρέσκα δαμάσκηνα, τα ξηρά περιέχουν μεγαλύτερο ολικό φαινολικό περιεχόμενο, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η διαδικασία της ξήρανσης φαίνεται να προσυγκεντρώνει τα συστατικά παρά το γεγονός ότι πιθανά λαμβάνει χώρα μερική αποικοδόμησή τους θερμικά (Stacewicz-Sapuntzakis et al., 2001, Stacewicz-Sapuntzakis, 2013).

Οι ανθοκυανίνες οι οποίες, όπως ήδη αναφέρθηκε, βρίσκονται κυρίως στο εξωκάρπιο των φρούτων, φαίνεται ότι κατά την ξήρανση των δαμάσκηνων επιδέχονται βιαιότερη αποικοδόμηση (Stacewicz-Sapuntzakis et al., 2001). Το γεγονός αυτό αποτυπώνεται με σημαντική μείωση ή ακόμα και με την πλήρη απώλεια ανθοκυανινών από τα δαμάσκηνα κατά την ξήρανση (Piga et al., 2003). Το περιεχόμενο σε ολικές ανθοκυανίνες ξηρών δαμάσκηνων από την Αλγερία βρέθηκε περίπου 2 mg/100g επί ξηρής βάσης (Ouchemoukh et al., 2012). Αναφορικά με το περιεχόμενο σε επιμέρους ανθοκυανίνες, σε αποξηραμένα δαμάσκηνα από την Τουρκία (Capanoglu, 2014) έχει βρεθεί ο 3-*O*-γλυκοζίτης της κυανιδίνης (12,7 mg/kg) και ένα άλλο, μη ταυτοποιημένο, παράγωγο κυανιδίνης (3,8 mg/kg), ενώ άλλες μελέτες δείχνουν ίχνη του 3-ρουτινοζίτη της κυανιδίνης σε ξηρά δαμάσκηνα της ποικιλίας *President* ή την πλήρη απουσία ανθοκυανινών (Donovan et al., 1998, Piga et al., 2003).

Αναφορικά με το περιεχόμενο σε άλλα φλαβονοειδή, σε ξηρά δαμάσκηνα από την Τουρκία το ολικό περιεχόμενο σε φλαβονοειδή βρέθηκε περίπου 53 mg ισοδυνάμων κατεχίνης (CE) ανά 100g, ενώ ταυτοποιήθηκε ρουτίνη (299 mg/kg) και ο 3-*O*-γλυκοζίτης της κερκετίνης (20 mg/kg) (Capanoglu, 2014). Σε αποξηραμένα δαμάσκηνα από την Αλγερία και δαμάσκηνα ποικιλίας *d'Agen* το ολικό περιεχόμενο σε φλαβονοειδή βρέθηκε ως 70,1 mg CE/100g και 59,7 mg

CE/100g επί ξηρής βάσης, αντίστοιχα (Ouchemoukh et al., 2012). Το περιεχόμενο των αποξηραμένων δαμάσκηνων σε προκυανιδίνες έχει βρεθεί ως 3,2 mg ισοδυνάμων κυανιδίνης/100g επί ξηρής βάσης και για τις δύο ποικιλίες που αναλύθηκαν, ποσοστό που ίσως είναι υποεκτιμημένο δεδομένων των δυσκολιών στην εκχύλιση των συστατικών αυτών (π.χ. μη διαλυτοποίηση των μεγάλου μοριακού βάρους συστατικών ή μη διάνοιξη των κυτταρικών τοιχωμάτων για την παραλαβή τους) (Stacewicz-Sapuntzakis et al., 2013). Κάνοντας λόγο για τα επιμέρους φαινολικά συστατικά, η ρουτίνη φαίνεται να επικρατεί στα ξηρά δαμάσκηνα (Piga et al., 2003) ενώ τα κυριότερα φαινολικά συστατικά είναι τα υδρόξυ-κινναμωμικά οξέα, ήτοι χλωρογενικό οξύ και τα ισομερή του νεοχλωρογενικό οξύ και κρυπτοχλωρογενικό οξύ (4-καφεοϋλο-κινικό οξύ), με το νεοχλωρογενικό οξύ να είναι το επικρατέστερο. Εκτός από τα χλωρογενικά οξέα, που αποτελούν περίπου το 94% των εκχυλιζόμενων φαινολικών συστατικών των αποξηραμένων δαμάσκηνων, μια ποικιλία άλλων, ποσοτικά λιγότερων, φαινολικών συστατικών έχουν ταυτοποιηθεί στα ξηρά δαμάσκηνα, τα περισσότερα από τα οποία ανήκουν στις τάξεις των βενζοϊκών και υδρόξυ-κινναμωμικών οξέων και παραγώγων τους (Fang et al., 2002, Stacewicz-Sapuntzakis, 2013).

Σύκα- Αποξηραμένα σύκα

Τα σύκα αποτελούν εξαιρετικές πηγές φαινολικών συστατικών, συμπεριλαμβανομένων φλαβονοειδών και μη φλαβονοειδών δομών, όπως τα φαινολικά οξέα (Caliskan & Polat, 2008, del Caro & Piga, 2007, Duenas et al. 2008, Russo et al. 2014, Solomon et al., 2006, Vallejo et al., 2012, Veberic et al., 2008). Στο φλοιό 18 ισπανικών ποικιλιών σύκων έχουν ανιχνευθεί φλαβόνες (παράγωγα της λουτεολίνης και της απιγενίνης), φλαβονόλες (γλυκοζίτες της καμπερολούς και της κερκετίνης), ανθοκυανίνες (3-Ο-γλυκοζίτης και 3-Ο-ρουτινοζίτης της κυανιδίνης), και χλωρογενικό οξύ, από τα οποία ο 3-Ο-ρουτινοζίτης της κυανιδίνης φαίνεται να επικρατεί (Vallejo et al., 2012). Ρουτινοζίτες της κυανιδίνης και της κερκετίνης έχουν ανιχνευθεί και στη σάρκα των σύκων. Η κυανιδίνη φέρεται να είναι η κύρια ανθοκυανιδίνη στα σύκα, ενώ στο προφίλ ανθοκυανινών τους συμβάλλουν περί τα 15 συστατικά, μεταξύ των οποίων έχουν ανιχνευθεί και παράγωγα της πελαργονιδίνης (Duenas et al. 2008).

Στα αποξηραμένα σύκα έχει βρεθεί υψηλότερο ολικό φαινολικό περιεχόμενο από ότι στη σάρκα των φρέσκων, γεγονός που πιθανότατα οφείλεται τόσο στο χαμηλότερο περιεχόμενο υγρασίας λόγω της ξήρανσης όσο και στο ότι τα αποξηραμένα φρούτα καταναλώνονται με το φλοιό ενώ στα φρέσκα αυτός απορρίπτεται (Vallejo et al., 2012). Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο έχει βρεθεί να ανέρχεται έως τα 540 mg GAE/100g για αποξηραμένα σύκα από την περιοχή της

Μεσογείου ενώ σε άλλη μελέτη βρέθηκε να ανέρχεται στα 960 mg GAE/100 g (Ouchemoukh et al., 2012, Wu et al., 2004). Η παρουσία ανθοκυανινών στα αποξηραμένα σύκα έχει καταγραφεί αναφορικά με το ολικό περιεχόμενο σε ανθοκυανίνες (5,9 mg/100g), ενώ έχουν βρεθεί ο 3-Ο-γλυκοζίτης της κυανιδίνης, ο 3-Ο-ρουτινοζίτης της κυανιδίνης και ο 3,5-διγλυκοζίτης της κυανιδίνης (Arvaniti et al., 2019, Loizzo et al., 2014, Ouchemoukh et al., 2012)

Σε νωπά και αποξηραμένα σύκα έχει ανιχνευθεί ποικιλία επιμέρους φαινολικών συστατικών, με τις φλαβονόλες να βρίσκονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ έχουν ανιχνευθεί επίσης γλυκοζίτες της κερκετίνης (π.χ. ακετυλο-γλυκοζίτης της κερκετίνης, ρουτινοζίτης της κερκετίνης και γλυκοζίτης της κερκετίνης) καθώς και ρουτινοζίτης της καμπερόλης (Vallejo et al., 2012). Το περιεχόμενο σε ρουτίνη έχει βρεθεί να ανέρχεται στα 21,6 mg/100g, το περιεχόμενο σε κατεχίνη και επικατεχίνη έχει ποσοτικοποιηθεί ως 1 mg/100g, ενώ έχει επίσης ανιχνευθεί χλωρογενικό οξύ (Capanoglu, 2014). Σε άλλη μελέτη σε αποξηραμένα σύκα έχει ανιχνευθεί και ποσοτικοποιηθεί δαϊσδεΐνη (1,8 mg/100g) και γενιστεΐνη (4,2 mg/100g) (Liggins et al., 2000).

Κεράσια και βύσσина- Αποξηραμένα κεράσια και βύσσина

Τα κεράσια αποτελούν καλές πηγές φαινολικών συστατικών, κυρίως υδροξυ-κινναμωμικών οξέων και φλαβονοειδών. Το περιεχόμενο σε φαινολικά συστατικά ποικίλλει μεταξύ των διαφορετικών ποικιλιών κερασιών και βύσσινων. Αναφορικά με τα βύσσина, οι υψηλές τιμές ολικού φαινολικού περιεχομένου αποδίδονται κυρίως στην παρουσία ανθοκυανινών και υδροξυ-κινναμωμικών οξέων (Ferretti et al., 2010). Διάφορες τάξεις φλαβονοειδών έχουν ανιχνευθεί στα κεράσια μεταξύ των οποίων φλαβονόλες (κερκετίνη και παράγωγα), φλαβόνες (χρυσίνη, απιγενίνη, λουτεολίνη), φλαβανόλες (κατεχίνη, επικατεχίνη και παράγωγά της με εστέρες του γαλλικού οξέος), φλαβανόνες, ισοφλαβόνες και ανθοκυανίνες. Η κύρια ανθοκυανιδίνη στα κεράσια είναι η κυανιδίνη, ενώ έχουν ανιχνευθεί πεονιδίνη και πελαργονιδίνη (Wojdylo et al., 2014, Wu et al., 2006). Η πιο διαδεδομένη ανθοκυανίνη σε κεράσια από την Ιταλία βρέθηκε να είναι ο 3-Ο-ρουτινοζίτης της κυανιδίνης, ενώ ανιχνεύτηκαν επίσης ο 3-Ο-γλυκοζίτης της κυανιδίνης και οι 3-Ο-ρουτινοζίτες της πεονιδίνης και της πελαργονιδίνης (Ballistreri et al., 2013). Σε ποικιλίες βύσσινου έχουν ανιχνευθεί ο 3-Ο-σοφοροζίτης, ο 3-Ο-γλυκοζυλο-ρουτινοζίτης και ο 3-Ο-γλυκοζίτης της κυανιδίνης και ο 3-Ο-ρουτινοζίτης της πεονιδίνης (Boncz et al., 2007).

Αναφορικά με τα αποξηραμένα κεράσια και βύσσина, μελέτες δείχνουν την ύπαρξη βιοδραστικών συστατικών σε αυτά. Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο κερασιών έχει προσδιοριστεί μετά από

ξήρανση με αντίστροφη ώσμωση (60°C, 6 ώρες) και αυτό των βύσσινων (ποικιλίας *English Morello* από την Πολωνία) μετά από ξήρανση με αντίστροφη ώσμωση και λυοφιλίωση (Piasecka et al. 2013). Το περιεχόμενο σε φαινολικά συστατικά αποξηραμένων κερασιών και βύσσινων από την ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου δεν έχει αναφερθεί έως τώρα στη βιβλιογραφία.

Οι συνθήκες αποθήκευσης φαίνεται να επηρεάζουν το περιεχόμενο σε φαινολικά συστατικά σε κάποιες περιπτώσεις, όπως σε αυτή των ανθοκυανινών, με το περιεχόμενο να μειώνεται μετά τους 3 μήνες αποθήκευσης (Piasecka et al., 2013). Αντίθετα ο γλυκοζίτης της κερκετίνης και τα χλωρογενικά οξέα που ανιχνεύθηκαν σε αποξηραμένα βύσσιννα, φάνηκε να επιδεικνύουν μεγαλύτερη σταθερότητα από τις ανθοκυανίνες (Piasecka et al., 2013). Το ολικό περιεχόμενο σε φλαβονοειδή και σε χλωρογενικό οξύ σε αποξηραμένα βύσσιννα βρέθηκαν 93 mg CE/100 g και 34 mg CE/100g, αντίστοιχα, ενώ ανιχνεύθηκαν και δύο επιμέρους ενώσεις, η ρουτίνη και ο 3-Ο-γλυκοζίτης της κερκετίνης (Piasecka et al., 2013). Σε ξηρά κεράσια χωρίς πυρήνα (ποικιλιών *Montmorency* και *Balaton*) το περιεχόμενο σε ανθοκυανίνες, έχει βρεθεί να κυμαίνεται από 62 έως 564 µg CyGE/g επί ξηρής βάσης. Κεράσια που ξηραίνονται παρουσία ζάχαρης εμφανίζουν χαμηλότερη περιεκτικότητα ολικού φαινολικού περιεχομένου και ανθοκυανινών, ενώ η αντιοξειδωτική τους ικανότητα δε φαίνεται να επηρεάζεται στατιστικά σημαντικά από την προσθήκη ζάχαρης (Kirakosyan et al., 2009). Σε ξηρά βύσσιννα από περιοχές της Τουρκίας έχει βρεθεί ο 3-γλυκοζυλο-ρουτινοζίτης της κυανιδίνης ως κύρια ανθοκυανίνη ποσοτικά και ο 3-Ο-ρουτινοζίτης και ο 3-Ο-γλυκοζίτης της κυανιδίνης (Capanoglu, 2014), ενώ ο 3-Ο- γλυκοζυλο-ρουτινοζίτης της κυανιδίνης έχει βρεθεί να υπερσχύει έναντι των υπολοίπων σε δείγματα αποξηραμένων βύσσινων ποικιλίας *Montmorency* (Capanoglu, 2014, Ou et al., 2012, Piasecka et al., 2013, Wojdylo et al., 2014). Επιπροσθέτως, σε λυοφιλωμένα αποξηραμένα κεράσια από τη Νέα Ζηλανδία ανιχνεύθηκαν ο 3-Ο-γλυκοζίτης και ο 3-Ο-ρουτινοζίτης της κυανιδίνης με το περιεχόμενο αυτών να κυμαίνεται από 22 mg CyGE/g έως 522 mg CyGE/g και 28 έως 528 mg CyGE/g, αντίστοιχα, τιμές αρκετά μικρότερες από εκείνες στα αντίστοιχα φρέσκα προϊόντα (Leong and Oey, 2012).

Βερίκοκα- Αποξηραμένα βερίκοκα

Τα νωπά βερίκοκα αποτελούν καλές πηγές φυτοχημικών συστατικών, υδρόφιλων και λιπόφιλων αντιοξειδωτικών, αφού περιέχουν φαινολικά συστατικά, βιταμίνη C, και καροτενοειδή. Τα παραπάνω συστατικά προσδίδουν στα φρούτα όχι μόνο γεύση και χρώμα αλλά και θρεπτική αξία και ιδιότητες που προάγουν την υγεία.

Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο των αποξηραμένων βερίκοκων κυμαίνεται ανάλογα με την περιοχή καλλιέργειας και τη διαδικασία της ξήρανσης. Σε βερίκοκα από την Αλγερία το ολικό φαινολικό περιεχόμενο βρέθηκε να κυμαίνεται από 540 έως 650 mg GAE/100 g επί ξηρής βάσης, ανάλογα με το διαλύτη εκχύλισης (Ouchemoukh et al., 2012). Σε άλλη εργασία, το φαινολικό περιεχόμενο βρέθηκε ως 82 και 122 mg GAE/100g σε βερίκοκα που είχαν υποστεί θείωση (SO₂) ή όχι, αντίστοιχα, ενώ για βερίκοκα από τη Σερβία η αντίστοιχη τιμή βρέθηκε 498 mg GAE/100g (Canadanovic-Brunet et al., 2013, Capanoglu, 2014). Στην περίπτωση βερίκοκων από την Ινδία το φαινολικό περιεχόμενο βρέθηκε 355 mg GAE/100g μετά από αποξήρανση στον ήλιο, ενώ αντίστοιχα σε βερίκοκα από την Αυστραλία βρέθηκε 1,91 mmol GAE/100g (325 mg GAE/100g) (Bennett et al., 2011, Hussain et al., 2013).

Τα αποξηραμένα βερίκοκα αποτελούν πηγές φλαβονοειδών και άλλων φαινολικών συστατικών. Το ολικό περιεχόμενο σε φλαβονοειδή έχει βρεθεί να διακυμαίνεται μεταξύ 26 έως 95 mg CE/100 g, ενώ σε άλλη μελέτη βρέθηκε ως 218 mg ισοδυνάμων ρουτίνης (RE)/100 g (Canadanovic-Brunet et al., 2013, Capanoglu, 2014, Hussain et al., 2013, Ouchemoukh et al., 2012). Στο ολικό περιεχόμενο φλαβονοειδών αποξηραμένων βερίκοκων βρέθηκαν να συμβάλουν τα ακόλουθα επιμέρους συστατικά: ρουτίνη, κερκετίνη, 3-Ο-γλυκοζίτης της κερκετίνης, μυρισετίνη, κατεχίνη και επικατεχίνη, με τη ρουτίνη (23-46 mg/100g) να είναι το επικρατέστερο φλαβονοειδές (Canadanovic-Brunet et al., 2013, Capanoglu, 2014). Χαμηλότερη περιεκτικότητα ρουτίνης έχει βρεθεί σε αποξηραμένα βερίκοκα των ποικιλιών *Pelese* και *Cafona*, μετά από ξήρανση με αέρα, υπό εργαστηριακές συνθήκες (Madrau et al., 2009), ενώ έχουν επίσης ανιχνευθεί και ποσοτικοποιηθεί ναρινγκενίνη, απιγενίνη, λουτεολίνη, βιτεξίνη και το φυτοοιστρογόνο δαΐσδεΐνη (4,3 mg/100g) (Hussain et al. 2013, Liggins et al., 2000). Αναφορικά με άλλα μη φλαβονοειδή συστατικά στα αποξηραμένα βερίκοκα έχουν βρεθεί βενζοϊκά οξέα και υδροξυκινναμωμικά οξέα, όπως γαλλικό οξύ, πρωτοκατεχικό οξύ, βανιλλικό οξύ, χλωρογενικό οξύ, καφεϊκό οξύ, φερουλικό οξύ και κουμαρικό οξύ (Canadanovic-Brunet et al., 2013, Capanoglu, 2014), ενώ σε δύο ισπανικές ποικιλίες (*Prunus armeniaca* L., *Rojo de Carlet*) μετά την αποφλοιώση, βρέθηκαν γαλλικό οξύ, καφεϊκό οξύ και χλωρογενικό οξύ, όπως επίσης κατεχίνη, επικατεχίνη και καμπερόλη (Igual et al., 2012).

Δύο μελέτες υποδεικνύουν την παρουσία ανθοκυανινών σε βερίκοκα από την Αλγερία, όπου το ολικό περιεχόμενο σε ανθοκυανίνες βρέθηκε 0,5 mg CyGE/100g επί ξηρής βάσης και 3,1 mg CyGE/100g, αντίστοιχα (Canadanovic-Brunet et al., 2013, Ouchemoukh et al., 2012).

Τα ροδάκινα και τα νεκταρίνια περιέχουν τόσο υδρόφιλα (φαινολικά συστατικά και βιταμίνη C) όσο και υδρόφοβα (καροτενοειδή) αντιοξειδωτικά (Gil et al., 2002, Wu et al., 2004). Στα ροδάκινα το ολικό περιεχόμενο σε ανθοκυανίνες έχει βρεθεί να κυμαίνεται μεταξύ 3,1 έως 273,6 mg/100g επί νωπού ενώ στα νεκταρίνια από 2,4 έως 260,9 mg/100g επί νωπού (Cantin et al., 2009, Koronen et al., 2007, Tomas-Barberan et al., 2001, Wu et al., 2006).

Σε ροδάκινα και νεκταρίνια με κίτρινη και λευκή σάρκα με προέλευση από την Ιταλία προσδιορίστηκαν χλωρογενικό οξύ, κατεχίνη, επικατεχίνη, ρουτίνη και ο 3-*O*-γλυκοζίτης της κυανιδίνης, φαινολικά συστατικά τα οποία ανιχνεύτηκαν κυρίως στο φλοιό (Andreotti et al. 2008). Η υψηλότερη περιεκτικότητα του 3-*O*-γλυκοζίτη της κυανιδίνης στο φλοιό των φρούτων ήταν 3,99 mg/100g και στη σάρκα 0,43 mg/100g επί ξηρού, ενώ μεταξύ 12 ποικιλιών που μελετήθηκαν ο 3-*O*-γλυκοζίτης της κυανιδίνης απουσίαζε εντελώς μόνο από μία. Η κυανιδίνη είναι ωστόσο η μοναδική ανθοκυανιδίνη που προσδιορίστηκε σε ροδάκινα και νεκταρίνια. Σε ροδάκινα με κίτρινη σάρκα από τη Σικελία ανιχνεύτηκαν επίσης οι γλυκοζίτες της κερκετίνης, καμπερόλης και ισοραμεντίνης (Scordino et al., 2012, Wu et al., 2006).

Δεν υπάρχουν πολλές μελέτες αναφορικά με το φαινολικό περιεχόμενο των αποξηραμένων ροδάκινων και νεκταρινιών. Ωστόσο, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο αφυδατωμένων ροδάκινων (επεξεργασία στους 49°C) βρέθηκε έως 969 και 630 mg GAE/100g για τοπική ποικιλία του Αρκάνσας και για εμπορικά διαθέσιμα ξηρά ροδάκινα, αντίστοιχα (Threlfall et al., 2007). Το περιεχόμενο σε ανθοκυανίνες των παραπάνω προϊόντων προσδιορίστηκε ως 3,3-16,3 mg ισοδυνάμων 3-*O*-γλυκοζίτη της μαλβιδίνης (MaE) ανά 100g. Αντίστοιχα, σε αποξηραμένα ροδάκινα και νεκταρίνια από τη Νέα Ζηλανδία κυμάνθηκε από 58,2 έως 71,2 μg CyGE/100g και από 7 έως 11,6 μg CyGE/100g ξηρού φρούτου (Leong & Oey, 2012). Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο αμερικάνικων λυοφιλιωμένων ροδάκινων και ροδάκινων στα οποία έχει προηγηθεί θερμική επεξεργασία υπολογίστηκε ως 105 και 122 mg GAE/100g, αντίστοιχα (Kanda et al., 2012).

2.1.3 Βιοπροσβασιμότητα και βιοδιαθεσιμότητα βιοδραστικών μικροσυστατικών ξηρών φρούτων

2.1.3.1 Γενικά

Ως βιοπροσβασιμότητα (bioaccessibility) ενός θρεπτικού συστατικού ορίζεται το ποσό αυτού που μπορεί να βρεθεί ελεύθερο στο έντερο, αποδεσμευμένο από τον βλωμό της τροφής, και είναι διαθέσιμο να απορροφηθεί από τον εντερικό βλεννογόνο ή να ασκήσει οποιαδήποτε ευεργετική δράση. Ο όρος βιοδραστικότητα (bioactivity) περιγράφει το σύνολο των μεταβολικών διεργασιών και δράσεων ενός θρεπτικού συστατικού μετά την απορρόφησή του. Μεταξύ άλλων η βιοδραστικότητα αφορά στη μεταφορά του θρεπτικού συστατικού στο κύτταρο στόχο, πιθανές μεταβολικές τροποποιήσεις του, τις αντιδράσεις με τα βιομόρια που προκαλεί, τον σχηματισμό βιοδεικτών και τελικά την φυσιολογική απόκριση που επιφέρει.

Ο όρος βιοδιαθεσιμότητα (bioavailability) ενός συστατικού αφορά στο ποσοστό αυτού του συστατικού που απορροφάται από τον εντερικό βλεννογόνο έναντι της συνολικής ποσότητας του θρεπτικού συστατικού στην τροφή και το οποίο μπορεί να εκδηλώνει βιολογική δράση. Ορίζεται ως το ποσοστό των συστατικών που λαμβάνονται από τη διατροφή και τα οποία μετά την πέψη απορροφώνται και εν συνεχεία μεταβολίζονται μέσω φυσιολογικών οδών. Ως εκ τούτου η βιοδιαθεσιμότητα ενός συστατικού προϋποθέτει αφενός την επαρκή βιοπροσβασιμότητά του από το τρόφιμο αλλά και την επαρκή απορρόφησή του από τον εντερικό βλεννογόνο, καθώς και την ικανότητά του να δρα ευεργετικά στους ιστούς- στόχους, αυτούσιο ή ως κάποιος μεταβολίτης του. Ο όρος βιοδιαθεσιμότητα είναι ο όρος που περιγράφει συνολικά την πορεία ενός συστατικού ενός τροφίμου καθώς εμπεριέχει τους όρους της βιοπροσβασιμότητας και της βιοδραστικότητας. Έτσι, η αποτελεσματικότητα ενός συστατικού σε επίπεδο φυσιολογίας του οργανισμού εξαρτάται και τεκμηριώνεται από την βιοπροσβασιμότητα και τη βιοδιαθεσιμότητά του (McGhie & Walton, 2007).

Προϋπόθεση για την απορρόφηση και την επακόλουθη εκδήλωση βιοδραστικότητας από τα θρεπτικά και μη συστατικά, αποτελεί η απελευθέρωσή τους από το υπόστρωμα του τροφίμου, δηλαδή η βιοπροσβασιμότητα. Η διαδικασία της μάσησης στο στόμα αρχικά, ακολουθούμενη από την αποικοδόμηση των τροφίμων με τη βοήθεια των πεπτικών υγρών και ενζύμων στο στομάχι και στο έντερο βοηθούν στην απορρόφηση από το γαστρεντερικό αυλό (Groppe et al., 2009). Η βιοπροσβασιμότητα επηρεάζεται από το υπόστρωμα του τροφίμου, ήτοι από τη σύσταση αυτού, αλλά και από πιθανές συνεργιστικές ή ανταγωνιστικές αλληλεπιδράσεις διαφόρων συστατικών (Fernández-García et al., 2009; Neilson et al., 2011). Η βιοπροσβασιμότητα και κατ'επέκταση η βιοδιαθεσιμότητα, εξαρτώνται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του τροφίμου, οι οποίες με τη σειρά τους επηρεάζουν σημαντικά, την αποτελεσματικότητα των φυσικοχημικών και ενζυμικών διεργασιών κατά τη διάρκεια της πέψης (Boyer and Liu, 2004). Σύμφωνα δε με κάποιους συγγραφείς, υπεύθυνη για την απελευθέρωση, το μετασχηματισμό και την απορρόφηση των

φαινολικών συστατικών στο πεπτικό σύστημα, είναι η μικροδομή του τροφίμου. Επιπλέον, η απελευθέρωση των υπό μελέτη συστατικών φαίνεται να επηρεάζεται αρνητικά από παράγοντες όπως η σύμπλεξή τους με άλλα συστατικά των τροφίμων, η προσκόλλησή τους σε συγκεκριμένα οργανίδια, ο περιορισμός τους εντός των κυτταρικών τοιχωμάτων ή ο εν γένει εγκλωβισμός τους στο υπόστρωμα των τροφίμων (Parada & Aguilera, 2007).

2.1.3.2 Βιοπροσβασιμότητα πολικών φαινολικών συστατικών

Χρόνια επιστημονική έρευνα έχει δείξει ότι τα φαινολικά συστατικά αποτελούν, γενικά, βιοδιαθέσιμα συστατικά, ιδιότητα που βέβαια επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Σύμφωνα με κάποιους συγγραφείς, οι ισοφλαβόνες και το γαλλικό οξύ θεωρούνται συστατικά που απορροφώνται σε σημαντικές ποσότητες, ενώ οι ανθοκυανίνες και οι προανθοκυανιδίνες είναι τα λιγότερο απορροφώμενα φαινολικά συστατικά (Manach et al., 2005). Εν γένει, η επικράτηση συγκεκριμένων φυτοχημικών συστατικών στο πλαίσιο της διαιτητικής πρόσληψης, δε συνεπάγεται αυτόματα και επικράτηση των αντίστοιχων δραστικών μεταβολιτών στο ανθρώπινο σώμα, καθώς αυτό καθορίζεται από την ικανότητα απορρόφησής τους. Τα φαινολικά συστατικά μπορεί να μεταβολίζονται εκτενώς στους ιστούς του σώματος ή από τη μικροχλωρίδα του εντέρου, γεγονός που μπορεί να επηρεάζει και να διαφοροποιεί σημαντικά τελικά, τη δομή των βιοενεργών συστατικών συγκριτικά με εκείνα που αρχικά καταναλώθηκαν (Del Rio & Piga, 2013).

Αναφορικά με τα φρούτα φαίνεται ότι οι διαιτητικές ίνες επηρεάζουν σημαντικά τη βιοπροσβασιμότητα των φυτοχημικών. Οι φυτικές ίνες μειώνουν την απελευθέρωση από το τρόφιμο, εγκλωβίζοντας τα φαινολικά συστατικά κατά τη διαδικασία της πέψης και περιορίζοντάς τα στις δομές των πολυσακχαριτών (Palafox-Carlos et al., 2011). Η αποδεδειγμένη βιοδιαθεσιμότητα ενός φαινολικού συστατικού από κάποιο συγκεκριμένο τρόφιμο παρέχει σημαντική γνώση αναφορικά με τη βιοδραστικότητά του και ίσως δίνει πληροφορίες για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του σε παρόμοιες τροφές. Ωστόσο, η επίδραση της ταυτότητας του τροφίμου θα πρέπει πάντα να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη. Στο κείμενο που ακολουθεί παρατίθενται τα μέχρι σήμερα δεδομένα για τη βιοδιαθεσιμότητα και τη βιοπροσβασιμότητα των φαινολικών συστατικών που περιέχονται στα ξηρά φρούτα της μελέτης.

Οι σταφίδες, όπως προαναφέρθηκε, περιέχουν πλήθος φαινολικών συστατικών, από τα οποία τα επικρατέστερα είναι τα φλαβονοειδή, όπως οι γλυκοζίτες κερκετίνης και καμπφερόλης, κατεχίνες,

ρεσβερατρόλη, δαϊσδεΐνη, γενιστεΐνη και τα φαινολικά οξέα, όπως καφταρικό οξύ και κουταρικό οξύ (Anderson & Waters, 2013). Η απορρόφηση και η βιοδιαθεσιμότητα των συστατικών αυτών στον ανθρώπινο οργανισμό, έχει αποδειχθεί από πλήθος εργασιών που αφορούν σε διάφορα είδη τροφίμων. Αναφορικά με τα φαινολικά οξέα έχει φανεί ότι αυτά είναι άμεσα βιοδιαθέσιμα (Shahrzad & Bitsch, 1998, Williamson & Garughi, 2010). Το πρωτοκατεχικό οξύ αποτελεί τον κύριο μεταβολίτη των ανθοκυανινών *in vivo* και ίσως αυτό να αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα για τα οφέλη στην υγεία που αποδίδονται στις ανθοκυανίνες (Vitaglione et al., 2007). Για την περίπτωση των υδροξυκινναμωμικών οξέων, καφταρικό οξύ και κουταρικό οξύ, επικρατεί η άποψη ότι τα εστεροποιημένα φαινολικά οξέα αποικοδομούνται και μετατρέπονται σε διυδρομορφές από την εντερική μικροχλωρίδα, πριν την απορρόφησή τους (Renouf et al., 2009), ενώ άλλες μελέτες σε πειραματόζωα υποδεικνύουν ότι ακέραιοι οι εστέρες των φαινολικών οξέων μπορεί να απορροφώνται στο στομάχι (Lafay et al., 2006). Στις σταφίδες, η καμπερόλη και η κερκετίνη απαντώνται κυρίως σε γλυκοζυλιωμένη μορφή, η οποία υδρολύεται στο λεπτό έντερο και τα άγλυκα συστατικά εμφανίζονται άμεσα στο αίμα, κυρίως ως γλυκουρονίδια ή ως σουλφονυλιωμένα παράγωγα (Day et al., 2000, Manach et al., 2005). Αντίστοιχα, οι ρουτινοζίτες δεν απορροφώνται στο λεπτό έντερο αλλά μεταβολίζονται από την εντερική μικροχλωρίδα (Hollman et al., 1999). Οι Kamiloglu et al. (2014) έχουν επιπλέον αξιολογήσει τη βιοπροσβασιμότητα φαινολικών συστατικών σουλτανίνας. Στις μελέτες βιοπροσβασιμότητας ουσιαστικά αξιολογείται το περιεχόμενο σε φυτοχημικά συστατικά μετά από προσομοίωση πέψης. Αν και τα αποτελέσματα από τις *in vitro* μελέτες δεν είναι δυνατόν να προσομοιάσουν επακριβώς τις *in vivo* συνθήκες, τα μοντέλα βιοπροσβασιμότητας μπορεί να θεωρηθούν σημαντικά εργαλεία για τη διερεύνηση της επίδρασης του υποστρώματος των τροφίμων και των πεπτικών ενζύμων στη βιοπροσβασιμότητα των φαινολικών συστατικών και γενικά των φυτοχημικών. Όσον αφορά στο ολικό περιεχόμενο σε φαινολικά συστατικά, διαπιστώθηκε ότι μετά από γαστρική πέψη διατηρήθηκε σχεδόν ολοκληρωτικά η ποσότητα ολικών φαινολών με τιμές αντίστοιχες με αυτές του μητρικού εκχυλίσματος ενώ, το ποσοστό των φαινολικών συστατικών μετά την εντερική πέψη ήταν μόνο το 8% του αρχικού περιεχομένου της σουλτανίνας.

Η Κορινθιακή σταφίδα, περιέχει διάφορα φαινολικά μικροσυστατικά, όπως βενζοϊκά οξέα, φαινυλοξικά οξέα και φλαβονοειδή (Chiou et al., 2007, Chiou et al., 2014a). Σύμφωνα με τους Kanellos et al. (2013), στο πλάσμα υγείων εθελοντών μεταγευματικά ανιχνεύονται 17 φυτοχημικά της Κορινθιακής σταφίδας, γεγονός που παρέχει σημαντικά στοιχεία για την απορρόφηση και τη βιοδιαθεσιμότητά τους (Kanellos et al., 2013). Μετά την κατανάλωση 144 γραμμαρίων (8 μικρομερίδες) Κορινθιακής σταφίδας ανιχνεύθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν (σε επίπεδο ng/mL),

τυροσόλη, *p*-υδροξυφαινυλοξικό οξύ, 3,4-διυδροξυφαινυλοξικό οξύ, *p*-υδροξυβενζοϊκό οξύ, βανιλλικό οξύ, βανιλίνη, πρωτοκατεχικό οξύ, γαλλικό οξύ, συριγγικό οξύ, φλωρετικό οξύ, καφεϊκό οξύ, φερουλικό οξύ, καμπερόλη, χρυσίνη, κερκετίνη, ναρινγκενίνη και ολεανολικό οξύ, ενώ σημαντική αύξηση του ολικού φαινολικού περιεχομένου του πλάσματος παρατηρήθηκε 1 h μετά την κατανάλωση. Επιπλέον, η πλειοψηφία των φυτοχημικών που προαναφέρθηκαν, φάνηκε να έχει την υψηλότερη συγκέντρωση στο πλάσμα 1 h μετά την κατανάλωση, ενώ μια δεύτερη αύξηση παρατηρήθηκε 4 h μετά την κατανάλωση Κορινθιακής σταφίδας, η οποία πιθανόν οφείλεται στην εντεροηπατική κυκλοφορία.

Η βιοπροσβασιμότητα των φαινολικών συστατικών των ξηρών σύκων, μελετήθηκε από τους Kamiloglu & Capanoglu (Kamiloglu & Capanoglu, 2013). Σύμφωνα με τους συγγραφείς, στην περίπτωση του χλωρογενικού οξέος, μετά την πέψη βρέθηκε 33% και 73% του αρχικού περιεχομένου χλωρογενικού οξέος, για τα λευκά και κόκκινα σύκα, αντίστοιχα, ενώ τα ποσοστά της ρουτίνης βρέθηκαν πολύ χαμηλότερα, δηλαδή 13% και 9%, αντίστοιχα. Η ξήρανση ερυθρών σύκων είχε ως αποτέλεσμα σημαντική απώλεια των ανθοκυανινών που ανιχνεύθηκαν στα φρέσκα φρούτα, όπως ο γλυκοζίτης και ο ρουτινοζίτης της κυανιδίνης, οι οποίες βέβαια σε μικρές ποσότητες ακόμα ανιχνεύονταν στα ξηρά προϊόντα. Επιπλέον, παρατηρήθηκε αύξηση του περιεχομένου των ερυθρών ξηρών σύκων σε ανθοκυανίνες μετά τη γαστρική πέψη, γεγονός το οποίο πιθανότατα αποδίδεται στην επίδραση του pH των γαστρικών υγρών, το οποίο οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης του κατιόντος φλαβυλίου στο διάλυμα. Η επακόλουθη εντερική πέψη οδήγησε σε απώλεια ανθοκυανινών (μη ανιχνεύσιμες). Αυτού του είδους οι απώλειες μπορεί να αποδοθούν σε πολλούς παράγοντες, όπως ο σχηματισμός άχρωμων μεταβολιτών, η οξειδωση και η αποικοδόμηση (Perez-Vicente et al., 2002). Τα φρούτα που ξηράνθηκαν με απευθείας έκθεση στον ήλιο, παρουσίασαν αυξημένη βιοπροσβασιμότητα, αναφορικά με το περιεχόμενό τους σε προανθοκυανιδίνες και στην ολική αντιοξειδωτική ικανότητα, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ποσά στα φρέσκα φρούτα. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ανάκτηση περίπου 70% του ολικού φαινολικού περιεχομένου των ξηρών σύκων, μετά από προσομοίωση της πέψης (Kamiloglu et al., 2014).

Για την περίπτωση των ξηρών δαμάσκηνων, όπως αναφέρθηκε ήδη, το χλωρογενικό οξύ και τα ισομερή του αποτελούν τα σημαντικότερα φαινολικά συστατικά. Το χλωρογενικό οξύ απορροφάται μερικώς στο ανώτερο μέρος του γαστρεντερικού σωλήνα (Olthof et al., 2001) και μεταβολίζεται κυρίως στο ήπαρ και στους νεφρούς και λιγότερο από την εντερική μικροχλωρίδα προς καφεϊκό οξύ και κινικό οξύ (Olthof et al., 2003). Τα βακτήρια του εντερικού αυλού φαίνεται ότι μεταβολίζουν το καφεϊκό οξύ και τους εστέρες του, όπως το χλωρογενικό οξύ και το καφαρικό οξύ, σε βενζοϊκό οξύ το οποίο στη συνέχεια στο ήπαρ και στους νεφρούς δεσμεύεται

με μια γλυκίνη και αποβάλλεται από τον οργανισμό με τα ούρα, ως ιππουρικό οξύ (Gonthier et al., 2006, Olthof et al., 2003). Τα επίπεδα του ιππουρικού οξέος στο πλάσμα και στα ούρα φάνηκε να αυξάνονται σημαντικά μετά την κατανάλωση ξηρών δαμάσκηνων (Prior et al., 2002). Επιπλέον, συμβολή στην αύξηση των επιπέδων του ιππουρικού οξέος, μπορεί να έχει η αποικοδόμηση των προανθοκυανιδινών στο κόλον, καθώς και ο μεταβολισμός της κατεχίνης και της επικατεχίνης (Rios et al., 2003), ενώ μετά την πέψη ξηρών δαμάσκηνων, ανιχνεύθηκαν ίχνη άλλων υδροξυ-κινναμωμικών οξέων στο πλάσμα και στα ούρα, ως αποτέλεσμα του μεταβολισμού του χλωρογενικού οξέος (Shahidi & Chandrasekara, 2010). Πρόσληψη 100 g αποξηραμένων δαμάσκηνων Καλιφόρνιας από τρεις υγιείς εθελοντές οδήγησε σε μειωμένη ανάκτηση χλωρογενικού οξέος στα ούρα μετά από δύο και τέσσερις ώρες, ενώ στο πλάσμα αφενός τα επίπεδα του χλωρογενικού οξέος ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης αφετέρου παρατηρήθηκε αύξηση των επιπέδων φερουλικού οξέος και καφεϊκού οξέος στους δύο εθελοντές, δύο ώρες μετά την κατανάλωση (Cremin et al., 2001).

Αναφορικά με τη βιοπροσβασιμότητα των φυτοχημικών συστατικών των ξηρών βερίκοκων, αυτή έχει μελετηθεί σε επίπεδο ολικού φαινολικού περιεχομένου. Παρατηρήθηκε, σχεδόν τριπλασιασμός των φαινολικών συστατικών μετά την πέψη, σε σχέση με τις αρχικές ποσότητες που ανιχνεύθηκαν στα εκχυλίσματα αποξηραμένων βερίκοκων. Το φαινολικό περιεχόμενο του διαλελυμένου κλάσματος (βιοπροσβάσιμο κλάσμα) βρέθηκε ως 63% της αρχικής ποσότητας, ενώ σημαντική αύξηση παρατηρήθηκε στο ολικό φαινολικό περιεχόμενο του μη διαλελυμένου κλάσματος μετά την πέψη (Kamiloglu et al., 2014).

2.2 Βιταμίνες

2.2.1 Γενικά

Οι βιταμίνες αποτελούν απαραίτητα μικροθρεπτικά συστατικά. Πήραν το όνομά τους από τον Funk, ο οποίος ανακάλυψε μία ένωση που δρούσε ανασταλτικά κατά της ασθένειας Beriberi και την ονόμασε βιταμίνη B (vitamine B=vita+amine). Μεταγενέστερα ανακαλύφθηκε μια άλλη ένωση, που ονομάστηκε vitamine A, καθώς κι άλλες βιταμίνες που πήραν το όνομα τους από γράμματα της αλφαβήτου. Δεδομένου ότι οι περισσότερες βιταμίνες δεν περιέχουν αμινομάδα, τελικά το όνομα που διατηρούν σήμερα είναι vitamins και όχι vitamines. Αργότερα διευκρινίστηκε τόσο η δομή όσο και η δράση των βιταμινών, αλλά και ενώσεων που έχουν βιταμινική δράση (Elfalleh et al., 2009).

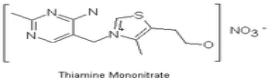
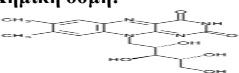
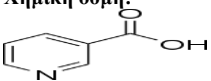
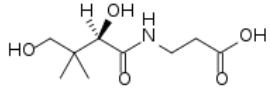
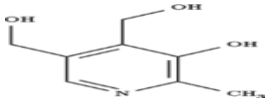
Οι βιταμίνες είναι οργανικά μόρια που συμμετέχουν σε διάφορες μεταβολικές λειτουργίες ως συστατικά ενζύμων ή συνενζύμων. Θεωρούνται απαραίτητα θρεπτικά συστατικά αφού εμπλέκονται σε βασικές λειτουργίες του οργανισμού όπως η ανάπτυξη και ο μεταβολισμός. Παρέχονται στον οργανισμό σχεδόν αποκλειστικά από την τροφή σε ποσότητες της τάξεως του mg ή µg ανά ημέρα (Ball, 2006).

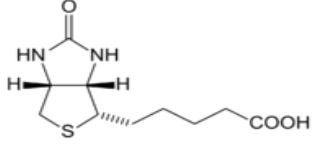
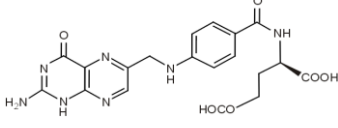
Οι βιταμίνες διακρίνονται σε δυο επιμέρους κατηγορίες, τις λιποδιαλυτές και τις υδατοδιαλυτές βιταμίνες. Οι υδατοδιαλυτές βιταμίνες συνήθως δε διατηρούνται για μεγάλο διάστημα στον οργανισμό γι'αυτό κρίνεται απαραίτητη η ημερήσια πρόσληψή τους από την τροφή. Όταν παρουσιαστεί πλεόνασμα κάποιας υδατοδιαλυτής βιταμίνης, τότε η περίσσεια απεκκρίνεται από τον οργανισμό με τα ούρα. Στις λιποδιαλυτές βιταμίνες περιλαμβάνονται οι A, D, E και K, η απορρόφηση και η μεταφορά των οποίων σχετίζεται με την απορρόφηση και τη μεταφορά των λιπιδίων και αποθηκεύονται στον οργανισμό.

Σε κάθε βιταμίνη συχνά αντιστοιχεί ένας αριθμός ενώσεων που επιδεικνύουν όμοια ή παρόμοια βιολογική δράση οι οποίες ονομάζονται βιταμερή (vitamers). Παρά το γεγονός ότι η Ημερήσια Συνιστώμενη Πρόσληψη (Dietary Reference Intake, DRI) αναφορικά με τις βιταμίνες είναι χαμηλή, διατροφή φτωχή σε βιταμίνες οδηγεί σε ασθένειες που σχετίζονται με ανεπάρκεια ή έλλειψη βιταμινών (Elfalleh et al., 2009). Εν γένει οι βιταμίνες παίζουν σημαντικό ρόλο ως προαγωγοί της υγείας, δεδομένου ότι αποτελούν απαραίτητα θρεπτικά συστατικά και συμμετέχουν στη διατήρηση υγιούς ανοσοποιητικού συστήματος (Anyakora et al., 2008).

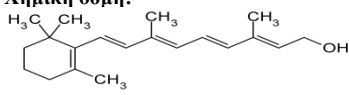
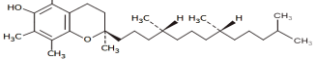
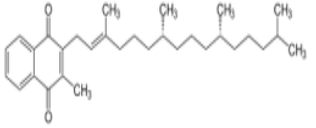
Ειδικότερα τις περασμένες δεκαετίες είχε παρατηρηθεί ότι ακόμα και μια μικρή έλλειψη μιας από τις υδατοδιαλυτές βιταμίνες, μπορούσε να οδηγήσει σε σοβαρά προβλήματα υγείας. Για παράδειγμα, έλλειψη βιταμίνης B1 (θειαμίνης) οδηγούσε στην ασθένεια Beriberi, η οποία προκαλούσε δυσλειτουργία του νευρικού και του πεπτικού συστήματος και καρδιαγγειακές παθήσεις (Sriram et al., 2012). Ανεπάρκεια βιταμίνης B2 (ριβοφλαβίνη), B3 (νιασίνη), B6 (πυριδοξίνη, πυριδοξαμίνη, πυριδοξάλη) και B7 (βιοτίνη) είχε ως συμπτώματα, δυσφορία που προερχόταν από το γαστρεντερικό σωλήνα και φλεγμονή στο δέρμα (Ball, 2006, Powers, 2003). Από την άλλη πλευρά, σπάνια εμφανίζεται ανεπάρκεια βιταμίνης B5 (παντοθενικού οξέος) αφού υπάρχει στις περισσότερες τροφές (Ball, 2006). Στους πίνακες που ακολουθούν (Πίνακας 2.1 και 2.2) αναφέρονται συνοπτικά γενικές πληροφορίες για τις βιταμίνες.

Πίνακας 2.1. Συνοπτικές πληροφορίες για τις υδατοδιαλυτές βιταμίνες (Βουδούρη Ε.Κ., & Κοντομηνά Μ, 1983, Μπόσκου Δ., 2004)

Υδατοδιαλυτές Βιταμίνες	Θειαμίνη (B1)	Ριβοφλαβίνη (B2)	Νιασίνη (B3)	Παντοθενικό οξύ (B5)	Πυριδοξίνη (B6)
	Πηγές: Δημητριακά ολικής αλέσεως, λαχανικά, κρέας. Μορφή στα τρόφιμα: Στα ζωϊκά τρόφιμα βρίσκεται σε δεσμευμένη μορφή (πυροφωσφορική θειαμίνη) η οποία όμως υδρολύεται από φωσφατάσες. Η απορρόφησή της επιτυγχάνεται σε ικανοποιητικά για τις ανάγκες του οργανισμού επίπεδα. Απορρόφηση: Στο έντερο και ακολουθεί αναδημιουργία της πυροφωσφορικής θειαμίνης στο ήπαρ Δράσεις: Μεταβολισμός υδατανθράκων, λιπών και πρωτεϊνών, για τη μετατροπή του πυροσταφυλικού οξέος σε ακέτυλο-συνένζυμο Α (Ac-CoA), το οποίο μπαίνει στον κύκλο του Krebs και αποδίδει ενέργεια, παραγωγή ενέργειας στα κύτταρα. Ημερήσιες συνιστώμενες προσλήψεις: Για γυναίκες 19 ετών και άνω 1,1-1,2 mg, για γυναίκες κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης και της γαλουχίας 1,4 mg και για ενήλικες άνδρες 1,2 mg. Χημική δομή:  Thiamine Mononitrate	Πηγές: Γάλα και προϊόντα του, κρέας και αυγά, δημητριακά, λαχανικά, όσπρια και φρούτα. Μορφή στα τρόφιμα: Δεσμευμένη και αποικοδομείται στο στομάχι με τη δράση οξέων και παγκρεατικών ενζύμων. Απορρόφηση: Η ελεύθερη ριβοφλαβίνη απορροφάται από το λεπτό έντερο, ενώ στη δεσμευμένη μορφή της φαίνεται ότι δε μπορεί να απορροφηθεί από τον οργανισμό. Δράσεις: Παίρνει μέρος στο μεταβολισμό των υδατανθράκων, του λίπους και των πρωτεϊνών, ενώ απαιτείται και στο μεταβολισμό της βιταμίνης B6. Παρουσιάζει σημαντική σταθερότητα κατά τη θέρμανση, αλλά είναι εξαιρετικά φωτοευαίσθητη, αφού επί παραδείγματι τα ¾ της περιεχόμενης ριβοφλαβίνης του γάλακτος μπορεί να χαθούν αν αυτό παραμείνει εκτεθειμένο απευθείας στο ηλιακό φως για περισσότερες από 3½ ώρες. Ημερήσιες συνιστώμενες προσλήψεις: Για γυναίκες από 19 ετών και άνω 1,1 mg/ημέρα, κατά την εγκυμοσύνη και τη γαλουχία, 1,4 και 1,6 mg/ημέρα αντίστοιχα και για ενήλικες άνδρες 1,3 mg/ημέρα. Χημική δομή: 	Πηγές: Κρέας (κυρίως το συκώτι), λαχανικά, δημητριακά, καφές, τσάι, ψάρια. Μορφή στα τρόφιμα: Βρίσκεται κυρίως σε δεσμευμένη μορφή (αδενίνο-νικοτιναμίδιο δινουκλεοτίδιο, NAD/NADP), για το λόγο αυτό η νιασίνη των περισσότερων τροφών, είναι χαμηλής βιολογικής αξίας. Η θρυπτοφάνη, πρόδρομος της βιταμίνης, μετέχει μερικώς στην κάλυψη των ημερήσιων αναγκών σε βιταμίνη, αφού από 60 mg θρυπτοφάνης παράγεται περίπου 1 mg νιασίνης. Απορρόφηση: Τα NAD/NADP υδρολύονται στο έντερο και παράγεται νικοτιναμίδιο, το οποίο μαζί με το νικοτινικό οξύ, απορροφώνται από το στομάχι και κυρίως από το λεπτό έντερο. Ο τρόπος με τον οποίο απορροφάται η νιασίνη εξαρτάται από το προσλαμβανόμενο ποσό. Στο πλάσμα η νιασίνη υπάρχει και με τις δύο μορφές. Ημερήσιες συνιστώμενες προσλήψεις: Για άνδρες και γυναίκες από 19 ετών και άνω είναι 16 και 14 mg/ημέρα αντίστοιχα, ενώ διαφοροποιούνται για τις περιόδους εγκυμοσύνης και γαλουχίας και ορίζονται ως 18 και 17 mg/ημέρα. Χημική δομή: 	Πηγές: Βρίσκεται σχεδόν παντού στη φύση, γεγονός που αποκλείει την ανεπάρκεια σε αυτή τη βιταμίνη. Πηγές παντοθενικού οξέος είναι τα αυγά, το κρέας (κυρίως το συκώτι) και τα λαχανικά. Μορφή στα τρόφιμα: Το παντοθενικό οξύ βρίσκεται κυρίως υπό τη μορφή συνενζύμου Α (CoA). Απορρόφηση: Η απορρόφηση γίνεται στον ειλεό και ακολουθεί η είσοδος στην κυκλοφορία του αίματος για τη μεταφορά του στα κύτταρα. Ημερήσιες συνιστώμενες προσλήψεις: Για τους ενήλικες είναι τα 5 mg, για γυναίκες κατά την εγκυμοσύνη και το θηλασμό ορίζονται τα 6 και 7 mg/ημέρα αντίστοιχα. Χημική δομή: 	Πηγές: Πηγές των βιταμερών της βιταμίνης B6 αποτελούν πολλά τρόφιμα, ενώ στα φυτικά τρόφιμα υπάρχει κυρίως η πυριδοξίνη, με τα άλλα βιταμερή να βρίσκονται κυρίως στα ζωϊκά τρόφιμα. Μορφή στα τρόφιμα: Υπό τον όρο βιταμίνη B6 υπάρχουν 3 βιταμερή, η πυριδοξίνη, η πυριδοξάλη και η πυριδοξαμίνη. Οι ενώσεις αυτές έχουν παρόμοια δραστηριότητα και αλληλομετατρέπονται. Η βιταμίνη B6 δρα κυρίως ως συνένζυμο σε ενζυμικές αντιδράσεις στο μεταβολισμό των αμινοξέων και πρωτεϊνών και στον καταβολισμό του γλυκογόνου κι επιπλέον δρα ως στεροειδής ορμόνη. Ημερήσιες συνιστώμενες προσλήψεις: Για τις ενήλικες γυναίκες 1,3 mg και για τις γυναίκες από 51 ετών και άνω 1,5 mg, ενώ κατά την εγκυμοσύνη και τη γαλουχία αυξάνονται στα 1,9 και 2,0 mg αντίστοιχα. Για ενήλικες άνδρες καθορίστηκαν ως 1,3 mg και για άνδρες από 51 ετών και άνω 1,7 mg. Χημική δομή: 

Βιοτίνη (B7)	Φυλλικό οξύ (B9)	Κοβαλαμίνη (B12)	Ασκορβικό οξύ (C)
Πηγές: Κρέας, αυγά, λαχανικά και δημητριακά. Μορφή στα τρόφιμα: Βρίσκεται δεσμευμένη σε πρωτεΐνες. Η δεσμευμένη βιοτίνη, προκειμένου να απορροφηθεί αποικοδομείται με δράση πρωτεολυτικών ενζύμων.] Ηρεμήσιες συνιστώμενες προσλήψεις: Για ενήλικες 19 ετών και άνω είναι τα 30 µg ημερησίως, ενώ για γυναίκες έγκυες και θηλάζουσες οι τιμές ανέρχονται στα 30 και 35 µg ημερησίως αντίστοιχα. Χημική δομή: 	Πηγές :Τα ζωικά και τα φυτικά τρόφιμα, ενώ καλές πηγές αποτελούν το σπανάκι, τα μανιτάρια, τα πράσινα λαχανικά και το συκώτι. Το φυλλικό οξύ φαίνεται να επηρεάζεται από την επεξεργασία των τροφών, αφού το μαγείρεμα μπορεί να προκαλέσει απώλεια φυλλικού οξέος έως και 90%. Απορρόφηση: Για να επιτευχθεί η απορρόφηση του φυλλικού οξέος απαιτείται υδρόλυση από ένζυμα που βρίσκονται στο παγκρεατικό υγρό, στις ψυκτροειδείς παρυφές του εντέρου και στη χολή και τελικά απορροφάται από το λεπτό έντερο. Το φυλλικό οξύ συμμετέχει στο μεταβολισμό αμινοξέων και στη σύνθεση πουρινών και πυριμιδινών. Ηρεμήσιες συνιστώμενες προσλήψεις: Για ενήλικες 400 µg/ημέρα, ενώ διαφοροποιούνται για γυναίκες εγκυμονούσες και θηλάζουσες σε 600 µg/ημέρα και 500 µg/ημέρα. Χημική δομή: 	Πηγές: Κρέας (κυρίως το συκώτι), ψάρια και οστρακοειδή και σε μικρότερα ποσοστά το γάλα και τα προϊόντα του. Η κυανοκοβαλαμίνη υπάρχει επίσης στον καπνό. Μορφή στα τρόφιμα: Η διαθεσιμότητα της βιταμίνης B12 μπορεί να ελαττωθεί από τη βιταμίνη C. Βιταμίνη C που λαμβάνεται κατά τη διάρκεια του γεύματος ή μέσα στην επόμενη ώρα, σε δόσεις της τάξεως των 500 mg και άνω μπορεί να ελαττώσει τη διαθεσιμότητα της B12 από την τροφή. Απορρόφηση: Πρώτα λαμβάνει χώρα η αποδέσμευσή της από τις πρωτεΐνες. Αυτό γίνεται κυρίως στο στομάχι με τη δράση της πεψίνης. Η ελεύθερη κοβαλαμίνη στη συνέχεια εισέρχεται στο λεπτό έντερο και τελικά παρουσία ασβεστίου γίνεται η απορρόφηση της βιταμίνης. Ο βαθμός απορρόφησης εξαρτάται αντιστρόφως ανάλογα από τη διαιτητική πρόσληψη. Δράσεις: Είναι απαραίτητη για την ομαλή ανάπτυξη, την ισορροπία του νευρικού συστήματος, τον ομαλό σχηματισμό του αίματος. Ηρεμήσιες συνιστώμενες προσλήψεις: για ενήλικες είναι 2,4 µg ημερησίως. Αυξήσεις κατά 0,2 και 0,4 µg/ημέρα κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης και της γαλουχίας. Άτομα ηλικίας 51 ετών και άνω θα πρέπει να καταναλώνουν τρόφιμα που είναι εμπλουτισμένα σε βιταμίνη B12 ή να καταναλώνουν συμπληρώματα που να περιέχουν B12.	Πηγές: Πορτοκάλι και ο χυμός του, κουνουπίδι, μπρόκολο, πράσινες πιπεριές. Τα εσπεριδοειδή θεωρούνται ως σημαντικότερες πηγές της βιταμίνης. Μορφή στα τρόφιμα: Η δραστική βιταμίνη C είναι το L-(+)-ασκορβικό οξύ, ενώ τα μεγαλύτερα ποσά βιταμίνης C παράγονται από τη γλυκόζη, διαδικασία που δε μπορεί να επιτελέσει ο ανθρώπινος οργανισμός. Το ασκορβικό οξύ συμμετέχει στη σύνθεση κολλαγόνου, καρνιτίνης και νευροδιαβιβαστών, ενώ επιδεικνύει σημαντική αντιοξειδωτική δράση. Ηρεμήσιες συνιστώμενες προσλήψεις: 90 mg ημερησίως για τους ενήλικες άνδρες και 75 mg ημερησίως για τις ενήλικες γυναίκες, ενώ για τις εγκυμονούσες και θηλάζουσες οι τιμές καθορίζονται ως 85 mg ημερησίως και 120 mg ημερησίως. Αξίζει να σημειωθεί, ότι για την περίπταση των καπνιστών συνίσταται η κατανάλωση επιπλέον 35 mg καθώς φαίνεται ότι το κάπνισμα μειώνει τα αποθέματά του στον οργανισμό.

Πίνακας 2.2. Συνοπτικές πληροφορίες για τις λιποδιαλυτές βιταμίνες

Λιποδιαλυτές Βιταμίνες	Βιταμίνη Α	Βιταμίνη D	Βιταμίνη Ε	Βιταμίνη Κ
	Πηγές - Μορφή στα τρόφιμα: Στα ζωικά τρόφιμα η βιταμίνη Α βρίσκεται κυρίως ως ρετινόλη, ρετινάλη ή ρετινοϊκό οξύ, ενώ στα φυτικά τρόφιμα η βιταμίνη Α απαντάται υπό τη μορφή προβιταμίνης Α, δηλαδή ως β-καροτένιο ή ως άλλα καροτενοειδή, συστατικά που αποτελούν χρωστικές των φυτών και παρουσιάζουν τη βιολογική δράση του β-καροτενίου. Η ρετινόλη απαντάται κυρίως με τη μορφή εστέρων του παλμιτικού οξέος και απορροφάται μετά την υδρόλυσή τους. Τα ρετινοειδή βρίσκονται σε ζωικά προϊόντα, όπως το συκώτι, τα γαλακτοκομικά και τα λιπαρά ψάρια, ενώ η ρετινάλη βρίσκεται κυρίως σε τροφές όπως το αυγοτάραχο και τα αυγά. Τα ρετινοειδή αποτελούνται από ομάδες ισοπρενίου συνδεδεμένες μεταξύ τους με σύνδεση «κεφαλή-ουρά». Δράσεις: Η βιταμίνη Α εμπλέκεται σε μηχανισμούς της όρασης, της ανάπτυξης του οργανισμού, στο ανοσοποιητικό σύστημα, ενώ τα καροτενοειδή δρουν ως αντιοξειδωτικά και προστατευτικά έναντι καρδιαγγειακών παθήσεων και καρκίνου. Ηρεμήσιες συνιστώμενες προσλήψεις: 900 μg και 700 μg για τους ενήλικες άνδρες και γυναίκες αντίστοιχα, ενώ κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης και του θηλασμού οι ποσότητες καθορίζονται ως 770 μg και 1300 μg ημερησίως. Χημική δομή: 	Πηγές - Μορφή στα τρόφιμα: Κρέας, αυγά, γαλακτοκομικά προϊόντα και κάποια ψάρια. Η βιταμίνη D3 υπάρχει σε πράσινα φυλλώδη λαχανικά. Στα φυτά υπάρχει το στεροειδές εργοστερόλη το οποίο ενεργοποιούμενο από την υπεριώδη ακτινοβολία οδηγεί στην εργοκαλσιφερόλη (D2). Στην επιδερμίδα των ζωικών οργανισμών υπάρχει η 7-δεϋδροχοληστερόλη η οποία με ακτιβολία (290-315 nm) οδηγεί σεپرκαλσιφερόλη (D3). Και οι δύο βιταμίνες D έχουν την ίδια δράση ενώ οι προβιταμίνες τους στερούνται βιολογικής δράσης εκτός αν ακτινοβοληθούν. Λαοί που εκτίθενται περισσότερο στον ήλιο προσβάλλονται λιγότερο από ραχίτιδα, γιατί οι υπεριώδεις ακτίνες μετατρέπουν τις προβιταμίνες σε βιταμίνες D. Δράσεις: Η βιταμίνη D ως καλσιτριόλη, βοηθά την απορρόφηση και επαναρρόφηση ασβεστίου και φωσφόρου, συνεργεί στην κυτταρική διαφοροποίηση, τον πολλαπλασιασμό και την ανάπτυξη των οργανισμών και δρα ως στεροειδής ορμόνη. Ηρεμήσιες συνιστώμενες προσλήψεις: Για ενήλικες τα 5-15 μg, ενώ η ποσότητα αυτή παραλείπεται κατά την έκθεση στο ηλιακό φως, αφού βιταμίνης D συντίθεται στην επιδερμίδα κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Χημική δομή: 	Πηγές - Μορφή στα τρόφιμα: Τόσο τα φυτικά όσο και τα ζωικά τρόφιμα, ενώ πλουσιότερα σε βιταμίνη Ε είναι τα φυτικά έλαια. Οι τοκοφερόλες βρίσκονται στα φύλλα και σε άλλα πράσινα μέρη των φυτών. Τα φύλλα και οι χλωροπλάστες των φυτών περιέχουν κυρίως α-τοκοφερόλη ενώ οι β-, γ-, και δ-τοκοφερόλες βρίσκονται κυρίως σε περιοχές του φυτού εκτός των χλωροπλάστων και οι τοκοτριενόλες βρίσκονται κυρίως στα λαχανικά και τα σιτηρά. Στα ζωικά τρόφιμα η α-τοκοφερόλη βρίσκεται κυρίως στους λιπαρούς ιστούς. Η κατεργασία και η αποθήκευση των τροφών μπορεί να επηρεάσει το επίπεδο περιεχόμενης βιταμίνης Ε. Η α-τοκοφερόλη παρουσιάζει τη μεγαλύτερη βιταμινική δραστηριότητα και ακολουθούν οι υπόλοιπες. Δράσεις: Δρουν ως αντιοξειδωτικά τροφίμων, προστατεύοντας τα ευοξειδωτα συστατικά τους, όπως ακόρεστα λιπαρά οξέα, καροτένια και ασκορβικό οξύ. Οι τοκοτριενόλες επιδρούν στο μεταβολισμό της χοληστερόλης και στην καταστολή της ανάπτυξης όγκων και κυτταρικού πολλαπλασιασμού. Ηρεμήσιες συνιστώμενες προσλήψεις: 15 mg τόσο για τους άνδρες όσο και για τις γυναίκες. Χημική δομή: 	Πηγές - Μορφή στα τρόφιμα: Κυρίως τα φυτικά τρόφιμα, όπως το σπανάκι, ενώ φαίνεται ότι σχετίζεται με τα επίπεδα χλωροφύλλης. Καλές πηγές βιταμίνης K1 αποτελούν επίσης κάποια φυτικά έλαια. Υπάρχουν διάφορες μορφές βιταμίνης Κ και όλες ανήκουν στις ναφθοκινόνες (φυλλοκινόνη K1, μενακινόνη K2, μεναδιόνη K3). Δράσεις: Η βιταμίνη Κ επιδρά, στην πήξη του αίματος και στις πρωτεΐνες των οστών. Ηρεμήσιες συνιστώμενες προσλήψεις: Τα 120 μg/ημέρα και για ενήλικες γυναίκες τα 90 μg/ημέρα. Με βάση σειρά διαιτητικών μελετών πρόσληψης βιταμίνης Κ έχει βρεθεί ότι για να διατηρηθεί ο φυσιολογικός ρυθμός πήξης του αίματος απαιτείται περίπου 1 μg/kg βάρους. Χημική δομή: 

2.2.2 Περιεχόμενο φρούτων, φρέσκων και αποξηραμένων, σε βιταμίνες

Οι πληροφορίες που αφορούν στο περιεχόμενο σε βιταμίνες των φρούτων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία καθιστούν σαφές ότι τα φρούτα αυτά αποτελούν πηγές βιταμινών αφού περιέχουν υδατοδιαλυτές και λιποδιαλυτές βιταμίνες, τόσο τα φρέσκα όσο και η αποξηραμένη τους μορφή. Το περιεχόμενο σε βιταμίνες των τροφίμων γενικότερα, και ειδικότερα των φρούτων, φαίνεται να διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος και την ποικιλία, την περιοχή καλλιέργειας, την περίοδο συγκομιδής, την αποθήκευση και την επεξεργασία τους, δηλαδή την ακολουθούμενη πρακτική ξήρανσης (Franke et al., 2004).

Σταφύλια- Σταφίδες

Τα σταφύλια περιέχουν σημαντικές ποσότητες υδατοδιαλυτών βιταμινών, όπως ασκορβικό οξύ (3,2-6,5 mg/100g), θειαμίνη (περίπου 0,069 mg/100 g), ριβοφλαβίνη (0,070-1,500 mg/100 g), νιασίνη (0,188 mg/100 g), βιταμίνη B6 (0,086 mg/100 g) και φυλλικό οξύ (2 μg/100 g) (Kervers et al., 2007, USDA database, 2018). Επιπλέον, περιέχουν μικρότερες ποσότητες λιποδιαλυτών βιταμινών, όπως βιταμίνη A (3 μg/100 g), E (0,19 mg/100 g) και K (14,6 μg/100 g) (Booth et al., 1995, USDA database, 2018).

Οι σταφίδες περιέχουν υδατοδιαλυτές βιταμίνες, ήτοι ασκορβικό οξύ (2,3-4,7 mg/100 g), θειαμίνη (0,106-0,160 mg/100 g), ριβοφλαβίνη (0,125-0,142 mg/100 g), νιασίνη (0,766-1,615 mg/100 g), βιταμίνη B6 (0,174-0,296 mg/100 g), φυλλικό οξύ (5-10 μg/100 g) αλλά και λιποδιαλυτές, ήτοι βιταμίνη A (4 μg/100 g), E (0,11-0,12 mg/100 g) και K (3,3-3,5 μg/100 g) (Booth et al., 1995). Οι τιμές που παρατίθενται από την πρωτογενή βιβλιογραφία είναι σε συμφωνία με εκείνες που δίνει η βάση δεδομένων για το περιεχόμενο των σταφίδων σε βιταμίνες (USDA database, 2018).

Δαμάσκηνα- Αποξηραμένα δαμάσκηνα

Τα δαμάσκηνα περιέχουν ασκορβικό οξύ (9,5 mg/100 g), θειαμίνη (0,028 mg/100 g), ριβοφλαβίνη (0,026 mg/100 g), νιασίνη (0,417 mg/100 g), βιταμίνη B6 (0,029 mg/100 g) και φυλλικό οξύ (5 μg/100 g) (Wills et al., 1983). Οι λιποδιαλυτές βιταμίνες που έχουν βρεθεί στα

δαμάσκηνα είναι η βιταμίνη Α (17 $\mu\text{g}/100\text{ g}$), η Ε (0,26 $\text{mg}/100\text{ g}$) και η Κ (6,4 $\mu\text{g}/100\text{ g}$) (Booth et al., 1995).

Στα αποξηραμένα δαμάσκηνα έχουν ανιχνευθεί και ποσοτικοποιηθεί οι υδατοδιαλυτές βιταμίνες ασκορβικό οξύ (0,6-2,9 $\text{mg}/100\text{ g}$), θειαμίνη (0,024-0,051 $\text{mg}/100\text{ g}$), ριβοφλαβίνη (0,100-0,186 $\text{mg}/100\text{g}$), νιασίνη (0,723-1,882 $\text{mg}/100\text{g}$), βιταμίνη Β6 (0,205-0,218 $\text{mg}/100\text{g}$) και φυλλικό οξύ (4 $\mu\text{g}/100\text{g}$). Έχουν επίσης, βρεθεί λιποδιαλυτές βιταμίνες, ήτοι βιταμίνη Α (17-39 $\mu\text{g}/100\text{g}$), βιταμίνη Ε (0,19-0,43 $\text{mg}/100\text{g}$) και βιταμίνη Κ (59,5 $\mu\text{g}/100\text{g}$) (Booth et al., 1995). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι παραπάνω τιμές είναι σε συμφωνία με εκείνες που αναφέρονται στη βάση δεδομένων USDA για το περιεχόμενο των δαμάσκηνων (φρέσκων και αποξηραμένων) σε βιταμίνες (USDA database, 2018).

Σύκα- Αποξηραμένα σύκα

Τα σύκα περιέχουν υδατοδιαλυτές βιταμίνες, ήτοι ασκορβικό οξύ (2,0 $\text{mg}/100\text{g}$), θειαμίνη (0,060 $\text{mg}/100\text{g}$), ριβοφλαβίνη (0,050 $\text{mg}/100\text{g}$), νιασίνη (0,400 $\text{mg}/100\text{g}$), βιταμίνη Β6 (0,113 $\text{mg}/100\text{g}$) και φυλλικό οξύ (6 $\mu\text{g}/100\text{g}$). Στα σύκα έχουν προσδιοριστεί επίσης λιποδιαλυτές βιταμίνες, όπως βιταμίνη Α (7 $\mu\text{g}/100\text{g}$), Ε (0,11 $\text{mg}/100\text{g}$) και Κ (4,7 $\mu\text{g}/100\text{g}$) (USDA database, 2018).

Τα αποξηραμένα σύκα περιέχουν υδατοδιαλυτές βιταμίνες σε συγκεντρώσεις 1,2-4,4 $\text{mg}/100\text{g}$ για το ασκορβικό οξύ, 0,011-0,085 $\text{mg}/100\text{g}$ για τη θειαμίνη, 0,082-0,110 $\text{mg}/100\text{g}$ για τη ριβοφλαβίνη, 0,619-0,640 $\text{mg}/100\text{g}$ για τη νιασίνη, 0,106-0,133 $\text{mg}/100\text{g}$ για τη βιταμίνη Β6 και 1-9 $\mu\text{g}/100\text{g}$ για το φυλλικό οξύ. Επιπλέον, φαίνεται ότι περιέχουν και λιποδιαλυτές βιταμίνες, ήτοι βιταμίνη Ε (0,15-0,35 $\text{mg}/100\text{g}$) και βιταμίνη Κ (15,6 $\mu\text{g}/100\text{g}$) (USDA database, 2018).

Κεράσια και βύσσινα- Αποξηραμένα κεράσια και βύσσινα

Οι εργασίες που αφορούν στο περιεχόμενο των κερασιών σε βιταμίνες, δείχνουν τις υδατοδιαλυτές βιταμίνες να έχουν τις ακόλουθες τιμές: ασκορβικό οξύ 7,0 $\text{mg}/100\text{g}$ (Kevers et al., 2007, Usenik et al., 2008), θειαμίνη 0,027 $\text{mg}/100\text{g}$, ριβοφλαβίνη 0,033 $\text{mg}/100\text{g}$, νιασίνη 0,154 $\text{mg}/100\text{g}$, βιταμίνη Β6 0,049 $\text{mg}/100\text{g}$ και φυλλικό οξύ $\text{mg}/100\text{g}$ (Wills et al., 1983). Οι λιποδιαλυτές βιταμίνες που έχουν βρεθεί είναι η βιταμίνη Α (3 $\mu\text{g}/100\text{g}$), η βιταμίνη Ε (0,07 $\text{mg}/100\text{g}$) και η βιταμίνη Κ (2,1 $\mu\text{g}/100\text{g}$) (Booth et al., 1995).

Τα βύσσина περιέχουν τόσο υδατοδιαλυτές όσο και λιποδιαλυτές βιταμίνες. Αναφορικά με τις υδατοδιαλυτές βιταμίνες, τα βύσσина περιέχουν ασκορβικό οξύ (10,0 mg/100g), θειαμίνη (0,030 mg/100g), ριβοφλαβίνη (0,040 mg/100g), νιασίνη (0,400 mg/100g), βιταμίνη B6 (0,044 mg/100g) και φυλλικό οξύ (περίπου 8 μg/100g) (Wills et al., 1983). Οι λιποδιαλυτές βιταμίνες που περιέχονται στα βύσσина, είναι βιταμίνη A (64 μg/100 g), E (0,07 mg/100g) και K (2,1 μg/100g) (USDA database 2018).

Τα αποξηραμένα κεράσια και βύσσина, περιέχουν ασκορβικό οξύ (19,3 mg/100g), θειαμίνη (0,058 mg/100g), ριβοφλαβίνη (0,101 mg/100g), νιασίνη (0,867 mg/100g), βιταμίνη B6 (0,101 mg/100g), φυλλικό οξύ (11 μg/100g), βιταμίνη A (141 μg/100g), βιταμίνη E (0,17 mg/100g) και βιταμίνη K (5,1 μg/100g) (Booth et al., 1995). Οι τιμές που έχουν δημοσιευθεί τόσο για τα φρέσκα κεράσια και βύσσина όσο και για τα αποξηραμένα, είναι σε συμφωνία με εκείνες που δίνει η βάση δεδομένων USDA για το περιεχόμενό τους σε βιταμίνες (USDA database, 2018).

Βερίκοκα- Αποξηραμένα βερίκοκα

Στα βερίκοκα περιέχονται ασκορβικό οξύ (10,0 mg/100g) (Kevers et al., 2007), θειαμίνη (0,030 mg/100g), ριβοφλαβίνη (0,040 mg/100g), νιασίνη (0,600 mg/100g), βιταμίνη B6 (0,054 mg/100g) και φυλλικό οξύ (9 μg/100g) (Wills et al., 1983). Επιπλέον, περιέχονται και λιποδιαλυτές βιταμίνες, ήτοι βιταμίνη A, της οποίας τα επίπεδα σε βερίκοκα που καταναλώνονται στο Ηνωμένο Βασίλειο βρέθηκαν ως 1803 μg/100g (Hart et al., 1995), ενώ σύμφωνα με βάση δεδομένων (USDA database, 2018) η βιταμίνη A των βερίκοκων είναι 96 μg/100g, E (0,89 mg/100g) και K (3,3 μg/100 g) (Booth et al., 1995).

Αναφορικά με τα αποξηραμένα βερίκοκα, υπάρχουν πληροφορίες γι'αυτά που έχουν υποστεί προκατεργασία με θείωση, τα οποία βρέθηκαν να περιέχουν ασκορβικό οξύ (1,0 mg/100 g), θειαμίνη (0,015 mg/100 g), ριβοφλαβίνη (0,074 mg/100 g), νιασίνη (2,589 mg/100 g), βιταμίνη B6 (0,143 mg/100 g) και φυλλικό οξύ (10 μg/100 g) και λιποδιαλυτές βιταμίνες, όπως βιταμίνη A, η οποία κυμαίνεται στη βιβλιογραφία από 180 μg/100 g έως 1014 μg/100 g (Hart et al., 1995), E (4,33 mg/100 g) και K (3,1 μg/100 g) (USDA database, 2018). Το περιεχόμενο σε καροτενοειδή (προβιταμίνη A), φρέσκων κι αποξηραμένων βερίκοκων που συλλέχθηκαν από διάφορες περιοχές της Κροατίας, διαφοροποιήθηκε από περιοχή σε περιοχή. Επιπλέον, μεταξύ των επιμέρους καροτενοειδών, το β-καροτένιο ήταν αυτό με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, έως 795 μg/100 g, του οποίου οι τιμές αυξάνονταν κατά την ωρίμανση των φρούτων (Dragovic-Uzelac et al., 2007).

Ροδάκινα και Νεκταρίνια- Νωπά και αποξηραμένα

Τα ροδάκινα και τα νεκταρίνια περιέχουν ασκορβικό οξύ (5,4-6,6 mg/100 g) (Kevers et al., 2007), θειαμίνη (0,024-0,034 mg/100 g), ριβοφλαβίνη (0,027-0,031 mg/100 g), νιασίνη (0,806-1,125 mg/100 g), βιταμίνη B6 (0,025 mg/100 g) και φυλλικό οξύ (4-5 µg/100 g) (Wills et al., 1983), βιταμίνη A (16-17 µg/100 g) (Bureau et al., 2006), E (0,73-0,77 mg/100 g) και K (2,2-2,6 µg/100 g) (Booth et al., 1995).

Αναφορικά με τα αποξηραμένα ροδάκινα και νεκταρίνια, υπάρχουν πληροφορίες γι'αυτά που έχουν υποστεί προκατεργασία με θείωση. Τα αποξηραμένα ροδάκινα βρέθηκαν να περιέχουν ασκορβικό οξύ (3,7-4,8 mg/100 g), θειαμίνη (0,002-0,005 mg/100 g), ριβοφλαβίνη (0,021-0,212 mg/100 g), νιασίνη (1,519-4,375 mg/100 g), βιταμίνη B6 (0,038-0,067 mg/100 g), φυλλικό οξύ (10 µg/100 g), βιταμίνη A (10-108 µg/100 g), βιταμίνη E (0,06-0,19 mg/100 g) και βιταμίνη K (15,7 µg/100 g) (Booth et al., 1995). Οι τιμές που έχουν δημοσιευθεί είναι σε συμφωνία με εκείνες που δίνει η βάση δεδομένων USDA για το περιεχόμενό τους σε βιταμίνες (USDA database, 2018).

2.2.3 Βιοδιαθεσιμότητα και βιοπροσβασιμότητα βιταμινών

Μελέτες βιοπροσβασιμότητας και βιοδιαθεσιμότητας των περιεχόμενων βιταμινών των αποξηραμένων και φρέσκων φρούτων σπανίζουν. Στο κείμενο που ακολουθεί παρατίθενται κάποια γενικά στοιχεία για τη βιοπροσβασιμότητα και βιοδιαθεσιμότητα βιταμινών.

Οι παράγοντες που επιδρούν και μειώνουν τη βιοδιαθεσιμότητα της πυριδοξίνης (βιταμίνης B6) από διάφορα τρόφιμα περιλαμβάνουν αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των τροφίμων (προϊόντα παρουσία αμινοξέων) (Reynolds et al., 1988). Ο γλυκοζίτης της πυριδοξίνης (5'-β-D-γλυκοζίτης πυριδοξίνης, PN-γλυκοζίτης) είναι η φυσικά απαντώμενη μορφή βιταμίνης B6 σε φρούτα, λαχανικά και δημητριακά. Η βιοδιαθεσιμότητα του PN-γλυκοζίτη, ως πηγή βιταμίνης B6, εξαρτάται κυρίως από την έκταση της *in vivo* ενζυματικής υδρόλυσης (Nakano et al., 1997). Οι Ekanayake & Nelson (1986) προσδιόρισαν τη βιοδιαθεσιμότητα της βιταμίνης B6 από σύνθετο γεύμα αποτελούμενο από άμυλο (ελεύθερο βιταμίνης), αραβοσιτέλαιο, δεξτρόζη, και αραβόσιτο, το οποίο είχε εμπλουτιστεί με 20, 60 και 100% της συνιστώμενης ημερήσιας ποσότητας βιταμίνης B6. Τα αποτελέσματα κατέδειξαν ότι τα επίπεδα πυριδοξίνης και πυριδοξάλης βρέθηκαν μειωμένα σημαντικά σε όλες τις δίαιτες που αξιολογήθηκαν σε σχέση με τα αντίστοιχα του σιτηρεσίου αναφοράς, ενώ τα επίπεδα πυριδοξαμίνης παρέμειναν αμετάβλητα.

Αναφορικά με τη βιοδιαθεσιμότητα του φυλλικού οξέος (βιταμίνη B9), αυτή εξαρτάται από διάφορους παράγοντες συμπεριλαμβανομένης της εντερικής αποικοδόμησης του φυλλικού οξέος, της παρουσίας συστατικών που θα μπορούσαν να επηρεάσουν τη σταθερότητά του κατά τη διάρκεια της πέψης και του υποστρώματος των τροφίμων (McNulty & Pentieva, 2004). Για να απορροφηθεί το φυλλικό οξύ πρέπει να μετατραπεί σε μονογλουταμινική μορφή, η οποία υδρολύεται από υδρολάσες. Η δράση των υδρολασών αυτών αναστέλλεται παρουσία ενζύμων και οργανικών οξέων όπως κιτρικό οξύ και μηλικό οξύ, μειώνοντας έτσι τη βιοδιαθεσιμότητα του φυλλικού οξέος (Wei & Gregory, 1998). Μελέτες έχουν δείξει ότι τα οργανικά οξέα που υφίστανται στα φασόλια, τη μπανάνα και το σπανάκι προκαλούν αναστολή της τάξεως του 35%, ενώ προκαλούν μια πιο δραστική αναστολή στη ντομάτα (46%) και σε χυμό πορτοκαλιού (80%) (Bhandari & Gregory, 1990). Δεδομένου ότι το φυλλικό οξύ είναι μια σχετικά ασταθής βιταμίνη, η ακτινοβολία (Galán et al., 2010) και η γλυκοζυλίωση (Munyaka et al., 2010), φαίνεται ότι αυξάνουν τις απώλειες φυλλικού οξέος. Η οξείδωση του φυλλικού οξέος επηρεάζεται από παράγοντες όπως η ποσότητα του υπάρχοντος οξυγόνου, η θερμοκρασία, η πίεση, το pH, το

φως, τα μεταλλικά ιόντα και η διάρκεια της έκθεσης σε οξειδωτικά. Ενώσεις όπως το ασκορβικό οξύ, οι οποίες διαθέτουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες, βοηθούν στη σταθεροποίηση της βιταμίνης, αυξάνοντας έτσι τη βιοδιαθεσιμότητά της (Öhrvik et al., 2010). Το υπόστρωμα του τροφίμου διαδραματίζει επίσης σημαντικό ρόλο. Σε μια μελέτη (Castenmiller et al., 2000) διαπιστώθηκε ότι η κατανάλωση τεμαχισμένου σπανακιού, σε αντίθεση με ολόκληρο το φύλλο σπανάκι, οδήγησε σε υψηλότερα επίπεδα φυλλικού οξέος στο πλάσμα υγιών ατόμων. Ομοίως, η κατανάλωση ψιλοκομμένου σπανακιού, που είχε θερμανθεί σε φούρνο μικροκυμάτων οδήγησε σε υψηλότερα επίπεδα φυλλικού οξέος στο πλάσμα από όταν εκτέθηκε σε μικροκύματα ολόκληρο το σπανάκι (Van het Hof et al., 1999). Διαιτητικές ίνες όπως κυτταρίνη, λιγνίνη, πηκτίνη, αλγινικό νάτριο, και φλοιός σιταριού δεν φαίνεται να επηρεάζουν τη βιοδιαθεσιμότητα του φυλλικού οξέος (Ristow et al., 1982).

Σύμφωνα με μελέτη βιοπροσβασιμότητας των βιταμινών Α και C, από συμπληρώματα διατροφής, εμπλουτισμένα τρόφιμα και παρασκευάσματα για βρέφη, παρατηρήθηκε ότι αυτή κυμάνθηκε από <1% έως 100% (Brandon et al., 2004). Άλλη μελέτη για τη βιοδιαθεσιμότητα των λιποδιαλυτών βιταμινών Α και Ε, από εμπλουτισμένο γάλα, κατέδειξε ότι για τη βιταμίνη Α ο ρυθμός και βαθμός υδρόλυσης των δύο ενδογενών και συνθετικών εστεροποιημένων μορφών της, μεταβάλλονται ανάλογα με το είδος του γάλακτος (αποβουτυρωμένο έναντι πλήρους), παρά το γεγονός ότι η ποσότητα της ελεύθερης ρετινόλης η οποία μεταφέρθηκε μέσω μικκυλίων ήταν περίπου ίδια και στις δύο περιπτώσεις γάλακτος. Αναφορικά με τη βιταμίνη Ε, δεν έλαβε χώρα υδρόλυση του οξικού εστέρα της τοκοφερόλης που περιέχεται στα εμπλουτισμένα πλήρη γάλατα, ενώ δεν ολοκληρώθηκε στα αποβουτυρωμένα γάλατα (Herrero-Barbudo et al., 2009).

Διάφορες ομάδες ερευνητών έχουν ασχοληθεί με τη βιοπροσβασιμότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα των καροτενοειδών (δράση προβιταμίνης Α) των τροφίμων. Στα τρόφιμα τα καροτενοειδή είναι συνήθως συνδεδεμένα με πρωτεΐνες (Garrett et al., 2000). Οι συνθήκες επεξεργασίας των τροφίμων (όπως το μαγείρεμα, τα μικροκύματα, η παστερίωση) καθώς και οι ενζυμικές διεργασίες κατά τη διάρκεια της πέψης φαίνεται να διαρρηγνύουν τα κυτταρικά τοιχώματα και να διασπούν τα σύμπλοκα πρωτεΐνης-καροτενοειδών ευνοώντας έτσι την απελευθέρωση των καροτενοειδών και τη βιοδιάθεσή τους (Parker, 1996). Μείωση στο μέγεθος των σωματιδίων (για παράδειγμα μέσω της ομογενοποίησης ή της άλεσης) φάνηκε να ευνοεί την απορρόφηση των καροτενοειδών, ενώ ορισμένα συστατικά των τροφίμων φάνηκε ότι επηρεάζουν επίσης τη βιοδιαθεσιμότητα των καροτενοειδών. Η παρουσία λίπους φαίνεται να ευνοεί την απορρόφηση των καροτενοειδών δεδομένου ότι μετά την απελευθέρωσή τους από το τρόφιμο ενσωματώνονται στη λιπαρή φάση πριν την είσοδό τους στα μικύλλια. Από την άλλη

πλευρά, οι φυτικές ίνες, καθώς και οι φυτικές στερόλες και στανόλες, επηρεάζουν αρνητικά την απορρόφηση των καροτενοειδών (Yonekura & Nagao, 2007).

Όπως συμβαίνει σε όλα τα είδη λιποδιαλυτών βιταμινών, έτσι και η βιταμίνη D, είναι πιο απορροφήσιμη όταν υπάρχει στο περιβάλλον λιπαρή φάση, ενώ ενώσεις όπως οι στερόλες μπορεί να επηρεάσουν την απορρόφηση της βιταμίνης D3. Σε καρκινικές κυτταρικές σειρές (μοντέλο Caco-2) βρέθηκε ότι η πρόσληψη βιταμίνης D3 επηρεάζεται αρνητικά από την παρουσία χοληστερόλης και φυτοστερολών στα μικτά μικκύλια (Goncalves et al., 2011).

Λίγες είναι οι *in vitro* μελέτες που έχουν διεξαχθεί για την εκτίμηση της απελευθέρωσης της βιταμίνης E από τα τρόφιμα. Σε συγκριτική μελέτη ζυμαρικών του εμπορίου φτιαγμένα με και χωρίς αυγά δειχθηκε ότι η βιοπροσβασιμότητα της βιταμίνης E από ζυμαρικά σκληρού σίτου (κατά μέσο όρο $70,0 \pm 4,2\%$) ήταν σημαντικά υψηλότερη από αυτή των ζυμαρικών με αυγά ($49,4 \pm 5,1\%$). Η βιοπροσβασιμότητα της α-τοκοφερόλης έτεινε να είναι υψηλότερη από εκείνη της γ-τοκοφερόλης και της β-τοκοφερόλης. Σε άλλη μελέτη βρέθηκε ότι η βιοπροσβασιμότητα της β-τοκοφερόλης ήταν υψηλότερη από εκείνη της α-τοκοφερόλης (Werner & Böhm, 2011). Άλλοι συγγραφείς μελέτησαν χυμούς εμπλουτισμένους με βιταμίνη C με και χωρίς γάλα και σίδηρο (Granado-Lorencio et al., 2009). Η βιοπροσβασιμότητα της βιταμίνης E ήταν υψηλότερη παρουσία γάλακτος και σιδήρου, ενώ η ποσότητα της α-τοκοφερόλης που μεταφέρθηκε στη μικκυλιακή φάση ήταν ελαφρώς μεγαλύτερη (όχι όμως στατιστικά σημαντική) με την παρουσία του γάλακτος και με την παρουσία γάλακτος και σιδήρου από όταν ο χυμός φρούτων ελέγχθηκε μόνος του. Ωστόσο, τα αποτελέσματα των *in vitro* και *in vivo* μελετών δε συμφωνούσαν αφού ο χυμός φρούτων με γάλα και σίδηρο που επέδειξε τη μεγαλύτερη *in vitro* βιοπροσβασιμότητα, επέδειξε τη χαμηλότερη απόκριση σε ορό τριάντα νεαρών γυναικών. Επίσης, έχει μελετηθεί η βιοπροσβασιμότητα βιταμίνης E από γεύμα αποτελούμενο από βραστές πατάτες, κιμά και ελαιόλαδο, μαζί με διάφορα τρόφιμα πλούσια σε βιταμίνη E (έλαιο σίτου, ηλιέλαιο, φουντούκι, αμύγδαλο, φύτρο σιταριού, μαρούλι, τυρί, μήλα, καρότο, άσπρο ψωμί, ψωμί ολικής αλέσεως, φρέσκοι μπανάνες, και αγελαδινό γάλα) (Reboul et al., 2006). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η βιοπροσβασιμότητα της βιταμίνης E ήταν εξαιρετικά μεταβλητή και κυμάνθηκε από 0,47% (με τα μήλα) σε σχεδόν 100% (με τη μπανάνα, το άσπρο ψωμί και το μαρούλι). Με την εξαίρεση του μήλου ως πηγή, η α-τοκοφερόλη έδειξε παρόμοια βιοπροσβασιμότητα με τη γ-τοκοφερόλη όταν προήλθε από κατανάλωση αμυγδάλων, φύτρου σιταριού, τυριού και φουντουκιού, ενώ επέδειξε υψηλότερη βιοπροσβασιμότητα από εκείνη της γ-τοκοφερόλης, όταν καταναλώθηκαν μπανάνες, ψωμί, μαρούλι, και γάλα.

Κεφάλαιο 3^ο

Ξήρανση φρούτων και βιοδραστικά μικροσυστατικά

3.1 Γενικά

Η αποξήρανση των φρούτων αποτελεί μια από τις αρχαιότερες μεθόδους συντήρησης τροφίμων, η οποία εκτός από την επιμήκυνση του χρόνου ζωής πλεονεκτεί και ως προς το ότι μειώνει το βάρος και τον όγκο του τροφίμου. Επιπλέον, τα αποξηραμένα φρούτα, έχουν χαμηλότερο κόστος μεταφοράς, αποθήκευσης και συσκευασίας από αυτό των φρέσκων, παράγοντες που επιδρούν θετικά και προσδίδουν ευκολία στην κατανάλωσή τους. Τα ανωτέρω συμφωνούν και με μια μελέτη αναφορικά με την άποψη των καταναλωτών για τα φρούτα, όπου υπήρχε θετική άποψη τόσο για τα φρέσκα όσο και για τα ξηρά φρούτα, με τα φρέσκα να είναι υψηλότερα σε αποδοχή για τις ευεργετικές ιδιότητές τους στην υγεία, ενώ τα αποξηραμένα για την ευκολότερη διαχείρισή τους (Jaeger et al., 2018, Sijtsema et al., 2012).

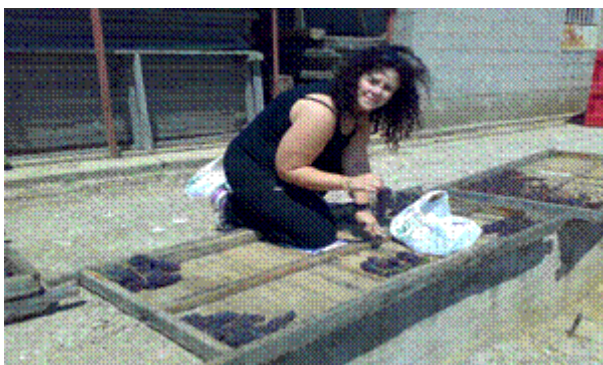
Η αποξήρανση των φρούτων με απευθείας έκθεση στον ήλιο αποτελεί παραδοσιακή μέθοδο παρασκευής αποξηραμένων φρούτων. Η διαδικασία της απευθείας έκθεσης στον ήλιο διαρκεί μία έως τρεις εβδομάδες και διεξάγεται είτε σε ειδικές κατασκευές είτε σε δίσκους πάνω στο έδαφος. Σε κάποιες περιπτώσεις η αποξήρανση μπορεί να επιτευχθεί υπό σκιά όπου τα φρούτα κρέμονται από σύρματα σε ειδικές κατασκευές που μοιάζουν με πέργολες.



Εικόνα 3 1. Αποξήρανση στον ήλιο.



Εικόνα 3.2. Εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούνται για την αποξήρανση υπό σκιά.



Εικόνα 3.3 Αποξήρανση Κορινθιακής σταφίδας στον ήλιο.

Εναλλακτικά, άλλες διαδικασίες αποξήρανσης περιλαμβάνουν τη βραχυπρόθεσμη έκθεση των φρούτων σε θερμό αέρα (θερμοκρασίες όχι υψηλότερες από 93°C), ή τη διαβίβαση των φρούτων από σήραγγες αφυδάτωσης για περίπου μία ημέρα (Bennett et al., 2011, Williamson et al., 2010). Άλλες διεργασίες, οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί με σκοπό την παραγωγή αποξηραμένων φρούτων είναι η λυοφιλίωση, η ξήρανση σε φούρνο, η ξήρανση υπό κενό με χρήση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, ήτοι μικροκυμάτων ή υπέρυθρης ακτινοβολίας, κ.α. (Li et al., 2019, Wojdyło et al., 2014).

Σύμφωνα με όσα έχουν καταγραφεί έως σήμερα στη βιβλιογραφία, φαίνεται ότι οι διαφορετικές τάξεις φαινολικών ενώσεων συμπεριφέρονται διαφορετικά κατά την εφαρμογή ξήρανσης των

τροφίμων. Συγχρόνως βέβαια οι διαφορετικές μέθοδοι ξήρανσης φαίνεται να επιδρούν με διαφορετικό τρόπο στο περιεχόμενο των τροφίμων σε φαινολικά συστατικά. Μια σύνοψη επί αυτής της βάσεως έχει γίνει στο άρθρο ανασκόπησης των Kamiloglu et al. (2016). Συγκρίνοντας τις μεθόδους ξήρανσης και πάλι δεν παρατηρείται ομοιογένεια ως προς τα αποτελέσματα. Αυτά είναι συχνά αντικρουόμενα, υποδεικνύοντας ότι κάθε περίπτωση φρούτου χρήζει αξιολόγησης υπό συγκεκριμένες τεχνολογικές διεργασίες. Στο κείμενο που ακολουθεί γίνεται συζήτηση αναφορικά με την επίδραση των διαφορετικών μεθόδων ξήρανσης σε τρόφιμα.

3.2. Επίδραση ξήρανσης στα πολικά φαινολικά συστατικά

Σε γενικές γραμμές, το περιεχόμενο σε φαινολικά συστατικά τείνει να μειώνεται μετά την ξήρανση (Omolola et al., 2017, Sze Ying et al., 2012). Υπάρχουν ωστόσο περιπτώσεις, όπου παρατηρούνται φαινόμενα προσυγκέντρωσης λόγω της απομάκρυνσης του νερού και το φαινολικό περιεχόμενο στις περιπτώσεις αυτές έχει βρεθεί υψηλότερο στα αποξηραμένα φρούτα από ότι στα αντίστοιχα φρέσκα. Σύμφωνα με κάποιους άλλους συγγραφείς τα επιμέρους φαινολικά συστατικά μειώνονται κατά την ξήρανση ή/και την αποθήκευση κοντά στους 50°C, όμως το ολικό φαινολικό περιεχόμενο δεν έχει την ίδια απόκριση. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην υπερεκτίμηση του ολικού φαινολικού περιεχομένου μέσω της δοκιμής Folin–Ciocalteu λόγω συναξιολόγησης άλλων προϊόντων που εμφανίζονται στο τρόφιμο, όπως τα προϊόντα αμαύρωσης (Vinson et al., 2001). Κατά την ξήρανση και την αποθήκευση λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις ενζυμικής αμαύρωσης και μη ενζυμικής αμαύρωσης (αντιδράσεις Maillard), οι οποίες είναι υπεύθυνες για θρεπτικές αλλά και ποιοτικές μεταβολές της σύστασης των τροφίμων. Οι αντιδράσεις ενζυμικής αμαύρωσης εκκινούνται από τη φυσική καταστροφή του φυτικού κυττάρου και οδηγούν σε αποικοδόμηση των φαινολικών συστατικών λόγω της δράσης ενζύμων (πολυφαινολοξειδάσες (PPOs) κ.ά). Οι αντιδράσεις μη ενζυμικής αμαύρωσης φαίνεται να ευνοούνται όταν υπάρχει χαμηλή υγρασία στο τρόφιμο (ενεργότητα νερού, a_w = 0,5- 0,8), θερμοκρασίες κοντά στους 50°C ή/και υψηλότερες, pH 5–7 και μεγάλα διαστήματα επεξεργασίας, συνθήκες που χαρακτηρίζουν τις διεργασίες αποξήρανσης τροφίμων. Επίσης, αντιδράσεις μη ενζυμικής αμαύρωσης μπορεί να πραγματοποιηθούν υπό συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και μετρίων τιμών pH όπου παρουσία σακχάρων λαμβάνει χώρα καραμελοποίηση αλλά και κατά την αποικοδόμηση του ασκορβικού οξέος (Clegg, 1964).

Παράγοντες όπως η θερμοκρασία ξήρανσης και αποθήκευσης, το pH, το είδος και η ποσότητα των φαινολικών ενώσεων που περιέχονται σε κάθε τρόφιμο, καθώς επίσης και τα ένζυμα και τα μεταλλικά ιόντα επιδρούν στη σταθερότητα των φαινολικών συστατικών, κυρίως της τάξης των ανθοκυανινών, κατά τη διαδικασία της ξήρανσης (Patras et al., 2010). Η συμπεριφορά κάθε τροφίμου κατά την ξήρανση αποτελεί αποτέλεσμα αλληλεπίδρασης διαφόρων παραγόντων, πολλές φορές αντικρουόμενων, μεταξύ των οποίων κάποιοι υπερτερούν, ανάλογα με τις εκάστοτε συνθήκες.

Μελέτη σε χουρμάδες έδειξε ότι το ολικό φαινολικό περιεχόμενο αυξήθηκε σημαντικά μετά την ξήρανση συγκριτικά με εκείνο των φρέσκων, ενώ μόνο το 15% του αρχικού περιεχομένου σε ανθοκυανίνες ανιχνεύτηκε στο αποξηραμένο προϊόν (Al-Farsi & Lee, 2008). Από την άλλη πλευρά, μελέτη σε αχλάδια έδειξε σημαντική μείωση του ολικού φαινολικού περιεχομένου, η οποία πιθανά οφείλεται σε ενζυμικές αντιδράσεις αλλά και αντιδράσεις οξείδωσης (Ferreira et al., 2002). Ανάλογα, κατά την παραγωγή αποξηραμένων δαμάσκηνων, κάποια από τα φαινολικά συστατικά, ήτοι ανθοκυανίνες και κατεχίνη, φάνηκε να υπόκεινται σε σοβαρή αποικοδόμηση (Stacewicz-Sapuntzakis, 2013). Το εύρημα αποδόθηκε στην υψηλή θερμοκρασία η οποία προκάλεσε διάνοιξη των κυτταρικών τοιχωμάτων, με επακόλουθη ενεργοποίηση ενζύμων, όπως οι πολυφαινολοξειδάσες και οι υπεροξειδάσες. Αντίθετα κάποια φαινολικά συστατικά, ήτοι χλωρογενικά οξέα και ρουτίνη (ρουτινοζίτης κερκετίνης), φάνηκε να επιβιώνουν και μετά την ξήρανση (Madrau et al., 2009, Stacewicz-Sapuntzakis et al., 2001, Stacewicz-Sapuntzakis, 2013). Υπάρχουν βέβαια, συγγραφείς οι οποίοι θεωρούν ότι, δεδομένου ότι τα φαινολικά συστατικά στα περισσότερα φρούτα βρίσκονται κυρίως στο φλοιό, μόνο μετά από φυσική καταστροφή του φυτικού κυττάρου τα φαινολικά συστατικά εκτίθενται στο οξυγόνο και στα διάφορα ένζυμα (Williamson et al., 2010). Το ζεμάτισμα πριν την ξήρανση ή την εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών φάνηκε ότι ίσως περιορίζει τη δράση των ενζύμων και προστατεύει τα φαινολικά συστατικά από την αποικοδόμηση (Skrede et al., 2000).

Τα φαινολικά οξέα που περιέχονται κυρίως στα φυτά είναι υδροξυβενζοϊκά οξέα και υδροξυκιναμωμικά οξέα. Τα σημαντικότερα στα φρούτα και τα λαχανικά είναι το γαλλικό οξύ, το πρωτοκατεχικό οξύ και το βανιλικό οξύ. Το περιεχόμενο αποξηραμένων δαμάσκηνων σε γαλλικό οξύ βρέθηκε αυξημένο 3 έως 3,5 φορές όταν η ξήρανση έλαβε χώρα με θερμό αέρα στους 90°C, ενώ στην ίδια μελέτη φάνηκε σημαντική μείωση του πρωτοκατεχικού οξέος (Miletic et al., 2013). Επιπλέον, το περιεχόμενο αποξηραμένων δαμάσκηνων σε καφεϊκό οξύ αυξήθηκε σημαντικά (11-19%) (Miletic et al., 2013) ενώ αποξηραμένα βύσσινα και σύκα βρέθηκε ότι περιέχουν χλωρογενικό οξύ περίπου 87% επί του αντίστοιχου περιεχομένου των

φρέσκων φρούτων (Kamiloglu & Capanoglu, 2014, Wojdylo et al., 2014). Το περιεχόμενο σε υδροξυ-κινναμωμικά οξέα αποξηραμένων χουρμάδων μετά από ξήρανση στον ήλιο βρέθηκε μειωμένο κατά 96%, γεγονός που αποδόθηκε σε δράσεις ενζύμων (Al-Farsi & Lee, 2008).

Τα φλαβονοειδή αποτελούν κύρια ομάδα φαινολικών συστατικών που περιέχονται στους ιστούς των φυτικών κυττάρων. Τα περισσότερα φλαβονοειδή επηρεάζονται από τις διάφορες μεθόδους επεξεργασίας, όπως η ξήρανση:

- Αναφορικά με τις φλαβονόλες, οι γλυκοζίτες της καμπφερόλης και της κερκετίνης βρέθηκαν να μειώνονται σημαντικά κατά την εφαρμογή διαφορετικών μεθόδων ξήρανσης σε βατόμουρα, συγκριτικά με τις ποσότητες των φρέσκων προϊόντων (Mejia-Meza et al., 2010). Άλλοι συγγραφείς κατέδειξαν αύξηση 2-24% των επιπέδων του γλυκοζίτη της καμπφερόλης σε αποξηραμένα σύκα (Slatnar et al., 2011) και αύξηση 2-37%, των συγκεντρώσεων του ρουτινοζίτη της καμπφερόλης σε αποξηραμένα βύσσινα (ξήρανση με χρήση μικροκυμάτων) (Wojdylo et al., 2014). Επιπλέον, η ρουτίνη (3-Ο-ρουτινοζίτης της κερκετίνης) βρέθηκε να μειώνεται σε αποξηραμένα δαμάσκηνα σε σύγκριση με το φρέσκο προϊόν (Miletic et al., 2013). Αντίθετα, το περιεχόμενο σε ρουτίνη αποξηραμένων σύκων (ξήρανση με απευθείας έκθεση στον ήλιο και ξήρανση σε φούρνο) βρέθηκε αυξημένο έως 10 φορές σε σχέση με αυτό του φρέσκου (Kamiloglu & Capanoglu, 2014).

- Οι κυριότερες φλαβόνες που περιέχονται στα φρούτα και τα λαχανικά είναι η απιγενίνη και η λουτεολίνη. Οι Kamiloglu και Capanoglu (2014) έδειξαν ότι το περιεχόμενο των σύκων σε απιγενίνη μειώθηκε κατά 16-33% μετά από ξήρανση με απευθείας έκθεση στον ήλιο.

- Αναφορικά με τις φλαβανόνες, η ναρινγκενίνη βατόμουρων (raspberries) βρέθηκε να αυξάνεται κατά την αποξήρανση (Mejia-Meza et al., 2010).

- Οι κυριότερες φλαβανόλες των φυτικών οργανισμών είναι η κατεχίνη και η επικατεχίνη, των οποίων το περιεχόμενο βρέθηκε να μειώνεται σε αποξηραμένα βύσσινα (Wojdylo et al., 2014) και σύκα (Kamiloglu & Capanoglu, 2014).

- Το ολικό περιεχόμενο σε φλαβονοειδή επίσης έχει φανεί ότι επηρεάζεται κατά τις διάφορες μεθόδους ξήρανσης με διαφορετικούς τρόπους, καθώς κατά την ξήρανση ντομάτας με εφαρμογή θερμού αέρα έλαβε χώρα μείωση ενώ κατά την ίδια εφαρμογή σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε δαμάσκηνα, αύξηση (Miletic et al., 2013). Η εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών κατά την ξήρανση φάνηκε να επηρεάζει σημαντικά το περιεχόμενο σε φλαβονοειδή. Η αύξηση του ολικού περιεχομένου σε φλαβονοειδή ίσως μπορεί να εξηγηθεί λόγω της διάρρηξης των

κυτταρικών τοιχωμάτων και της απελευθέρωσης των συστατικών που καθιστούν ευκολότερη την εκχύλισή τους (Capanoglu, 2014).

Στη μελέτη των Wojdylo et al. (2014) δεν καταγράφηκε σαφής εξάρτηση μεταξύ της θερμοκρασίας του θερμού αέρα και της απώλειας φαινολικών συστατικών βύσσινου. Η θερμική επεξεργασία οδήγησε σε μείωση των αρχικών επιπέδων των φαινολικών ενώσεων. Έτσι, ξήρανση στους 50°C, 60°C και 70°C είχε ως αποτέλεσμα απώλεια 44%, 48%, και 49%, αντίστοιχα, γεγονός που αποδόθηκε σε οξειδωτικές διαδικασίες ή σε θερμική αποικοδόμηση που λαμβάνει χώρα κατά την ξήρανση. Αναφορικά με τις τάξεις των φαινολικών ενώσεων φάνηκε ότι τα υδροξυ-κινναμωμικά οξέα επέδειξαν μεγαλύτερη σταθερότητα κατά την ξήρανση, καθώς το περιεχόμενο των αποξηραμένων φρούτων κυμάνθηκε από 74% έως 99% επί των τιμών του φρέσκου προϊόντος, ενώ οι πιο δραστικές μεταβολές διαπιστώθηκαν στο περιεχόμενο των ανθοκυανινών και των φλαβονολών. Το περιεχόμενο σε προανθοκυανιδίνες και επικατεχίνη κατεχίνη μειώθηκε στο 50% και 10%, αντίστοιχα (Wojdylo et al., 2014).

Κατά τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας ξήρανσης (55°C και 75°C) στα φυτοχημικά δύο ποικιλιών βερίκοκων, παρατηρήθηκε μεγαλύτερη μείωση των χλωρογενικών οξέων και της κατεχίνης στη χαμηλή θερμοκρασία, γεγονός που αποδόθηκε στη δράση των PPOs. Διαφορετική συμπεριφορά παρατηρήθηκε για τις φλαβονόλες, γεγονός που αποδόθηκε σε πιθανό διαφορετικό μηχανισμό αποικοδόμησης (Madrau et al., 2009). Στα ίδια συμπεράσματα κατέληξε και άλλη εργασία, όπου μελετήθηκαν οι μεταβολές κατά την ξήρανση στο περιεχόμενο των δαμάσκηνων σε υδροξυ-κινναμωμικά οξέα και φλαβονόλες. Σε αυτή τη μελέτη δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές στο περιεχόμενο των υδροξυ-κινναμωμικών οξέων στην υψηλότερη θερμοκρασία (>60°C), ενώ οι διαφοροποιήσεις ήταν σημαντικές για την ξήρανση στους 60°C. Η υποβάθμιση των υδρόξυ-κινναμωμικών οξέων αποδόθηκε σε πιθανή δράση των PPOs.

Επιπλέον, το περιεχόμενο των δαμάσκηνων σε ανθοκυανίνες είτε μειώθηκε δραστικά είτε μηδενίστηκε μετά την ξήρανση, ενώ αντίθετα η αντιοξειδωτική ικανότητα φάνηκε να αυξάνεται, γεγονός που αποδόθηκε σε προϊόντα αντιδράσεων Maillard (Piga et al., 2003). Οι συγγραφείς Del Caro et al. (2004) παρατήρησαν μείωση στην περιεκτικότητα φαινολικών οξέων κατά τη διάρκεια ξήρανσης και αποθήκευσης αποξηραμένων δαμάσκηνων, η οποία αποδόθηκε στη δράση ενζύμων PPOs. Επιπλέον, οι φλαβονόλες είναι συνήθως θερμοευαίσθητες ενώσεις κι έτσι τείνουν να μειώνονται ταχύτερα καθώς η εφαρμοζόμενη θερμοκρασία αυξάνεται (Del Caro et al., 2004). Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξε και άλλη μελέτη, αναφορικά με το ολικό φαινολικό περιεχόμενο και την επιδεικνυόμενη αντιοξειδωτική δράση της σταφίδας (Carranza-

Concha et al., 2012). Επιπλέον, ξήρανση σε μικροκύματα υπό κενό και ελεγχόμενες συνθήκες, είχε ως αποτέλεσμα μειωμένες απώλειες ολικού φαινολικού περιεχομένου σε σχέση με τη συμβατική ξήρανση, για την περίπτωση των βύσσινων (Wojdyło et al., 2014).

Αναφορικά με τις ανθοκυανίνες, οι συνθήκες pH αποτελούν επίσης παράγοντα που επιδρά στο περιεχόμενο των τροφίμων. Φαίνεται, λοιπόν, ότι ο δεσμός μεταξύ ανθοκυανιδινών και σακχάρων είναι περισσότερο ασταθής σε τιμές pH κοντά στο 2,5, συγκριτικά με άλλους γλυκοζιτικούς δεσμούς οι οποίοι μπορεί να υδρολυθούν σε pH 1. Ο βαθμός υδροξυλίωσης, ακυλίωσης και μεθοξυλίωσης της ανθοκυανιδίνης (αγλυκόνης) μπορεί να επιδράσει στη σταθερότητα των ανθοκυανινών, καθώς αύξηση των υδροξυλίων φάνηκε να σταθεροποιεί την αγλυκόνη (δελφινιδίνη σταθερότερη από την κυανιδίνη), ενώ αν τη θέση των υδροξυλίων (C-4, C-7) πάρουν μεθοξυ-ομάδες, μειώνεται η σταθερότητα του προϊόντος (Rein, 2005). Πολυγλυκοζυλιωμένες και πολυακυλιωμένες ανθοκυανίνες επιδεικνύουν σημαντική σταθερότητα στις μεταβολές pH και θερμοκρασίας (Francis, 1992). Τα επίπεδα αποικοδόμησης των ανθοκυανινών παρατηρήθηκε ότι αυξάνονται σε χυμούς με την αύξηση των διαλελυμένων στερεών, κατά την ξήρανση (Patras et al., 2010). Κατά την ξήρανση σταφυλιών, η απώλεια ύδατος οδήγησε σε μεταβολές στη διαπερατότητα της μεμβράνης των φυτικών κυττάρων (Chkaiban et al., 2007). Οι μηχανισμοί αποικοδόμησης των ανθοκυανινών κατά την ξήρανση δεν είναι σαφείς, όμως πιθανές πορείες αποικοδόμησης ίσως αποτελούν η διάνοιξη του πυρολικού δακτυλίου και ο σχηματισμός χαλκόνης ή η υδρόλυση των σακχάρων. Η αποσύνθεση και η δημιουργία μιας δομής χαλκόνης ως αποτέλεσμα της θέρμανσης και ο περαιτέρω μετασχηματισμός σε κουμαρικούς γλυκοζίτες είναι ίσως οι πιθανότεροι μηχανισμοί αποικοδόμησης των ανθοκυανινών (Patras et al., 2010).

Σε διάφορες μελέτες φάνηκε ότι το περιεχόμενο σε σάκχαρα επηρεάζει το περιεχόμενο των φαινολικών ενώσεων. Σύμφωνα με τους Loncaric et al. (2014) παρατηρήθηκε δραστική μείωση του ολικού φαινολικού περιεχομένου σε όλα τα δείγματα μήλου μετά την προσθήκη σακχάρων και την κατεργασία τους (Loncaric et al., 2014). Αναφορικά με το κατά πόσον το περιεχόμενο σε ανθοκυανίνες επηρεάζεται από το περιεχόμενο σε σάκχαρα έχουν δημοσιευθεί αντικρουόμενες απόψεις. Κάποιοι συγγραφείς κατέδειξαν ότι χαμηλές συγκεντρώσεις σακχαρόζης (20%) δρουν προστατευτικά έναντι της αποικοδόμησης των ανθοκυανινών (Nikkhah et al., 2007), ενώ άλλοι κατέδειξαν ότι τα σάκχαρα μειώνουν τη σταθερότητα των ανθοκυανινών και υποκινούν την αποικοδόμησή τους (Rosso & Mercadante, 2007). Όπως αναφέρθηκε από τους Tsai et al. (2004) μέλι, πλούσιο σε φρουκτόζη και γλυκόζη, επέδειξε αντιμαυρωτική δράση σε ανθοκυανίνες του φυτού Roselle (*Hibiscus sabdariffa*) σε

συγκεντρώσεις χαμηλότερες από 20% και θερμοκρασίες κάτω από 40°C. Κατά την παρασκευή μαρμελάδας από σταφύλια και σταφίδες, η οποία περιλαμβάνει προσθήκη ζάχαρης και θερμική επεξεργασία, φάνηκε σημαντική μείωση του ολικού φαινολικού περιεχομένου και του περιεχομένου σε ανθοκυανίνες. Σε αυτήν την περίπτωση βέβαια η μείωση του ολικού φαινολικού περιεχομένου πιθανά οφείλεται κυρίως στη θερμική επεξεργασία για την παρασκευή της μαρμελάδας και λιγότερο στην προσθήκη σακχάρων (Rababah et al., 2012). Σε πρόσφατη μελέτη όπου ξηράνθηκαν σταφίδες προ ή μετά προκατεργασίας με ελαιόλαδο, φάνηκε ότι οι σταφίδες χωρίς την παραπάνω προκατεργασία περιείχαν χαμηλότερο περιεχόμενο φλαβονολών αλλά κυρίως ανθοκυανινών γεγονός που αποδόθηκε στο χρόνο ξήρανσης ο οποίος φάνηκε να μειώνεται όταν τα σταφύλια προκατεργάζονταν με ελαιόλαδο (Olivati et al., 2019).

Διάφορες μελέτες αναφορικά με την επίδραση των διαφορετικών μεθόδων ξήρανσης έχουν λάβει χώρα. Η ξήρανση με απευθείας έκθεση στον ήλιο φαίνεται ότι επιδρά σε άλλες περιπτώσεις θετικά και σε άλλες αρνητικά στο περιεχόμενο σε φαινολικά συστατικά. Μεταξύ των άλλων φαίνεται ότι κατά τη διάρκεια της ξήρανσης οι περιεχόμενες ταννίνες στα φρούτα μπορούν να αποικοδομηθούν οδηγώντας σε απελευθέρωση φαινολικών συστατικών.

Κατά την ξήρανση με θερμό αέρα θεωρείται πιθανή η διάρρηξη των κυτταρικών τοιχωμάτων και η επακόλουθη απελευθέρωση φαινολικών συστατικών. Η διάνοιξη των κυτταρικών τοιχωμάτων θα μπορούσε να ακολουθηθεί από ενζυμικές αντιδράσεις, οι οποίες όμως αναστέλλονται λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που εφαρμόζονται (Rababah et al., 2012).

Αναφορικά με την ξήρανση με εφαρμογή μικροκυμάτων, αυτή επέδρασε αρνητικά σε κάστανα (ποικιλίας Longan) που καταναλώνονται παραδοσιακά στην νοτιοανατολική Ασία, δεδομένου ότι το ολικό φαινολικό περιεχόμενο των αποξηραμένων κάστανων βρέθηκε αρκετά μειωμένο σε σχέση με εκείνο των φρέσκων (Yang et al., 2007). Το παραπάνω εύρημα αποδόθηκε στην αυξημένη θερμοκρασία και το χρόνο ξήρανσης, παράγοντες που επιδρούν αρνητικά στα φαινολικά συστατικά. Επίσης δείχθηκε ότι η αύξηση της ενέργειας των μικροκυμάτων αυξάνει και το βαθμό αποικοδόμησης των φαινολικών συστατικών (Yang et al., 2007). Σε μελέτη σε κόκκινα καρότα που αποξηράνθηκαν με εφαρμογή θερμού αέρα και εφαρμογή μικροκυμάτων φάνηκε ότι το περιεχόμενο σε ανθοκυανίνες μειώθηκε δραστικότερα όταν η ξήρανση έλαβε χώρα με εφαρμογή μικροκυμάτων (Uran et al., 2004). Αντίθετα, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο μύρτιλλων (blueberries) και βατόμουρων (raspberries, blackberries) βρέθηκε να αυξάνεται με τη μείωση του χρόνου και της θερμοκρασίας που έλαβε χώρα η εφαρμογή των μικροκυμάτων (Madrau et al., 2009).

Η ξήρανση με θερμό αέρα (με χρήση ή όχι μικροκυμάτων) φάνηκε να μειώνει σημαντικά το περιεχόμενο αποξηραμένων βερίκοκων σε γαλλικό οξύ και καφεϊκό οξύ συγκριτικά με το φρέσκο προϊόν, ενώ αξίζει να σημειωθεί, ότι μεταξύ των εφαρμοζόμενων τεχνικών ξήρανσης, η χρήση μικροκυμάτων φάνηκε να υπερτερεί συγκρινόμενη με τη συμβατική ξήρανση βερίκοκων, αφού τα προϊόντα περιείχαν υψηλότερη συγκέντρωση φαινολικών συστατικών, όπως χλωρογενικό οξύ, κατεχίνη και επικατεχίνη (Igual et al., 2012).

Επίσης, έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες ξήρανσης με εφαρμογή λυοφιλίωσης. Η εφαρμογή αυτή δε μπορεί να λάβει χώρα σε όλα τα είδη τροφίμων, καθώς μπορεί να καταστραφεί η δομή τους (Krokida et al., 1998). Η ξήρανση με λυοφιλίωση δε φάνηκε να επιδρά στο ολικό φαινολικό περιεχόμενο και στο περιεχόμενο σε ανθοκυανίνες μύρτιλλων, γεγονός που αποδόθηκε στις εφαρμοζόμενες χαμηλές θερμοκρασίες που δρουν ανασταλτικά έναντι θερμικών και οξειδωτικών αντιδράσεων που θα οδηγούσαν σε αποικοδόμηση των φαινολικών συστατικών (Mejia-Meza et al., 2008).

Τέλος, σε πρόσφατη μελέτη όπου μελετήθηκε η επίδραση στο ολικό φαινολικό περιεχόμενο νεκταρινιών, της ξήρανσης με εφαρμογή υπερήχων υπό κενό φάνηκε ότι καλύτερα επιβίωσαν τα φαινολικά συστατικά με τη χρήση υπερήχων συγκριτικά με τα αποτελέσματα χωρίς την εφαρμογή υπερήχων (da Silva et al., 2019).

3.3 Επίδραση της ξήρανσης στις βιταμίνες

Η έκθεση στο οξυγόνο και στο φως, η υψηλή θερμοκρασία, η υγρασία, τα προοξειδωτικά, το pH και τα αναγωγικά μέσα αποτελούν παράγοντες που επηρεάζουν το περιεχόμενο των τροφών σε βιταμίνες ύστερα από οποιαδήποτε θερμική επεξεργασία (Lassen et al., 2002). Στις μέρες μας, παγκόσμιοι οργανισμοί υγείας προωθούν τον εμπλουτισμό των τροφίμων με βιταμίνες, με σκοπό τη διόρθωση της απώλειάς τους, λόγω της προκατεργασίας των τροφίμων. Απώλειες βιταμινών μπορούν επίσης να επέλθουν λόγω της χρήσης χημικών προσθέτων. Σε επιπλέον απώλειες υδατοδιαλυτών, κυρίως, βιταμινών φαίνεται ότι οδηγούν η επαφή με το νερό και το ζεμάτισμα των τροφίμων. Επίσης, πολλές είναι οι χημικές και ενζυμικές αντιδράσεις που προκαλούν απώλειες βιταμινών, όταν αυτές οφείλονται για παράδειγμα στη δράση ενζύμων όπως η οξειδάση του ασκορβικού οξέος (Μπόσκου, 2004). Η θέρμανση των τροφίμων, έχει ως αποτέλεσμα την απενεργοποίηση των ενζύμων, τη μεταβολή στην υφή των φρούτων και των

λαχανικών και την αναπόφευκτη απώλεια των υδατοδιαλυτών συστατικών, όπως οι βιταμίνες, που οδηγούν σε αλλοίωση του φυτοχημικού προφίλ τους (Leong et al., 2012). Δεδομένου ότι τα φυτοχημικά συστατικά δεν υπάρχουν ελεύθερα στα τρόφιμα αλλά κυρίως δεσμευμένα, με την επίδραση της θερμότητας λαμβάνει χώρα διάρρηξη των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτικών κυττάρων και αφού το κύτταρο καταστρέφεται, τα δεσμευμένα φυτοχημικά απελευθερώνονται.

Αναφορικά με την επίδραση της ξήρανσης επί των βιταμινών έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες μελέτες όπου αξιολογήθηκαν διαφορετικές μέθοδοι ξήρανσης. Μελέτη στην οποία συγκρίθηκαν τρεις μέθοδοι ξήρανσης, ήτοι απευθείας έκθεση στον ήλιο, έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία υπό σκίαστρα συμβατικού πολυαιθυλενίου και ηλιακή έκθεση υπό σκίαστρα πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας, και μελετήθηκε η επίδρασή τους στο περιεχόμενο του μάνγκο σε β-καροτένιο και σε βιταμίνη C, κατέδειξε ότι η απευθείας έκθεση στον ήλιο προκάλεσε τη μεγαλύτερη απώλεια σε β-καροτένιο και βιταμίνη C (94,2% και 84,5% αντίστοιχα), ενώ η ξήρανση σε καλυμμένο ηλιακό ξηραντήρα με πολυαιθυλένιο συμβατικό και χαμηλής πυκνότητας προκάλεσε απώλεια 73% και 53%, αντίστοιχα. Όπως γίνεται αντιληπτό και οι τρεις μέθοδοι ηλιακής ξήρανσης προκάλεσαν σημαντική απώλεια προβιταμίνης A και βιταμίνης C. Ωστόσο, η απευθείας έκθεση στον ήλιο προκάλεσε τη μεγαλύτερη απώλεια ενώ η ξήρανση σε καλυμμένο ηλιακό ξηραντήρα με πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας τη μικρότερη. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η ξήρανση σε καλυμμένο ηλιακό ξηραντήρα με πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας, θα μπορούσε να αποτελέσει μια πιθανή καλύτερη τεχνολογία ξήρανσης για τη διατήρηση των βιταμινών στα αποξηραμένα φρούτα (Ndawula et al., 2004).

Σε άλλη μελέτη διερευνήθηκε η επίδραση της ξήρανσης στο φρούτο Aonla (*Indian Gooseberry, Emblica Officinalis Garten*) από την Ινδία με τέσσερις μεθόδους, ήτοι ξήρανση με απευθείας έκθεση στον ήλιο, ξήρανση με έμμεση έκθεση στον ήλιο, ξήρανση σε φούρνο με θερμό αέρα και ξήρανση με εφαρμογή οσμωτικής αφυδάτωσης. Το περιεχόμενο σε ασκορβικό οξύ των φρέσκων φρούτων βρέθηκε 454,4 mg/100g, ενώ στα αποξηραμένα φρούτα καταγράφηκε απώλεια μετά την εφαρμογή των παραπάνω μεθόδων ξήρανσης. Η απώλεια του ασκορβικού οξέος που καταγράφηκε ήταν 54% για την οσμωτική αφυδάτωση, 42% για την ξήρανση σε φούρνο, 37% για ξήρανση με έμμεση έκθεση στον ήλιο και 35% για ξήρανση με απευθείας έκθεση στον ήλιο (Pragati et al., 2000).

Σε μια μελέτη η θέρμανση μείωσε την περιεκτικότητα των καροτενοειδών στα βερίκοκα και τα νεκταρίνια διατηρώντας παράλληλα το περιεχόμενο σε καροτενοειδή σε κεράσια, ροδάκινα και δαμάσκηνα σταθερό (Leong et al., 2012). Αναφορικά με το ασκορβικό οξύ, γενικά αναφέρεται

ότι είναι ευαίσθητο στη θερμότητα και επιρρεπές σε αποικοδόμηση κι έτσι υποβαθμίζεται σε αυξημένες θερμοκρασίες, ενώ αντίθετα, αδρανοποίηση της οξειδάσης του ασκορβικού οξέος κατά τη διάρκεια της θέρμανσης οδηγεί σε προστασία του ασκορβικού οξέος. Επιπλέον επεξεργασία μπορεί επίσης να εξαλείψει την ενζυμική οξείδωση της βιταμίνης C, λόγω της απενεργοποίησης της οξειδάσης του ασκορβικού οξέος (Leong et al., 2012).

Σε αντίθεση με τη θέρμανση, η λυοφιλίωση θα μπορούσε να διατηρήσει το περιεχόμενο των φυτοχημικών συστατικών. Ωστόσο, υπάρχουν και σε αυτή την περίπτωση συνέπειες, αφού λόγω της ψύξης προκαλούνται βλάβες από την ανάπτυξη κρυστάλλων πάγου από τη θερμοκρασιακή διακύμανση (McSweeney & Seetharaman, 2015). Αξίζει να σημειωθεί ότι ο ρυθμός ψύξης επηρεάζει τους κρυστάλλους πάγου, ο σχηματισμός των οποίων επιδρά στη δομή των τροφίμων, ενώ γενικά ο τρόπος με τον οποίο αποψύχεται το λυοφιλωμένο δείγμα αποτελεί σημαντικό παράγοντα που μπορεί να επιφέρει αλλαγές στο περιεχόμενό του σε φυτοχημικά (Robards et al., 2003). Συνήθως, προκαλείται μια μικρή απώλεια βιταμινών, αλλά η εκτεταμένη μείωση του νερού κατά τη διάρκεια της λυοφιλίωσης σχηματίζει μια πορώδη υφή που δεν τους επιτρέπει να διαφύγουν τελικά σε μεγάλες ποσότητες.

Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η αξιολόγηση ξηρών φρούτων, που παράγονται και ξηραίνονται παραδοσιακά στην Ελλάδα, ως προς τα περιεχόμενα βιοδραστικά συστατικά τους.

Η ανάγκη για τη διεξαγωγή της μελέτης αυτής τεκμηριώνεται με βάση τα ακόλουθα δεδομένα:

(α) Στην Ελλάδα παράγεται πληθώρα αποξηραμένων φρούτων, τα οποία αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της αγροτικής οικονομίας, της παράδοσης και της διατροφής.

(β) Η πλειονότητα των μελετών, που έχουν λάβει χώρα σε αποξηραμένα φρούτα, αφορούν σε φρούτα που παράγονται και ξηραίνονται σε μεσογειακές και άλλες χώρες. Εντούτοις, υπάρχει κενό στη βιβλιογραφία αναφορικά με το περιεχόμενο σε βιοδραστικά μικροσυστατικά των αποξηραμένων φρούτων που παράγονται και ξηραίνονται στην Ελλάδα. Θα πρέπει βέβαια να σημειωθεί ότι της παρούσας μελέτης έχουν προηγηθεί κάποιες λίγες δημοσιευμένες εργασίες (ενδεικτικά: Chiou et al., 2007, Russo et al., 2014) για τα ελληνικά αποξηραμένα φρούτα οι οποίες όμως δεν στοιχειοθετούν την πλήρη εικόνα τους και κρίνεται χρήσιμο να συμπληρωθούν, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι για κάποια φρούτα που αποξηραίνονται και καταναλώνονται σε διάφορες χώρες, όπως τα βερίκοκα και τα νεκταρίνια, δεν υπάρχουν αναφορές στην υπάρχουσα βιβλιογραφία.

(γ) Τα αποξηραμένα φρούτα, όπως αναδεικνύεται σε αρκετές επιστημονικές μελέτες, περιέχουν βιοδραστικά μικροσυστατικά, γεγονός που αξίζει να μελετηθεί εκτενώς στην περίπτωση των ξηρών φρούτων ελληνικής προέλευσης. Παράλληλα, η κατανάλωση αποξηραμένων φρούτων έχει συνδεθεί με ευεργετικές δράσεις για την υγεία, γεγονός που καθιστά τα ξηρά φρούτα ένα ενδιαφέρον πεδίο για περαιτέρω έρευνα.

Η παρούσα μελέτη εκπονήθηκε με τους ακόλουθους στόχους:

(α) Οριζόντια αξιολόγηση ξηρών φρούτων που παράγονται στην Ελλάδα ως προς το περιεχόμενο σε επιλεγμένα βιοδραστικά μικροσυστατικά και εκτίμηση της επιδεικνυόμενης αντιοξειδωτικής δράσης πολικών εκχυλισμάτων τους *in vitro*. Στόχο της μελέτης αποτέλεσε η αξιολόγηση του περιεχομένου σε μικροσυστατικά των φρούτων: σταφίδες, ξηρά δαμάσκηνα, ξηρά σύκα, ξηρά βερίκοκα, ξηρά ροδάκινα/ξηρά νεκταρίνια, ξηρά βύσσина και ξηρά κεράσια. Επιμέρους στόχο/δράση στο πλαίσιο αυτό αποτέλεσε η βελτιστοποίηση των συνθηκών

παραλαβής των φυτοχημικών συστατικών από το υπόστρωμα του ξηρού φρούτου καθώς και βελτιστοποίηση ενόργανων μεθόδων προσδιορισμού των βιοδραστικών μικροσυστατικών ξηρών φρούτων.

(β) Αξιολόγηση των διαθέσιμων προς απορρόφηση (βιοπροσβάσιμων, bioaccessible) φυτοχημικών που περιέχονται στα ξηρά φρούτα με εφαρμογή μεθόδου προσομοίωσης της πέψης. Επιμέρους στόχο της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η μελέτη και συγκριτική αξιολόγηση της βιοπροσβασιμότητας φυτοχημικών από ξηρά φρούτα για τα οποία δεν υπάρχουν βιβλιογραφικά δεδομένα.

(γ) Αναλυτική μελέτη της επίδρασης της ξήρανσης σε ξηρό φρούτο το οποίο επιλέχθηκε με βάση κριτήρια περιεχομένου σε βιοδραστικά μικροσυστατικά αλλά και αφθονίας και κοινωνικού και οικονομικού ενδιαφέροντος για την Ελλάδα. Επιμέρους στόχους της δράσης αυτής αποτέλεσαν τα ακόλουθα:

(γ1) Η επίδραση της διαδικασίας της ξήρανσης στο περιεχόμενο του ξηρού φρούτου σε επιλεγμένα φυτοχημικά συστατικά. Πρόκειται για κινητική μελέτη κατά την οποία αξιολογήθηκαν οι μεταβολές που παρατηρούνται στο περιεχόμενο επιλεγμένων φυτοχημικών κατά τη διαδικασία μετατροπής του φρέσκου φρούτου σε αποξηραμένο προϊόν. Τέτοιες μελέτες υπάρχουν μόνο σποραδικά στη βιβλιογραφία, για ξηρά φρούτα όπως τα δαμάσκηνα (Piga et al., 2003). Παράγοντες όπως η θερμοκρασία ξήρανσης, το είδος και η ποσότητα των φαινολικών ενώσεων που περιέχονται στο τρόφιμο, καθώς και τα λοιπά συστατικά του τροφίμου (ένζυμα, πρωτεΐνες, μεταλλικά ιόντα) επιδρούν στη σταθερότητα τόσο των φαινολικών συστατικών, όσο και των βιταμινών, κατά τη διαδικασία της ξήρανσης (Patras et al., 2010). Ως εκ τούτου η συμπεριφορά των βιοδραστικών μικροσυστατικών κάθε τροφίμου κατά την ξήρανση επηρεάζεται από σειρά παραγόντων, συχνά αντικρουόμενων μεταξύ τους, εκ των οποίων κάποιοι υπερτερούν ανάλογα με τις εκάστοτε συνθήκες. Στο πλαίσιο της μελέτης αξιολογήθηκε η παραδοσιακή διαδικασία ξήρανσης με απευθείας έκθεση στον ήλιο αλλά και εναλλακτικές μέθοδοι ξήρανσης (ξήρανση υπό σκιά και ξήρανση σε φούρνο).

(γ2) Αξιολόγηση του περιεχομένου του ξηρού φρούτου σε επιλεγμένα φυτοχημικά συστατικά σε βάθος χρόνου με ανάλυση δειγμάτων διαφορετικών εσοδειών.

ΜΕΡΟΣ Β΄
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 4^ο

Πειραματικές διαδικασίες

4.1 Δείγματα και δειγματοληψία

Τα φρούτα που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των πειραμάτων αυτής της διατριβής αποτελούν χαρακτηριστικά αποξηραμένα φρούτα που παράγονται και αποξηραίνονται παραδοσιακά στην Ελλάδα. Με βάση τα παραπάνω επιλέχθηκαν προς αξιολόγηση αποξηραμένα: βερίκοκα (*Prunus armeniaca* L., οικ. Rosaceae, *Prunus armeniaca* L., var. *Cape Bebeco*), βύσσина (*Prunus* spp., οικ. Rosaceae, var. *Florinis*), 2 ποικιλίες δαμάσκηνων (*Prunus domestica* L.), δηλ. γλυκόξινα (var. *Angelino*) και ξινά (var. *President*), 2 ποικιλίες κερασιών (*Prunus* spp., οικ. Rosaceae), δηλ. πετροκέρασα (var. *Napoleon Volou*) και μαύρα κεράσια (*Prunus avium*, var. *Tragana Edessis*), νεκταρίνια (*Prunus persica*, var. *Red Gold*), ροδάκινα (*Prunus persica*, var. *Hal-Berta*), σταφίδες (Κορινθιακή σταφίδα, *Vitis vinifera*, var. *Apyrena*) και σύκα (*Ficus carica*, var. *Calimyrna/Sarilop*).

Αναφορικά με τα δείγματα Κορινθιακής σταφίδας η συλλογή τους έγινε τόσο από διάφορες περιοχές της Πελοποννήσου (Αίγιο, Καλαμάτα, Νεμέα, Πύργος, Πάτρα) και νησιών του Ιονίου πελάγους (Ζάκυνθος) για δύο εσοδείες (2011-2012), όσο και από επιλεγμένα σταφιδάμπελα της ευρύτερης περιοχής του Αιγίου, όπου παράγεται και ξηραίνεται παραδοσιακά η Κορινθιακή σταφίδα «Βοστίτσα» (ΠΟΠ). Τα δείγματα Κορινθιακής σταφίδας που προέρχονταν από τις διαφορετικές περιοχές της Νότιας Ελλάδας αντιστοιχούν στις τρεις ποιοτικές υποκατηγορίες ελληνικής Κορινθιακής σταφίδας. Συγκεκριμένα συλλέχθηκαν δείγματα από την ευρύτερη περιοχή γύρω από τον Κορινθιακό Κόλπο (Gulf, πέντε δείγματα από την ευρύτερη περιοχή της Νεμέας Κορινθίας (N)), από την υποκατηγορία Βοστίτσα (Vostizza, δέκα δείγματα που έχουν καλλιεργηθεί με συμβατικές τεχνικές και έξι δείγματα με βιολογικές πρακτικές (V)), και την υποκατηγορία «Επαρχιακή» (Provincial, εννέα δείγματα από τη δυτική Πελοπόννησο και αναλυτικότερα πέντε δείγματα από την περιοχή του Πύργου (P), δύο δείγματα από την περιοχή της Άρλας (P), δύο δείγματα από την περιοχή της Μεσσηνίας (Καλαμάτα, K), και πέντε δείγματα από τη Ζάκυνθο (Z).

Για τη μελέτη της επίδρασης της ξήρανσης η δειγματοληψία έλαβε χώρα στην ευρύτερη περιοχή του Αιγίου από 13 υποπεριοχές και για 3 συνεχόμενες εσοδείες, ήτοι εσοδεία 2013, 2014 και 2015. Τα δείγματα που συλλέχθηκαν από την Αιγιαλεία αξιολογήθηκαν σε πολλά στάδια, ήτοι μετά την ξήρανση στον ήλιο, σε σκιά, καθώς και ανά ημέρα ξήρανσης (3 δείγματα μίας εσοδείας μετά από ξήρανση στον ήλιο, στη σκιά και σε φούρνο), προκειμένου να καθοριστεί η πιθανή επίδραση αυτών των παραγόντων στα περιεχόμενα συστατικά.

Τα δείγματα των αποξηραμένων σύκων ελήφθησαν από μονάδα συλλογής και συσκευασίας στην περιοχή της Μεσσήνης, καθώς και από οικιακή παραγωγή στην περιοχή του Πύργου.

Τα δείγματα των αποξηραμένων δαμάσκηνων Σκοπέλου ελήφθησαν από μονάδα ειδικής επεξεργασίας (‘καπνισμός’) και παραγωγής στην περιοχή της Σκοπέλου.

Τα δείγματα όλων των υπολοίπων αποξηραμένων φρούτων ελήφθησαν από μονάδα αποξήρανσης, συσκευασίας και εμπορίας στην περιοχή της Έδεσσας.

Όλα τα δείγματα μέχρι να χρησιμοποιηθούν, και δεδομένων των πολύ χαμηλών επιπέδων περιεχόμενης υγρασίας, αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία δωματίου με εξαίρεση τα νωπά φρούτα τα οποία λυοφιλώθηκαν και τα δείγματα που αξιολογήθηκαν ως προς τις ανά ημέρα μεταβολές, τα οποία φυλάχθηκαν στους -20°C.

4.2 Λυοφιλίωση

Η απομάκρυνση της υγρασίας με λυοφιλίωση περιλαμβάνει την κατάψυξη του υπό ξήρανση υλικού και κατόπιν την εξάχνωση του σχηματισθέντος πάγου μέσα στο κατεψυγμένο υλικό, ώστε να παραληφθεί αφυδατωμένο προϊόν. Η μέθοδος της λυοφιλίωσης δεν επιφέρει σημαντική υποβάθμιση στα θρεπτικά συστατικά του τροφίμου, διατηρεί τα πτητικά αρωματικά συστατικά του και συντηρεί καλύτερα τα χαρακτηριστικά της δομής και εμφάνισης καθώς η συρρίκνωση είναι αμελητέα.

Αντιδραστήρια-Όργανα

Αναλυτικός ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων

Λυοφιλιωτής (Scientz-18N)

Δοχεία λυοφιλίωσης (ουροσυλλέκτες)

Αναλυτική πορεία

Σε ζυγό ακριβείας ζυγίστηκε συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος μέσα σε προζυγισμένες φιάλες. Οι φιάλες τοποθετήθηκαν για 24 h στους -40°C . Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετήθηκαν στους δίσκους του λυοφιλιωτή έως ότου απομακρυνθεί σχεδόν όλη η περιεχόμενη υγρασία. Μετά την πάροδο τεσσάρων ημερών το δείγμα ζυγίστηκε ξανά και υπολογίστηκε η υγρασία. Ακολούθησε ομογενοποίηση του δείγματος σε πορσελάνινο γουδί και αποθήκευση στους -40°C .

4.3 Προσυγκέντρωση πολικών φαινολικών συστατικών - Βελτιστοποίηση εκχύλισης

Αρχικά πραγματοποιήθηκε μελέτη που αφορούσε στην επιλογή των καταλληλότερων συνθηκών παραλαβής των πολικών φαινολικών συστατικών από το υπόστρωμα του τροφίμου. Εν γένει η παραλαβή των φαινολικών συστατικών από το υπόστρωμα του τροφίμου γίνεται με εκχύλιση. Μια σειρά παραγόντων μπορούν να επηρεάσουν την παραλαβή τους, όπως ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης, η αναλογία διαλύτη/δείγμα, η θερμοκρασία, ο χρόνος εκχύλισης (Navas et al., 2012). Στην παρούσα εργασία αξιολογήθηκαν ο προς χρήση οργανικός διαλύτης, το μέσο οξίνισής του, ο χρόνος εκχύλισης, ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων εκχυλίσεων, η αναλογία μέσου εκχύλισης/τρόφιμο.

Ως μέσο παραλαβής των φαινολικών συστατικών επιλέχθηκε οξινισμένη μεθανόλη. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η μεθανόλη αποτελεί το συχνότερα χρησιμοποιούμενο διαλύτη για την εκχύλιση φαινολικών συστατικών (στα οποία συμπεριλαμβάνονται και οι ανθοκυανίνες), συγκριτικά με την αιθανόλη ή το νερό (Castaneda-Ovando et al., 2009).

Αντιδραστήρια - Όργανα

Μεθανόλη

Υδροχλωρικό οξύ, μεθανικό οξύ (μυρμηγκικό οξύ), τρυγικό οξύ, οξικό οξύ, κιτρικό οξύ

Πορσελάνινο γουδί

Αναλυτικός ζυγός (OHAUS) ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (0,0000 g)

Αναδευτήρας VORTEX (VELP SCIENTIFICA)

Λουτρό υπερήχων Elma, S 60, Elmasonic

Επιτραπέζια φυγόκεντρος (HermLe 2320)

Περιστροφικός εξατμιστήρας (HEIDOLPH LABORATA 4000 EFFICIENT)

Φυγοκεντρικός εξατμιστήρας (Centrivac concentrator speed vacuum, LABCONCO)

Αυτόματη πιπέτα Gilson και Tips (100-1000 μL)

Ογκομετρικοί σωλήνες (10 mL)

Γυάλινοι δοκιμαστικοί σωλήνες με βιδωτό πώμα (10 mL, 20 mL, 50 mL)

Ογκομετρικές φιάλες (2 mL, 500 mL)

Ποτήρια ζέσεως (10 mL, 100 mL)

Σπάτουλα ζυγίσεως μικροποσοτήτων

Αναλυτική πορεία

Για κάθε αποξηραμένο φρούτο, ποσότητα περίπου 20 g πολτοποιήθηκε και ομογενοποιήθηκε μηχανικά με πορσελάνινο γουδί. Από την πολτοποιημένη μάζα ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό δείγμα (περίπου 1,5 g) με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων σε γυάλινο σωλήνα των 10 mL. Ακολούθησε προσθήκη εκχυλιστικού μέσου (MeOH/HCl 0,1% v/v, το οποίο παρασκευάστηκε σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL με προσθήκη 0,27 mL HCl 37% και αραίωση με μεθανόλη έως τη χαραγή, 5 mL) και μετά την ανακίνηση σε vortex το μείγμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 15 min. Τέλος, αφέθηκε σε συνθήκες σκότους, σε θερμοκρασία δωματίου, για 2 h και με περιοδική ανάδευση σε vortex. Ακολούθησε φυγοκέντρηση στις 3000 rpm για 5 min και συλλογή του εκχυλίσματος. Το υπόλειμμα εκχυλίστηκε τρεις ακόμα φορές με προσθήκη οξινισμένης μεθανόλης (5 mL κάθε φορά). Σε κάθε επόμενη διαδικασία εκχύλισης πραγματοποιήθηκε ανακίνηση σε vortex και συλλογή του εκχυλίσματος στον ίδιο περιέκτη. Ακολούθως, το εκχύλισμα εξατμίστηκε σε φυγοκεντρικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα επανασυστάθηκε σε μεθανόλη μέχρι τελικού όγκου 2 mL. Τα εκχυλίσματα αποθηκεύθηκαν στους -40°C έως ότου αξιολογηθούν. Όλα τα δείγματα εκχυλίστηκαν κατ'ελάχιστον εις τριπλούν.

Για τη βελτιστοποίηση του χρόνου παραμονής των δειγμάτων σε επαφή με το εκχυλιστικό μέσο πραγματοποιήθηκαν πιλοτικά πειράματα όπου τα δείγματα αφέθηκαν σε επαφή με το διαλύτη

για: 1, 2, 3, 4 και 24 h. Τα αποτελέσματα, ως προς το ολικό περιεχόμενο σε ανθοκυανίνες έδειξαν μέγιστες τιμές στις 2 h, γεγονός που ίσως οφείλεται στο ότι σε μεγαλύτερο χρόνο υπέστησαν αποικοδόμηση/υδρόλυση (Navas et al., 2012). Επιπλέον, κρίθηκε σκόπιμη η βελτιστοποίηση του μέσου οξίνισης στο μίγμα εκχύλισης. Για το σκοπό αυτό αξιολογήθηκε η εκχυλιστική ικανότητα της μεθανόλης με: τρυγικό, μυρμηγκικό, οξικό και υδροχλωρικό οξύ. Με εξαίρεση το υδροχλωρικό οξύ που είχε τη μεγαλύτερη απόδοση σε ανθοκυανίνες μεταξύ των υπολοίπων οξέων δεν παρουσιάστηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές. Η περιεκτικότητα του διαλύτη σε οξύ αποτελεί σημαντική παράμετρο για την εκχύλιση ανθοκυανινών. Στην μελέτη αυτή η προσθήκη οξέος έγινε σε περιεκτικότητα 0,1% v/v, αφού μεγαλύτερη περιεκτικότητα μπορεί να προκαλέσει μερική υδρόλυση των ανθοκυανινών (Navas et al., 2012). Άλλοι παράγοντες που εξετάστηκαν ήταν η αναλογία δείγματος και εκχυλιστικού μέσου (2/10 και 3/10) καθώς και ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων εκχυλίσεων (4 ή 5 εκχυλίσεις), ενώ σε προηγούμενη μελέτη που έλαβε χώρα στο εργαστήριό μας είχαν αξιολογηθεί και άλλοι λιγότερο πολικοί διαλύτες, ήτοι οξικός αιθυλεστέρας (Chiou et al., 2007).

4.4 Φασματοφωτομετρικοί προσδιορισμοί

4.4.1 Προσδιορισμός του ολικού φαινολικού περιεχομένου με τη δοκιμή Folin-Ciocalteu (TF)

Αρχή μεθόδου

Πρόκειται για φωτομετρική μέθοδο που βασίζεται στην οξείδωση των φαινολικών ενώσεων από το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Το κύριο αντιδραστήριο της μεθόδου, το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu, είναι κίτρινο διάλυμα σύνθετων συμπλόκων ιόντων που σχηματίζονται από φωσφομολυβδαινικά ($H_3PMo_{12}O_{40}$) και φωσφοβολφραμικά ($H_3PW_{12}O_{40}$) ιόντα και αντιδρούν με ενεργοποιημένους αρωματικούς πυρήνες υπό αλκαλικές συνθήκες. Η ενεργοποίηση του δακτυλίου καθορίζεται από την ύπαρξη ομάδων δοτών ηλεκτρονιακής πυκνότητας, π.χ. ομάδες υδροξυλίου. Ενεργοποιημένους αρωματικούς δακτυλίους αποτελούν οι πολικές φαινολικές ενώσεις διαφόρων τροφίμων ενώ συναντώνται και σε αρωματικά αμινοξέα. Κατά την οξείδωση των φαινολικών ενώσεων το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu ανάγεται προς μείγμα κυανών οξειδίων του βολφραμίου (W_8O_{23}) και του μολυβδαινίου (Mo_8O_{23}). Το σχηματιζόμενο κυανό χρώμα παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση περίπου στα 750 nm και είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων. Η αλκαλικότητα ρυθμίζεται με διάλυμα Na_2CO_3 . Οι

φαινολικές ενώσεις που προσδιορίζονται με τη δοκιμή Folin-Ciocalteu εκφράζονται συχνά ως ισοδύναμα γαλλικού οξέος (Arnous et al., 2002).

Αντιδραστήρια-Όργανα

Αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu (FC)

Δ/μα Na_2CO_3 (20% w/v)

Μεθανόλη, απιονισμένο νερό

Eppendorf σωλήνες (1,5 mL)

Αναλυτικός ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων

Αυτόματες πιπέττες και Tips (100-1000 μL) και (10-100 μL)

Ογκομετρικές φιάλες (10 mL, 100 mL)

Γαλλικό οξύ (Gallic acid, GA), 1 mg/mL σε μεθανόλη

Φασματοφωτόμετρο ELISA Reader (POWER WAVE X52, BIOTEK)

Αναλυτική πορεία

Ο προσδιορισμός του ολικού φαινολικού περιεχομένου πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο των Arnous et al., (2002). Σε σωλήνες eppendorf προστέθηκε απιονισμένο νερό (0,79 mL) και κατόπιν το εκχύλισμα φρούτου (0,01 mL) που είχε παραληφθεί όπως περιγράφεται προηγουμένως. Στη συνέχεια προστέθηκε αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu (0,05 mL) στο μίγμα. Κατόπιν ανάδευσης, και μετά την πάροδο 1 min, προστέθηκε διάλυμα Na_2CO_3 (0,15 mL). Το μίγμα ανακινήθηκε ξανά και φυλάχθηκε σε σκοτάδι για 120 min. Το προϊόν της αντίδρασης φωτομετρήθηκε στα 750 nm ως προς δείγμα ελέγχου, ενώ κατασκευάστηκε πρότυπη καμπύλη αναφοράς με γαλλικό οξύ (GA). Δείγμα ελέγχου παρασκευάστηκε αντικαθιστώντας το δείγμα τροφίμου με μεθανόλη. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε mg ισοδυνάμων γαλλικού οξέος (GAE) ανά 100 g.

4.4.2 Προσδιορισμός ολικών φλαβανολών (TFI)

Αρχή μεθόδου

Για τον προσδιορισμό των ολικών φλαβανολών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της π-διμεθυλαμινο-κινναμωμικής αλδεϋδης (DMACA), όπως προτάθηκε από τους Nagel και Glories (Nagel & Glories, 1991). Οι κατεχίνες και οι προανθοκυανιδίνες αντιδρούν με τις αρωματικές αλδεϋδες σε ισχυρά όξινο περιβάλλον αποδίδοντας προϊόντα με χαρακτηριστικό χρώμα. Συγκεκριμένα, οι φλαβανόλες αντιδρούν με τη π-διμεθυλαμινο-κινναμωμική αλδεϋδη και το προϊόν της αντίδρασης έχει ανοιχτό πράσινο χρώμα, το οποίο παρουσιάζει μέγιστο απορρόφησης στα 640 nm, ενώ η έντασή του είναι ανάλογη της περιεκτικότητας του εκχυλίσματος σε φλαβανόλες. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως ισοδύναμα κατεχίνης (mg CE/100g).

Αντιδραστήρια-Όργανα

4-Διμεθυλάμινο-κινναμωμική αλδεϋδη (DMACA, 0,2% σε μεθανόλη)

Δ/μα HCl (0,24 N σε μεθανόλη)

Μεθανόλη

Eppendorf σωλήνες (1,5 mL)

Αναλυτικός ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων

Αυτόματη πιπέττα και Tips (100-1000 μ L)

Ογκομετρικές φιάλες (10 mL και 100 mL)

Κατεχίνη (Catechin, CT), 32 mg/L σε μεθανόλη

Φασματοφωτόμετρο ELISA Reader (POWER WAVE X52, BIOTEK)

Αναλυτική πορεία

Ο προσδιορισμός του ολικού περιεχομένου σε φλαβανόλες πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο των Nagel & Glories, (1991). Σε eppendorf σωλήνα προστέθηκε εκχύλισμα (0,2 mL) κατάλληλα διαλυμένο σε μεθανόλη. Στην συνέχεια προστέθηκε διάλυμα HCl (0,24 N σε μεθανόλη, 0,5 mL) και DMACA (0,2 % σε μεθανόλη, 0,5 mL). Το μίγμα αφέθηκε να αντιδράσει

για 5 min σε θερμοκρασία δωματίου. Το προϊόν της αντίδρασης φωτομετρήθηκε στα 640 nm ως προς δείγμα ελέγχου, ενώ κατασκευάστηκε πρότυπη καμπύλη αναφοράς με κατεχίνη (CTE). Δείγμα ελέγχου παρασκευάστηκε αντικαθιστώντας το δείγμα με μεθανόλη και τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε mg ισοδυνάμων κατεχίνης (CTE) ανά 100 g ξηρού φρούτου.

4.4.3 Προσδιορισμός ολικών φλαβονών & φλαβονολών (TFn)

Αρχή μεθόδου

Ο προσδιορισμός του συνολικού περιεχομένου σε φλαβόνες & φλαβανόλες πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο των Cvek et al. (2007). Κατά την προσθήκη των εκχυλισμάτων σε διάλυμα χλωριούχου αργιλίου (AlCl_3) πραγματοποιείται αντίδραση με προϊόν χαρακτηριστικού χρώματος το οποίο φωτομετρείται στα 415 nm. Τα αποτελέσματα εκφράζονται συνήθως ως ισοδύναμα ρουτίνης (RE).

Αντιδραστήρια-Όργανα

Δ/μα AlCl_3 (2% w/v σε 5% v/v οξικό οξύ σε μεθανόλη)

Δ/μα οξικού οξέος (5% v/v σε μεθανόλη)

Μεθανόλη

Eppendorf σωλήνες (1,5 mL)

Αναλυτικός ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων

Αυτόματες πιπέττες και Tips (10-100 μL και 100-1000 μL)

Ογκομετρική φιάλη (250 mL)

Ρουτίνη (Rutin, Rut.), 100 mg/L σε μεθανόλη

Φασματοφωτόμετρο ELISA Reader (POWER WAVE X52, BIOTEK)

Αναλυτική πορεία

Ο προσδιορισμός του ολικού περιεχομένου σε φλαβόνες & φλαβανόλες πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο των Cvek et al., (2007). Σε eppendorf σωλήνα προστέθηκε διάλυμα χλωριούχου αργιλίου (2% w/v AlCl_3 σε 5% v/v CH_3COOH σε μεθανόλη, 0,05 mL) και

εκχύλισμα 0,5 mL. Στην συνέχεια προστέθηκε διάλυμα οξικού οξέος (5% v/v σε μεθανόλη, 0,5 mL) και το μίγμα αφέθηκε να αντιδράσει για 30 min σε θερμοκρασία δωματίου. Το προϊόν της αντίδρασης φωτομετρήθηκε στα 415 nm ως προς δείγμα ελέγχου, ενώ κατασκευάστηκε πρότυπη καμπύλη αναφοράς με ρουτίνη. Δείγμα ελέγχου παρασκευάστηκε αντικαθιστώντας το δείγμα με μεθανόλη και τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε mg ισοδυνάμων ρουτίνης (RE) ανά 100 g ξηρού φρούτου.

4.4.4 Προσδιορισμός ολικών ανθοκυανινών (TA)

Αρχή μεθόδου

Το περιεχόμενο σε ολικές ανθοκυανίνες προσδιορίστηκε με χρήση της δοκιμής σε διαφορετικά pH (Wrolstad, et al. 2005). Το χρώμα των ανθοκυανινών αλλάζει με τη μεταβολή του pH, γεγονός που αποτελεί την αρχή για το φωτομετρικό προσδιορισμό του ολικού περιεχομένου σε ανθοκυανίνες (Wrolstad et al., 2005). Τα δείγματα αραιώνονται με υδατικά διαλύματα με pH 1,0 και 4,5. Η διαφορά στην απορρόφηση μεταξύ των δύο διαλυμάτων με διαφορετικό pH οφείλεται στα μονομερή ανθοκυανινών. Τα αποτελέσματα συνήθως εκφράζονται ως ισοδύναμα γλυκοζίτη κυανιδίνης.

Αντιδραστήρια-Όργανα

Δ/μα KCl, pH 1,0 (0,025 M)

Δ/μα CH₃COONa, pH 4,5 (0,4 M).

Μεθανόλη

Eppendorf σωλήνες (1,5 mL)

Αναλυτικός ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων

Αυτόματη πιπέττα και Tips (10-100 μ L και 100-1000 μ L)

Ογκομετρική φιάλη (250 mL)

Φασματοφωτόμετρο ELISA Reader (POWER WAVE X52, BIOTEK)

Αναλυτική πορεία

Το περιεχόμενο σε ολικές ανθοκυανίνες προσδιορίστηκε με χρήση της δοκιμής σε διαφορετικά pH (Wrolstad R. E., et al. 2005), όπου χρησιμοποιήθηκαν δύο διαλύματα, γλωριούχου καλίου (KCl, pH 1,0, 0,025 M, το οποίο παρασκευάστηκε με διαλυτοποίηση 1,86 g στερεού KCl σε ογκομετρική φιάλη του 1L και αραίωση έως τη χαραγή, ενώ ακολούθησε έλεγχος του pH) και οξικού νατρίου (CH₃COONa, pH 4,5, 0,4 M, το οποίο παρασκευάστηκε με διαλυτοποίηση 54,4 g στερεού CH₃COONa σε ογκομετρική φιάλη του 1L και αραίωση έως τη χαραγή, ενώ ακολούθησε έλεγχος του pH). Σε 0,2 mL από το αραιωμένο εκχύλισμα προστέθηκαν 0,8 mL από κάθε διάλυμα και μετρήθηκε η απορρόφησή τους σε δύο μήκη κύματος, ήτοι στα 510 nm και στα 700 nm. Το περιεχόμενο σε ολικές ανθοκυανίνες υπολογίστηκε από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\text{Περιεχόμενο Ολικών ανθοκυανινών} = (A \cdot MW \cdot DF \cdot 1000) / (\epsilon \cdot l)$$

$$\text{όπου } A = (A_{510} - A_{700})_{\text{pH}=1.0} - (A_{510} - A_{700})_{\text{pH}=4.5}$$

$$MW = \text{σχετική μοριακή μάζα (484,8 g/mol)}$$

$$DF = \text{συντελεστής αραίωσης}$$

$$\epsilon = 26900, \text{ συντελεστής μοριακής απόσβεσης ακτινοβολίας, σε L/mol/cm, για το 3-γλυκοζίτη της κυανιδίνης}$$

$$1000 = \text{μετατροπή από g σε mg}$$

4.5 Προσδιορισμοί με χρήση Υγρής χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (HPLC-UV/DAD)

4.5.1 Προσδιορισμός επιμέρους 3-Ο-γλυκοζιτών ανθοκυανιδινών

Αντιδραστήρια-Όργανα

Μεθανόλη και νερό

Δ/μα HCOOH (10% v/v σε νερό)

Σύστημα HPLC (Agilent Technologies, model 1050, Waldbronn, Germany), που περιελάμβανε αντλία κενού, αυτόματο δειγματολήπτη, ανιχνευτή συστοιχίας διόδων (DAD) (HP-1050),

φθορισμομετρικό ανιχνευτή (HP-1046A) και λογισμικό για ανάλυση και επεξεργασία δεδομένων

Στήλη χρωματογραφίας αναστρόφου φάσεως Purospher Star, RP-18 endcapped, (250×4,6 mm, 5 μm, Lichrocart) (Merck-Millipore, Darmstadt, Germany)

Αναλυτική πορεία

Για τον προσδιορισμό του περιεχομένου σε επιμέρους ανθοκυανίνες χρησιμοποιήθηκε σύστημα δύο διαλυτών αποτελούμενο από 10% v/v HCOOH και μεθανόλη, με βαθμωτή έκλυση και ροή κινητής φάσης 0,8 mL/min. Το πρόγραμμα βαθμωτής έκλυσης είχε ως εξής: αρχικά 18% μεθανόλη, ισοκρατικά για 1 min, 50% μεθανόλη έως το 25° min, 90% μεθανόλη εντός 7 min, 95% μεθανόλη εντός 2 min, 100% μεθανόλη για 5 min και τελικά το σύστημα επανήλθε στις αρχικές συνθήκες σε 3 min και αφέθηκε να ισορροπήσει σε αυτές τις συνθήκες για 10 min. Ο όγκος έγχυσης δείγματος ήταν 10 μL και η ανίχνευση έγινε στα 280 και 520 nm. Η ποσοτικοποίηση έγινε με χρήση εξωτερικών προτύπων ανθοκυανινών σε πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Κατασκευάστηκαν καμπύλες αναφοράς των 3-Ο-γλυκοζιτών της κυανιδίνης, δελφινιδίνης, πελαργονιδίνης, πεονιδίνης, πετουνιδίνης και μαλβιδίνης, με RSDs (%), αντίστοιχα, 6,34, 6,50, 2,37, 4,61, 4,01, 3,20.

4.5.2 Προσδιορισμός επιμέρους απλών φαινολικών συστατικών

Αντιδραστήρια-Όργανα

Μεθανόλη και Νερό

Δ/μα HCOOH (1% v/v σε μεθανόλη)

Σύστημα HPLC (Agilent Technologies, model 1050, Waldbronn, Germany), που περιελάμβανε αντλία κενού, αυτόματο δειγματολήπτη, ανιχνευτή συστοιχίας διόδων (DAD) (HP-1050), φθορισμομετρικό ανιχνευτή (HP-1046A) και λογισμικό για ανάλυση και επεξεργασία δεδομένων

Στήλη χρωματογραφίας αναστρόφου φάσεως Purospher Star, RP-18 endcapped, (250×4,6 mm, 5 μm, Lichrocart) (Merck-Millipore, Darmstadt, Germany)

Αναλυτική πορεία

Για τον προσδιορισμό του περιεχομένου σε επιμέρους απλά φαινολικά συστατικά, πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη, βελτιστοποίηση και επικύρωση χρωματογραφικής μεθόδου HPLC αναστροφής φάσεως. Για την ανάλυση των επιμέρους φαινολικών συστατικών χρησιμοποιήθηκε σύστημα 2 διαλυτών αποτελούμενο από δ/μα HCOOH (1% v/v) και μεθανόλη με βαθμωτή έκλυση σε στήλη Purospher Star C18 endcapped (250 x 4,6 mm, 5 μm) (Merck, Darmstadt, Germany) και ροή διαλυτών 0,8 mL/min. Το πρόγραμμα βαθμωτής έκλυσης είχε ως ακολούθως: αρχικές συνθήκες 18% μεθανόλη και ισοκρατικά για 1 min, 50% μεθανόλη σε 25 min, 90% μεθανόλη σε 7 min, 100% μεθανόλη σε 8 min και επιστροφή του συστήματος στις αρχικές συνθήκες σε 5 min. Η ανίχνευση έγινε με χρήση φασματοφωτομετρικού ανιχνευτή σε μήκη κύματος 210 nm, 280 nm, 320 nm. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με σειρά 5 διαφορετικών συγκεντρώσεων εξωτερικών προτύπων. Η απόδοση των κορυφών έγινε με σύγκριση των χρόνων κατακράτησης με αυτούς των προτύπων και μελέτης του φάσματος UV.

4.6 Εκτίμηση αντιοξειδωτικής δράσης *in vitro*

Η εκτίμηση της επιδεικνυόμενης αντιοξειδωτικής δράσης *in vitro* έλαβε χώρα με δύο δοκιμές: α) μέσω της ικανότητας των εκχυλισμάτων να δεσμεύουν την ελεύθερη ρίζα DPPH (2,2-διφαινυλο-1-πικρυλο-υδραζύλο ελεύθερη ρίζα) (A_R) και β) μέσω της ικανότητάς τους να ανάγουν μεταλλικά κατιόντα (FRAP, P_R).

4.6.1 Ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών

Στη δοκιμή αυτή χρησιμοποιείται η 2,2-διφαινυλο-1-πικρυλο-υδραζύλο ελεύθερη ρίζα (DPPH), η οποία έχει χαρακτηριστικό φάσμα UV-vis με μέγιστη απορρόφηση στα 515nm σε μεθανόλη. Η προσθήκη συστατικού που δρα ως αντιοξειδωτικό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση στην απορρόφηση, λόγω δέσμευσης των ελευθέρων ριζών DPPH από τις ενώσεις που επιδεικνύουν αντιοξειδωτική δράση, η οποία ακολουθείται από μείωση της έντονης χρώσης του διαλύματος (Villano et al., 2007).

Αντιδραστήρια-Όργανα

Δ/μα 2,2-διφαινυλο-1-πικρυλο-υδραζύλο (DPPH) (100 μM σε μεθανόλη)

Μεθανόλη

Eppendorf σωλήνες (1,5 mL)

Αναλυτικός ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων

Αυτόματες πιπέττες και Tips (10-100 μ L και 100-1000 μ L)

Ογκομετρική φιάλη (100 mL)

Trolox, 1,6 mM σε μεθανόλη

Φασματοφωτόμετρο ELISA Reader (POWER WAVE X52, BIOTEK)

Αναλυτική πορεία

Η εκτίμηση της αντιοξειδωτικής δράσης *in vitro*, μέσω της ικανότητας δέσμευσης της ελεύθερης ρίζας DPPH πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο των Arnous et al., (2002). Σε σωλήνα eppendorf προστέθηκε αραιωμένο εκχύλισμα (0,025 mL) και διάλυμα DPPH (100 μ M σε μεθανόλη, 0,975 mL). Η απορρόφηση μετρήθηκε μετά από 30 min στα 515 nm ως προς δείγμα ελέγχου. Ως δείγμα ελέγχου χρησιμοποιήθηκε καθαρή μεθανόλη και τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε ισοδύναμα mM Trolox ανά 100 g ξηρού βάρους.

4.6.2 Ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων

Αρχή μεθόδου

Η δοκιμή (Makris et al., 2007) βασίζεται στην αναγωγή, κάτω από όξινες συνθήκες, του ιόντος σιδήρου του συμπλόκου Fe^{+3} -τριπυριδύλο – τριαζίνη (Fe^{+3} -TPTZ) σε δισθενή μορφή, που αποκτά έντονο μπλε χρώμα και απορροφά στα 620 nm. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε ισοδύναμα ασκορβικού οξέος.

Αντιδραστήρια-Όργανα

$\Delta/\mu\text{α}$ FeCl_3 (3 mM σε 5 mM HCl)

$\Delta/\mu\text{α}$ 2,4,6-τρι-(2-πυριδύλο)-1,3,5-τριαζίνη (TPTZ, 1 mM σε 0,05M HCl)

$\Delta/\mu\text{α}$ HCl

Μεθανόλη και νερό

Eppendorf σωλήνες (1,5 mL)

Αναλυτικός ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων

Αυτόματες πιπέττες και Tips (10-100 μ L και 100-1000 μ L)

Ογκομετρική φιάλη (100 mL)

Ασκορβικό οξύ (Ascorbic Acid), 0,5 mM σε νερό

Φασματοφωτόμετρο ELISA Reader (POWER WAVE X52, BIOTEK)

Αναλυτική πορεία

Ο προσδιορισμός της αναγωγικής δύναμης με τη δοκιμή FRAP πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο των Makris et al. (2007). Σε σωλήνα eppendorf προστέθηκε αραιωμένο εκχύλισμα (0,05 mL) και διάλυμα FeCl_3 (3 mM σε 5 mM HCl, 0,05 mL). Επωάστηκαν σε υδατόλουτρο για 30 min στους 37°C. Στην συνέχεια προστέθηκε διάλυμα TPTZ (1 mM σε 0,05 M HCl, 0,9 mL) και αναδεύτηκαν. Το προϊόν της αντίδρασης φωτομετρήθηκε στα 620 nm ως προς δείγμα ελέγχου, ενώ κατασκευάστηκε και πρότυπη καμπύλη αναφοράς με ασκορβικό οξύ. Δείγμα ελέγχου παρασκευάστηκε αντικαθιστώντας το διάλυμα FeCl_3 (3 mM σε 5 mM HCl) με απεσταγμένο νερό και τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε ισοδύναμα mM ασκορβικού οξέος ανά 100 g ξηρού φρούτου.

4.7 Παραλαβή βιταμινών του συμπλέγματος B

Αντιδραστήρια- Όργανα

Δείγματα φρούτων

$\Delta/\mu\alpha$ H_2SO_4 (0,1 N)

Ρυθμιστικό $\delta/\mu\alpha$ $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ (2,5 M)

Τακαδιαστάση

Αυτόματες πιπέττες και Tips (10-100 μ L και 100-1000 μ L)

Ογκομετρική φιάλη (10 mL)

Γυάλινοι δοκιμαστικοί σωλήνες με βιδωτό πώμα (10 mL)

Σύριγγες (10 mL)

Φίλτρα σύριγγος PET

Πυριαντήριο

Πεχάμετρο

Αναλυτικός ζυγός τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων

Αναλυτική πορεία

Για τον προσδιορισμό των βιταμινών έλαβε χώρα υδρόλυση του δείγματος και ενζυμική πέψη μετά από βελτιστοποίηση ως προς το χρησιμοποιούμενο οξύ (HCl, H₂SO₄) και τη συγκέντρωσή του, το χρόνο και τη θερμοκρασία υδρόλυσης. Το πρωτόκολλο παραλαβής που επιλέχθηκε περιελάμβανε ζύγιση δείγματος (2 g) με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων, προσθήκη διαλύματος H₂SO₄ (0,1 N, 4 mL) και ανάδευση ακολουθούμενη από θέρμανση σε φούρνο, στους 121°C για 2 h (Sami et al., 2014). Αφότου το δείγμα ανέκτησε θερμοκρασία περιβάλλοντος ρυθμίστηκε το pH (pH=4,5) με χρήση ρυθμιστικού διαλύματος CH₃COOH/CH₃COONa 2,5 M και προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα ενζύμου (τακαδιαστάση, 50 mg). Ακολούθως το δείγμα αφέθηκε για επώαση 24 h στους 35°C. Ακολούθησε διήθηση, αραίωση μέχρι τελικού γνωστού όγκου (2 mL) και άμεση ανάλυση του διηθήματος με υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης αναστροφής φάσεως (RP-HPLC-UV/DAD).

4.8 Χρωματογραφικός προσδιορισμός βιταμινών του συμπλέγματος B

Αντιδραστήρια- Όργανα

Σύστημα HPLC (Agilent Technologies, model 1050, Waldbronn, Germany), που περιελάμβανε αντλία κενού, αυτόματο δειγματολήπτη, ανιχνευτή συστοιχίας διόδων (DAD) (HP-1050), φθορισμομετρικό ανιχνευτή (HP-1046A) και λογισμικό για ανάλυση και επεξεργασία δεδομένων

Στήλη χρωματογραφίας αναστροφής φάσεως Purospher Star, RP-18 endcapped, (250×4,6 mm, 5 μm, Lichrocart) (Merck-Millipore, Darmstadt, Germany)

Υδατικό διάλυμα ορθοφωσφορικού οξέος (0,5mL/L)

Μεθανόλη

Αναλυτική πορεία

Πραγματοποιήθηκε προτυποποίηση χρωματογραφικής μεθόδου για τον προσδιορισμό των βιταμινών. Η προτυποποίηση της μεθόδου πραγματοποιήθηκε με την αξιολόγηση της ανάκτησης, της γραμμικότητας, των ορίων ανίχνευσης (LOD) και ποσοτικοποίησης (LOQ) και της ακρίβειας (επαναληψιμότητα και ενδιάμεση πιστότητα). Η γραμμικότητα αξιολογήθηκε με έγχυση πέντε φορές εξωτερικών προτύπων σε οκτώ διαφορετικές συγκεντρώσεις την ίδια ημέρα. Τα επίπεδα συγκέντρωσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διαφορετικά για κάθε βιταμερές, λόγω των αντίστοιχα διαφορετικών συγκεντρώσεων του κάθε συστατικού εξ αυτών στα αποξηραμένα φρούτα. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 4.8.1. Συγκεντρώσεις προτύπων διαλυμάτων βιταμερών (g/L).

Πρότυπο Δ/μα	Συγκεντρώσεις (g/L)									
	T	TP	TPP	NM	NA	PL	PN	PM	RF	FA
S1	0,0015	0,0013	0,0006	0,0060	0,0008	0,092	0,0015	0,0015	0,0005	0,0003
S2	0,0030	0,0025	0,0013	0,00125	0,0015	0,115	0,0030	0,0030	0,0013	0,0005
S3	0,0060	0,0050	0,0030	0,0250	0,0030	0,230	0,0060	0,0060	0,0025	0,0010
S4	0,0125	0,0125	0,0050	0,0500	0,0060	0,460	0,0125	0,0125	0,0050	0,0025
S5	0,0250	0,0250	0,0100	0,1060	0,0125	0,920	0,0250	0,0250	0,0100	0,0050
S6	0,0490	0,0500	0,0200	0,1325	0,0250	1,840	0,0500	0,0520	0,0220	0,0100
S7	0,0900	0,1060	0,0450	0,2650	0,0500	2,300	0,1080	0,0940	0,0280	0,0212
S8	0,1230	0,1330	0,0900	0,5300	0,1000	3,680	0,1350	0,1180	0,0550	0,0265

T, υδροχλωρική θειαμίνη, TP, Χλωριούχος μονοφωσφορική θειαμίνη, TPP, πυροφωσφορική θειαμίνη, NM, Νικοτιναμίδιο, NA, Νικοτινικό οξύ, PL, Πυριδοξάλη, PN, Υδροχλωρική πυριδοξίνη, PM, Διυδροχλωρική πυριδοξαμίνη, RF, Ριβοφλαβίνη, FA, Φυλλικό οξύ.

Η καμπύλη βαθμονόμησης για κάθε βιταμίνη κατασκευάστηκε με γραφική παράσταση των τιμών της μέσης συγκέντρωσης σε συνάρτηση με το εμβαδόν κορυφής, ενώ ο συντελεστής συσχέτισης (correlation coefficient, R^2) προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας ανάλυση γραμμικής

παλινδρόμησης. Τα όρια ανίχνευσης (LOD) και ποσοτικοποίησης (LOQ) προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τις εξισώσεις (1) και (2), με βάση κάθε καμπύλη βαθμονόμησης:

$$\text{LOD} = (\text{SD} \times 3,3) / s \quad (1)$$

$$\text{LOQ} = (\text{SD} \times 10) / s \quad (2)$$

όπου SD είναι η τυπική απόκλιση της απόκρισης (εμβαδόν κορυφής) και s είναι η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης.

Η αξιολόγηση της επαναληψιμότητας βασίστηκε στη σχετική τυπική απόκλιση (RSD%) των εμβαδών κορυφών και των χρόνων κατακράτησης των προτύπων που ελήφθησαν από πέντε εγχύσεις την ίδια ημέρα, ενώ η ενδιάμεση πιστότητα εκτιμήθηκε με τριπλές εγχύσεων για τρεις διαδοχικές ημέρες.

Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε σύστημα 2 διαλυτών αποτελούμενο από οξινισμένο νερό (ορθοφωσφορικό οξύ 0,5mL/L) και μεθανόλη με βαθμωτή έκλυση σε στήλη Purospher Star C18 endcapped (250 x 4,6 mm, 5 μm) (Merck, Darmstadt, Germany) και ροή διαλυτών 0,8 mL/min έως το 5^ο min και 0,6 mL/min από το 5^ο έως το 50^ο min. Το πρόγραμμα βαθμωτής έκλυσης είχε ως ακολούθως: 100% οξινισμένο νερό για 5min, 10% μεθανόλη σε 10min, 33% μεθανόλη σε 32min, και στις αρχικές συνθήκες σε 3 min όπου παραμένει για επιπλέον 10min. Η ανίχνευση έγινε σε μήκη κύματος 210 nm, 270 nm και 320 nm. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με σειρά 5 διαφορετικών συγκεντρώσεων εξωτερικών προτύπων βιταμινών. Η απόδοση των κορυφών έγινε με σύγκριση των χρόνων κατακράτησης με αυτούς των προτύπων και μελέτης του φάσματος UV.

4.9 Προσδιορισμός βιοπροσβασιμότητας βιοδραστικών μικροσυστατικών ξηρών φρούτων *in vitro*

Αντιδραστήρια- Όργανα

Δείγματα φρούτων

Αναλυτικοί ζυγοί ακριβείας τριών και τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων

Ποτήρι ζέσεως (250 mL)

Νερό

Αλατα KCl, KH₂PO₄, NaHCO₃, NaCl, MgCl₂(H₂O)₆, (NH₄)₂CO₃, CaCl₂(H₂O)₂

Δ/μα NaOH 5M

Δ/μα HCl 5M, 6M

Δ/μα NaHSO₃

Πεψίνη (for biochemistry, ACROS ORGANICS, New Jersey, USA)

Παγκρεατίνη (porcine pancreas, Alfa Aesar, Karlsruhe, Germany)

Χολικά άλατα (for microbiology, Fluka, Sigma- Aldrich, USA)

Αυτόματες πιπέττες και Tips (10-100 μL και 100-1000 μL)

Ογκομετρικές φιάλες (10 mL)

Σύριγγες (10 mL)

Φίλτρα σύριγγος PET

Πεχάμετρο

Αναλυτική πορεία

Ο προσδιορισμός της βιοπροσβασιμότητας των πολικών φαινολών των ξηρών φρούτων *in vitro*, έλαβε χώρα αφού πρώτα προτυποποιήθηκε ένα βελτιστοποιημένο στατικό μοντέλο, όπως αυτό περιγράφεται από τους Minekus et al. (2014) με κάποιες τροποποιήσεις με βάση το πρωτόκολλο των McDougall et al., (2005).

Για κάθε μια από τις τρεις φάσεις της πέψης που αξιολογήθηκαν (μάσηση, γαστρική, εντερική) παρασκευάστηκε ένα προσομοιωτικό διάλυμα: το SSF (Simulated Salivary Fluid), το SGF (Simulated Gastric Fluid) και το SIF (Simulated Intestinal Fluid) αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας διαλύματα ηλεκτρολυτών και ενζύμων σε κατάλληλο pH. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα των αλάτων KCl, KH₂PO₄, NaHCO₃, NaCl, MgCl₂(H₂O)₆, (NH₄)₂CO₃, CaCl₂(H₂O)₂ σε κατάλληλες συγκεντρώσεις και εν συνεχεία παρασκευάστηκαν μίγματα αυτών που αποτέλεσαν τα διαλύματα προσομοίωσης της πέψης. Η σύσταση των μητρικών διαλυμάτων και των διαλυμάτων προσομοίωσης της πέψης φαίνεται στον ακόλουθο Πίνακα (Minekus et al., 2014). Στη συνέχεια στο εκάστοτε διάλυμα έγινε προσθήκη των κατάλληλων ενζύμων.

Πίνακας 4.9.1. Περιεκτικότητα διαλυμάτων SSF, SGF και SIF σε άλατα (Minekus et al., 2014).

Συστατικό	Μητρικό δ/μα		SSF (pH 7)		SGF (pH 3)		SIF (pH 7)	
			Όγκος Μητρικού δ/τος	Συγκέντρωση συστατικού στο SSF	Όγκος Μητρικού δ/τος	Συγκέντρωση συστατικού στο SGF	Όγκος Μητρικού δ/τος	Συγκέντρωση συστατικού στο SIF
	g/L	mol/L	mL	mmol/L	mL	mmol/L	mL	mmol/L
KCl	37,3	0,5	15,1	15,1	6,9	6,9	6,8	6,8
KH ₂ PO ₄	68	0,5	3,7	3,7	0,9	0,9	0,8	0,8
NaHCO ₃	84	1	6,8	13,6	12,5	25	42,5	85
NaCl	117	2	-	-	11,8	47,2	9,6	38,4
MgCl ₂ (H ₂ O) ₆	30,5	0,15	0,5	0,15	0,4	0,1	1,1	0,33
(NH ₄) ₂ CO ₃	48	0,5	0,06	0,06	0,5	0,5	-	-
CaCl ₂ (H ₂ O) ₂	44,1	0,3	0,025	1,5	0,005	0,15	0,04	0,6

Για τη ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα HCl και NaOH

Η πειραματική διαδικασία προσομοίωσης της πέψης έγινε ως ακολούθως:

Αρχικά, έλαβε χώρα ζύγιση αποξηραμένου φρούτου (100 g) με ακρίβεια 2 δεκαδικών ψηφίων, μέσα σε οικιακό πολυκόφτη. Η ποσότητα αυτή επαρκούσε για 20 δείγματα (5g φρούτου/δείγμα). Ακολούθησε, προσθήκη SSF (70 mL) στον οικιακό πολυκόφτη και ομογενοποίηση του δείγματος. Από το μείγμα που προέκυψε, ελήφθησαν 18 επιμέρους δείγματα (8,50 g σε κάθε περιέκτη), ενώ σε κάθε περιέκτη προστέθηκαν διαλύματα α-αμυλάσης (0,5 mL, 1500 U/mL, 0,03 g/mL SSF), CaCl₂ (25 μL) και νερό (975 μL) και το μείγμα αναδεύτηκε για 2 min σε vortex, με σκοπό τη μίμηση της διαδικασίας της μάσησης. Ελήφθησαν 4 δείγματα σε αυτή τη φάση και έγινε προσθήκη επιλεγμένων οργανικών διαλυτών για την απενεργοποίηση των ενζύμων, δηλαδή στα 3 δείγματα προστέθηκε μεθανόλη (5 mL), και στο τέταρτο οξικός αιθυλεστέρας (5 mL). Τα 4 δείγματα αποθηκεύθηκαν, ενώ τα υπόλοιπα προχώρησαν αμέσως στη γαστρική φάση, όπου στα δείγματα προστέθηκαν διαλύματα SGF (7,5 mL), πεψίνης (1,6 mL, 25000 U/mL, 0,008 g/mL SGF) και CaCl₂ (5 μL) και ακολούθησε ανάδευση, ρύθμιση του

pH (pH=1,7, με προσθήκη HCl 6 M) και επώαση σε ανακινούμενο υδατόλουτρο για 2h στους 37°C ενώ ελάμβανε χώρα περιοδική ανακίνηση. Όπως και στο προηγούμενο στάδιο, μετά την πάροδο 2h ελήφθησαν 4 δείγματα, για να προσδιοριστεί το ποσό των βιοπροσβάσιμων φαινολικών ενώσεων κατά τη γαστρική πέψη. Στα υπόλοιπα δείγματα προστέθηκαν διαλύματα SIF (11 mL), παγκρεατίνης (5 mL, 800 U/mL, 0,008 g/mL SIF), χολικών αλάτων (2,5 mL, 0,068 g/mL SIF) και CaCl₂ (40 μL), ακολούθησε ανάδευση, ρύθμιση του pH (pH=7, με προσθήκη NaOH 5 M) και επώαση σε ανακινούμενο υδατόλουτρο για 2h, στους 37°C. Σε αυτή τη φάση, τα δείγματα υποβλήθηκαν σε διαδικασία προσομοίωσης διέλευσης δια του επιθηλίου. Από τα δείγματα που ακολούθησαν την εντερική φάση, τα 4 αποθηκεύθηκαν, ενώ για τα 3 δείγματα προσομοίωσης διέλευσης δια του επιθηλίου ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

Αρχικά, προετοιμάστηκαν τρεις «σάκου» (snakeskin) οι οποίοι πληρώθηκαν με δ/μα NaHCO₃ (5% w/v, 20 mL) και σφραγίστηκαν. Τα δείγματα προσομοίωσης της εντερικής πέψης μεταφέρθηκαν σε γυάλινους περιέκτες και οι «σάκου» εμβαπτίστηκαν μέσα σε αυτά. Μετά από παραμονή 2h υπό ανάδευση ελήφθη δείγμα από το εξωτερικό τμήμα του περιέκτη (OUT) και από το εσωτερικό του σάκου (IN), τα οποία αντιστοιχούσαν στο κλάσμα φαινολικών ενώσεων που παραμένει στον εντερικό αυλό (3 δείγματα OUT) και που διέρχεται δια του εντερικού επιθηλίου (3 δείγματα IN).

Πριν την οποιαδήποτε περαιτέρω ανάλυση ακολουθήθηκε διαδικασία για την απόρριψη της στερεής φάσης που προέκυπτε από τα άπεπτα κομμάτια φρούτου. Για το σκοπό αυτό έλαβε χώρα φυγοκέντρηση των δειγμάτων στις 4100 rpm για 5 min, παραλαβή του υπερκείμενου και μεταφορά του σε νέο περιέκτη, ενώ στην περίπτωση των δειγμάτων που προστέθηκε οξικός αιθυλεστέρας παραλήφθηκε η οργανική φάση του διφασικού συστήματος. Ακολούθησε μέτρηση του όγκου των τελικών διαλυμάτων που παραλήφθηκαν (γνωστός όγκος του τελικού διαλύματος), διήθηση από φίλτρα σύριγγος PET και αποθήκευση των δειγμάτων στην κατάψυξη (-40°C) για περεταίρω ανάλυση. Τα ληφθέντα κλάσματα αξιολογήθηκαν ως προς το περιεχόμενό τους σε ολικά φαινολικά συστατικά, επιμέρους φαινολικά συστατικά, επιδεικνυόμενη αντιοξειδωτική δράση *in vitro* με τις φασματοφωτομετρικές και ενόργανες αναλυτικές τεχνικές που αναφέρθηκαν σε προηγούμενη ενότητα.

ΜΕΡΟΣ Γ΄
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Κεφάλαιο 5^ο

Περιεχόμενο ελληνικών ξηρών φρούτων σε βιοδραστικά μικροσυστατικά

5.1 Φυτοχημικά ξηρών φρούτων

Η κατανάλωση αποξηραμένων φρούτων έχει μακρά παράδοση στη διατροφή του ανθρώπου, ενώ στην περιοχή της Μεσογείου αποξηραμένα φρούτα, όπως σταφίδες, δαμάσκηνα και σύκα, καταναλώνονται από την αρχαιότητα ως πηγές γλυκύτητας. Στις μέρες μας, τα αποξηραμένα φρούτα καταναλώνονται είτε ως σνακ είτε ως μέρος παραδοσιακών συνταγών. Οι σταφίδες, τα δαμάσκηνα, τα σύκα, τα βερίκοκα, τα νεκταρίνια, τα ροδάκινα και τα κεράσια είναι παραδείγματα τέτοιων παραδοσιακά αποξηραμένων φρούτων.

Στην έως σήμερα διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν ελάχιστες μελέτες που αφορούν σε αξιολόγηση του περιεχομένου ελληνικών ξηρών φρούτων σε φυτοχημικά. Έτσι, στόχο της παρούσας μελέτης αποτέλεσε η αξιολόγηση ελληνικών ξηρών φρούτων ως προς το περιεχόμενο σε πολικές φαινόλες και βιταμίνες του συμπλέγματος Β καθώς και η εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας πολικών εκχυλισμάτων τους *in vitro*.

5.1.1 Ολικές πολικές φαινόλες αποξηραμένων φρούτων

Τα αποτελέσματα που αφορούν στο ολικό φαινολικό περιεχόμενο των ξηρών φρούτων που αξιολογήθηκαν στην παρούσα μελέτη παρουσιάζονται στον **Πίνακα 5.1.1**. Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο κυμάνθηκε από 86 ± 13 mg ισοδυνάμων γαλλικού οξέος (GAE) ανά 100 g ξηρού φρούτου για τα σύκα έως 551 ± 27 mg GAE/100g για τα βύσσινα (**Πίνακας 5.1.1**). Όπως φαίνεται υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ του πολικού φαινολικού περιεχομένου των διαφορετικών ξηρών φρούτων (**Πίνακας 5.1.1**). Αξίζει να σημειωθεί ότι βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ακόμα και μεταξύ ξηρών φρούτων του ίδιου είδους, όπως στην περίπτωση των διαφορετικών ποικιλιών κερασιού.

Ειδικά για την Κορινθιακή σταφίδα, τα αποτελέσματα που βρέθηκαν σε αυτή τη μελέτη είναι σε συμφωνία με προηγούμενα ευρήματα μελετών όπου το ολικό φαινολικό περιεχόμενο ήταν 191 ± 26 mg GAE/100g (Chiou et al., 2007). Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο των ξηρών δαμάσκηνων βρίσκεται εντός του εύρους που έχει προηγουμένως αναφερθεί, δηλαδή μεταξύ $137\text{--}1392$ mg GAE/100 g ξηρού φρούτου (Capanoglu, 2014, Ouchemoukh et al., 2012). Τα ξηρά βερίκοκα στη μελέτη μας επέδειξαν αντίστοιχο ολικό φαινολικό περιεχόμενο με αυτό μιας τουρκικής ποικιλίας που καλλιεργείται στην περιοχή της Μεσογείου (χωρίς προσθήκη SO₂) η οποία βρέθηκε να περιέχει 122 mg GAE/100g ξηρού φρούτου (Kamiloglu et al., 2014). Όσον αφορά στα ξηρά ροδάκινα και νεκταρίνια υπάρχουν ελάχιστα δημοσιευμένα αποτελέσματα στη βιβλιογραφία. Ωστόσο τα ευρήματά μας είναι παρόμοια με αυτά αμερικάνικων αποξηραμένων ροδάκινων, των οποίων η ξήρανση έλαβε χώρα με λυοφιλίωση (Kanda et al., 2012). Σχετικά με τα αποξηραμένα στον ήλιο κεράσια που παράγονται στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου δεν υπάρχουν δημοσιευμένα δεδομένα. Ωστόσο έχει προσδιοριστεί το ολικό φαινολικό περιεχόμενο ωσμωτικά αφυδατωμένων βύσσινων (English Morello) από την Πολωνία (Piasecka et al., 2013) για τα οποία το ολικό φαινολικό περιεχόμενο βρέθηκε αρκετά χαμηλότερο από αυτό που προσδιορίστηκε στην παρούσα μελέτη (**Πίνακας 5.1.1**). Σύμφωνα με τους Kirakosyan et al., (2009) τα κεράσια που ξηραίνονται ωσμωτικά έχουν χαμηλότερο ολικό φαινολικό περιεχόμενο συγκριτικά με αυτά που ξηραίνονται με απευθείας έκθεση στον ήλιο. Για τα ξηρά σύκα, οι τιμές ολικού φαινολικού περιεχομένου που προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη βρέθηκαν ελαφρώς μικρότερες συγκριτικά με τις αντίστοιχες που έχουν αναφερθεί προηγουμένως στη βιβλιογραφία (Ouchemoukh et al., 2012, Wu et al., 2004).

Το περιεχόμενο σε ολικές φλαβονόλες κυμάνθηκε μεταξύ $0,2 \pm 0,1$ mg ισοδυνάμων κατεχίνης (CE) ανά 100 g, για την περίπτωση των σύκων έως 57 ± 5 mg CE/100 g ξηρού φρούτου, για τα βύσσιννα (**Πίνακας 5.1.1**). Παρά το γεγονός ότι οι ακραίες τιμές των ολικών φλαβονολών και του ολικού φαινολικού περιεχομένου αφορούν στα ίδια φρούτα (σύκα και βύσσιννα), οι ενδιάμεσες κατατάξεις των φρούτων διαφέρουν.

Οι ολικές φλαβόνες/φλαβονόλες βρέθηκαν να κυμαίνονται μεταξύ 9 ± 1 mg ισοδυνάμων ρουτίνης (RE) ανά 100 g ξηρού φρούτου για τα ροδάκινα έως 71 ± 4 mg RE/100 g για τα βύσσιννα (**Πίνακας 5.1.1**). Όπως και στους προσδιορισμούς ολικού φαινολικού περιεχομένου και ολικών φλαβονολών, έτσι και στην περίπτωση αυτή βρέθηκαν στατιστικές σημαντικές διαφορές μεταξύ των διάφορων ξηρών φρούτων.

Πίνακας 5.1.1. Πολικά φαινολικά συστατικά ελληνικών ξηρών φρούτων και αντιοξειδωτική ικανότητα *in vitro* πολικών εκχυλισμάτων τους.

Ξηρά Φρούτα	Πολικά Φαινολικά Συστατικά			Ικανότητα Αναγωγής Μεταλλικών Κατιόντων (Pr,mgAAE/100g)
	Ολικό Φαινολικό περιεχόμενο (mgGAE/100g)	Ολικές Φλαβανόλες (mgCE/100g)	Ολικές Φλαβόνες & Φλαβονόλες (mgRE/100g)	
Βερίκοκα	104±16 ^a	4±1 ^{abc}	15±2 ^{ab}	13±1 ^c
Νεκταρίνια	162±9 ^b	30±6 ^e	11±1 ^a	19±1 ^e
Ροδάκινα	167±15 ^b	39±6 ^f	9±1 ^a	24±1 ^f
Πετροκέρασα	272±26 ^g	19±3 ^d	15±1 ^{ab}	23±1 ^f
Μαύρα Κεράσια	239±24 ^{efg}	6±1 ^{bc}	44±6 ^d	17±1 ^d
Βύσσινα	551±27 ^h	57±5 ^g	71±4 ^f	47±1 ^h
Ξινά Δαμάσκηνα	212±26 ^{cde}	4±1 ^{abc}	12±2 ^a	23±1 ^f
Γλυκά Δαμάσκηνα	189±29 ^{bc}	9±2 ^c	31±3 ^c	18±1 ^{de}
Σύκα	86±13 ^a	0,2±0,1 ^a	18±4 ^{ab}	6±2 ^b
Κορινθιακή Σταφίδα	182±23 ^{bcd}	8±2 ^c	22±1 ^{bcd}	10±1 ^b

Τα δεδομένα που παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα προκύπτουν από το μέσο όρο ± τυπική απόκλιση τριών ξεχωριστών δειγμάτων. Τα γράμματα που φαίνονται ως εκθέτες σε κάθε κελί δείχνουν τις στατιστικές σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των δειγμάτων.

Όσον αφορά στο περιεχόμενο των ξηρών φρούτων σε ολικές φλαβανόλες και σε ολικές φλαβόνες/ φλαβονόλες υπάρχουν κάποια δεδομένα στη διεθνή βιβλιογραφία, όμως όχι για όλα τα ξηρά φρούτα που αξιολογήθηκαν σε αυτή τη μελέτη. Έχει αναφερθεί ότι η κυριότερη ομάδα φαινολικών ενώσεων στη σταφίδα (αλλά όχι στην Κορινθιακή) είναι οι φλαβονόλες και οι φλαβανόλες, με τις ολικές φλαβανόλες σε τούρκικες ποικιλίες σταφίδας να κυμαίνονται μεταξύ 1,6 και 58,1 mg/100 g ξηρού φρούτου και τις ολικές φλαβόνες/φλαβονόλες να κυμαίνονται μεταξύ 4-15,1 mg/100 g (Karadeniz et al., 2000, Capanoglu, 2014, Kelebek et al., 2013). Στην παρούσα μελέτη οι ολικές φλαβανόλες της Κορινθιακής σταφίδας βρέθηκαν σε ανάλογα επίπεδα

με αυτές που παρουσιάστηκαν προσφάτως από τους Panagoroulou et al. (2019). Αναφορικά με τις ολικές φλαβόνες/ φλαβονόλες αυτές έχουν προσδιοριστεί σε τούρκικα ξηρά σύκα ως 21,6 mg/100 g (Capanoglu, 2014), ποσότητα αντίστοιχη με αυτήν που προσδιορίστηκε στην παρούσα μελέτη. Επίσης, το περιεχόμενο σε ολικά φλαβονοειδή μιας τούρκικης ποικιλίας ξηρών δαμάσκηνων έχει βρεθεί ως 53 mg CE/100g ξηρού φρούτου (Capanoglu, 2014). Αξίζει να σημειωθεί, ότι αυτή η τιμή είναι σύμφωνη με το άθροισμα των ολικών φλαβονολών και των ολικών φλαβονών/ φλαβονολών, όπως αυτά προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη. Το περιεχόμενο σε ολικά φλαβονοειδή στα ξηρά βερίκοκα έχει αναφερθεί να διακυμαίνεται μεταξύ 26 και 95 mg CE/100g ξηρού φρούτου (Capanoglu, 2014, Hussain et al., 2013, Ouchemoukh et al., 2012) ενώ οι Canadanovic-Brunet et al. (2013) ανέφεραν περιεχόμενο ίσο με 218 mg RE/100g ξηρού φρούτου.

5.1.2 Αντιοξειδωτική ικανότητα εκχυλισμάτων ξηρών φρούτων *in vitro*

Η *in vitro* αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων των ξηρών φρούτων εκτιμήθηκε μέσω της ικανότητας των εκχυλισμάτων των ξηρών φρούτων να ανάγουν μεταλλικά κατιόντα (κατιόντα σιδήρου, P_R) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 5.1.1**. Η αναγωγική ικανότητα κυμάνθηκε μεταξύ 6 ± 2 και 47 ± 1 mg ισοδυνάμων ασκορβικού οξέος (AAE) ανά 100 g ξηρού φρούτου, για τα πολικά εκχυλίσματα των σύκων και των βύσσινων, αντίστοιχα, ενώ στατιστικά σημαντικές διαφορές διαπιστώθηκαν μεταξύ των εκχυλισμάτων.

5.1.3 Επιμέρους απλά πολικά φαινολικά συστατικά και ανθοκυανίνες αποξηραμένων φρούτων

Η ανίχνευση και ποσοτικοποίηση επιλεγμένων απλών πολικών φαινολών και ανθοκυανινών στα εκχυλίσματα των ξηρών φρούτων έγινε χρωματογραφικά (HPLC-UV). Τα πολικά φαινολικά συστατικά που ποσοτικοποιήθηκαν στα ξηρά φρούτα της παρούσας μελέτης ήταν τα φαινολικά οξέα, γαλλικό οξύ, νεοχλωρογενικό οξύ, χλωρογενικό οξύ, *p*-κουμαρικό οξύ, τα φλαβονοειδή κατεχίνη, ρουτίνη και οι ανθοκυανίνες 3-*O*-γλυκοζίτης της δελφινιδίνης, 3-γλυκοζυλο-ρουτινοζίτης της κυανιδίνης, ένα παράγωγο κυανιδίνης, 3-*O*-γλυκοζίτης της κυανιδίνης, 3-*O*-ρουτινοζίτης της κυανιδίνης, 3-*O*-γλυκοζίτης της πεονιδίνης και 3-*O*-γλυκοζίτης της μαλβιδίνης. Τα αποτελέσματα αναφορικά με τα επιμέρους απλά φαινολικά συστατικά φαίνονται στον **Πίνακα 5.1.2** και με τις ανθοκυανίνες στον **Πίνακα 5.1.3**.

Πίνακας 5.1.2. Περιεχόμενο ξηρών φρούτων σε επιμέρους απλά φαινολικά συστατικά, εκφρασμένα ως mg/100 g ξηρού φρούτου.

Ξηρά Φρούτα	Γαλλικό οξύ	p-Κουμαρικό οξύ	Χλωρογενικό οξύ	Νεοχλωρογενικό οξύ	Κατεχίνη	Ρουτίνη
Βερίκοκα	0,37±0,01	0,17±0,03	19,68±1,93	10,0±0,1	2,7±0,3	187,9±16,9
Νεκταρίνια	1,04±0,01	0,31±0,07	16,63±5,44	16,7±3,2	3,4±0,6	3,9±0,2
Ροδάκινα	0,37±0,17	0,26±0,02	47,86±7,20	10,4±1,6	4,0±1,0	5,0±0,3
Πετροκέρασα	0,43±0,05	0,41±0,01	2,14±0,15	122,9±35,4	10,7±0,3	163,8±11,3
Μαύρα Κεράσια	1,00±0,09	0,26±0,01	2,19±0,07	49,8±0,7	1,9±0,1	10,3±1,1
Βύσσινα	0,39±0,16	0,17±0,07	1,35±0,42	144,2±78,6	11,7±0,4	162,9±51,0
Ξινά Δαμάσκηνα	0,76±0,03	0,12±0,01	0,17±0,05	182,3±28,3	14,9±0,2	1,4±0,1
Γλυκά Δαμάσκηνα	0,49±0,04	0,11±0,08	2,89±0,12	25,3±3,8	10,6±0,2	5,6±0,1
Σύκα	0,37±0,01	0,12±0,02	2,57±0,98	1,4±0,1	1,4±0,1	nd
Κορινθιακή Σταφίδα	0,31±0,04	0,04±0,01	1,46±0,08	0,8±0,4	12,3±1,7	nd

Τα δεδομένα που παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα προκύπτουν από τη μέση τιμή ± τυπική απόκλιση τριών ξεχωριστών δειγμάτων.

Με εξαίρεση τη ρουτίνη, όλες οι απλές φαινόλες ανιχνεύθηκαν σε όλα τα εκχυλίσματα ξηρών φρούτων που αξιολογήθηκαν έστω και σε μικρές ποσότητες. Το μεγαλύτερο περιεχόμενο γαλλικού οξέος βρέθηκε στα ξηρά νεκταρίνια (1,04±0,01 mg/100g), ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι δεν υπάρχουν αναφορές στη διεθνή βιβλιογραφία σχετικές με το περιεχόμενο σε φαινολικά συστατικά ξηρών νεκταρινιών και ροδάκινων. Η μεγαλύτερη περιεκτικότητα νεοχλωρογενικού οξέος εντοπίστηκε στο ξηρό ξινό δαμάσκηνο (182,3±28,3 mg/100g), ενώ σημαντικές ποσότητες νεοχλωρογενικού οξέος είχαν και τα γλυκά δαμάσκηνα. Σύμφωνα με προηγούμενες δημοσιεύσεις τα βασικά φαινολικά συστατικά των δαμάσκηνων είναι τα υδροξυ-κινναμωμικά οξέα, ήτοι χλωρογενικό, νεοχλωρογενικό και κρυπτοχλωρογενικό οξύ με το νεοχλωρογενικό να κυριαρχεί. Επί συνόλου, τα χλωρογενικά οξέα αποτελούν το 94% των εκχυλιζόμενων φαινολικών συστατικών των δαμάσκηνων (Stacewicz-Sapuntzakis, 2013). Επίσης, τα εκχυλίσματα ξηρού κερασιού (πετροκέρασα και μαύρα κεράσια) περιείχαν σημαντικές ποσότητες νεοχλωρογενικού οξέος, ενώ σε συμφωνία με τους Piasecka et al., (2013) η παρουσία του νεοχλωρογενικού οξέος διαπιστώθηκε και στην περίπτωση των ξηρών βερίκοκων. Η

μεγαλύτερη ποσότητα κατεχίνης ανιχνεύτηκε στο εκχύλισμα ξηρού ξινού δαμάσκηνου ($14,9 \pm 0,2$ mg/100g), σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της μελέτης της Capanoglu (2014), και η αμέσως επόμενη στο εκχύλισμα της Κορινθιακής σταφίδας ($12,3 \pm 1,7$ mg/100g). Το χλωρογενικό οξύ βρέθηκε ως η κύρια φαινόλη στα ξηρά ροδάκινα σε περιεκτικότητα $47,86 \pm 7,20$ mg/100g, που ήταν η μεγαλύτερη συγκριτικά με αυτές των ξηρών φρούτων που αναλύθηκαν. Το *p*-κουμαρικό οξύ βρέθηκε σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα στα ξηρά πετροκέρασα ($0,41 \pm 0,01$ mg/100g) ενώ η ρουτίνη στα ξηρά βερίκοκα ($187,9 \pm 16,9$ mg/100g). Με βάση τη βιβλιογραφία τα βερίκοκα περιέχουν ρουτίνη, μυρισετίνη, κερκετίνη, κατεχίνη και επικατεχίνη με τη ρουτίνη να είναι το κύριο φλαβονοειδές (Canadanovic-Brunet et al., 2013, Capanoglu, 2014).

Αναφορικά με τις ανθοκυανίνες, ο 3-*O*-γλυκόζυλο-ρουτινοζίτης της κυανιδίνης βρέθηκε ως κύρια ανθοκυανίνη στα ξηρά βύσσина ($23,53 \pm 1,95$ mg/100g) ακολουθούμενος από τον 3-*O*-ρουτινοζίτη της κυανιδίνης ($4,25 \pm 0,20$ mg/100g). Επίσης, στο ξηρό βύσσινιο βρέθηκε κι ένα άλλο παράγωγο κυανιδίνης, το οποίο ποσοτικοποιήθηκε με βάση την καμπύλη αναφοράς του 3-*O*-γλυκοζίτη της κυανιδίνης ως $1,11 \pm 0,06$ mg/100g ξηρού φρούτου. Ο 3-*O*-γλυκοζίτης της μαλβιδίνης βρέθηκε σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα στο ξηρό μαύρο κεράσι ($0,28 \pm 0,01$ mg/100g). Το υψηλότερο περιεχόμενο σε 3-*O*-γλυκοζίτη της κυανιδίνης βρέθηκε στα ξηρά νεκταρίνια, για το περιεχόμενο των οποίων σε ανθοκυανίνες δεν υπάρχουν προηγούμενα δημοσιευμένα δεδομένα. Ο 3-*O*-γλυκοζίτης της μαλβιδίνης και ο 3-*O*-γλυκοζίτης της πεονιδίνης ήταν οι κύριες ανθοκυανίνες στην Κορινθιακή σταφίδα, γεγονός που είναι σε συμφωνία με δημοσιευμένα δεδομένα για την Κορινθιακή σταφίδα (Chiou et al., 2014a, Panagopoulou et al., 2019). Στα πετροκέρασα, τα μαύρα κεράσια και τα βύσσина βρέθηκε μια ακόμα άγνωστη ένωση, πιθανά ανθοκυανίνη με βάση το φάσμα απορρόφησης, που ποσοτικοποιήθηκε με βάση την καμπύλη αναφοράς του 3-*O*-ρουτινοζίτη της κυανιδίνης.

Πίνακας 5.1.3. Περιεχόμενο ξηρών φρούτων σε επιμέρους ανθοκυανίνες εκφρασμένο ως mg/100g ξηρού φρούτου. Στον πίνακα φαίνονται τα ξηρά φρούτα στα οποία ανιχνεύτηκε έστω και μία ανθοκυανίνη.

Ξηρά Φρούτα	3-Γλυκοζυλο- ρουτινοζίτης Κυανιδίνης	Παράγωγο Κυανιδίνης	3-Ο-Γλυκοζίτης Κυανιδίνης	3-Ο-Ρουτινοζίτης Κυανιδίνης	Άγνωστη κορυφή	3-Ο-γλυκοζίτης Μαλβιδίνης	3-Ο- γλυκοζίτης Πεονιδίνης
Νεκταρίνια	nd	nd	3,50±0,64	0,07±0,04	nd	nd	nd
Ξινά Δαμάσκηνα	nd	nd	nd	0,34±0,02	nd	0,04±0,01	nd
Πετροκέρασα	nd	nd	0,21±0,10	3,98±0,19	0,05±0,01	0,02±0,01	nd
Βύσσина	23,53±1,95	1,11±0,06	0,48±0,03	4,25±0,20	0,60±0,02	0,15±0,07	nd
Μαύρα Κεράσια	nd	nd	0,08±0,01	2,67±0,21	1,67±0,01	0,28±0,01	0,03±0,02
Κορινθιακή Σταφίδα	nd	nd	0,04±0,03	nd	nd	0,09±0,07	0,18±0,04

Τα δεδομένα που παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα προκύπτουν από τη μέση τιμή ± τυπική απόκλιση τριών ξεχωριστών δειγμάτων. nd: δεν ανιχνεύθηκε

5.2 Βιταμίνες ξηρών φρούτων

Οι βιταμίνες αποτελούν σημαντικό διατροφικό παράγοντα. Ωστόσο, από τη μελέτη της υπάρχουσας βιβλιογραφίας γίνεται σαφές ότι αναφορικά με το περιεχόμενο των ελληνικών αποξηραμένων φρούτων σε βιταμίνες υπάρχει κενό.

Η ανάλυση των βιταμινών στα τρόφιμα είναι πολύπλοκη λόγω των ποικίλων χημικών δομών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων των βιταμινών. Οι παράγοντες αυτοί καθιστούν επιπλέον δύσκολη την ανάπτυξη μιας ενιαίας μεθόδου για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό τους. Παράλληλα πολλές βιταμίνες του συμπλέγματος Β βρίσκονται συχνά στα τρόφιμα ως φωσφορυλιωμένα παράγωγα ή δεσμευμένες σε πρωτεΐνες (Langer & Lodge, 2014, Lassen et al., 2002). Έτσι, ο σύγχρονος προσδιορισμός επιμέρους υδατοδιαλυτών βιταμινών στα αποξηραμένα φρούτα που μελετήθηκαν σε αυτήν την εργασία, και ταυτόχρονα η βελτιστοποίηση μιας μεθόδου υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC) αποτέλεσε αντικείμενο άξιο να μελετηθεί.

5.2.1 Βελτιστοποίηση χρωματογραφικής μεθόδου (HPLC) για τον προσδιορισμό των περιεχόμενων υδατοδιαλυτών βιταμινών αποξηραμένων φρούτων

Για τον προσδιορισμό των βιταμινών έγινε χρωματογραφική ανάλυση χρησιμοποιώντας σύστημα 2 διαλυτών και βαθμωτή έκλουση σε στήλη Purospher Star C18 endcapped (250 x 4,6 mm, 5 μ m) (Merck, Darmstadt, Germany) και βαθμωτή ροή διαλυτών. Οι χρωματογραφικές συνθήκες που επιλέχθηκαν είχαν ως αποτέλεσμα καλή ανάλυση και διαχωρισμό των επιμέρους βιταμινών/βιταμερών. Η γραμμικότητα σε οκτώ επίπεδα συγκέντρωσης, μαζί με τα όρια ανίχνευσης (LOD) και ποσοτικοποίησης (LOQ) δίνονται στον **Πίνακα 5.2.1**. Οι συντελεστές συσχέτισης για κάθε καμπύλη αναφοράς ήταν μεγαλύτεροι από 0,999, αποδεικνύοντας ότι οι καμπύλες βαθμονόμησης είχαν επαρκή προσαρμογή στα δεδομένα που ελήφθησαν. Σε σύγκριση με προηγούμενη αναφορά για τον ποσοτικό προσδιορισμό των υδατοδιαλυτών βιταμινών σε χουρμάδες (Aslam et al., 2013) οι παρούσες τιμές LOD και LOQ υποστηρίζουν την υψηλή ευαισθησία της μεθόδου που αναπτύχθηκε και υιοθετήθηκε στην παρούσα μελέτη.

Πίνακας 5.2.1. Καμπύλες αναφοράς βιταμινών συμπλέγματος B, συντελεστές παλινδρόμησης (R^2), όρια ανίχνευσης (LOD) και ποσοτικοποίησης (LOQ) σε g/L.

	Καμπύλες Αναφοράς	R^2	LOD	LOQ
T	$y=31722x-33,2$	0,9992	0,00009	0,00028
TP	$y=30778x-23,1$	0,9997	0,00006	0,00017
TPP	$y=19580x-0,731$	0,9997	0,00012	0,00035
NM	$y=28826x+8,64$	0,9998	0,00058	0,00177
NA	$y=16890x-1,41$	0,9999	0,00010	0,00031
PL	$y=11650x+287$	0,9998	0,00585	0,00177
PN	$y=10909x-4,55$	0,9992	0,00010	0,00032
PM	$y=6124,4x+1,74$	0,9999	0,00036	0,00108
PA	$y=15504x+100$	0,9990	0,00414	0,00125
RF	$y=46730x+1,75$	0,9998	0,00012	0,00037
FA	$y=44385x+5,50$	0,9991	0,00008	0,00025
B	$y=1662,2x+46,6$	0,9998	0,00156	0,00473

T, θειαμίνη, TP, θειαμίνη μονοφωσφορική, TPP, θειαμίνη πυροφωσφορική, NM, νικοτιναμίδιο, NA, νικοτινικό οξύ, PL, Πυριδοξάλη, PN, Πυριδοξίνη, PM, Πυριδοξαμίνη, PA, Παντοθενικό οξύ, RF, Ριβοφλαβίνη, FA, Φυλλικό οξύ, B, Βιοτίνη.

Στον **Πίνακα 5.2.2** δίνονται αποτελέσματα για τη σχετική τυπική απόκλιση (RSD%) για την επαναληψιμότητα και την ενδιάμεση πιστότητα του χρόνου κατακράτησης και του εμβαδού κορυφής. Οι τιμές των παραμέτρων αυτών για το χρόνο κατακράτησης ήταν μεταξύ 0,05-3,60% και 0,01-4,68% στα οκτώ επίπεδα συγκέντρωσης των προτύπων, αντίστοιχα. Αντίστοιχα, τα εμβαδά των κορυφών κυμάνθηκαν μεταξύ 0,01-7,72% για την επαναληψιμότητα και 0,06-7,95% για την ενδιάμεση πιστότητα (**Πίνακας 5.2.2**). Σύμφωνα με τον AOAC International (1993), η αποδεκτή σχετική τυπική απόκλιση (RSD%) ανεξαρτήτως μεθόδου και υποστρώματος του τροφίμου κυμαίνεται μεταξύ 3,7-11 για επίπεδα συγκεντρώσεων 0,0001-0,1%. Οι τιμές που ελήφθησαν κατά την παρούσα εργασία ήταν εντός των παραπάνω ορίων (Taverniers et al., 2004).

Πίνακας 5.2.2. Επαναληψιμότητα και ενδιάμεση πιστότητα προτύπων διαλυμάτων βιταμινών συμπλέγματος Β. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως %RSD.

SM	T		TP		TPP		NM		NA		PM		PL		PN		RF		FA	
	RT	PA	RT	PA	RT	PA	RT	PA	RT	PA	RT	PA	RT	PA	RT	PA	RT	PA	RT	PA
<i>Επαναληψιμότητα</i>																				
S1	0,63	1,99	0,57	2,73	0,83	3,86	2,12	1,42	0,22	4,03	0,08	6,93	1,78	0,16	0,35	4,06	0,06	6,31	0,09	1,78
S2	0,52	1,97	0,57	3,55	3,50	4,90	0,20	0,56	0,37	4,72	0,16	1,25	0,49	0,23	0,41	4,21	0,07	0,41	0,06	7,72
S3	1,40	2,25	0,56	1,47	0,84	3,85	0,42	0,52	0,60	2,19	0,05	1,51	0,20	0,04	0,11	0,52	0,16	0,51	0,07	1,25
S4	1,04	0,36	0,71	1,00	6,27	1,19	0,14	0,09	0,64	1,16	0,09	1,96	1,99	0,25	0,81	1,39	0,45	0,63	0,09	2,79
S5	0,97	0,66	0,71	0,52	1,06	0,38	3,45	0,19	0,47	0,44	0,13	1,22	0,96	0,25	0,12	1,04	0,05	0,20	0,07	0,38
S6	0,48	0,41	0,59	0,23	0,94	0,38	3,60	0,11	1,07	0,53	0,15	2,12	0,94	0,15	0,15	0,27	0,07	0,24	0,07	0,39
S7	0,99	0,63	0,53	0,01	0,54	0,52	0,34	0,03	0,68	0,11	0,06	0,51	0,55	0,04	0,56	0,10	0,07	0,28	0,07	0,20
S8	1,02	0,05	0,39	0,07	0,50	0,17	0,55	0,12	0,86	0,16	0,17	0,51	0,61	0,05	0,34	0,09	0,07	0,22	0,07	0,35
<i>Ενδιάμεση Πιστότητα</i>																				
S1	1,11	3,70	0,77	1,65	0,30	7,36	1,39	3,56	1,77	5,23	0,45	1,87	1,80	2,55	1,22	2,26	0,29	3,30	0,54	7,95
S2	0,75	5,91	0,45	2,47	0,76	6,14	2,91	4,68	1,60	3,32	0,35	5,08	1,68	1,48	0,82	5,39	1,09	2,36	0,70	0,26
S3	1,73	0,55	1,58	6,67	1,74	3,77	4,68	1,84	0,37	1,31	0,62	2,52	1,57	3,26	3,74	2,39	0,06	7,41	0,66	5,50
S4	1,26	0,46	1,32	4,13	0,75	2,14	2,49	2,95	0,62	4,50	0,74	2,57	1,99	0,25	1,22	0,63	0,26	2,08	0,04	7,41
S5	0,71	0,79	1,62	2,94	1,96	0,72	0,72	1,66	0,13	1,91	0,30	4,06	0,96	0,53	0,27	2,04	0,01	1,94	0,02	1,26
S6	0,68	1,76	0,29	0,70	1,45	4,16	1,89	0,93	0,52	5,31	0,28	0,60	0,94	0,16	1,63	2,98	0,08	2,12	0,18	4,65
S7	0,37	6,61	2,21	2,32	0,29	4,64	1,35	0,40	0,61	1,95	0,24	0,19	0,55	0,06	0,13	2,72	0,03	0,94	0,14	1,29
S8	0,20	1,02	0,23	0,16	1,01	2,03	1,54	0,62	0,29	1,64	1,11	0,27	0,49	0,11	0,07	1,44	0,13	2,04	0,72	2,38

SM, διαλύματα προτύπων, οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων προτύπων (S1-S8) φαίνονται παραπάνω στο πειραματικό μέρος, RT, χρόνος κατακράτησης, PA, εμβαδόν κορυφής, T, θειαμίνη, TP, θειαμίνη μονοφωσφορική, TPP, θειαμίνη πυροφωσφορική, NM, νικοτιναμίδιο, NA, νικοτινικό οξύ, PL, Πυριδοξάλη, PN, Πυριδοξίνη, PM, Πυριδοξαμίνη, PA, Παντοθενικό οξύ, RF, Ριβοφλαβίνη, FA, Φυλλικό οξύ, B, Βιοτίνη.

5.2.2 Υδατοδιαλυτές βιταμίνες του συμπλέγματος B που περιέχονται στα ξηρά φρούτα

Το περιεχόμενο των αξιολογηθέντων ξηρών φρούτων σε υδατοδιαλυτές βιταμίνες του συμπλέγματος B φαίνεται στον **Πίνακα 5.2.3**. Το περιεχόμενο των ξηρών φρούτων σε ελεύθερη θειαμίνη βρέθηκε να κυμαίνεται από $0,14 \pm 0,03$ mg ανά 100 g ξηρού φρούτου για τα δείγματα Κορινθιακής σταφίδας έως $0,38 \pm 0,01$ mg/100 g για τα ξηρά βύσσина. Η πυροφωσφορική θειαμίνη βρέθηκε να κυμαίνεται από $0,05 \pm 0,01$ mg/100 g στα ξηρά δαμάσκηνα έως $0,78 \pm 0,03$ mg/100 g στα ξηρά πετροκέρασα. Το περιεχόμενο των ξηρών φρούτων σε νικοτιναμίδιο και σε νικοτινικό οξύ βρέθηκε κατά το μέγιστο ως $1,35 \pm 0,01$ mg/100g και $0,59 \pm 0,21$ mg/100g, αντίστοιχα, για την Κορινθιακή σταφίδα, ενώ απουσίαζε από τα περισσότερα ξηρά φρούτα. Το περιεχόμενο των ξηρών φρούτων σε βιταμίνη B6, ήτοι το άθροισμα της πυριδοξίνης και της πυριδοξαμίνης κυμάνθηκε από $0,11 \pm 0,01$ mg/100 g για την Κορινθιακή σταφίδα, έως $2,75 \pm 0,16$ mg/100 g για τα ξηρά μαύρα κεράσια, ενώ το περιεχόμενο σε πυριδοξίνη κυμάνθηκε από $0,04 \pm 0,01$ mg/100 g για τα ξηρά βερίκοκα, νεκταρίνια και πετροκέρασα, έως $1,31 \pm 0,05$ mg/100 g για τα ξηρά βύσσина. Το περιεχόμενο σε ριβοφλαβίνη ήταν $0,27 \pm 0,01$ mg/100g για τα ξηρά ξινά δαμάσκηνα, ενώ απουσίαζε εντελώς από τα πετροκέρασα. Τέλος, το περιεχόμενο σε φυλλικό οξύ ήταν κατά το μέγιστο $725,5 \pm 28,3$ μg/100 g για τα ξηρά βύσσина, ενώ απουσίαζε εντελώς από όλα τα δείγματα ξηρών δαμάσκηνων. Πολλές διαφοροποιήσεις φάνηκαν μεταξύ των ξηρών φρούτων ως προς το περιεχόμενό τους σε υδατοδιαλυτές βιταμίνες του συμπλέγματος B, οι οποίες σε πολλές περιπτώσεις ήταν στατιστικά σημαντικές.

Σε γενικές γραμμές υπάρχει κενό στη διεθνή βιβλιογραφία αναφορικά με το περιεχόμενο ξηρών φρούτων σε υδατοδιαλυτές βιταμίνες. Στη βάση δεδομένων USDA υπάρχουν δεδομένα αναφορικά με το περιεχόμενο κάποιων ξηρών φρούτων σε υδατοδιαλυτές βιταμίνες του συμπλέγματος B. Αναφορικά με τα αποξηραμένα δαμάσκηνα οι τιμές για τη θειαμίνη, όπως προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη ($0,23$ - $0,33$ mg/100g), βρέθηκαν υψηλότερες από τις αντίστοιχες που δίνονται στη βάση δεδομένων USDA ($0,02$ - $0,05$ mg/100g). Για τη ριβοφλαβίνη οι τιμές που δίνονται στη βάση δεδομένων ($0,10$ - $0,19$ mg/100g) είναι εντός του εύρους των τιμών που προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη, ενώ η νιασίνη δεν ανιχνεύθηκε στα δείγματα ξηρών δαμάσκηνων που μελετήθηκαν. Αναφορικά με τη βιταμίνη B6 οι τιμές που προσδιορίστηκαν στα ξηρά δαμάσκηνα στην παρούσα μελέτη ήταν μεγαλύτερες από αυτές που δημοσιεύονται στη βάση δεδομένων USDA ($0,20$ - $0,22$ mg/100g) (USDA database, 2018).

Όσον αφορά στα αποξηραμένα σύκα αυτά βρέθηκε ότι περιέχουν βιταμίνες του συμπλέγματος Β, και μάλιστα η θειαμίνη βρέθηκε σε υψηλότερες περιεκτικότητες από αυτές που δίνονται στη βάση δεδομένων USDA (0,01-0,09 mg/100g), ενώ οι τιμές για τα υπόλοιπα βιταμερή διέφεραν. Αναφορικά με τα αποξηραμένα βερίκοκα, οι τιμές όπως διαμορφώθηκαν στην παρούσα μελέτη διέφεραν για τα βιταμερή σε σχέση με αυτές που δίνονται στη βάση δεδομένων USDA, αφού για τη θειαμίνη και τη βιταμίνη Β6 ήταν μεγαλύτερες (0,02 mg/100g και 0,14 mg/100g αντίστοιχα), ενώ για τα υπόλοιπα βιταμερή μικρότερες (USDA database, 2018). Αναφορές σε σταφίδες (όχι στην ποικιλία Κορινθιακή σταφίδα) δείχνουν ότι η σταφίδα ποικιλίας Zante, η οποία είναι μια παρόμοια καλλιέργεια στην Νότια Καλιφόρνια, έχει βρεθεί να περιέχει 1,615 mg/100 g νιασίνη, 0,296 mg/100 g βιταμίνη Β6, 0,160 mg/100 g θειαμίνη, 0,142 mg/100 g ριβοφλαβίνη και 10 μg/100 g φυλλικό οξύ, τιμές παρόμοιες με αυτές που βρέθηκαν στην παρούσα μελέτη (USDA database, 2018).

Οι ημερήσιες συνιστώμενες προσλήψεις (Dietary Reference Intakes, DRIs) για τις βιταμίνες που αξιολογήθηκαν σε αυτή τη μελέτη είναι οι ακόλουθες: νιασίνη 2-18 mg/ημέρα, βιταμίνη Β6 0,1-2,0 mg/ημέρα, θειαμίνη 0,2-1,4 mg/ημέρα, ριβοφλαβίνη 0,3-1,6 mg/ημέρα, και φυλλικό οξύ 65-600 μg/ημέρα, ανάλογα με την ηλικία και τις διατροφικές συνήθειες του πληθυσμού (Food and Nutrition Board, Institute of Medicine, National Academies). Βάσει των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης, η κατανάλωση περίπου 18 g ελληνικών ξηρών φρούτων, δηλαδή μιας μικρομερίδας όπως ορίζεται στη βάση δεδομένων Nutrient του 2003 για το σχεδιασμό γευμάτων, παρέχει 0,1 έως 0,4 mg νιασίνης, 0,05 mg βιταμίνης Β6, σχεδόν 0,04 mg θειαμίνης, 0,02 mg ριβοφλαβίνης και 0,7-1,4 μg φυλλικού οξέος. Στο πλαίσιο αυτό, η κατανάλωση ξηρών φρούτων φαίνεται ότι μπορεί να συμβάλει στην ημερήσια πρόσληψη βιταμινών.

Πίνακας 5.2.3. Περιεχόμενο ξηρών φρούτων σε υδατοδιαλυτές βιταμίνες του συμπλέγματος Β. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε mg/100 g φρούτου, με εξαίρεση το περιεχόμενο σε φυλλικό οξύ το οποίο εκφράζεται σε µg/100g ξηρού φρούτου.

Ξηρά Φρούτα	Θειαμίνη	Πυροφωσφορική Θειαμίνη	Νικοτιναμίδιο	Νικοτινικό οξύ	Πυριδοξαμίνη	Πυριδοξίνη	Ριβοφλαβίνη	Φυλλικό οξύ
Βερίκοκα	0,31±0,01 ^c	0,13±0,01 ^c	nd	tr	0,47±0,02 ^{cd}	0,04±0,01 ^a	tr	65,0±6,6 ^c
Νεκταρίνια	0,35±0,02 ^{cd}	0,08±0,03 ^{ab}	0,06±0,02 ^a	tr	0,44±0,05 ^{cd}	0,04±0,01 ^a	0,06±0,01 ^a	107,8±4,1 ^d
Ροδάκινα	0,34±0,07 ^{cd}	0,40±0,03 ^d	0,06±0,02 ^a	tr	0,57±0,07 ^d	0,15±0,03 ^b	tr	110,6±38,6 ^{cd}
Πετροκέρασα	0,35±0,02 ^{cd}	0,78±0,03 ^f	nd	tr	0,35±0,07 ^c	0,04±0,01 ^a	nd	nd
Μαύρα Κεράσια	0,30±0,01 ^c	0,56±0,08 ^e	nd	tr	2,75±0,16 ^{ef}	0,61±0,02 ^e	0,18±0,02 ^c	692,8±36,6 ^e
Βύσσина	0,38±0,01 ^d	0,82±0,04 ^f	nd	0,46±0,02 ^a	2,37±0,19 ^e	1,31±0,05 ^f	0,19±0,01 ^c	725,5±28,3 ^{ef}
Ξινά Δαμάσκηνα	0,33±0,01 ^c	0,07±0,01 ^a	nd	tr	0,47±0,02 ^{ab}	0,15±0,02 ^b	0,27±0,01 ^d	nd ^b
Γλυκά Δαμάσκηνα	0,23±0,01 ^b	0,05±0,01 ^a	nd	tr	0,20±0,02 ^b	0,28±0,01 ^{cd}	0,05±0,01 ^a	nd ^b
Σύκα	0,30±0,01 ^c	0,10±0,01 ^{ab}	nd	tr	0,41±0,06 ^{cd}	0,13±0,01 ^b	tr	48,4±8,8 ^b
Κορινθιακή Σταφίδα	0,14±0,03 ^a	0,07±0,01 ^a	1,35±0,30 ^b	0,59±0,21 ^b	0,11±0,01 ^a	0,25±0,01 ^c	0,10±0,01 ^b	6,8±0,8 ^a

Τα δεδομένα που παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα προκύπτουν από τη μέση τιμή ± τυπική απόκλιση τριών επιμέρους δειγμάτων. Τα γράμματα που φαίνονται ως εκθέτες σε κάθε κελί δείχνουν τις στατιστικές σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των δειγμάτων. nd: δεν ανιχνεύθηκαν, tr: ίχνη, κάτω από το LOQ.

Κεφάλαιο 6^ο

Η Κορινθιακή σταφίδα (*Vitis vinifera*, var. *Apyrena*) - Ενδεδειγμένη μελέτη

6.1 Ιστορικά στοιχεία

Από τα διάφορα ελληνικά αποξηραμένα φρούτα, η Κορινθιακή σταφίδα παράγεται σε σημαντικές ποσότητες στην ελληνική επικράτεια και αποτελεί ακόμα, όπως και άλλοτε, ένα σημαντικό οικονομικό προνόμιο για την Ελλάδα (agrocapi.al.gr). Η Κορινθιακή σταφίδα αποκαλείται από πολλούς «μαύρος χρυσός» διότι σε δύσκολες οικονομικά εποχές αποτέλεσε πυλώνα για την ελληνική οικονομία, αφού στα τέλη του 19^{ου} αιώνα οι εξαγωγές Κορινθιακής σταφίδας αποτελούσαν ως και το 75% του συνόλου των ελληνικών εξαγωγών, γεγονός που συνέβαλε, λίγο πριν τους Βαλκανικούς πολέμους, στην ανασυγκρότηση του σύγχρονου ελληνικού κράτους, στη δημιουργία των πρώτων βιομηχανικών πυρήνων καθώς και στον αστικό μετασχηματισμό της ελληνικής κοινωνίας.

Η «πριγκίπισσα» σταφίδα, λοιπόν, όπως την έχουν αποκαλέσει πολλοί ιστορικοί, ανακαλύφθηκε τυχαία όταν οι άνθρωποι δοκίμασαν από περιέργεια τα ξεραμένα σταφύλια στα αμπέλια. Σύμφωνα με ιστορικές πηγές οι σταφίδες αναφέρονται ήδη από το 1490 π.Χ., ενώ μεταξύ 120-900 π.Χ. άρχισε η καλλιέργεια των πρώτων οργανωμένων αμπελώνων και μαζί τους η παραγωγή της σταφίδας. Οι Φοίνικες και οι Αρμένιοι ανέπτυξαν το εμπόριο της σταφίδας με τους Έλληνες και αργότερα με τους Ρωμαίους. Η αξία αλλά και η λατρεία της ήταν αδιαμφισβήτητη, ενώ οι Έλληνες και οι Ρωμαίοι πίστευαν ότι είχε μαγικές ιδιότητες και για το σκοπό αυτό, στόλιζαν με σταφίδες τους ναούς τους και τη χρησιμοποιούσαν ως φάρμακο. Οι Ρωμαίοι γιατροί θεωρούσαν ότι θεράπευε τα πάντα, από το δηλητήριο των μανιταριών μέχρι το γήρας, ενώ η αξία της ήταν τόση που με δυο βάζα σταφίδες, στην αρχαία Ρώμη, αντάλλασσαν ένα σκλάβο. Τον 11^ο αιώνα οι σταυροφόροι έφεραν τις σταφίδες στην Ευρώπη, ενώ μέχρι το 14^ο αιώνα, οι σταφίδες αποτελούσαν ένα πολύ σημαντικό συστατικό της Ευρωπαϊκής κουζίνας και η τιμή της εκτοξεύτηκε για μια ακόμα φορά.

Η σταφίδα λατρεύτηκε από αυτοκράτορες, μεγάλους στρατηγούς και εξερευνητές, αφού ιστορικές πηγές αναφέρουν ότι το αγαπημένο πιάτο του αυτοκράτορα Αυγούστου ήταν μικρά ψητά πουλιά

γεμισμένα με σταφίδες, ενώ οι σταφίδες αποτελούσαν την ιδανική προμήθεια για τα μακρινά ταξίδια των θαλασσοπόρων. Ακόμα και σήμερα μπορεί να δει κανείς τα αποτυπώματα της σταφίδας στις περιοχές στις οποίες ήκμασε η καλλιέργεια και το εμπόριό της.

Ενδεικτικά, η αλληλεπίδραση της σταφίδας με την ελληνική πραγματικότητα και κοινωνία αναδεικνύεται μέσω γεγονότων όπως η χρηματοδότηση και κατασκευή μεγάλων έργων υποδομής του νεοϊδρυθέντος Ελληνικού κράτους από και για την εμπορία της σταφίδας, όπως η αναβάθμιση- κατασκευή μεγάλων εξαγωγικών λιμανιών, η έναρξη της κατασκευής του σιδηρόδρομου της Πελοποννήσου και της διώρυγας της Κορίνθου με σκοπό την καλύτερη και ταχύτερη μεταφορά της Κορινθιακής σταφίδας στις αγορές του εξωτερικού, η κατασκευή κτιρίων σπουδαίας πολιτιστικής σημασίας και κληρονομιάς (π.χ. Θέατρο Απόλλωνα στην Πάτρα, Ιερός Ναός Αγίου Ανδρέα Πατρών), η κατασκευή νεοκλασικών αρχοντικών και αποθηκών σε όλες τις περιοχές καλλιέργειας της σταφίδας που ανήκαν σε σταφιδέμπορους της εποχής, αλλά και η δημιουργία γιορτών και εκδηλώσεων (π.χ. το καρναβάλι της Πάτρας). Εν πολλοίς όλα τα ανωτέρω οφείλονται στον πλούτο που δημιούργησε το εμπόριο σταφίδας και στις επιρροές από τις χώρες της δυτικής Ευρώπης τις οποίες είχε η μεγαλύτερη ποσότητα της ελληνικής σταφίδας ως προορισμό (agrocaptial.gr).

Όλα τα παραπάνω στοιχεία συνηγορούν στο ότι η Κορινθιακή σταφίδα αποτελεί σημαντικό εθνικό, ιστορικό και παραδοσιακό προϊόν της Ελλάδας.

Χαρακτηριστικά δε ο Ξενοφών Ζολώτας είχε πει κάποτε ότι:

«Η σταφίδα για την Ελλάδα είναι ό,τι και ο καφές για τη Βραζιλία!»

Επιπλέον, πολύ σημαντικό παράγοντα για την επιλογή της Κορινθιακής σταφίδας σε αυτή τη φάση του πειραματικού σχεδιασμού αποτέλεσε η μεγάλη ποσότητα φρέσκου και αποξηραμένου προϊόντος που απαιτήθηκε στο πλαίσιο της μελέτης γεγονός που κατέστησε την Κορινθιακή σταφίδα το πλέον πρόσφορο προϊόν για αξιολόγηση στην παρούσα διατριβή.

Εν κατακλείδι, λόγω των απαιτήσεων διαθεσιμότητας ξηρού φρούτου αλλά κυρίως για λόγους συνεισφοράς της Κορινθιακής σταφίδας όχι μόνο στην ελληνική οικονομία αλλά και στην ελληνική ιστορία και πολιτιστική κληρονομιά, επιλέχθηκε αυτό το προϊόν ως πρότυπο μοντέλο αξιολόγησης διαφόρων παραμέτρων καλλιέργειας και ξήρανσης.

6.2 Μορφολογικά χαρακτηριστικά και μικροσυστατικά Κορινθιακής σταφίδας

Η Κορινθιακή σταφίδα αποτελεί περίπου το 3% των ξηρών σταφυλιών παγκοσμίως. Η Ελλάδα είναι μακράν ο μεγαλύτερος παραγωγός Κορινθιακής σταφίδας παράγοντας περισσότερο από το 80% της παγκόσμιας παραγωγής. Η Κορινθιακή σταφίδα παράγεται σχεδόν αποκλειστικά στο νότιο τμήμα της Ελλάδας από ένα είδος μικρόραγου, μαύρου σταφυλιού (*Vitis vinifera* L., var. *Apyrena*) ενώ οι σταφίδες που χαρακτηρίζονται ως Κορινθιακή σταφίδα Βοστίτσα αντιστοιχούν σε κατηγορία υψηλής ποιότητας, η οποία μαζί με τη σταφίδα της Ζακύνθου αποτελούν προϊόντα προστατευόμενης ονομασίας προέλευσης (ΠΟΠ). Η Κορινθιακή σταφίδα Ηλείας είναι προϊόν ΠΓΕ (προστατευόμενης γεωγραφικής ένδειξης).

Τα τσαμπιά του σταφυλιού *Vitis vinifera*, var. *Apyrena* είναι μεσαίου μεγέθους, κυλινδρικά, συνήθως διπλά και πυκνά. Το μέσο βάρος κάθε τσαμπιού είναι περίπου 0,2 kg. Τα σταφύλια είναι σκούρα, μικρά, σφαιρικά και απύρηνα. Τα σταφύλια αποτελούν το 98% του συνολικού βάρους του τσαμπιού, πολύ μεγαλύτερο από αυτό των άλλων ποικιλιών αμπέλου.

Γενικά, τα σταφύλια είναι πλούσια σε πολικές φαινολικές ενώσεις. Τα φλαβονοειδή είναι τα κυριότερα φαινολικά συστατικά που εντοπίζονται στα σταφύλια, ενώ οι ανθοκυανίνες, αποτελούν χρωστικές που εντοπίζονται κυρίως σε έγχρωμες - κόκκινες ποικιλίες και ανιχνεύονται κυρίως στους φλοιούς των σταφυλιών. Οι ανθοκυανιδίνες που περιέχονται στα σταφύλια είναι οι: δελφινιδίνη, κυανιδίνη, πετουνιδίνη, πεονιδίνη και μαλβιδίνη, οι οποίες βρίσκονται σε γλυκοζυλιωμένες μορφές και συχνά ως 3-Ο-γλυκοζίτες.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα συζητηθούν τα αποτελέσματα μιας ενδελεχούς μελέτης διαφόρων παραμέτρων που δυνητικά επηρεάζουν τη σύσταση της Κορινθιακής σταφίδας, όπως περιοχές και είδη καλλιέργειας καθώς και διαφορετικές μέθοδοι ξήρανσης.

6.3 Περιοχές και είδος καλλιέργειας

6.3.1 Εισαγωγικά- Δείγματα

Σε παλαιότερη μελέτη που έγινε στο εργαστήριό μας βρέθηκε ότι η Κορινθιακή σταφίδα περιέχει απλά πολικά φαινολικά συστατικά, μεταξύ των οποίων βενζοϊκά οξέα, φαινυλοξικά οξέα και υδροξυ-κινναμωμικά οξέα, καθώς επίσης και φλαβονοειδή. Αξίζει ωστόσο να σημειωθεί ότι δεν υπάρχουν πληροφορίες αναφορικά με το περιεχόμενο της Κορινθιακής σταφίδας σε ανθοκυανίνες και για το πώς και κατά πόσο αυτό επηρεάζεται από το είδος, τον τόπο και τον τρόπο καλλιέργειας.

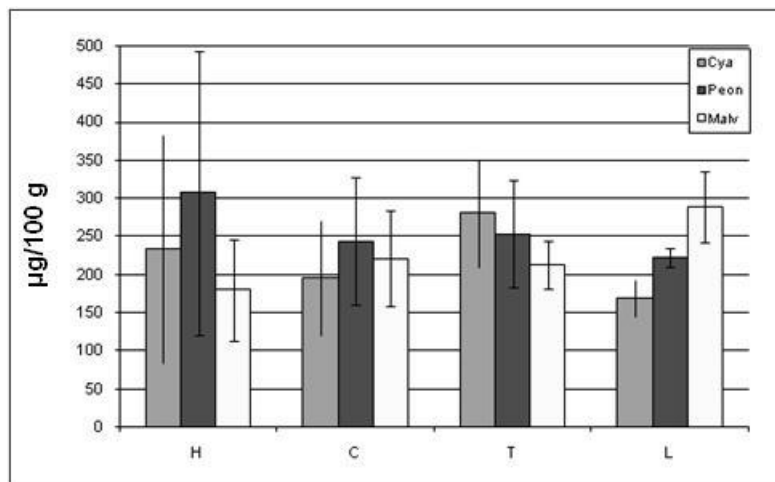
Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής αναλύθηκαν δείγματα Κορινθιακής σταφίδας που καλλιεργήθηκαν σε αρκετές περιοχές της δυτικής Πελοποννήσου ως προς το περιεχόμενό τους σε ολικές αλλά και επιμέρους ανθοκυανίνες. Παράλληλα τα συγκεκριμένα δείγματα αξιολογήθηκαν για το περιεχόμενό τους σε ολικές φαινόλες και για την επιδεικνυόμενη αντιοξειδωτική δράση τους *in vitro*. Επί συνόλου, τριάντα πέντε (35) δείγματα Κορινθιακής σταφίδας (*V. vinifera* L., var. *Apyrena*) ελήφθησαν σε 2 καλλιεργητικά έτη, ήτοι 15 παρτίδες για το έτος συγκομιδής 2011 και 20 παρτίδες για το έτος συγκομιδής 2012. Οι σταφίδες προέρχονταν από τρεις περιοχές της Νότιας Ελλάδας οι οποίες αντιστοιχούν στις τρεις ποιοτικές υποκατηγορίες. Ειδικότερα, από την υποκατηγορία Κορίνθου ελήφθησαν 5 δείγματα από την περιοχή της Νεμέας (N), από την υποκατηγορία Βοστίτσα ελήφθησαν 10 δείγματα από αμπελώνες συμβατικής καλλιέργειας και 6 δείγματα από αμπελώνες βιολογικής καλλιέργειας (V) και από την υποκατηγορία Επαρχιακή ελήφθησαν 9 δείγματα από τη δυτική Πελοπόννησο, ήτοι 5 δείγματα από την περιοχή του Πύργου (Π), 2 δείγματα από την περιοχή της Άρλας (Α), 2 δείγματα από την περιοχή της Μεσσηνίας (Καλαμάτα, Κ) και 5 δείγματα από τη Ζάκυνθο (Ζ).

6.3.2 Καθορισμός των βέλτιστων συνθηκών παραλαβής ανθοκυανινών από την Κορινθιακή σταφίδα

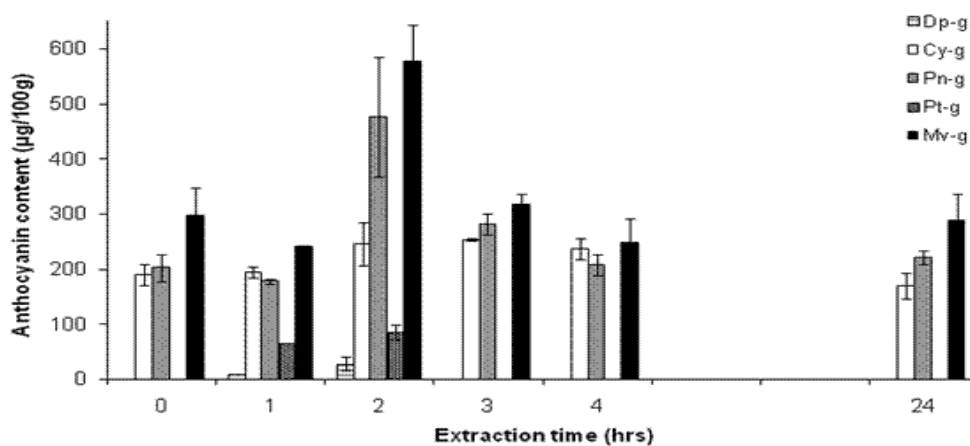
Προκειμένου να καθοριστεί το πιθανό περιεχόμενο της Κορινθιακής σταφίδας σε πολικά φαινολικά συστατικά αλλά ταυτόχρονα να παραληφθούν από το υπόστρωμα του τροφίμου οι

ανθοκυανίνες πραγματοποιήθηκε αρχικά μελέτη που αφορούσε στην επιλογή των καταλληλότερων συνθηκών παραλαβής τους από το υπόστρωμα του τροφίμου. Εν γένει η ανάκτηση των φαινολικών συστατικών από το υπόστρωμα του τροφίμου γίνεται με εκχύλιση. Μια σειρά παραγόντων μπορούν να επηρεάσουν την ανάκτησή τους, όπως ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης, η αναλογία διαλύτη/δείγματος, η θερμοκρασία, ο χρόνος εκχύλισης κ.ά. (Navas et al., 2012). Στην παρούσα μελέτη αξιολογήθηκαν το προς χρήση μέσο οξίνισής της μεθανόλης, ο χρόνος εκχύλισης, ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων εκχυλίσεων, η αναλογία μέσου εκχύλισης/τρόφιμο.

Ως μέσο παραλαβής των ανθοκυανινών επιλέχθηκε οξινισμένη μεθανόλη. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, και ειδικά για την περίπτωση των σταφυλιών, η μεθανόλη αποτελεί το συχνότερα χρησιμοποιούμενο διαλύτη για την εκχύλιση ανθοκυανινών, συγκριτικά με την αιθανόλη ή το νερό (Castaneda-Ovando et al., 2009). Ως μέσο οξίνισης έχει χρησιμοποιηθεί μια ποικιλία οργανικών και ανόργανων οξέων. Στην παρούσα μελέτη αξιολογήθηκαν τέσσερα διαφορετικά οξέα, ήτοι υδροχλωρικό, μυρμηγγικό, οξικό και τρυγικό οξύ. Η προσθήκη του μέσου οξίνισης έλαβε χώρα σε επίπεδο 0,1% (v/v) καθώς υψηλές συγκεντρώσεις οξέος μπορεί να προκαλέσουν μερική υδρόλυση ανθοκυανινών (Navas et al., 2012). Η συγκριτική μελέτη της επίδρασης του μέσου οξίνισης έλαβε χώρα σε δείγμα Κορινθιακής σταφίδας (βιολογικής καλλιέργειας) το οποίο αφέθηκε σε επαφή με το μέσο εκχύλισης για 12 ώρες και επανεκχυλίστηκε 3 φορές. Τα αποτελέσματα (**Διάγραμμα 6.3.1**) δεν κατέδειξαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των οξέων εκτός της περίπτωσης παραλαβής του 3-Ο-γλυκοζίτη της μαλβιδίνης με μέσο οξίνισης το υδροχλωρικό οξύ, το οποίο και επιλέχθηκε στη μελέτη. Παράλληλα το ολικό περιεχόμενο σε ανθοκυανίνες, όπως αυτό προσδιορίστηκε φωτομετρικά, φάνηκε να είναι σχετικά υψηλότερο στην περίπτωση της χρήσης του HCl ως μέσου οξίνισης. Ο λόγος διαλύτη/δείγμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν 10/3 και πραγματοποιήθηκαν 4 διαδοχικές εκχυλίσεις. Μεγαλύτερος λόγος (10/2) ή μεγαλύτερος αριθμός εκχυλίσεων (5 διαδοχικές εκχυλίσεις) δε φάνηκε να αυξάνουν τις ποσότητες των ανθοκυανινών που εκχυλίστηκαν. Επιπλέον, αξιολογήθηκε η επίδραση του χρόνου επαφής του μέσου εκχύλισης με το τρόφιμο κατά την πρώτη εκχύλιση στην ανάκτηση των ανθοκυανινών. Τα δείγματα αφέθηκαν σε επαφή με το διαλύτη υπό ανάδευση για 1, 2, 3, 4 και 12 ώρες, ενώ έλαβε επίσης χώρα άμεση παραλαβή του εκχυλίσματος (**Διάγραμμα 6.3.2**). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο βέλτιστος χρόνος επαφής του δείγματος με το διαλύτη εκχύλισης είναι οι 2 ώρες.



Διάγραμμα 6.3.1. Συγκριτική επίδραση του μέσου οξίνισης στην παραλαβή ανθοκυανινών. H, HCOOH; C, CH₃COOH; T, τρυγικό οξύ; L, HCl; Cya, 3-O-γλυκοζιτής κυανιδίνης; Peon, 3-O-γλυκοζιτής πεονιδίνης; και Malv, 3-O-γλυκοζιτής μαλβιδίνης.



Διάγραμμα 6.3.2. Συγκριτική επίδραση του χρόνου επαφής με το διαλύτη (CH₃OH/HCl 0.1% v/v) στην παραλαβή ανθοκυανινών. Dp-G : 3-O-γλυκοζιτής δελφινιδίνης, Cy-G: 3-O-γλυκοζιτής κυανιδίνης, Pn-G: 3-O-γλυκοζιτής πεονιδίνης, Pt-G: 3-O-γλυκοζιτής πετονιδίνης, Mn-G: 3-O-γλυκοζιτής μαλβιδίνης.

6.3.3 Περιεχόμενο σε πολικά φαινολικά συστατικά και αντιοξειδωτική ικανότητα *in vitro*

Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο και η αντιοξειδωτική δράση *in vitro* των δειγμάτων που ελήφθησαν κατά τις εσοδείες του 2011 και του 2012 για τις διαφορετικές γεωγραφικές περιοχές παρουσιάζονται στον **Πίνακα 6.3.1**.

Πίνακας 6.3.1. Ολικό φαινολικό περιεχόμενο (mg GAE/100g σταφίδας), ολικές ανθοκυανίνες (μg CyGE/100g σταφίδας), ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών DPPH (AA, μmol TE/100g σταφίδας) και ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων (P_R, mg AA/100g σταφίδας) των διαφόρων εκχυλισμάτων των δειγμάτων Κορινθιακής σταφίδας.

Υποκατηγορία	Γεωγραφική περιοχή ή Τύπος καλλιέργειας	Κωδικός δείγματος	Ολικό φαινολικό περιεχόμενο	Ολικές ανθοκυανίνες	Αντιοξειδωτική Ικανότητα	
					AA	P _R
<i>Εσοδεία 2011</i>						
Βοστίτσα	Συμβατική	V1	216±16	1067±448	146±22	15±3
	Συμβατική	V2	255±6	1176±64	193±21	19±1
	Συμβατική	V3	230±2	982±405	126±13	12±1
	Βιολογική	V4	266±5	1918±289	171±15	24±1
	Βιολογική	V5	263±12	1428±129	173±10	19±1
	Βιολογική	V6	261±4	2253±123	170±10	25±1
Κορινθίας	Νεμέα	N1	233±4	555±89	156±29	14±0
	Νεμέα	N2	235±7	562±79	163±7	14±1
	Νεμέα	N3	233±1	536±65	162±5	15±0
Επαρχιακή	Πύργος	P1	239±9	1147±10	186±11	29±1
	Πύργος	P2	264±3	1092±138	192±6	26±0
	Πύργος	P3	228±2	1077±72	188±9	30±1
	Ζάκυνθος	Z1	243±2	514±11	142±29	16±1
	Ζάκυνθος	Z2	243±2	595±10	156±3	15±0
	Ζάκυνθος	Z3	217±6	643±38	148±9	16±1
<i>Εσοδεία 2012</i>						
Βοστίτσα	Συμβατική	V1	190±5	840±58	116±6	25±1
	Συμβατική	V2	288±8	2110±376	144±25	31±1
	Συμβατική	V3	208±5	1063±144	116±11	20±1
	Συμβατική	V4	212±6	1218±138	132±15	17±1
	Συμβατική	V5	257±9	1145±173	184±2	8±1
	Συμβατική	V6	208±5	1241±92	186±9	18±3
	Συμβατική	V7	260±10	1061±56	181±4	12±1
	Βιολογική	V8	256±24	867±39	150±3	13±3
	Βιολογική	V9	152±14	601±36	154±13	17±1
	Βιολογική	V10	190±8	1193±77	141±7	17±1
Κορινθίας	Νεμέα	N1	283±24	452±36	192±11	18±1
	Νεμέα	N2	230±8	465±49	202±1	16±1
Επαρχιακή	Άρλα	A1	383±24	1777±100	203±7	37±4
	Άρλα	A2	315±6	1628±78	185±4	42±5
	Καλαμάτα	K1	199±7	321±15	198±6	4±1
	Καλαμάτα	K2	262±23	205±29	199±3	6±1
	Πύργος	P1	188±16	1221±80	172±10	34±3
	Πύργος	P2	188±17	1208±37	189±2	34±1
	Ζάκυνθος	Z1	395±21	497±15	201±2	6±1
	Ζάκυνθος	Z2	277±8	592±48	199±5	10±1

GAE: ισοδύναμο γαλλικού οξέος, CyGE: ισοδύναμο 3-Ο-γλυκοζίτη της κυανιδίνης, n: αριθμός δειγμάτων.

Κατά την εσοδεία του 2011, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο της Κορινθιακής σταφίδας κυμάνθηκε από 216±16 mg ισοδυνάμων γαλλικού οξέος (GAE) ανά 100g σταφίδας για τα δείγματα συμβατικής καλλιέργειας από την περιοχή της Βοστίτσας έως 264±3 mg GAE/100g για ένα δείγμα από την περιοχή του Πύργου. Κατά την εσοδεία του 2012 το ολικό φαινολικό περιεχόμενο κυμάνθηκε από 152±14 έως 395±21 mg GAE/100g για τα δείγματα από τις περιοχές της Βοστίτσας και της Ζακύνθου, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στους **Πίνακες 6.3.1** και **6.3.2**, υπάρχει μεγάλη διακύμανση τιμών κυρίως για τα δείγματα της εσοδείας του 2012, ενώ για τα αντίστοιχα δείγματα της εσοδείας του 2011 δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των υποκατηγοριών Κορινθιακής σταφίδας. Στα δείγματα εσοδείας 2012 τα δείγματα επαρχιακής Κορινθιακής σταφίδας παρουσίασαν το μεγαλύτερο περιεχόμενο ολικών φαινολών ενώ τα αντίστοιχα δείγματα Βοστίτσας το χαμηλότερο (**Πίνακας 6.3.2**).

Πίνακας 6.3.2. Μέσες τιμές του ολικού φαινολικού περιεχομένου (mg GAE/100g σταφίδας), ολικών ανθοκυανινών (μg CyGE/100g σταφίδας), της ικανότητας δέσμευσης ελεύθερων ριζών DPPH (AA, μmol TE/100g σταφίδας) και της ικανότητας αναγωγής μεταλλικών κατιόντων (P_R, mg AA/100 g σταφίδας) των διαφόρων δειγμάτων Κορινθιακής σταφίδας.

Υποκατηγορία	Γεωγραφική περιοχή ή	Ολικό φαινολικό περιεχόμενο	Ολικές ανθοκυανίνες	Αντιοξειδωτική ικανότητα <i>in vitro</i>		
	Τύπος καλλιέργειας			AA	P _R	
<i>Εσοδεία 2011</i>						
Βοστίτσα	Συμβατική(<i>n</i> =9)	234±19 ^{ab}	1074±318 ^c	155±34 ^a	15±3 ^{bc}	
	Βιολογική(<i>n</i> =9)	265±8 ^b	1922±398 ^f	171±11 ^{abcd}	23±3 ^{cd}	
	Μέσος όρος (<i>n</i> =18)	246±22 ^{ab,AB}	1498±560 ^{de, C}	164±25 ^{ab,AB}	19±5 ^{c, A}	
	Κορινθίας	Νεμέα(<i>n</i> =9)	234±4 ^{ab,AB}	549±66 ^{ab, A}	160±16 ^{abc,AB}	14±1 ^{abc, A}
	Επαρχιακή	Πύργος(<i>n</i> =9)	244±17 ^{ab}	1105±77 ^c	188±9 ^{bcd}	29±2 ^{de}
	Ζάκυνθος(<i>n</i> =9)	242±22 ^{ab}	592±62 ^{ab}	149±17 ^a	16±1 ^{bc}	
	Μέσος όρος (<i>n</i> =18)	243±19 ^{AB}	829±274 ^{bcd, B}	173±23 ^{BC}	22±7 ^{cd, A}	
<i>Εσοδεία 2012</i>						
Βοστίτσα	Συμβατική(<i>n</i> =21)	231±36 ^{ab}	1254±398 ^{cd}	150±32 ^a	20±7 ^c	
	Βιολογική(<i>n</i> =9)	204±47 ^a	887±258 ^{bc}	148±10 ^a	16±2 ^{bc}	
	Μέσος όρος (<i>n</i> =30)	222±41 ^{ab,A}	1124±393 ^{c, B}	150±26 ^{a,A}	19±6 ^{c, A}	
	Κορινθίας	Νεμέα(<i>n</i> =6)	256±33 ^{ab, AB}	458±39 ^{a, A}	197±9 ^{bcd,BC}	17±1 ^{bc, A}
	Επαρχιακή	Άρλα(<i>n</i> =6)	349±40 ^c	1721±116 ^{ef}	194±11 ^{bcd}	40±5 ^f
	Καλαμάτα(<i>n</i> =6)	231±38 ^{ab}	251±67 ^a	199±5 ^{cd}	5±1 ^a	
	Πύργος(<i>n</i> =6)	188±14 ^a	1218±69 ^{cd}	181±12 ^{abcd}	34±2 ^{ef}	
	Ζάκυνθος(<i>n</i> =6)	336±66 ^c	544±61 ^{ab}	200±3 ^d	8±2 ^{ab}	
	Μέσος όρος (<i>n</i> =24)	256±33 ^B	1038±579 ^{AB}	193±11 ^C	22±16 ^A	
<i>Συνολικά</i>						
Βοστίτσα	-	228 ^a (<i>n</i> =48)	1233 ^c (<i>n</i> =48)	155 ^a (<i>n</i> =48)	19 ^a (<i>n</i> =48)	
Κορινθίας	-	245 ^{ab} (<i>n</i> =15)	513 ^a (<i>n</i> =15)	175 ^b (<i>n</i> =15)	16 ^a (<i>n</i> =15)	
Επαρχιακή	-	265 ^b (<i>n</i> =42)	970 ^b (<i>n</i> =42)	183 ^b (<i>n</i> =42)	22 ^a (<i>n</i> =42)	

GAE: ισοδύναμο γαλλικού οξέος, CyGE: ισοδύναμο 3-Ο-γλυκοζίτη της κυανιδίνης, n: αριθμός δειγμάτων. Οι τιμές στην ίδια στήλη για τα δείγματα των διαφορετικών γεωγραφικών περιοχών που δεν έχουν τα ίδια πεζά γράμματα ως εκθέτες, έχουν στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ τους (p<0,05). Οι τιμές στην ίδια στήλη που δεν έχουν τα ίδια κεφαλαία γράμματα ως εκθέτες δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των υποκατηγοριών της ίδιας γεωγραφικής περιοχής (p<0,05). Οι τιμές στην ίδια στήλη που δεν έχουν κοινά γράμματα ως εκθέτες με πλάγια γραφή, δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ του συνόλου των υποκατηγοριών (p<0,05).

Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο της σταφίδας Κορίνθου παρέμεινε σχετικά σταθερό ανά τις εσοδείες. Όσον αφορά στη σύγκριση μεταξύ βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας, η βιολογική βρέθηκε να υπερέχει σε ολικό φαινολικό περιεχόμενο, με υψηλότερη τιμή για τα δείγματα του 2011. Συνολικά, συγκρίνοντας όλες τις υποκατηγορίες, ανεξαρτήτως εσοδείας, ως προς το ολικό φαινολικό περιεχόμενο κατά φθίνουσα σειρά προέκυψε η κατάταξη: Επαρχιακή>Κορινθίας>Βοστίτσα (Πίνακας 6.3.2).

Στη μελέτη των Chiou et al., (2007) το ολικό φαινολικό περιεχόμενο της σταφίδας βρέθηκε 188 ± 50 , 184 ± 17 και 206 ± 22 mg GAE/100g για τα δείγματα Βοστίτσας, Κορίνθου, και Επαρχιακής, αντίστοιχα, ενώ η μέση τιμή ήταν 191 ± 26 mg GAE/100g. Από τα αποτελέσματα διαφαίνεται ότι οι σταφίδες της υποκατηγορίας «Επαρχιακή» περιείχαν το υψηλότερο ολικό φαινολικό περιεχόμενο, ενώ στην παρούσα μελέτη, οι τιμές του ολικού φαινολικού περιεχομένου βρέθηκαν υψηλότερες από αυτές που δημοσιεύτηκαν από τους Chiou et al., 2007. Το εύρημα αυτό πιθανώς σχετίζεται με τη μέθοδο εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη καθώς το οξινομένο μέσο εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε στόχευε στο να προστατεύει τα κατιόντα φλαβυλίου (Navas et al., 2012) με συνέπεια να εκχυλίζει και ανθοκυανίνες μαζί με τα υπόλοιπα φαινολικά συστατικά.

Η αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων Κορινθιακής σταφίδας *in vitro*, όπως αυτή εκτιμήθηκε μέσω της ικανότητας δέσμευσης των ελεύθερων ριζών DPPH· κυμάνθηκε από 142 ± 29 έως 193 ± 21 μmol ισοδυνάμων Trolox/100g σταφίδας για τα δείγματα εσοδείας 2011 και από 116 ± 11 έως 203 ± 7 μmol ισοδυνάμων Trolox/100g για τα δείγματα εσοδείας 2012 (Πίνακας 6.3.1). Ανάλογα με το ολικό φαινολικό περιεχόμενο η διακύμανση μεταξύ των υποκατηγοριών ήταν μεγαλύτερη για τα δείγματα της εσοδείας του 2012, ενώ συγκρίνοντας μεταξύ τους τις υποκατηγορίες των δειγμάτων, τα δείγματα Επαρχιακής σταφίδας επέδειξαν μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα και για τις δύο εσοδείες (Πίνακας 6.3.2). Αναφορικά με τις διαφορετικές εσοδείες, το 2012, για τις ίδιες υποκατηγορίες, η αντιοξειδωτική ικανότητα ήταν μικρότερη στα δείγματα από τη Βοστίτσα και μεγαλύτερη στα δείγματα της Κορίνθου και Επαρχιακής σταφίδας. Συνολικά, η αντιοξειδωτική ικανότητα για τις σταφίδες της Βοστίτσας ήταν μικρότερη σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δείγματα από τις άλλες γεωγραφικές περιοχές (Πίνακας 6.3.2). Μεταξύ βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας διαπιστώθηκε μια υπεροχή της βιολογικής μόνο ως προς το ολικό φαινολικό περιεχόμενο για τα δείγματα εσοδείας 2011.

Η αναγωγική ισχύς, όπως αυτή εκτιμήθηκε με τη δοκιμή αναγωγής μεταλλικών κατιόντων (P_R), κυμάνθηκε μεταξύ $12,3\pm 1,0$ και $30,3\pm 0,8$ mg ισοδυνάμων ασκορβικού οξέος (AA)/100g για την

εσοδεία του 2011 και μεταξύ $4,3\pm 1,1$ και $42,4\pm 4,8$ mg ισοδυνάμων AA/100g για τα δείγματα εσοδείας 2012, παρουσιάζοντας μεγαλύτερη διακύμανση πάλι κατά την εσοδεία 2012 (**Πίνακας 6.3.1**). Όσον αφορά στις διάφορες καλλιεργητικές περιοχές, τα δείγματα Κορινθιακής σταφίδας από την περιοχή του Πύργου επέδειξαν τη μεγαλύτερη αναγωγική ισχύ για την εσοδεία του 2011 και τη δεύτερη μεγαλύτερη για αυτή του 2012. Συνυπολογίζοντας ότι το 2012, τη μεγαλύτερη αναγωγική ισχύ επέδειξαν σταφίδες από την περιοχή της Άρλας οι οποίες δε μελετήθηκαν το 2011, φαίνεται ότι τα δείγματα από την περιοχή του Πύργου επέδειξαν επί συνόλου, τη μεγαλύτερη αναγωγική ισχύ *in vitro*. Δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των διάφορων υποκατηγοριών και μεταξύ των διαφορετικών εσοδειών (**Πίνακας 6.3.2**). Κατά τη σύγκριση της βιολογικής με τη συμβατική καλλιέργεια, φαίνονται κάποιες διαφορές, οι οποίες όμως δεν έχουν την ίδια τάση για τα δείγματα των δύο διαφορετικών εσοδειών που αξιολογήθηκαν.

6.3.4 Περιεχόμενο σε ολικές και επιμέρους ανθοκυανίνες

Αναφορικά με τα δείγματα εσοδείας 2011, το περιεχόμενο σε ολικές ανθοκυανίνες κυμάνθηκε από 514 ± 11 μg ισοδυνάμων 3-O-γλυκοζίτη κυανιδίνης (CyGE) ανά 100g σταφίδας σε προϊόν συμβατικά καλλιεργούμενο στη Ζάκυνθο έως 2253 ± 123 μg CyGE/100g σε προϊόν βιολογικά καλλιεργούμενο στη Βοστίτσα. Κατά την εσοδεία του 2012, το εύρος τιμών του περιεχομένου σε ολικές ανθοκυανίνες ήταν μεταξύ 205 ± 29 μg CyGE/100g και 2110 ± 376 μg CyGE/100g σταφίδας για συμβατικά καλλιεργούμενες παρτίδες δειγμάτων από την Καλαμάτα και τη Βοστίτσα, αντίστοιχα (**Πίνακας 6.3.1**). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι διαφορές που βρέθηκαν μεταξύ των περιοχών καλλιέργειας έφτασαν τη μια τάξη μεγέθους, ενώ τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα ανθοκυανινών περιείχαν τα δείγματα βιολογικής Κορινθιακής σταφίδας Βοστίτσα, κατά την εσοδεία 2011. Αναφορικά με τα δείγματα κατά την εσοδεία του 2012, εκείνα από την περιοχή της Άρλας περιείχαν το μεγαλύτερο περιεχόμενο ακολουθούμενα από εκείνα από τη Βοστίτσα και τον Πύργο (**Πίνακας 6.3.2**). Συνολικά, τα δείγματα σταφίδας από τη Βοστίτσα και των δύο εσοδειών περιείχαν το μεγαλύτερο ολικό περιεχόμενο ανθοκυανινών, με αυτό το εύρημα να ισχύει περισσότερο για τα δείγματα εσοδείας του 2011. Τα δείγματα σταφίδας από την Κόρινθο εμφάνισαν σχετικά σταθερό περιεχόμενο σε ολικές ανθοκυανίνες κατά τις δύο εσοδείες. Αναφορικά με την εφαρμοζόμενη καλλιεργητική τεχνική υπήρξαν διαφορές, ωστόσο τα

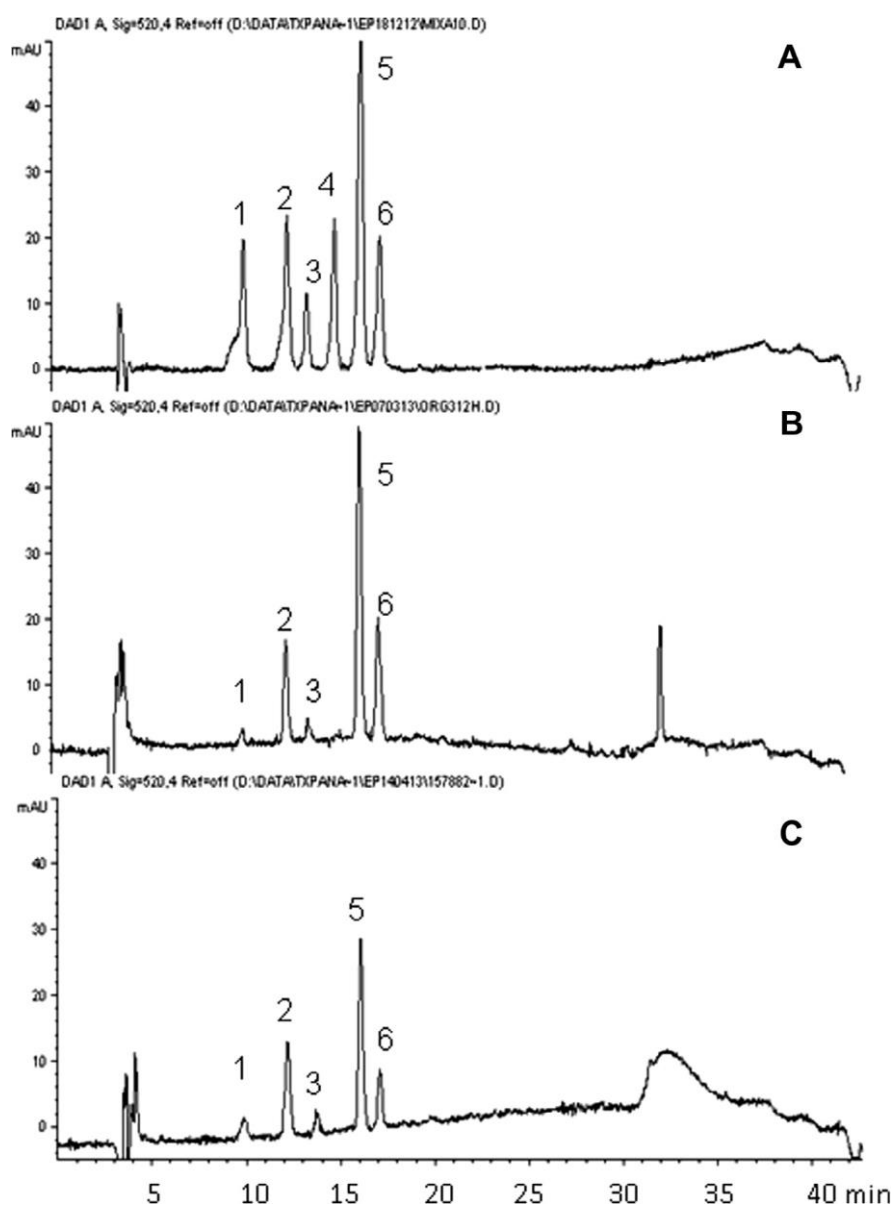
αποτελέσματα που ελήφθησαν για τα δείγματα των δύο διαφορετικών εσοδειών ήταν σχεδόν αντικρουόμενα.

Η επίδραση του είδους καλλιέργειας στα μικροθρεπτικά συστατικά έχει μελετηθεί για διάφορα δείγματα τροφίμων, ωστόσο τα αποτελέσματα των μελετών είναι πολλές φορές αντιφατικά, ενώ αυτό φαίνεται ότι ισχύει και για τα δείγματα σταφυλιού. Οι Tassoni et al. (2013), έδειξαν διαφορές όσον αφορά στις ολικές ανθοκυανίνες, αλλά όχι ως προς το ολικό φαινολικό περιεχόμενο μεταξύ σταφυλιών διαφορετικής καλλιέργειας. Αναφορικά με το ολικό φαινολικό περιεχόμενο, τις ολικές ανθοκυανίνες και την αντιοξειδωτική ικανότητα, οι Mulero et al., (2010) δεν εντόπισαν διαφορές μεταξύ των διαφορετικών καλλιεργητικών πρακτικών κατά την περίοδο συγκομιδής, ωστόσο στα σταφύλια βιολογικής καλλιέργειας είχαν στατιστικά σημαντικά υψηλότερες αυτές τις παραμέτρους κατά τις φάσεις πριν τη συγκομιδή. Επιπλέον, έχει βρεθεί στατιστικά σημαντικά υψηλότερο περιεχόμενο σε ολικές ανθοκυανίνες σε σταφύλια συμβατικής καλλιέργειας στη μελέτη των Vian et al., (2006).

Στον **Πίνακα 6.3.3** παρουσιάζεται το περιεχόμενο των δειγμάτων σταφίδας σε επιμέρους 3-Ο-γλυκοζίτες ανθοκυανιδινών. Επίσης, ενδεικτικά χρωματογραφήματα πρότυπων 3-Ο-γλυκοζιτών ανθοκυανιδινών και εκχυλισμάτων σταφίδας, παρουσιάζονται στην **Εικόνα 6.3.1**.

Τα δείγματα Κορινθιακής σταφίδας που αναλύθηκαν βρέθηκαν να περιέχουν έως και πέντε διαφορετικούς 3-Ο-γλυκοζίτες ανθοκυανιδινών. Στην εσοδεία του 2011 Ο 3-Ο-γλυκοζίτης της πεονιδίνης βρέθηκε σε όλα τα δείγματα εκτός από ένα δείγμα σταφίδας από την περιοχή της Ζακύνθου (**Πίνακα 6.3.3**). Κατά την εσοδεία του 2011 η πλειονότητα (60%) των δειγμάτων σταφίδας βρέθηκε να περιέχει 3 (τρεις) επιμέρους ανθοκυανίνες, τον 3-Ο-γλυκοζίτη της κυανιδίνης, τον 3-Ο-γλυκοζίτη της μαλβιδίνης και τον 3-Ο-γλυκοζίτη της πεονιδίνης. Αντίστοιχα, το 13% των δειγμάτων Κορινθιακής σταφίδας περιείχε 4 (τέσσερις) ανθοκυανίνες, το 13% περιείχε 2 (δύο) ανθοκυανίνες ενώ το 7% περιείχε 5 (πέντε) ανθοκυανίνες. Κατά την εσοδεία του 2012, το 45% των δειγμάτων σταφίδας περιείχε 2 (δύο) ανθοκυανίνες, τον 3-Ο-γλυκοζίτη της μαλβιδίνης και τον 3-Ο-γλυκοζίτη της πεονιδίνης και το 30% των δειγμάτων σταφίδας περιείχε εκτός των τριών προαναφερθέντων και τον 3-Ο-γλυκοζίτη της κυανιδίνης, συνολικά δηλαδή 4 (τέσσερις) ανθοκυανίνες. Το 15% των δειγμάτων σταφίδας περιείχε 5 (πέντε) ανθοκυανίνες. Συναξιολογώντας τις δύο εσοδείες, το 43% των δειγμάτων σταφίδας περιείχαν 3 (τρεις) ανθοκυανίνες, ενώ τα 31%, 11%, 6%, 6%, περιείχαν 2 (δύο), 4 (τέσσερις), 5 (πέντε) και 1 (μία) ανθοκυανίνη, αντίστοιχα. Αναφορικά με τις ποσότητες των επιμέρους ανθοκυανινών στα

δείγματα Κορινθιακής σταφίδας, ο 3-Ο-γλυκοζίτης της μαλβιδίνης ήταν η κύρια ανθοκυανίνη στα περισσότερα (63%) δείγματα σταφίδας και ακολούθησε ο 3-Ο-γλυκοζίτης της πεονιδίνης.



Εικόνα 6.3.1. Ενδεικτικά χρωματογραφήματα των πρότυπων 3-Ο-γλυκοζιτών ανθοκυανιδινών και εκχυλισμάτων σταφίδας (A: πρότυπο 3-Ο-γλυκοζιτών ανθοκυανιδινών, B: εκχύλισμα σταφίδας βιολογικής καλλιέργειας και C: εκχύλισμα σταφίδας συμβατικής καλλιέργειας).

Πίνακας 6.3.3. Περιεχόμενο Κορινθιακής σταφίδας (*Vitis vinifera* L. var. *Apyrena*) (μg/100 g σταφίδας) σε επιμέρους ανθοκυανίνες, ανάλογα με την περιοχή και το είδος καλλιέργειας.

Υποκατηγορία	Δείγμα ^a	Dp-3-OGlc	Cy-3-OGlc	Pn-3-OGlc	Pt-3-OGlc	Mv-3-OGlc	Άθροισμα ^b
<i>Εσοδεία 2011</i>							
Βοστίτσα	V1	nd	102,6±9,1	134,0±7,9	nd	213,8±47	481,1±13,1
	V2	nd	135,8±11,3	209±35	64,5±26,1	254±18	661,1±14,9
	V3	nd	123,0±113,8	189,1±3,8	98,8±8,5	254,7±11,0	661,1±15,4
	V4	nd	103,6±22,0	140,0±29,0	nd	198,5±7,2	446,3±8,7
	V5	nd	141,5±5,2	73,5±9,7	nd	84,9±5,9	299,9±17,3
	V6	27,0±13,0	192,0±19,0	476,5±38,8	93,7±2,8	577,0±66,7	1421,5±155,2
Κορινθίας	N1	nd	65,6±0,3	79,2±16,4	nd	88,8±25,4	233,6±24,4
	N2	nd	75,1±0,0	67,5±17,2	nd	126,9±0,0	231,3±18,3
	N3	nd	66,9±0,0	91,2±17,1	nd	162,6±32,8	320,7±43,4
Επαρχιακή	P1	nd	176,2±16,6	171,7±19,7	nd	124,3±4,8	478,3±26,9
	P2	nd	160,8±6,8	145,3±7,5	nd	141,9±21,7	447,9±21,9
	P3	nd	135,8±4,9	116,1±11,2	nd	108,9±12,9	360,9±9,4
	Z1	nd	nd	nd	nd	nd	-
	Z2	nd	nd	58,2±2,6	nd	108,4±7,8	166,6±8,5
	Z3	nd	nd	57,3±2,9	nd	53,1±9,3	110,4±6,6
<i>Εσοδεία 2012</i>							
Βοστίτσα	V1	nd	nd	42,0±1,8	nd	91,9±3,6	133,5±5,3
	V2	199,5±2,2	303,5±19,4	332,9±21,7	103,8±4,1	218,0±1,1	1157,6±39,2
	V3	nd	nd	60,4±3,3	nd	74,5±3,5	134,9±3,5
	V4	nd	73,4±1,5	83,4±1,0	nd	125,7±1,5	282,5±1,9
	V5	nd	nd	55,8±2,4	nd	154,9±4,0	210,6±3,4
	V6	nd	131,0±5,4	88,8±8,0	nd	91,6±3,3	311,5±16,7
	V7	nd	nd	51,0±4,2	nd	nd	51,0±4,2
	V8	nd	111,0±0,4	145,0±2,1	nd	168,4±0,6	424,5±2,3
	V9	nd	125,3±10,0	67,9±1,8	nd	102,6±2,7	295,8±13,5
	V10	nd	91,9±0,3	84,0±0,8	nd	111,8±5,5	287,7±5,7
Κορινθίας	N1	nd	nd	45,4±2,3	nd	69,4±3,8	114,8±5,9
	N2	nd	nd	53,7±1,7	nd	116,5±4,4	170,1±3,1
Επαρχιακή	A1	149,0±12,6	155,1±7,2	158,7±7,8	64,7±4,9	348,2±10,1	875,6±32,1
	A2	40,6±27,2	70,3±46,7	69,4±1,7	46,4±30,9	151,1±4,6	377±11
	K1	nd	nd	45,4±2,3	nd	nd	45,3±2,3
	K2	nd	nd	61,7±2,9	nd	69,9±3,4	131,6±6,3
	P1	nd	107,9±22,1	89,8±4,1	nd	143,3±17,1	341,0±24,7
	P2	nd	nd	72,2±1,0	nd	141,0±5,7	213,1±6,5
	Z1	nd	nd	84,5±1,7	nd	85,1±1,3	169,6±0,5
	Z2	nd	nd	84,7±1,1	nd	81,4±0,8	166,2±1,1

^a, η ταυτοποίηση των δειγμάτων φαίνεται στον Πίνακα 6.1.1, ^b, το άθροισμα των επιμέρους ανθοκυανινών που ανιχνεύθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν, nd, δεν ανιχνεύθηκαν, Dp-3-OGlc, 3-O-γλυκοζιτης δελφινιδίνης, Cy-3-OGlc,

3-O-γλυκοζίτης κυανιδίνης, Pn-3-OGlc, 3-O-γλυκοζίτης πεονιδίνης, Pt-3-OGlc, 3-O-γλυκοζίτης πετουνιδίνης, Mn-3-OGlc, 3-O-γλυκοζίτης μαλβιδίνης.

Το περιεχόμενο των σταφυλιών σε ανθοκυανίνες έχει φανεί ότι επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως ο τύπος της καλλιέργειας, οι κλιματικές συνθήκες, η ποιότητα και η σύσταση του εδάφους καθώς και οι καλλιεργητικές πρακτικές. Σε συνθήκες παρόμοιας καλλιέργειας, οι γενετικοί παράγοντες φαίνεται ότι καθορίζουν το είδος των περιεχόμενων ανθοκυανινών στο φρούτο, ενώ κάποιες μελέτες δείχνουν ότι υπάρχουν χαρακτηριστικές ακυλιωμένες ανθοκυανίνες σε κάποιες ποικιλίες σταφυλιού (Dimitrovska et al., 2011). Γενικά, η μαλβιδίνη είναι η κύρια ανθοκυανιδίνη στα σταφύλια και τα προϊόντα τους για το είδος *Vitis vinifera*. Για τις τοπικές Ελληνικές ποικιλίες καθώς και για τις υπόλοιπες ποικιλίες που καλλιεργούνται στην Ελλάδα (*Vitis vinifera* L.) ο κύριος γλυκοζίτης ανθοκυανιδίνης είναι ο 3-O-γλυκοζίτης της μαλβιδίνης ο οποίος ακολουθείται από τους 3-O-γλυκοζίτες της πεονιδίνης, της πετουνιδίνης, της δελφινιδίνης και της κυανιδίνης (Kallithraka et al., 2005, Kallithraka et al., 2009). Τα αποτελέσματα αυτά συνάδουν με αυτά της παρούσας μελέτης, αφού ο 3-O-γλυκοζίτης της μαλβιδίνης φάνηκε να κυριαρχεί στα περισσότερα δείγματα που μελετήθηκαν. Το περιεχόμενο των σταφυλιών στις παραπάνω ανθοκυανίνες έχει καταγραφεί μεταξύ 8,6 και 230,6 mg/100g (Kallithraka et al., 2005, Kallithraka et al., 2009), το οποίο είναι σαφώς υψηλότερο από αυτό της σταφίδας, όπως επιβεβαιώνεται και σε δείγματα από δύο τούρκικες ποικιλίες κόκκινου σταφυλιού και της αντίστοιχης σταφίδας (Antep karasi και Besni karasi) (Kelebek et al., 2013).

Η ξήρανση των φρούτων φαίνεται να επιδρά στο περιεχόμενο τους σε ανθοκυανίνες. Οι ολικές ανθοκυανίνες σταφίδας χωρίς κουκούτσι (*Vitis vinifera* L.) έχουν βρεθεί χαμηλότερες από αυτές των αντίστοιχων σταφυλιών (Rababah et al., 2012), ενώ η ξήρανση στον ήλιο καρπών ροδιού έχει φανεί να μειώνει κατά 83% το περιεχόμενο των ολικών ανθοκυανινών του καρπού (Jaiswal et al., 2010). Ωστόσο, οι Marquez et al., (2012) έχουν αναφέρει τόσο μειώσεις όσο και αυξήσεις στο περιεχόμενο ανθοκυανινών κατά την ξήρανση σταφυλιών των ποικιλιών Merlot και Syrah, με τις αυξήσεις να υπερτερούν. Στην παραπάνω έρευνα ωστόσο η ξήρανση των σταφυλιών έγινε με χρήση ξηρού αέρα υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Κατά την παραγωγή Κορινθιακής σταφίδας εφαρμόζεται ξήρανση του σταφυλιού με απευθείας έκθεση στον ήλιο για 6 έως 10 ημέρες ανάλογα με τις καιρικές συνθήκες, κατά τις οποίες τα σταφύλια εκτίθενται στο ηλιακό φως και σε αυξημένη θερμοκρασία, παρουσία οξυγόνου. Διάφορες παράμετροι φαίνεται να επιδρούν στο περιεχόμενο των τροφίμων σε ανθοκυανίνες, ενώ η διαδικασία της ξήρανσης μπορεί να οδηγήσει επίσης σε μείωση των φλαβονοειδών, της οποίας το μέγεθος εξαρτάται από τον τρόπο ξήρανσης. Συγκεκριμένα οι παράγοντες που ίσως επηρεάζουν το μέγεθος της υποβάθμισης είναι η

θερμοκρασία, η έκθεση στη θέρμανση, το pH, η παρουσία οξυγόνου και η παρουσία άλλων φυτοχημικών ουσιών (Ioannou et al., 2012, Patras et al., 2010).

Η αποθήκευση μπορεί να οδηγήσει επίσης στην υποβάθμιση του περιεχομένου σε ανθοκυανίνες, προκαλώντας είτε μείωση των επιπέδων τους, είτε πολυμερισμό μονομερών ανθοκυανινών, είτε συμπύκνωση με άλλα φαινολικά συστατικά ή οργανικά οξέα. Παράγοντες όπως το υπόστρωμα του τροφίμου, το μήκος κύματος του φωτός, το pH και η αρχική συγκέντρωση φαίνεται να επηρεάζουν το περιεχόμενο των ανθοκυανινών κατά την έκθεση στο φως, ωστόσο έχουν βρεθεί και αυξήσεις ή μη μειώσεις των ολικών ανθοκυανινών υπό διάφορες τέτοιες συνθήκες (Patras et al., 2010). Η ύπαρξη οξυγόνου πιθανώς επιταχύνει την υποβάθμιση του περιεχομένου σε ανθοκυανίνες, είτε με απευθείας οξείδωση είτε μέσω της δράσης των πολυφαινολοξειδασών. Οι παραπάνω παράμετροι πιθανώς επηρεάζουν το περιεχόμενο σε ανθοκυανίνες, ωστόσο απαιτούνται επιπλέον μελέτες ώστε να υπολογιστεί το ακριβές «κόστος» της επεξεργασίας των σταφυλιών για την παραγωγή της σταφίδας στο ολικό περιεχόμενό τους σε ανθοκυανίνες (Patras et al., 2010).

Οι διάφορες παράμετροι που επηρεάζουν το περιεχόμενο του τροφίμου σε ανθοκυανίνες πιθανώς εξηγούν μέρος της διακύμανσης του περιεχομένου σε ανθοκυανίνες που βρέθηκε στην παρούσα μελέτη σε κάθε διαφορετική υποκατηγορία σταφίδας. Η διαδικασία της ξήρανσης προς σταφίδα μπορεί να διέφερε ως προς το χρόνο έκθεσης του προϊόντος στον ήλιο ή/και τη θερμοκρασία του προϊόντος λόγω θερμοκρασίας περιβάλλοντος, δίνοντας έτσι διαφορετικά αποτελέσματα με μη ομοιόμορφο τρόπο. Επί παραδείγματι, σε μελέτη των Tagliazucchi et al. (2013) βρέθηκαν διαφορές στο χρόνο ημίσειας ζωής των μη ακυλιωμένων ανθοκυανινών κατά την επί μακρόν θερμική επεξεργασία υπό αυξανόμενη θερμοκρασία, όπως βρασμό του μούστου σταφυλιού, με τον 3-Ο-γλυκοζίτη της κυανιδίνης να παρουσιάζει το μεγαλύτερο χρόνο ημίσειας ζωής. Σύμφωνα με την ανασκόπηση των Patras et al. (2010) οι παράμετροι κινητικής της υποβάθμισης των ανθοκυανινών σε στερεά τρόφιμα πιθανώς εξαρτώνται από τη σταθερότητα της ίδιας της ανθοκυανίνης η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από τη δομή της, τις φυσικοχημικές ιδιότητες του μέσου, την παρουσία άλλων συστατικών όπως φλαβονών και/ή οργανικών οξέων στο τρόφιμο.

Σε κάθε περίπτωση, στην παρούσα μελέτη το περιεχόμενο σε ολικές ανθοκυανίνες που βρέθηκε (**Πίνακας 6.3.1**) ήταν υψηλότερο από το άθροισμα των επιμέρους ανθοκυανινών που ανιχνεύτηκαν (**Πίνακας 6.3.3**), γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη μη ανιχνευθέντων συστατικών. Η ύπαρξη ακετυλιωμένων ενώσεων καθώς και ανθοκυανίνες συζευγμένες με άλλα

φαινολικά συστατικά, όπως τα υδρόξυ-κινναμμομικά και υδρόξυ-βενζοϊκά οξέα έχει επιβεβαιωθεί για τα είδη *Vitis vinifera* (He et al., 2010).

Στον **Πίνακα 6.3.4** παρουσιάζονται οι επιμέρους 3-O-γλυκοζίτες ανθοκυανινών που ανιχνεύθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν στις σταφίδες καθώς και τα αθροίσματα των επιμέρους αυτών ανθοκυανινών σε σχέση με τη γεωγραφική περιοχή καλλιέργειας και την κάθε υποκατηγορία. Δεδομένου ότι ο 3-O-γλυκοζίτης της δελφινιδίνης ανιχνεύτηκε μόνο σε 4 (τέσσερα) δείγματα (11%) και ο 3-O-γλυκοζίτης της πετουνιδίνης μόνο σε 6 (έξι) δείγματα (17%) αυτοί δεν περιλαμβάνονται στον **Πίνακα 6.3.4**. Ωστόσο η συνεισφορά τους στα αντίστοιχα αθροίσματα ανθοκυανινών προσμετράται. Αξίζει να σημειωθεί, ότι όλα τα δείγματα που περιείχαν τον 3-O-γλυκοζίτη της δελφινιδίνης και της πετουνιδίνης προέρχονταν από τις περιοχές της Βοστίτσας και της Άρλας. Στατιστικά σημαντικές διαφορές προέκυψαν μεταξύ κάποιων γεωγραφικών περιοχών και κάποιων υποκατηγοριών (**Πίνακας 6.3.4**).

Όσον αφορά στον 3-O-γλυκοζίτη της μαλβιδίνης, η μέγιστη τιμή αυτού βρέθηκε για τα δείγματα της περιοχής της Βοστίτσας για την εσοδεία του 2011, τιμή που δε φάνηκε όμως να διατηρείται κατά την εσοδεία του 2012 (**Πίνακας 6.3.4**). Οι σταφίδες της Βοστίτσας για την εσοδεία του 2011 και από την Άρλα για την εσοδεία του 2012 είχαν τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα 3-O-γλυκοζίτη της μαλβιδίνης ανεξαρτήτως τύπου καλλιέργειας. Βέβαια, επειδή η περιοχή της Άρλας δε μελετήθηκε κατά το 2011, πιθανώς το υψηλό περιεχόμενο της σε 3-O-γλυκοζίτη της μαλβιδίνης δεν προσμετρήθηκε. Ανάλογη συμπεριφορά επέδειξε ο 3-O-γλυκοζίτης της πεονιδίνης, για τον οποίο το μέγιστο περιεχόμενο βρέθηκε στα δείγματα από τη Βοστίτσα κατά την εσοδεία του 2011. Ο 3-O-γλυκοζίτης της κυανιδίνης ανιχνεύτηκε στην πλειονότητα των δειγμάτων της Βοστίτσας (75%) και του Πύργου (80%), ενώ στα δείγματα από τη Ζάκυνθο απουσίαζε εντελώς. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση του 3-O-γλυκοζίτη της κυανιδίνης βρέθηκε στις σταφίδες της Βοστίτσας και για τις δύο εσοδείες και στις σταφίδες υποκατηγορίας «Επαρχιακή» (εσοδεία 2011). Συνολικά, στις σταφίδες της ευρύτερης περιοχής της Βοστίτσας ανιχνεύτηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο ανθοκυανινών, επιμέρους και επί συνόλου, ενώ σε αυτές της γεωγραφικής περιοχής της Κορίνθου, το ελάχιστο.

Πίνακας 6.3.4. Μέσες τιμές περιεχομένου επιμέρους ανθοκυανινών και του αθροίσματος αυτών στην Κορινθιακή σταφίδα (μg/100 g σταφίδας).

Υποκατηγορία	Γεωγραφική περιοχή ή Τύπος καλλιέργειας	Cy-3-OGlc	Pn-3-OGlc	Mv-3-OGlc	Άθροισμα
<i>Εσοδεία 2011</i>					
Βοστίτσα	Συμβατική	122,1 ^{abc} (n=9)	177,6 ^{ab} (n=9)	240,9 ^b (n=9)	590,9 ^{cd} (n=9)
	Βιολογική	163,7 ^{bc} (n=9)	217,7 ^b (n=9)	258,6 ^b (n=9)	597,9 ^{cd} (n=9)
	Μέση τιμή	143,8 ^{bc,B} (n=18)	195,5 ^{b,B} (n=18)	248,7 ^{b,B} (n=18)	594,4 ^{cd, B} (n=18)
Κορινθίας	Νεμέα	69,1 ^{a,A} (n=9)	79,4 ^{ab,A} (n=9)	131,3 ^{a,A} (n=9)	261,9 ^{ab, A} (n=9)
Επαρχιακή	Πύργος	149,3 ^{bc} (n=9)	142,0 ^{ab} (n=9)	125,1 ^a (n=9)	424,6 ^{bcd} (n=9)
	Ζάκυνθος	nd	57,7 ^a (n=6)	80,8 ^a (n=6)	142,5 ^{ab} (n=9)
	Μέση τιμή	69,1 ^B (n=9)	109,2 ^A (n=15)	110,3 ^A (n=15)	314,9 ^A (n=18)
<i>Εσοδεία 2012</i>					
Βοστίτσα	Συμβατική	177,0 ^c (n=9)	107,2 ^{ab} (n=21)	127,8 ^a (n=18)	343,5 ^{abc} (n=21)
	Βιολογική	109,4 ^{abc} (n=9)	99,0 ^{ab} (n=9)	128,2 ^a (n=9)	336,0 ^{abc} (n=9)
	Μέση τιμή	140,1 ^{bc,B} (n=18)	104,4 ^{a,A} (n=30)	127,9 ^{a,A} (n=27)	341,0 ^{abc,A} (n=30)
Κορινθίας	Νεμέα	nd	49,5 ^{a,A} (n=6)	92,9 ^{a,A} (n=6)	142,5 ^{ab,A} (n=6)
Επαρχιακή	Άρλα	124,4 ^{abc} (n=6)	114,0 ^{ab} (n=6)	249,6 ^b (n=6)	652,9 ^d (n=6)
	Καλαμάτα	nd	53,5 ^a (n=6)	69,9 ^a (n=3)	88,4 ^a (n=6)
	Πύργος	107,9 ^{ab} (n=3)	81,0 ^{ab} (n=6)	142,1 ^a (n=6)	277,0 ^{ab} (n=6)
	Ζάκυνθος	nd	84,6 ^{ab} (n=6)	83,3 ^a (n=6)	167,9 ^{ab} (n=6)
	Μέση τιμή	118,9 ^{AB} (n=9)	83,3 ^A (n=24)	145,7 ^A (n=15)	296,6 ^A (n=24)
<i>Συνολικά</i>					
Βοστίτσα	-	142,0 ^b (n=36)	135,9 ^b (n=48)	173,9 ^b (n=45)	425,0 ^b (n=48)
Κορινθίας	-	69,1 ^a (n=9)	67,5 ^a (n=15)	113,6 ^a (n=15)	214,1 ^a (n=15)
Επαρχιακή	-	136,3 ^b (n=18)	94,4 ^{ab} (n=39)	132,8 ^{ab} (n=30)	304,4 ^{ab} (n=42)

n, αριθμός δειγμάτων στα οποία ανιχνεύθηκαν ανθοκυανίνες, nd, μη ανιχνεύσιμο. Οι τιμές στην ίδια στήλη για τα δείγματα των διαφορετικών γεωγραφικών περιοχών που δεν έχουν τα ίδια πεζά γράμματα ως εκθέτες, έχουν στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ τους (p<0,05). Οι τιμές στην ίδια στήλη που δεν έχουν τα ίδια κεφαλαία γράμματα ως εκθέτες δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των υποκατηγοριών της ίδιας γεωγραφικής περιοχής (p<0,05). Οι τιμές στην ίδια στήλη που δεν έχουν κοινά γράμματα ως εκθέτες με πλάγια γραφή, δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ του συνόλου των υποκατηγοριών (p<0,05).

Η ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης έδειξε σχετικά υψηλή συσχέτιση μεταξύ της ικανότητας αναγωγής μεταλλικών κατιόντων (P_R) και ολικών ανθοκυανινών (R^2 0,446, συντελεστής συσχέτισης (cc) 0,676, $P < 0.001$) και χαμηλή συσχέτιση μεταξύ (P_R) και αθροίσματος επιμέρους ανθοκυανινών (R^2 0,211, cc 0,459, P 0.006). Η χαμηλότερη γραμμική συσχέτιση του αθροίσματος επιμέρους ανθοκυανινών πιθανώς υποδεικνύει ανθοκυανίνες που δεν έχουν ταυτοποιηθεί, οι οποίες συμβάλλουν στην αναγωγή μεταλλικών κατιόντων. Όταν συσχετίστηκαν επιμέρους ανθοκυανίνες με την ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων, βρέθηκαν ασθενείς συσχετίσεις (σε επίπεδο 90%) με τον 3-Ο-γλυκοζίτη της κυανιδίνης (R^2 0,149, cc 0,387, P 0,083) και τον 3-Ο-γλυκοζίτη της πεονιδίνης (R^2 0,092; cc 0,303; P 0,082), αλλά όχι με τον 3-Ο-γλυκοζίτη της μαλβιδίνης (R^2 0,088; cc 0,296; P 0,100).

Σε μελέτη των Jordheim et al., (2007) η ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων των επιμέρους ανθοκυανινών καταγράφηκε με την εξής φθίνουσα σειρά: 3-Ο-γλυκοζίτης της κυανιδίνης $\approx$ 3-Ο-γλυκοζίτης της δελφινιδίνης $>$ 3-Ο-γλυκοζίτης της πετουνιδίνης $\approx$ 3-Ο-γλυκοζίτης της μαλβιδίνης, υποδεικνύοντας ότι η παρουσία γειτονικών (πυρογαλλολικού τύπου) ή ο-διυδροξυ (κατεχολικού τύπου) ομάδων στους Β δακτυλίους της δομής του φλαβονοειδούς συνεισφέρει σημαντικά στη συμπεριφορά των ανθοκυανινών όσον αφορά στα μεταλλικά κατιόντα. Τα ευρήματα της παραπάνω μελέτης είναι σε συμφωνία με τα ευρήματα της παρούσας μελέτης. Οι ολικές ανθοκυανίνες δε φάνηκε να συσχετίζονται γραμμικά με την ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών, πιθανώς λόγω της υπεροχής των υπόλοιπων φαινολικών συστατικών που περιέχονται στα εκχυλίσματα, που συνεισφέρουν περισσότερο στη μείωση ελευθέρων ριζών. Το παραπάνω εύρημα υποστηρίζεται επίσης από το γεγονός ότι η ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών συσχετίζεται γραμμικά, έστω και ασθενώς, με το ολικό φαινολικό περιεχόμενο των δειγμάτων Κορινθιακής σταφίδας (R^2 0,198, cc 0,445, P 0,007).

Οι ανθοκυανίνες θεωρούνται ισχυροί αντιοξειδωτικοί παράγοντες. Ωστόσο, όσον αφορά στα σταφύλια και τα προϊόντα τους, αρκετές μελέτες υποστηρίζουν ότι η συνεισφορά αυτής της ομάδας φλαβονοειδών στην αντιοξειδωτική ικανότητα είναι λιγότερο σημαντική. Η συμπεριφορά αυτή πιθανώς προκύπτει από την υψηλή συγκέντρωση παραγώγων μαλβιδίνης που περιέχουν μεθυλιωμένα φαινολικά υδροξύλια στον Β δακτύλιο, και/ή στην παρουσία άλλων φαινολικών συστατικών με υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα όπως οι μονομερείς κατεχίνες και οι προανθοκυανιδίνες (Arnous et al., 2002, Kallithraka et al., 2005, Kallithraka et al., 2009).

Η ημερήσια πρόσληψη ανθοκυανινών εκτιμάται ότι κυμαίνεται μεταξύ 12,5 και 250 mg ανά ημέρα εξαρτώμενη από τις διατροφικές, κοινωνικές και πολιτισμικές διαφορές των υπό μελέτη

πληθυσμών, καθώς και από τις διαφορετικές μεθόδους προσδιορισμού που έχουν χρησιμοποιηθεί (Martín Bueno et al., 2012). Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης η κατανάλωση 18g Κορινθιακής σταφίδας, δηλαδή μιας μικρομερίδας όπως ορίζεται από τη βάση δεδομένων Nutrient database για το έτος 2003 (Wheeler, 2003) παρέχει 0,04-0,4 mg ανθοκυανινών ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της εκάστοτε ποικιλίας σταφίδας. Η συνεισφορά αυτή στην ημερήσια πρόσληψη είναι χαμηλή, ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη ότι η σταφίδα εκτός από ανθοκυανίνες περιέχει και άλλα φαινολικά συστατικά (συνολικά 27–71 mg/100g σταφίδας) και σε συνδυασμό με άλλα τρόφιμα-πηγές αντιοξειδωτικών συστατικών που βρίσκονται σε πληθώρα στο Μεσογειακό πρότυπο διατροφής, μπορούμε να ισχυριστούμε ότι η σταφίδα μπορεί να έχει σημαντικό ρόλο σε διατροφικά σχήματα που προάγουν την υγεία.

6.4 Επίδραση μεθόδου Ξήρανσης

6.4.1 Παραδοσιακές μέθοδοι- Μελέτη τριών εσοδειών

6.4.1.1 Εισαγωγή

Παραδοσιακά, τα ξηρά φρούτα παράγονται αξιοποιώντας την ηλιακή ενέργεια. Για το σκοπό αυτό, η πρώτη ύλη τοποθετείται σε ράφια ή στο έδαφος (αλώνια και κρεβατίνες). Στην περίπτωση της Κορινθιακής σταφίδας η ξήρανση με απευθείας έκθεση των σταφυλιών στον ήλιο είναι η συνηθέστερη πρακτική, διαρκεί 6-10 ημέρες και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις καιρικές συνθήκες.

Πέραν της παραδοσιακής μεθόδου ξήρανσης στον ήλιο για την ξήρανση των φρούτων έχουν εφαρμοστεί και άλλες εναλλακτικές μέθοδοι, ενώ πιο εξελιγμένες μέθοδοι, όπως η ξήρανση υπό κενό, με χρήση μικροκυμάτων (vacuum-microwave-drying) και η λυοφιλίωση (osmo-freeze-drying) έχουν αξιολογηθεί για την επίδρασή τους σε μερικά τρόφιμα ή σε πειραματική βάση με στόχο την αναζήτηση λιγότερο παρεμβατικών τεχνικών που θα βελτιώσουν, ίσως, την ποιότητα των αποξηραμένων φρούτων και τη θρεπτική τους αξία.

Οι παραγωγοί σταφίδας παγκοσμίως αναζητούν εναλλακτικές αλλά εξίσου φυσικές μεθόδους ξήρανσης, με στόχο την παραγωγή τελικών προϊόντων υψηλότερης ποιότητας. Σε αυτό το πλαίσιο μια παλιά αλλά πολλά υποσχόμενη μέθοδος ξήρανσης Κορινθιακής σταφίδας έχει αναβιώσει στην Ελλάδα, ήτοι ξήρανση υπό συνθήκες σκίασης. Σε αυτήν την περίπτωση, η ξήρανση της Κορινθιακής σταφίδας πραγματοποιείται με τα σταφύλια να κρέμονται σε ράφια, προστατευμένα από την απευθείας έκθεση στο ηλιακό φως, αφού υπάρχουν στις κατασκευές ξήρανσης απλές οροφές/στέγες από ξύλο ή κεραμίδια, οι οποίες όμως επιτρέπουν την ελεύθερη αλλά ελεγχόμενη κυκλοφορία του αέρα. Υπό αυτές τις συνθήκες η διαδικασία ξήρανσης διαρκεί περίπου δύο εβδομάδες.

Η έκθεση στο φως και η διάρκεια της ξήρανσης είναι παράμετροι που διαφοροποιούν τις προαναφερθείσες μεθόδους ξήρανσης Κορινθιακής σταφίδας, ωστόσο αυτές οι παράμετροι είναι επίσης δυνητικοί παράγοντες που επηρεάζουν το περιεχόμενο του τελικού προϊόντος σε μικρο-ή/και μακρο-συστατικά. Δυνητικά η ξήρανση υπό σκιά θα μπορούσε να οδηγήσει σε προϊόντα υψηλότερης ποιότητας όσον αφορά στο περιεχόμενο σε πολικές φαινόλες, ωστόσο, δεν υπάρχει σχετική μελέτη για την Κορινθιακή σταφίδα.



A



B



Γ

Εικόνα 6.4.1.1. Φαινότυπος: Α) Σταφυλιών (*Vitis vinifera*, var. Apyrena), Β) Κορινθιακής σταφίδας μετά από ξήρανση με απευθείας έκθεση στον ήλιο, & Γ) Κορινθιακής σταφίδας μετά από ξήρανση υπό συνθήκες σκίασης.

Στην παρούσα μελέτη έγινε σύγκριση των δύο παραδοσιακών ελληνικών μεθόδων ξήρανσης, ήτοι ξήρανση με απευθείας έκθεση του προϊόντος στον ήλιο και ξήρανση υπό συνθήκες σκίασης, για την πιθανή επίδρασή τους στο περιεχόμενο της Κορινθιακής σταφίδας σε μικροσυστατικά. Για να ξεπεραστούν ενδεχόμενες διακυμάνσεις από έτος σε έτος και από εσοδεία σε εσοδεία, που σχετίζονται με τις κλιματικές συνθήκες που επικράτησαν κατά τη διάρκεια αποξήρανσης ή/και ωρίμανσης του προϊόντος, διεξήχθησαν δειγματοληψίες σταφυλιών και ξήρανση Κορινθιακής σταφίδας σε τρεις διαδοχικές καλλιεργητικές περιόδους. Τα δείγματα Κορινθιακής σταφίδας που συλλέχθηκαν αξιολογήθηκαν συγκριτικά όσον αφορά στο ολικό φαινολικό περιεχόμενό τους, το ολικό περιεχόμενο σε φλαβανόλες, καθώς και το περιεχόμενο σε ολικές και επιμέρους ανθοκυανίνες.

6.4.1.2 Πολικά φαινολικά συστατικά Κορινθιακής σταφίδας

Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο εκχυλισμάτων Κορινθιακής σταφίδας φαίνεται στον **Πίνακα 6.4.1.1**.

Πίνακας 6.4.1.1. Ολικό φαινολικό περιεχόμενο (mg GAE/100g σταφίδας), περιεχόμενο σε ολικές ανθοκυανίνες (mg CyGE/100g σταφίδας), περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες (mg CE/100 g σταφίδας), και ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών (mg AAE/100 g σταφίδας) δειγμάτων Κορινθιακής σταφίδας που παρήχθη με δυο διαφορετικές μεθόδους ξήρανσης.

Εσοδεία	Ολικό Φαινολικό Περιεχόμενο	Φλαβονοειδή		Αναγωγική Ικανότητα
		Ολικές Ανθοκυανίνες	Ολικές Φλαβανόλες	
Ήλιος				
2013 (n=9)	202±31 ^{a, A}	2,9±1,8 ^{a, A}	4±1 ^{a, A}	8±1 ^{b, A}
2014 (n=9)	235±46 ^{b, A}	1,9±0,4 ^{a, A}	4±0 ^{a, A}	4±1 ^{a, A}
2015 (n=9)	214±21 ^{a, A}	3,6±1,2 ^{a, A}	4±1 ^{a, A}	15±2 ^{c, A}
Μέση τιμή (n=27)	215±36 ^a	2,8±1,5 ^a	4±1 ^a	9±4 ^a
Σκιά				
2013 (n=9)	274±14 ^{c, B}	7,5±5,9 ^{b, B}	10±2 ^{c, B}	26±10 ^{d, B}
2014 (n=9)	236±43 ^{b, B}	3,2±0,8 ^{a, B}	8±3 ^{b, B}	7±1 ^{b, B}
2015 (n=9)	273±13 ^{c, B}	6,0±5,0 ^{b, B}	10±2 ^{c, B}	28±3 ^{d, B}
Μέση τιμή (n=27)	262±31 ^b	5,7±4,9 ^b	9±2 ^b	20±11 ^b

n, αριθμός δειγμάτων στα οποία ανιχνεύθηκαν ανθοκυανίνες, nd, μη ανιχνεύσιμο. Οι τιμές στην ίδια στήλη για τα δείγματα των διαφορετικών γεωγραφικών περιοχών που δεν έχουν τα ίδια πεζά γράμματα ως εκθέτες, έχουν στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ τους (p<0,05). Οι τιμές στην ίδια στήλη που δεν έχουν τα ίδια κεφαλαία γράμματα ως εκθέτες δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των υποκατηγοριών της ίδιας γεωγραφικής περιοχής (p<0,05). Οι τιμές στην ίδια στήλη που δεν έχουν κοινά γράμματα ως εκθέτες με πλάγια γραφή, δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ του συνόλου των υποκατηγοριών (p<0,05).

Στην εσοδεία 2013, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο κυμάνθηκε από 136 ± 8 mg GAE/100 g έως 225 ± 11 mg GAE/100g μετά από ξήρανση στον ήλιο, ενώ το αντίστοιχο περιεχόμενο των δειγμάτων που ξηράνθηκαν υπό σκιά βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 257 ± 1 – 287 ± 17 mg GAE/100g. Κατά την εσοδεία 2014, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο βρέθηκε να διακυμαίνεται μεταξύ 173 ± 1 – 292 ± 7 mg GAE/100g και 160 ± 30 – 271 ± 20 mg GAE/100g, για τα δείγματα που ελήφθησαν μετά από ξήρανση με απευθείας έκθεση στον ήλιο και υπό συνθήκες σκίασης, αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες τιμές ολικού φαινολικού περιεχομένου για τα δείγματα εσοδείας 2015, ήταν 178 ± 0 – 252 ± 5 mg GAE/100g και 253 ± 1 – 294 ± 4 mg GAE/100g, για τα δείγματα ήλιου και σκιάς, αντίστοιχα.

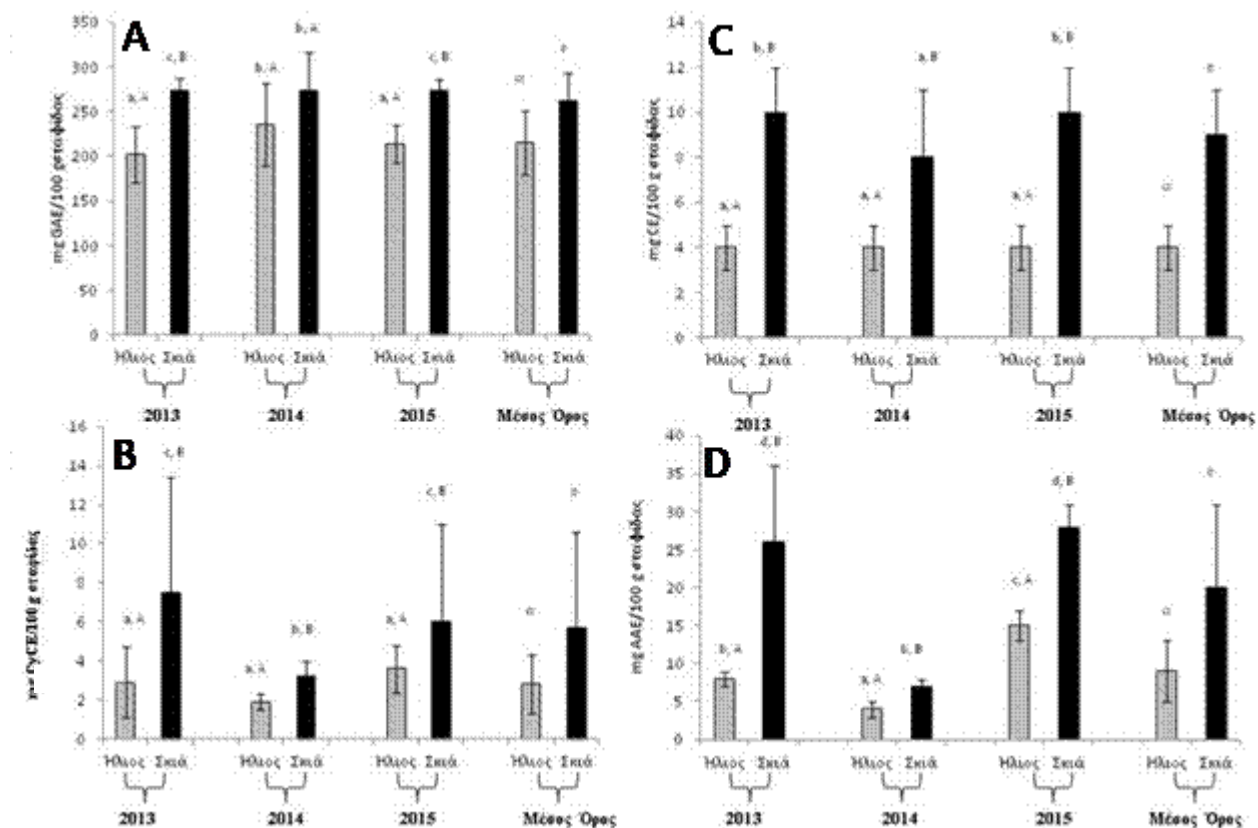
Αναφορικά με την ξήρανση με απευθείας έκθεση στον ήλιο, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο της Κορινθιακής σταφίδας όπως αυτό αξιολογήθηκε στην παρούσα μελέτη, είναι μάλλον σε συμφωνία με αυτό που προηγουμένως αναφέρθηκε για παραδοσιακά αποξηραμένη σταφίδα Βοστίτσα (151 – 288 mg GAE/100g). Στατιστικά σημαντικά βρέθηκαν να διαφέρουν τόσο τα δείγματα ήλιου και σκιάς, όσο και τα δείγματα των διαφορετικών εσοδειών. **Πίνακα 6.4.1.1 & Διάγραμμα 6.4.1.1.**

Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο Κορινθιακής σταφίδας που ξηράνθηκε και με τις δύο μεθόδους, διέφερε στατιστικά σημαντικά το έτος 2014 από εκείνο των εσοδειών 2013 και 2015. Η ξήρανση υπό συνθήκες σκίασης οδήγησε σε σταφίδες με υψηλότερο ολικό φαινολικό περιεχόμενο κατά τις εσοδείες 2013 και 2015, ενώ κάτι τέτοιο δεν παρατηρήθηκε στην εσοδεία 2014. Επί συνόλου, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο των δειγμάτων σκιάς φάνηκε να είναι υψηλότερο από το αντίστοιχο των δειγμάτων που αποξηράνθηκαν με απευθείας έκθεση του φρούτου στον ήλιο (**Διάγραμμα 6.4.1.1**).

Διαφορετικές μέθοδοι ξήρανσης έχουν οδηγήσει σε διαφοροποιήσεις των ξηρών φρούτων ως προς το ολικό φαινολικό περιεχόμενό τους. Όσον αφορά στην ξήρανση στον ήλιο, η επίδραση επί του ολικού φαινολικού περιεχομένου φαίνεται να εξαρτάται από το ίδιο το φρούτο. Στις περισσότερες περιπτώσεις έχει αποδειχθεί ότι το ολικό φαινολικό περιεχόμενο μειώνεται κατά την ξήρανση ως αποτέλεσμα ενζυμικών και μη ενζυμικών αντιδράσεων, όμως σε αρκετές περιπτώσεις έχουν παρατηρηθεί αυξήσεις του ολικού φαινολικού περιεχομένου, αποδιδόμενες στην αποικοδόμηση πολυμερών ή/και συζευγμένων φαινολικών συστατικών που απελευθερώνουν φαινολικές ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους ή στην προσυγκέντρωση των φαινολικών συστατικών λόγω απώλειας νερού. Όσον αφορά στην ξήρανση υπό σκιά τα δεδομένα είναι

σπάνια. Τα αποξηραμένα φύλλα *Stevia rebaudiana*, φάνηκε να διατηρούν σημαντικές ποσότητες φαινολικών ενώσεων όταν η ξήρανση έλαβε χώρα υπό συνθήκες σκίασης (Periche et al., 2016).

Διάγραμμα 6.4.1.1. Φαινολικό περιεχόμενο και αντιοξειδωτική ικανότητα των δειγμάτων Κορινθιακής σταφίδας που ξηράνθηκαν στον ήλιο και υπό σκιά για τρεις συνεχόμενες εσοδείες.



Κάθε μπάρα αντιπροσωπεύει τη μέση τιμή 9 δειγμάτων, η τελευταία μπάρα κάθε διαγράμματος αφορά τη μέση τιμή 27 δειγμάτων. A: Ολικό φαινολικό περιεχόμενο, mg (GAE) ανά 100g, B: Ολικές ανθοκυανίνες, mg (CyGE) ανά 100g, C: Ολικές φλαβονόλες, mg (CE) ανά 100 g, και D: Ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων mg (AAE) ανά 100 g. Οι μπάρες που δεν έχουν τα ίδια πεζά γράμματα ως εκθέτες, δείχνουν στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των διαφορετικών εσοδειών ($p < 0,05$). Οι μπάρες που δεν έχουν τα ίδια κεφαλαία γράμματα ως εκθέτες δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών μεθόδων ξήρανσης ($p < 0,05$). Οι μπάρες που δεν έχουν κοινά γράμματα ως εκθέτες με πλάγια γραφή, δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές επί συνόλου δειγμάτων διαφορετικών μεθόδων ξήρανσης ($p < 0,05$).

Οι τιμές για το ολικό περιεχόμενο Κορινθιακής σταφίδας σε φλαβονόλες φαίνονται στον **Πίνακα 6.4.1.1**. Μεταξύ των τριών εσοδειών, το ολικό περιεχόμενο σε φλαβονόλες ήταν αντίστοιχα για τα έτη 2013, 2014 και 2015, 3 ± 0 – 6 ± 0 mg ισοδύναμα κατεχίνης (CE) ανά 100g σταφίδας, 4 ± 0 – 5 ± 0 mg CE/100g και 3 ± 0 – 5 ± 0 mg CE/100g, μετά από ξήρανση στον ήλιο, και 9 ± 0 – 15 ± 0 mg CE/100g, 6 ± 0 – 14 ± 0 mg CE/100g και 9 ± 0 – 14 ± 0 mg CE/100g, μετά από ξήρανση υπό σκιά. Κατά την ξήρανση στον ήλιο δε βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων των διαφορετικών εσοδειών, ενώ παρόμοια συμπεριφορά επέδειξαν και τα δείγματα που ξηράνθηκαν

υπό σκιά για τις εσοδείες 2013 και 2015. Τα δείγματα της εσοδείας 2014 είχαν αρκετά χαμηλότερο ολικό περιεχόμενο σε φλαβανόλες. Γενικότερα τα δείγματα σκιάς επέδειξαν μεγαλύτερο ολικό περιεχόμενο φλαβανολών.

Κατά την ξήρανση στον ήλιο το ολικό περιεχόμενο σε ανθοκυανίνες ήταν $1,3 \pm 0,2$ – $7,4 \pm 0,7$ mg ισοδυνάμων 3-Ο-γλυκοζίτη κυανιδίνης (CyGE) ανά 100g σταφίδας, $1,4 \pm 0,1$ – $2,6 \pm 0,1$ mg CyGE/100g και $2,0 \pm 1,2$ – $4,8 \pm 0,9$ mg CyGE/100g για τις εσοδείες 2013, 2014 και 2015, αντίστοιχα, όπως φαίνεται και στον **Πίνακα 6.4.1.1**. Οι αντίστοιχες τιμές ολικού περιεχομένου σε ανθοκυανίνες για τα δείγματα σκιάς ήταν $1,1 \pm 1,4$ – $2,5 \pm 2,0$ mg CyGE/100g, $1,7 \pm 0,1$ – $4,0 \pm 0,0$ mg CyGE/100g και $2,4 \pm 0,3$ – $18,9 \pm 0,1$ mg CyGE/100g, για τις εσοδείες 2013, 2014 και 2015, αντίστοιχα. Τα δείγματα που ελήφθησαν μετά από ξήρανση στον ήλιο δε βρέθηκε να διαφέρουν στατιστικά σημαντικά, ενώ τα δείγματα της εσοδείας 2014 επέδειξαν το χαμηλότερο περιεχόμενο ολικών ανθοκυανινών και για τις δύο μεθόδους ξήρανσης. Για όλες τις εσοδείες που αξιολογήθηκαν τα δείγματα σκιάς φάνηκε να διατηρούν μεγαλύτερη περιεκτικότητα ολικών ανθοκυανινών **Διάγραμμα 6.4.1.1**.

Η απευθείας έκθεση στο ηλιακό φως φαίνεται να επηρεάζει το περιεχόμενο των τροφίμων σε φλαβονοειδή, αν και η δομή του τροφίμου είναι ίσως ο βασικός παράγοντας που καθορίζει το κατά πόσον τελικά θα επικρατήσει η αποικοδόμηση των φλαβονοειδών ή η διέγερση της βιοσύνθεσής τους. Στην περίπτωση επεξεργασμένων τροφίμων φαίνεται ότι το φως προκαλεί κυρίως μείωση του περιεχομένου σε ανθοκυανίνες, ενώ πολλοί παράγοντες φαίνεται να επηρεάζουν την υποκινούμενη από το φως αποικοδόμηση των ανθοκυανινών, όπως η ηλιακή ακτινοβολία, το pH, η μικροδομή του τροφίμου και η αρχική συγκέντρωση (Patras et al., 2010, Ιοαννου et al., 2012). Μελέτες σε πλούσια σε ανθοκυανίνες εκχυλίσματα σταφυλιών *Vitis vinifera* L. (Granache Noir) και *Isabel* (*Vitis labrusca* L.) έδειξαν ότι οι ανθοκυανίνες υπέστησαν σημαντική μείωση στα δείγματα που εκτέθηκαν στο φως σε σύγκριση με τα αντίστοιχα που φυλάχθηκαν σε συνθήκες σκότους (Bordignon-Luiz et al., 2007, Sarni-Manchado et al., 1996). Η έκθεση σε ακτινοβολία (220-750 nm) πλούσιων σε ανθοκυανίνες εκχυλισμάτων του άνθους *Hibiscus acetosella*, κατέδειξε μια βίαιη αποικοδόμηση του φλαβονικού δακτυλίου στα δείγματα που εκτέθηκαν σε ακτινοβολία, σε αντίθεση με εκείνα που δεν εκτέθηκαν (Março et al., 2011). Αντίστοιχα, τα πλούσια σε ανθοκυανίνες εκχυλίσματα *acerola*, βρέθηκαν να επηρεάζονται σημαντικά από το φως, ενώ και τα αντίστοιχα εκχυλίσματα *acai* επηρεάστηκαν από την έκθεση στο φως, αλλά σε πολύ μικρότερο βαθμό (De Rosso et al., 2007).

Πίνακας 6.4.1.2. Καιρικές συνθήκες που επικρατούσαν στις περιοχές καλλιέργειας και ξήρανσης των δειγμάτων Κορινθιακής σταφίδας, για τις τρεις εσοδείες.

	Περίοδος Ανάπτυξης			Περίοδος Ξήρανσης		
	2013	2014	2015	2013	2014	2015
Θερμοκρασία (°C)						
Tmin	13,9±6,8	13,4±6,2	16,9±6,6	17,5±6,9	15,8±6,3	19,6±5,8
Tmax	32,1±4,3	30,6±3,7	28,9±4,2	32,0±3,5	31,2±4,4	31,8±3,9
Μέση Τιμή	23,0±3,5	22,0±3,4	22,3±4,5	24,8±3,8	23,5±4,1	24,9±3,2
Μέσες τιμές βροχοπτώσεων (mm)						
Μέση Τιμή	14,7±6,6	23,5±13,3	25,0±9,3	3,6±0,5	35,4±9,3	32,4±11,2
Ηλιακή Ενέργεια (W/m ²)						
Μέση Τιμή	329,1±19,6	296,0±33,0	302,2±28,1	312,0±39,9	296,0±23,9	302,0±49,6

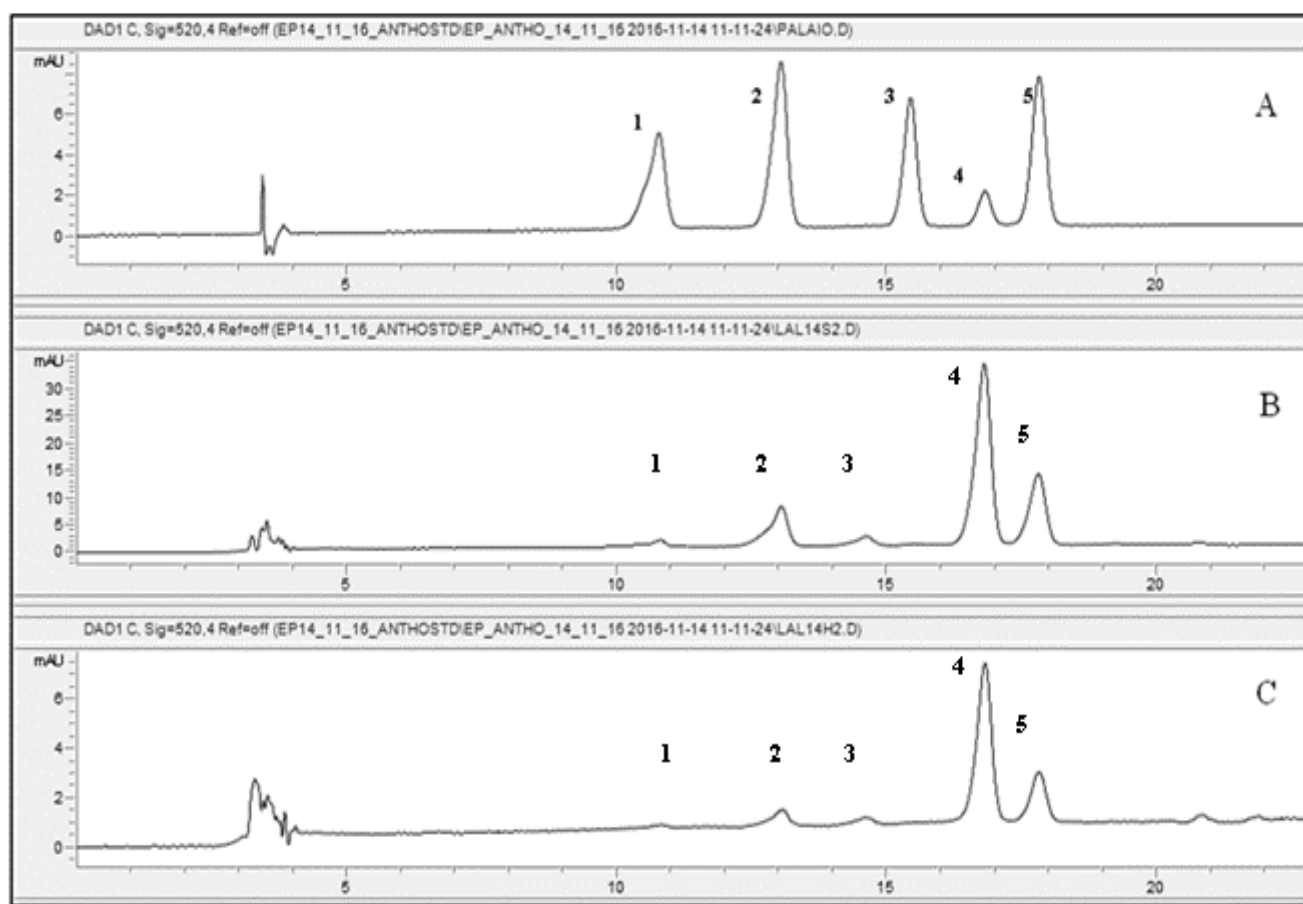
Πηγή: www.meteo.gr/meteosearch, πρόσβαση στις 18 Απριλίου 2018.

Tmin, Ελάχιστη θερμοκρασία, Tmax, Μέγιστη θερμοκρασία, τα δεδομένα αφορούν σε μέσες τιμές για την περίοδο ανάπτυξης των σταφυλιών (Μάιος έως Ιούλιος) και για την περίοδο ξήρανσης (Αύγουστος έως Σεπτέμβριος), ενώ αφορούν στις μέσες τιμές έξι μετεωρολογικών σταθμών από την ευρύτερη περιοχή του Αιγίου.

Πολυάριθμοι περιβαλλοντικοί παράγοντες επηρεάζουν τη βιοσύνθεση και το σχηματισμό φαινολικών συστατικών των φρούτων, κατά τη διάρκεια της ανθοφορίας, της καρπόδεσης (ανάπτυξης) και της ωρίμανσης. Η άρδευση, η ποσότητα της παραγωγής, η βροχόπτωση, η θερμοκρασία, η έκθεση στο ηλιακό φως και οι εφαρμοζόμενες γεωργικές πρακτικές αποτελούν παράγοντες που επηρεάζουν το περιεχόμενο των σταφυλιών σε φαινολικά συστατικά (Mateus et al., 2002). Για παράδειγμα, χαμηλότερα επίπεδα φαινολικών ενώσεων έχουν αναφερθεί για τα σταφύλια που συλλέχθηκαν από αμπελώνες που αρδεύονταν, σε σύγκριση με κτήματα ξηρά, λόγω της υδάτινης καταπόνησης κατά την καρπόδεση (Barroso et al., 2017). Επιπλέον, παρατηρήθηκε αύξηση του περιεχομένου σχεδόν όλων των απλών φαινολικών συστατικών μήλων με τη μείωση της ποσότητας της παραγωγής (Stopar et al., 2002). Αναφορικά με τα κλιματικά χαρακτηριστικά που επικρατούσαν κατά τη διάρκεια της παρούσας μελέτης, φάνηκε ότι οι διαφορές που παρατηρήθηκαν μεταξύ των διαφορετικών εσοδειών καλλιέργειας στο φαινολικό περιεχόμενο της

Κορινθιακής σταφίδας και στην αντιοξειδωτική ικανότητα *in vitro* των εκχυλισμάτων της δε μπορούν να αποδοθούν στην ηλιακή έκθεση ή/και στις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας, δεδομένου ότι δε βρέθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των τριών καλλιεργητικών περιόδων (**Πίνακας 6.4.1.2**). Οι βροχοπτώσεις, ωστόσο, ήταν λιγότερες κατά τη διάρκεια του έτους 2013, τόσο κατά την ανάπτυξη των φρούτων όσο και κατά την περίοδο αποξήρανσης, γεγονός όμως που δεν αντανakλάται στα ληφθέντα αποτελέσματα.

Το περιεχόμενο σε επιμέρους ανθοκυανίνες φαίνεται στον **Πίνακα 6.4.1.3**, ενώ αντίστοιχα δίνεται ενδεικτικό χρωματογράφημα ανθοκυανινών στην **Εικόνα 6.4.1.2**.



Εικόνα 6.4.1.2. Τυπικά χρωματογραφήματα στα 520 nm των 3-Ο-γλυκοζιτών των ανθοκυανινών για: (Α) πρότυπο διάλυμα ανθοκυανινών, (Β) δείγμα Κορινθιακής σταφίδας που ξηράνθηκε υπό σκιά, και (Γ) δείγμα Κορινθιακής σταφίδας που ξηράνθηκε στον ήλιο. Ταυτοποίηση κορυφών: 1: 3-Ο-γλυκοζίτης δελφινιδίνης, 2: 3-Ο-γλυκοζίτης κυανιδίνης, 3: 3-Ο-γλυκοζίτης πετουνιδίνης, 4: 3-Ο-γλυκοζίτης πεονιδίνης και 5: 3-Ο-γλυκοζίτης μαλβιδίνης.

Στα δείγματα που υποβλήθηκαν σε ξήρανση στον ήλιο ανιχνεύθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν έως και πέντε 3-Ο-γλυκοζίτες ανθοκυανιδινών. Κατά τις εσοδείες 2013 και 2015 η πλειονότητα των

δειγμάτων, ήτοι 56% και 44%, αντίστοιχα, περιείχαν τρεις ανθοκυανίνες. Στην εσοδεία 2014, 44% των δειγμάτων περιείχαν 4 ανθοκυανίνες και 44% περιείχαν δύο.

Πίνακας 6.4.1.3. Περιεχόμενο Κορινθιακής σταφίδας σε επιμέρους ανθοκυανίνες μετά από ξήρανση με απευθείας έκθεση στον ήλιο και υπό συνθήκες σκίασης, για τρεις διαδοχικές εσοδείες, ήτοι 2013, 2014, 2015. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως µg/100g σταφίδας.

	Dp-3-G	Cy-3-G	Pt-3-G	Pn-3-G	Mv-3-G	Dp-3-G	Cy-3-G	Pt-3-G	Pn-3-G	Mv-3-G
	Ξήρανση στον ήλιο					Ξήρανση υπό σκιά				
	Εσοδεία 2013									
Ελάχιστο	nd	nd	nd	70,3	nd	nd	10,1	nd	38,4	24,4
Μέγιστο	nd	327,9	nd	447,7	900,3	76,5	529,6	390,0	3126,4	12047,6
Μέση τιμή	nd	147,8	nd	187,2	246,7	44,1	191,4	168,8	1265,4	2058,9
Διάμεσος	nd	107,7	nd	155,5	195,1	38,7	192,8	142,6	1017,9	840,6
	Εσοδεία 2014									
Ελάχιστο	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Μέγιστο	nd	431,4	24,0	771,7	257,9	16,0	419,4	92,1	1872,5	3089,8
Μέση τιμή	nd	125,2	17,2	492,9	187,2	16,0	129,6	56,6	716,1	899,7
Διάμεσος	nd	56,1	15,9	518,5	179,7	16,0	68,8	56,6	421,7	290,6
	Εσοδεία 2015									
Ελάχιστο	nd	nd	nd	112,7	60,8	nd	69,6	29,6	562,2	264,8
Μέγιστο	4,9	210,0	49,3	1501,2	640,0	117,8	711,0	363,3	4934,5	3187,1
Μέση τιμή	4,4	89,7	30,3	468,6	244,4	25,3	301,4	92,6	1794,4	780,3
Διάμεσος	4,4	47,5	26,3	204,6	176,9	11,5	272,3	56,7	1405,4	390,7

nd, δεν ανιχνεύτηκε, Dp-3-G, 3-Ο-γλυκοζίτης δελφινιδίνης, Cy-3-G, 3-Ο-γλυκοζίτης κυανιδίνης, Pn-3-G, 3-Ο-γλυκοζίτης πεονιδίνης, Pt-3-G, 3-Ο-γλυκοζίτης πετουινιδίνης, Mv-3-G, 3-Ο-γλυκοζίτης μαλβιδίνης. Το ελάχιστο, το μέγιστο, η μέση τιμή και η διάμεσος εξήχθησαν από 9 διαφορετικά δείγματα για κάθε παράμετρο.

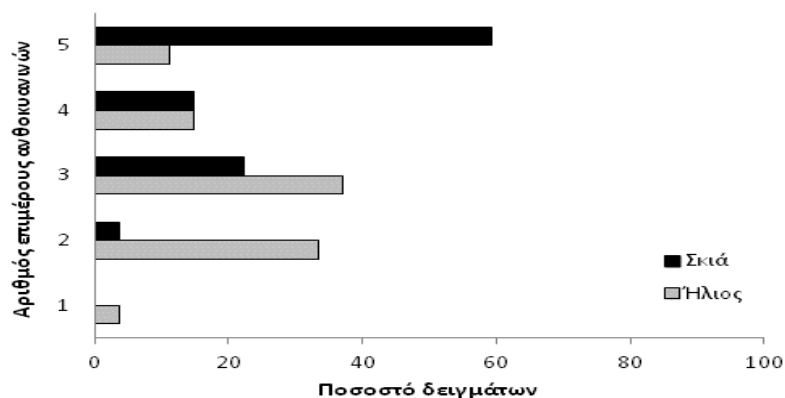
Στα δείγματα σκιάς ανιχνεύθηκαν πέντε ανθοκυανίνες και μάλιστα σε στατιστικά σημαντική μεγαλύτερη περιεκτικότητα συγκριτικά με τα αντίστοιχα του ήλιου. Συνολικά, 59% των δειγμάτων που ελήφθησαν μετά από ξήρανση υπό σκιά, περιείχαν πέντε ανθοκυανίνες και 15% περιείχαν τέσσερις (**Διάγραμμα 6.4.1.2**). Στο σύνολο των τριών εσοδειών, ο 3-*O*-γλυκοζίτης της πεονιδίνης και ο 3-*O*-γλυκοζίτης της μαλβιδίνης ανιχνεύθηκαν σε όλα τα δείγματα μετά από ξήρανση στον ήλιο αλλά και υπό σκιά, με εξαίρεση ένα δείγμα ήλιου από όπου απουσίαζε ο 3-*O*-γλυκοζίτης της μαλβιδίνης. Ο 3-*O*-γλυκοζίτης της κυανιδίνης, ανιχνεύθηκε σχεδόν σε όλα τα δείγματα σκιάς και στο 59% των δειγμάτων ήλιου. Αντίστοιχα ο 3-*O*-γλυκοζίτης της πετουνιδίνης ανιχνεύθηκε σε όλα τα δείγματα σκιάς των εσοδειών 2013 και 2015, και στο 22% των δειγμάτων εσοδείας 2014. Μετά από ξήρανση στον ήλιο ο 3-*O*-γλυκοζίτης της πετουνιδίνης βρέθηκε στο 26% των δειγμάτων. Ο 3-*O*-γλυκοζίτης της δελφινιδίνης ανιχνεύτηκε σε 59% των δειγμάτων σκιάς και μόνο στο 7% των δειγμάτων του ήλιου.

Σε όλα τα δείγματα, σκιάς και ήλιου, ο 3-*O*-γλυκοζίτης της μαλβιδίνης και ο 3-*O*-γλυκοζίτης της πεονιδίνης, βρέθηκαν να κυριαρχούν (**Πίνακας 6.4.1.3**). Εν γένει, η ξήρανση υπό συνθήκες σκίασης φάνηκε να διατηρεί μεγαλύτερο περιεχόμενο του 3-*O*-γλυκοζίτη της μαλβιδίνης και του 3-*O*-γλυκοζίτη της πεονιδίνης. Αντίστοιχα, οι 3-*O*-γλυκοζίτες της κυανιδίνης, της πετουνιδίνης και της δελφινιδίνης εμφάνισαν μεγαλύτερη περιεκτικότητα στα δείγματα σκιάς, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δείγματα του ήλιου. Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω, διαφαίνεται μία καλύτερη διατήρηση των ανθοκυανινών όταν η ξήρανση έλαβε χώρα υπό συνθήκες σκίασης.

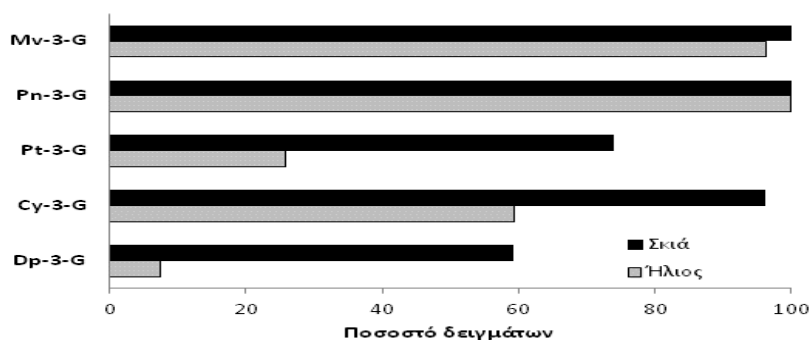
Η σταθερότητα των ανθοκυανινών έχει αποδειχθεί ότι εξαρτάται από τη φυσικοχημική δομή του τροφίμου, ενώ σε συστήματα μοντέλα και σε φυσικούς χυμούς ο χρόνος ημιζωής των ανθοκυανινών φάνηκε να αυξάνεται με την αύξηση της μεθοξυλίωσης στο δακτύλιο Β των φλαβονοειδών, δηλαδή οι ανθοκυανίνες με αυξημένη υδροξυλίωση θεωρούνται λιγότερο σταθερές. Έτσι, οι γλυκοζίτες της μαλβιδίνης έχουν το μεγαλύτερο χρόνο ζωής και οι γλυκοζίτες της δελφινιδίνης το μικρότερο (Francis et al., 1989). Αυτό θα μπορούσε, τουλάχιστον εν μέρει, να δικαιολογήσει το περιεχόμενο της Κορινθιακής σταφίδας στις συγκεκριμένες ενώσεις υπό τις δύο συνθήκες ξήρανσης που εφαρμόστηκαν. Από την άλλη πλευρά ο 3-*O*-γλυκοζίτης της μαλβιδίνης είναι η κυρίαρχη ανθοκυανίνη στις ελληνικές ποικιλίες σταφυλιών (*Vitis vinifera* L.) ακολουθούμενος από τον 3-*O*-γλυκοζίτη της πεονιδίνης, της πετουνιδίνης, της δελφινιδίνης και της κυανιδίνης (Kallithraka et al., 2005, Kallithraka et al., 2009). Σε αυτό το πλαίσιο, η δυνητικά υψηλότερη αρχική συγκέντρωση των 3-*O*-γλυκοζιτών της μαλβιδίνης και της πεονιδίνης στα σταφύλια μπορεί, επίσης, να εξηγεί την αφθονία αυτών των ενώσεων στην Κορινθιακή σταφίδα, υπό τις αξιολογηθείσες συνθήκες ξήρανσης.

Η έκθεση σε φως έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει τη σταθερότητα των 3-Ο-γλυκοζιτών των ανθοκυανιδινών που έχουν απομονωθεί από σταφύλια (Tang et al., 2014). Η αποικοδόμηση των ανθοκυανινών με την πάροδο του χρόνου έχει δείχθει να περιγράφεται από κινητική πρώτης τάξης, ενώ ο χρόνος ημιζωής έχει βρεθεί 1,4-4,1 φορές υψηλότερες υπό σκιά σε σύγκριση με εκείνον στο φυσικό φως, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης. Ωστόσο, οι 3-Ο-γλυκοζίτες της κυανιδίνης, της πεονιδίνης και της μαλβιδίνης ήταν τα είδη που επηρεάστηκαν περισσότερο από την έκθεση στο ηλιακό φως, παρουσιάζοντας τις μεγαλύτερες μειώσεις.

Σημαντική μείωση στο χρόνο ζωής των ανθοκυανινών έχει επίσης παρατηρηθεί κατά την αύξηση της θερμοκρασίας. Μετά από μερική αφυδάτωση σταφυλιών το περιεχόμενο σε ανθοκυανίνες βρέθηκε να έχει μειωθεί δραστικά στους 20°C σε σύγκριση με τους 10°C αν και το περιεχόμενο σε άλλα φλαβονοειδή φάνηκε να αυξάνει (Bellincontro et al., 2009, Korca et al., 2007). Σύμφωνα με τους Mencarelli et al. (2010), οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας (10, 20 και 30°C) στο μεταβολισμό των φαινολικών συστατικών στην αμπελουργική ποικιλία Aleatico (*Vitis vinifera* L.) με μερική αφυδάτωση σταφυλιών (μέχρι 40% απώλεια νερού), στην υψηλότερη απώλεια βάρους (40%) και την υψηλότερη θερμοκρασία (30°C) το ολικό φαινολικό περιεχόμενο βρέθηκε να μειώνεται σε σύγκριση με το αρχικό (σταφύλια), ενώ το ίδιο φάνηκε να ισχύει και στις περιπτώσεις των φλαβονολών, στιλβενίων και ανθοκυανινών (Mencarelli et al., 2010). Αντίθετα, χαμηλότερες θερμοκρασίες αύξησαν το περιεχόμενο σε φλαβονόλες, στιλβένια και ανθοκυανίνες. Υπό αυτήν την οπτική γωνία, ίσως η υψηλότερη θερμοκρασία που εφαρμόζεται κατά την ξήρανση με απευθείας έκθεση στον ήλιο σε σύγκριση με την ξήρανση υπό σκιά, που αποδίδεται στην άμεση έκθεση στο ηλιακό φως, μπορεί να συμβάλει εν μέρει στην εξήγηση των διαφορών που παρατηρούνται στο περιεχόμενο σε φαινολικά συστατικά, τουλάχιστον στα αρχικά στάδια της ξήρανσης για τη σταφιδοποίηση. Από την άλλη πλευρά, η θερμοκρασία είναι ένας βασικός παράγοντας που επηρεάζει την απώλεια νερού και ο ρυθμός απώλειας νερού μπορεί επίσης να επηρεάσει το φαινολικό περιεχόμενο. Οι υψηλότεροι ρυθμοί αφυδάτωσης έχει αποδειχθεί ότι οδηγούν σε υψηλότερο ολικό περιεχόμενο σε φαινολικές ενώσεις και ανθοκυανίνες (Bellincontro et al., 2004, Bonghi et al., 2012). Στην παρούσα μελέτη μεγαλύτεροι ρυθμοί αφυδάτωσης μπορεί να θεωρηθεί ότι έλαβαν χώρα κατά την ξήρανση της σταφίδας στον ήλιο δεδομένου του μικρότερου χρόνου που απαιτείται γι' αυτήν την ξήρανση. Στο πλαίσιο αυτό φαίνεται ότι ο ρυθμός αφυδάτωσης δεν επηρέασε τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης.



(A)



(B)

Διάγραμμα 6.4.1.2. (A) Ποσοστιαία κατανομή του πλήθους των διαφορετικών 3-Ο-γλυκοζιτών ανθοκυανιδινών που βρέθηκαν στα δείγματα Κορινθιακής σταφίδας της μελέτης. Όλα τα δείγματα βρέθηκε ότι περιείχαν κατ' ελάχιστον έναν 3-Ο-γλυκοζίτη ανθοκυανιδινών & (B) Ποσοστά δειγμάτων που περιείχαν τις διάφορες ανθοκυανίνες που προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη. Τα δεδομένα εκφράζονται ως ποσοστά επί τοις εκατό (%) επί του συνόλου των δειγμάτων που αξιολογήθηκαν, μετά από την ίδια μέθοδο ξήρανσης. Κάθε μπάρα αντιπροσωπεύει 27 διαφορετικά δείγματα τριών εσοδειών. Mn-3-G, 3-Ο-γλυκοζίτης μαλβιδίνης, Pn-3-G, 3-Ο-γλυκοζίτης πεονιδίνης, Pt-3-G, 3-Ο-γλυκοζίτης πετουνιδίνης, Cy-3-G, 3-Ο-γλυκοζίτης κυανιδίνης, Dp-3-G, 3-Ο-γλυκοζίτης δελφινιδίνης.

Η αφυδάτωση των σταφυλιών μετά τη συγκομιδή έχει βρεθεί ότι επιφέρει μεταβολές τόσο του πρωτογενούς όσο και του δευτερογενούς μεταβολισμού του σταφυλιού, ανάλογα με το ρυθμό και την ποσότητα απώλειας νερού (Bellincontro et al., 2004, Bonghi et al., 2010, Serratos et al., 2008). Σύμφωνα με τους Mencarelli et al. (2010) η θερμοκρασία αφυδάτωσης επηρεάζει σημαντικά τη γονιδιακή έκφραση. Στην αρχή της διαδικασίας αφυδάτωσης, αρκετά υψηλές θερμοκρασίες συνοδεύονται από βιοσυνθετικές οδούς αμυντικών ενώσεων των κυττάρων, όπως τα στυλβένια, αλλά καθώς οι απώλειες νερού αυξάνουν, παρατηρείται ρύθμιση των γονιδίων που σχετίζονται με το μονοπάτι του φαινυλοπροπανοϊκού οξέος.

Τα σταφύλια υφίστανται σημαντική απώλεια ύδατος, 65-70%, κατά την παραγωγή σταφίδας. Μια τέτοια εκτεταμένη απώλεια νερού μπορεί να οδηγήσει σε φυσική αλλοίωση των κυττάρων ή/και απώλεια της κυτταρικής ακεραιότητας, γεγονός που επιτρέπει την πραγματοποίηση ενζυμικών και μη ενζυμικών οξειδωτικών διεργασιών που οδηγούν στη μείωση του περιεχομένου των φαινολικών συστατικών. Όπως έχει ήδη προταθεί, η αφυδάτωση μετά τη συγκομιδή μπορεί να θεωρηθεί ως ισορροπία μεταξύ των διεργασιών σύνθεσης και οξείδωσης (Cao et al., 2009). Εκτός των μετασχηματισμών μέσω ενζυμικών αντιδράσεων, που καταλύονται από πολυφαινολοξειδάσες, λιποξυγενάσες και υπεροξειδάσες, λαμβάνει επίσης χώρα μη ενζυμική αποικοδόμηση μέσω των αντιδράσεων αμαύρωσης.

Παράλληλα, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών των τροφίμων μπορεί να επηρεάσουν το φαινολικό περιεχόμενο της σταφίδας. Το ασκορβικό οξύ έχει αποδειχθεί ότι προάγει την απώλεια των ανθοκυανινών μέσω αμοιβαίας αποικοδόμησης, ενώ τα φλαβονοειδή φαίνεται να προστατεύονται από αυτό (Tsai et al., 2004). Το περιεχόμενο των τροφίμων σε σάκχαρα φαίνεται να επηρεάζει επίσης το περιεχόμενο σε ανθοκυανίνες. Όπως αναφέρθηκε από τους Tsai et al. (2004), μέλι πλούσιο σε φρουκτόζη και γλυκόζη προστάτευσε από αντιδράσεις αμαύρωσης ένα πρότυπο μίγμα ανθοκυανινών από ιβίσκο, σε συγκεντρώσεις κάτω του 20% και θερμοκρασίες μικρότερες των 40°C. Αντίθετα, παρατηρήθηκε αύξηση της αποικοδόμησης των ανθοκυανινών σε υψηλή συγκέντρωση σακχάρων (>40%) και υψηλή θερμοκρασία (>50°C). Έτσι οι υψηλότερες θερμοκρασίες που εφαρμόζονται κατά την ξήρανση στον ήλιο μπορεί να επιδρούν αρνητικά και να οδηγούν στη μείωση των ανθοκυανινών στα τελευταία στάδια της ξήρανσης όταν το περιεχόμενο σε απλά σάκχαρα είναι σχετικά υψηλό.

Συνολικά, η «τύχη» των φαινολικών ενώσεων κατά την ξήρανση μπορεί να επηρεαστεί από διάφορες και μερικές φορές αντικρουόμενες παραμέτρους. Ωστόσο, οι συνθήκες ξήρανσης που εφαρμόζονται σίγουρα διαδραματίζουν καίριο ρόλο στους παράγοντες που θα επικρατήσουν. Στην περίπτωση της παρούσας μελέτης η ξήρανση υπό συνθήκες σκίασης ήταν περισσότερο ευνοϊκή για τα φαινολικά συστατικά από την ξήρανση του προϊόντος με απευθείας έκθεση στον ήλιο.

Συμπερασματικά, η ξήρανση της Κορινθιακής σταφίδας υπό σκιά αποδείχθηκε να υπερέχει έναντι της ξήρανσης στον ήλιο αναφορικά με τα περιεχόμενα φαινολικά μικροσυστατικά. Οι αποξηραμένες υπό σκιά σταφίδες είχαν υψηλότερο ολικό φαινολικό περιεχόμενο, ολικό περιεχόμενο σε ανθοκυανίνες και υψηλότερο περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες, σε σύγκριση με τις ξηρανθείσες στον ήλιο σταφίδες. Αναφορικά με τις επιμέρους ανθοκυανίνες αυτές

βρέθηκαν στις περισσότερες περιπτώσεις ποιοτικά και ποσοτικά πιο άφθονες στα δείγματα μετά την ξήρανση υπό συνθήκες σκίασης. Στο πλαίσιο αυτό, η ξήρανση υπό σκιά μπορεί να θεωρηθεί ως μια ελκυστική και αποτελεσματική μέθοδος για την παραγωγή Κορινθιακής σταφίδας, και ενδεχομένως και άλλων ξηρών φρούτων, που διατηρεί σημαντικές ποσότητες βιοδραστικών μικροσυστατικών, ενώ το χαμηλό κόστος και η ευκολία εφαρμογής πρέπει επίσης να προσμετρηθούν στα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου.

6.4.1.3 Αντιοξειδωτική ικανότητα πολικών εκχυλισμάτων Κορινθιακής σταφίδας *in vitro*

Η αντιοξειδωτική ικανότητα *in vitro* των εκχυλισμάτων Κορινθιακής σταφίδας, προσδιορίστηκε μέσω της ικανότητας των εκχυλισμάτων να ανάγουν μεταλλικά κατιόντα και φαίνεται στον **Πίνακα 6.4.1.1**. Η αναγωγική ικανότητα δειγμάτων Κορινθιακής σταφίδας που ξηράθηκαν στον ήλιο ήταν 8 ± 0 – 10 ± 1 mg ισοδυνάμων ασκορβικού οξέος (AAE) ανά 100g σταφίδας, 2 ± 0 – 5 ± 1 mg AAE/100g και 12 ± 0 – 18 ± 0 mg AAE/100g για τις εσοδείες 2013, 2014 και 2015, αντίστοιχα. Οι τιμές αναγωγικής ικανότητας για τα δείγματα που ξηράθηκαν υπό συνθήκες σκίασης, βρέθηκαν 16 ± 1 – 42 ± 0 mg AAE/100g, 6 ± 0 – 11 ± 0 mg AAE/100g, and 26 ± 0 – 32 ± 4 mg AAE/100g, για τις εσοδείες 2013, 2014 και 2015, αντίστοιχα. Οι μέσες τιμές αναγωγικής ικανότητας ανάλογα με την εσοδεία και τη μέθοδο ξήρανσης φαίνονται στο **Διάγραμμα 6.4.1.1**. Μετά την ξήρανση με απευθείας έκθεση του φρούτου στον ήλιο, οι υψηλότερες τιμές βρέθηκαν για την εσοδεία του 2015 και ακολούθησε η εσοδεία 2013, ενώ σημαντικά μικρότερη αναγωγική ικανότητα επέδειξαν τα εκχυλίσματα των δειγμάτων της εσοδείας 2014. Αντίστοιχα, τα δείγματα της εσοδείας 2014 επέδειξαν τις χαμηλότερες τιμές αναγωγικής ικανότητας και στην περίπτωση της ξήρανσης υπό συνθήκες σκίασης ενώ δε διαπιστώθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων των άλλων δύο εσοδειών, ήτοι 2013 και 2015. Γενικά, τα δείγματα που ελήφθησαν μετά την ξήρανση υπό συνθήκες σκίασης επέδειξαν σημαντικά υψηλότερες τιμές αναγωγικής ικανότητας συγκριτικά με τα αντίστοιχα του ήλιου.

6.4.2 Κινητική ξήρανσης

6.4.2.1 Γενικά

Όπως αναφέρεται εκτενώς στο θεωρητικό μέρος της παρούσας διατριβής, οι διάφορες τεχνικές ξήρανσης επιδρούν διαφορετικά και συνήθως σημαντικά στο περιεχόμενο των αποξηραμένων φρούτων σε βιοδραστικά μικροσυστατικά και ειδικότερα στο περιεχόμενό τους σε πολικές φαινολικές ενώσεις (Kamiloglu et al., 2016). Παρά το γεγονός ότι υπάρχουν ανεξάρτητες μελέτες αναφορικά με το περιεχόμενο νωπών σταφυλιών, των σταφίδων και της Κορινθιακής σταφίδας σε πολικές φαινολικές ενώσεις, υπάρχει κενό στη βιβλιογραφία αναφορικά με την επίδραση της εκάστοτε μεθόδου ξήρανσης στο περιεχόμενο της Κορινθιακής σταφίδας σε βιοδραστικά μικροσυστατικά. Μια τέτοια μελέτη πιθανά θα μπορούσε να οδηγήσει σε κάποια συσχέτιση μεταξύ του περιεχομένου του σταφυλιού σε φαινολικές ενώσεις με αυτό που προσδιορίζεται στο τελικό αποξηραμένο προϊόν.

Στόχος της παρούσας μελέτης ήταν να αναδείξει την κινητική μεταβολής του περιεχομένου σε φυτοχημικά της Κορινθιακής σταφίδας μετά από εφαρμογή τριών διαφορετικών μεθόδων ξήρανσης, δηλαδή ξήρανση με απευθείας έκθεση στον ήλιο, ξήρανση υπό σκιά και ξήρανση σε φούρνο. Για το σκοπό αυτό, επιλέχθηκαν τρία αντιπροσωπευτικά σταφιδάμπελα στην ευρύτερη περιοχή του Αιγίου, των οποίων τα δείγματα επέδειξαν χαμηλό, μέτριο και υψηλό ολικό φαινολικό περιεχόμενο, κατά τη διάρκεια προκαταρκτικού ελέγχου. Σε αυτά έλαβε χώρα προσεκτική δειγματοληψία τέτοια ώστε να συλλεχθεί αντιπροσωπευτική και συνάμα ικανή ποσότητα σταφυλιών. Ακολούθησε ξήρανση του κάθε δείγματος με τις τρεις παραπάνω μεθόδους ξήρανσης, κατά τη διάρκεια της οποίας έλαβε χώρα καθημερινή συλλογή και ζύγιση των επιμέρους δειγμάτων. Τελικά συλλέχθηκαν 93 δείγματα σταφίδας σε διάφορα στάδια ξήρανσης ενώ σε όλες τις περιπτώσεις η θερμοκρασία ξήρανσης ήταν περίπου 40°C και οι ράγες που χρησιμοποιήθηκαν είχαν κατά το δυνατόν το ίδιο μέγεθος προς αποφυγή πιθανής διαφοροποίησης του χρόνου ξήρανσης λόγω διαφοράς μεγέθους των ραγών.

6.4.2.2 Απώλεια υγρασίας & ρυθμός αφυδάτωσης

Η αρχικά προσδιορισθείσα υγρασία των τριών δειγμάτων σταφυλιού (*V. vinifera* L., var. Apyrena) που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη ήταν $71,5 \pm 3,3\%$ ($2,5 \pm 0,4$ kg H₂O/kg DW). Η απώλεια υγρασίας % ($[\text{g H}_2\text{O/g σταφυλιού}] \cdot 100$) και ο ρυθμός αφυδάτωσης ($[\text{g H}_2\text{O/g DW}]/d_i$, όπου d_i ο αριθμός της ημέρας δειγματοληψίας), των σταφυλιών υπό τις συνθήκες ξήρανσης που εφαρμόστηκαν σε κάθε μέθοδο, δίνονται στο **Διάγραμμα 6.4.2.1**, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές που παρέχονται στο παρακάτω διάγραμμα αφορούν στους μέσους όρους των τριών δειγμάτων που αξιολογήθηκαν.

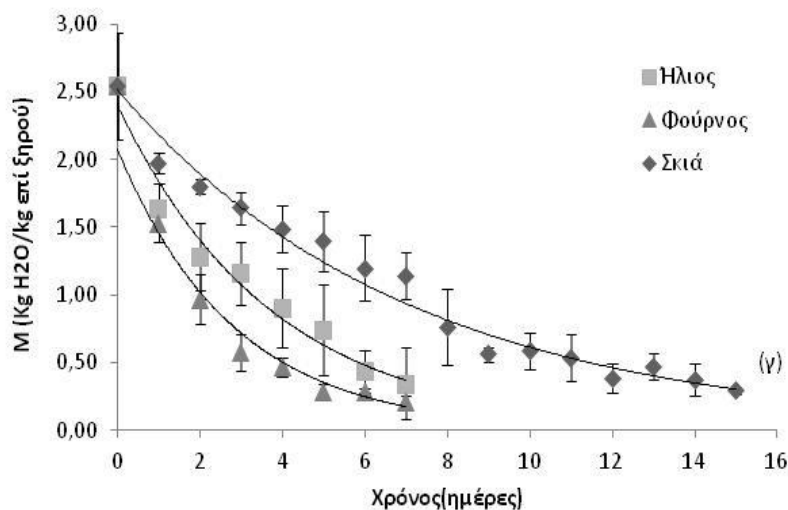
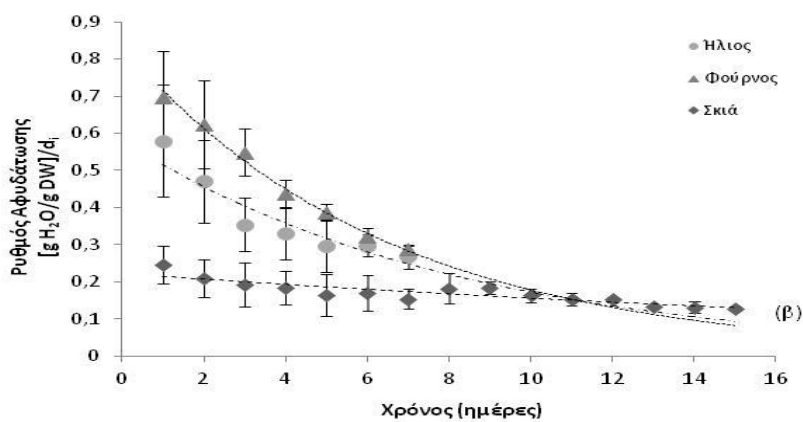
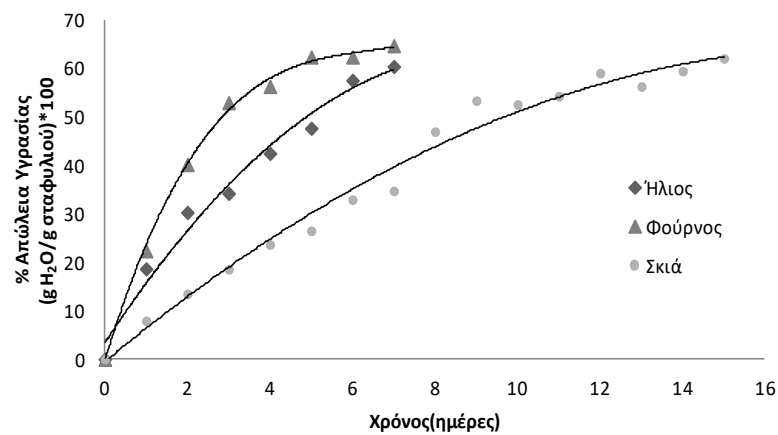
Τα αποτελέσματα αφορούν 3 δείγματα σταφυλιών που ξηράνθηκαν ανεξάρτητα με τις 3 επιλεχθείσες μεθόδους ξήρανσης. Ο χρόνος που απαιτήθηκε για την ξήρανση ήταν ίδιος όσον αφορά στην ξήρανση στον ήλιο και σε φούρνο (7 ημέρες), ενώ για την ξήρανση υπό σκιά απαιτήθηκαν 15 ημέρες. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα τα σταφύλια που ξηράνθηκαν σε φούρνο επέδειξαν το μεγαλύτερο ρυθμό απώλειας υγρασίας, ακολούθησε η ξήρανση στον ήλιο και τέλος η ξήρανση υπό συνθήκες σκίασης. Στο τέλος της διαδικασίας ξήρανσης, η μέση απώλεια νερού βρέθηκε $60 \pm 7\%$, $65 \pm 2\%$ και $62 \pm 3\%$ για τα σταφύλια που ξηράνθηκαν με απευθείας έκθεση στον ήλιο, σε φούρνο και υπό σκιά, αντίστοιχα. Η απώλεια υγρασίας φάνηκε να ακολουθεί και στις τρεις περιπτώσεις πολυωνυμικές καμπύλες παλινδρόμησης, που περιγράφονται από τις εξισώσεις:

Ξήρανση στον ήλιο: $y = -0,74x^2 + 13,35x + 2,51$ ($R^2=0,98$),

Ξήρανση σε φούρνο: $y = -1,96x^2 + 22,52x + 0,45$ ($R^2=0,99$) και

Ξήρανση υπό σκιά: $y = -0,19x^2 + 7,11x - 0,64$ ($R^2=0,98$),

όπου x ο χρόνος σε ημέρες και y η απώλεια υγρασίας εκφρασμένη ως $[\text{g H}_2\text{O/g σταφυλιού}] \cdot 100$.



Διάγραμμα 6.4.2.1. (α) % Απώλεια Υγρασίας $[g \text{ H}_2\text{O}/g \text{ σταφυλιού}] \cdot 100$, (β) Ρυθμός Αφυδάτωσης $[g \text{ H}_2\text{O}/g \text{ DW}]/d_i$, όπου d_i ημέρα δειγματοληψίας, & (γ) M ($\text{kg H}_2\text{O}/\text{kg DW}$) Karathanos & Belessiotis (1997), περιεκτικότητα σε νερό Κορινθιακής σταφίδας κατά την ξήρανση με τρεις διαφορετικές μεθόδους, ήτοι στον ήλιο, σε φούρνο θερμού αέρα και υπό σκιά.

Ανάλογα, ο ρυθμός αφυδάτωσης βρέθηκε μεγαλύτερος στην περίπτωση της ξήρανσης στο φούρνο, ακολούθησε η ξήρανση με απευθείας έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία και ο πιο αργός ρυθμός διαπιστώθηκε για την ξήρανση υπό σκιά. Στη μελέτη των Karathanos & Belessiotis (1997) παρατηρήθηκε σταθερός ρυθμός αφυδάτωσης Κορινθιακής σταφίδας τόσο για την περίπτωση ξήρανσης με απευθείας έκθεση στον ήλιο όσο και την αντίστοιχη ξήρανση υπό συνθήκες σκίασης ενώ στην παρούσα μελέτη σταθερός ρυθμός αφυδάτωσης παρατηρήθηκε μόνο για την περίπτωση ξήρανσης υπό σκιά. Στην προαναφερθείσα μελέτη παρατηρήθηκε επίσης μεγαλύτερος ρυθμός αφυδάτωσης για την περίπτωση της ξήρανσης στον ήλιο συγκριτικά με τον αντίστοιχο ρυθμό κατά την ξήρανση υπό σκιά γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής. Ο ρυθμός αφυδάτωσης, όπως αυτός υπολογίστηκε στην παρούσα μελέτη, φάνηκε να περιγράφεται καλύτερα από τις ακόλουθες εκθετικές καμπύλες παλινδρόμησης:

$$\text{Ξήρανση στον ήλιο: } y = 0,58 e^{-0,12x} (R^2 = 0,89),$$

$$\text{Ξήρανση σε φούρνο: } y = 0,82 e^{-0,15x} (R^2 = 0,99) \text{ και}$$

$$\text{Ξήρανση υπό σκιά: } y = 0,22e^{-0,04x} (R^2 = 0,80),$$

όπου x ο χρόνος σε ημέρες και y ο ρυθμός αφυδάτωσης εκφρασμένος ως M ($\text{Kg H}_2\text{O}/\text{kg}$ επί ξηρού).

Η περιεκτικότητα σε νερό της Κορινθιακής σταφίδας κατά την ξήρανση, σε συνάρτηση με το χρόνο (**Διάγραμμα 6.4.2.1**) βρέθηκε να περιγράφεται από τις ακόλουθες εκθετικές καμπύλες παλινδρόμησης:

$$\text{Ξήρανση στον ήλιο: } y = 2,41 e^{-0,26x} (R^2 = 0,97),$$

$$\text{Ξήρανση σε φούρνο: } y = 2,19 e^{-0,35x} (R^2 = 0,99) \text{ και}$$

$$\text{Ξήρανση υπό σκιά: } y = 2,52 e^{-0,14x} (R^2 = 0,97),$$

όπου x ο χρόνος σε ημέρες και y η περιεκτικότητα σε νερό εκφρασμένη ως $[g \text{ H}_2\text{O}/g \text{ επί ξηρού}]/d$.

Σε συμφωνία με τα παρόντα ευρήματα, κατά τη μελέτη ξήρανσης τριών ιταλικών ποικιλιών σταφυλιού που χρησιμοποιούνται κυρίως για οινοποίηση φάνηκε ότι η κινητική της ξήρανσης περιγράφεται καλύτερα με εκθετικές καμπύλες παλινδρόμησης για τιμές υγρασίας κάτω από την

κρίσιμη τιμή (1,91 kg νερού/kg επί ξηρού), και με γραμμικές καμπύλες παλινδρόμησης για τιμές υγρασίας πάνω από την κρίσιμη τιμή υγρασίας στους 25°C (Barbandi et al., 2008).

6.4.2.3 Μεταβολές των περιεχόμενων φυτοχημικών κατά την ξήρανση

Από τις σπουδαιότερες παραμέτρους στη μελέτη της κινητικής μίας χημικής αντίδρασης είναι η τάξη της αντίδρασης (order of reaction). Για μία απλή αντίδραση και για τον υπολογισμό της κινητικής της και τον προσδιορισμό της τάξης της αντίδρασης ισχύει:

$$-dC/dt = k \cdot C^n \quad (3)$$

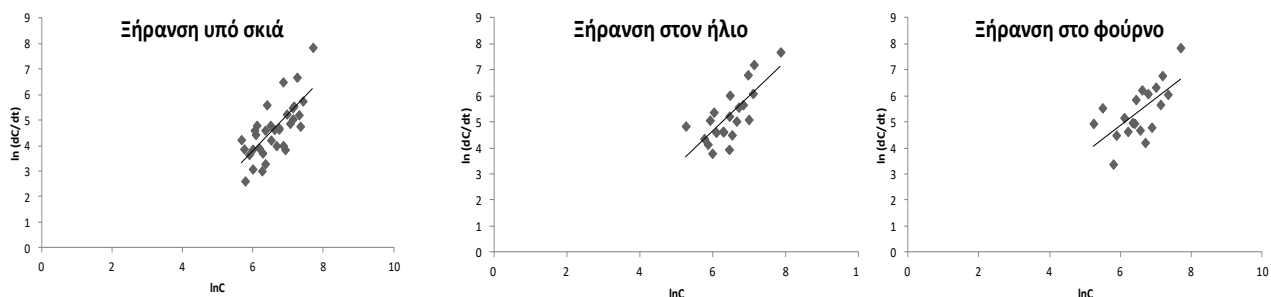
λογαριθμώντας την ανωτέρω σχέση ισχύει:

$$\ln(-dC/dt) = \ln k + n \cdot \ln C \quad (4)$$

Όπου, C η συγκέντρωση του μελετούμενου συστατικού σε χρόνο t, k η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης και n η τάξη της αντίδρασης.

Για την εύρεση της τάξης της αντίδρασης και τη μελέτη της επίδρασης της ξήρανσης επί των περιεχόμενων πολικών φαινολών των δειγμάτων συν τω χρόνω χρησιμοποιήθηκε η εξάρτηση του νεπέριου λογάριθμου της περιεκτικότητας σε φυτοχημικά ($\ln C$) από το νεπέριο λογάριθμο του ρυθμού μεταβολής της περιεκτικότητας ($\ln(dC/dt)$).

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (**Διάγραμμα 6.4.2.2**) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για το ολικό φαινολικό περιεχόμενο.



Διάγραμμα 6.4.2.2. Κινητική μελέτη μεταβολής της περιεκτικότητας ολικών φαινολών κατά τις τρεις διαφορετικές μεθόδους ξήρανσης.

Οι εξισώσεις που περιγράφουν τη μεταβολή του ολικού φαινολικού περιεχομένου κατά την ξήρανση είναι οι ακόλουθες:

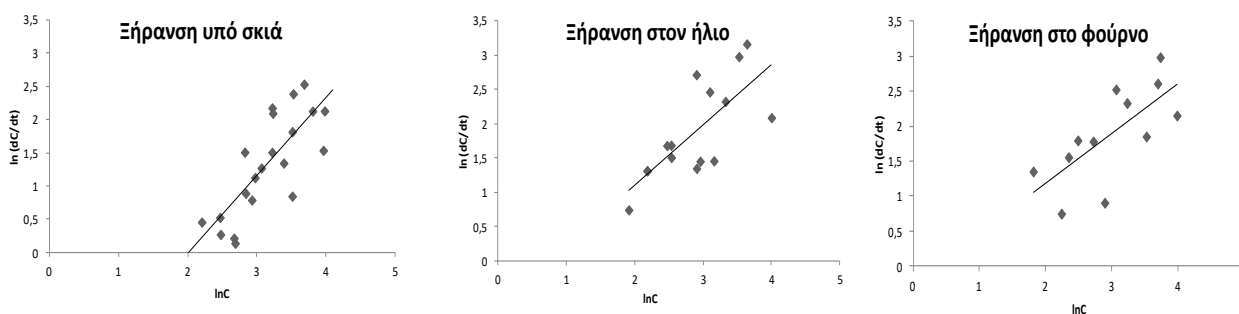
Ξήρανση υπό σκιά: $y = 1,4308x - 4,7869$, $R^2 = 0,5141$

Ξήρανση στον Ήλιο: $y = 1,3437x - 3,4255$, $R^2 = 0,5632$

Ξήρανση στο Φούρνο: $y = 1,0493x - 1,4291$, $R^2 = 0,4212$

Όπως φαίνεται από τις παραπάνω εξισώσεις σε όλες τις περιπτώσεις φαίνεται να ακολουθείται κινητική πρώτης τάξης, δηλαδή ο ρυθμός μεταβολής των ολικών φαινολών είναι ανάλογος με τη συγκέντρωσή τους.

Για την περίπτωση των ολικών φλαβονολών τα αντίστοιχα διαγράμματα έχουν ως ακολούθως:



Διάγραμμα 6.4.2.3. Κινητική μελέτη μεταβολής της περιεκτικότητας ολικών φλαβονολών κατά τις τρεις διαφορετικές μεθόδους ξήρανσης.

Οι εξισώσεις που περιγράφουν τη μεταβολή του περιεχομένου ολικών φλαβονολών κατά την ξήρανση είναι οι ακόλουθες:

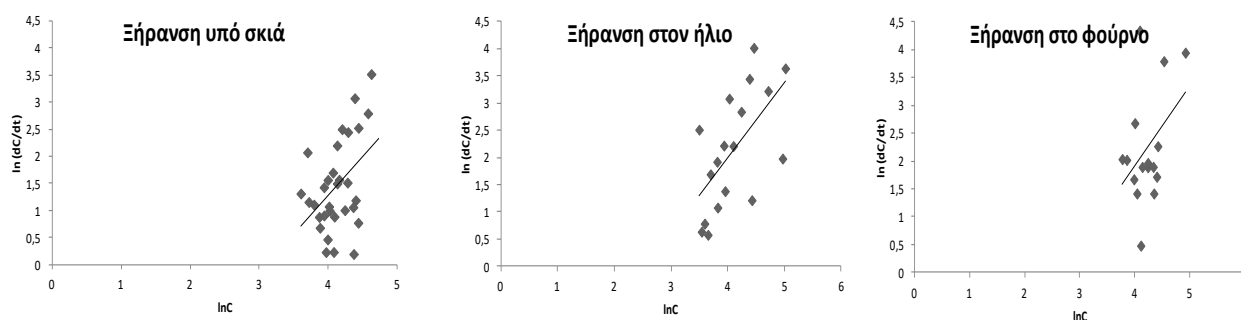
Ξήρανση υπό σκιά: $y = 1,1670x - 2,3432$, $R^2 = 0,6082$

Ξήρανση στον Ήλιο: $y = 0,8707x - 0,6288$, $R^2 = 0,5362$

Ξήρανση στο Φούρνο: $y = 0,7056x - 0,2182$, $R^2 = 0,4993$

Όπως φαίνεται από τις παραπάνω εξισώσεις και στην περίπτωση των ολικών φλαβονολών σε όλες τις μεθόδους ξήρανσης φαίνεται να ακολουθείται κινητική πρώτης τάξης.

Αναφορικά με τις ολικές φλαβόνες/φλαβονόλες τα διαγράμματα που παρήχθησαν ήταν:



Διάγραμμα 6.4.2.4. Κινητική μελέτη μεταβολής της περιεκτικότητας ολικών φλαβονών/φλαβονολών κατά τις τρεις διαφορετικές μεθόδους ξήρανσης.

Οι εξισώσεις που περιγράφουν τη μεταβολή του περιεχομένου ολικών φλαβονών/φλαβονολών κατά την ξήρανση είναι οι ακόλουθες:

Ξήρανση υπό σκιά: $y = 1,4373x - 4,4779$, $R^2 = 0,1914$

Ξήρανση στον Ήλιο: $y = 1,3919x - 3,5737$, $R^2 = 0,3785$

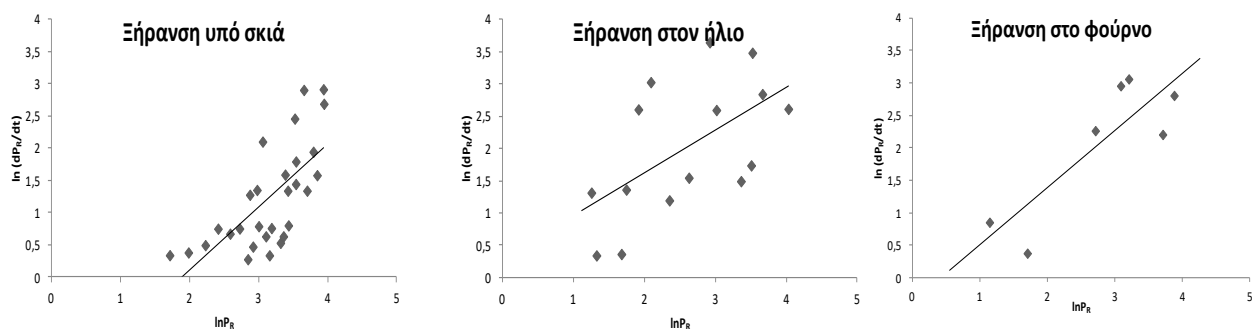
Ξήρανση στο Φούρνο: $y = 1,4521x - 3,903$, $R^2 = 0,1629$

Στην περίπτωση των ολικών φλαβονών / φλαβονολών, όπως φαίνεται από τις παραπάνω εξισώσεις σε όλες τις μεθόδους ξήρανσης φαίνεται και πάλι να ακολουθείται κινητική πρώτης τάξης.

6.4.2.4 Μεταβολές στην αντιοξειδωτική ικανότητα *in vitro* κατά τη διάρκεια της ξήρανσης

Για τη μελέτη της επίδρασης της ξήρανσης επί της αντιοξειδωτικής ικανότητας *in vitro* των δειγμάτων συν τω χρόνω χρησιμοποιήθηκε η εξάρτηση του νεπέριου λογάριθμου της αντιοξειδωτικής ικανότητας ($\ln P_R$) από το νεπέριο λογάριθμο του ρυθμού μεταβολής της αντιοξειδωτικής ικανότητας ($\ln(dP_R/dt)$).

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (**Διάγραμμα 6.4.2.5**) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν:



Διάγραμμα 6.4.2.5. Κινητική μελέτη μεταβολής της αντιοξειδωτικής ικανότητας *in vitro* κατά τις τρεις διαφορετικές μεθόδους ξήρανσης.

Οι εξισώσεις που περιγράφουν τη μεταβολή της αντιοξειδωτικής ικανότητας *in vitro* κατά την ξήρανση είναι οι ακόλουθες:

Ξήρανση υπό σκιά: $y = 0,9782x - 1,8521$, $R^2 = 0,4785$

Ξήρανση στον Ήλιο: $y = 0,6623x + 0,2932$, $R^2 = 0,3319$

Ξήρανση στο Φούρνο: $y = 0,8766x - 0,3574$, $R^2 = 0,7099$

Όπως φαίνεται από τις παραπάνω εξισώσεις ο ρυθμός μεταβολής της αντιοξειδωτικής ικανότητας *in vitro*, σε όλες τις μεθόδους ξήρανσης φαίνεται να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης.

Οι επιπτώσεις της ξήρανσης στα τελικά προϊόντα, αποτελούν ένα ενδιαφέρον πεδίο έρευνας, αλλά συνάμα πολύ περίπλοκο, λόγω των αντικρουόμενων αποτελεσμάτων σχετικά με το περιεχόμενο σε φυτοχημικές, βιοδραστικές ενώσεις (Kamiloglu et al., 2016).

Η ξήρανση των φρούτων με τη χρήση ηλιακής ακτινοβολίας αποτέλεσε την πιο διαδεδομένη διαδικασία παραγωγής αποξηραμένων φρούτων για πολλούς αιώνες (Togrul & Pehlivan, 2004, McSweeney & Seetharaman, 2013). Η ξήρανση στον ήλιο χρησιμοποιείται ευρέως και σήμερα, επειδή η ηλιακή ενέργεια αποτελεί πλούσια, ανεξάντλητη και μη ρυπογόνα πηγή (Doymaz, 2004). Από την άλλη πλευρά, μειονεκτεί ως προς την απαιτούμενη μεγάλη επιφάνεια σε υπαίθριους χώρους με πιθανές απώλειες τελικών προϊόντων λόγω εντόμων, πτηνών, τρωκτικών, ανεπαρκούς ξήρανσης, μυκητιακών προσβολών και βροχοπτώσεων (Tarhan, 2006, Doymaz, 2004, Togrul & Pehlivan, 2004). Κατά την ξήρανση στον ήλιο, στις περισσότερες περιπτώσεις η θερμοκρασία είναι μικρότερη από 55°C και υπάρχουν τόσο αρνητικές όσο και θετικές

επιπτώσεις στο περιεχόμενο σε φαινολικά συστατικά των φρούτων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο των χουρμάδων και των σταφίδων που ξηράνθηκαν με απευθείας έκθεση στον ήλιο, παρέμεινε σχετικά αμετάβλητο (Al-Farsi et al., 2005, Serratosa et al., 2008), λόγω της παραγωγής πολλών μικρότερου μοριακού βάρους φαινολικών οξέων, σύμφωνα με κάποιους συγγραφείς (Al-Farsi et al., 2005, Williamson & Carughi, 2010). Τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται να μη συμφωνούν με τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, όπου βρέθηκε ότι το ολικό φαινολικό περιεχόμενο των δειγμάτων Κορινθιακής σταφίδας μετά από ξήρανση στον ήλιο μειώθηκε σημαντικά συγκριτικά με αυτό των εκχυλισμάτων των νωπών σταφυλιών. Παρόλα αυτά, και σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, στα ξηρά σύκα το ολικό φαινολικό περιεχόμενο βρέθηκε σχεδόν 2 φορές μικρότερο από το αντίστοιχο των νωπών σύκων μετά από ξήρανση στους 31°C-34°C για οκτώ ημέρες, ενώ το ολικό φαινολικό περιεχόμενο τζίτζιφων και βερίκοκων βρέθηκε μειωμένο κατά περίπου 77% και 10-25%, αντίστοιχα μετά από ξήρανση στον ήλιο (Gao et al., 2012, Kamiloglu et al., 2016, Kamiloglu & Capanoglu, 2015, Turkeyilmaz et al., 2014). Επιπλέον, το περιεχόμενο των σύκων σε φλαβονοειδή, φάνηκε να επηρεάζεται σημαντικά από την ξήρανση στον ήλιο και βρέθηκε ότι μειώθηκε σχεδόν κατά 98% μετά από οκτώ ημέρες ξήρανσης στους 31°C-34°C (Kamiloglu & Capanoglu, 2015). Όσον αφορά στην αντιοξειδωτική ικανότητα *in vitro*, μελετούμενη με βάση την ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων, στην περίπτωση των ξηρών σύκων διαπιστώθηκε ότι μειώθηκε κατά 8-15% (Kamiloglu & Capanoglu, 2015).

Όσον αφορά στην ξήρανση σε φούρνο με την επίδραση θερμού αέρα, αυτή αποτελεί μια μέθοδο που χρησιμοποιείται ευρέως για την απομάκρυνση της υγρασίας από φρούτα και άλλα προϊόντα (Ratti, 2001). Στην περίπτωση αυτή η υγρασία μεταφέρεται από το φρούτο στην ατμόσφαιρα. Για την επιλογή της κατάλληλης θερμοκρασίας πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι πιθανές φυσικές, χημικές και βιολογικές μεταβολές που θα προκληθούν στα φρούτα. Για το λόγο αυτό, στην παρούσα μελέτη, η εφαρμοσθείσα θερμοκρασία ήταν περίπου 40°C, προκειμένου να προστατευθούν τα κύτταρα του φρούτου από καταστροφή. Σε αντιστοιχία με τα ευρήματα της παρούσας μελέτης, στην περίπτωση της ξήρανσης δαμάσκηνων στους 60°C και στους 85°C, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο των ξηρών δαμάσκηνων βρέθηκε χαμηλότερο από αυτό των φρέσκων δαμάσκηνων και στις δύο θερμοκρασίες, ενώ στους 90°C διαπιστώθηκε αύξηση σε ποσοστό περίπου 10-40%, ίσως λόγω διάρρηξης κυτταρικών τοιχωμάτων και απελευθέρωσης άλλων συζευγμένων φαινολικών συστατικών ή και λόγω αντιδράσεων Maillard (Piga et al., 2003, Miletic et al., 2013). Επιπλέον, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο σε σμέουρα, βατόμουρα και φράουλες βρέθηκε να μειώνεται μετά από ξήρανση σε φούρνο θερμού αέρα (Asami et al.,

2003, Mejia-Meza et al., 2010, Sablani et al., 2011) η οποία αποδόθηκε στο υψηλό τους περιεχόμενο σε ανθοκυανίνες οι οποίες είναι σχετικά ασταθείς και υποβάλλονται σε οξειδωτική υποβάθμιση (Asami et al., 2003). Τα φλαβονοειδή φάνηκε να επηρεάζονται αρνητικά από την ξήρανση με θερμό αέρα στις περιπτώσεις των blueberries, των δαμάσκηνων και των βερίκοκων (Donovan et al., 1998, Madrau et al., 2009, Mejia-Meza et al., 2008, Piga et al., 2003). Η αντιοξειδωτική ικανότητα βρέθηκε υψηλότερη στα ξηρά δαμάσκηνα από ότι στα αντίστοιχα νωπά δαμάσκηνα στις δύο αυτές μελέτες και σύμφωνα με τους συγγραφείς αυτό συνέβη λόγω των προϊόντων των αντιδράσεων Maillard (Piga et al., 2013, Miletic et al., 2013). Αξίζει δε να σημειωθεί ότι στη μελέτη των Slatnar et al. (2011) σε ξηρά σύκα όλες οι φαινολικές ενώσεις βρέθηκαν να αυξάνονται μετά από ξήρανση επτά ημερών σε φούρνο θερμού αέρα (Slatnar et al., 2011).

Η τρίτη μέθοδος ξήρανσης που αξιολογήθηκε στην παρούσα μελέτη, δηλαδή η ξήρανση υπό συνθήκες σκίασης, εφαρμόστηκε στην περίπτωση των φύλλων *Stevia rebaudiana*, τα οποία βρέθηκαν να διατηρούν σημαντικές ποσότητες φαινολικών ενώσεων, ενώ είναι αξιοσημείωτο ότι τα στοιχεία για την ξήρανση υπό συνθήκες σκίασης, σπανίζουν (Periche et al., 2016). Στην παρούσα μελέτη η ξήρανση υπό συνθήκες σκίασης χρησιμοποιήθηκε και αξιολογήθηκε για να αξιοποιηθεί και να αναβιώσει, μια παλιά ελληνική παραδοσιακή μέθοδος ξήρανσης, με την οποία κατά την ξήρανση τα σταφύλια προστατεύονται από την απευθείας έκθεση στο ηλιακό φως. Λόγω της μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας της ξήρανσης, η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται μόνο σε μικρή κλίμακα.

Μια πληθώρα άλλων μεθόδων ξήρανσης έχουν μελετηθεί σε σχέση με την επίδρασή τους στο περιεχόμενο σε φυτοχημικά συστατικά των φρούτων. Ενδεικτικά, η λυοφιλίωση επηρέασε αρνητικά το περιεχόμενο σε 3-Ο-γλυκοζίτη της κυανιδίνης κερασιών και βύσσινων, ενώ το αντίθετο αναφέρθηκε για τα αντίστοιχα ξηρά βερίκοκα, τα ροδάκινα και τα νεκταρίνια (Leong & Oey, 2012). Επιπροσθέτως, η ξήρανση με μικροκύματα επηρέασε αρνητικά το ολικό φαινολικό περιεχόμενο αλλά και το περιεχόμενο σε ανθοκυανίνες τζίτζιφων, ροδιού και σμέουρων (Calin-Sanchez et al., 2013, Gao et al., 2012, Mejia-Meza et al., 2010).

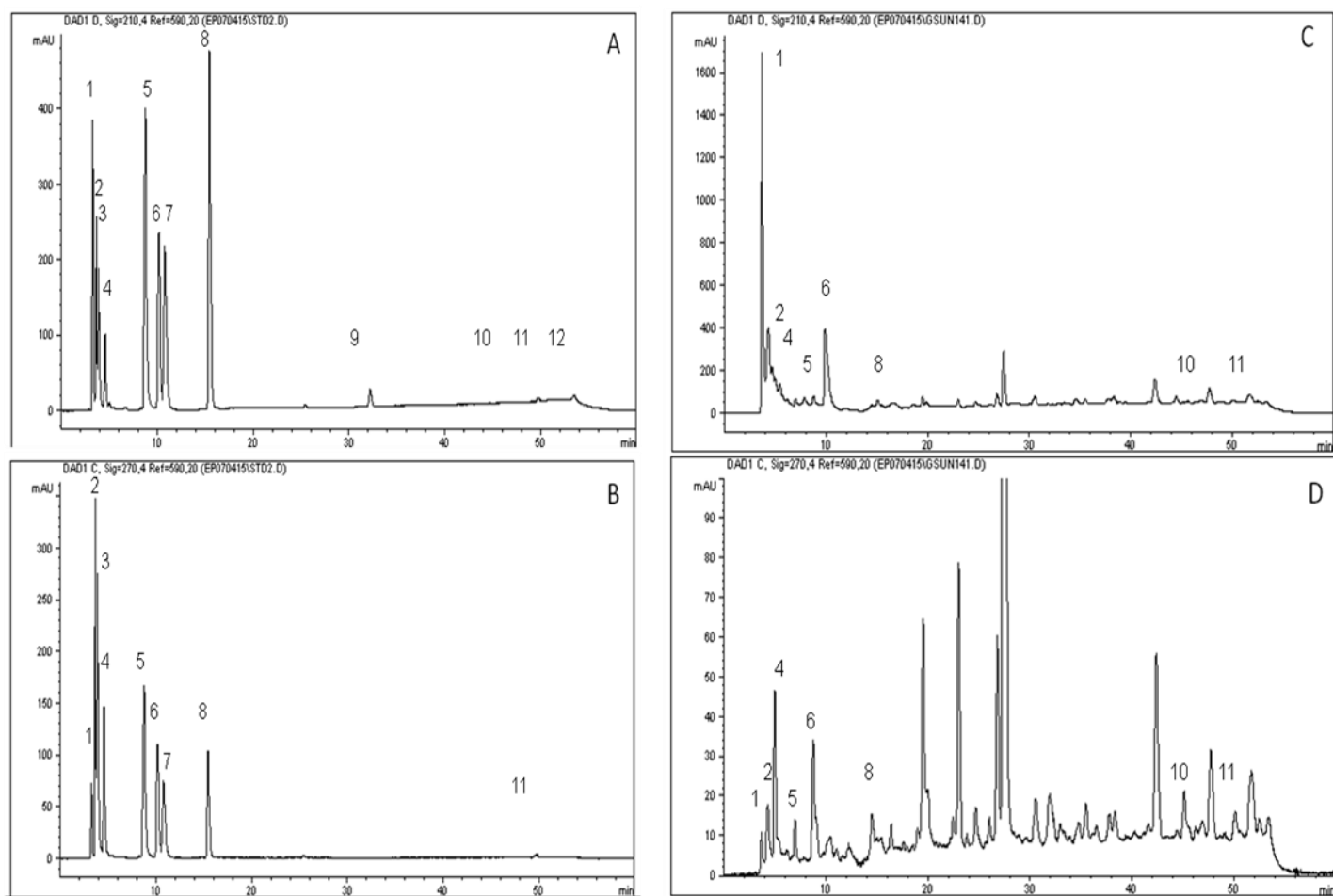
Συμπερασματικά, μετά από όλες τις εφαρμοζόμενες μεθόδους ξήρανσης βρέθηκε ότι διατηρήθηκαν κάποια φυτοχημικά συστατικά, ποιοτικά και ποσοτικά. Επιπλέον, εξήχθησαν μαθηματικές συναρτήσεις που φάνηκε να περιγράφουν επαρκώς τις διάφορες μεταβολές των προς μελέτη παραμέτρων, αφού η απώλεια υγρασίας φάνηκε να περιγράφεται καλύτερα από πολυωνυμική καμπύλη παλινδρόμησης, ενώ εκθετικές καμπύλες παλινδρόμησης φάνηκε να

περιγράφουν καλύτερα το ρυθμό αφυδάτωσης και την περιεκτικότητα σε νερό ενώ αναφορικά με τη μεταβολή των επιμέρους ομάδων των φαινολικών συστατικών της Κορινθιακής σταφίδας βρέθηκε ότι σε όλες τις μεθόδους ξήρανσης φαίνεται να ακολουθείται κινητική πρώτης τάξης.

6.5 Προσδιορισμός περιεχομένου Κορινθιακής σταφίδας σε υδατοδιαλυτές βιταμίνες

Στην παρούσα διατριβή κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η επίδραση διαφόρων παραγόντων, όπως διαφορετικές περιοχές καλλιέργειας, διαφορετικές εσοδείες καθώς και διαφορετικά υψόμετρα καλλιέργειας, στο περιεχόμενο της Κορινθιακής σταφίδας σε υδατοδιαλυτές βιταμίνες του συμπλέγματος Β. Τυπικά χρωματογραφήματα ενός μίγματος προτύπων διαλυμάτων βιταμινών γνωστής συγκέντρωσης και ενός δείγματος Κορινθιακής σταφίδας φαίνονται στην **Εικόνα 6.4.1**.

Στον Πίνακα 6.3.1 παρουσιάζεται το περιεχόμενο της Κορινθιακής σταφίδας σε βιταμίνες του συμπλέγματος Β ανάλογα με τις διάφορες περιοχές καλλιέργειας. Το περιεχόμενο της Κορινθιακής σταφίδας σε θειαμίνη (B1) κυμάνθηκε από $0,19 \pm 0,01$ mg ανά 100 g σταφίδας για τα δείγματα από τη Νεμέα, την Καλαμάτα και τη Ζάκυνθο, έως $0,22 \pm 0,01$ mg/100 g για τα αντίστοιχα από την Άρλα και τον Πύργο (**Πίνακας 6.5.1**). Η νιασίνη (το άθροισμα του νικοτινικού οξέος και του νικοτιναμιδίου) βρέθηκε να διακυμαίνεται ως $0,77 \pm 0,25$ – $2,22 \pm 0,54$ mg/100 g για την Κορινθιακή σταφίδα από την Καλαμάτα και τη Βοστίτσα, αντίστοιχα. Το περιεχόμενο της Κορινθιακής σταφίδας σε βιταμίνη B6 (το άθροισμα της πυριδοξίνης και της πυριδοξαμίνης) κυμάνθηκε από $0,27 \pm 0,01$ mg/100 g για τα δείγματα από την περιοχή της Νεμέας έως $0,36 \pm 0,03$ mg/100 g για τα αντίστοιχα δείγματα από τη Βοστίτσα. Το περιεχόμενο σε ριβοφλαβίνη βρέθηκε μεταξύ $0,10 \pm 0,02$ – $0,15 \pm 0,01$ mg/100 g για τη σταφίδα από τη Βοστίτσα και από την περιοχή της Άρλας, αντίστοιχα. Το περιεχόμενο σε φυλλικό οξύ ήταν στο εύρος $4,1 \pm 0,3$ – $7,1 \pm 0,8$ μg/100 g για τα δείγματα σταφίδας από την Άρλα και τον Πύργο, αντίστοιχα. Η ριβοφλαβίνη και το φυλλικό οξύ δεν ανιχνεύθηκαν στα δείγματα που ελήφθησαν από την Καλαμάτα, ενώ σε πολλές περιπτώσεις παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών περιοχών καλλιέργειας. Ωστόσο, αυτές οι διαφορές δεν θεωρούνται σημαντικές, με εξαίρεση τις περιπτώσεις της νιασίνης και της B6. Ειδικότερα, για την περίπτωση της B6 οι διαφορές θα μπορούσαν να αποδοθούν στο περιεχόμενο σε πυριδοξίνη που βρέθηκαν να περιέχουν τα δείγματα Κορινθιακής σταφίδας από την περιοχή του Αιγίου (Βοστίτσα).



Εικόνα 6.5.1. Ενδεικτικά χρωματογραφήματα μίγματος προτύπων υδατοδιαλυτών βιταμινών στα 210 nm (A) και 270 nm (B) και δειγμάτων Κορινθιακής σταφίδας στα 210 nm (C) και 270 nm (D), αντίστοιχα: (1) Πυριδοξαμίνη, (2) Θειαμίνη, (3) Μονοφωσφορική Θειαμίνη, (4) Πυροφωσφορική Θειαμίνη, (5) Νικοτιναμίδιο, (6) Νικοτινικό οξύ, (7) Πυριδοξάλη, (8) Πυριδοξίνη, (9) Παντοθενικό οξύ, (10) Ριβοφλαβίνη, (11) Φυλλικό οξύ και (12) Βιοτίνη.

Πίνακας 6.5.1. Περιεχόμενο Κορινθιακής σταφίδας από διάφορες περιοχές της Δυτικής Πελοποννήσου σε επιμέρους υδατοδιαλυτές βιταμίνες του συμπλέγματος Β (mg/100 g σταφίδας) εκτός από την περίπτωση του φυλλικού οξέος, όπου εκφράζονται ως μg/ 100 g σταφίδας.

		Βιταμίνες/ Βιταμερή (mg/100 g)										
		Θειαμίνη	Θειαμίνη (Πυροφωσφορική)	B1	Νικοτιναμίδιο	Νικοτινικό οξύ	Νιασίνη	Πυριδοξαμίνη	Πυριδοξίνη	B6	Ριβοφλαβίνη	Φυλλικό οξύ)
Υποκατηγορία	Περιοχή											
Βοστίτσα	Αίγιο (n=21)	0,14±0,01 ^a	0,06±0,01 ^a	0,20±0,01 ^a	1,58±0,36 ^b	0,65±0,35 ^b	2,22±0,54 ^c	0,12±0,01 ^a	0,24±0,03 ^c	0,36±0,03 ^a	0,10±0,02 ^a	5,7±1,3 ^b
Κορίνθου	Νεμέα (n=6)	0,14±0,01 ^a	0,05±0,01 ^a	0,19±0,01 ^a	0,63±0,04 ^a	1,01±0,07 ^c	1,64±0,03 ^b	0,13±0,01 ^a	0,14±0,01 ^a	0,27±0,01 ^a	0,12±0,01 ^a	4,9±0,8 ^b
Επαρχιακή	Άρλα (n=6)	0,15±0,01 ^b	0,07±0,01 ^b	0,22±0,01 ^b	0,75±0,10 ^a	0,17±0,02 ^a	0,92±0,10 ^a	0,14±0,01 ^a	0,17±0,01 ^b	0,31±0,01 ^b	0,15±0,01 ^b	4,1±0,3 ^a
	Καλαμάτα (n=6)	0,14±0,01 ^a	0,06±0,01 ^a	0,19±0,01 ^a	0,60±0,17 ^a	0,18±0,07 ^a	0,77±0,25 ^a	0,13±0,01 ^a	0,17±0,02 ^b	0,30±0,01 ^b	nd	nd
	Πύργος (n=6)	0,16±0,01 ^b	0,07±0,01 ^b	0,22±0,01 ^b	0,73±0,09 ^a	1,09±0,21 ^c	1,82±0,30 ^c	0,12±0,01 ^a	0,19±0,01 ^{bc}	0,31±0,01 ^b	0,14±0,01 ^b	7,1±0,8 ^b
	Ζάκυνθος (n=6)	0,14±0,01 ^a	0,07±0,01 ^b	0,19±0,01 ^a	0,67±0,07 ^a	1,29±0,09 ^c	1,97±0,16 ^c	0,14±0,01 ^a	0,16±0,01 ^{ab}	0,30±0,01 ^b	0,13±0,01 ^b	6,0±0,2 ^b
	Μέση τιμή (n=24)	0,15±0,01 ^b	0,06±0,01 ^a	0,21±0,01 ^b	0,69±0,11 ^a	0,68±0,56 ^b	1,37±0,59 ^b	0,13±0,01 ^a	0,17±0,01 ^b	0,30±0,01 ^b	0,14±0,01 ^b	5,7±1,4 ^b

n, αριθμός δειγμάτων εσοδείας 2013. Οι τιμές στην ίδια στήλη που έχουν διαφορετικά πεζά γράμματα ως εκθέτες αφορούν δείγματα που διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους, μεταξύ των διαφορετικών περιοχών καλλιέργειας (σε ποσοστό 95%). Η B1 είναι το άθροισμα της θειαμίνης και της πυροφωσφορικής θειαμίνης, η νιασίνη είναι το άθροισμα του νικοτινικού οξέος και του νικοτιναμιδίου, και η B6 είναι το άθροισμα της πυριδοξίνης και της πυριδοξαμίνης.

Για τις τρεις διαφορετικές εσοδείες (2013, 2014, 2015) το περιεχόμενο της Κορινθιακής σταφίδας Βοστίτσας σε βιταμίνες του συμπλέγματος Β φαίνεται στον **Πίνακα 6.5.2**. Αναλυτικότερα, το περιεχόμενο σε βιταμίνη Β1 βρέθηκε να διατηρείται σχεδόν σταθερό, αφού βρέθηκε $0,20 \pm 0,01$ mg/100 g για τις εσοδείες 2013 και 2015 και $0,21 \pm 0,01$ mg/100 g για τα δείγματα του 2014. Αναφορικά με το περιεχόμενο της Κορινθιακής σταφίδας σε θειαμίνη, οι τιμές δε βρέθηκε να διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ των δειγμάτων των διαφορετικών εσοδειών. Το περιεχόμενο σε νιασίνη κυμάνθηκε από $2,29 \pm 0,48$ mg/100 g για το έτος συγκομιδής 2013 έως $2,82 \pm 0,62$ mg/100 g για το 2014, παρουσιάζοντας στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών εσοδειών. Η βιταμίνη Β6 (άθροισμα της πυριδοξίνης και της πυριδοξαμίνης) βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ των τιμών $0,31 \pm 0,01$ έως $0,37 \pm 0,02$ mg/100 g, για τις εσοδείες 2015 και 2013, αντίστοιχα, ενώ το περιεχόμενο που προσδιορίστηκε στα δείγματα της εσοδείας 2013 φάνηκε να διαφέρει στατιστικά σημαντικά από το αντίστοιχο των δύο άλλων εσοδειών. Αξίζει δε να σημειωθεί ότι το περιεχόμενο σε πυριδοξίνη ήταν αυτό που φάνηκε να διαφοροποιεί την Κορινθιακή σταφίδα Βοστίτσα από τα δείγματα Κορινθιακής σταφίδας που συλλέχθηκαν από άλλες περιοχές, εσοδείας 2013, ενώ βρέθηκε χαμηλότερο για τα δείγματα των επόμενων εσοδειών (**Πίνακας 6.5.1**). Το περιεχόμενο σε ριβοφλαβίνη ήταν σχετικά σταθερό μεταξύ των διαφόρων καλλιεργητικών ετών, ενώ βρέθηκε να κυμαίνεται από $0,10 \pm 0,02$ mg/100 g (εσοδεία 2013) έως $0,13 \pm 0,01$ mg/100 g (εσοδεία 2014). Το περιεχόμενο σε φυλλικό οξύ κυμάνθηκε από $5,7 \pm 1,3$ μg/100 g για τα δείγματα εσοδείας 2013 έως $6,8 \pm 2,0$ μg/100 g για τα αντίστοιχα δείγματα του 2015.

Η επίδραση του υψόμετρου καλλιέργειας αποτέλεσε μια παράμετρο που αξιολογήθηκε αναφορικά με το κατά πόσον επηρεάζει το περιεχόμενο της Κορινθιακής σταφίδας σε υδατοδιαλυτές βιταμίνες και τα αποτελέσματα δίνονται στον **Πίνακα 6.5.3**. Έτσι, το περιεχόμενο σε νιασίνη βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ των τιμών $2,26 \pm 0,36$ και $2,80 \pm 0,55$ mg/100 g για τα δείγματα που συλλέχθηκαν από πεδινά και για τα αντίστοιχα από ημιορεινά σταφιδάμπελα. Τα δείγματα από ημιορεινά και ορεινά σταφιδάμπελα επέδειξαν το υψηλότερο περιεχόμενο σε νιασίνη, όπως υποδεικνύεται από τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, ενώ καμία άλλη βιταμίνη/βιταμερές δε φάνηκε να επηρεάζεται από το υψόμετρο καλλιέργειας.

Πίνακας 6.5.2. Περιεχόμενο Κορινθιακής σταφίδας Βοστίτσας (τριών διαδοχικών εσοδειών) σε υδατοδιαλυτές βιταμίνες του συμπλέγματος Β, δειγμάτων διαφορετικών εσοδειών. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως mg/100 g σταφίδας εκτός από την περίπτωση του φυλλικού οξέος, όπου εκφράζονται ως μg/100 g σταφίδας.

Βιταμίνες/Βιταμερή											
Εσοδεία	Θειαμίνη	Πυροφωσφορική Θειαμίνη	B1	Νικοτιναμίδιο	Νικοτινικό οξύ	Νιασίνη	Πυριδοξαμίνη	Πυριδοξίνη	B6	Ριβοφλαβίνη	Φυλλικό οξύ
2013 (n=21)	0,14±0,01 ^a	0,06±0,01 ^a	0,20±0,01 ^a	1,58±0,36 ^{ab}	0,65±0,35 ^a	2,29±0,48 ^a	0,12±0,01 ^a	0,24±0,03 ^b	0,37±0,02 ^b	0,10±0,02 ^a	5,7±1,3 ^a
2014 (n=9)	0,15±0,01 ^a	0,06±0,01 ^a	0,21±0,01 ^a	1,62±0,45 ^b	1,20±0,33 ^b	2,82±0,62 ^b	0,17±0,03 ^b	0,17±0,01 ^a	0,33±0,03 ^{ab}	0,13±0,01 ^a	6,8±0,8 ^{ab}
2015 (n=9)	0,14±0,01 ^a	0,06±0,01 ^a	0,20±0,01 ^a	1,44±0,29 ^a	1,18±0,32 ^b	2,62±0,53 ^{ab}	0,15±0,02 ^{ab}	0,16±0,02 ^a	0,31±0,01 ^a	0,12±0,02 ^a	6,8±2,0 ^b
Overall (n=39)	0,14±0,01 ^a	0,06±0,01 ^a	0,20±0,01 ^a	1,57±0,34 ^{ab}	1,01±0,43 ^{ab}	2,58±0,58 ^{ab}	0,14±0,03 ^{ab}	0,19±0,04 ^{ab}	0,34±0,03 ^{ab}	0,11±0,02 ^a	6,6±1,6 ^b

n, αριθμός δειγμάτων. Οι τιμές στην ίδια στήλη που έχουν διαφορετικά πεζά γράμματα ως εκθέτες αφορούν δείγματα που διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους, μεταξύ των διαφορετικών εσοδειών (σε ποσοστό 95%). Η B1 είναι το άθροισμα της θειαμίνης και της πυροφωσφορικής θειαμίνης, η νιασίνη είναι το άθροισμα του νικοτινικού οξέος και του νικοτιναμιδίου, και η B6 είναι το άθροισμα της πυριδοξίνης και της πυριδοξαμίνης.

Πίνακας 6.5.3. Περιεχόμενο δειγμάτων Κορινθιακής σταφίδας που ελήφθησαν από σταφιδάμπελα σε διαφορετικά υψόμετρα, σε υδατοδιαλυτές βιταμίνες.

Βιταμίνη (mg/100 g)	Πεδινά	Ημιορεινά	Ορεινά
Θειαμίνη	0,14±0,00 ^a	0,14±0,01 ^a	0,14±0,00 ^a
Πυροφωσφορική Θειαμίνη	0,06±0,01 ^a	0,06±0,00 ^a	0,06±0,00 ^a
<u>B1</u>	0,20±0,01 ^A	0,20±0,01 ^A	0,20±0,01 ^A
<u>Ριβοφλαβίνη</u>	0,12±0,03 ^a	0,12±0,02 ^a	0,11±0,02 ^a
Νικοτινικό οξύ	0,87±0,27 ^a	1,27±0,38 ^a	0,89±0,49 ^a
Νικοτιναμίδιο	1,39±0,26 ^a	1,53±0,33 ^a	1,80±0,32 ^b
<u>Νιασίνη</u>	2,26±0,36 ^A	2,80±0,55 ^B	2,68±0,68 ^B
Πυριδοξίνη	0,20±0,04 ^a	0,19±0,05 ^a	0,20±0,04 ^a
Πυριδοξαμίνη	0,14±0,03 ^a	0,16±0,04 ^a	0,13±0,01 ^a
<u>B6</u>	0,34±0,03 ^A	0,35±0,03 ^A	0,33±0,04 ^A
Φυλλικό οξύ (μg/100g)	7,5±1,0 ^a	5,1±1,6 ^a	7,0±1,0 ^a

n, αριθμός δειγμάτων. Οι τιμές στην ίδια στήλη που έχουν διαφορετικά πεζά γράμματα ως εκθέτες αφορούν δείγματα που διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους, μεταξύ των διαφορετικών υψομέτρων (σε ποσοστό 95%). Οι τιμές στην ίδια στήλη που έχουν διαφορετικά κεφαλαία γράμματα ως εκθέτες αφορούν δείγματα που διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους επί συνόλου, μεταξύ των διαφορετικών υψομέτρων (σε ποσοστό 95%). Η B1 είναι το άθροισμα της θειαμίνης και της πυροφωσφορικής θειαμίνης, η νιασίνη είναι το άθροισμα του νικοτινικού οξέος και του νικοτιναμιδίου, και η B6 είναι το άθροισμα της πυριδοξίνης και της πυριδοξαμίνης. Η κάθε τιμή αφορά το μέσο όρο 9 δειγμάτων από τρεις διαφορετικές και διαδοχικές εσοδείες.

Επί συνόλου, στα δείγματα Κορινθιακής σταφίδας που μελετήθηκαν ανιχνεύτηκαν έως και οκτώ βιταμερή. Αναφορικά με τις διάφορες περιοχές καλλιέργειας, όλα τα δείγματα περιείχαν θειαμίνη, πυροφωσφορική θειαμίνη, νικοτιναμίδιο, νικοτινικό οξύ, πυριδοξαμίνη και πυριδοξίνη, ενώ με εξαίρεση τα δείγματα από την περιοχή της Καλαμάτας, η ριβοφλαβίνη και το φυλλικό οξύ ανιχνεύτηκαν στα δείγματα από όλες τις περιοχές δειγματοληψίας (**Πίνακας 6.5.1**).

Όσον αφορά στις διαφορετικές εσοδείες καθώς και την επίδραση του υψομέτρου καλλιέργειας, τα δείγματα που αναλύθηκαν ήταν μάλλον ομοιογενή ποιοτικά αφού σε όλα ανιχνεύθηκαν όλες οι προαναφερθείσες υδατοδιαλυτές βιταμίνες/βιταμερή (**Πίνακας 6.5.2 & Πίνακας 6.5.3**), δηλαδή θειαμίνη, πυροφωσφορική θειαμίνη, νικοτιναμίδιο, νικοτινικό οξύ, πυριδοξαμίνη, πυριδοξίνη, ριβοφλαβίνη και φυλλικό οξύ. Επιπροσθέτως, η νιασίνη βρέθηκε να υπερέχει ποσοτικά σε όλα τα δείγματα από τις διάφορες περιοχές καλλιέργειας, ακολουθούμενη από τη βιταμίνη B6, τη βιταμίνη B1, τη ριβοφλαβίνη και το φυλλικό οξύ, ενώ η ίδια τάση φάνηκε ότι ακολουθήθηκε για τις διαφορετικές καλλιεργητικές εσοδείες αλλά και για το υψόμετρο καλλιέργειας.

Η ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης έδειξε διάφορες συσχετίσεις μεταξύ των περιεχόμενων βιταμινών/ βιταμερών, με πιο ενδιαφέρουσα την ασθενή συσχέτιση μεταξύ του υψομέτρου καλλιέργειας και του περιεχομένου των δειγμάτων σε νικοτιναμίδιο (R^2 0,345, cc 0,003, $P < 0,001$).

Σύμφωνα με τη βάση δεδομένων USDA, η σταφίδα ποικιλίας Zante, η οποία είναι σχετικά συγγενής και καλλιεργείται στη Νότια Καλιφόρνια, έχει βρεθεί να περιέχει 1,615 mg/100 g νιασίνη, 0,296 mg/100 g βιταμίνη B6, 0,160 mg/100 g θειαμίνη, 0,142 mg/100 g ριβοφλαβίνη και 10 μg/100 g φυλλικό οξύ, τιμές παρόμοιες με αυτές που βρέθηκαν στην παρούσα μελέτη. Αξίζει ωστόσο να σημειωθεί, ότι οι μελέτες σχετικά με την επίδραση των διαφόρων περιοχών καλλιέργειας, του υψομέτρου καλλιέργειας και τις διαφορετικές εσοδείες καλλιέργειας στο περιεχόμενο σταφίδας και γενικά αποξηραμένων φρούτων σε υδατοδιαλυτές βιταμίνες είναι σπάνιες.

Οι ημερήσιες συνιστώμενες προσλήψεις (Dietary Reference Intakes, DRIs) για τις βιταμίνες που αξιολογήθηκαν σε αυτή τη μελέτη είναι οι εξής: νιασίνη 2-18 mg/ημέρα, βιταμίνη B6 0,1-2,0 mg/ημέρα, θειαμίνη 0,2-1,4 mg/ημέρα, ριβοφλαβίνη 0,3-1,6 mg/ημέρα, και φυλλικό οξύ 65-600 μg/ημέρα, ανάλογα με την ηλικία και τις διατροφικές συνήθειες του πληθυσμού (Food and Nutrition Board). Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, η κατανάλωση 18 g Κορινθιακής σταφίδας, δηλαδή μιας μικρο-μερίδας όπως ορίζεται στη βάση δεδομένων Nutrient του 2003 για το σχεδιασμό γευμάτων, παρέχει 0,1 έως 0,4 mg νιασίνης, 0,05 mg βιταμίνης B6, σχεδόν 0,04 mg θειαμίνης, 0,02 mg ριβοφλαβίνης και 0,7-1,4 μg φυλλικού οξέος ανάλογα με την παρτίδα που καταναλώνεται. Στο πλαίσιο αυτό, η κατανάλωση Κορινθιακής σταφίδας μπορεί να συμβάλει στην ημερήσια πρόσληψη βιταμινών.

Κεφάλαιο 7^ο

Διαθέσιμα προς απορρόφηση πολικά φαινολικά συστατικά ελληνικών αποξηραμένων φρούτων

7.1 Γενικά

Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχει πληθώρα επιστημονικών μελετών που καταδεικνύουν ότι τα αποξηραμένα φρούτα είναι πηγές φυτοχημικών (Chiou et al., 2014b). Φλαβονοειδή καθώς και υδροξυκινναμμωμικά οξέα φαίνεται ότι συνεισφέρουν στο φαινολικό προφίλ των αποξηραμένων φρούτων. Οι ανθοκυανίνες βρίσκονται σε σταφίδες που προέρχονται από κόκκινα και μαύρα σταφύλια και στην Κορινθιακή σταφίδα (Chiou et al., 2014a). Στα δαμάσκηνα και τα βερίκοκα υπάρχουν σποραδικά ανθοκυανίνες που επηρεάζονται σε όλες τις περιπτώσεις από τη διαδικασία ξήρανσης (Chiou et al., 2014b). Μια πληθώρα βιολογικών δράσεων αποδίδεται στην κατανάλωση αποξηραμένων φρούτων που υποδηλώνει ότι δεν είναι μόνο νόστιμα και θρεπτικά, αλλά συμβάλλουν επίσης στην προαγωγή της υγείας (Chang et al., 2016, Stacewicz-Sapuntzakis, 2013).

Η βιοπροσβασιμότητα των φαινολικών ενώσεων που περιέχονται στα φρούτα, δηλ. η διαθεσιμότητα των φαινολικών ενώσεων προς απορρόφηση κατά μήκος του γαστρεντερικού αυλού, έχει αξιολογηθεί σε αρκετές μελέτες (Kamiloglu & Capanoglu, 2013, McDougall et al., 2005). Αναφορικά με τα βιοπροσβάσιμα φαινολικά συστατικά των αποξηραμένων φρούτων μια διερεύνηση της υπάρχουσας διεθνούς βιβλιογραφίας καταδεικνύει ότι απαιτούνται περαιτέρω σχετικές έρευνες (Kamiloglu et al., 2013, Kamiloglu et al., 2014). Η βιοπροσβασιμότητα αξιολογείται με μια *in vitro* διαδικασία προσομοίωσης των γαστρεντερικών συνθηκών για τον προσδιορισμό των διαθέσιμων προς απορρόφηση ενώσεων (Liang et al., 2012). Ως εκ τούτου, η βιοπροσβασιμότητα είναι ίσως ο μόνος τρόπος για να γνωρίζουμε τις πιθανές ποσότητες φαινολικών ενώσεων που είναι διαθέσιμες προς απορρόφηση πριν από μια μελέτη βιοδιαθεσιμότητας, με κύριο πλεονέκτημα αυτό των *in vitro* μελετών, δηλαδή ότι είναι απαλλαγμένες από ηθικούς φραγμούς (Liang et al., 2012).

Μέχρι σήμερα δεν έχει αναφερθεί μελέτη για την αξιολόγηση των διαθέσιμων προς απορρόφηση φυτοχημικών ελληνικών αποξηραμένων φρούτων. Στόχος της παρούσας μελέτης ήταν η διερεύνηση του βαθμού απελευθέρωσης των περιεχομένων φαινολικών

συστατικών από ελληνικά ξηρά φρούτα, μέσα από μια διαδικασία προσομοίωσης της γαστρεντερικής πέψης *in vitro*. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι ξηρά φρούτα όπως νεκταρίνια, ροδάκινα, πετροκέρασα, μαύρα κεράσια, βύσσина, ξινά και γλυκά δαμάσκηνα δεν έχουν ξαναμελετηθεί σε διεθνή πλαίσια ως προς τα βιοπροσβάσιμα βιοδραστικά μικροσυστατικά τους.

7.1.1 Βιοπροσβασιμότητα πολικών φαινολικών συστατικών αποξηραμένων φρούτων

Η μελέτη έλαβε χώρα χρησιμοποιώντας στατικό μοντέλο πέψης. Αξιολογήθηκε η επίδραση της μάσησης, της γαστρικής και της εντερικής πέψης. Επίσης, με χρήση προσομοιωτή του εντερικού επιθηλίου εκτιμήθηκε η πιθανότητα απορρόφησης βιοπροσβάσιμων φυτοχημικών στο εντεροκύτταρο. Το φαινολικό περιεχόμενο που αντιστοιχεί σε κάθε φάση της *in vitro* πέψης που αξιολογήθηκε για το κάθε ξηρό φρούτο δίνεται στον **Πίνακα 7.1**. Στον Πίνακα αυτό ως «αρχικό» νοείται το εκχυλιζόμενο - με χρήση οργανικών διαλυτών - περιεχόμενο πολικών φαινολών από το εκάστοτε ξηρό φρούτο που αξιολογήθηκε.

Με το πέρας της φάσης της μάσησης το βιοπροσβάσιμο ολικό φαινολικό περιεχόμενο των ξηρών φρούτων κυμάνθηκε μεταξύ $12,6 \pm 1,5$ και $209,5 \pm 23,8$ mg GAE/100g ξηρού φρούτου με τις ακραίες τιμές να βρίσκονται για τα ξηρά βερίκοκα και τα ξηρά βύσσина, αντίστοιχα. Οι βιοπροσβάσιμες ποσότητες σε αυτή τη φάση αποτελούν το 12-82% των φαινολικών συστατικών των εκχυλισμάτων των ξηρών φρούτων («αρχικό»), όπως αυτά περιγράφηκαν σε προηγούμενη ενότητα της παρούσας διατριβής (Κεφάλαιο 5^ο). Οι ολικές φλαβόνες και φλαβονόλες σε αυτή τη φάση κυμάνθηκαν από $1,4 \pm 0,2$ έως $40,6 \pm 4,3$ mg RE/100g ξηρού φρούτου με ακραίες τιμές για τα ξηρά βερίκοκα και τα ξηρά βύσσина, αντίστοιχα, ενώ η μεγαλύτερη ποσότητα φλαβονολών βρέθηκε επίσης στα ξηρά βύσσина ($6,0 \pm 0,5$ mg CE/100g ξηρού φρούτου) και ακολούθησαν τα ξηρά πετροκέρασα. Στα ξηρά σύκα δεν ανιχνεύτηκαν φλαβονόλες μετά τη φάση της μάσησης. Η φάση της μάσησης οδήγησε στην απελευθέρωση μιας μικρής ποσότητας πολικών φαινολικών ενώσεων, των οποίων η ποσότητα υπερδιπλασιάστηκε μετά τη γαστρική πέψη για όλα τα ξηρά φρούτα. Κατά τη διάρκεια της μάσησης λόγω της μηχανικής καταστροφής της δομής του τροφίμου που οδηγεί και σε αύξηση της επιφάνειας δράσης των ενζύμων της σιέλου μπορεί μια ποσότητα φαινολικών συστατικών να απελευθερώνεται από το τρόφιμο (Velderrain-Rodriguez et al., 2014).

Πίνακας 7.1. Ολικό φαινολικό περιεχόμενο (mg GAE/100g), περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες (mg CE/100 g), περιεχόμενο σε ολικές φλαβόνες & φλαβονόλες (mg RE/100 g), ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων (P_R, mg AAE/100 g) και ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών (AA, μmol TE/100 g σταφίδας) ξηρών φρούτων στα εκχυλίσματα (αρχική) και στα διάφορα κλάσματα που ελήφθησαν μετά από κάθε στάδιο πέψης.

Στάδια Πέψης	Πολικά φαινολικά συστατικά			Αντιοξειδωτική ικανότητα <i>in vitro</i>	
	Ολικό Φαινολικό περιεχόμενο	Ολικές Φλαβανόλες	Ολικές Φλαβόνες&Φλαβονόλες	Ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών (AA)	Ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων (P _R)
<i>Βερίκοκα</i>					
Αρχικό	104,1±16,3 ^a	3,9±0,8 ^{abc}	15,1±2,2 ^{ab}	683,6±11,3 ^{bc}	12,8±1,2 ^c
Μάσηση	12,6±1,5	0,3±0,1	1,4±0,2	124,1±6,5	2,1±0,2
Γαστρική	68,3±7,7	1,2±0,2	3,5±0,5	402,6±28,4	7,3±0,5
IN	7,9±0,9	nd	5,6±0,7	149,4±11,0	1,4±0,2
OUT	84,2±17,8	0,2±0,1	33,1±2,3	214,4±20,9	11,1±1,0
<i>Νεκταρίνια</i>					
Αρχικό	162,4±9,1 ^b	30,0±5,5 ^e	10,9±1,2 ^a	761,5±28,8 ^{cde}	19,3±0,7 ^e
Μάσηση	35,0±4,1	1,8±0,1	8,0±1,3	136,6±4,2	3,2±0,4
Γαστρική	72,5±15,9	4,1±0,4	1,5±0,2	297,1±28,4	7,1±0,6
IN	11,8±2,3	nd	nd	203,4±23,3	nd
OUT	87,2±10,9	2,2±0,3	11,0±1,2	325,1±36,1	15,9±2,1
<i>Ροδάκινα</i>					
Αρχικό	166,8±15,4 ^b	38,8±6,2 ^f	9,0±1,0 ^a	765,3±29,1 ^{de}	23,9±0,9 ^f
Μάσηση	30,9±3,5	1,7±0,3	3,3±2,0	151,2±7,6	3,2±0,2
Γαστρική	124,9±10,9	5,4±0,8	6,4±0,2	440,6±14,3	9,1±0,5
IN	9,5±4,7	nd	27,0±3,2	373,7±25,3	nd
OUT	176,0±24,6	1,1±0,1	28,5±2,3	378,8±31,7	25,0±1,9
<i>Πετροκέρασα</i>					
Αρχικό	271,9±26,4 ^g	19,4±2,9 ^d	14,5±1,2 ^{ab}	885,3±12,7 ^g	22,6±0,7 ^f
Μάσηση	100,6±14,0	4,4±0,3	3,6±0,5	162,9±17,3	5,9±0,4
Γαστρική	222,1±15,0	10,1±0,8	16,5±1,9	570,3±38,3	16,1±1,5
IN	39,7±4,4	nd	6,6±1,0	230,3±33,3	5,9±0,7
OUT	190,4±37,7	0,6±0,1	35,8±4,3	352,0±52,3	29,4±2,9
<i>Μαύρα Κεράσια</i>					
Αρχικό	239,1±23,8 ^{efg}	6,0±0,9 ^{bc}	44,1±6,4 ^d	858,5±10,6 ^{fg}	16,7±1,1 ^d
Μάσηση	82,4±5,3	0,9±0,1	15,8±0,3	149,5±24,0	4,3±0,3
Γαστρική	174,0±24,3	1,9±0,3	51,3±8,6	472,1±43,2	10,4±1,1
IN	32,8±5,7	nd	5,3±0,4	142,7±10,0	0,3±0,1
OUT	180,3±24,2	0,6±0,1	44,8±4,3	207,9±23,3	23,4±1,5
<i>Βύσσινα</i>					
Αρχική	551,4±27,1 ^h	57,3±5,2 ^g	71,0±3,9 ^f	1745,2±23,5 ^h	46,9±1,0 ^h
Μάσηση	209,5±23,8	6,0±0,5	40,6±4,3	220,6±23,9	7,7±0,5
Γαστρική	422,8±33,1	9,3±1,1	59,8±4,0	668,0±17,8	19,0±0,6
IN	46,4±2,7	nd	4,7±0,1	241,9±25,8	2,1±0,5
OUT	280,5±33,6	1,6±0,2	106,2±17,0	265,0±37,8	39,9±5,2
<i>Ξινά Λαμάσκηνα</i>					
Αρχικό	211,9±26,2 ^{cde}	3,8±0,8 ^{abc}	12,0±1,6 ^a	793,5±44,8 ^{ef}	22,8±0,6 ^f
Μάσηση	77,8±6,2	0,5±0,1	6,1±1,1	133,4±7,9	4,5±0,3
Γαστρική	153,6±20,6	1,3±0,2	7,3±0,4	306,4±11,4	8,3±0,8
IN	20,1±3,3	0,1±0,1	4,1±0,7	230,3±30,8	0,5±0,3

OUT	162,3±58,8	0,3±0,1	35,4±4,9	378,4±60,1	16,7±1,5
<i>Γλυκά Δαμάσκηνα</i>					
Αρχικό	188,7±28,5 ^{bc}	9,0±2,1 ^c	31,1±3,1 ^c	756,8±23,9 ^{cde}	17,6±1,1 ^{de}
Μάσηση	47,3±6,3	2,0±0,2	6,4±0,6	247,4±33,6	4,6±0,5
Γαστρική	120,8±20,7	3,3±0,5	14,5±2,1	265,9±30,3	6,6±1,0
IN	20,3±3,0	nd	3,3±0,3	116,9±7,2	2,0±0,3
OUT	202,1±29,4	0,5±0,1	27,4±14,5	173,9±14,3	15,3±2,0
<i>Σύκα</i>					
Αρχικό	85,6±13,0 ^a	0,2±0,1 ^a	17,5±4,1 ^{ab}	461,5±63,6 ^b	5,9±2,2 ^b
Μάσηση	70,1±16,7	nd	8,7±0,4	315,2±15,5	1,0±0,1
Γαστρική	117,8±15,0	0,2±0,1	15,2±1,8	358,7±8,0	6,5±0,7
IN	35,9±9,8	nd	2,1±0,1	194,9±23,1	nd
OUT	143,8±15,1	0,1±0,1	50,2±3,5	522,8±188,2	1,0±0,6
<i>Κορινθιακή Σταφίδα</i>					
Αρχικό	182,0±23,1 ^{bcd}	7,7±2,0 ^c	22,2±1,4 ^{bcd}	781,3±19,1 ^f	10,0±0,6 ^b
Μάσηση	98,1±13,9	3,5±0,3	6,0±0,4	267,4±10,8	3,4±0,3
Γαστρική	181,0±31,9	7,1±1,1	12,7±1,9	652,0±17,8	8,7±1,0
IN	16,7±2,2	nd	8,1±1,2	192,6±27,9	nd
OUT	163,0±20,8	0,2±0,1	21,9±3,9	421,1±30,3	10,8±1,6

Οι τιμές στην ίδια στήλη που έχουν διαφορετικά πεζά γράμματα ως εκθέτες αφορούν δείγματα που διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους (σε ποσοστό 95%). Το κλάσμα IN αντιπροσωπεύει το κλάσμα των συστατικών που περνούν στο εντερικό επιθήλιο και το OUT το κλάσμα που αποβάλλεται.

Με την ολοκλήρωση της γαστρικής φάσης, το βιοπροσβάσιμο ολικό φαινολικό περιεχόμενο κυμάνθηκε από 68,3±7,7 mg GAE/100g για τα ξηρά βερίκοκα έως 422,8±33,1 mg GAE/100g για τα ξηρά βύσσина, ενώ οι παραπάνω ποσότητες αποτελούν το 65-76% των φαινολικών συστατικών που προσδιορίστηκαν στα εκχυλίσματα των ξηρών φρούτων. Επιπροσθέτως, οι ολικές φλαβονόλες σε αυτή τη φάση κυμάνθηκαν από 0,2±0,1 mg RE/100g για τα ξηρά σύκα έως 10,1±0,8 mg RE/100g και τα ξηρά βύσσина, αντίστοιχα, ενώ αναφορικά με τις ολικές φλαβόνες και φλαβονόλες αυτές κυμάνθηκαν από 1,5±0,2 έως 59,8±4,0 mg CE/100g με ελάχιστη τιμή για τα ξηρά νεκταρίνια και μέγιστη για τα ξηρά βύσσина.

Κατά τη φάση της γαστρικής πέψης, το όξινο περιβάλλον σε συνδυασμό με τα πεπτικά ένζυμα, φαίνεται να προάγουν τη φυσικοχημική αποδόμηση του ήδη μασημένου τροφίμου, ενώ πιθανά λαμβάνει χώρα και υδρόλυση γλυκοζιτών των φαινολικών συστατικών υπό τις επικρατούσες συνθήκες όξινου pH (Velderrain-Rodriguez et al., 2014). Υπό το πρίσμα αυτό, η σημαντική αύξηση της βιοπροσβάσιμης ποσότητας φαινολικών συστατικών κατά τη γαστρική φάση συγκριτικά με τη φάση μάσησης, ήταν μάλλον αναμενόμενη. Αυτή η θεωρία επιβεβαιώθηκε στην παρούσα μελέτη και είναι σε συμφωνία με τη μελέτη των Kamiloglu et al. (2014) όπου παρατηρήθηκε αύξηση των βιοπροσβάσιμων φαινολικών συστατικών μετά τη γαστρική φάση σε δείγματα ξηρών σύκων και ξηρών βερίκοκων.

Με την ολοκλήρωση της πέψης στον εντερικό αυλό, το βιοπροσβάσιμο ολικό φαινολικό περιεχόμενο εντός του εντερικού επιθηλίου (IN) αποτελούσε το 5,7-41,9% των φαινολικών συστατικών των πολικών εκχυλισμάτων των ξηρών φρούτων. Οι τιμές αυτές είναι σύμφωνες

με αυτές που δημοσιεύθηκαν από τους Kamiloglu et al., (2014) για αντίστοιχα ξηρά φρούτα και μίγματά τους με ξηρούς καρπούς ενώ αναφορικά με τα ξηρά κεράσια οι τιμές που προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη για το κλάσμα IN (14-15%), είναι σε σχετική συμφωνία με αυτές των Fazzari et al., (2008). Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο των κλασμάτων που παρέμειναν στον εντερικό αυλό (OUT) βρέθηκε χαμηλότερο αυτού των εκχυλισμάτων, εκτός από τις περιπτώσεις των ροδάκινων, των γλυκών δαμάσκηνων και των ξηρών σύκων. Η τάση αυτή, μπορεί εν μέρει να εξηγηθεί από τις ποσότητες φαινολικών συστατικών που διαπέρασαν τη μεμβράνη και βρέθηκαν στο κλάσμα IN, γεγονός που τελικά φάνηκε να διαχώρισε τα φαινολικά συστατικά σε δύο κλάσματα (IN και OUT). Οι βιοπροσβάσιμες φλαβόνες και φλαβονόλες φάνηκε εν γένει να αυξάνονται όσο η πέψη εξελισσόταν. Έτσι για τα περισσότερα ξηρά φρούτα οι βιοπροσβάσιμες φλαβόνες και φλαβονόλες στο κλάσμα OUT έδωσαν μεγαλύτερη τιμή από αυτή των εκχυλισμάτων, ενώ για τα νεκταρίνια, τα μαύρα κεράσια, τα γλυκά δαμάσκηνα και την Κορινθιακή σταφίδα οι τιμές ήταν παρόμοιες με εκείνες που προσδιορίστηκαν στα αντίστοιχα πολικά εκχυλίσματά τους. Μια τέτοια συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση του χρόνου εκχύλισης κατά τα στάδια της πέψης και στην προσθήκη των ενζύμων που συμβάλλουν στην απελευθέρωση των φαινολικών συστατικών από το υπόστρωμα του τροφίμου.

Αναφορικά με τα διαφορετικά στάδια της πέψης, παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των ξηρών φρούτων που αξιολογήθηκαν ως προς το βιοπροσβάσιμο φαινολικό περιεχόμενο, όμως, για όλα τα ξηρά φρούτα η μεγαλύτερη τιμή βιοπροσβάσιμων φλαβονολών βρέθηκε μετά τη γαστρική πέψη, ενώ φάνηκε ότι κατά περίπτωση ένα ποσοστό αυτών μπόρεσε να «απορροφηθεί» και να ανιχνευθεί στο κλάσμα IN. Σύμφωνα με τους Bermudez-Soto et al., (2007), σε *in vitro* πέψη στο δωδεκαδάκτυλο οι φλαβονόλες και οι φλαβανόλες φάνηκε να είναι ασταθείς και υπέστησαν μειώσεις της τάξεως των 26% και 19% αντίστοιχα, ενώ η πιθανή απώλεια φαινολικών συστατικών σε αυτό το στάδιο της πέψης ίσως συνέβαλε σημαντικά στη μειωμένη βιοδιαθεσιμότητα κάποιων ομάδων φαινολικών συστατικών.

7.1.2 Βιοπροσβασιμότητα επιμέρους πολικών φαινολικών συστατικών αποξηραμένων φρούτων

Το προφίλ των φαινολικών ενώσεων μεταβλήθηκε σημαντικά τόσο από ποσοτικής όσο και από ποιοτικής άποψης κατά τα στάδια της *in vitro* γαστρεντερικής πέψης. Τα επιμέρους φαινολικά συστατικά που βρέθηκαν να είναι βιοπροσβάσιμα κατά τα διάφορα στάδια της πέψης παρουσιάζονται στους **Πίνακες 7.2** και **7.3**.

Κατά τη φάση μάσησης το περιεχόμενο των απλών πολικών φαινολικών συστατικών κυμάνθηκε από μη ανιχνεύσιμο στα βερίκοκα, στα γλυκά δαμάσκηνα και στα σύκα για το γαλλικό οξύ έως $187,9 \pm 16,9$ mg/100g για τη ρουτίνη στα ξηρά βερίκοκα. Το μεγαλύτερο περιεχόμενο γαλλικού οξέος που ανιχνεύτηκε μετά το πέρας της μάσησης, ήταν στα ξηρά ροδάκινα και στα ξηρά βύσσина ($1,4 \pm 0,1$ mg/100g). Το ξηρό βύσσина εμφάνισε το μεγαλύτερο περιεχόμενο νεοχλωρογενικού οξέος ($73,8 \pm 5,3$ mg/100g) και χλωρογενικού οξέος ($7,3 \pm 0,6$ mg/100g) ενώ η Κορινθιακή σταφίδα εμφάνισε το υψηλότερο περιεχόμενο κατεχίνης ($25,9 \pm 0,9$ mg/100g) ακολουθούμενη από το ξηρό ροδάκινο ($17,4 \pm 0,6$ mg/100g). Οι ποικιλίες ξηρού κερασιού εμφάνισαν το υψηλότερο περιεχόμενο *p*-κουμαρικού οξέος. Επίσης, ρουτίνη κατά τη φάση μάσησης βρέθηκε κυρίως στο ξηρό βύσσина ($172,5 \pm 12,1$ mg/100g) ακολουθούμενο από το ξηρό μαύρο κεράσι ($45,5 \pm 2,7$ mg/100g). Οι βιβλιογραφικές αναφορές αναφορικά με τα φαινολικά συστατικά στη φάση μάσησης είναι σπάνιες καθώς οι περισσότεροι ερευνητές φάνηκε ότι αποφασίζουν να ξεκινήσουν τη μελέτη από τη γαστρική φάση.

Κατά τη γαστρική φάση πέψης (**Πίνακας 7.2**) παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των ξηρών φρούτων. Το γαλλικό οξύ κυμάνθηκε από μη ανιχνεύσιμο έως $2,4 \pm 0,1$ mg/100g με τις ακραίες τιμές να αντιστοιχούν στα ξηρά βερίκοκα, ξηρά γλυκά δαμάσκηνα και τα ξηρά ροδάκινα, αντίστοιχα. Τα πετροκέρασα παρουσίασαν το υψηλότερο περιεχόμενο νεοχλωρογενικού και χλωρογενικού οξέος κατά τη γαστρική φάση, φτάνοντας έως και τα $102,4 \pm 6,4$ mg/100g (83,3%) και $17,6 \pm 0,8$ mg/100g (>100%), αντίστοιχα.

Υπό τις συνθήκες γαστρεντερικής πέψης τα υδροξυκινναμωμικά οξέα απελευθερώνονται σχετικά εύκολα από τα κεράσια, αφού οι Tagliazucchi et al. (2013) έχουν αναφέρει ότι κατά την *in vitro* πέψη ροφήματος καφέ, ποσοστό ίσο με 30% αυτών των συστατικών απελευθερώθηκαν. Άλλοι συγγραφείς, σε συμφωνία με την παρούσα μελέτη, υποστηρίζουν

ότι η απελευθέρωση των υδρόξυκιναμμωμικών οξέων από ιστούς στερεών τροφίμου είναι αρκετά ικανοποιητική, καθώς βρέθηκε 32-57% απελευθέρωση σε μήλα, 60-67% σε μαγειρεμένες αγκινάρες και περίπου 77% σε κατεψυγμένα κεράσια που υποβλήθηκαν σε συνθήκες προσομοίωσης της γαστρεντερικής πέψης (Bouayed et al., 2012, Fazzari et al., 2008, Juaniz et al., 2017). Η τάση της κατεχίνης στη φάση μάσησης φάνηκε να επαναλαμβάνεται και κατά τη γαστρική φάση καθώς η Κορινθιακή σταφίδα παρουσίασε το μέγιστο περιεχόμενο ($34,3 \pm 0,2$ mg/100g) ακολουθούμενη από τα ξηρά ροδάκινα ($25,2 \pm 0,9$ mg/100g). Η βιοπροσβασιμότητα των μονομερικών κατεχινών φαίνεται να εξαρτάται σημαντικά από το είδος του υποστρώματος του τροφίμου. Σύμφωνα με τους Green et al., (2007), μόλις το 32% της επικατεχίνης απελευθερώθηκε κατά την *in vitro* πέψη πράσινου τσαγιού ενώ για την περίπτωση διαφόρων ποικιλιών μήλου, σταφυλιού και κρασιού βρέθηκε σημαντικά μεγαλύτερο περιεχόμενο επικατεχίνης (Bouayed et al., 2012, Lingua et al., 2018). Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης δείχνουν σημαντική βιοπροσβασιμότητα της κατεχίνης κατά τη γαστρική φάση στην περίπτωση της Κορινθιακής σταφίδας, του ροδάκινου/νεκταρινιού και μαύρων κερασιών. Το *p*-κουμαρικό οξύ παρουσίασε το υψηλότερο περιεχόμενο στα ξηρά πετροκέρασα, μαύρα κεράσια, ξηρά βύσσина και ξηρά ξινά δαμάσκηνα (>100% σε όλες τις περιπτώσεις), ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι οι βιβλιογραφικές αναφορές σχετικά με τη συμπεριφορά του *p*-κουμαρικού οξέος κατά τις φάσεις πέψης είναι σπάνιες. Αναφορικά με τη ρουτίνη, το περιεχόμενό της έφτασε τα $243,2 \pm 6,9$ mg/100g ξηρού φρούτου στα ξηρά βύσσина, και τα $74,3 \pm 13,6$ mg/100g στα ξηρά μαύρα κεράσια (>100%).

Κατά την εντερική πέψη, δηλαδή στα κλάσματα IN και OUT, φάνηκε ότι το γαλλικό οξύ βρέθηκε στο κλάσμα OUT στα ξηρά νεκταρίνια ($0,2 \pm 0,1$ mg/100g) και στα ξηρά ξινά δαμάσκηνα ($0,2 \pm 0,1$ mg/100g) ενώ στα ξηρά νεκταρίνια βρέθηκε και εντός του «εντερικού επιθηλίου» (κλάσμα IN). Τα ισομερή του χλωρογενικού οξέος ανιχνεύτηκαν στα ξηρά βύσσина και στα ξηρά ξινά δαμάσκηνα στο κλάσμα OUT. Το χλωρογενικό οξύ ανιχνεύτηκε επίσης στα ξηρά ροδάκινα στο κλάσμα OUT. Οι Kamiloglu & Capanoglu (2013) έχουν αναφέρει ότι η απορρόφηση χλωρογενικού οξέος από λευκά και σκουρόχρωμα σύκα (33% και 73%, αντίστοιχα) γεγονός που δεν επιβεβαιώθηκε στην παρούσα μελέτη για τα σύκα. Τα ποσοστά αυτά είναι σημαντικά υψηλότερα από αυτά που παρουσιάζονται στην παρούσα μελέτη καθώς το χλωρογενικό οξύ και το νεοχλωρογενικό οξύ δεν ανιχνεύτηκαν καθόλου. Το *p*-κουμαρικό οξύ ανιχνεύτηκε στα κλάσματα OUT στα ξηρά νεκταρίνια, στα ξηρά μαύρα κεράσια, στα ξηρά βύσσина και στα ξηρά ξινά δαμάσκηνα. Στα κλάσματα OUT οι ποσότητες κατεχίνης βρέθηκαν υψηλές για τα νεκταρίνια, ροδάκινα, μαύρα κεράσια, σύκα και

Κορινθιακή σταφίδα. Επιπλέον κατεχίνη βρέθηκε και στο κλάσμα IN στα νεκταρίνια και στα μαύρα κεράσια. Η ρουτίνη ανιχνεύθηκε στο κλάσμα OUT των ξηρών νεκταρινιών και στα κλάσματα IN και OUT των ξηρών μαύρων κερασιών και των ξηρών βύσσινων. Σύμφωνα με τους Kamiloglu & Caranoglu (2013) στα κλάσματα IN, η ρουτίνη βρέθηκε αρκετά χαμηλή (12% και 16%) σε δείγματα (ολόκληρου) λευκού και μαύρου σύκου αντίστοιχα, ενώ οι ποσοστιαίες ανακτήσεις της ρουτίνης ήταν υψηλότερες για τη σάρκα των σύκων έναντι της φλούδας τους, και για τις δύο ποικιλίες.

Σύμφωνα με τους Palafox-Carlos et al. (2011) οι φυτικές ίνες που περιέχονται στο υπόστρωμα των φρούτων επηρεάζουν σημαντικά τη βιοπροσβασιμότητα των φαινολικών συστατικών, ενώ υποστρώματα φρούτων που είναι πλούσια σε υδατάνθρακες φαίνεται ότι παγιδεύουν ποσότητα των φαινολικών συστατικών, δυσκολεύοντας έτσι την απελευθέρωσή τους κατά τη διαδικασία της πέψης.

Πίνακας 7.2. Επιμέρους διαθέσιμα προς απορρόφηση φαινολικά συστατικά (mg/100 g) που προσδιορίστηκαν στα κλάσματα που ελήφθησαν από τα διάφορα στάδια πέψης *in vitro*.

Στάδιο πέψης	Γαλλικό οξύ	Νεοχλωρογενικό οξύ	Χλωρογενικό οξύ	p-Κουμαρικό οξύ	Κατεχίνη	Ρουτίνη
<i>Βερίκοκα</i>						
Αρχική	0,3±0,1	10,0±0,7	19,7±1,9	0,2±0,1	2,7±0,3	187,9±16,9
Μάσηση	nd	1,2±0,1	1,9±0,1	nd	nd	1,4±0,1
Γαστρική	nd	5,0±0,4	12,8±0,5	nd	nd	6,0±0,2
IN	nd	nd	nd	nd	nd	nd
OUT	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<i>Νεκταρίνια</i>						
Αρχική	1,0±0,1	16,7±3,2	16,6±5,4	0,3±0,1	3,4±0,6	3,9±0,2
Μάσηση	0,1±0,0	2,4±0,1	3,7±0,3	0,1±0,1	0,8±0,1	0,4±0,1
Γαστρική	0,1±0,1	4,5±0,4	3,5±1,0	0,1±0,1	2,1±0,3	0,4±0,1
IN	0,2±0,1	nd	nd	nd	4,0±0,1	nd
OUT	0,2±0,1	nd	nd	0,2±0,1	4,5±1,4	0,1±0,1
<i>Ροδάκινα</i>						
Αρχική	0,4±0,2	10,4±1,6	47,9±7,2	0,3±0,1	4,0±0,5	5,0±0,4
Μάσηση	1,4±0,1	0,6±0,1	1,7±0,1	0,1±0,1	17,4±0,6	nd
Γαστρική	2,4±0,1	tr	2,4±0,1	tr	25,2±0,9	nd
IN	nd	nd	nd	nd	nd	nd
OUT	nd	nd	1,1±0,1	nd	15,1±1,7	nd
<i>Πετροκέρασα</i>						
Αρχική	0,4±0,1	122,9±35,4	2,2±0,2	0,4±0,1	10,7±0,3	163,9±11,3
Μάσηση	0,2±0,1	56,7±8,5	3,2±0,6	0,4±0,1	nd	nd
Γαστρική	0,3±0,1	102,4±6,4	17,6±0,8	0,8±0,1	nd	nd
IN	nd	nd	nd	nd	nd	nd
OUT	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<i>Μαύρα Κεράσια</i>						
Αρχική	1,0±0,1	49,8±0,7	2,2±0,1	0,3±0,1	1,9±0,1	10,3±1,1
Μάσηση	0,3±0,1	16,4±1,8	0,3±0,1	0,2±0,1	1,4±0,4	45,5±2,7
Γαστρική	0,4±0,1	24,6±4,4	2,9±0,3	0,4±0,1	2,6±1,1	74,3±13,6
IN	nd	nd	nd	nd	4,3±0,5	26,7±0,1
OUT	nd	nd	nd	0,5±0,1	12,4±1,7	46,6±7,3
<i>Βύσσина</i>						
Αρχική	0,4±0,2	144,2±78,6	1,4±0,4	0,1±0,0	11,7±0,4	162,9±51,0
Μάσηση	1,4±0,1	73,8±5,3	7,3±0,6	0,5±0,1	nd	172,5±12,1
Γαστρική	1,9±0,12	102,6±4,7	10,2±0,4	0,7±0,1	nd	243,2±6,9
IN	nd	nd	nd	nd	nd	43,4±2,2
OUT	nd	12,8±2,7	6,5±1,8	0,7±0,1	nd	153,1±14,7
<i>Ξινά Δαμάσκηνα</i>						
Αρχική	0,8±0,1	182,3±28,3	0,2±0,1	0,1±0,0	14,9±0,3	1,4±0,1
Μάσηση	0,1±0,0	45,6±7,4	1,6±0,3	0,1±0,0	nd	nd
Γαστρική	0,1±0,0	87,0±1,9	2,5±0,1	0,3±0,1	nd	nd
IN	nd	nd	nd	nd	nd	nd
OUT	0,2±0,1	26,0±2,6	9,7±6,1	0,4±0,1	nd	nd
<i>Γλυκά Δαμάσκηνα</i>						
Αρχική	0,5±0,1	25,3±3,8	2,9±1,2	0,1±0,1	10,6±2,2	5,6±0,1

Μάσηση	nd	5,4±0,6	nd	nd	nd	nd
Γαστρική	nd	7,0±2,1	0,7±0,2	nd	2,1±0,8	nd
IN	nd	nd	nd	nd	nd	nd
OUT	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<i>Σύκα</i>						
Αρχική	0,4±0,1	1,4±0,1	2,6±1,0	0,1±0,0	1,4±0,1	nd
Μάσηση	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Γαστρική	0,3±0,1	nd	nd	nd	nd	nd
IN	nd	nd	nd	nd	nd	nd
OUT	nd	nd	nd	nd	9,7±0,4	nd
<i>Κορινθιακή Σταφίδα</i>						
Αρχική	0,3±0,1	0,8±0,4	1,5±0,1	0,1±0,1	12,3±1,7	nd
Μάσηση	0,6±0,1	nd	nd	0,1±0,1	25,9±0,9	1,4±0,1
Γαστρική	0,6±0,1	nd	nd	tr	34,3±0,2	1,9±0,1
IN	nd	nd	nd	nd	nd	nd
OUT	nd	nd	nd	nd	7,5±3,2	nd

tr, ίχνη, nd, δεν ανιχνεύθηκε. Οι τιμές που αναγράφονται αφορούν τους μέσους όρους 3 επιμέρους δειγμάτων.

Τα αποτελέσματα αναφορικά με τις περιεχόμενες επιμέρους ανθοκυανίνες στα δείγματα που ελήφθησαν κατά τα διάφορα στάδια της *in vitro* πέψης φαίνονται στον **Πίνακα 7.3**. Στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης, ο 3-*O*-γλυκοζυλο-ρουτινοζίτης της κυανιδίνης βρέθηκε να είναι η κύρια ανθοκυανίνη στα ξηρά βύσσιννα, τόσο μετά τη φάση της μάσησης (87,9±6,2 μg/100g) όσο και μετά τη γαστρική φάση (148,3±3,0 μg/100g). Η συγκεκριμένη ανθοκυανίνη ανιχνεύθηκε μόνο στα δείγματα ξηρών βύσσινων. Αντίστοιχα, ο 3-*O*-γλυκοζίτης της κυανιδίνης βρέθηκε στα ξηρά νεκταρίνια μετά τη φάση της μάσησης (5,6±0,4 μg/100g) και μετά τη γαστρική πέψη (13,2±2,6 μg/100g) και στα ξηρά βύσσιννα με τιμές, 1,7±0,1 μg/100g και 1,6±0,1 μg/100g στα δείγματα που ελήφθησαν μετά τις αντίστοιχες φάσεις πέψης. Επίσης ο 3-*O*-ρουτινοζίτης της κυανιδίνης βρέθηκε σε όλες της ποικιλίες ξηρών κερασιών. Για τα ξηρά πετροκέρασα οι τιμές βρέθηκαν ως 8,1±1,2 μg/100g και 18,6±0,9 μg/100g στα δείγματα που ελήφθησαν μετά τη φάση της μάσησης και μετά τη γαστρική πέψη, αντίστοιχα, για τα ξηρά βύσσιννα οι τιμές ήταν 9,9±2,1 μg/100g και 14,5±0,5 μg/100g αντίστοιχα, και για τα ξηρά μαύρα κεράσια οι τιμές για τα αντίστοιχα δείγματα βρέθηκαν 2,9±0,1 μg/100g και 6,3±1,4 μg/100g.

Ο 3-*O*-γλυκοζίτης της πεονιδίνης και ο 3-*O*-γλυκοζίτης της μαλβιδίνης ήταν οι κύριες ανθοκυανίνες στα δείγματα Κορινθιακής σταφίδας και φάνηκε να διατηρούν σημαντικές ποσότητες μετά τη μάσηση και τη γαστρική πέψη. Επίσης, μια μη ταυτοποιημένη κορυφή βρέθηκε στα δείγματα των ξηρών βύσσινων και των ξηρών μαύρων κερασιών για τα στάδια της μάσησης και της γαστρικής πέψης.

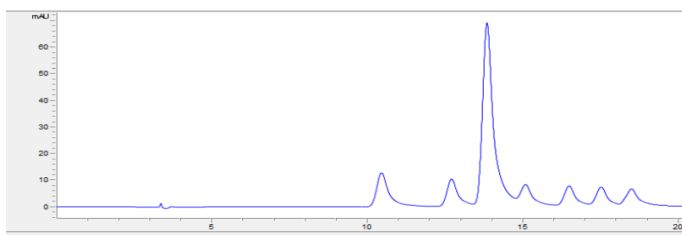
Πίνακας 7.3. Επιμέρους διαθέσιμες προς απορρόφηση ανθοκυανίνες ξηρών φρούτων (μg/100 g).

Στάδια Πέψης	3-γλυκοζυλο- ρουτινοζίτης Κυανιδίνης	Παράγωγο Κυανιδίνης	3-Ο- γλυκοζίτης Κυανιδίνης	3-Ο-ρουτινοζίτης Κυανιδίνης	Άγνωστη κορυφή	3-Ο-γλυκοζίτης Πεονιδίνης	3-Ο-γλυκοζίτης Μαλβιδίνης
<i>Νεκταρίνια</i>							
Αρχική	nd	nd	3502,8±640,7	67,2±38,5	nd	nd	nd
Μάσηση	nd	nd	5,6±0,4	nd	nd	nd	nd
Γαστρική	nd	nd	13,2±2,6	nd	nd	nd	nd
<i>Ξινά Δαμάσκηνα</i>							
Αρχική	nd	nd	nd	336,0±23,5	nd	nd	43,4±4,7
Μάσηση	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Γαστρική	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<i>Πετροκέρασα</i>							
Αρχική	nd	nd	20,8±9,8	3983,6±186,1	54,1±8,2	nd	16,1±12,8
Μάσηση	nd	nd	nd	8,1±1,2	nd	nd	nd
Γαστρική	nd	nd	nd	18,6±0,9	nd	nd	nd
<i>Βύσσина</i>							
Αρχική	23530,9±1945,9	1107,2±56,4	479,8±31,3	4249,0±195,6	602,2±20,0	nd	150,0±6,9
Μάσηση	87,9±6,2	nd	1,7±0,1	9,9±2,1	2,4±0,2	nd	nd
Γαστρική	148,3±3,0	nd	1,6±0,1	14,5±0,5	2,7±0,1	nd	nd
<i>Μαύρα Κεράσια</i>							
Αρχική	nd	nd	80,4±1,4	2666,9±211,9	1665,7±11,3	27,5±16,1	283,2±10,0
Μάσηση	nd	nd	nd	2,9±0,1	3,2±0,2	nd	nd
Γαστρική	nd	nd	nd	6,3±1,4	4,9±1,3	nd	nd

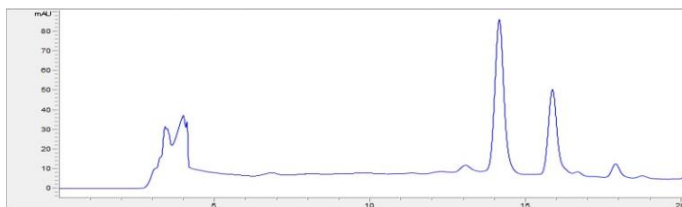
<i>Κορινθιακή Σταφίδα</i>							
Αρχική	nd	nd	40,8±26,2	nd	nd	183,6±42,4	92,1±69,2
Μάσηση	nd	nd	nd	nd	nd	1,4±0,1	0,5±0,3
Γαστρική	nd	nd	nd	nd	nd	2,3±0,5	0,7±0,6

nd, δεν ανιχνεύτηκε. Οι τιμές αφορούν σε τρία επιμέρους δείγματα.

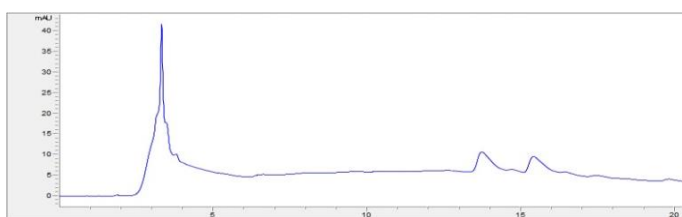
Αξίζει να σημειωθεί, όπως φαίνεται κι από την **Εικόνα 7.1**, ότι μικρές ποσότητες ανθοκυανινών ανιχνεύτηκαν σε όλα τα δείγματα ξηρών φρούτων, κατά τα διάφορα στάδια της πέψης, ακόμα και στα κλάσματα IN και OUT, ωστόσο σε μη ποσοτικοποιήσιμες περιεκτικότητες. Σε γενικά πλαίσια, οι ανθοκυανίνες θεωρούνται ασταθή συστατικά σε συνθήκες ήπια αλκαλικού περιβάλλοντος, όπως αυτές που επικρατούν στον εντερικό αυλό. Με βάση τη βιβλιογραφία κατά την εντερική πέψη *in vitro* λαμβάνει χώρα σημαντική αποικοδόμηση και υποβάθμιση των ανθοκυανινών, όπως αυτό έχει διαφανεί στις περιπτώσεις κόκκινου κρασιού, αρόνιας και χυμού ροδιού (Bermudez-Soto et al., 2007, Lingua et al., 2018, Perez-Vicente et al., 2002). Σημαντικός παράγοντας για τη σταθερότητα των ανθοκυανινών κατά τη διέλευσή τους από το γαστρεντερικό αυλό είναι η μοριακή δομή τους. Οι Martini et al., (2018) έδειξαν ότι οι ρουτινοζίτες των ανθοκυανιδινών που περιέχονται στα κεράσια επέδειξαν μεγαλύτερη σταθερότητα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα γλυκοζυλιωμένα παράγωγα ανθοκυανιδινών, γεγονός που είναι σε σχετική συμφωνία με τα παρόντα ευρήματα, ενώ οι ίδιοι συγγραφείς θεωρούν ότι τα φρούτα που περιέχουν κυρίως ρουτινοζίτες ανθοκυανιδινών ίσως παρέχουν σημαντικές ποσότητες ανθοκυανινών στο έντερο. Στη μελέτη των Liang et al. (2012)δείχθηκε ότι κατά τη γαστρική φάση της πέψης οι ανθοκυανίνες μιας ποικιλίας μούρων είναι βιοδιαθέσιμες κατά 98%, ποσοστό σημαντικά υψηλότερο από το προσδιοριζόμενο στην παρούσα μελέτη, και μειώθηκαν σημαντικά ή ακόμα και απουσίαζαν από τα δείγματα μετά την εντερική φάση.



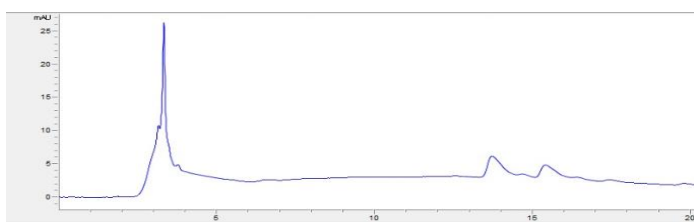
Πρότυπο ανθοκυανινών



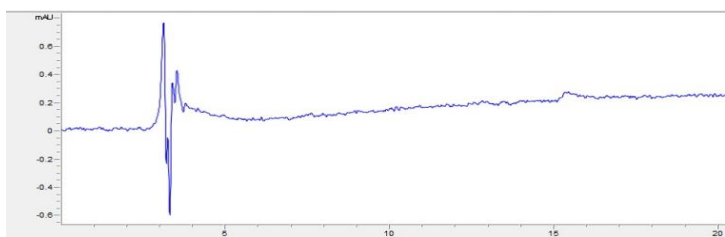
Μαύρο κεράσι εκχύλισμα



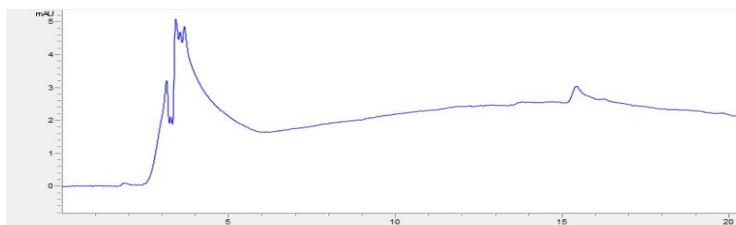
Μαύρο κεράσι μάσηση



Μαύρο κεράσι γαστρική



Μαύρο κεράσι επιθήλιο



Μαύρο κεράσι εντερικός αυλός

Εικόνα 7.1. Ενδεικτικά χρωματογραφήματα ανθοκυανινών που ανιχνεύθηκαν μετά από τα διάφορα στάδια της *in vitro* πέψης στα 520 nm.

Συμπερασματικά, κατά τη διαδικασία της *in vitro* πέψης, τα απλά φαινολικά συστατικά και οι ανθοκυανίνες επέδειξαν διαφορετική συμπεριφορά. Τα ανωτέρω ευρήματα μπορούν να αποδοθούν σε διάφορους παράγοντες όπως η ενζυμική δραστηριότητα, η μικροδομή του υποστρώματος του κάθε φρούτου, η συγκέντρωση ιόντων στις διάφορες φάσεις της πέψης και η διάρκεια της πέψης. Διαφοροποιήσεις παρατηρήθηκαν τόσο ως προς την ποσότητα όσο και ως προς τα είδη των φαινολικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα διαφορετικά ξηρά φρούτα. Ωστόσο στις περισσότερες περιπτώσεις φάνηκε να ισχύει η ίδια τάση, δηλαδή οι ποσότητες των φαινολικών συστατικών μετά το στάδιο της μάσησης ήταν μικρότερες αυτών που προσδιορίστηκαν στα εκχυλίσματά τους, ενώ στα δείγματα μετά τη γαστρική φάση ανιχνεύθηκε η μέγιστη περιεκτικότητα φαινολικών συστατικών, που σε κάποιες περιπτώσεις βρέθηκε μεγαλύτερη ακόμα και από την αντίστοιχη των εκχυλισμάτων των ξηρών φρούτων. Ευρήματα τέτοιου είδους, μας οδηγούν στην υπόθεση ότι κατά τη γαστρική φάση της πέψης, οι συνθήκες όξινου pH που επικρατούν προάγουν την απελευθέρωση των φαινολικών συστατικών από το υπόστρωμα των ξηρών φρούτων.

Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε έρευνα για τις βιοπροσβάσιμες φαινολικές ενώσεις δέκα ελληνικών αποξηραμένων φρούτων. Κάνοντας μια αναδρομή στη διεθνή βιβλιογραφία εύκολα διαπιστώνει κανείς ότι υπάρχει σημαντικό κενό αναφορικά με τη βιοπροσβασιμότητα *in vitro* των φυτοχημικών μικροσυστατικών που περιέχονται σε ελληνικά αποξηραμένα φρούτα. Έτσι, όχι απλά έλαβε χώρα αξιολόγηση των εκχυλισμάτων των ελληνικών αποξηραμένων φρούτων για το περιεχόμενό τους σε πολικά φαινολικά συστατικά όπως αυτό αναφέρθηκε εκτενώς παραπάνω, αλλά και προσδιορισμός των ποσοτήτων αυτών των φαινολικών συστατικών που ήταν βιοπροσβάσιμα μετά από τα διάφορα στάδια πέψης *in vitro*.

Στις μέρες μας οι μέθοδοι προσομοίωσης πέψης *in vitro* χρησιμοποιούνται ευρέως, διότι είναι γρήγορες, ασφαλείς και δεν έχουν τους ίδιους δεοντολογικούς/ηθικούς περιορισμούς με τις *in vivo* μελέτες. Παρόλο που τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με τη χρήση του μοντέλου προσομοίωσης πέψης *in vitro* δε μπορούν να προβλέψουν απόλυτα τις αντίστοιχες επικρατούσες συνθήκες στο ανθρώπινο σώμα, μπορούμε σίγουρα να ισχυριστούμε ότι αυτό το μοντέλο είναι αρκετά χρήσιμο για τη διερεύνηση της επίδρασης του υποστρώματος των τροφίμων και της δράσης των ενζύμων στη βιοδιαθεσιμότητα των φαινολικών συστατικών. Ωστόσο, τα μοντέλα πέψης *in vitro* μπορούν να θεωρηθούν ως μια σχετικά νέα μέθοδος και ως εκ τούτου, πρέπει να διεξαχθούν περαιτέρω μελέτες για να υποστηριχθούν τα ευρήματα της παρούσας μελέτης.

Κεφάλαιο 8°

Συμπεράσματα- Προτάσεις μελλοντικής έρευνας

Στόχος της παρούσας διατριβής ήταν η αξιολόγηση ελληνικών ξηρών φρούτων ως προς τα περιεχόμενα βιοδραστικά μικροσυστατικά τους. Επιμέρους στόχους αποτέλεσαν η αξιολόγηση για πρώτη φορά ελληνικών αποξηραμένων φρούτων ως προς τις περιεχόμενες πολικές φαινολικές ενώσεις και βιταμίνες του συμπλέγματος Β, η εφαρμογή, μετά από βελτιστοποίηση, ενόργανων μεθόδων προσδιορισμού των βιοδραστικών μικροσυστατικών καθώς και η αξιολόγηση των διαθέσιμων προς απορρόφηση (βιοπροσβάσιμων) πολικών φαινολών ελληνικών ξηρών φρούτων μετά από εφαρμογή ενός στατικού μοντέλου προσομοίωσης πέψης. Επιπλέον, στην Κορινθιακή σταφίδα έλαβε χώρα μια ενδεδειγμένη μελέτη αναφορικά με την επίδραση διαφόρων παραγόντων, ήτοι της περιοχής καλλιέργειας, της καλλιεργητικής πρακτικής, της εσοδείας και της μεθόδου ξήρανσης, στο περιεχόμενο του τελικού προϊόντος σε βιοδραστικά μικροσυστατικά (πολικές φαινόλες ή/και βιταμίνες Β). Από τη μελέτη αυτή προέκυψε μια σειρά συμπερασμάτων όπως αποτυπώνονται συνοπτικά ακολούθως:

Για πρώτη φορά έλαβε χώρα μια οριζόντια αξιολόγηση ελληνικών αποξηραμένων φρούτων ως προς τα περιεχόμενα φυτοχημικά τους. Διαπιστώθηκε ότι τα ελληνικά ξηρά φρούτα περιέχουν πολικές φαινολικές ενώσεις και βιταμίνες του συμπλέγματος Β.

Έως και 8 βιταμερή του συμπλέγματος Β προσδιορίστηκαν στα ξηρά φρούτα, ενώ κύριες βιταμίνες των ξηρών φρούτων ήταν η Β1 και Β6. Η κατανάλωση περίπου 18 g ελληνικών ξηρών φρούτων, δηλαδή μιας μικρο-μερίδας όπως ορίζεται στη βάση δεδομένων Nutrient του 2003 για το σχεδιασμό γευμάτων, φάνηκε ότι μπορεί να συμβάλει στην ημερήσια πρόσληψη βιταμινών.

Στα ξηρά φρούτα της μελέτης ανιχνεύθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν τα φαινολικά οξέα γαλλικό οξύ, χλωρογενικό οξύ, νεοχλωρογενικό οξύ και *p*-κουμαρικό οξύ καθώς και η κατεχίνη. Επίσης σε αρκετά ξηρά φρούτα ανιχνεύθηκε και ποσοτικοποιήθηκε ρουτίνη και κάποιες ανθοκυανίνες (3-*O*-γλυκοζίτης δελφινιδίνης, 3-γλυκοζυλο-ρουτινοζίτης της κυανιδίνης, ένα παράγωγο κυανιδίνης, 3-*O*-γλυκοζίτης κυανιδίνης, 3-*O*-ρουτινοζίτης κυανιδίνης, 3-*O*-γλυκοζίτης πεονιδίνης, 3-*O*-γλυκοζίτης μαλβιδίνης).

Το περιεχόμενο της Κορινθιακής σταφίδας σε υδατοδιαλυτές βιταμίνες του συμπλέγματος Β αξιολογήθηκε με βάση τις διαφορετικές περιοχές καλλιέργειας, τα διαφορετικά υψόμετρα

καλλιέργειας και τις διαφορετικές εσοδείες. Η νιασίνη και η βιταμίνη B6 φάνηκε να αποτελούν τις κύριες βιταμίνες της Κορινθιακής σταφίδας μεταξύ των βιταμινών που αξιολογήθηκαν. Το περιεχόμενο σε νιασίνη βρέθηκε να επηρεάζεται από την περιοχή καλλιέργειας αλλά και από το υψόμετρο καλλιέργειας. Όσον αφορά στις υπόλοιπες βιταμίνες/βιταμερή, παρατηρήθηκαν μικρές διαφοροποιήσεις στο περιεχόμενό τους μεταξύ των δειγμάτων των διαφορετικών περιοχών καλλιέργειας, του διαφορετικού υψομέτρου καλλιέργειας αλλά και των διαφορετικών καλλιεργητικών εσοδειών, χωρίς όμως να είναι σημαντικές για τον χαρακτηρισμό του προϊόντος. Η μελέτη επί συνόλου έδειξε ότι η Κορινθιακή σταφίδα μπορεί να συνεισφέρει στην ημερήσια πρόσληψη βιταμινών.

Το περιεχόμενο Κορινθιακής σταφίδας σε ολικές και επιμέρους ανθοκυανίνες αξιολογήθηκε για πρώτη φορά στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης. Το προϊόν βρέθηκε να περιέχει μέχρι πέντε 3-*O*-γλυκοζίτες ανθοκυανιδινών ενώ τα είδη που ήταν σε αφθονία ήταν οι 3-*O*-γλυκοζίτες της μαλβιδίνης, της πεονιδίνης και της κυανιδίνης. Μεταξύ υποκατηγοριών όσο και μεταξύ των περιοχών καλλιέργειας παρατηρήθηκαν διακυμάνσεις στο περιεχόμενο σε ολικές και επιμέρους ανθοκυανίνες. Η συνεισφορά των 3-*O*-γλυκοζιτών ανθοκυανιδινών Κορινθιακής σταφίδας στην εκτιμώμενη ημερήσια πρόσληψη πολικών φαινόλων είναι μάλλον χαμηλή. Ωστόσο, τα συστατικά αυτά σε συνδυασμό με άλλα πολικά φαινολικά συστατικά που περιέχονται στο προϊόν, καθιστούν την Κορινθιακή σταφίδα πηγή υδρόφιλων αντιοξειδωτικών συστατικών που ασφαλώς κατέχει μια θέση στη διατροφή μας.

Η συγκριτική μελέτη της ξήρανσης Κορινθιακής σταφίδας υπό συνθήκες ήλιου και σκιάς κατέδειξε ότι η ξήρανση υπό συνθήκες σκίασης οδηγεί σε προϊόντα με υψηλότερο περιεχόμενο σε ολικές φαινόλες, ολικές ανθοκυανίνες, ολικές φλαβονόλες σε σύγκριση με τις ξηρανθείσες στον ήλιο σταφίδες. Στις περισσότερες περιπτώσεις το περιεχόμενο σε επιμέρους ανθοκυανίνες ήταν ποιοτικά και ποσοτικά μεγαλύτερο στις ξηρανθείσες υπό σκιά σταφίδες. Στο πλαίσιο αυτό, η ξήρανση υπό σκιά μπορεί να θεωρηθεί ως μια ελκυστική και αποτελεσματική μέθοδος για την παραγωγή Κορινθιακής σταφίδας, ενώ το χαμηλό κόστος και η ευκολία εφαρμογής πρέπει επίσης να προσμετρηθούν στα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου. Βέβαια, το περιεχόμενο σε φυτοχημικά και στις δύο περιπτώσεις ήταν εντός του εύρους περιεκτικότητας φυτοχημικών της Κορινθιακής σταφίδας.

Η συν τω χρόνω επίδραση της εκάστοτε μεθόδου ξήρανσης στο περιεχόμενο της Κορινθιακής σταφίδας σε βιοδραστικά μικρο-συστατικά έδειξε ότι η διαδικασία της ξήρανσης του σταφυλιού προς παραγωγή Κορινθιακής σταφίδας μείωσε το περιεχόμενο σε πολικές φαινόλες και στις

τρεις μεθόδους ξήρανσης που αξιολογήθηκαν. Παρόλα αυτά η Κορινθιακή σταφίδα βρέθηκε να διατηρεί βιοδραστικά μικροσυστατικά. Εκθετικές καμπύλες παλινδρόμησης φάνηκε να περιγράφουν καλύτερα το ρυθμό αφυδάτωσης και την περιεκτικότητα σε νερό της Κορινθιακής σταφίδας, ενώ η απώλεια υγρασίας φάνηκε να περιγράφεται καλύτερα από πολυωνυμική καμπύλη παλινδρόμησης. Η μεταβολή των επιμέρους τάξεων φαινολικών συστατικών της Κορινθιακής σταφίδας βρέθηκε ότι, σε όλες τις μεθόδους ξήρανσης, ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης.

Κατά τη διαδικασία της προσομοίωσης της πέψης των ξηρών φρούτων φάνηκε ότι εν γένει ένα ποσοστό των πολικών φαινολών τους είναι βιοπροσβάσιμο. Μάλιστα για όλα τα ξηρά φρούτα της μελέτης δείχθηκε ότι πολικές φαινόλες, προσδιοριζόμενες ως ολικό φαινολικό περιεχόμενο, φθάνουν στον εντερικό αυλό και εισέρχονται στο εντερικό επιθήλιο, ενώ στις περισσότερες των περιπτώσεων εντός του προσομοιωτή εντερικού επιθηλίου βρίσκονται και επιμέρους τάξεις πολικών φαινολών. Τα απλά φαινολικά συστατικά και οι ανθοκυανίνες επέδειξαν διαφορετική συμπεριφορά. Διαφοροποιήσεις παρατηρήθηκαν τόσο ως προς την ποσότητα όσο και ως προς τα είδη των φαινολικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν κατά τα επιμέρους στάδια της πέψης για τα διαφορετικά ξηρά φρούτα. Ωστόσο στις περισσότερες περιπτώσεις φάνηκε να ισχύει η ίδια τάση, δηλαδή το βιοπροσβάσιμο ποσοστό φαινολικών συστατικών μεγιστοποιήθηκε μετά το στάδιο της γαστρικής πέψης. Σε κάποιες περιπτώσεις η γαστρική πέψη οδήγησε σε υψηλότερο προσδιοριζόμενο περιεχόμενο πολικών φαινολών συγκριτικά με το εκχυλιζόμενο με οργανικό διαλύτη, υποστηρίζοντας την προαγωγή της απελευθέρωσης φαινολικών συστατικών από το υπόστρωμα των ξηρών φρούτων υπό τις συνθήκες αυτές. Η παρούσα μελέτη διεξήχθη για πρώτη φορά σε ελληνικά αποξηραμένα φρούτα.

Παρά το γεγονός ότι το περιεχόμενο των ελληνικών ξηρών φρούτων σε βιοδραστικά μικροσυστατικά και η βιοπροσβασιμότητα αυτών μελετήθηκαν εκτενώς στην παρούσα διατριβή, απαιτείται περαιτέρω έρευνα για τη σε βάθος κατανόηση της επίδρασης τόσο του υποστρώματος του κάθε φρούτου όσο και της ξήρανσης στο περιεχόμενο των ξηρών φρούτων σε βιοδραστικά μικροσυστατικά. Συνιστώσες της μελλοντικής ερευνητικής κατεύθυνσης αποτελούν τα ακόλουθα:

- Εφαρμογή της ξήρανσης υπό σκιά σε βιομηχανική κλίμακα για την παραγωγή νέων, πιθανά βελτιωμένων ποιοτικά/θρεπτικά προϊόντων.

- Εκτενής μελέτη αναφορικά με το κατά πόσο επηρεάζουν παράγοντες όπως η μέθοδος της ξήρανσης και οι πεδοκλιματικές συνθήκες τη σύσταση σε μικροσυστατικά άλλων ελληνικών ξηρών φρούτων, π.χ. ξηρά σύκα και ροδάκινα.
- Εφαρμογή ή/και ανάπτυξη χρωματογραφικών μεθόδων (HPLC και/ή LC-MS) για τον προσδιορισμό επιπλέον, μη προσδιορισθέντων, φαινολικών συστατικών ή ακόμα και μείωση των ορίων ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης για τα ήδη αξιολογηθέντα συστατικά.
- Διερεύνηση της επίδρασης άλλων τεχνολογικών διαδικασιών (π.χ. έψηση) στο περιεχόμενο των ξηρών φρούτων σε βιοδραστικά μικροσυστατικά.
- Διερεύνηση πιθανών αλληλεπιδράσεων/συνεργιών στα πλαίσια μιας μελέτης βιοπροσβασιμότητας, των βιοδραστικών μικροσυστατικών που περιέχονται στα ξηρά φρούτα, όταν αυτά καταναλώνονται σε συνδυασμό με άλλα τρόφιμα (π.χ. ξηροί καρποί) ή σε σύνθετα τρόφιμα (π.χ. κέικ, με δημητριακά).
- Συγκριτική μελέτη διαφόρων παραδοσιακών μεθόδων επεξεργασίας φρούτων (π.χ. ξήρανση, κομπόστα, μαρμελάδα, γλυκό κουταλιού) αναφορικά με το περιεχόμενο σε βιοδραστικά μικροσυστατικά και ταυτόχρονη αξιολόγηση της επίδρασης της προσθήκης ζάχαρης ή όχι ή της εκμετάλλευσης των περιεχόμενων στα φρούτα σακχάρων.
- Διερεύνηση του κατά πόσο επηρεάζουν παράγοντες όπως η σύσταση του εδάφους και οι πεδοκλιματικές συνθήκες (π.χ. υψόμετρο και περιοχή καλλιέργειας) το περιεχόμενο ξηρών φρούτων σε μέταλλα.
- Ανάπτυξη ή/και βελτιστοποίηση μεθόδων προσδιορισμού καροτενοειδών/προβιταμινών σε ξηρά φρούτα (π.χ. ροδάκινα).

Βιβλιογραφία

<http://www.agrocapital.gr>, Πρόσβαση στις 18 Δεκεμβρίου 2018.

Alberto, M. R., Gómez-Cordovés, C., & Manca De Nadra, M. C. (2004). Metabolism of gallic acid and catechin by *Lactobacillus hilgardii* from wine. *Journal Agriculture and Food Chemistry*, 52, 6465-6469.

Aleixandre, A., & Miguel, M. (2008). Dietary fiber in the prevention and treatment of metabolic syndrome: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48, 905-912.

Al-Farsi, M. A. & Lee, C. Y. (2008). Optimization of phenolics and dietary fibre extraction from date seeds. *Food Chemistry*, 108, 977-985.

Anderson, J. W., & Waters, A. R. (2013). Raisin consumption by humans: Effects on glycemia and insulinemia and cardiovascular risk factors. *Journal of Food Science*, 78, S1, A11-A17.

Andreotti, C., Ravaglia, D., Ragaini, A., & Costa, G. (2008). Phenolic compounds in peach (*Prunus persica*) cultivars at harvest and during fruit maturation. *Annals of Applied Biology*, 153, 11–23.

Anyakora, G., Afolami, I., Ehianeta, T., & Onwumere, F. (2008). HPLC analysis of nicotinamide, pyridoxine, riboflavin and thiamin in some selected food products in Nigeria. *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 2, 029–036.

AOAC International PVMP, Peer-Verified Methods Program. Manual on policies and procedures, Arlington, Va, USA (1993).

Arjmandi, B. H., Khalil, D. A., Lucas, E. A., Georgis, A., Stoecker, B. J., Hardin, C., Payton, M. E. and Wild, R. A. (2002). Dried plums improve indices of bone formation in postmenopausal women. *Journal of Women's Health & Gender-Based Medicine*, 11, 61–68.

Arnous, A., Makris, D. P., & Kefalas, P. (2002). Correlation of pigment and flavanol content with antioxidant properties in selected aged regional wines from Greece. *Journal of Food composition and Analysis*, 15, 655–665.

- Arvaniti, O. S., Samaras, G., Gatidou, G., Thomaidis, N. S., & Stasinakis, A. S. (2019). Review on fresh and dried figs: Chemical analysis and occurrence of phytochemical compounds, antioxidant capacity and health effects. *Food Research International*, 119, 244–267.
- Asami, D. K., Hong, Y., Barrett, D. M. and Mitchell, A. E. (2003). Comparison of total phenolic and ascorbic acid content of freeze-dried and air-dried marionberry, strawberry and corn grown using conventional, organic and sustainable agricultural practices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 1237–1241.
- Bakkar, Z. A., Fulford, J., Gates, P. E., Jackman, S. R., Jones, A. M., Bond, B., & Bowtell, J. L. (2019). Montmorency cherry supplementation attenuates vascular dysfunction induced by prolonged forearm occlusion in overweight middle-aged men. <https://doi.org/10.1152/japplphysiol.00804.2018>.
- Ball, G.F.M. (2006). Vitamins in foods. Analysis, bioavailability, and stability. *International Journal of Food Properties*, 9, 927–928.
- Ballistreri, G., Continella, A., Gentile, A., Amenta, M., Fabroni, S., & Rapisarda, P. (2013). Fruit quality and bioactive compounds relevant to human health of sweet cherry (*Prunus avium* L.) cultivars grown in Italy. *Food Chemistry*, 140, 630–638.
- Barbanti, D., Mora, B., Ferrarini, R., Tornielli, G. B., Cipriani, M. (2008). Effect of various thermo-hygrometric conditions on the withering kinetics of grapes used for the production of “Amarone” and “Recioto” wines. *Journal of Food Engineering*, 85, 350-358.
- Barnes, J. L., Schramm, D. D., Keen, C., Painter, J. E., & Waters, A. R. (2011). Raisin consumption may lower circulating oxidized LDL levels, potentially decreasing the risk of coronary heart disease. *Journal of the American Dietetic Association*, 111, A46.
- Barroso, J.M., Pombeiro, L. & Rato, A.E. (2017). Impacts of crop level, soil and irrigation management in grape berries of cv ‘Trincadeira’ (*Vitis vinifera* L.). *Journal of Wine Research*.
- Basu, S., Michaelsson, K., Olofsson, H., Johansson, S., & Melhus, H. (2001). Association between oxidative stress and bone mineral density. *Biochemical Biophysical Research Communications*, 288, 275–279.

- Bays, H., Weiter, K., & Anderson, J. W. (2015). A randomized study of raisins versus alternative snacks on glycemic control and other cardiovascular risk factors in patients with type 2 diabetes mellitus. *The Physician and Sport Medicine*, 1-7.
- Bellincontro, A., De Santis, D., Botondi, R., Villa, I., & Mencarelli, F. (2004). Different postharvest dehydration rates affect quality characteristics and volatile compounds of Malvasia, Trebbiano and Sangiovese grapes for wine production. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84, 1791–1800.
- Bellincontro, A., Nicoletti, I., Valentini, M., Tomas, A., De Santis, D., Corradini, D., & Mencarelli, F. (2009). Integration of nondestructive techniques with destructive analyses to study postharvest water stress of winegrapes. *American Journal of Enology and Viticulture*, 60, 57–65.
- Bennett, L. E., Jegasothy, H., Konczak, I., Frank, D., Sudharmarajan, S., & Clingeleffer, P. R. (2011). Total polyphenolics and anti-oxidant properties of selected dried fruits and relationships to drying conditions. *Journal of Functional Foods*, 3, 115–124.
- Bermudez-Soto, M. J., Tomas-Barberan, F. A., & Garcia-Conesa, M. T. (2007). Stability of polyphenols in chokeberry (*Aronia melanocarpa*) subjected to in vitro gastric and pancreatic digestion. *Food Chemistry*, 102, 865–874.
- Bhandari, S. D., Gregory, J. F. (1990). Inhibition by selected food components of human and porcine intestinal pteroylpolyglutamate hydrolase activity. *American Journal of Clinical Nutrition*, 51, 87–94.
- Bonerz, D., Wurth, K., Dietrich, H., & Will, F. (2007). Analytical characterization and the impact of ageing on anthocyanin composition and degradation in juices from five sour cherry cultivars. *European Food Research and Technology*, 224, 355–364.
- Bonghi, C., Rizzini, F.M., Gambuti, A., Moio, L., Chkaiban, L., & Tonutti, P. (2012). Phenol compound metabolism and gene expression in the skin of wine grape (*Vitis vinifera* L.) berries subjected to partial postharvest dehydration. *Postharvest Biology and Technology*, 67, 102–109.
- Booth, S. L., Sadowski, J. A., Pennington, G. A. T. (1995). Phylloquinone (Vitamin K) Content of foods in the U.S. food and drug administration's total diet study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43, (6), 1574-1579.

- Bordignon-Luiz, M.T., Gauche, C., Gris, E.F., and Falcao, L.D. (2007). Colour stability of anthocyanins from Isabel grapes (*Vitis labrusca* L.) in model systems. *LWT*, 40, 594–599.
- Bouayed, J., Hoffmann, L., & Bohn, T. (2011). Total phenolics, flavonoids, anthocyanins and antioxidant activity following simulated gastro-intestinal digestion and dialysis of apple varieties: bioaccessibility and potential uptake. *Food Chemistry*, 128, 14-21.
- Βουδούρη, Ε. Κ., Κοντομηνά, Μ. Γ. (1983). Εισαγωγή στη χημεία τροφίμων. ΟΕΔΒ.
- Boyer, J., & Liu, R. H. (2004). Apple phytochemicals and their health benefits. *Nutrition Journal*, 3, 5.
- Brandon, E. F., Bakker, M. I., Kramer, E., Bouwmeester, H., Zuidema, T., Alewijn, M. (2014). Bioaccessibility of vitamin A, vitamin C and folic acid from dietary supplements, fortified food and infant formula. *International Journal of Food Science and Nutrition*, 65, 426-435.
- Bureau, J. L., Bushway, R. J. (1986). HPLC determination of carotenoids in fruits and vegetables in the United States. *Journal of Food Science*, 52, 128-130.
- Calin-Sanchez, A., Figiel, A., Hernandez, F., Melgarejo, P., Lech, K., and Carbonell-Barrachina, A.A. (2013). Chemical composition, antioxidant capacity, and sensory quality of pomegranate (*Punica granatum* L.) arils and rind as affected by drying method. *Food Bioprocess Technology*, 6, 1644-1654.
- Caliskan, O., & Polat, A. A. (2011). Phytochemical and antioxidant properties of selected fig (*Ficus carica* L.) accessions from the eastern Mediterranean region of Turkey. *Scientia Horticulturae*, 128, 473–478.
- Canadanovic-Brunet, J. M., Vulic, J. J., Cetkovic, G. S., Djilas, S. M., & Saponjac, V. T. Tumbas. (2013). Bioactive compounds and antioxidant properties of dried apricot. *Acta Periodica Technologica, APTEFF*, 44, 193-204.
- Cantin, C. M., Moreno, M. A., & Gogorcena, Y. (2009). Evaluation of the antioxidant capacity, phenolic compounds, and vitamin C content of different peach and nectarine [*Prunus persica* (L.) Batsch] breeding progenies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 4586–4592.
- Cao, S., Liu, L., Lu, Q., Xu, H., Pan, X. & Wang, K. (2009). Integrated effects of ascorbic acid, flavonoids and sugars on thermal degradation of anthocyanins in blood orange juice. *European Food Research and Technology*, 228, 975–983.

- Capanoglu, E. (2014). Investigating the antioxidant potential of turkish dried fruits. *International Journal of Food Properties*, 17, 690-702.
- Carranza-Concha, J., Benlloch, M., Camacho, M. M., & Martínez-Navarrete, N. (2012). Effects of drying and pretreatment on the nutritional and functional quality of raisins. *Food and Bioproducts Processing*, 90, 243–248.
- Castañeda-Ovando, A., Pacheco-Hernández, M., Páez-Hernández, E., Rodríguez, J. A., Andrés Galán-Vidal, C. (2009). Chemical studies of anthocyanins: A review. *Food Chemistry*, 113, 859–871.
- Castenmiller, J. J., van de Poll, C. J., West, C. E., Brouwer, I. A., Thomas, C. M., van Dusseldorp, M. (2000). Bioavailability of folate from processed spinach in humans. Effect of food matrix and interaction with carotenoids. *Annals of Nutrition and Metabolism*, 44, 163–169.
- Chang, S. K, Alasalvar, C, & Shahidi, F. (2016). Review of dried fruits: Phytochemicals, antioxidant efficacies, and health benefits. *Journal of Functional Foods*, 21, 113-132.
- Chiou, A., Karathanos, Vaïos T., Mylona, A., Salta, F. N., Preventi, F., & Andrikopoulos, N. K. (2007). Currants (*Vitis vinifera* L.) content of simple phenolics and antioxidant activity. *Food Chemistry*, 102, 516–522.
- Chiou, A., Panagopoulou, E. A., Gatzali, F. De Marchi, S., & Karathanos, V. T. (2014a). Anthocyanins content and antioxidant capacity of Corinthian currants (*Vitis vinifera* L. var. Apyrena). *Food Chemistry*, 146, 157–165.
- Chiou, A., Panagopoulou, E.A., & Karathanos, V.T. (2014b). Anthocyanins and other flavonoids in dried fruits of the Mediterranean area. *Handbook of Anthocyanins: Food Sources, Chemical Applications and Health Benefits*. (pp. 395-420). Nova Science Publishers, Inc.
- Chkaïban, L., Botobdi, R., Bellicontro, A. D., De Santis, A. D., Kefalas, P., Mencarelli, F. (2007). Influence of postharvest water stress on lipoxygenase and alcohol dehydrogenase activities, and on the composition of some volatile compounds of Gewürztraminer grapes dehydrated under controlled and uncontrolled thermohygrometric conditions. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 13, 142–149.
- Chun, O. K., & Kim, D. O. (2004). Consideration on equivalent chemicals in total phenolic assay of chlorogenic acid-rich plums. *Food Research International*, 37, 337–342.

- Clegg, K. M. (1964). Non-enzymatic browning of lemon juice. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 15, 878-885.
- Contessa, C., Mellano, M. G., Beccaro, G. L., Giusiano, A., & Botta, R. (2013). Total antioxidant capacity and total phenolic and anthocyanin contents in fruit species grown in Northwest Italy. *Scientia Horticulturae*, 160, 351–357.
- Cremin, P., Kasim-Karakas, S., & Waterhouse, A. L. (2001). LC/ES-MS detection of hydroxycinnamates in human plasma and urine. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 49, 1747–1750.
- Crozier, A. A., Jaganath, I. B., & Clifford, M. N. (2009). Dietary phenolics: chemistry, bioavailability and effects on health. *Natural Product Reports*, 26, 1001-1043.
- Cvek, J., Medić-Šarić, M., Jasprica I., Zubčić, S., Vitali, D., Mornar, A., Vedrinar-Dragojević, I., Tomić, S. (2007). Optimization of an extract procedure and chemical characterization of Croatian propolis tinctures. *Phytochemical Analysis*, 18, 451-459.
- da Silva, E. S., Brandão, S. C. R., da Silva, A. L., da Silva, J. H. F., Coêlho, A. C. D., & Azoubel. P. M. (2019). Ultrasound-assisted vacuum drying of nectarine. *Journal of Food Engineering*, 246, 119–124.
- Day, A. J., Canada, F. J., Diaz, J. C., Kroon, P. A., McLauchlan, W. R. , Faulds, C. B., et al. (2000). Dietary flavonoid and isoflavone glycosides are hydrolysed by the lactase site of lactase phlorizin hydrolase. *FEBS Letters*, 468, 166-170.
- De Backer, G., Ambrosioni, E., Borch-Johnsen, K., Brotons, C., Cifkova, R., Dallongeville, J., Ebrahim, S., Faergeman, O., Graham, I., Mancina, G., Cats, V.M., Orth-Gomer, K., Perk, J., Pyörälä, K., Rodicio, J.L., Sans, S., Sansoy, V., Sehtem, U., Silber, S., Thomsen, T., Wood, D. (2003). European guidelines on cardiovascular disease prevention in clinical practice. The European Society of Cardiology, 24, 1601-1610.
- De Rosso, V. V., & Mercadante, A. Z. (2007). Evaluation of colour and stability of anthocyanins from tropical fruits in an isotonic soft drink system. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 8, 347–352.
- Del Caro, A., & Piga, A. (2008). Polyphenol composition of peel and pulp of two Italian fresh Fig fruits cultivars (*Ficus carica* L.). *European Food Research and Technology*, 226, 715–719.

- Del Rio, D., Rodriguez-Mateos, A., Spencer, J.P.E., Tognolini, M., Borges, G., Crozier, A. (2013). Dietary (Poly)phenolics in human health: structures, bioavailability, and evidence of protective effects against chronic diseases. *Antioxidants & Redox Signaling*, 18, 1819-1892.
- de Pascual-Teresa, S., Moreno, D. A., & García-Viguera, C. (2010). Flavanols and anthocyanins in cardiovascular health: A review of current evidence. *International Journal of Molecular Sciences*, 11, 1679–1703.
- Dimitrovska, M., Bocevska, M., Dimitrovski, D., & Murkovic M. (2011). Anthocyanin composition of Vranec, Cabernet Sauvignon, Merlot and Pinot Noir grapes as indicator of their varietal differentiation. *European Food Research and Technology*, 232, 591–600.
- Donovan, J. L., Meyer, A. S., & Waterhouse, A. L. (1998). Phenolic composition and antioxidant activity of prunes and prune juice (*Prunus domestica*). *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 46, 1247–1252.
- Doymaz, I. (2004). Pretreatment effect on sun drying of mulberry fruits (*Morus alba L.*). *Journal of Food Engineering*, 65, 205-209.
- Dragovic-Uzelac, V., Levaj, B., Mrkic, V., Bursac, D., Boras, M. (2007). The content of polyphenols and carotenoids in three apricot cultivars depending on stage of maturity and geographical region. *Food Chemistry*, 102, 966-975.
- Duenas, M., Perez-Alonso, J. J., Santos-Buelga, C., Escribano-Bailo, T. (2008). Anthocyanin composition in fig (*Ficus carica L.*) *Journal of Food Composition and Analysis*, 21, 107–115.
- Duthie, G. G. (1999). Polyphenols and nutritional antioxidants. *British Journal of Nutrition*, 81, 425-426.
- Ekanayake, A., Nelson, P. E. (1986). An *in vitro* method for estimating biologically available vitamin B6 in processed foods. *British Journal of Nutrition*, 55, 235–244.
- Elfalleh, W., Nasri, N., Marzougui, N., et al., (2009). Physico-chemical properties and DPPH-ABTS scavenging activity of some local pomegranate (*Punica granatum*) ecotypes. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 60, (2), 197–210.
- Fang, N., Yu, S., & Prior, R. L. (2002). LC/MS/MS characterization of phenolic constituents in dried plums. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50, 3579–3585.

FAOSTAT. (2015). <http://faostat3.fao.org/home/E>

Farajian, P., Katsagani, M., & Zampelas, A. (2010). Short-term effects of a snack including dried prunes on energy intake and satiety in normal weight individuals. *Eating Behaviors*, 11, 201–203.

Fardet, A., Richonnet, C., & Mazur, A. (2019). Association between consumption of fruit or processed fruit and chronic diseases and their risk factors: a systematic review of meta-analyses. *Nutrition Reviews*, 77 (6), 376–387.

Fazzari, M., Fukumoto, L., Mazza, G., Livrea, M. A., Tesoriere, L., & Marco, L. D. (2008). In vitro bioavailability of phenolic compounds from five cultivars of frozen sweet cherries (*Prunus avium* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 3561–3568.

Fernández-García, E., Carvajal-Lérida, I., Pérez-Gálvez, A. (2009). *In vitro* bioaccessibility assessment as a prediction tool of nutritional efficiency. *Nutrition Research*, 29, 751–60.

Ferreira, D., Guyot, S., Marnet, N., Delgadillo, I., Renard, C. M. G. C., & Coimbra, M. A. (2002). Composition of phenolic compounds in a Portuguese pear (*Pyrus communis* L. var. S. Bartolomeu) and changes after sun-drying. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50, 4537–4544.

Ferretti, G., Bacchetti, T., Belleggia, A., & Neri, D. (2010). Cherry Antioxidants: From farm to table. *Molecules*, 15, 6993–7005.

Food and Nutrition Board, Institute of Medicine, National Academies, Πρόσβαση 22 Νοεμβρίου 2018.

Francis, F. J. (1992). A new group of food colorants. *Trends in Food Science & Technology*, 3, 27–30.

Francis, F. J. A., & Markakis, P.C. (1989). Food colorants: anthocyanins. *Critical Reviews of Food Science and Nutrition*, 28, 273–314.

Frangipane, M. T., Ceccarelli, A., Mencarelli, F. and Anelli, G. (2007). Study of phenolic compounds in aleatico grapes dried in a forced air tunnel. *Italian Journal of Food Science*, 19, 203–208.

- Franke, A.A., Custer, L.J., Arakaki, C., and Murphy, S.P. Vitamin C and flavonoid levels of fruits and vegetables consumed in Hawaii. (2004). *Journal. of Food Compositional Analysis*, 17, 1-35.
- Furchner-Evanson, A., Petrisko, Y., Howarth, L. S., Nemoseck, T., & Kern, M. (2010). Type of snack influences satiety responses in adult women. *Appetite*, 54, 564–569.
- Gallaher, C. M., & Gallaher, D. D. (2009). Dried plums (prunes) reduce atherosclerosis lesion area in apolipoprotein E-deficient mice. *British Journal of Nutrition*, 101, 233–239.
- Galán, I., García, M. L., Selgas, M. D. (2010). Effects of irradiation on hamburgers enriched with folic acid. *Meat Science*, 84, 437–443.
- Gao, Q. H., Wu, C. S., Wang, M., Xu, B. N., & Du, L. J. (2012). Effect of drying of jujubes (*Ziziphus jujuba* Mill.) on the contents of sugars, organic acids, α -tocopherol, β -carotene and phenolic compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 9642-9648.
- Garrett, I. R., Boyce, B. F., Oreffo, R. O., Bonewald, L., Poser, J., & Mundy, G. R. (1990). Oxygen-derived free radicals stimulate osteoclastic bone resorption in rodent bone in vitro and in vivo. *Journal of Clinical Investigation*, 85, 632–639.
- Garrett, D. A., Failla, M. L., Sarama, R. J. (2000). Estimation of carotenoid bioavailability from fresh stir-fried vegetables using an in vitro digestion/Caco-2 cell culture model. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 11, 574–580.
- Garrido, J., & Borges, F. (2013). Wine and grape polyphenols — A chemical perspective. *Food Research International*, 54, 1844–1858.
- Gil, M. I., Tomas-Barberan, F. A., Hess-Pierce, B., & Kader, A. A. (2002). Antioxidant capacities, phenolic compounds, carotenoids, and vitamin c contents of nectarine, peach, and plum cultivars from California. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50, 4976-4982.
- Goncalves, A., Gleize, B., Bott, R., Nowicki, M., Amiot, M. J., Lairon, D., Borel, P., Reboul, E. (2011). Phytosterols can impair vitamin D intestinal absorption in vitro and in mice. *Molecular Nutrition and Food Research*, 55, S303–S311.
- Gonthier, M. P., Remesy, C., Scalbert, A., Cheynier, V., Souquet, J. M., Poutanen K., & Aura, A. M. (2006). Microbial metabolism of caffeic acid and its esters chlorogenic and caftaric acids by human faecal microbiota in vitro. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 60, 536–540.

- Graf, B. A., Milbury, P. E., & Blumberg, J. B. (2005). Flavonols, flavones, flavanones, and human health: Epidemiological evidence. *Journal of Medicinal Food*, 8, 281-290.
- Granado-Lorencio, F., Herrero-Barbudo, C., Blanco-Navarro, I., Pérez-Sacristán, B., Olmedilla-Alonso, B. (2009). Bioavailability of carotenoids and alpha-tocopherol from fruit juices in the presence of absorption modifiers: in vitro and in vivo assessment. *British Journal of Nutrition*, 101, 576–582.
- Green, R. J., Angus, S., Murphy, Schulz, B., Watkins, B. A., & Ferruzzi, M. G. (2007). Common tea formulations modulate in vitro digestive recovery of green tea catechins. *Molecular Nutrition and Food Research*, 51 (9), 1152-1162.
- Gropper, S. S, Smith, J. L. (2009). The digestive system: mechanism for nourishing the body. In: *Advanced Nutrition and Human Metabolism*, 5 edn. Belmont:Wadsworth, 33–62.
- Hart, D. J., Scott, K. J. (1995). Development and evaluation of an HPLC method for the analysis of carotenoids in foods, and the measurement of the carotenoid content of vegetables and fruits commonly consumed in the UK. *Food Chemistry*, 54, 101-111.
- He, F., Mu, L. Yan, G. L., Liang, N. N., Pan, Q. H., Wang, J., Reeves, M. J., & Duan, C. Q. (2010). Biosynthesis of anthocyanins and their regulation in colored grapes. *Molecules*, 15, 9057-9051.
- Herrero-Barbudo, M. C., Granado-Lorencio, F., Blanco-Navarro, I., Pérez-Sacristán, B., Olmedilla-Alonso, B. (2009) Applicability of an in vitro model to assess the bioaccessibility of vitamins A and E from fortified commercial milk. *International Dairy Journal* 19 64–67.
- Hollman, P. C., Bijlsman, M. N., van Gameren, Y., Cnossen, E. P., de Vries, J. H., & Katan, M. B. (1999). The sugar moiety is a major determinant of the absorption of dietary flavonoid glycosides in man. *Free Radical Research*, 31, 569-73.
- Hooshmand, S., & Arjmandi, B. H. (2009). Viewpoint: Dried plum, an emerging functional food that may effectively improve bone health. *Ageing Research Reviews*, 8, 122–127.
- Hooshmand, S., Chai, C., Saadat, R. L., Payton, M. E., Brummel-Smith, K., & Arjmandi, B. H. (2011). Comparative effects of dried plum and dried apple on bone in postmenopausal women. *British Journal of Nutrition*, 106, 923–930.

- Hussain, P. R., Chatterjee, S., Variyar, P. S., Sharma, A., Dar, M. A., & Wani, A. M. (2013). Bioactive compounds and antioxidant activity of gamma irradiated sun dried apricots (*Prunus armeniaca* L.). *Journal of Food Composition and Analysis*, 30, 59–66.
- INC, International Nut & Dried fruit. (2018). www.nutfruit.org
- Igual, M., García-Martínez, E., Martín-Esparza, M. E., & Martínez-Navarrete, N. (2012). Effect of processing on the drying kinetics and functional value of dried apricot. *Food Research International*, 47, 284–290.
- Ioannou I., Hafsa I., Hamdi S., Charbonnel C., Ghoul M. (2012). Review of the effects of food processing and formulation on flavonol and anthocyanin behavior. *Journal of Food Engineering*, 111, 208–217.
- Jaeger, S. R., Lee, P. Y., & Ares, G. (2018). Product involvement and consumer food-elicited emotional associations: Insights from emoji questionnaires. *Food Research International*, 106, 999–1011.
- Jaiswal V., DerMarderosian A., & Porter J. R. (2010). Anthocyanins and polyphenol oxidase from dried arils of pomegranate (*Punica granatum* L.). *Food Chemistry*, 118, 11–16.
- Jordheim M., Aaby K., Fossen T., Skrede F., & Anderseno. M. (2007). Molar absorptivities and reducing capacity of pyranoanthocyanins and other anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 10591–10598.
- Juániz, I., Ludwig, I. L., Bresciani, L., Dall'Asta, M., Mena, P., Del Rio, D., Cid, C., de Peña, M. P. (2017). Bioaccessibility of (poly)phenolic compounds of raw and cooked cardoon (*Cynara cardunculus* L.) after simulated gastrointestinal digestion and fermentation by human colonic microbiota. *Journal of Functional Foods*, 32, 195–207.
- Kaliora, A. C., Kountouri, A. M., & Karathanos, V. T. (2009). Antioxidant properties of raisins (*Vitis vinifera* L.). *Journal of Medicinal Foods*, 12, 1302–1309.
- Kallithraka S., Aliaj L., Makris D. P., & Kefalas P. (2009). Anthocyanin profiles of major red grape (*Vitis vinifera* L.) varieties cultivated in Greece and their relationship with in vitro antioxidant characteristic. *International Journal of Food Science and Technology*, 44, 2385–2393.

- Kallithraka S., Mohdalya A. A.-A., Makris D. P., Kefalas P. (2005). Determination of major anthocyanin pigments in Hellenic native grape varieties (*Vitis vinifera* sp.): association with antiradical activity. *Journal of Food Composition and Analysis*, 18, 375–386.
- Kamiloglu, S., & Capanoglu, E. (2013). Investigating the *in vitro* bioaccessibility of polyphenols in fresh and sun-dried figs (*Ficus carica* L.). *International Journal of Food Science and Technology*, 48, 2621–2629.
- Kamiloglu, S., Pasli, A. A., Ozcelik, B., & Capanoglu, E. (2014). Evaluating the *in vitro* bioaccessibility of phenolics and antioxidant activity during consumption of dried fruits with nuts. *LWT - Food Science and Technology*, 56, 284-289.
- Kamiloglu & Capanoglu. (2015). Polyphenol content in figs (*Ficus carica* L.): Effect of sun-drying. *International Journal of Food Properties*, 18, 521–535.
- Kamiloglu, S., Toydemir, G., Boyacioglu, D., Beekwilder, J., Hall, R. D., Capanoglu E., 2016. A review on the effect of drying on antioxidant potential of fruits and vegetables. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 56, S110-S129.
- Kanda, B., Boateng, J., Shackelford, L., Appiah, S., Campbell, K., Walker, I. T., & Verghese, M. (2012). Effects of processed peaches (*Prunus Persica*) in reducing azoxymethane (AOM) induced aberrant crypt foci (ACF) in Fisher 344 male rats. *International Journal of Cancer Research*, 8, 1-14.
- Kanellos, P. T., Kaliora, A. C., Gioxari, A., Christopoulou, G. O., Kalogeropoulos, N., & Karathanos, V. T. (2013). Absorption and bioavailability of antioxidant phytochemicals and increase of serum oxidation resistance in healthy subjects following supplementation with raisins. *Plant Foods for Human Nutrition*, 68, 411–415.
- Kanellos, P. T., Kaliora, A. C., Tentolouris, N. K., Argiana, V., Perrea, D., Kalogeropoulos, N., Kountouri, A. M., & Karathanos, V. T. (2014). A pilot, randomized controlled trial to examine the health outcomes of raisin consumption in patients with diabetes. *Nutrition*, 30, 358–364.
- Kanellos, P. T., Kaliora, A. C., Protogerou, A. D., Tentolouris, N., Perrea, D. N., & Karathanos, V. T. (2017). The effect of raisins on biomarkers of endothelial function and oxidant damage; an open-label and randomized controlled intervention. *Food Research International*, 102, 674–680.

- Karadeniz, F., Durst, R. W., & Wrolstad, R. E. (2000). Polyphenolic composition of raisins. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 48, 5343–5350.
- Karathanos, V. T., & Belessiotis, V. G. (1997). Sun and artificial kinetics of some agricultural products. *Journal of Food Engineering*, 31, 35-46.
- Kelebek, H., Jourdes, M., Serkan, S., & Teissedre, P. (2013). Comparative evaluation of the phenolic content and antioxidant capacity of sun-dried raisins. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93, 2963–2972.
- Kevers, C., Falkowski, M., Tabart, J., Defraigne, J-O., Dommès, J., and Pincemail, J. (2007). Evolution of antioxidant capacity during storage of selected fruits and vegetables. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 8596-8603.
- Kim, D., Jeong, S. W., & Lee, C. Y. (2003). Antioxidant capacity of phenolic phytochemicals from various cultivars of plums. *Food Chemistry*, 81, 321–326.
- Kirakosyan, A., Seymour, E. M., Urcuyo Llanes, D. E., Kaufman, P. B., & Bolling, S. F. (2009). Chemical profile and antioxidant capacities of tart cherry products. *Food Chemistry*, 115, 20–25.
- Koponen, J. M., Happonen, A. M., Mattila, P. H., & Torronen, A. R. (2007). Contents of anthocyanins and ellagitannins in selected foods consumed in Finland. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 1612–1619.
- Korca, A., Özkan, M., & Cemeroglu, B. (2007). Effect of temperature, solid content and pH on the stability of black carrot anthocyanins. *Food Chemistry*, 101, 212–218.
- Korekar, G, Stobdan, T., Singh, H, Chaurasia, P., and Sing, S. B. (2011). Phenolic content and antioxidant capacity of various solvent extracts from seabuckthorn (*Hippophae Phamnoides* L.) fruit pulp, seeds, leaves and bark. *Acta Alimentaria*, 40, (4), 449–458.
- Kountouri, A. M., Gioxari, A., Karvela, E., Kaliora, A. C., Karvelas, M., & Karathanos, V. T. (2013). Chemopreventive properties of raisins originating from Greece in colon cancer cells. *Food and Function*, 4, 366–372.
- Krokida, M. K., Karathanos, V. T. & Maroulis, Z. B. (1998). Effect of freeze-drying conditions on shrinkage and porosity of dehydrated agricultural products. *Journal of Food Engineering*, 35, 369-380.

- Kurosawa, T, Nozaki, A. I. F., Nakano, Y., Katsuda, S. I., Osakabe, N., Tsubone, H., Kondo, K., Itakura, H. (2005). Suppressive effects of cacao liquor polyphenols (CLP) on LDL oxidation and the development of atherosclerosis in Kurosawa and Kusanagi- hypercholesterolemic rabbits. *Atherosclerosis*, 179(2), 237-246.
- Lafay, S., Gil-Izquierdo, A., Manach, C., Morand, C., Besson, C., & Scalbert, A. (2006). Chlorogenic acid is absorbed in its intact form in the stomach of rats. *Journal of Nutrition*, 136, 1192-1197.
- Langer S and Lodge K. Determination of selected water-soluble vitamins using hydrophilic chromatography: A comparison of photodiode array, fluorescence, and coulometric detection, and validation in a breakfast cereal matrix. *Journal of Chromatography B*, 960, 73–81 (2014).
- Lassen, A., Morten, K., Kirsten, H., Lars, O. (2002). A comparison of the retention of vitamins B1, B2 and B6, and cooking yield in pork loin with conventional and enhanced meal-service systems. *European Food Research and Technology*, 215, 194–199.
- Lee, C. K., Park, K. K., Hwang, J. K., Lee, S. K., & Chung, W. Y. (2008). The Extract of *Prunus persica* flesh (PPFE) attenuates chemotherapy-induced hepatotoxicity in mice. *Phytotherapy Research*, 22, 223–227.
- Leong, S. Y., & Oey, I. (2012). Effects of processing on anthocyanins, carotenoids and vitamin C in summer fruits and vegetables. *Food Chemistry*, 133, 1577–1587.
- Lever, E., Scott, S. M., Louis, P., Emery, P. W., & Whelan, K. (2019). The effect of prunes on stool output, gut transit time and gastrointestinal microbiota: A randomised controlled trial. *Clinical Nutrition*, 38, 165-173.
- Li, K., Zhang, M., Mujumdar, A. S., & Chitrakar, B. (2019). Recent developments in physical field-based drying techniques for fruits and vegetables. *Drying Technology*, DOI: 10.1080/07373937.2018.1546733.
- Liang, L., Wu, X., Zhao, T., Zhao, J., Li, F. Zou, Mao, H. G., & Yang. L. (2012). In vitro bioaccessibility and antioxidant activity of anthocyanins from mulberry (*Morus atropurpurea* Roxb.) following simulated gastro-intestinal digestion. *Food Research International*, 46, 76-82.

- Liggins, J., Bluck, L. J., Runswick, S., Atkinson, C., Coward, W. A., & Bingham, S. A. (2000). Daidzein and genistein content of fruits and nuts. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 11, 326–331.
- Lingua, M.S., Wunderlin, D.A., Baroni, M.V. (2018). Effect of simulated digestion on the phenolic components of red grapes and their corresponding wines. *Journal of Functional Foods*, 44, 86-94.
- Liu, Y. J., Zhan, J., Liu, X. L., Wang, Y., Ji, J., & He, Q. Qg. (2014). Dietary flavonoids intake and risk of type 2 diabetes: A meta-analysis of prospective cohort studies. *Clinical Nutrition*, 33, 59-63.
- Livesey, G. (2003). Health potential of polyols as sugar replacers with emphasis on low glycaemic properties. *Nutrition Research Reviews*, 16, 163–191
- Loizzo, M. R., Bonesi, M., Pugliese, A., Menichini, F., & Tundis, Rosa. (2014). Chemical composition and bioactivity of dried fruits and honey of *Ficus carica* cultivars Dottato, San Francesco and Citrullara. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, DOI 10.1002/jsfa.6533.
- Loncaric, A., Dugalic, K., Mihaljevic, I., Jakobek, L., & Pilizota, V. (2014). Effects of sugar addition on total polyphenol content and antioxidant activity of frozen and freeze-dried apple purée. *Journal Agriculture and Food Chemistry*, 62, 1674–1682.
- Madrau, M. A., Piscopo, A., Sanguinetti, A. M., Del Caro, A. A., Poiana, M., Romeo, F. V., & Piga, A. (2009). Effect of drying temperature on polyphenolic content and antioxidant activity of apricots. *European Food Research and Technology*, 228, 441–448.
- Makris, D. P., Boskou, G., Andrikopoulos, N. K. (2007). Polyphenolic content and in vitro antioxidant characteristics of wine industry and other agri-food solid waste extracts. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20(2), 125-132.
- Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Remesy, C., Jimenez, L. (2004). Polyphenols: Food sources and bioavailability. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 79, 727-747.
- Manach, C., Williamson, G., Morand, C., Scalbert, A., & Remesy, C. (2005). Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans. I. Review of 97 bioavailability studies. *American Journal of Clinical Nutrition*, 81, 230S-242S.

- Março, P. H, Poppi, R. J., Scarminio, I.S., & Tauler, R. (2011). Investigation of the pH effect and UV radiation on kinetic degradation of anthocyanin mixtures extracted from *Hibiscus acetosella*. *Journal of Food Chemistry*, 125, 1020–1027.
- Marquez A., Duenas M., Serratos M. P., & Merida J. (2012). Formation of vitisins and anthocyanin–flavanol adducts during red grape drying. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 6866–6874.
- Martín Bueno J., Sáez-Plaza P., Ramos-Escudero F., Jiménez A. M., Fett R., & Asuero A. G. (2012). Analysis and antioxidant capacity of anthocyanin pigments. Part II: Chemical structure, color, and intake of anthocyanins. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 42, 126–151.
- Martini, S., Conte, A., & Tagliazucchi, D. (2018). Bioactivity and cell metabolism of in vitro digested sweet cherry (*Prunus avium*) phenolic compounds. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, DOI: 10.1080/09637486.2018.1513996.
- Mateus, N., Machado, J.M., & de Freitas, V. (2002). Development changes of anthocyanins in *Vitis vinifera* grapes grown in the Douro Valley and concentration in respective wines. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82, 1689–1695.
- Mawa, S., Husain, K., & Jantan, I. (2013). *Ficus carica* L. (Moraceae): phytochemistry, traditional uses and biological activities. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/974256>.
- McCune, L. M., Kubota, C., Stendell-Hollis, N. R., & Thomson, C. A. (2010). Cherries and health: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51, 1-12.
- McGhie, T. K., & Walton, M. C. (2007). The bioavailability and absorption of anthocyanins: Towards a better understanding. *Molecular Nutrition and Food Research*, 51, 702 – 713.
- McDougall, G. J., Dobson, P., Smith, P., Blake, A., & Stewart, D. (2005). Assessing potential bioavailability of raspberry anthocyanins using an *in vitro* digestion system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 5896-5904.
- McNulty, H., Pentieva, K. (2004). Folate bioavailability. *Proceedings of the Nutrition Society*, 63, 529–536.
- McSweeney, M., & Seetharaman, K. (2015). State of polyphenols in the drying process of fruits and vegetables. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55, 660- 669.

Mejia- Meza, E. I., Yanez, J. A., Davies, N.M., Rasco, B., Younce, F., REmsberg, C. M. and Clary, C. (2008). Improving nutritional value of dried blueberries (*Vaccinium corybosum* L.) combining microwave-vacuum, hot-air drying and freeze drying technologies. *International Journal of Food Engineering*, 4, 1–6.

Mejia-Meza, E.I., Yanez, J. A., Remsberg, C.M., Takemoto, J.K., Davies, N.M., Rasco, B. & Clary, C. (2010). Effect of dehydration on raspberries: polyphenol and anthocyanins retention, antioxidant capacity, and antiadipogenic activity. *Journal of Food Science*, 75, H5-H12.

Mencarelli F, Bellincontro A, Nicoletti I, Cirilli M, Muleo R and Corradini D. (2010). Chemical and biochemical change of healthy phenolic fractions in winegrape by means of postharvest dehydration. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 58, 7557–7564.

Meng, J., Fang, Y., Zhang, A., Chen, S., Xu, T., Ren, Z., et al. (2011). Phenolic content and antioxidant capacity of Chinese raisins produced in Xinjiang Province. *Food Research International*, 44, 2830–2836.

<http://www.meteo.gr/meteosearch>, Πρόσβαση στις 18 Νοεμβρίου 2018.

Miletic, N., Mitrovic, O., Popovic, B., Nedovic, V., Zlatkovic, B., & Kandic, M. (2013). Polyphenolic content and antioxidant capacity in fruits of plum (*Prunus domestica* L.) cultivars “Valjevka” and “Mildora” as influenced by air drying. *Journal of Food Quality*, 36, 229-237.

Minekus, M., Alminger, M., Alvito, P., Balance, S., Bohn, T., Bourlieu, C., Carri`ere, F., Boutrou, R., Corredig, M., Dupont, D., Dufour, C., Egger, L., Golding, M., Karakaya, S., Kirkhus, B., Le Feunteun, S., Lesmes, U., Macierzanka, A., Mackie, A., Marze, S., McClements, D. J., M`enard, O., Recio, I., Santos, C.N., Singh, R. P., Vegarud, G. E., Wickham, M. S. J., Weitschies, W., & Brodkorb, A. (2014). A standardised static in vitro digestion method suitable for food – an international consensus. *Food & Function*, 5, 1113-1124.

Mishra, N., Dubey, A., Mishra, R., & Barik, N. (2010). Study on antioxidant activity of common dry fruits. *Food and Chemical Toxicology*, 48, 3316–3320.

Miyamoto, E., Yabuta, Y., Kwak, C. S., Enomoto, T., Watanabe, F. (2009). Characterization of vitamin B12 compounds from Korean purple laver (*Porphyra* sp.) products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 2793–2796.

Morton, L.W., Caccetta, R.A.A., Puddey, I.B., Croft, K.D. (2000). Chemistry and biological effects of dietary phenolic compounds: relevance to cardiovascular disease. *Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology*, 27, 152-159.

Μπόσκου, Δ. (2004). *Χημεία Τροφίμων*. Εκδόσεις Γαργατάρη, Θεσσαλονίκη.

Mudgil, D., & Barak, S. (2013). Composition, properties and health benefits of indigestible carbohydrate polymers as dietary fiber: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 61, 1– 6.

Mulero J., Pardo F., & Zafrilla P. (2010). Antioxidant activity and phenolic composition of organic and conventional grapes and wines. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23, 569–574.

Munyaka, A. W., Verlinde, P., Mukisa, I. M., Oey, I., Van Loey, A., Hendrickx, M. (2010). Influence of thermal processing on hydrolysis and stability of folate poly-gamma-glutamates in broccoli (*Brassica oleracea* var. *italica*), carrot (*Daucus carota*) and tomato (*Lycopersicon esculentum*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 4230–4240.

Nagel, C. W., & Glories, Y. (1991). Use of a modified dimethylaminocinnamaldehyde reagent for analysis of flavanols. *American Journal of Enology and Viticulture*, 42 (4), 364-366.

Nakano, H., McMahon, L. G., Gregory, J. F. (1997). Pyridoxine-5'-beta-glucoside exhibits incomplete bioavailability as a source of vitamin B-6 and partially inhibits the utilization of co-ingested pyridoxine in humans. *Journal of Nutrition*, 127, 1508–1513.

Narendhirakannan, R. T., Nirmala, J. G., Caroline, A., Lincy, S., Saj, M., & Durai, D. (2012). Evaluation of antibacterial, antioxidant and wound healing properties of seven traditional medicinal plants from India in experimental animals. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, S1245-S1253.

Navas, M. J., Jiménez-Moreno, A. M., Bueno, J. M., Sáez-Plaza, P., Asuero, A. G. (2012). Analysis and antioxidant capacity of anthocyanin pigments. Part IV: Extraction of anthocyanins. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 42 (4), 313-342.

Ndawula, J., Kabasa, J. D., & Byaruhanga, Y. B. (2004). Alterations in fruit and vegetable β -carotene and vitamin C content caused by open-sun drying, visqueen-covered and polyethylene-covered solar-dryers. *Africal Health Sciences*, 4, 125–130.

- Negishi, H., Onobayashi, Y., Xu, J. W., Njelekela, M. A., Kobayakawa, A., Yasui, N., Yamamoto, J., Ikami, T., Ikeda, K., & Yamori, Y. (2007). Effects of prune extracts on blood pressure elevation in stroke-prone spontaneously hypertensive rats. *Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology*, 34, S47–S48.
- Neilson, A. P., Ferruzzi, M. G. (2011). Influence of formulation and processing on absorption and metabolism of flavan-3-ols from tea and cocoa. *Annual Review of Food Science and Technology*, 2, 125–51.
- Nigel, C. W., & Glories, Y. (1991). Use of a modified dimethylaminocinnamaldehyde reagent for analysis of flavonols. *American Journal of Enology and Viticulture*, 42, 364-366.
- Nikkhah, E., Khayamy, M., Heidari, R., & Jamee, R. (2007), Effect of sugar treatment on stability of anthocyanin pigments in berries, *Journal of Biological Sciences*, 7, 1412-1417.
- Öhrvik, V., Öhrvik, H., Tallkvist, J., Witthöft, C. (2010). Folates in bread: retention during bread-making and in vitro bioaccessibility. *European Journal of Nutrition*, 49, 365–372.
- Olivati, C., Nishiyama, Y. P. O., de Souza, R. T., Janzanti, N. S., Mauro, M. A., Gomesa, E., Hermosín-Gutiérrez, I., da Silva, R., & Lago-Vanzela, E. S. (2019). Effect of the pre-treatment and the drying process on the phenolic composition of raisins produced with a seedless Brazilian grape cultivar. *Food Research International*, 116, 190–199.
- Olthof, M. R., Hollman, P. C., & Katan, M. B. (2001). Chlorogenic acid and caffeic acid are absorbed in humans. *Journal of Nutrition*, 131, 66–71.
- Olthof, M. R., Hollman, P. C., Buijsman, M. N., van Amelsvoort, J. M., & Katan, M. B. (2003). Chlorogenic acid, quercetin-3-rutinoside and black tea phenols are extensively metabolized in humans. *Journal of Nutrition*, 133, 1806–1814.
- Omolola, A. O., Jideani, A. I. O., & Kapila, P. F. (2017). Quality properties of fruits as affected by drying operation. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57 (1), 95-108.
- Ou, B., Bosak, K. N., Brickner, P. R., Iezzoni, D. G., & Seymour, E. M. (2012). Processed tart cherry products-comparative phytochemical content, *in vitro* antioxidant capacity and in vitro anti-inflammatory activity. *Journal of Food Science*, 77, H105-112.

- Ouchemoukh, S., Hachoud, S., Boudraham, H., Mokrani, A., & Louaileche, H. (2012). Antioxidant activities of some dried fruits consumed in Algeria. *LWT - Food Science and Technology*, 49, 329-332.
- Ozturk, F., Gul, M., Ates, B., Ozturk, I. C., Cetin, A., Vardi, N., Otlu, A., & Yilmaz, I. (2009). Protective effect of apricot (*Prunus armeniaca* L.) on hepatic steatosis and damage induced by carbon tetrachloride in Wistar rats. *British Journal of Nutrition*, 102, 1767–1775.
- Palafox-Carlos, H., Ayala-Zavala, J. F., & Gonzalez-Aguilar, G. A. (2011). The role of dietary fiber in the bioaccessibility and bioavailability of fruit and vegetable antioxidants. *Journal of Food Science*, 76, R6-R15.
- Panagopoulou, E. A., Chiou, A., Nikolidaki, E. K., Christea, M., & Karathanos, V. T. (2019). Corinthian raisins (*Vitis vinifera* L., var. Apyrena) antioxidant and sugar content as affected by the drying process: a 3-year study. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 99, 915–922.
- Parada, J., Aguilera, J. M. (2007). Food microstructure affects the bioavailability of several nutrients. *Journal of Food Science*, 72, R21–R32.
- Parker, R. S. (1996). Absorption, metabolism, and transport of carotenoids. *FASEB J.* 10, 542–551.
- Parlakpınar, H., Olmez, E., Acet, A., Ozturk, F., Tasdemir, S., Ates, B., Gul, M., & Otlu, A. (2009). Beneficial effects of apricot-feeding on myocardial ischemia-reperfusion injury in rats. *Food and Chemical Toxicology*, 47, 802–808.
- Patras, A., Brunton, N. P., O'Donnell, C., & Tiwari, B. K. (2010). Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. *Trends in Food Science & Technology*, 21, 3–11.
- Perez-Vicente, A., Gil-Izquierdo, A., & Garcia-Viguera, C. (2002). *In vitro* gastrointestinal digestion study of pomegranate juice phenolic compounds, anthocyanins, and vitamin C. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 2308–2312.
- Periche, A., Castelló, M. L., Heredia, A., & Escriche, I. (2016). Effect of different drying methods on the phenolic, flavonoid and volatile compounds of *Stevia rebaudiana* leaves, *Flavor and Fragrance Journal*, 31, 173–177.

Piasecka, E., Uczciwek, M., Klewicki, R., Konopacka, D., Mieszczakowska-Frac, M., Szulc, M., & Bonazzi, C. (2013). Effect of long-time storage on the content of polyphenols and ascorbic acid in osmo-convectively dried and osmo-freeze-dried fruits. *Journal of Food Processing and Preservation*, 37, 198–209.

Piga, A., Del Caro, A., & Corda, G. (2003). From plums to prunes: influence of drying parameters on polyphenols and antioxidant activity. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 51, 3675-3681.

PhenolExplorer, <http://phenol-explorer.eu/foods>

Powers, H.J. (2003). Riboflavin (vitamin B2) and health. *American Journal of Clinical Nutrition*, 77, 1352–1360.

Pragati, Dahiya, S., Dhawan, S. S. (2000). Effect of different drying methods on the nutritional composition of Aonla fruit (*Emblica Officinalis Garten*). *Der Tropenlendlwlr1, 8eitrage zur tropischen Lllndwir1schatt und Vetertnannedlzlzn*, 101, 85 - 89.

Prior, R. L., Cao, G., Wu, X., Hoang, H., & Gu, L. (2002). Increased hippuric acid excretion in human subjects following consumption of prunes, prune juice or blueberries, foods high in chlorogenic acid. *Federation of American Societies for Experimental Biology Journal*, 16, A980–A981.

Rababah, T. M., Al-u'datt, M., Almajwal, A., Brewer, S., Feng, H., Al-Mahasneh, M., et al. (2012). Evaluation of the nutraceutical, physiochemical and sensory properties of raisin jam. *Journal of Food Science*, 77, 609–613.

Ratti, C. (2001). Hot air and freeze-drying of high-value foods: A review. *Journal of Food Engineering*, 49, 311–319.

Raynal, J., Moutounet, M., & Souquet, J. M. (1989). Intervention of phenolic compounds in plum technology. 1. Changes during drying. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 37, 1046-1050.

Reboul, E., Richelle, M., Perro,t E., Desmoulins-Maleze, C., Pirisi, V., Borel, P. (2006). Bioaccessibility of carotenoids and vitamin E from their main dietary sources. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 8749–8755.

- Rein M. (2005). Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins. <https://pdfs.semanticscholar.org/39b5/0e7a118ade7e5553f50e243443b18f6aa728.pdf>
- Renouf, M., Guy, P. A., Marmet, C., Fraering, A. L., Longet, K., Moulin, J., et al. (2009). Measurement of caffeic and ferulic acid equivalents in plasma after coffee consumption: small intestine and colon are key sites for coffee metabolism. *Molecular Nutrition and Food Research*, 54, 760-766.
- Reynolds, R. D. (1988). Bioavailability of vitamin B-6 from plant foods. *American Journal of Clinical Nutrition*, 48, 863–867.
- Rios, L. Y., Gonthier, M. P., Remesy, C., Mila, I., Lapierre, C., Lazarus, S. A., Williamson, G., & Salbert, A. (2003). Chocolate intake increases urinary excretion of polyphenol-derived phenolic acids in healthy human subjects. *American Journal of Clinical Nutrition*, 77, 912–918.
- Ristow, K. A., Gregory, J. F., Damron, B. L. (1982). Effects of dietary fiber on the bioavailability of folic acid monoglutamate. *Journal of Nutrition*, 112, 750–758.
- Robards, K., Prenzler, P. D., Tucke, G., Swatsitang, P., & Glover, W. (1999). Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. *Food Chemistry*, 66, 401–436.
- Ross, J., Kasum, C.M. (2002). Dietary flavonoids: Bioavailability, metabolic effects, and safety. *Annual Review of Nutrition*, 22, 19-34.
- Rosso, V., & Mercadante, A. (2007). Evaluation of colour and stability of anthocyanins from tropical fruits in an isotonic soft drink system. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 8, 347-352.
- Rupasinghe, V. & Yu, L. J. (2006). Value-added fruit processing for human health. <http://dx.doi.org/10.5772/53161>
- Russo, F., Caporaso, N., Paduano, A., & Sacchi, R. (2014). Phenolic compounds in fresh and dried figs from cilento (Italy), by considering breba crop and full crop, in comparison to turkish and greek dried figs. *Journal of Food Science*, DOI: 10.1111/1750-3841.12505.
- Sablani, S.S., Andrews, P.K., Davies, N.M., Walters, T., Saez, H., and Bastarrachea, L. (2011). Effects of air and freeze drying on phytochemical content of conventional and organic berries. *Drying Technology*, 29, 205-216.

- Sami, R., Li, Y., Qi, B., Wang, S., Zhang, Q., Han, F. Ma, Y., Jing, J., & Jiang, L. (2014). HPLC analysis of water-soluble vitamins (B2, B3, B6, B12, and C) and fat-soluble vitamins (E, K, D, A, and β -Carotene) of Okra (*Abelmoschus esculentus*). Journal of Chemistry, doi.org/10.1155/2014/831357.
- Sarni-Manchado, P., Fulcrand, H., Souquet, J.M., Cheynier, V., & Moutounet, M. (1996). Stability and color of unreported wine anthocyanin-derived pigments. Journal of Food Science, 61, 938-941.
- Saura-Calixto, F., Serrano, J., Goñi, I. (2007). Intake and bioaccessibility of total polyphenols in a whole diet. Food Chemistry, 101, 492–501.
- Scalbert, A., & Williamson, G. (2000). Dietary intake and bioavailability of polyphenols. Journal of Nutrition, 130, 2073S-2085S.
- Scordino, M., Sabatino, L., Muratore, A., Belligno, A., & Gagliano, G. (2012). Phenolic characterization of sicilian yellow flesh peach (*prunus persica l.*) cultivars at different ripening stages. Journal of Food Quality, 35, 255–262.
- Serratos, M. P., Lopez-Toledano, A., Merida, J. and Medina, M. (2008). Changes in color and phenolic compounds during the raisining of grape cv. Pedro ximenez. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56, 2810–2816.
- Severini, C., Baiano, A., De Pilli, T., Romaniello, R., Derossi, A. (2003). Prevention of enzymatic browning in sliced potatoes by blanching in boiling saline solutions. Lebensm.-Wiss. u.-Technology, 36, 657–665.
- Shahidi, F., & Chandrasekara, A. (2010). Hydroxycinnamates and their in vivo and in vitro antioxidant activities. Phytochemical Reviews, 9, 147–170.
- Shahrzad, S., & Bitsch, I. (1998). Determination of gallic acid and its metabolites in human plasma and urine by high-performance liquid chromatography. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 705, 87-95.
- Shin, T. Y., Park, S. B., Yoo, J. S., Kim, I. K., Lee, H. S., Kwon, T. K., et al. (2010). Antiallergic inflammatory activity of the fruit of *Prunus persica*: Role of calcium and NF- κ B. Food and Chemical Toxicology, 48, 2797–2802.

- Shoji, T., Mutsuga, M., Nakamura, T., Kanda T., Akiyama, H., & Goda, Y. (2003). Isolation and structural elucidation of some procyanidins from apple by low-temperature NMR. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 5, 3806-3813.
- Sijtsema, S. J., Jesionkowska, K., Symoneaux, R., Konopacka, D., & Snoek, H. (2012). Perceptions of the health and convenience characteristics of fresh and dried fruits. *LWT - Food Science and Technology*, 49, 275-281.
- Skrede, G., Wrolstad, R. E., Durst, R. W. (2000). Changes in Anthocyanins and Polyphenolics During Juice Processing of Highbush Blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.). *Journal of Food Science*, 65, 357-364.
- Slatnar, A., Klancar, U., Stampar, F., & Vederic, R. (2011). Effect of drying of figs (*Ficus carica* L.) on the contents of sugars, organic acids, and phenolic compounds. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 59, 11696-11702.
- Smith, B. J., Bu, S. Y., Wang, Y., Rendina, E., Lim, Y. F., Marlow, D., Clarke, S. L., Cullen, D. M., & Lucas, E. A. (2014a). A comparative study of the bone metabolic response to dried plum supplementation and PTH treatment in adult, osteopenic ovariectomized rat. *Bone*, 58, 151–159.
- Smith, B. J., Graef, J. L., Wronski, T. J., Rendina, E., Williams, A. A., Clark, K. A., Clarke, S. L., Lucas, E. A., & Halloran, B. P. (2014b). Effects of dried plum supplementation on bone metabolism in adult C57BL/6 male mice. *Calcified Tissue International*, 94, 442–453.
- Solomon, Anat, Golubowicz, S., Yablowicz, Zeev, Grossman, Shlomo, Bergman, Margalit, Gottlieb, Hugo E., Altman, Arie, Kerem, Zohar, & Flaishman. (2006). Antioxidant activities and anthocyanin content of fresh fruit of common fig (*Ficus carica* L.). *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 54, 7717-7723.
- Sriram, K., Manzanares, W., Joseph, K. (2012). Thiamine in nutrition therapy. *Nutritional Clinical Practices*, 27, 41–50.
- Stacewicz-Sapuntzakis, M., Bowen, P. E., Hussain, E. A., Damayanti-Wood, B. I., & Farnsworth, N. R. (2001). Chemical composition and potential health effects of prunes: A functional food? *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 41, 251-286.
- Stacewicz-Sapuntzakis, M. (2013). Dried plums and their products: composition and health effects—an updated review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 53, 1277-1302.

- Stavarakaki, M., Biniari, K., Daskalakis, I., & Bouza, D. (2018). Polyphenol content and antioxidant capacity of the skin extracts of berries from seven biotypes of the Greek grapevine cultivar Korinthiaki Staphis (*Vitis vinifera* L.). *Australian Journal of Crop Science*, 12 (12), 1927-1936.
- Stopar, M., Bolina, U., Vanzo, A. & Vrhovsek, U. (2002). Lower crop load for cv. Jonagold apples (*Malus domestica* Borkh.) increases polyphenol content and fruit quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 1643–1646.
- Sze Ying, L., Indrawati, O. (2012). Effects of processing on anthocyanins, carotenoids and vitamin C in summer fruits and vegetables. *Food Chemistry*, 133, 1577-1587.
- Tagliazucchi D., Verzelloni E., Helal A. & Conte A. (2013). Effect of grape variety on the evolution of sugars, hydroxymethylfurfural, polyphenols and antioxidant activity during grape must cooking. *International Journal of Food Science and Technology*, 48, 808–816.
- Tang, K., Li, Y., Han, Y., Han, F. L. J., Nie, Y., & Xu, Y. (2014). Studies on the preparative isolation and stability of seven main anthocyanins from Yan 73 grape. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 94, 2472–2481.
- Tarhan, S., Ergunes, G., & Taser, O. F. (2006). Selection of chemical and thermal pretreatment combination to reduce the dehydration time of sour cherry (*Prunus Cerasus* L.). *Journal of Food Process Engineering*, 29, 651-663.
- Tassoni A., Tango N., & Ferri M. (2013). Comparison of biogenic amine and polyphenol profiles of grape berries and wines obtained following conventional, organic and biodynamic agricultural and oenological practices. *Food Chemistry*, 139, 405-413.
- Taverniers I, De Loose M, and Van Bockstaele E. Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. *Trends in Analytical Chemistry* 23: 535–552 (2004).
- Threlfall, R., Morris, J. & Meullenet, G. F. (2007). Product development and nutraceutical analysis to enhance the value of dried fruit. *Journal of Food Quality*, 30, 552–566.
- Togrul, I. T., & Pehlivan, D. (2004). Modelling of thin layer drying kinetics of some fruits under open-air sun drying process. *Journal of Food Engineering*, 65, 413-425.

Tomas-Barberan, F. A., Gil, M. I., Cremin, P., Waterhouse, A. L., Hess-Pierce, B. H., & Kader, A. A. (2001). HPLC-DAD-ESIMS analysis of phenolic compounds in nectarines, peaches, and plums. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 4748–4760.

Tsai, P. J., Hsieh, Y. Y., Huang, T. C., 2004. Effect of Sugar on Anthocyanin Degradation and Water Mobility in a Roselle Anthocyanin Model System Using ¹⁷O NMR. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52, 3097–3099.

Turkyilmaz, M., Ozkan, M., and Guzel, N. (2014). Loss of sulfur dioxide and changes in some chemical properties of Malatya apricots (*Prunus armeniaca* L.) during sulfuring and drying. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 94, 2488-2496.

USDA (2018). Database for the flavonoid content of selected foods, Release 2.1. <http://www.ars.usda.gov/nutrientdata>

USDA (2018). Database (United States Department of Agriculture, Agricultural Research Service, National Nutrient Database for Standard Reference Release 28). <http://www.ars.usda.gov/nutrientdata>

Usenik, V., Fabcic, J., and Štampar, F. (2008). Sugars, organic acids, phenolic composition and antioxidant activity of sweet cherry (*Prunus avium* L.). *Food Chemistry*, 107, 185-192.

Vallejo, F., Marvn, J. G., & Tomas-Barberan, F. A. (2012). Phenolic compound content of fresh and dried figs (*Ficus carica* L.). *Food Chemistry*, 130, 485–492.

Van het Hof, K. H., Tijburg, L. B., Pietrzik, K., Weststrate, J. A. (1999). Influence of feeding different vegetables on plasma levels of carotenoids, folate and vitamin C. Effect of disruption of the vegetable matrix. *British Journal of Nutrition*, 82, 203–212.

Vardi, N., Parlakpınar, H., Ozturk, F., Ates, B., Gul, M., Cetin, A., Erdogan, A., & Otlı, A. (2008). Potent protective effect of apricot and beta-carotene on methotrexate induced intestinal oxidative damage in rats. *Food and Chemical Toxicology*, 46, 3015–3022.

Veberic, R., Colaric, M., & Stampar, F. (2008). Phenolic acids and flavonoids of fig fruit (*Ficus carica* L.) in the northern Mediterranean region. *Food Chemistry*, 106, 153–157.

Velderrain-Rodriguez, G. R., Palafox-Carlos, H., Wall-Medrano, A., Ayala- Zavala, J. F., Chen, C-Y. O., Robles-Sanchez, M., Astiazaran-García, H., Alvarez-Parrillab, E., & Gonzalez-Aguilar, G. A. (2014). Phenolic compounds: their journey after intake. *Food & Function*, 5, 189-197.

- Vian M. A, Tomao V., Coulomb P. O., Lacombe J. M., & Dangles O. (2006). Comparison of the anthocyanin composition during ripening of Syrah grapes grown using organic or conventional agricultural practices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 5230–5235.
- Villano, D., Fernandez-Pachon, M. S., Moya, M. L., Troncoso, A. M., Garcia- Parilla, M. C. (2007). Radical scavenging ability of phenolic compounds towards DPPH free radical. *Talanta* 71, 230–235.
- Vinson, J. A., Zubik, L., Bose, P., Samman, N., & Proch, J. (2005). Dried fruits: Excellent in vitro and in vivo antioxidants. *Journal of the American College of Nutrition*, 24, 44–50.
- Vitaglione, P., Donnarumma, G., Napolitano, A., Galvano, F., Gallo, A., Scalfi, L., et al. (2007). Protocatechuic acid is the major human metabolite of cyanidin-glucosides. *Journal of Nutrition*, 137, 2043-2048.
- Wei, M. M., Gregory, J. F. (1998). Organic acids in selected foods inhibit intestinal brush border pteroylpolyglutamate hydrolase *in vitro*: potential mechanism affecting the bioavailability of dietary polyglutamyl folate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 211–219.
- Werner, S., Böhm, V. (2011). Bioaccessibility of carotenoids and vitamin E from pasta: evaluation of an in vitro digestion model. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 1163–1170.
- Wheeler, M. L. (2003). Nutrient database for the 2003 exchange lists for meal planning. *Journal of the American Dietetics Association*, 103, 894–920.
- WHO. (2004). Global Strategy on Diet, Physical Activity and Health, Fifty-Seven World Health Assembly, Agenda item 12, 6, www.harvardschool.com.
- Williamson, G., & Carughi, A. (2010). Polyphenol content and health benefits of raisins. *Nutrition Research*, 30, 511–519.
- Wills, R.B. H. (1983). Nutrient composition of stone fruit (*Prunus spp.*) cultivars: apricot, cherry, nectarine, peach and plum. *Journal of Science and Food Agriculture*, 34, 1383-1389.
- Wojdylo, A., Figiel, A., Lech, K., Nowicka, P., & Oszmianski, J. (2014). Effect of Convective and vacuum–microwave drying on the bioactive compounds, color, and antioxidant capacity of sour cherries. *Food Bioprocess Technology*, 7, 829–841.

Wrolstad E.R., Acree E.T., Decker A.E., Penner M.H., Reid S.D., Schwartz J.S., Shoemaker F.C., Smith M.D., Sporns P. Handbook of food analytical chemistry. ISBN: 0-471-72187-5, Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

Wu, X., Beecher, G. R., Holden, J. M., Haytowitz, D. B., Gebhardt, S. E., & Prior, R. L. (2004). Lipophilic and hydrophilic antioxidant capacities of common foods in the United States. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 4026–4037.

Wu, X. L., Beecher, G. R., Holden, J. M., Haytowitz, D. B., Gebhardt, S. E., & Prior, R. L. (2006). Concentrations of anthocyanins in common foods in the United States and estimation of normal consumption. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 4069–4075.

Yilmaz, Y., & Toledo, R. T. (2004). Major flavonoids in grape seeds and skins: Antioxidant capacity of catechin, epicatechin, and gallic acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 255–260.

Yonekura, L., Nagao, A. (2007). Intestinal absorption of dietary carotenoids. *Molecular Nutrition and Food Research*, 51, 107–115.

Yurt, B., & Celik, I. (2011). Hepatoprotective effect and antioxidant role of sun, sulphited-dried apricot (*Prunus armeniaca* L.) and its kernel against ethanol-induced oxidative stress in rats. *Food and Chemical Toxicology*, 49, 508–513.

Zern, T.L, Fernandez, M.L. (2005). Cardioprotective effect of dietary polyphenols, *Journal of Nutrition*, 135, 2291-2294.

Zhao B. & Hall, C. A. (2008). Composition and antioxidant activity of raisin extracts obtained from various solvents. *Food Chemistry*, 108, 511-518.

Zhebentyayeva, T., Shankar, V., Scorza, R., Callahan, A., Ravelonandro, M., Castro, S., DeJong, T., Saski, C. A., & Dardick, C. (2019). Genetic characterization of worldwide *Prunus domestica* (plum) germplasm using sequence-based genotyping. *Horticulture Research*, 6 (12), DOI 10.1038/s41438-018-0090-6.

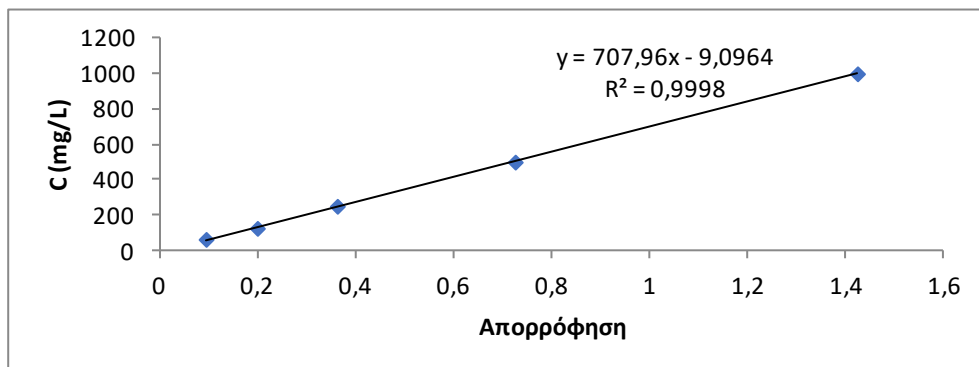
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

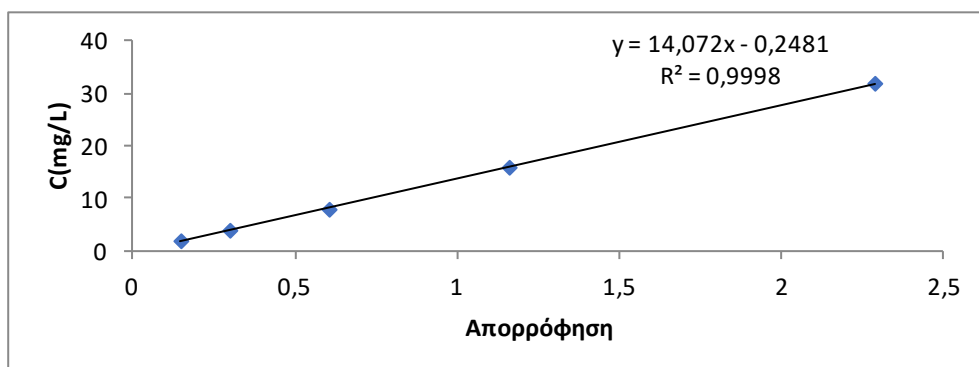
Ενδεικτικές καμπύλες αναφοράς προτύπων ουσιών

Α) Καμπύλες αναφοράς φασματοφωτομετρικών δοκιμών

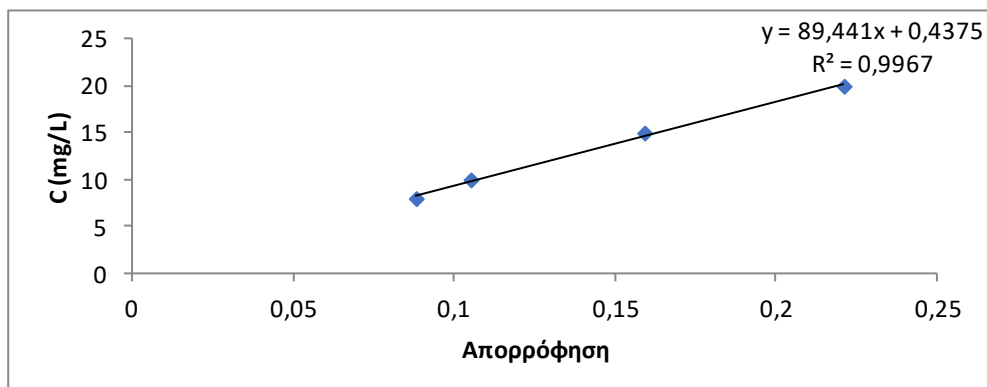
1. Καμπύλη αναφοράς γαλλικού οξέος



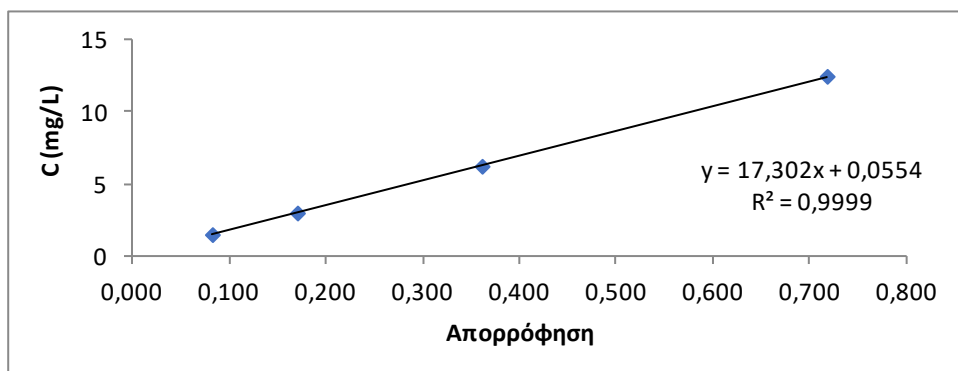
2. Καμπύλη αναφοράς κατεχίνης



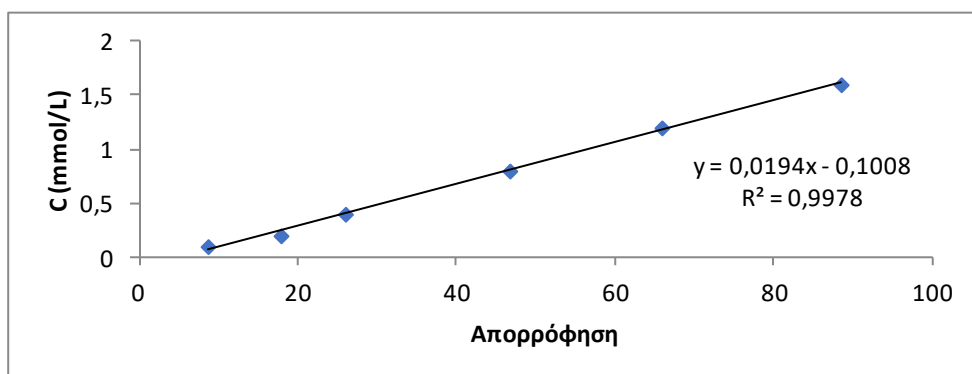
3. Καμπύλη αναφοράς ρουτίνης



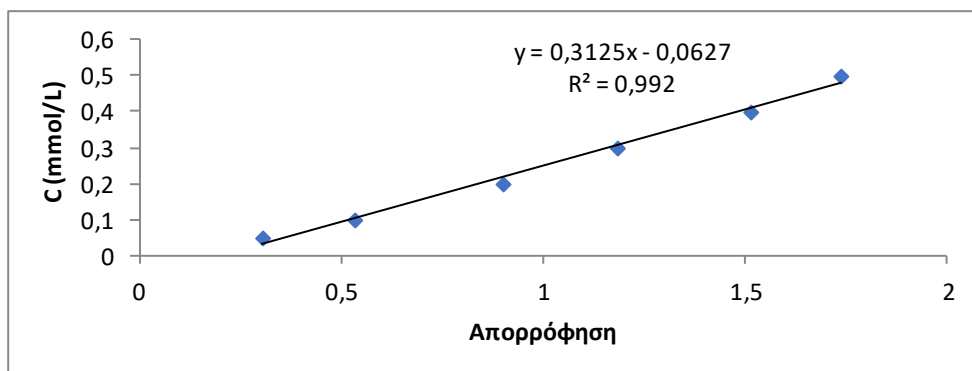
4. Καμπύλη αναφοράς 3-Ο-γλυκοζίτη κυανιδίνης



5. Καμπύλη αναφοράς DPPH (Trolox)



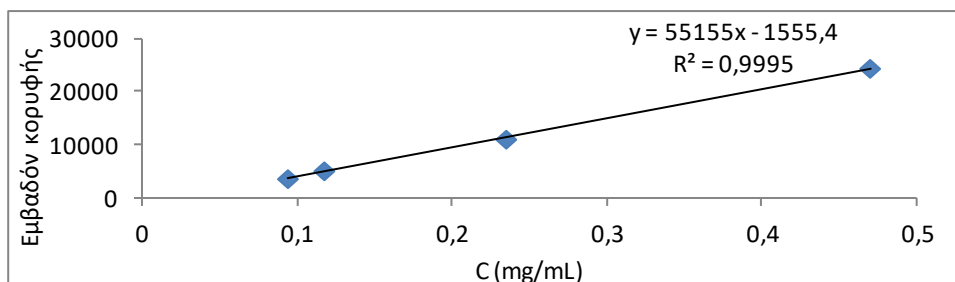
6. Καμπύλη αναφοράς FRAP (Ασκορβικού οξέος)



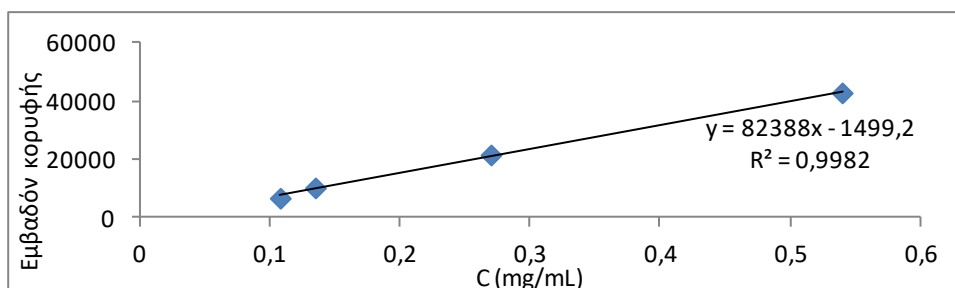
B) Καμπύλες αναφοράς προτύπων μεθόδων RP-HPLC

I) Καμπύλες αναφοράς βιταμερών

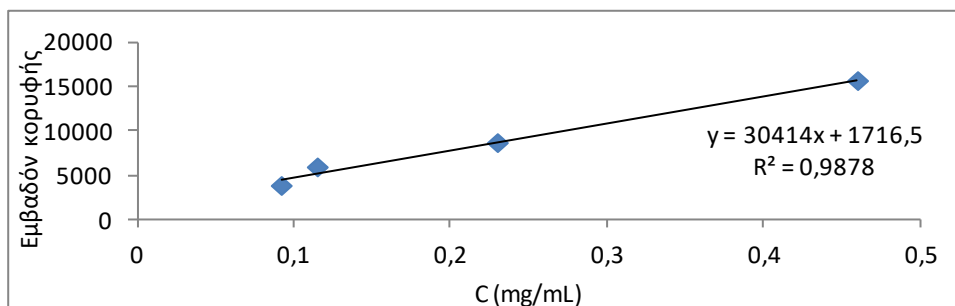
1. Καμπύλη αναφοράς Πυριδοξαμίνης (210 nm)



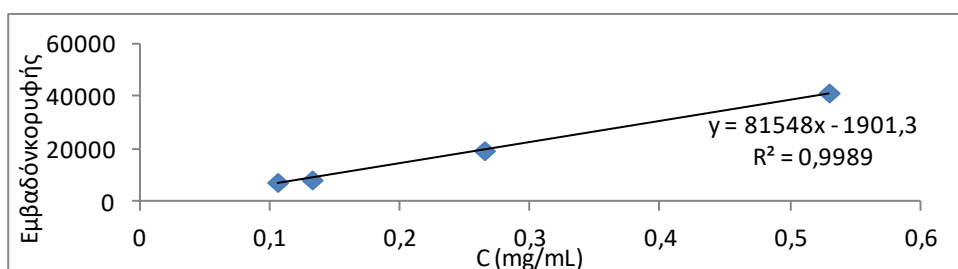
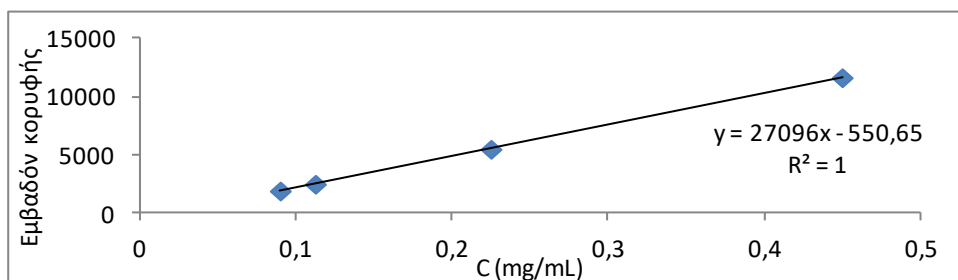
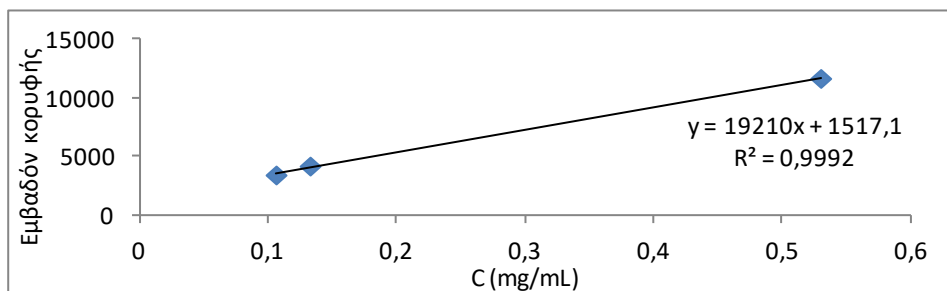
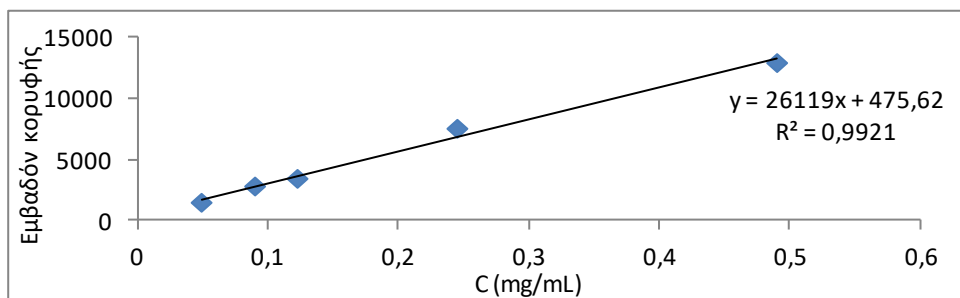
2. Καμπύλη αναφοράς Πυριδοξίνης (210 nm)

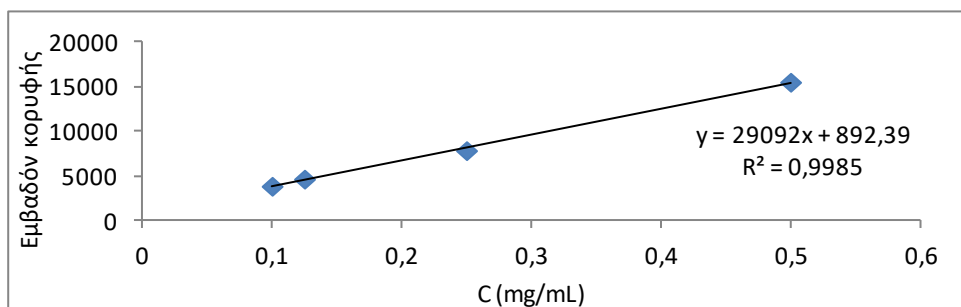


3. Καμπύλη αναφοράς Πυριδοξάλης (210 nm)

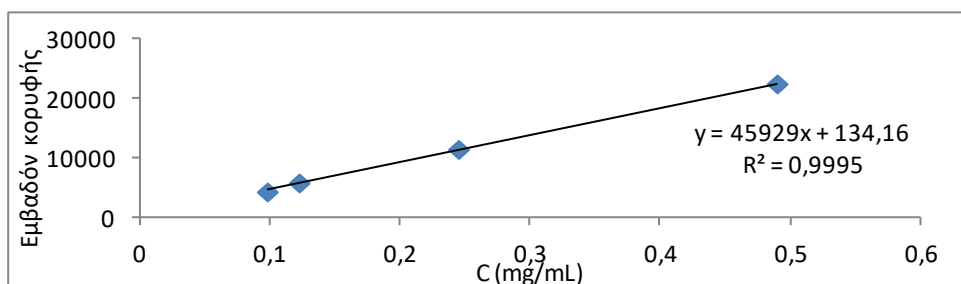


4. Καμπύλη αναφοράς Θειαμίνης (270 nm)

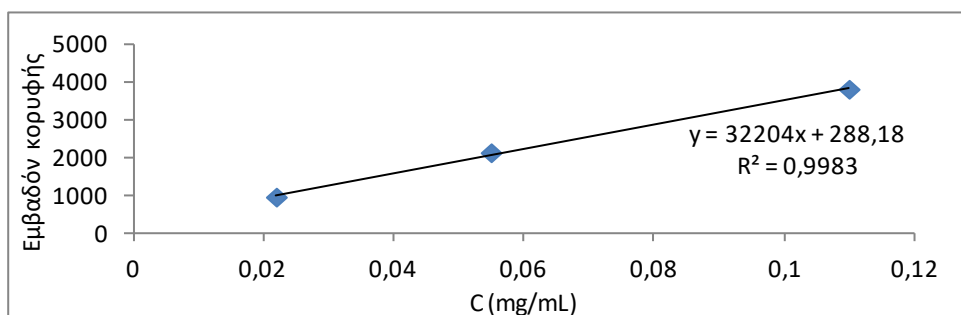




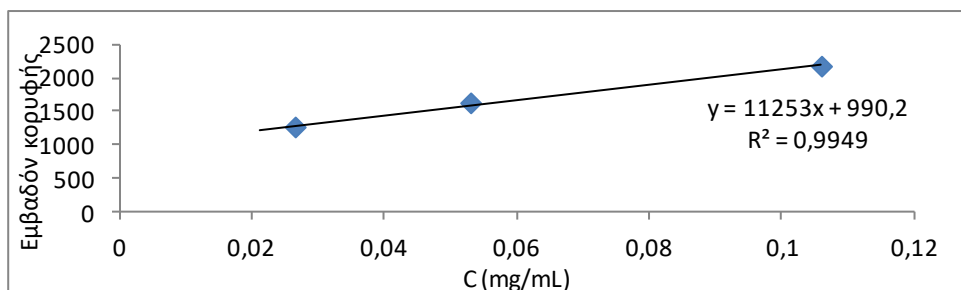
9. Καμπύλη αναφοράς Παντοθενικού οξέος (210 nm)



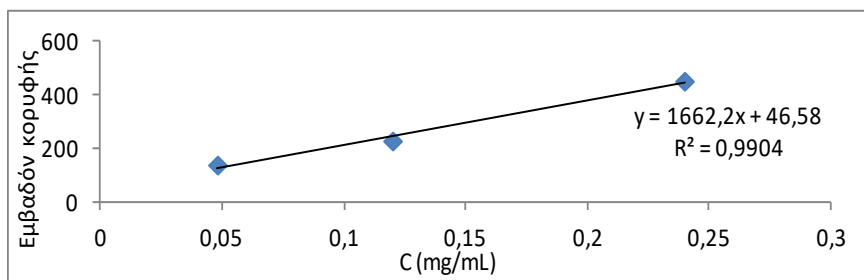
10. Καμπύλη αναφοράς Ριβοφλαβίνης (270 nm)



11. Καμπύλη Φυλλικού οξέος (210 nm)

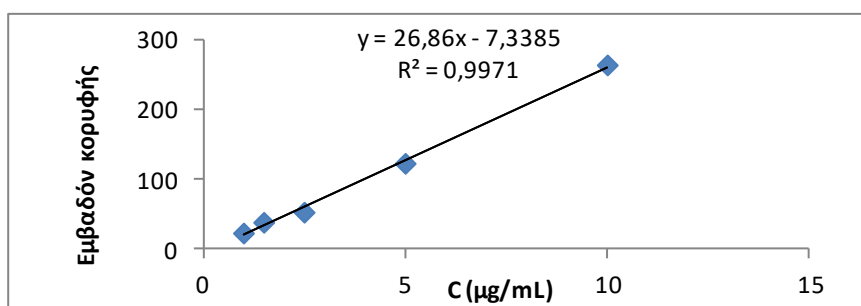


12. Καμπύλη αναφοράς Βιοτίνης (210 nm)

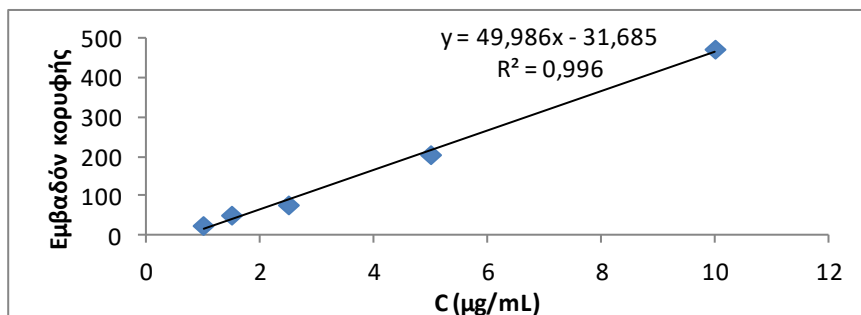


II) Καμπύλες αναφοράς ανθοκυανινών

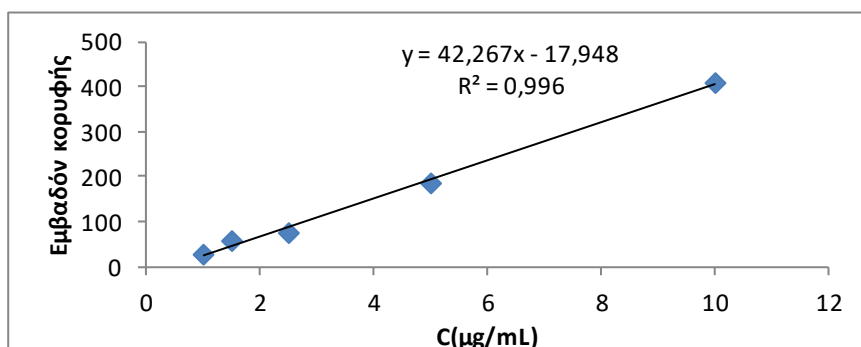
1. Καμπύλη αναφοράς 3-Ο-γλυκοζίτη Δελφινιδίνης (520 nm)



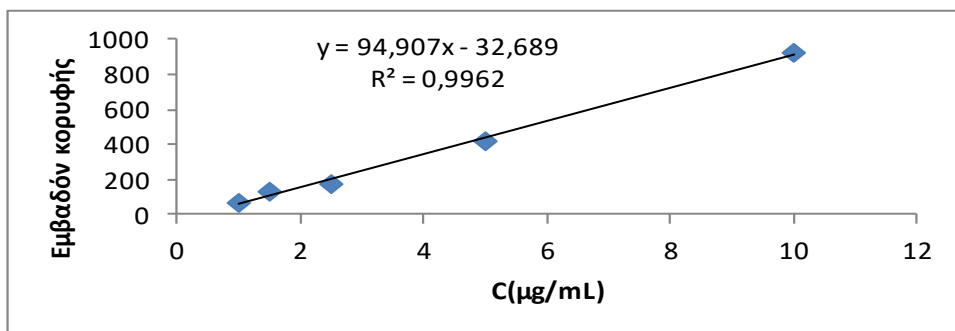
2. Καμπύλη αναφοράς 3-Ο-γλυκοζίτη Κυανιδίνης (520 nm)



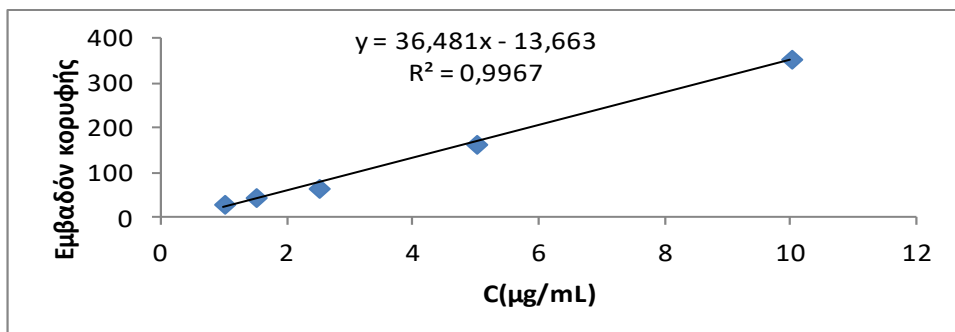
3. Καμπύλη αναφοράς 3-Ο-γλυκοζίτη Πελαργονιδίνης (520 nm)



4. Καμπύλη αναφοράς 3-Ο-γλυκοζίτη Πεονιδίνης (520 nm)

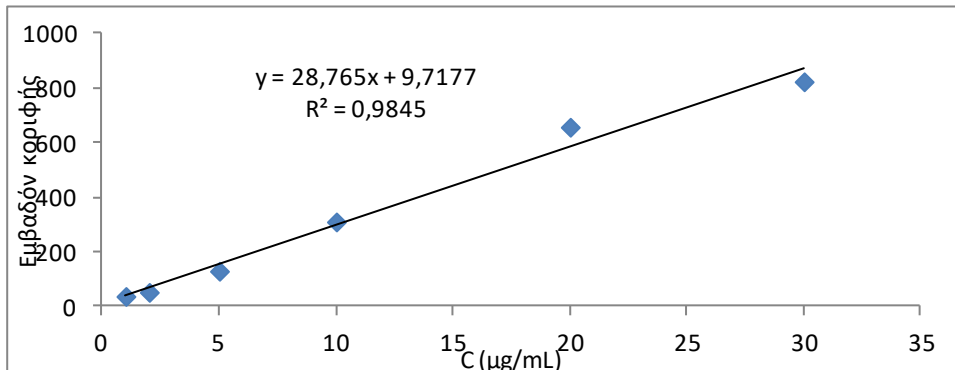


5. Καμπύλη αναφοράς 3-O-γλυκοζίτη Μαλβιδίνης (520 nm)

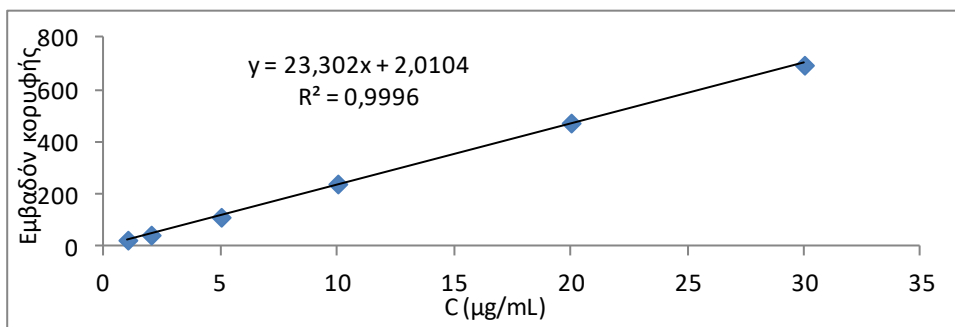


III) Καμπύλες αναφοράς απλών φαινολικών συστατικών

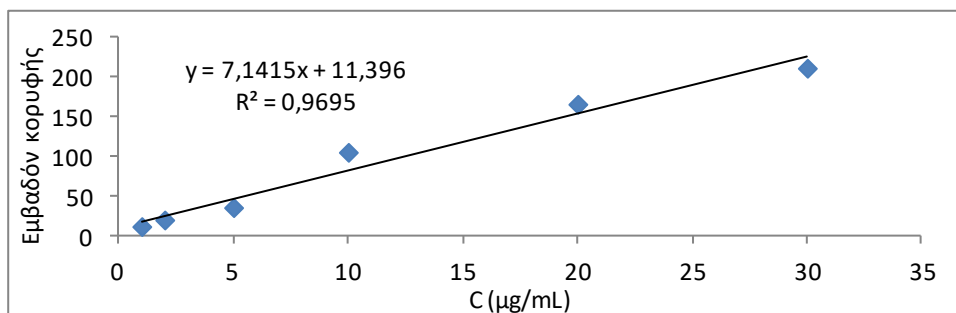
1. Καμπύλη αναφοράς Γαλλικού οξέος (280 nm)



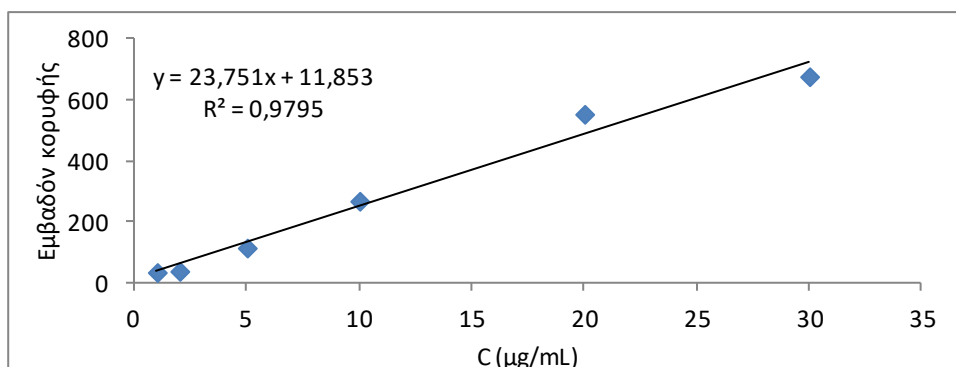
2. Καμπύλη αναφοράς Πρωτοκατεχικού οξέος (280 nm)



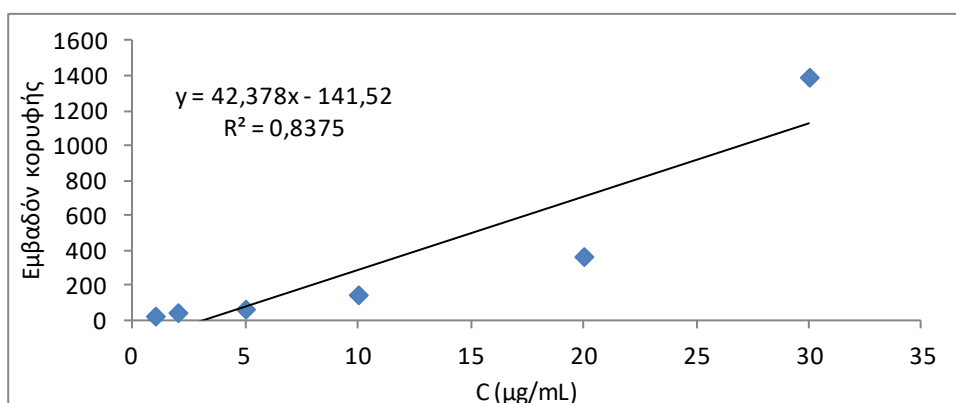
3. Καμπύλη αναφοράς Κατεχίνης (280 nm)



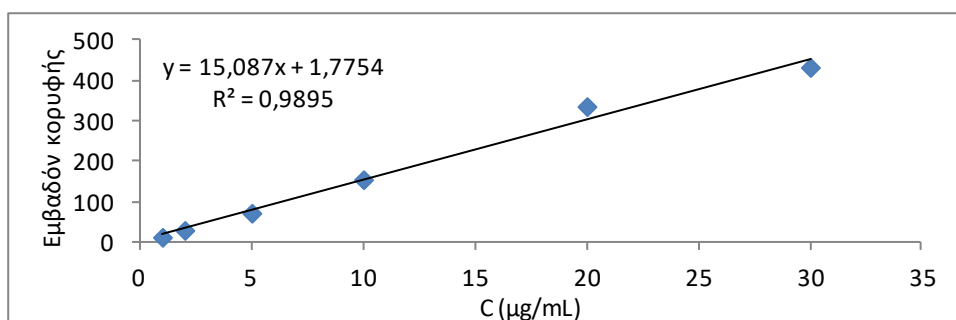
4. Καμπύλη αναφοράς 3,4-δι-υδροξυ-βενζοϊκού οξέος (280 nm)



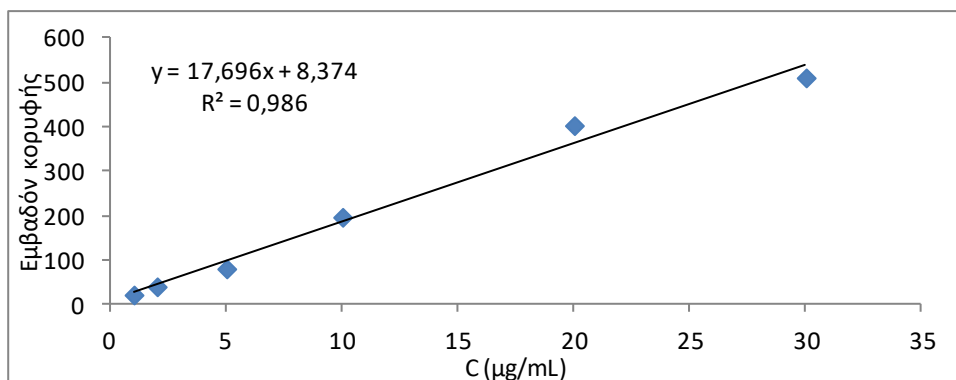
5. Καμπύλη αναφοράς 3,4-δι-υδροξυ-φαινολοξικού οξέος (280 nm)



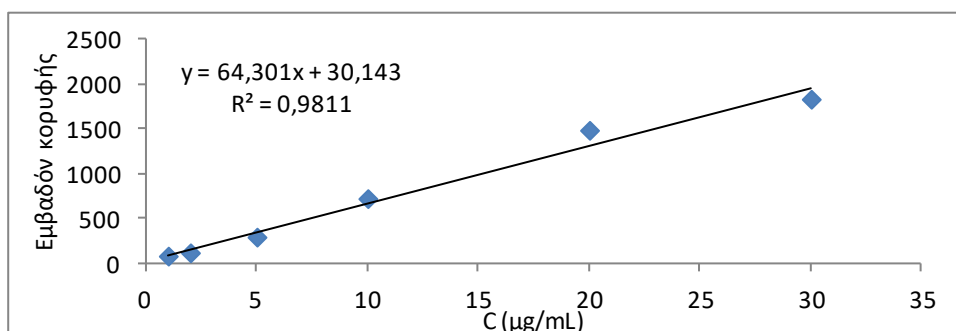
6. Καμπύλη αναφοράς Χλωρογενικού οξέος (320 nm)



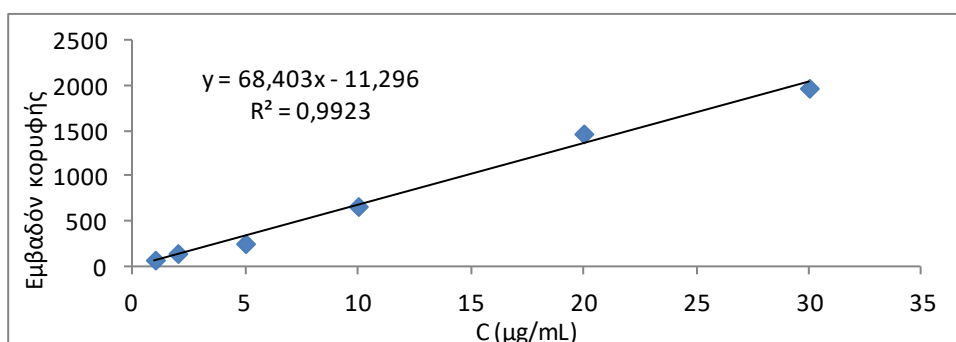
7. Καμπύλη αναφοράς Επικατεχίνης (280 nm)



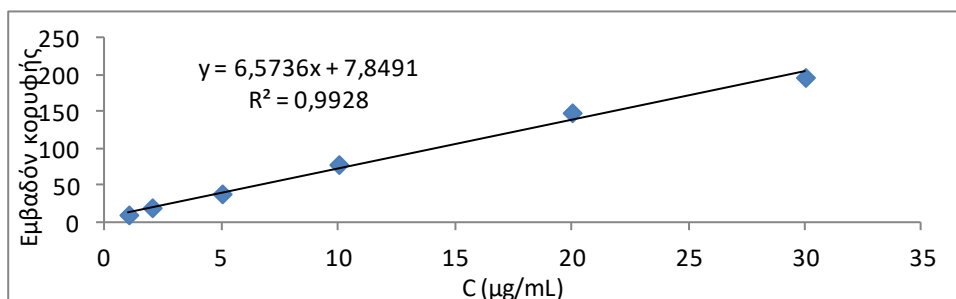
8. Καμπύλη αναφοράς p-υδροξυ-βενζοϊκού οξέος (280 nm)



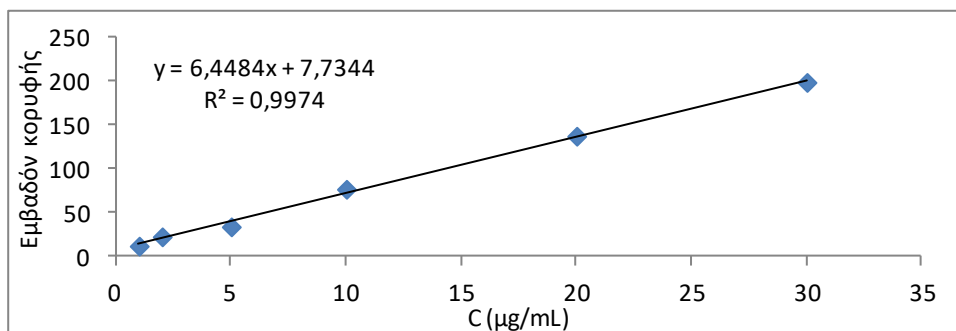
9. Καμπύλη αναφοράς Καφεϊκού οξέος (320 nm)



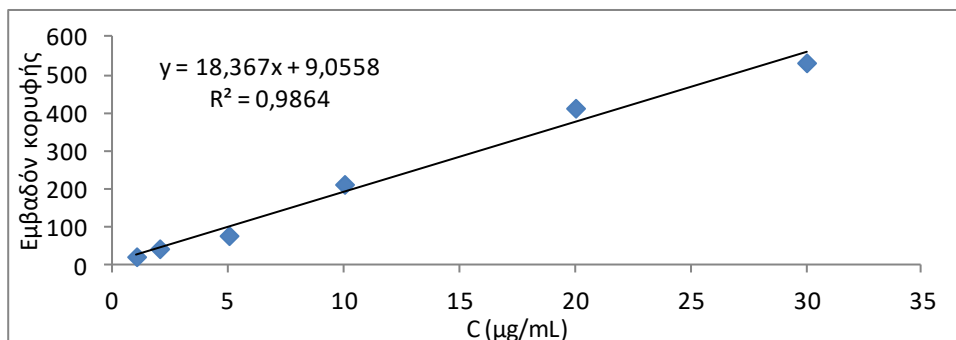
10. Καμπύλη αναφοράς Τυροσόλης (280 nm)



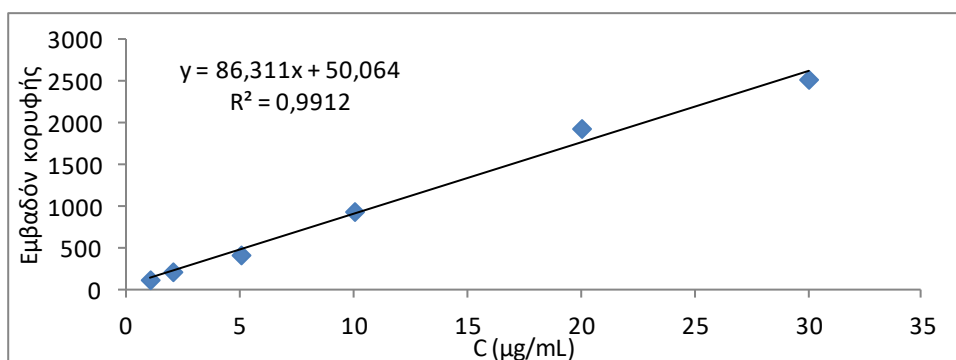
11. Καμπύλη αναφοράς p-υδροξυ-φαινυλοξικού οξέος (280 nm)



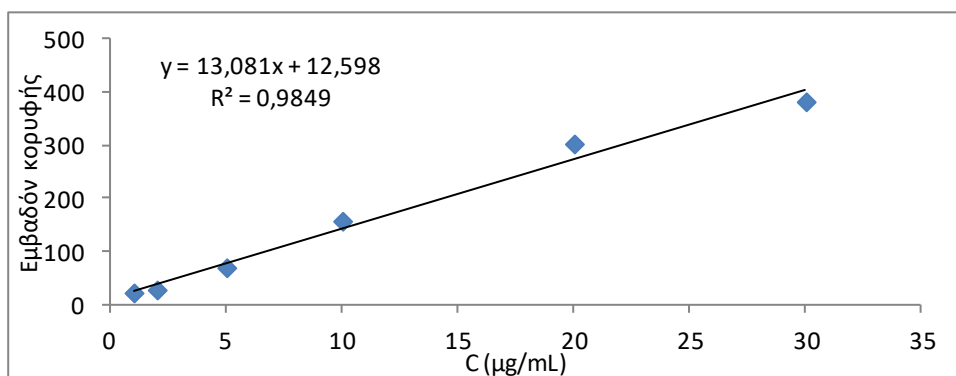
12. Καμπύλη αναφοράς Βανιλικού οξέος (280 nm)



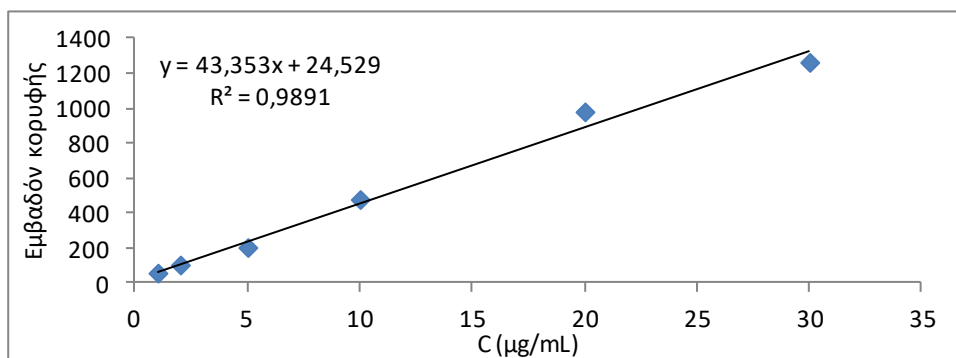
13. Καμπύλη αναφοράς Συριγγικού οξέος (280 nm)



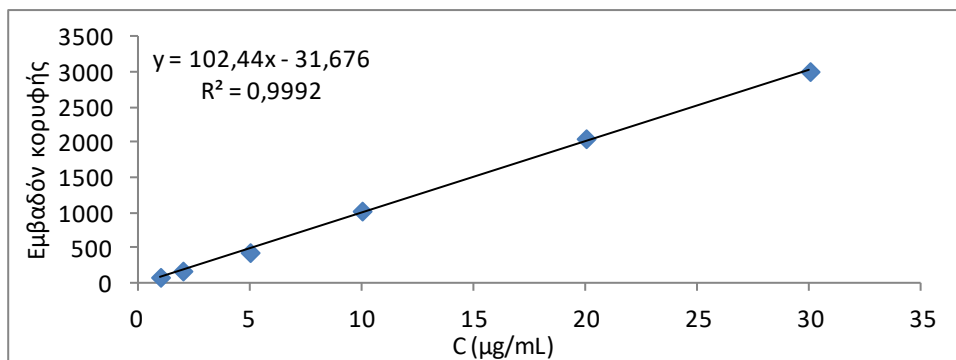
14. Καμπύλη αναφοράς Ομοβανιλικού οξέος (280 nm)



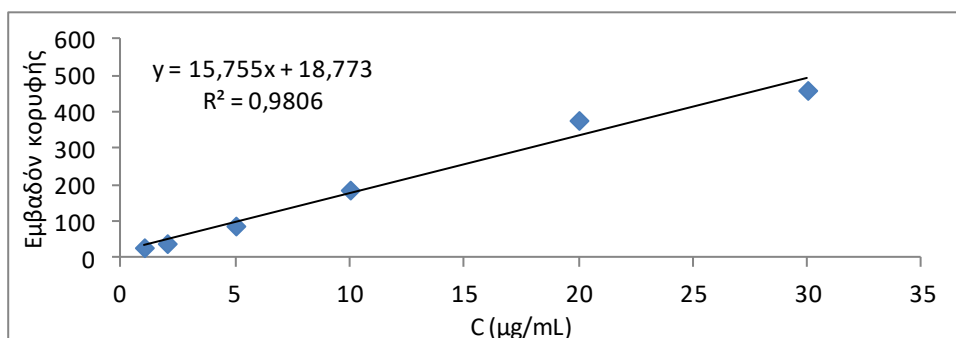
15. Καμπύλη αναφοράς Βανιλίνης (280 nm)



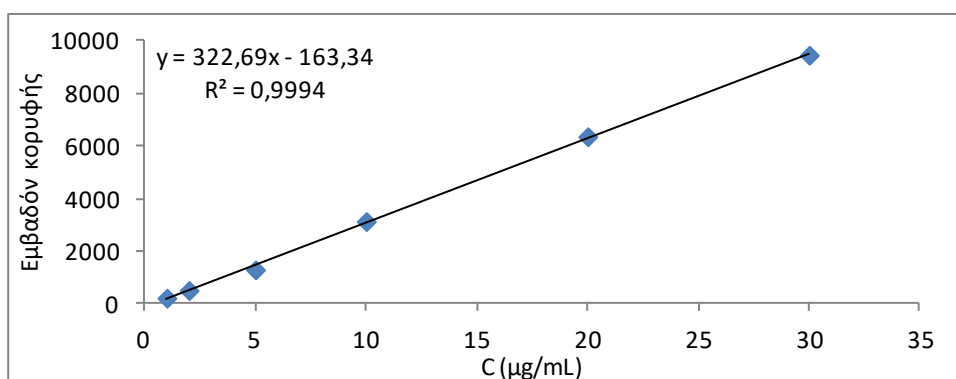
16. Καμπύλη αναφοράς p-Κουμαρικού οξέος (320 nm)



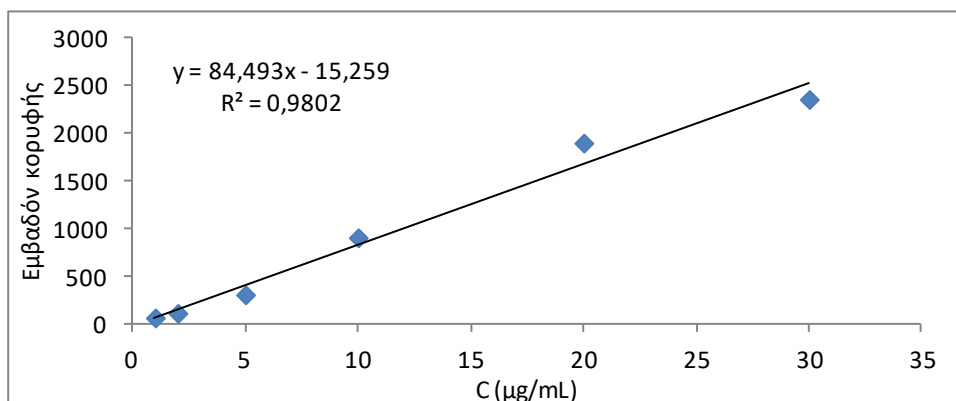
17. Καμπύλη αναφοράς Ρουτίνης (370 nm)



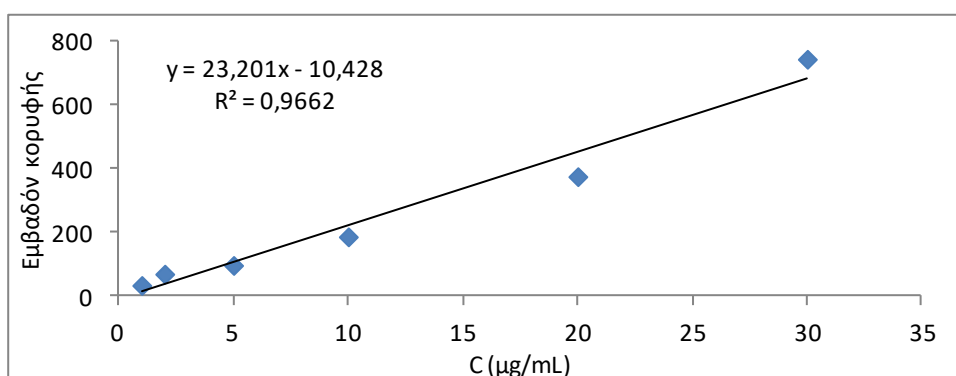
18. Καμπύλη αναφοράς Φερουλικού οξέος (320 nm)



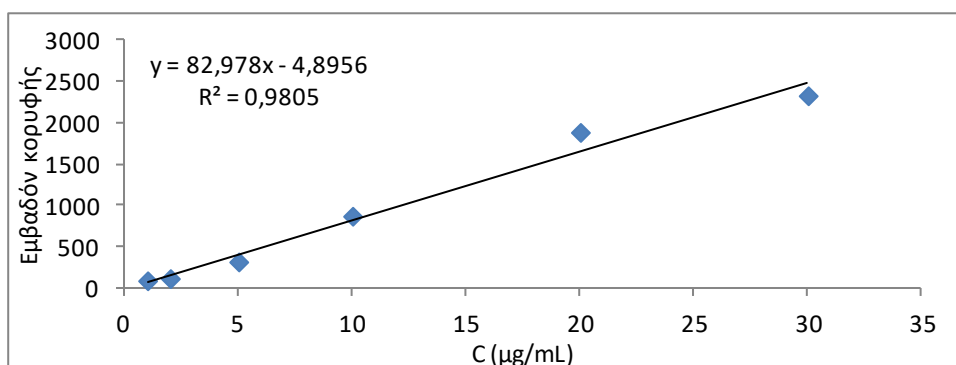
19. Καμπύλη αναφοράς Συναπικού οξέος (320 nm)



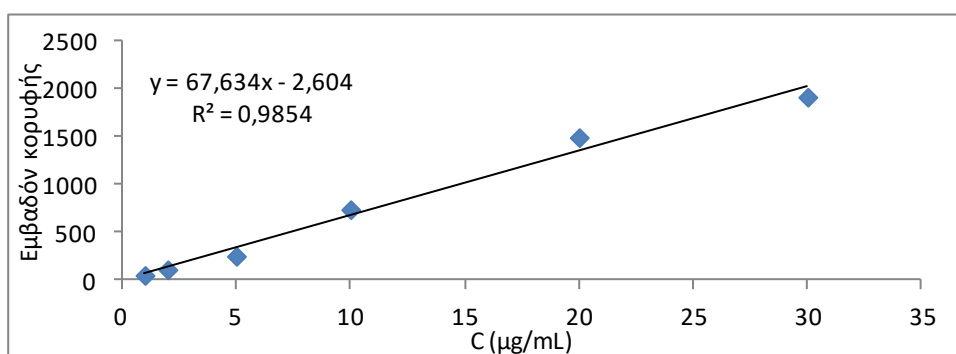
20. Καμπύλη αναφοράς Μυρισετίνης (370 nm)



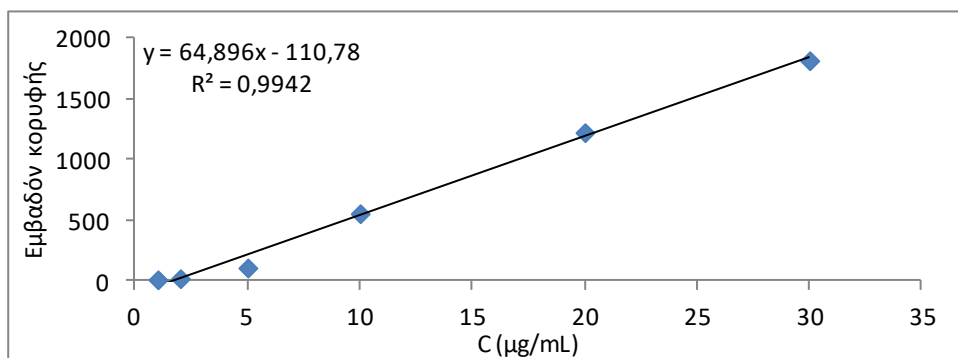
21. Καμπύλη αναφοράς ο-Κουμαρικού οξέος (280 nm)



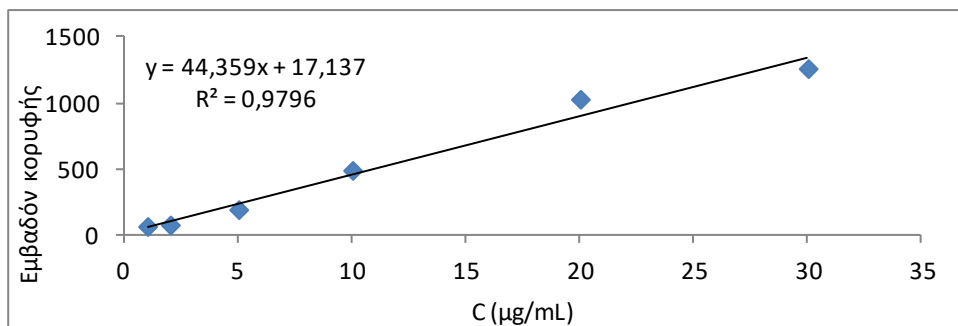
22. Καμπύλη αναφοράς Ρεσβερατρόλης (320 nm)



23. Καμπύλη αναφοράς Κερκετίνης (370 nm)



24. Καμπύλη αναφοράς Καμπερόλης (370 nm)



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II
Πίνακας Συντμήσεων

INC	International Nut and Dried Fruit Council	Διεθνές Συμβούλιο Ξηρών Καρπών και Αποξηραμένων Φρούτων
BChE	Butyrylcholinesterase	βουτυλοχολινεστεράσης
AChE	Acetylcholinesterase	ακετυλοχολινεστεράσης
LDL	low-density lipoprotein	λιποπρωτεΐνες χαμηλής πυκνότητας
HbA1c	Hemoglobin A1c	γλυκοζυλιωμένη αιμοσφαιρίνη A1c
USDA	U.S Department of Agriculture	υπηρεσία Γεωργίας (Η.Π.Α.)
ELISA	enzyme linked immunosorbent assay	συνδεδεμένη με ένζυμο ανοσορροφητική δοκιμασία
GAE	gallic acid equivalents	ισοδύναμα γαλλικού οξέος
I/R	ischemia-reperfusion	συμβάν ισχαιμίας- επαναιμάτωσης
MDA	malondialdehyde	μηλονική διαλδεϋδη
CyGE	Cyanidin 3- <i>O</i> -glucoside equivalents	ισοδύναμα γλυκοζίτη της κυανιδίνης
CE	Catechin equivalents	ισοδύναμα κατεχίνης
RE	Rutin equivalents	Ισοδύναμα ρουτίνης
MaE	Malvidin 3- <i>O</i> -glucoside equivalents	Ισοδύναμα 3- <i>O</i> -γλυκοζίτη της μαλβιδίνης
DRI	Dietary Reference Intake	ημερήσια Συνιστώμενη Πρόσληψη
Ac-CoA	acetyl coenzyme A	ακέτυλο-συνένζυμο Α
NAD/NADP	Nicotinamide adenine dinucleotide/nicotinamide adenine dinucleotide phosphate	αδενίνο-νικοτιναμιδο δινουκλεοτίδιο
Caco	Colorectal adenocarcinoma	αδενοκαρκίνωμα παχέος εντέρου
PPO	Polyphenol oxidase	πολυφαινολοξειδάση
HPLC	high-pressure liquid chromatography	υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης

DPPH	2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl free radical	2,2-διφαινυλο-1-πικρυλο-υδραζυλο ελεύθερη ρίζα
FRAP	ferric reducing antioxidant power	ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων
TPTZ	2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine	2,4,6-τρι-(2-πυριδυλο)-1,3,5-τριαζίνη
LOD	Limit of detection	όριο ανίχνευσης
LOQ	Limit of quantification	όριο ποσοτικοποίησης
SSF	Simulated Salivary Fluid	προσομοιωτικό διάλυμα μάσησης
SGF	Simulated Gastric Fluid	προσομοιωτικό διάλυμα γαστρικής πέψης
SIF	Simulated Intestinal Fluid	προσομοιωτικό διάλυμα εντερικής πέψης
AAE	Ascorbic acid equivalents	ισοδύναμα ασκορβικού οξέος
RSD	Relative standard deviation	σχετική τυπική απόκλιση
DW	Dry weight	ξηρό βάρος
TE	Trolox equivalents	ισοδύναμα Trolox
