

ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

**<< Γλυκά του κουταλιού και μαρμελάδες από μεσογειακά φρούτα ως πηγή
αντιοξειδωτικών συστατικών>>**

Πτυχιακή εργασία

Γκέκα Αμαλία

Αθήνα, 2017

ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Χίου Αντωνία, Επίκουρη Καθηγήτρια Χαροκοπείου Πανεπιστημίου

Καραθάνος Βάϊος, Καθηγητής Χαροκοπείου Πανεπιστημίου

Μπόσκου Γεώργιος, Επίκουρος Καθηγητής Χαροκοπείου

Πανεπιστημίου

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Χίου Αντωνία, Επίκουρη Καθηγήτρια Χαροκοπείου Πανεπιστημίου

Η Γκέκα Αμαλία

δηλώνω υπεύθυνα ότι:

α) 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.

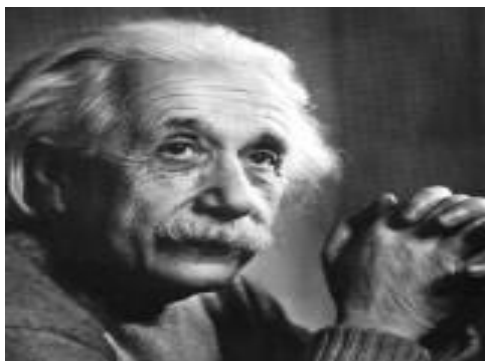
β) Αποδέχομαι ότι η ΒΚΠ μπορεί, χωρίς να αλλάξει το περιεχόμενο της εργασίας μου, να τη διαθέσει σε ηλεκτρονική μορφή μέσα από τη ψηφιακή Βιβλιοθήκη της, να την αντιγράψει σε οποιοδήποτε μέσο ή/και σε οποιοδήποτε μορφότυπο καθώς και να κρατά περισσότερα από ένα αντίγραφα για λόγους συντήρησης και ασφάλειας.

Αφιέρωση

***Την παρούσα πτυχιακή μελέτη την αφιερώνω στην οικογένεια μου
αλλά και στους φίλους-οικογένεια για την στήριξη και την αγάπη που
μου προσφέρουν.***

**«Να μην προσπαθείς να γίνεις άνθρωπος επιτυχίας, αλλά
άνθρωπος αξίας»**

Άλμπερτ Αϊνστάιν



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια, κ. Χίου, για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω μία πρωτότυπη εργαστηριακή πτυχιακή μελέτη. Η μετάδοση των γνώσεων, η καθοδήγηση και η εμπιστοσύνη της προς το πρόσωπό μου είναι τρία πολύ σημαντικά στοιχεία που έκαναν αυτό το έργο πιο εύκολο, και την ευχαριστώ πολύ γι αυτά. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω και στη Διδάκτορα Ειρήνη Παναγοπούλου για τις γνώσεις που μου προσέφερε, για τη σημαντική της συμβολή στην πραγματοποίηση των πειραμάτων αλλά και την προθυμία της να μου λύσει οποιαδήποτε απορία ή πρόβλημα οποιαδήποτε στιγμή τη χρειαζόμουν.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την κ. Μαργαρίτα Χρηστέα για την επιθυμία της να λύσει κάθε απορία και κάθε πρόβλημα που προέκυπτε κατά την εργαστηριακή εκπόνηση της εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον κ. Καραθάνο, Διευθυντή του εργαστηρίου της Τεχνολογίας Τροφίμων, για την έγκαιρη βοήθεια που μου παρείχε κατά την εκπόνηση του εργαστηριακού μέρους της πτυχιακής, αλλά και για τις πολύτιμες συμβουλές που μου έδωσε.

Τέλος, ένα τεράστιο ευχαριστώ στην οικογένειά μου για την αγάπη τους, την εμπιστοσύνη που δείχνουν στις πράξεις μου και την υποστήριξή τους, ηθική και υλική.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	10
Abstract	12
Συντομογραφίες	13

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1^ο: Μαρμελάδες και γλυκά του κουταλιού

1.1 Γενικά	14
1.2 Μαρμελάδες	15
1.2.1 Ελιά	15
1.2.2 Καρύδι	16
1.2.3 Επεξεργασία	16
1.3 Καρύδι	18
1.4 Συστατικά μαρμελάδας	18
1.5 Επίδραση μαρμελάδων και γλυκών του κουταλιού στην υγεία	22
1.6 Θέση μαρμελάδας και γλυκών του κουταλιού στη Μεσογειακή Διατροφή	22

Κεφάλαιο 2^ο: Πολικές φαινολικές ενώσεις

2.1 Γενικά	24
2.2 Κατηγορίες και τύποι	24
2.3 Πηγές πολικών φαινολικών ενώσεων	26
2.4 Απορρόφηση και μεταβολισμός	27
2.5 Βιοδιαθεσιμότητα	27

2.6 Φυσιολογικές δράσεις	28
2.7 Αντιοξειδωτικά μαρμελάδων και γλυκών του κουταλιού	29
2.8 Επίδραση της επεξεργασίας και της αποθήκευσης της μαρμελάδας στις πολικές φαινολικές ενώσεις	30

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 3^ο: Πειραματικές Διαδικασίες

3.1 Δείγματα	32
3.2 Παραλαβή φαινολικών συστατικών	33
3.2.1 Αντιδραστήρια-Όργανα	33
3.2.2 Πειραματική πορεία για μαρμελάδες και γλυκά του κουταλιού ελιάς	34
3.2.3 Πειραματική πορεία για μαρμελάδες και γλυκά του κουταλιού καρυδιού	35
3.2.4 Πειραματική πορεία για μαρμελάδες φράουλας και ροδάκινου	36
3.3 Προσδιορισμός του ολικού φαινολικού περιεχομένου με τη δοκιμή Folin-Ciocalteu (TF)	36
3.3.1 Αρχή μεθόδου	36
3.3.2 Αντιδραστήρια-Όργανα	37
3.3.3 Αναλυτική πορεία	37
3.4 Προσδιορισμός ολικών φλαβονολών (TF1)	37
3.4.1 Αρχή μεθόδου	37
3.4.2 Αντιδραστήρια-Όργανα	38
3.4.3 Αναλυτική πορεία	38
3.5 Προσδιορισμός ολικών φλαβονών (TFn)	39
3.5.1 Αρχή μεθόδου	39

3.5.2 Αντιδραστήρια-Όργανα	39
3.5.3 Αναλυτική πορεία	39
3.6 Ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών	40
3.6.1 Αρχή μεθόδου	40
3.6.2 Αντιδραστήρια-Όργανα	40
3.6.3 Αναλυτική πορεία	41
3.7 Ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων	41
3.7.1 Αρχή μεθόδου	41
3.7.2 Αντιδραστήρια-Όργανα	41
3.7.3 Αναλυτική πορεία	42

Κεφάλαιο 4^ο: Αποτελέσματα-Συζήτηση

4.1 Βελτιστοποίηση της παραλαβής πολικών φαινολικών ενώσεων από μαρμελάδες και γλυκά του κουταλιού	43
4.2 Βιοδραστικά μικροσυστατικά και αντιοξειδωτική δράση μιας μερίδας μαρμελάδας ή γλυκού κουταλιού	54
4.2.1 Μαρμελάδα ελιά	54
4.2.2 Μαρμελάδα καρύδι	55
4.2.3 Μαρμελάδα φράουλα	56
4.2.4 Μαρμελάδα ροδάκινο	57
4.2.5 Γλυκό του κουταλιού ελιά	58
4.2.6 Γλυκό του κουταλιού καρύδι	59
Συμπεράσματα	60
Βιβλιογραφία	67

Περίληψη

Οι μαρμελάδες και τα γλυκά του κουταλιού αποτελούν παραδοσιακά ελληνικά προϊόντα, στενά συνδεδεμένα με τα ήθη και τα έθιμά μας. Πρόκειται για μορφές συντήρησης των φρούτων. Αποτελούν θρεπτικά και υγιεινά γλυκίσματα συγκριτικά με άλλα, εξαιτίας της παρουσίας ολόκληρου ή μέρους του φρούτου.

Σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν η αξιολόγηση γλυκών κουταλιού και μαρμελάδων που παράγονται παραδοσιακά στην Ελλάδα ως προς το περιεχόμενο σε βιοδραστικά μικροσυστατικά και στόχευσε σε προϊόντα που εν γένει δεν έχουν μελετηθεί ή που περιείχαν συστατικά μη κοινά προστιθέμενα (ζαχαροκάλαμο).

Οι μαρμελάδες που μελετήθηκαν ήταν ελιάς και καρυδιού και τα αντίστοιχα γλυκά του κουταλιού και διαφορετικών τύπων μαρμελάδες φράουλας και ροδάκινου. Τα προϊόντα αυτά, με εξαίρεση την μαρμελάδα φράουλα και ροδάκινο εμπορίου, αποτελούν προϊόντα μικρής κλίμακας παραγωγής. Η προμήθειά τους έγινε ως επί το πλείστον από αγροτικούς συνεταιρισμούς διαφόρων περιοχών της Ελλάδος.

Τα φαινολικά συστατικά των δειγμάτων παραλήφθηκαν με εκχύλιση. Ειδικότερα για τη μαρμελάδα και το γλυκό κουταλιού ελιάς και καρυδιού έγινε βελτιστοποίηση ως προς την αναλογία τροφίμου/διαλύτη και ως προς το διαλύτη εκχύλισης (καρύδι). Τα εκχυλίσματα αξιολογήθηκαν ως προς το ολικό φαινολικό περιεχόμενο με τη δοκιμή Folin-Ciocalteu και το περιεχόμενο σε ολικές φλαβονόλες και ολικές φλαβόνες. Έγινε εκτίμηση της αντιοξειδωτικής τους ικανότητας βασιζόμενη στη δέσμευση της 2,2-διφαινυλο-1-πικρυλο-υδραζυλο ελεύθερης ρίζας (DPPH) και της ικανότητας των εκχυλισμάτων να ανάγουν μεταλλικά κατιόντα σιδήρου (FRAP).

Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο της μαρμελάδας φράουλας με ζαχαροκάλαμο ήταν 344 ± 69 mg GAE/100 g, της σπιτικής μαρμελάδας φράουλας ήταν 286 ± 15 mg GAE/100 g, της μαρμελάδας ροδάκινο με ζαχαροκάλαμο ήταν 243 ± 7 mg GAE/100 g, της φράουλας με ζάχαρη εμπορίου 193 ± 39 mg GAE/100 g, της μαρμελάδας ελιάς στα 179 ± 22 mg GAE/100 g, της μαρμελάδας καρύδι στα 187 ± 26 mg GAE/100 g, της μαρμελάδας ροδάκινου με ζάχαρη εμπορίου 165 ± 38 mg GAE/100 g, του γλυκού του κουταλιού ελιά στα 403 ± 28 mg GAE/100 g και του γλυκού του κουταλιού καρύδι στα 308 ± 1 mg GAE/100 g.

Στις επιμέρους φαινολικές ενώσεις, το υψηλότερο περιεχόμενο ολικών φλαβονών επέδειξαν οι μαρμελάδες με ζαχαροκάλαμο και συγκεκριμένα η μαρμελάδα φράουλα με ζαχαροκάλαμο

με 131 ± 3 mg ρουτίνης/100 g και η μαρμελάδα ροδάκινο με ζαχαροκάλαμο με 82 ± 3 mg ρουτίνης/100 g. Το περιεχόμενο της μαρμελάδας ελιάς ήταν 35 ± 1 mg ρουτίνης/100 g ενώ του γλυκού του κουταλιού ελιάς 32 ± 3 mg ρουτίνης/100 g, ενώ της μαρμελάδας καρύδι ήταν 39 ± 8 mg ρουτίνης/100 g και του αντίστοιχου γλυκού του κουταλιού $14\pm 0,4$ mg ρουτίνης/100 g.

Λέξεις κλειδιά: [μαρμελάδες, γλυκά του κουταλιού, φαινολικό περιεχόμενο, αντιοξειδωτική ικανότητα, ελιά, καρύδι]

Abstract

Jams and preserves are Greek traditional products closely linked to Greek customs; they represent forms of fruit preservation. They are nutritious and healthy confectionery compared to others due to the presence of whole or portion of the fruit.

The aim of the present study is the evaluation of preserves and jams traditionally produced in Greece in terms of their content in bioactive microconstituents. The study focused on products that have not been studied yet or contained non common added components (sugar cane).

The jams and the corresponding preserves studied originated from olives and walnuts; different types of strawberry and peach jams were additionally evaluated. These products, with the exception of commercial strawberry and peach jam, are small-scale products, supplied by agricultural cooperative unions from various regions of Greece.

Jam and preserve phenolic rich fractions were obtained by extraction. Additionally, as far as the olive and walnut jam and preserves are concerned optimization was made, with respect to the food/solvent ratio and the extraction solvent (walnut). For all extracts obtained, total phenolic, flavanole, and flavon content was determined, additionally extract antioxidant capacity was assessed, based on the ability to scavenge free radicas (DDPH) and to reduce ferric ions (FRAP).

The total phenolic content of strawberry jam made with sugar cane was 344 ± 69 mg GAE/100 g, homemade jam was 286 ± 15 mg GAE/100 g, peach jam with sugar cane was 243 ± 7 mg GAE/100 g, commercial strawberry jam was 193 ± 39 mg GAE/100 g, olive jam 179 ± 22 mg GAE/100 g, walnut jam was 187 ± 26 mg GAE/100 g, commercial peach jam was 165 ± 38 mg GAE/100 g, olive preserves was 403 ± 28 mg GAE/100 g and walnut preserves was 308 ± 1 mg GAE/100 g.

The highest content of total flavones was shown by jams prepared with sugar cane such as strawberry jam and peach jam with 131 ± 3 mg rutin's/100 g and 82 ± 3 mg rutin's/100 g, respectively. Olives jam total flavones content was 35 ± 1 mg rutin's/100 g while olives preserves was 32 ± 3 mg rutin's/100 g, and walnut's jam was 39 ± 8 mg rutin's/100 g while walnut's preserves was $14 \pm 0,4$ mg rutin's/100 g.

Keywords: [jams, preserves, phenolic content, antioxidant activity, olive, walnut]

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

PP	Πολυφαινόλες
ROS	Δραστικές μορφές οξυγόνου
LDL	Λιποπρωτεΐνη χαμηλής πυκνότητας
CVD	Καρδιαγγειακή νόσος
GAE	Γαλλικό οξύ
BHT	Βουτυλιωμένο υδροξυτολουόλιο
ACN	Ακετονιτρίλιο
DPPH	2,2-διφαινυλο-1-πικρυλο-υδραζυλο ελεύθερη ρίζα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΜΑΡΜΕΛΑΔΕΣ ΚΑΙ ΓΛΥΚΑ ΤΟΥ ΚΟΥΤΑΛΙΟΥ

1.1 Γενικά

Η ιστορία της μαρμελάδας και των γλυκών του κουταλιού έχει τις ρίζες της στην αρχαία Ελλάδα. Η ανάγκη των αρχαίων Ελλήνων να συντηρήσουν και να διατηρήσουν τα φρούτα τους καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου, τους οδήγησε στη δημιουργία της μαρμελάδας και των γλυκών του κουταλιού. Το πρώτο φρούτο που έγινε μαρμελάδα ήταν το κυδώνι. Το σιγόβραζαν με μέλι δημιουργώντας έναν πολτό, το <<μελίμηλον>>. Παρατήρησαν λοιπόν ότι το μελίμηλον όταν κρυνώνει έχει την ιδιότητα να πήζει και να μπορεί να διατηρηθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η λέξη <<μελίμηλον>> χρησιμοποιήθηκε για αρκετά χρόνια, καθώς οι αρχαίοι <<μήλα>> ονόμαζαν γενικώς τα κυδώνια, τα μήλα, τα βερίκοκα, τα ροδάκινα κλπ. Στη συνέχεια, οι Ρωμαίοι υιοθέτησαν το μελίμηλο, δίνοντάς του την ονομασία <<melimelum>>. Με το πέρασμα των αιώνων, η λέξη «μελίμηλον - melimelum» χάθηκε από τις ευρωπαϊκές γλώσσες, για να κάνει ξανά την εμφάνισή της περί το 1500 στην πορτογαλική λέξη «marmelo», η οποία σημαίνει κυδώνι και κατ' επέκταση το συγκεκριμένο παρασκεύασμα. Στη γαλλική γλώσσα έγινε «marmelade» και στην αγγλική «marmalade». Τότε άρχισαν να γίνονται και παραλλαγές της αρχικής συνταγής, χρησιμοποιώντας για αρχή πορτοκάλια και λεμόνια.(Wilson, 2010)

Σήμερα, είναι πολλοί οι λόγοι που οι μαρμελάδες καταναλώνονται ευρέως παγκοσμίως. Εκτός από το γεγονός ότι αποτελούν μορφή συντήρησης των φρούτων, αποτελούν επίσης ένα πιο θρεπτικό και υγιεινό γλύκισμα συγκριτικά με άλλα κυρίως εξαιτίας της παρουσίας ολόκληρου ή μέρους του φρούτου. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ποικιλοτρόπως στο ημερήσιο διαιτολόγιο. Παράλληλα, τα γλυκά του κουταλιού και οι μαρμελάδες αποτελούν παραδοσιακά ελληνικά προϊόντα, στενά συνδεδεμένα με τα ήθη και τα έθιμά μας. Είθισται τα γλυκά του κουταλιού να αποτελούν την πρώτη επιλογή γλυκίσματος των επισκεπτών και φιλοξενούμενων των περισσότερων ελληνικών νοικοκυριών και κυρίως της επαρχίας που

διατηρούν, σε μεγαλύτερα ποσοστά, ζωντανές τις ελληνικές παραδόσεις, τα ήθη και τα έθιμα.

1.2 Μαρμελάδες

Η μαρμελάδα είναι μείγμα με κατάλληλη πηκτωματώδη υφή σακχάρων, πολτού από ένα ή περισσότερα είδη φρούτων και νερού. Ωστόσο, η μαρμελάδα εσπεριδοειδών μπορεί να παρασκευαστεί από ολόκληρα φρούτα κομμένα σε λωρίδες ή σε φέτες.(Tregellas, 2012) Όλα τα φρούτα μπορούν να γίνουν μαρμελάδες. Οι πιο ευρέως καταναλούμενες μαρμελάδες και αυτές που έχουν μελετηθεί κατά κόρον είναι αυτή από φράουλα, σύκο, κεράσι, βατόμουρο, πορτοκάλι, ροδάκινο και βερίκοκο. Όμως, μαρμελάδες μπορούν να γίνουν και από καρπούς, όπως η ελιά και το καρύδι. Πρόκειται για ιδιαίτερα προϊόντα τα οποία δεν έχουν μελετηθεί και εμείς στην συγκεκριμένη μελέτη προσπαθούμε να τα αξιολογήσουμε, μελετώντας το φαινολικό τους περιεχόμενο.

1.2.1 Ελιά

Η Ελλάδα είναι η 3η χώρα παγκοσμίως στην παραγωγή ελιάς. Πρώτη έρχεται η Ιταλία και δεύτερη η Ισπανία. Κύριες περιοχές καλλιέργειας ελιάς στην Ελλάδα είναι η Άμφισσα, η Καλαμάτα, η Κρήτη και η Χαλκιδική. (Garrido-Fernandez, Montano, Sanchez-Gomez, Cortes-Delgado, & Lopez-Lopez, 2017)

Η φύτευση των δενδρυλλίων γίνεται είτε προς την άνοιξη είτε προς το φθινόπωρο, ανάλογα με τον κίνδυνο εμφάνισης παγετού. Η ωρίμανση των καρπών της ελιάς επηρεάζεται από το είδος της ποικιλίας, τις καιρικές συνθήκες και τις πολιτιστικές πρακτικές που χρησιμοποιούνται ανάλογα με τη μελλοντική τους χρήση. Οι ελιές συγκομίζονται είτε με το χέρι είτε με τη χρήση μηχανικών μέσων. Η συγκομιδή με το χέρι εφαρμόζεται στις επιτραπέζιες ελιές προς αποφυγή τραυματισμών των καρπών και υποβάθμιση της ποιότητάς τους. Η μηχανική συγκομιδή πραγματοποιείται κυρίως στις ελαιοποιήσιμες ποικιλίες. Η περίοδος της συγκομιδής εξαρτάται από την ποικιλία της ελιάς και από το είδος της επεξεργασίας που θα ακολουθήσουμε. Ανάμεσα στις κυριότερες ελληνικές επιτραπέζιες ποικιλίες ελιάς ανήκουν οι: Καλαμών, Αμφίσσης και Χαλκιδικής, ενώ στις ελαιοποιήσιμες ποικιλίες ανήκουν οι: Κορωνέϊκη και Μαστοειδής. Οι επιτραπέζιες ελιές συγκομίζονται συνήθως τέλη Σεπτεμβρίου με αρχές Οκτώβρη, ενώ οι ελαιοποιήσιμες Νοέμβριο και Δεκέμβρη.(Therios, 2009) Από τον καρπό της

ελιάς λαμβάνεται κυρίως ελαιόλαδο, επιτραπέζιες ελιές και τοπικά μαρμελάδες και γλυκά του κουταλιού. Τόσο για το ελαιόλαδο όσο και για τις ελιές έχουν γίνει μελέτες που αναδεικνύουν τις ευεργετικές ιδιότητες αυτών για την υγεία και την πρόληψη χρόνιων παθήσεων. (Arbonés-Mainar, 2009)

1.2.2 Καρύδι

Η μαρμελάδα καρύδι είναι ένα ιδιαίτερο προϊόν, όχι τόσο δημοφιλές αλλά εξαιρετικό σε γεύση, το οποίο δεν έχει μελετηθεί ακόμα. Η καλλιέργεια καρυδιάς στην Ελλάδα αντιστοιχεί στο 0,9% της συνολικής καλλιεργητικής περιοχής. Στην παγκόσμια κλίμακα, η Ελλάδα κατατάσσεται στην 11η θέση μεταξύ των μεγαλύτερων παραγωγών καρυδιών παγκοσμίως με πρώτες την Κίνα και την Αμερική, και στην Ευρώπη κατατάσσεται 3η, μετά την Ρουμανία και την Γαλλία. Το επίκεντρο της καλλιέργειας καρυδιών στην Ελλάδα βρίσκεται στην Πελοπόννησο, τη Θεσσαλία και τη Μακεδονία. Το μεγαλύτερο ποσοστό καλλιεργούμενων εδαφών καρυδιάς βρίσκεται κυρίως στα ορεινά με υψόμετρο μεγαλύτερο από 500m.(Christopoulos, Rouskas, Tsantili, & Bebeli, 2010) Οι ορεινές και οι ημιορεινές περιοχές έχουν τις κατάλληλες θερμοκρασίες και την κατάλληλη ηλιακή έκθεση, δύο ισχυρά πλεονεκτήματα για καλή απόδοση και ποιότητα.

Η συγκομιδή μπορεί να αρχίσει όταν σχιστεί το περικάρπιο των καρπών και το 80% αυτών μπορεί εύκολα να αποσπαστεί από το δέντρο. Συνήθως γίνεται με τα χέρια ή με μηχανικά μέσα. Ακολουθεί ξήρανση είτε στον ήλιο είτε σε ξηραντήριο. Για την συντήρηση της «ψίχας» του καρυδιού απαιτείται επαρκής ξήρανση ώστε το ποσοστό υγρασίας να είναι 8-10 %.(Zhang, Chu, & Zhang, 2017) (Rouskas & Zakynthinos, 2001)

Από τα καρύδια καταναλώνεται κυρίως το παρέγχυμα (ψίχα), αφότου έχουν ξηρανθεί, είτε συνοδεύοντας διάφορα γεύματα είτε ως έχουν ως ξηρός καρπός. Γνωστό είναι και το λικέρ που παράγεται από τα καρύδια καθώς και τα γλυκά του κουταλιού, στα οποία περιέχεται το πράσινο περίβλημα των καρυδιών. Τα τελευταία χρόνια αρχίζει να καταναλώνεται και η μαρμελάδα καρύδι.

Έρευνες έδειξαν την ωφέλιμη δράση της κατανάλωσης καρυδιών στην υγεία. Σημαντικά ευρήματα ήταν η συσχέτιση της κατανάλωσης καρυδιών στη μείωση της LDL χοληστερόλης (κακής χοληστερόλης), η προστασία από καρδιαγγειακές παθήσεις και η θετική δράση στη διαίτα ατόμων με σακχαρώδη διαβήτη.

1.2.3 Επεξεργασία

Αρχικά, η παρασκευή των μαρμελάδων βασιζόταν στις φυσικές πηκτίνες των φρούτων για τον σχηματισμό του πηκτώματος. Το φρούτο βραζόταν μαζί με ζάχαρη που έδινε τα απαραίτητα οξέα και τις πηκτίνες για την πηκτωματοποίηση. Ωστόσο, οι βιομηχανικές απαιτήσεις για μαρμελάδες με ενιαία υφή πηκτώματος και ωραίας εμφάνισης, δημιούργησαν την ανάγκη για επιπλέον χρήση παράγοντα πηκτωματοποίησης. (Barrett, Somogyi, & Ramaswamy, 2005) Παρά τις πολλές επιλογές παραγόντων πηκτωματοποίησης, εν τέλει προστίθεται πηκτίνη, αφενός μεν επειδή προϋπάρχει στο φρούτο και αφετέρου λόγω της χαρακτηριστικής συνοχής που προσφέρει σε μια πηκτή. Όσον αφορά στα οξέα, αυτά συμβάλλουν στην ρύθμιση του pH έτσι ώστε να σχηματιστεί πηκτή. Τα φρούτα παρέχουν κάποια οξέα, όμως συνήθως η προσθήκη οξέος εξωγενώς είναι απαραίτητη για τη ρύθμιση του pH (2,8-3,3) και το σχηματισμό της πηκτής. Τα πιο κοινά χρησιμοποιούμενα οξέα είναι: το κιτρικό, το μηλικό, το φουμαρικό, το τρυγικό και το γαλακτικό οξύ. Η πιο κοινή αιτία για την αποτυχία σχηματισμού της πηκτής είναι η ανεπάρκεια οξέων, ακολουθούμενη από την ανεπαρκή ποσότητα διαλυτών στερεών.

Τα βήματα που ακολουθούνται για την παρασκευή μαρμελάδων είναι (Toerfer, 1946):

- ☐ Προετοιμασία φρούτου. Πλύσιμο, αποφλοιώση, κοπή σε μικρές φέτες ή πολτοποίηση του φρούτου
- ☐ Βρασμός του φρούτου. Προσθήκη μικρής ποσότητας νερού και πηκτίνης. Οι πηκτές παρασκευάζονται με ανάμειξη 45 μερών βάρους πολτού φρούτου και 55 μέρη βάρους σακχάρων
- ☐ Προσθήκη ζάχαρης και ανάδευση
- ☐ Βρασμός μέχρι το επιθυμητό ποσοστό διαλυτού στερεού μέρους (Brix) (67-69%)
- ☐ Μεταφορά σε δοχεία, τα οποία προηγουμένως έχουν αποστειρωθεί σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 180 βαθμούς για 2 λεπτά
- ☐ Σφράγισμα και αντιστροφή του βάζου, για να αποστειρωθούν και τα καπάκια. Μετά από 2 λεπτά αντιστρέφονται

Η τρίτη κατηγορία μαρμελάδων όπως προαναφέρθηκε είναι οι μαρμελάδες με ζαχαροκάλαμο. Η διαδικασία που ακολουθείται για την παρασκευή αυτών των μαρμελάδων είναι ίδια με αυτή των σπιτικών μαρμελάδων, με μία διαφορά. Η διαφορά είναι η προσθήκη της μελάσας προς αντικατάσταση της προσθήκης ζάχαρης. Η μελάσα είναι ένα φυσικό προϊόν, ένας παχύς χυμός

σαν σιρόπι, το οποίο εξάγεται από το ζαχαροκάλαμο κατά την επεξεργασία για την παραγωγή λευκής ζάχαρης. Έχουν διεξαχθεί έρευνες για τη μελάσα και εμφανίζεται να έχει αντιοξειδωτικές ικανότητες.(Caderby et al., 2013) Η υψηλή φαινολική της συγκέντρωση επέδειξε αποτελεσματική προστασία σε κύτταρα συγκρίνοντάς την ακόμα και με την Α-τοκοφερόλη. Αυτά τα ευρήματα προσδίδουν στην μελάσα τον χαρακτηρισμό ενός πολύ χαμηλού κόστους αλλά πολύ θρεπτικό, βασικό, φυσικό προϊόν.(Valli et al., 2012)

1.3 Γλυκά του κουταλιού

Είναι προϊόντα που παρασκευάζονται από καρπούς ή φρούτα, από τα οποία αφαιρέθηκαν ή όχι οι πυρήνες τους και κατόπιν βράστηκαν με ζάχαρη. Είναι εύκολα στην παρασκευή τους και μπορούν να διατηρηθούν για μεγάλο χρονικό διάστημα. Σχεδόν όλα τα φρούτα μπορούν να γίνουν γλυκά του κουταλιού. Ευρέως καταναλώμενα γλυκά του κουταλιού είναι: το κεράσι, το καρυδάκι, το κυδώνι, το μελιτζανάκι, το καρπούζι και το σύκο. Ελάχιστη βιβλιογραφία υπάρχει σχετικά με το φαινολικό περιεχόμενο και τις αντιοξειδωτικές ικανότητες των γλυκών του κουταλιού. Στη μελέτη μας αξιολογήθηκαν τα γλυκά του κουταλιού ελιά και καρύδι.

Τα στάδια παρασκευής των γλυκών του κουταλιού είναι ίδια με αυτά της μαρμελάδας με την διαφορά ότι κατά την παρασκευή των γλυκών του κουταλιού χρησιμοποιούνται ολόκληρα τα φρούτα ή κομμάτια αυτών με την φλούδα, αφού έχει αφαιρεθεί ο πυρήνας τους. Κατά την διαδικασία παρασκευής των γλυκών του κουταλιού, ορισμένα φρούτα εμβαπτίζονται σε ασβεστόνερο, έτσι ώστε να έχουν γερό περίβλημα και να αποφευχθεί ο κίνδυνος να λιώσουν. Επιπλέον, χρησιμοποιείται χυμός λεμονιού έτσι ώστε το φρούτο να είναι τραγανό μετά το βρασμό. Οι διαδικασίες του βρασμού και της προσθήκης των υπόλοιπων υλικών γίνονται όπως περιγράφονται παραπάνω κατά την παρασκευή των μαρμελάδων. [10]

1.4 Συστατικά μαρμελάδας

Οι μαρμελάδες ανάλογα με την σύστασή τους σε φρούτα διακρίνονται σε 3 κατηγορίες :

- ☐ Μαρμελάδα κανονική (με τουλάχιστον 35% φρούτα)
- ☐ Μαρμελάδα extra (με τουλάχιστον 45% φρούτα)
- ☐ Μαρμελάδα εσπεριδοειδών (από πορτοκάλια, λεμόνια, γκρέιφρουτ με τουλάχιστον 20% ποσότητα εσπεριδοειδών)

Όλες οι μαρμελάδες θα πρέπει να έχουν περιεκτικότητα σε διαλυτή ξηρά ουσία τουλάχιστον 60%.

Τα συστατικά των μαρμελάδων είναι : φρούτα, ζάχαρη, οξέα και πηκτίνες.

Οι μαρμελάδες αποτελούν καλή πηγή ενέργειας και υδατανθράκων. Η περιεκτικότητά τους σε λιπαρά είναι μηδαμινή. Όπως είναι φυσικό, η περιεκτικότητά τους σε μικροθρεπτικά συστατικά συγκριτικά με τα φρέσκα φρούτα τους είναι μικρότερη. Για παράδειγμα, η

συγκέντρωση της Βιταμίνης C είναι μικρότερη στις μαρμελάδες λόγω της θερμικής επεξεργασίας που υφίστανται κατά την παρασκευή τους. Αποτελούν επίσης πηγή φυτικών ινών λόγω της ύπαρξης του φρούτου. Οι ακριβείς ποσότητες των προστιθέμενων συστατικών και η θρεπτική αξία κάθε είδους μαρμελάδας διαφέρουν και αναφέρονται στην διατροφική τους ετικέτα.

Πίνακας 1. Διατροφική ετικέτα μαρμελάδας ελιά

Συστατικά	Ανά 100 g προϊόντος
Ενεργειακή αξία	243 Kcal
Λιπαρά	11,8 g
Υδατάνθρακες	33,2 g
Εκ των οποίων σάκχαρα	27,2 g
Πρωτεΐνες	1,0 g
Περιεκτικότητα σε αλάτι	92mg

Πίνακας 2. Διατροφική ετικέτα γλυκού του κουταλιού ελιά

Συστατικά	Ανά 100 g προϊόντος
Ενεργειακή αξία	403 Kcal
Λιπαρά	16,9 g
Υδατάνθρακες	61,8 g
Εκ των οποίων σάκχαρα	58,6 g
Πρωτεΐνες	0,9 g
Περιεκτικότητα σε αλάτι	<2,5mg

Δεν έχουν διεξαχθεί αρκετές έρευνες σχετικά με την αναλυτική σύσταση των μαρμελάδων σε μικροθρεπτικά συστατικά. Στη Μαλαισία έγινε μία τέτοια έρευνα σε 4 τοπικές, ευρέως καταναλώμενες μαρμελάδες. Τη μαρμελάδα γκρέιπφρουτ, φράουλα, βατόμουρο και βερίκοκο και τα αποτελέσματα της είναι τα εξής:

Πίνακας 3. Σύσταση μεταλλικών στοιχείων μαρμελάδων (mg /100 g)

Μεταλλικά Στοιχεία	Είδος μαρμελάδας				p- Value
	Σταφύλι Mean ± SEM (range)	Βερίκοκο Mean ± SEM (range)	Μύρτιλο Mean ± SEM (range)	Φράουλα Mean ± SEM (range)	
Ασβέστιο (Ca)	10.283 ± 2.987 (3.200–20.000)	7.633 ± 1.207 (3.000–10.800)	6.517 ± 1.409 (1.400–10.900)	18.100 ± 7.934 (5.400–57.300)	0.299
Σίδηρος (Fe)	0.200 ± 0.045 (0.100–0.400)	0.200 ± 0.063 (0.100–0.500)	0.250 ± 0.067 (0.100–0.500)	0.267 ± 0.062 (0.100–0.500)	0.728
Μαγνήσιο (Mg)	3.633 ± 1.130 (1.300–7.600)	4.250 ± 0.316 (2.900–5.300)	2.717 ± 0.251 (2.000–3.400)	6.783 ± 0.633 (4.600–9.400)	0.010 *
Νάτριο (Na)	4.066 ± 0.398 (3.200–5.700)	8.917 ± 3.404 (3.600–25.500)	9.233 ± 1.596 (5.000–16.000)	1.367 ± 1.367 (N.D–8.200)	0.006 *
Ψευδάργυρος (Zn)	0.070 ± 0.054 (N.D–0.330)	0.010 ± 0.010 (N.D–0.060)	N.D	0.048 ± 0.034 (N.D–0.200)	0.395
Χαλκός (Cu)	0.003 ± 0.002 (N.D–0.010)	0.023 ± 0.002 (0.020–0.030)	0.017 ± 0.007 (N.D–0.050)	0.013 ± 0.003 (0.010–0.030)	0.005 *

Πίνακας 4. Σύνθεση μαρμελάδων σε βιταμίνες (mg/100 g)

Βιταμίνες	Είδος μαρμελάδας			
	Σταφύλι Mean $\pm$ SEM (range)	Βερίκοκο Mean $\pm$ SEM (range)	Μύρτιλο Mean $\pm$ SEM (range)	Φράουλα Mean $\pm$ SEM (range)
C	2.65 $\pm$ 0.07 (2.50–2.90)	5.67 $\pm$ 2.78 (N.D–18.4)	2.52 $\pm$ 0.10 (2.40–3.00)	3.28 $\pm$ 0.69 (2.30–6.70)
B ₁	N.D	N.D	0.06 $\pm$ 0.06 (N.D–0.38)	0.09 $\pm$ 0.09 (N.D–0.52)
B ₂	N.D	N.D	N.D	N.D
B ₃	0.16 $\pm$ 0.08 (N.D–0.52)	22.03 $\pm$ 8.69 (3.40–61.60)	N.D	N.D
B ₆	N.D	N.D	N.D	N.D
B ₉ (lg/100 g)	N.D	14.02 $\pm$ 6.61 (N.D–43.90)	14.63 $\pm$ 4.10 (2.02–30.66)	N.D
E	0.33 $\pm$ 0.19 (N.D–1.01)	0.44 $\pm$ 0.17 (0.10–1.28)	0.62 $\pm$ 0.20 (N.D–1.44)	0.24 $\pm$ 0.08 (0.10–0.63)

(Mohd

Naeem et al., 2017)

1.5 Επίδραση μαρμελάδων και γλυκών του κουταλιού στην υγεία

Λίγη βιβλιογραφία υπάρχει σχετικά με την επίδραση της κατανάλωσης των μαρμελάδων στην υγεία. Μία έρευνα που έγινε σε ινσουλινοεξαρτώμενους διαβητικούς μελέτησε την επίδραση της κατανάλωσης 4 διαφορετικών πρωινών, της ίδιας σύστασης σε υδατάνθρακες, στη γλυκόζη του αίματος και τα οποία περιελάμβαναν: α) ψωμί λευκό και μαργαρίνη, β) ψωμί ολικής άλεσης και μαργαρίνη, γ) μαρμελάδα και τυρί και δ) ψωμί ολικής άλεσης, μαργαρίνη και μαρμελάδα (σε ποσοστό 22% των συνολικών υδατανθράκων του γεύματος). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στην αύξηση των επιπέδων γλυκόζης μεταξύ των τεσσάρων γευμάτων. Ως εκ τούτου, η σακχαρόζη ως συστατικό της μαρμελάδας σε ποσότητες που θεωρούνται αποδεκτές από το γενικό πληθυσμό, δε χρειάζεται να λείπει από το μενού των διαβητικών διαιτών.(Thorburn & Truswell, 1986)

Μία δεύτερη έρευνα σε γυναίκες με μεταβολικό σύνδρομο μελέτησε την επίδραση των υποθερμιδικών διαιτών, οι οποίες περιελάμβαναν κατανάλωση μαρμελάδας εμπλουτισμένης με μικροκάψουλα ελαίου ψαριού, στη γλυκόζη του αίματος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αυτή η πρακτική μπορεί να μειώσει την γλυκόζη του αίματος, την ινσουλιναμία και την ινσουλinoαντίσταση στις γυναίκες με μεταβολικό σύνδρομο.(Carvalho, Uehara, & Rosa, 2012)

Δυστυχώς δεν υπάρχουν έρευνες σχετικά με την επίδραση που μπορεί να έχει στην υγεία η κατανάλωση γλυκών του κουταλιού.

1.6 Θέση μαρμελάδας και γλυκών του κουταλιού στη Μεσογειακή Διατροφή

Σε αντίθεση με τα γλυκά του κουταλιού που αποτελούν παραδοσιακό ελληνικό προϊόν, οι μαρμελάδες παρασκευάζονται ευρύτατα και στην Ευρώπη. Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, πρόσφατες μελέτες απέδειξαν ότι η κατανάλωση μαρμελάδας σε επιτρεπτές ποσότητες δεν μπορεί να είναι επιβλαβής στην υγεία. Αυτά τα αποτελέσματα, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η μαρμελάδα αποτελεί σαφώς πιο υγιεινή επιλογή γλυκίσματος συγκριτικά με τα υπόλοιπα γλυκίσματα του εμπορίου, καθιστούν δεδομένη την παρουσία της στη Μεσογειακή Διατροφή.

Τα πρότυπα της Μεσογειακής Διατροφής προτείνουν σε μία δίαιτα των 2000 Kcal, λιγότερο από το 10% να προέρχεται από απλά σάκχαρα. Στα απλά σάκχαρα περιλαμβάνονται το μέλι και η ζάχαρη, συνεπώς περιλαμβάνονται και τα γλυκά του κουταλιού και οι μαρμελάδες. (Bach-Faig et al., 2011) Διατροφικά αυτό το 10% μεταφράζεται σε μία ποσότητα απλών σακχάρων μικρότερη των 50 g. Μία κουταλιά της σούπας μαρμελάδα ή μία κουταλιά της σούπας γλυκό του κουταλιού, ποσότητες που θεωρούνται μία μερίδα, ζυγίζουν περίπου 20 g και παρέχουν περίπου 15 g απλών σακχάρων. (Wheeler, 2003) Συνεπώς μέσα στη μέρα μπορούν να καταναλωθούν έως 3 μερίδες μαρμελάδας ή γλυκό του κουταλιού. Καλό θα ήταν αυτές οι μερίδες να καταναλώνονται σε συνδυασμό με άλλα τρόφιμα στα διάφορα γεύματα της ημέρας.

Παρακάτω παραθέτουμε 5 προτάσεις κατανάλωσής τους μέσα στη μέρα:

- ☐ Πρωινό : 1φλ. γάλα με 2 φρυγανιές ολικής άλεσης ή 1 φέτα ψωμί ολικής άλεσης με 1 κουταλιά της σούπας μαρμελάδα
- ☐ Δεκατιανό : 1φλ. καφέ με 2 κουλούρια και 1 μικρομερίδα γλυκό του κουταλιού
- ☐ Δεκατιανό : Δύο φέτες ψωμί ολικής άλεσης με λιωμένο τυρί και επικάλυψη ή γέμιση με 1 κουταλιά της σούπας μαρμελάδα
- ☐ Απογευματινό : 1 κεσεδάκι γιαούρτι με 1 φρούτο και 1 μικρομερίδα γλυκό του κουταλιού
- ☐ 2 κουταλιές της σούπας μαρμελάδα μισή με μία ώρα πριν την άσκηση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΠΟΛΙΚΕΣ ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

2.1 Γενικά

Με τον όρο πολυφαινόλες (Polyphenols, PP), ή με τον περισσότερο δόκιμο όρο «πολικές φαινολικές ενώσεις» περιγράφεται μία ομάδα ενώσεων που χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη ενός ή περισσότερων υδροξυλίων απευθείας συνδεδεμένων σε έναν ή περισσότερους αρωματικούς δακτύλιους.(Zern & Fernandez, 2005) Οι πολικές φαινολικές ενώσεις αποτελούν προϊόντα του δευτερογενούς μεταβολισμού των φυτών. Βρίσκονται σε αφθονία στα φρούτα, στα λαχανικά, στους σπόρους των δημητριακών, στα όσπρια, στο ελαιόλαδο, στους ξηρούς καρπούς, στο τσάι, στο κρασί και στο κακάο. Σήμερα είναι γνωστές περισσότερες από 12000 ενώσεις. Η βιοσύνθεσή τους πραγματοποιείται μέσω των οδών της γλυκόλυσης, των φωσφοπεντοζών, του σικιμικού οξέος, του μηλικού οξέος και του μεβαλονικού οξέος. Οι πολικές φαινολικές ενώσεις διαφοροποιούνται μεταξύ τους ως προς τη δομή και το μοριακό τους βάρος και προκύπτουν από αντιδράσεις συμπύκνωσης, προσθήκης και πολυμερισμού του βασικού αρωματικού πυρήνα.(Manach, Scalbert, Morand, Remesy, & Jimenez, 2004)

2.2 Κατηγορίες και τύποι

Οι πολικές φαινολικές ενώσεις μπορεί να είναι απλές, χαμηλού μοριακού βάρους, μονοαρωματικού δακτυλίου ενώσεις μέχρι μεγάλου μοριακού βάρους, πολυαρωματικών δακτυλίων ενώσεις. Μπορούν να ταξινομηθούν από τον αριθμό και την διάταξη των ατόμων άνθρακα και είναι συζευγμένα με σάκχαρα και οργανικά οξέα.(Del Rio et al., 2013) Οι πολικές φαινολικές ενώσεις κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες:

Πίνακας 5. Κατάταξη πολικών φαινολικών ενώσεων

Αριθμός ατόμων άνθρακα	Κατηγορία ενώσεων	Παράδειγμα
6	Απλες φαινόλες	Κατεχόλη
7	Φαινολικά οξέα	4-υδροξυβενζοϊκό
8	ακετοφαινόλες	4-υδρόξυακετοφαινονη
9	κουμαρίνες	Καφεϊκό/ευγενόλη
10	ναφθακινόνες	Γιουγκλόνη
13	ξανθόνες	Ματζιφερίνη
14	στιλβενια	Εμοδίνη
15	φλαβονοειδή	Κερκετίνη
18	λινγάνες	Πινορεσινόλη
30	διφλαβανοειδή	Αμεντοφλαβόνη
N	Υδρολύμενες/συμπυκνωμένες τανίνες	Γαλλοτανίνες/πολυμερή κατεχίνης
N	λινγίνες	Πολυμερή γουαϊακόλης(γυμνόσπερμα)

(Καραμπουρνιώτης,2003)

Οι πιο διαδεδομένες πολικές φαινολικές ενώσεις είναι τα φλαβονοειδή που βρίσκονται σε όλο το φυτικό βασίλειο. Υπάρχουν στην επιδερμίδα των φύλλων και στο φλοιό των φρούτων. Στο μόριο περιλαμβάνονται 15 άτομα άνθρακα με 2 αρωματικούς δακτύλιους συνδεδεμένους με γέφυρα τριών ατόμων άνθρακα (C6-C3-C6). Οι κύριες υποκατηγορίες διαιτητικών φλαβονοειδών είναι: φλαβονόλες, ανθοκυανιδίνες, φλαβανόνες, φλαβόνες, φλαβανόλες, ισοφλαβόνες. Ανάλογα με το βαθμό οξειδωσης του κεντρικού δακτυλίου απαντώνται συνήθως ως γλυκοζίτες.

Οι φλαβονόλες είναι η πιο διαδεδομένη τάξη από τα φλαβονοειδή και απαντώνται στα ανώτερα φυτά, ενώ απουσιάζουν από τα φύκια, τα βακτήρια και τους μύκητες. Τα φλαβονοειδή και οι ανθοκυανίνες είναι οι κατεχοχρήν υπεύθυνες ενώσεις για το χρώμα των

φρούτων, των ανθέων και των φύλλων στη φύση.(Tresserra-Rimbau et al., 2013) Οι φλαβόνες ευθύνονται για τους κίτρινους και πορτοκαλί χρωματισμούς, ενώ οι ανθοκυανίνες για τους κόκκινους, βιολετί και μπλε χρωματισμούς.

2.3 Πηγές πολικών φαινολικών ενώσεων

Τα φυτικά τρόφιμα αποτελούν τις κυριότερες πηγές των πολικών φαινολικών ενώσεων. Μεταξύ των φρούτων, τα μούρα κατέχουν την πρωτιά με την υψηλότερη συγκέντρωση πολικών φαινολικών ενώσεων. Παρόλο που το φαινολικό περιεχόμενο εξαρτάται και από την ποικιλία του τροφίμου, μεταξύ των φρούτων, 16 διαφορετικές ποικιλίες μούρων βρέθηκαν να καταλαμβάνουν την πρωτιά. Την αμέσως μικρότερη συγκέντρωση πολικών φαινολικών συστατικών έχουν: τα σκούρα δαμάσκηνα, τα κεράσια, τα μήλα και τα σκουρόχρωμα σταφύλια. Αξίζει να σημειωθεί ότι ορισμένα καρυκεύματα όπως η μέντα και η ρίγανη παρουσιάζουν αρκετά υψηλή συγκέντρωση πολικών φαινολικών ενώσεων ανάλογη με αυτή των μούρων.(Valls-Pedret et al., 2012)

Στα λαχανικά στις πλουσιότερες πηγές πολικών φαινολικών ενώσεων ανήκουν το κόκκινο λάχανο και το ραβέντι.

Στα δημητριακά, υψηλές συγκεντρώσεις βρέθηκαν στο πίτουρο και το αλεύρι σίκαλης, ενώ μεταξύ των ροφημάτων η υψηλότερη συγκέντρωση πολικών φαινολικών ενώσεων ανευρίσκεται στον καφέ. (Perez-Jimenez, Neveu, Vos, & Scalbert, 2010a)

Παρουσιάζει ενδιαφέρον το γεγονός ότι ακόμη και σε τρόφιμα της ίδιας ομάδας τροφίμων, πχ. στα φρούτα, διαφορετικές πολικές φαινολικές ενώσεις ανιχνεύτηκαν με μέγιστες συγκεντρώσεις.(Denev et al., 2014) Για παράδειγμα, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις φαινολικών οξέων ανιχνεύτηκαν στα δημητριακά, στα φιστίκια, στον καφέ, σε πολλά μούρα και σε μερικά λαχανικά. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ανθοκυανίνης βρέθηκαν σε μπλε και μαύρα μούρα, ενώ τα κόκκινα μούρα παρουσίαζαν χαμηλότερη συγκέντρωση αυτής της ένωσης.(Perez-Jimenez, Neveu, Vos, & Scalbert, 2010b) Κάποιες πολικές φαινολικές ενώσεις, όπως οι ελλαγιταννίνες, ανιχνεύτηκαν μόνο σε συγκεκριμένα είδη όπως τα σμέουρα, οι φράουλες και τα τριαντάφυλλα. Το τσάι και φρούτα όπως τα μήλα και τα εσπεριδοειδή αποτελούν τις σημαντικότερες πηγές πρόσληψης φλαβονολών, φλαβανονών και φλαβονών. (Ovaskainen et al., 2008)

2.4 Απορρόφηση και μεταβολισμός πολικών φαινολικών ενώσεων

Αρκετές μελέτες έχουν διεξαχθεί με σκοπό την γνώση της απορρόφησης και του μεταβολισμού των πολικών φαινολικών ενώσεων. Η απορρόφηση και ο μεταβολισμός των φαινολικών παραγώγων των τροφίμων, επηρεάζεται από τους παρακάτω παράγοντες: το βαθμό γλυκοζυλίωσης/ακυλίωσης, τη βασική τους δομή (παράγωγα βενζόλιου ή φλαβόνης), τη διαλυτότητα, τη σύζευξη με άλλα φαινολικά παράγωγα, το βαθμό πολυμερισμού και το μέγεθος του μορίου. Οι γλυκοζίτες είναι απορροφήσιμοι. Τα αποτελέσματα μελετών έδειξαν ότι μετά από την κατανάλωση πράσινου τσαγιού, πράσινου τσαγιού χωρίς καφεΐνη και σοκολάτας, ανιχνεύτηκαν στο ανθρώπινο αίμα ποσότητες κατεχίνης και γαλλικής επικατεχίνης. (Scalbert, Morand, Manach, & Remesy, 2002)

Οι φλαβονόλες, οι φλαβόνες, οι ισοφλαβόνες και οι κατεχίνες κατά την απορρόφησή τους κατά μήκος του γαστρεντερικού σωλήνα, μετασχηματίζονται μερικώς στα γλυκουρονίδια και τα θειικά τους. Στη συνέχεια, αυτό το μικρό κλάσμα των απορροφημένων φλαβονοειδών, μεταβολίζεται από τα ηπατικά ένζυμα με αποτέλεσμα να σχηματίζονται πιο πολικά προϊόντα τα οποία εκκρίνονται στα ούρα ή επιστρέφουν στον δωδεκαδάκτυλο μέσω της χοληδόχου κύστης. Τα φαινολικά οξέα, τα ελεύθερα απλά φαινολικά συστατικά, τα φλαβονοειδή και τα άγλυκα μέρη, απορροφώνται απευθείας από το βλεννογόνο του λεπτού εντέρου. (Pietta, 2000)

Τα βακτηριακά ένζυμα καταλύουν διάφορες αντιδράσεις συμπεριλαμβανομένης της υδρόλυσης, της διάσπασης του ετεροκυκλικού δακτυλίου που περιέχει οξυγόνο και της αποκαρβοξυλίωσης. Ανάλογα με τη δομή του εμπλεκόμενου φλαβονοειδούς παράγονται και τα αντίστοιχα φαινολικά οξέα. Αυτά τα φαινολικά οξέα μπορούν να επαναρροφηθούν και να υποβληθούν σε σύζευξη στο ήπαρ και στη συνέχεια να εισέλθουν στην κυκλοφορία. Αυτή η διαδικασία είναι πολύ σημαντική καθώς μπορεί να συμβάλλει στην αύξηση της αντιοξειδωτικής προστασίας. (Yoshikawa, 2009)

2.5 Βιοδιαθεσιμότητα πολικών φαινολικών ενώσεων

Η απορρόφηση των πολικών φαινολικών ενώσεων κατά την κατανάλωση φυτικών τροφίμων δεν είναι πλήρης. Ο όρος βιοδιαθεσιμότητα εισήχθη για να ποσοτικοποιήσουμε την ποσότητα που στην πραγματικότητα απορροφάται, διανέμεται στον ιστό, μεταβολίζεται και τελικά

απορροφάται. Η βιοδιαθεσιμότητα περιγράφει την συγκέντρωση μιας συγκεκριμένης ένωσης ή ενός μεταβολίτη στο όργανο στόχο. (Holst & Williamson, 2008)

Η βιοδιαθεσιμότητα επηρεάζεται από παράγοντες όπως η σύσταση των τροφίμων σε μακροθρεπτικά συστατικά και τη μορφή πρόσληψης των φαινολικών ενώσεων, δηλαδή αν θα προσληφθούν μέσω της κατανάλωσης του τροφίμου ή μέσω μίας κάψουλας που περιέχει την φαινολική ένωση.

Οι πρωτεΐνες της τροφής μπορούν να δεσμεύσουν τις πολικές φαινολικές ενώσεις μειώνοντας τη διαθεσιμότητά τους, ενώ η ύπαρξη του αλκοόλ μπορεί να βελτιώσει τη βιοδιαθεσιμότητα. Στο συγκεκριμένο συμπέρασμα κατέληξε έρευνα που συνέκρινε την παρουσία των φαινολικών ενώσεων στο αίμα μετά την κατανάλωση ερυθρού οίνου και μετά την κατανάλωση ερυθρού οίνου χωρίς οινόπνευμα. Η παρουσία λίπους φαίνεται να ενισχύει την απορρόφηση συγκεκριμένων φλαβονοειδών. Όσον αφορά τις διαιτητικές ίνες και το κατά πόσο αυτές ενισχύουν ή όχι την απορρόφηση των πολικών φαινολικών ενώσεων χρειάζεται περαιτέρω έρευνα. (D'Archivio et al., 2007)

Η βιοδιαθεσιμότητα των φλαβονολών παρουσιάζεται μεγαλύτερη όταν οι πολικές φαινολικές ενώσεις προσλαμβάνονται με την κατανάλωση συμπληρωμάτων υπό μορφή κάψουλας, συγκριτικά με την πρόσληψή τους μέσω της κατανάλωσης του φυσικού τροφίμου ή ροφήματος. (Henning et al., 2004)

Τα αποτελέσματα μελέτης που αφορούσε την έκταση της απορρόφησης των πολικών φαινολικών ενώσεων μετά από την κατανάλωση καθαρής φαινολικής ουσίας με την μορφή τροφίμου, έδειξαν ότι οι πολικές φαινολικές ενώσεις με το υψηλότερο ποσοστό απορρόφησης ήταν το γαλλικό οξύ και οι ισοφλαβόνες. Ακολουθούν οι κατεχίνες, οι φλαβονόλες και οι γλυκοζίτες της κερκετίνης. Οι λιγότερο απορροφήσιμες πολικές φαινολικές ενώσεις ήταν οι προανθοκυανιδίνες και οι ανθοκυανίνες. (Williamson & Manach, 2005)

2.6 Φυσιολογικές δράσεις των πολικών φαινολικών ενώσεων

Οι βιολογικές δράσεις των πολικών φαινολικών ενώσεων έχουν αξιολογηθεί *in vitro* σε καθαρά ένζυμα, σε καλλιεργημένα κύτταρα και σε απομονωμένους ιστούς χρησιμοποιώντας αγγλικόνες πολυφαινόλης ή μερικούς γλυκοζίτες που υπάρχουν στα τρόφιμα. Παρατηρήθηκε αύξηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας του πλάσματος μετά την κατανάλωση διαφόρων τροφίμων πλούσιων σε πολικές φαινολικές ενώσεις, γεγονός που δείχνει έμμεσα ότι

τουλάχιστον μερικοί από τους μεταβολίτες της πολυφαινόλης διατηρούν αντιοξειδωτική δράση. (Lotito & Frei, 2004)

Ο μηχανισμός με τον οποίον δρουν είναι ο εξής: οι υδροξυλομάδες που συνδέονται με τους αρωματικούς δακτύλιους δημιουργούν ένα πλούσιο σε ηλεκτρόνια περιβάλλον που παγιδεύει τις δραστικές μορφές οξυγόνου (ROS) και τις αποκλείει από το να αντιδράσουν με τα πυρηνόφιλα κέντρα των κυτταρικών πρωτεϊνών και του DNA. (Padilla-Camberos et al., 2014)

Τα τρόφιμα παρουσιάζουν διαφορετική συγκέντρωση σε συνολικό φαινολικό περιεχόμενο και διαφορετική αντιοξειδωτική ικανότητα. Τα φρούτα παρουσιάζουν υψηλότερο αντιοξειδωτικό περιεχόμενο από τα λαχανικά. Το γεγονός ότι ένα τρόφιμο έχει υψηλό φαινολικό περιεχόμενο δεν συνεπάγεται ότι έχει και υψηλή αντιοξειδωτική ικανότητα. Για παράδειγμα, το μπρόκολο βρέθηκε να έχει το υψηλότερο φαινολικό περιεχόμενο, ακολουθούμενο από το σπανάκι και το κίτρινο κρεμμύδι. Η κόκκινη πιπεριά βρέθηκε με την υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα, ακολουθούμενη από το μπρόκολο και το καρότο. Οι υψηλότερες αντι-πολλαπλασιαστικές ικανότητες βρέθηκαν στο σπανάκι, στο λάχανο και στην κόκκινη πιπεριά. (Kim, Choi, & Debnath, 2016), (Issa, Volate, & Wargovich, 2006)

Επιδημιολογικές μελέτες έχουν καταδείξει ότι τα φαινολικά συστατικά δρουν ευεργετικά για την υγεία. Στις φαινολικές ενώσεις έχουν αποδοθεί αντιαλλεργικές, αντιφλεγμονώδεις και αντιμικροβιακές δράσεις. Επιπλέον, δρουν προστατευτικά έναντι καρδιαγγειακών παθήσεων, διαβήτη και διαφόρων τύπων καρκίνου. (Alberto, Rinsdahl Canavosio, & Manca de Nadra, 2006), (Pandey & Rizvi, 2009)

2.7 Αντιοξειδωτικά μαρμελάδων και γλυκών του κουταλιού

Τόσο για τη μαρμελάδα ελιά όσο και για την μαρμελάδα καρύδι δεν υπάρχουν δημοσιεύσεις που να προσδιορίζουν την περιεκτικότητά τους σε φαινολικά συστατικά και την αντιοξειδωτική τους ικανότητα. Το ίδιο ισχύει και για τα γλυκά του κουταλιού.

Η εμπορική μαρμελάδα φράουλα έχει μελετηθεί επανειλημμένα ως προς την περιεκτικότητά της σε πολικές φαινολικές ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων των φλαβονοειδών και του ελεύθερου και συνολικού ελλαγικού οξέος, λόγω της υψηλής παρουσίας τους στο φρούτο. Έχει προσδιοριστεί επίσης η αντιοξειδωτική της ικανότητα. (Fu et al., 2010)

Συγκεντρωτικά, το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο των μαρμελάδων κυμαινόταν από 58- 136 mg γαλλικού οξέος (GAE)/100 g προϊόντος και συγκριτικά με τα φρούτα η συγκέντρωσή τους

βρέθηκε αρκετά μικρότερη. (Da Silva Pinto, Lajolo, & Genovese, 2007)

Η ύπαρξη ανθοκυανινών ανιχνεύτηκε μόνο σε 2 από τα 5 δείγματα μαρμελάδων που αναλύθηκαν σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (0,45-1,07 mg/100 g) με τη μορφή γλυκοζιτών πελαργονιδίνης. Η παρουσία ανθουανινών στα φρούτα ήταν αρκετά υψηλή, γεγονός που αποδίδει την απουσία τους από τις μαρμελάδες σε παράγοντες επεξεργασίας όπως το pH, το οξυγόνο και το ασκορβικό οξύ.

Οι κυριότερες φλαβονόλες που ανιχνεύτηκαν ήταν η κερκετίνη (0,19-0,2mg/100 g) και οι γλυκοζίτες καμπφερόλης (0,38-1,05mg/100 g). Σε αντίθεση με ότι είχε παρατηρηθεί στα φρέσκα φρούτα, στις μαρμελάδες η συγκέντρωση των γλυκοζιτών καμπφερόλης ήταν γενικότερα υψηλότερη από τη συγκέντρωση της κερκετίνης. (Chen et al., 2009)

Η συγκέντρωση του ελεύθερου ελλαγικού οξέος κυμαινόταν από 0,36-2,9mg/100 g και του συνολικού ελλαγικού οξέος από 17-29,5mg/100 g, συγκεντρώσεις σαφώς χαμηλότερες από αυτές του φρούτου. (Savarese, Demarco, & Sacchi, 2007)

Στην εμπορική μαρμελάδα ροδάκινο οι κύριες φλαβονόλες που προσδιορίστηκαν ήταν ο 3-γλυκοζίτης κερκετίνης και ο 3-γλυκοζίτης καμπφερόλης. Παρουσιάζει ενδιαφέρον το γεγονός ότι οι μαρμελάδες ροδάκινου χαρακτηρίζονται από μικρότερη συγκέντρωση φλαβονοειδών ενώσεων συγκριτικά με τις μαρμελάδες βερίκοκου. Αυτό πιθανώς οφείλεται στο γεγονός ότι οι μαρμελάδες ροδάκινου κατά την επεξεργασία τους αποφλοιώνονται, ενώ οι μαρμελάδες βερίκοκου μεταποιούνται χωρίς να αποφλοιώνονται και πιθανώς οι φλαβονοειδείς ενώσεις συσσωρεύονται στη φλούδα. (Zhao et al., 2015)

2.8 Επίδραση της επεξεργασίας και της αποθήκευσης της μαρμελάδας στις πολικές φαινολικές ενώσεις

Η επεξεργασία των φρούτων και η παραγωγή μαρμελάδας αποτελεί μία μέθοδο συντήρησης των φρούτων. Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η μέθοδος που ακολουθείται για την παραγωγή μαρμελάδας περιλαμβάνει το βρασμό του φρούτου και την προσθήκη ζάχαρης και άλλων πρόσθετων συστατικών όπως η πηκτίνη και το κιτρικό οξύ. Τόσο κατά την επεξεργασία όσο και κατά την αποθήκευση των μαρμελάδων επηρεάζονται το περιεχόμενό τους σε βιοδραστικά συστατικά καθώς και τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά.

Έχουν μελετηθεί οι μεταβολές στο ολικό φαινολικό περιεχόμενο των μαρμελάδων, στην αντιοξειδωτική τους ικανότητα και στις ανθοκυανίνες κατά την επεξεργασία των μαρμελάδων

και την πεντάμηνη αποθήκευσή τους.(T. M. Rababah et al., 2011)

Κατά την επεξεργασία των φρούτων για παραγωγή μαρμελάδας φράουλας παρατηρείται μείωση στο ολικό φαινολικό περιεχόμενο, η οποία μπορεί να οφείλεται είτε σε μείωση του συνολικού ελλαγικού οξέος είτε σε διαταραχές της κυτταρικής δομής των φρούτων. Μείωση του συνολικού φαινολικού περιεχομένου παρατηρείται και κατά την πεντάμηνη αποθήκευση των μαρμελάδων. Παρατηρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης, η μείωση στο συνολικό φαινολικό περιεχόμενο είναι ακόμα μεγαλύτερη.(Luke R. Howard, Chelsey Castrodale, Cindi Brownmiller, & Andy Mauromoustakos, 2010)

Η αντιοξειδωτική ικανότητα των μαρμελάδων και η συγκέντρωσή τους σε ανθοκυανίνες μειώνονται κατά την επεξεργασία των μαρμελάδων.

Κατά την αποθήκευση των μαρμελάδων, η αντιοξειδωτική τους ικανότητα δεν μειώνεται περαιτέρω, ενώ η συγκέντρωση των ανθοκυανινών επηρεάζεται από την περίοδο αποθήκευσης. Όσο αυξάνεται η περίοδος αποθήκευσης των μαρμελάδων μειώνεται η συγκέντρωση των ανθοκυανινών. Αυτή η μείωση αποδίδεται σε διάφορους παράγοντες όπως το pH και η οξύτητα, τα σάκχαρα και τα προϊόντα αποικοδόμησής τους, το οξυγόνο και το ασκορβικό οξύ. Η θερμοκρασία αποθήκευσης είναι άλλος ένας παράγοντας που έχει μελετηθεί. Παρατηρήθηκε ότι σε θερμοκρασίες αποθήκευσης μεγαλύτερες των 20° C η αντιοξειδωτική ικανότητα των μαρμελάδων και η συγκέντρωσή τους σε ανθοκυανίνες μειώνονται.(T. M. Rababah et al., 2011)

Στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, η αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης οδηγεί σε μείωση του pH από 3,7-3,6 που είχαν τα φρούτα αρχικά, σε 3,2. Αυτή η μείωση πιθανολογείται ότι οφείλεται στην αυξημένη ποσότητα υδροξυμεθοδυφουρφουράλης που δημιουργείται κατά την αποθήκευση. Το ποσοστό του διαλυτού στερεού μέρους αυξάνεται κατά την επεξεργασία του φρούτου και την παραγωγή μαρμελάδας, όμως δεν επηρεάζεται από την περίοδο αποθήκευσης των μαρμελάδων. Οποιαδήποτε μεταβολή τόσο στο χρόνο αποθήκευσης όσο και στη θερμοκρασία αποθήκευσης δεν θα επιφέρει καμία μεταβολή στο ποσοστό του διαλυτού στερεού μέρους.(Manuel Brenes, Rejano, Garcia, Sanchez, & Garrido, 1995)

Τέλος, η συνοχή της μαρμελάδας δεν επηρεάζεται από την διάρκεια της αποθήκευσης ούτε από την θερμοκρασία αποθήκευσης, εφόσον αυτή είναι μέχρι 45° C. Στους 55° C παρατηρείται μειωμένη συνοχή των μαρμελάδων, η οποία πιθανόν οφείλεται σε αποικοδόμηση της πηκτίνης, καταλυόμενο είτε από αποπολυμερισμό οξέος είτε από αποπολυμερισμό βάσης. (L. R. Howard, C. Castrodale, C. Brownmiller, & A. Mauromoustakos, 2010)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Δείγματα

Οι μαρμελάδες που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των πειραμάτων αυτής της έρευνας προέρχονται από φρούτα τα οποία παρήχθησαν και επεξεργάστηκαν στην Ελλάδα. Με βάση αυτά επιλέχθηκαν οι εξής μαρμελάδες: ελιά, καρύδι, φράουλα (τριών ειδών: βιομηχανική με ζάχαρη, βιομηχανική με ζαχαροκάλαμο και σπιτική) και τα εξής γλυκά του κουταλιού: ελιά και καρύδι.

Τα δείγματα της μαρμελάδας ελιά και του γλυκού του κουταλιού ελιά αποτελούν προϊόντα μικρής κλίμακας παραγωγής που παρασκευάζονται στην περιοχή της Αττικής. Οι ελιές που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή τους είναι μαύρες, επιτραπέζιες, βιολογικές ελιές καλαμών. Η προμήθεια των δειγμάτων έγινε από εμπορικό κατάστημα της Αθήνας.

Τα δείγματα της μαρμελάδας καρύδι και του γλυκού του κουταλιού καρύδι αποτελούν προϊόντα μικρής κλίμακας παραγωγής που παρασκευάζονται στην περιοχή της Θεσσαλίας. Η προμήθεια των δειγμάτων έγινε από γυναικείο αγροτικό συνεταιρισμό της Καρδίτσας.

Οι μαρμελάδες από ζαχαροκάλαμο προμηθεύτηκαν από έκθεση παραδοσιακών προϊόντων. Αποτελούν επίσης προϊόντα μικρής κλίμακας παραγωγής που παρασκευάζονται σε εργαστήριο ζαχαροπλαστικής στο νομό Ξάνθης.

Οι υπόλοιπες μαρμελάδες και τα γλυκά του κουταλιού είναι ευρέως διαθέσιμες σε εμπορικά καταστήματα. Οι βιομηχανικές μαρμελάδες φράουλας και ροδάκινου παρήχθησαν από φρούτα του λεκανοπεδίου της Αττικής. Το ίδιο ισχύει και για τη σπιτική μαρμελάδα φράουλας.

3.2 Παραλαβή φαινολικών συστατικών

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. (Rababah et al., 2012)

3.2.1 Αντιδραστήρια – Όργανα

Δείγματα φρούτων

Μεθανόλη HPLC

Ακετονιτρίλιο (ACN)

Εξάνιο (n-Hexane)

Υδροχλωρικό οξύ

Πορσελάνινο ιγδίο

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

Αναδευτήρας VORTEX (VELP SCIENTIFICA)

Λουτρό υπερήχων Elma, S 60, Elmasonic

Επιτραπέζια φυγόκεντρος (HermLe 2320)

Αυτόματη Πιπέττα Gilson(100-1000 μ L)

Tips

Περιστροφικός εξατμιστήρας (HEIDOLPH LABORATA 4000 EFFICIENT)

Centrica concentrator speed vacuum (LABCONCO)

Ογκομετρικοί σωλήνες όγκου 10 mL

Γυάλινοι δοκιμαστικοί σωλήνες με βιδωτό πώμα των 10, 20 και 50 mL

Ογκομετρικές φιάλες των 2 και 500 mL

Ποτήρια ζέσεως 10 mL και 100 mL

Σπάτουλα ζυγίσεως μικροποσοτήτων.

3.2.2 Πειραματική πορεία για μαρμελάδες και γλυκά του κουταλιού ελιάς

Για τον προσδιορισμό των φαινολικών συστατικών ακολουθείται διαφορετική πορεία για τα δείγματα μαρμελάδας και γλυκού του κουταλιού ελιάς, καρυδιού και διαφορετική για τις μαρμελάδες φράουλας και ροδάκινου. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, εξαιτίας της ύπαρξης των λιπαρών στην ελιά και το καρύδι, ο βέλτιστος τρόπος παραλαβής των περιεχόμενων φαινολικών συστατικών είναι με χρήση διαφόρων διαλυτών (οξινισμένη μεθανόλη, ακετονιτρίλιο και εξανίο) ώστε να επιτευχθεί πρώτα απολίπανση των δειγμάτων. (M. Brenes, Garcia, Duran, & Garrido, 1993)

Αρχικά πολτοποιούμε με μηχανικό αναδευτήρα όλη την ποσότητα που περιέχεται στο βάζο και από αυτή παραλαμβάνουμε επαρκή ποσότητα και ομογενοποιούμε μηχανικά με πορσελάνινο ιγδίο. Από την πολτοποιημένη μάζα, ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό 2g, τα οποία τοποθετήθηκαν σε γυάλινο σωλήνα των 10 mL. Ακολούθησε προσθήκη εκχυλιστικού μέσου (οξινισμένη με υδροχλώριο μεθανόλη, MeOH/HCl 0,1% v/v, 10 mL, 20 mL, 40 mL και 50 mL) και μετά την ανακίνηση σε vortex για περίπου 1 λεπτό, το μείγμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 15 min. Τέλος, αφέθηκε σε συνθήκες σκότους πάνω σε αναδευτήρα σε θερμοκρασία δωματίου για μια νύχτα. Ακολούθησε φυγοκέντρηση στις 3100 rpm, για 5 min και συλλογή του εκχυλίσματος. Το εκχύλισμα εξατμίστηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator) υπό κενό μέχρι μικρού τελικού όγκου. Το υπόλειμμα παραλήφθηκε από τη σφαιρική φιάλη αφού ξεπλύθηκε τρεις φορές με προσθήκη υπερκάρθαρης μεθανόλης (1 mL κάθε φορά). Ακολούθως, το εκχύλισμα εξατμίστηκε μέχρι ξηρού σε περιστροφικό εξατμιστήρα, στο υπόλειμμα προστέθηκε ακετονιτρίλιο μέχρι τελικού όγκου 2 mL και έλαβε χώρα ανάδευση. Ακολούθησε απολίπανση των εκχυλισμάτων με προσθήκη 6 mL n-Hexane (αναλογία 1:3). Σε αυτά έγινε 3 φορές η εκχύλιση και έτσι συλλέχθηκαν τα δείγματα χωρίς λιπαρά. Αυτά τα δείγματα εξατμίστηκαν σε περιστροφικό εξατμιστήρα ξανά μέχρι ξηρού και στη συνέχεια προστέθηκε μεθανόλη μέχρι τελικού όγκου 2 mL. Αυτά τα εκχυλίσματα αποθηκεύθηκαν στους -40°C έως ότου αξιολογηθούν. Όλα τα δείγματα εκχυλίστηκαν κατ'ελάχιστον εις τριπλούν.

3.2.3 Πειραματική πορεία για μαρμελάδες και γλυκά του κουταλιού καρυδιού

Αρχικά πολτοποιούμε με μηχανικό αναδευτήρα όλη την ποσότητα που περιέχεται στο βάζο και από αυτή παραλαμβάνουμε επαρκή ποσότητα και ομογενοποιούμε μηχανικά με πορσελάνινο ιγδίο. Από την πολτοποιημένη μάζα, ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό 2g, τα οποία τοποθετήθηκαν σε γυάλινο σωλήνα των 10 mL. Ακολούθησε προσθήκη εκχυλιστικού μέσου (οξινισμένη με υδροχλώριο μεθανόλη, MeOH/HCl 0,1% v/v, 10 mL, 20 mL, 40 mL και 50 mL ή μίγμα ακετόνης/νερού (8/2), 10 mL, 20 mL, 40 mL και 50 mL) και μετά την ανακίνηση σε vortex για περίπου 1 λεπτό, το μείγμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 15 min. Τέλος, αφέθηκε σε συνθήκες σκότους πάνω σε αναδευτήρα σε θερμοκρασία δωματίου για μια νύχτα. Ακολούθησε φυγοκέντρηση στις 3100 rpm, για 5 min και συλλογή του εκχυλίσματος. Το εκχύλισμα εξατμίστηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator) υπό κενό μέχρι μικρού τελικού όγκου. Το υπόλειμμα παραλήφθηκε από τη σφαιρική φιάλη αφού ξεπλύθηκε τρεις φορές με προσθήκη υπερκάθαρης μεθανόλης (1 mL κάθε φορά). Ακολούθως, το εκχύλισμα εξατμίστηκε μέχρι ξηρού σε περιστροφικό εξατμιστήρα, στο υπόλειμμα προστέθηκε ACN μέχρι τελικού όγκου 2 mL και έλαβε χώρα ανάδευση. Ακολούθησε απολίπανση των εκχυλισμάτων με προσθήκη 6 mL n-Hexane (αναλογία 1:3). Σε αυτά έγινε 3 φορές η εκχύλιση και έτσι συλλέχθηκαν τα δείγματα χωρίς λιπαρά. Αυτά τα δείγματα εξατμίστηκαν σε περιστροφικό εξατμιστήρα ξανά μέχρι ξηρού και στη συνέχεια προστέθηκε μεθανόλη μέχρι τελικού όγκου 2 mL. Αυτά τα εκχυλίσματα αποθηκεύθηκαν στους -40°C έως ότου αξιολογηθούν. Όλα τα δείγματα εκχυλίστηκαν κατ'ελάχιστον εις τριπλούν.

3.2.4 Πειραματική πορεία για μαρμελάδες φράουλας και ροδάκινου

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, ο καλύτερος τρόπος για την παραλαβή των φαινολικών συστατικών είναι με χρήση οξινισμένης μεθανόλης.

Αρχικά πολτοποιούμε με μηχανικό αναδευτήρα όλη την ποσότητα που βρίσκεται στο βάζο και από αυτή παραλαμβάνουμε επαρκή ποσότητα και ομογενοποιούμε μηχανικά με πορσελάνινο ιγδίο. Από την πολτοποιημένη μάζα, ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό 2g, τα οποία τοποθετήθηκαν σε γυάλινο σωλήνα των 10 mL. Ακολούθησε προσθήκη εκχυλιστικού μέσου (οξινισμένη με υδροχλώριο μεθανόλη, MeOH/HCl 0,1% v/v, 10, 20, 40 και 50 mL) και μετά την

ανακίνηση σε vortex για περίπου 1 λεπτό, το μείγμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 15 min. Αφέθηκε σε συνθήκες σκότους, σε θερμοκρασία δωματίου, για 2 h και περιοδικά ελάμβανε χώρα ανακίνηση σε vortex. Ακολούθησε φυγοκέντρηση στις 3100 rpm, για 5 min και συλλογή του εκχυλίσματος.

Το υπόλειμμα εκχυλίστηκε τρεις ακόμα φορές με προσθήκη οξινισμένης μεθανόλης (5 mL κάθε φορά). Για κάθε διαδικασία εκχύλισης, πραγματοποιήθηκε ανακίνηση με vortex και συλλογή του εκχυλίσματος στον ίδιο περιέκτη. Ακολούθως, το εκχύλισμα εξατμίστηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα (speedvac) 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.

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

3.3.1 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 ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) και φωσφοβολφραμικά ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) και αντιδρούν με ενεργοποιημένους αρωματικούς πυρήνες υπό αλκαλικές συνθήκες. Η ενεργοποίηση του δακτυλίου καθορίζεται από την ύπαρξη ομάδων δοτών ηλεκτρονιακής πυκνότητας, π.χ. οι ομάδες υδροξυλίου. Ενεργοποιημένους 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 ουσίες που προσδιορίζονται με τη δοκιμή Folin-Ciocalteu εκφράζονται συχνά ως ισοδύναμα γαλλικού οξέος. (Arnous, Makris, & Kefalas, 2002)

3.3.2 Αντιδραστήρια-Όργανα

Αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu (FC)

Διάλυμα ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3 , 20% w/v)

Μεθανόλη αναλυτικής καθαρότητας

Απιονισμένο νερό

Φασματοφωτόμετρο ELISA Reader (POWER WAVE X52, BIOTEK)

Eppendorf σωλήνες (1,5 mL)

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

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

Tips

Ογκομετρικές φιάλες όγκου 10 και 100 mL

Γαλλικό οξύ (Gallic acid, GA)

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

3.3.3 Αναλυτική πορεία

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 F-C (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 και πρότυπη καμπύλη αναφοράς με γαλλικό οξύ (GA). Δείγμα ελέγχου παρασκευάστηκε αντικαθιστώντας το δείγμα με μεθανόλη.

3.4 Προσδιορισμός ολικών φλαβανολών (TFI)

3.4.1 Αρχή μεθόδου

Για τον προσδιορισμό των ολικών φλαβανολών, ακολουθήθηκε η μέθοδος της π-διμεθυλαμινοκιναμωμικής αλδεϋδης (DMACA), η οποία προτάθηκε από τους Nagel και

Glories (Nagel & Glories, 1991). Οι κατεχίνες και οι προανθοκυανιδίνες, αντιδρούν με τις αρωματικές αλδεΐδες σε ισχυρά όξινο περιβάλλον, αποδίδοντας μέσω αυτής της αντίδρασης προϊόντα με χαρακτηριστικό χρωματισμό. Συγκεκριμένα, οι φλαβανόλες αντιδρούν με τη π-διμεθυλαμινοκινναμωμική αλδεΐδη 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 συνήθως εκφράζονται ως ισοδύναμα κατεχίνης.

3.4.2 Αντιδραστήρια-Όργανα

Αντιδραστήριο 4-διμεθυλάμινο-κινναμωμική αλδεΐδη (DMACA, 0,2% σε μεθανόλη)

Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl, 0,24 N σε μεθανόλη)

Μεθανόλη αναλυτικής καθαρότητας

Φασματοφωτόμετρο ELISA Reader (POWER WAVE X52, BIOTEK)

Eppendorf σωλήνες (1,5 mL)

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

Αυτόματη πιπέτα (100-1000 μ L)

Tips

Ογκομετρικές φιάλες όγκου 10 και 100 mL

Κατεχίνη (Catechin, CT)

Διάλυμα κατεχίνης μητρικό 32 mg/L σε μεθανόλη

3.4.3 Αναλυτική πορεία

Σε eppendorf σωλήνα προστέθηκε εκχύλισμα (0,2 mL) κατάλληλα διαλυμένου σε μεθανόλη. Στην συνέχεια προστέθηκε 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 gr ξηρού φρούτου.

3.5 Προσδιορισμός ολικών φλαβονών (TFn)

3.5.1 Αρχή μεθόδου

Ο προσδιορισμός του συνολικού περιεχομένου σε φλαβόνες πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο των Cvek et al.(2007).(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.

3.5.2 Αντιδραστήρια-Όργανα

Διάλυμα χλωριούχου αργιλίου (2% AlCl_3 σε 5% οξικό οξύ σε μεθανόλη)

Διάλυμα οξικού οξέος (5% σε μεθανόλη)

Μεθανόλη αναλυτικής καθαρότητας

Φασματοφωτόμετρο ELISA Reader (POWER WAVE X52, BIOTEK)

Eppendorf σωλήνες (1,5 mL)

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

Αυτόματη πιπέτα (100-1000 μL)

Αυτόματη πιπέτα (10-100 μL)

Tips

Ογκομετρικές φιάλες όγκου 250 mL

Ρουτίνη (Rutin, Rut.)

Διάλυμα ρουτίνης μητρικό 100 mg/L σε μεθανόλη

3.5.3 Αναλυτική πορεία

Σε eppendorf σωλήνα προστέθηκε διάλυμα χλωριούχου αργιλίου (2% AlCl_3 σε 5% CH_3COOH σε μεθανόλη, 0,05 mL) και εκχύλισμα 0,5 mL. Στην συνέχεια προστέθηκε διάλυμα οξικού οξέος (5% 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(RE). Δείγμα ελέγχου

παρασκευάστηκε αντικαθιστώντας το δείγμα με μεθανόλη και τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε mg ισοδύναμου ρουτίνης (RE) ανά 100 gr ξηρού φρούτου.

3.6 Ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών

3.6.1 Αρχή μεθόδου

Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται η 2,2-διφαινυλο-1-πικρυλο-υδραζυλο 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 από τις ενώσεις που επιδεικνύουν αντιοξειδωτική δράση, η οποία ακολουθείται από αλλαγή της έντονης χροιάς του χρώματος του διαλύματος και είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση και την αντιοξειδωτική ικανότητα της ουσίας που προστίθεται. (Villano, Fernandez-Pachon, Moya, Troncoso, & Garcia-Parrilla, 2007)

3.6.2 Αντιδραστήρια-Όργανα

Διάλυμα 2,2-διφαινυλο-1-πικρυλο-υδραζυλο (DPPH) (100 μ M σε μεθανόλη)

Μεθανόλη αναλυτικής καθαρότητας

Φασματοφωτόμετρο ELISA Reader (POWER WAVE X52, BIOTEK)

Eppendorf σωλήνες (1,5 mL)

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

Αυτόματη πιπέτα (100-1000 μ L)

Αυτόματη πιπέτα (10-100 μ L)

Tips

Ογκομετρικές φιάλες όγκου 100 mL

Trolox (ισοδύναμο βιταμίνης E)

Διάλυμα Trolox μητρικό 1,6 mM σε μεθανόλη

3.6.3 Αναλυτική πορεία

Ο προσδιορισμός της αντιοξειδωτικής δράσης *in vitro*, μέσω της ικανότητας δέσμευσης της ελεύθερης ρίζας DPPH πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο των Arnous et al., (2002). Σε erpendorf σωλήνα προστέθηκε αραιωμένο εκχύλισμα (0,025 mL) και διάλυμα DPPH (100 μ M σε μεθανόλη, 0,975 mL) και αναμίχθηκαν. 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.

3.7 Ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων

3.7.1 Αρχή μεθόδου

Η δοκιμή της ικανότητας των εκχυλισμάτων να ανάγουν μεταλλικά κατιόντα σιδήρου (FRAP) είναι μια άμεση φασματοφωτομετρική μέθοδος υπολογισμού της συνολικής αντιοξειδωτικής δύναμης ενός φυτικού εκχυλίσματος και στηρίζεται στην αναγωγή, κάτω από όξινες συνθήκες, του συμπλόκου Fe^{+3} -τριπυριδυλο – τριαζίνη (Fe^{+3} -TPTZ) σε δισθενή μορφή, που αποκτά έντονο μπλε χρώμα και απορροφά στα 620 nm. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε ισοδύναμα ασκορβικού οξέος. (Makris, Psarra, Kallithraka, & Kefalas, 2003)

3.7.2 Αντιδραστήρια-Όργανα

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

Διάλυμα 2,4,6-τρι-(2-πυριδυλο)-1,3,5-τριαζίνη TPTZ (1 mM σε 0,05M HCl)

Πυκνό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος HCl

Μεθανόλη αναλυτικής καθαρότητας

Απεσταγμένο νερό

Φασματοφωτόμετρο ELISA Reader (POWER WAVE X52, BIOTEK)

Erpendorf σωλήνες (1,5 mL)

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

Αυτόματη πιπέτα (100-1000 μ L)

Αυτόματη πιπέτα (10-100 μL)

Tips

Ογκομετρικές φιάλες όγκου 100 mL

Ασκορβικό οξύ (Ascorbic Acid)

Διάλυμα ασκορβικού οξέος μητρικό 0,5 mM σε νερό

3.7.3 Αναλυτική πορεία

Σε σωλήνα errendorf 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 gr ξηρού φρούτου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Βελτιστοποίηση της παραλαβής πολικών φαινολικών ενώσεων από μαρμελάδες και γλυκά του κουταλιού.

Αποτελέσματα μελετών που έχουν διεξαχθεί με σκοπό τον προσδιορισμό του ολικού φαινολικού περιεχομένου μαρμελάδων όπως φράουλας, βατόμουρου, ροδάκινου, βερίκοκου και σύκου έδειξαν ότι αποτελεσματικός διαλύτης για την εκχύλιση των πολικών φαινολικών ενώσεων είναι η οξινισμένη μεθανόλη (MeOH 0,1% HCl). (Ramos-Escudero, Muñoz, Alvarado-Ortíz, Alvarado, & Yáñez, 2012) Σε μελέτες έχει επίσης προσδιοριστεί ότι η βέλτιστη αναλογία τροφίμου/διαλύτη που θα μπορούσε να εκχυλίσει τις παραπάνω ενώσεις είναι 1/25. (Taha M. Rababah et al., 2011) Για το λόγο αυτό, στην παρούσα εργασία η παραλαβή των πολικών φαινολικών συστατικών από τις μαρμελάδες φράουλας, ροδάκινου, ελιάς καθώς και από το γλυκό του κουταλιού ελιά έγινε με την προαναφερθείσα αναλογία τροφίμου/διαλύτη, ενώ παράλληλα έλαβε χώρα βελτιστοποίηση (μαρμελάδα και γλυκό κουταλιού ελιάς και καρυδιού).

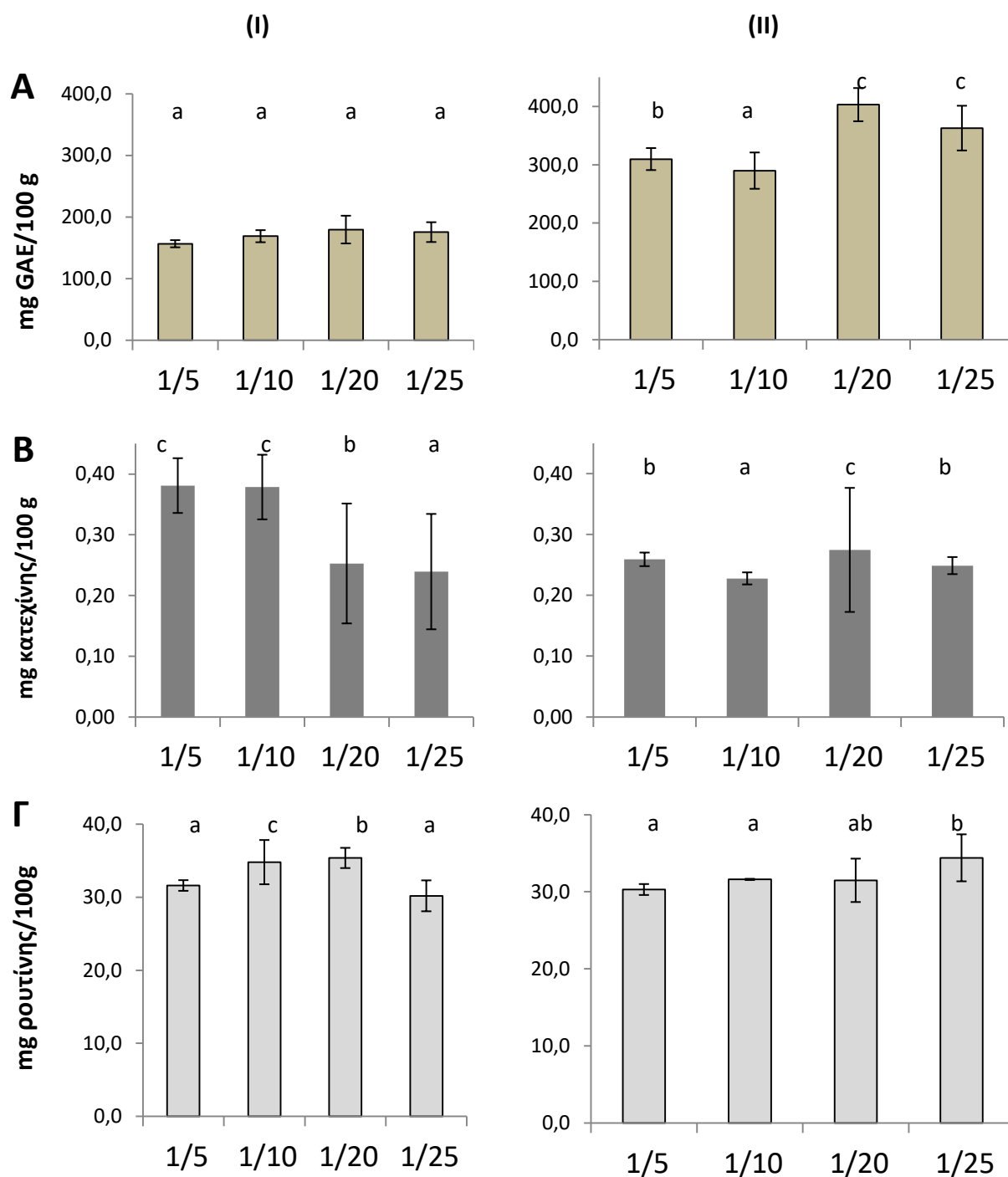
Για το καρύδι προγενέστερες μελέτες του Εργαστηρίου μας έχουν δείξει ότι κατάλληλος διαλύτης για την ποσοτική παραλαβή πολικών φαινολικών ενώσεων είναι μίγμα ακετόνης/νερού (8/2). (Kalogeropoulos, Chiou, Ioannou, & Karathanos, 2013) Ωστόσο, στην περίπτωση της μαρμελάδας και του γλυκού του κουταλιού καρύδι διερευνήθηκε η αποτελεσματικότητα δύο μιγμάτων διαλυτών, ακετόνης/νερού και οξινισμένης μεθανόλης σε διαφορετικές αναλογίες τροφίμου/διαλύτη.

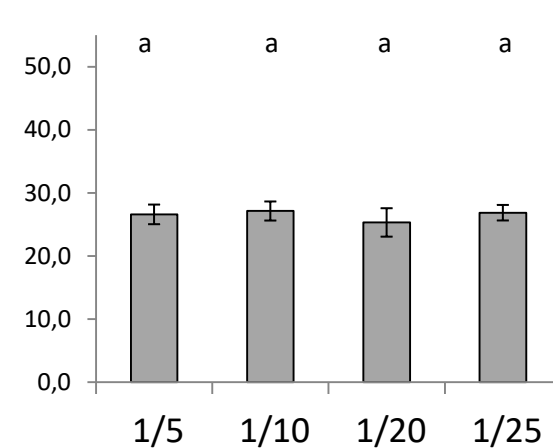
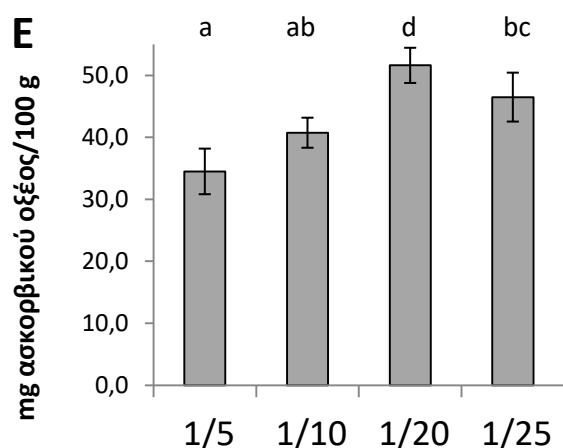
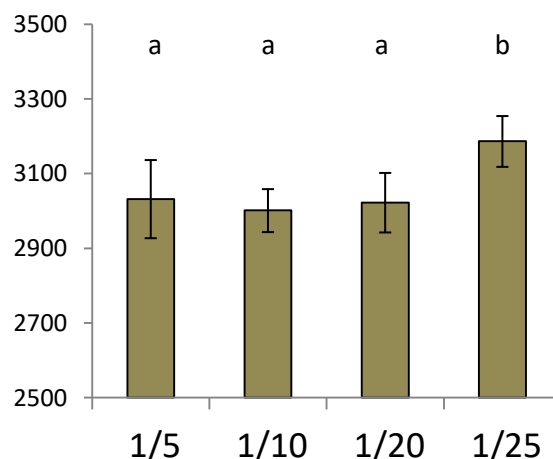
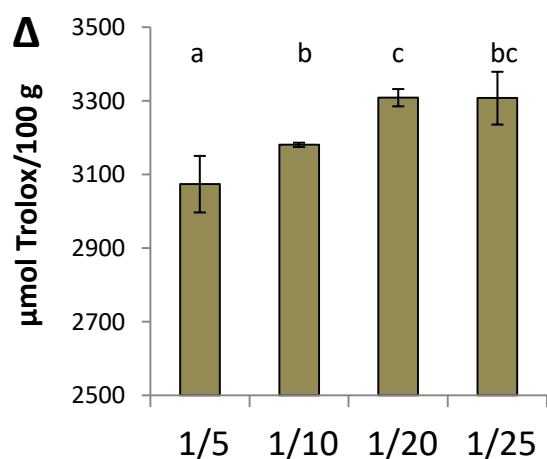
Για τις μαρμελάδες καρύδι και ελιά, όπως και για τα αντίστοιχα γλυκά του κουταλιού, δεν έχουν διεξαχθεί μελέτες που να προσδιορίζουν τη σύσταση σε φαινολικά συστατικά και την αντιοξειδωτική τους ικανότητα συνεπώς ούτε και το βέλτιστο όγκο του εκάστοτε χρησιμοποιούμενου διαλύτη εκχύλισης. Σε αυτό το πλαίσιο, πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις με χρήση διαφορετικών αναλογιών τροφίμου/διαλύτη. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε η οξινισμένη μεθανόλη σε αναλογία τρόφιμο/διαλύτης 1/5, 1/10, 1/20 και 1/25 (w/v). Στα

εκχυλίσματα που παραλήφθηκαν προσδιορίστηκε το ολικό φαινολικό περιεχόμενο, το περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες και φλαβόνες καθώς και η ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων και η ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών *in vitro*.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.

Διάγραμμα 1. Επίδραση της αναλογίας τροφίμου/διαλύτη κατά την εκχύλιση πολικών φαινολών από (I) μαρμελάδα και (II) γλυκό του κουταλιού ελιάς.





A= Ολικό φαινολικό περιεχόμενο

B= Περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες

Γ= Περιεχόμενο σε ολικές φλαβόνες

Δ= Ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών

Ε= Ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων

Ολικό Φαινολικό Περιεχόμενο:

Στα δείγματα μαρμελάδας, όλες οι αναλογίες τροφίμου/διαλύτη επέδειξαν τα ίδια επίπεδα ολικού φαινολικού περιεχομένου χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων. Διαφορετική εικόνα και στατιστικά σημαντικές διαφορές, παρουσίασαν τα αποτελέσματα των δειγμάτων γλυκού του κουταλιού, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 1, με τις αναλογίες 1/20 και 1/25 να δίνουν τις υψηλότερες τιμές.

Περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες:

Στα δείγματα μαρμελάδας, οι αναλογίες τροφίμου/διαλύτη 1/5 και 1/10 επέδειξαν υψηλότερο περιεχόμενο ολικών φλαβανολών χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Διαφορετική εικόνα και στατιστικά σημαντικές διαφορές, παρουσίασαν τα αποτελέσματα των δειγμάτων γλυκού του κουταλιού, όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, με την αναλογία

1/20 να δίνει τις υψηλότερες τιμές.

Περιεχόμενο σε ολικές φλαβόνες:

Στα δείγματα μαρμελάδας, η αναλογία τροφίμου/διαλύτη 1/10 επέδειξε υψηλότερο περιεχόμενο ολικών φλαβονών με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων. Διαφορετική εικόνα παρουσίασαν τα αποτελέσματα των δειγμάτων γλυκού του κουταλιού, όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, με την αναλογία 1/20 να δίνει τις υψηλότερες τιμές με στατιστικά σημαντικές διαφορές από τα αποτελέσματα των υπόλοιπων δειγμάτων με διαφορετική αναλογία τροφίμου/διαλύτη.

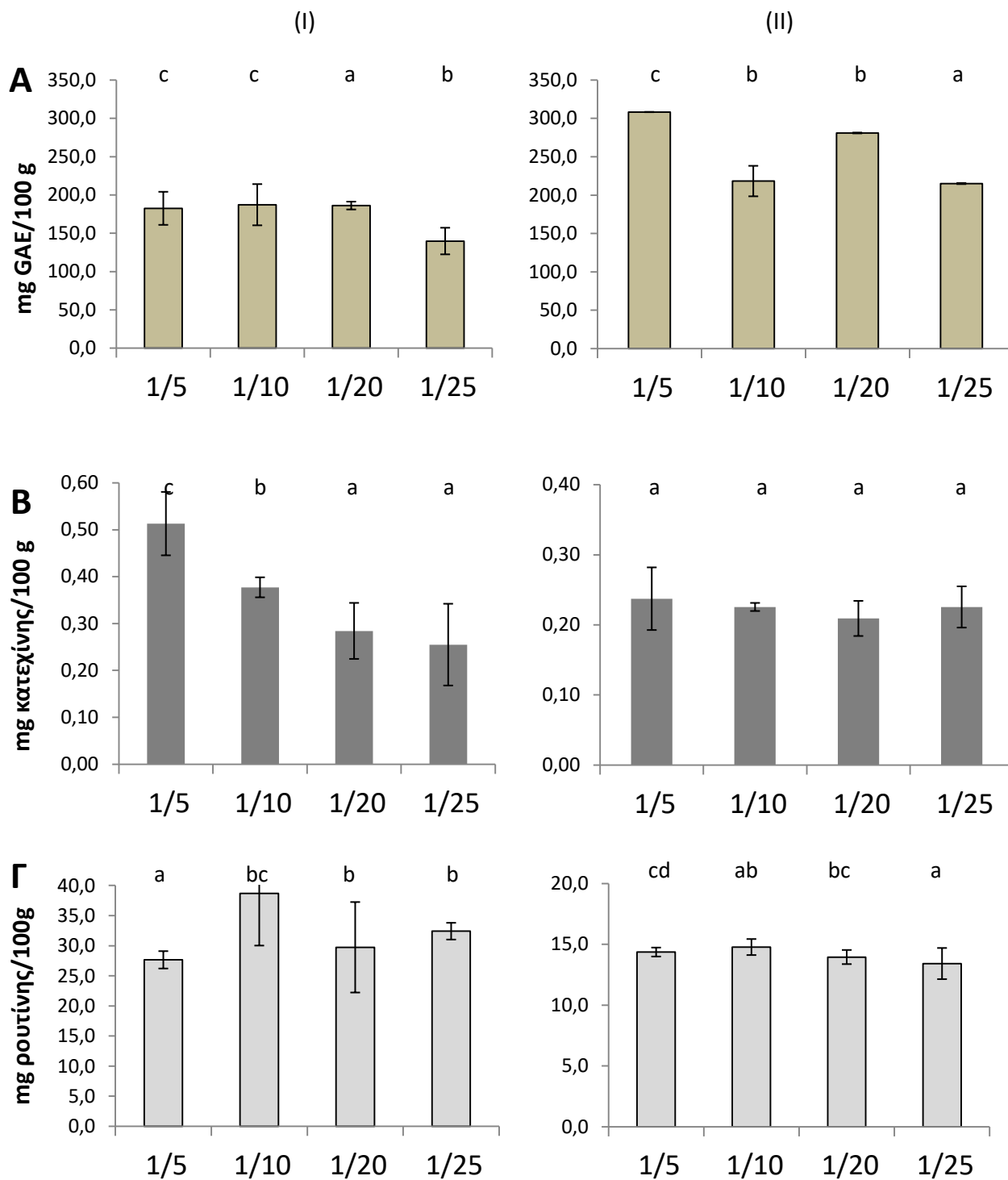
Ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών:

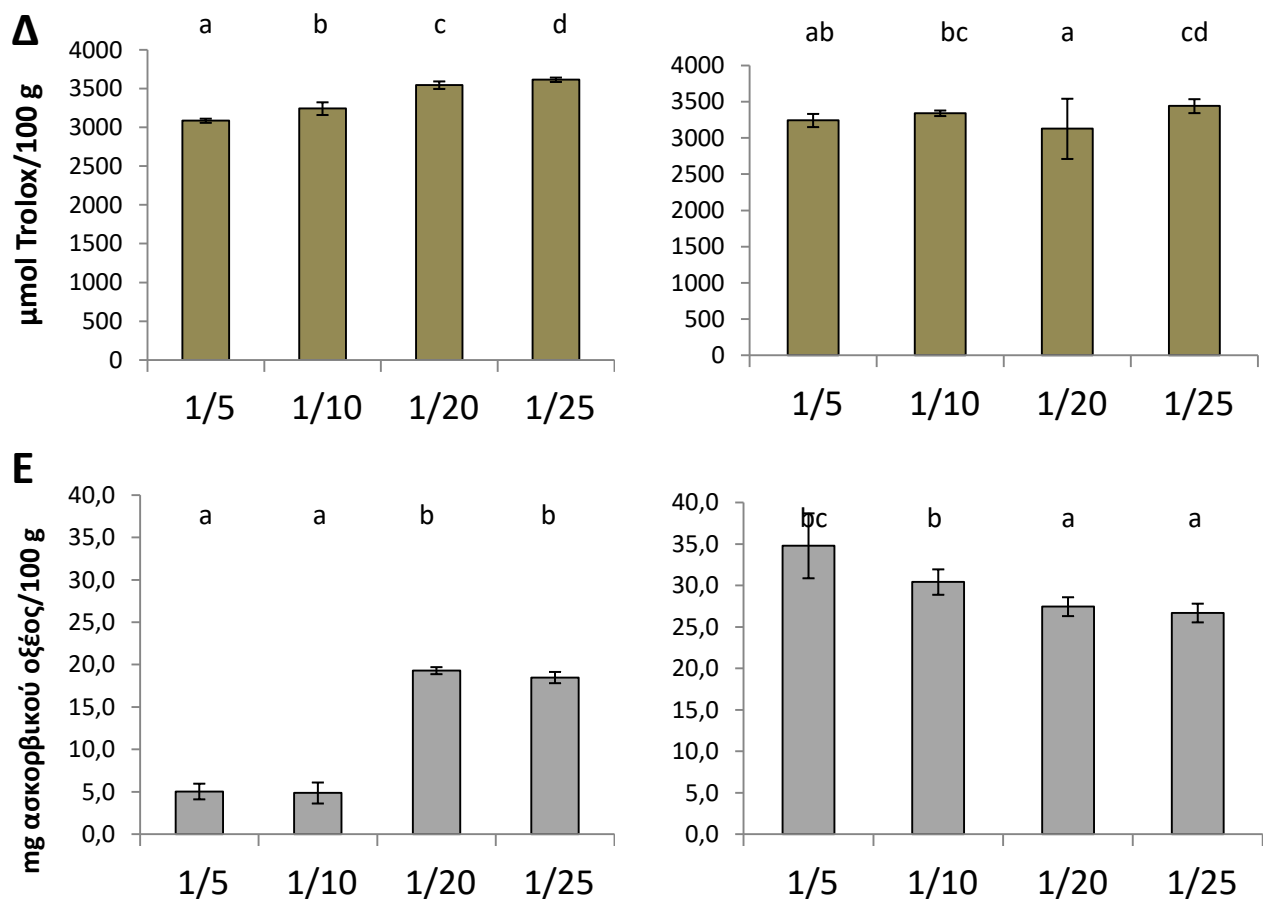
Στα δείγματα μαρμελάδας, η αναλογία τροφίμου/διαλύτη 1/20 επέδειξε υψηλότερη ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων. Στα δείγματα γλυκού του κουταλιού, η αναλογία τροφίμου/διαλύτη 1/25 επέδειξε υψηλότερη ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων.

Ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων:

Στα δείγματα μαρμελάδας, η αναλογία τροφίμου/διαλύτη 1/20 επέδειξε υψηλότερη ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων *in vitro* με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων. Στα δείγματα γλυκού του κουταλιού, όλες οι αναλογίες τροφίμου/διαλύτη επέδειξαν την ίδια ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων.

Διάγραμμα 2. Επίδραση της αναλογίας τροφίμου/διαλύτη κατά την εκχύλιση πολικών φαινολών από (I) μαρμελάδα και (II) γλυκό του κουταλιού καρύδι.





A= Ολικό φαινολικό περιεχόμενο

B= Περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες

Γ= Περιεχόμενο σε ολικές φλαβόνες

Δ= Ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών

Ε= Ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων

Ολικό Φαινολικό Περιεχόμενο:

Στα δείγματα μαρμελάδας, οι αναλογίες τροφίμου/διαλύτη 1/5 και 1/10 επέδειξαν υψηλότερα επίπεδα ολικού φαινολικού περιεχομένου με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων. Στατιστικά σημαντικές διαφορές, παρουσίασαν τα αποτελέσματα των δειγμάτων γλυκού του κουταλιού, όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, με την αναλογία 1/5 να δίνει τις υψηλότερες τιμές.

Περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες:

Στα δείγματα μαρμελάδας, η αναλογία τροφίμου/διαλύτη 1/10 επέδειξε υψηλότερο περιεχόμενο ολικών φλαβανολών με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων. Διαφορετική εικόνα χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές, παρουσίασαν τα αποτελέσματα των δειγμάτων γλυκού του κουταλιού, με όλες τις αναλογίες τροφίμου/διαλύτη

να επιδεικνύουν ίδιο περιεχόμενο ολικών φλαβονολών.

Περιεχόμενο σε ολικές φλαβόνες:

Στα δείγματα μαρμελάδας, η αναλογία τροφίμου/διαλύτη 1/10 επέδειξε υψηλότερο περιεχόμενο ολικών φλαβονών με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων. Διαφορετική εικόνα παρουσίασαν τα αποτελέσματα των δειγμάτων γλυκού του κουταλιού, όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, με την αναλογία 1/5 να δίνει τις υψηλότερες τιμές με στατιστικά σημαντικές διαφορές από τα αποτελέσματα των υπόλοιπων δειγμάτων με διαφορετική αναλογία τροφίμου/διαλύτη.

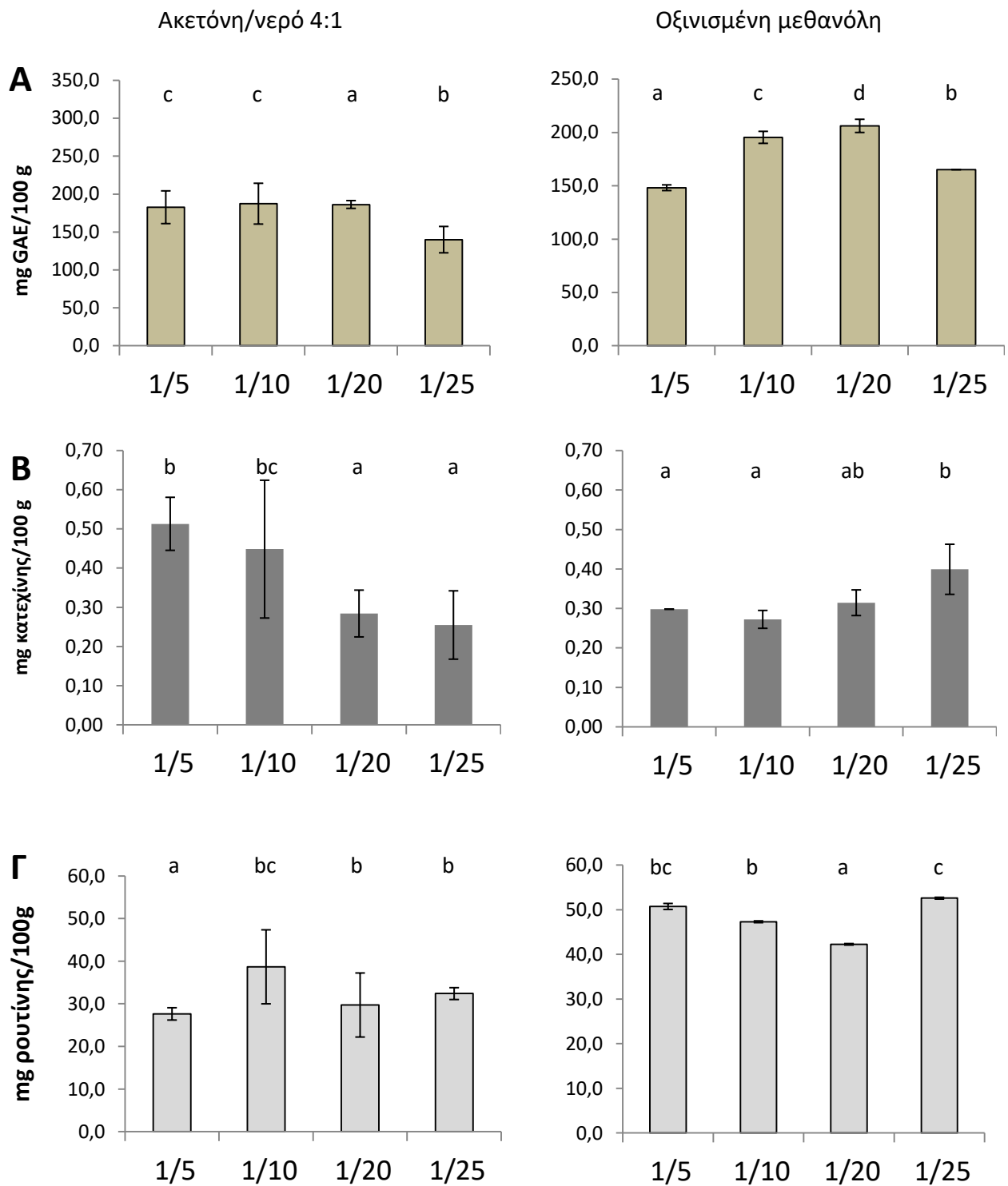
Ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών:

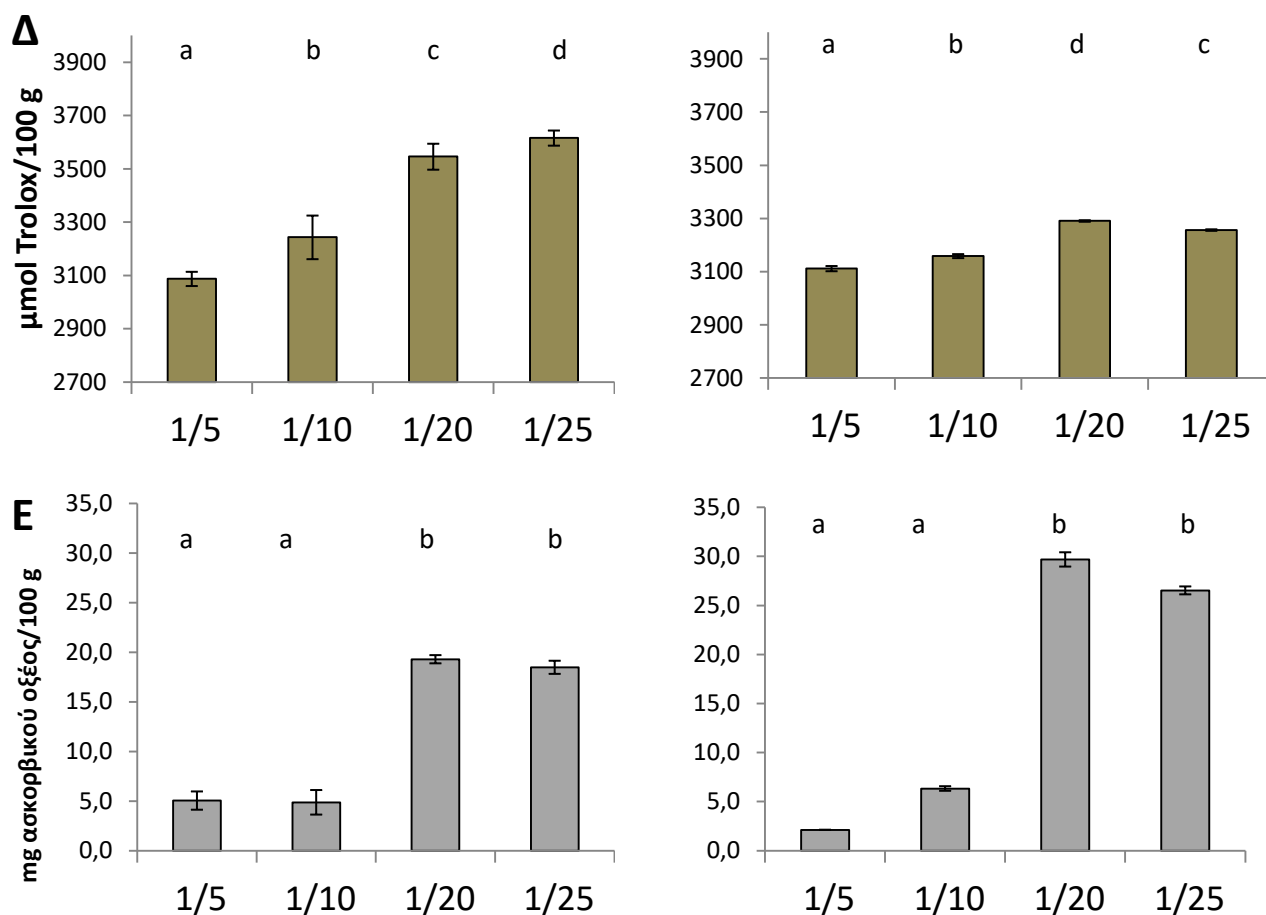
Στα δείγματα μαρμελάδας, η αναλογία τροφίμου/διαλύτη 1/25 επέδειξε υψηλότερη ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων. Ίδια εικόνα παρουσιάζεται και τα δείγματα γλυκού του κουταλιού, όπου η αναλογία τροφίμου/διαλύτη 1/25 επέδειξε υψηλότερη ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων.

Ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων:

Στα δείγματα μαρμελάδας, οι αναλογίες τροφίμου/διαλύτη 1/20 και 1/25 επέδειξαν υψηλότερη ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων *in vitro* με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων. Στα δείγματα γλυκού του κουταλιού, η αναλογία τροφίμου/διαλύτη 1/5 επέδειξε υψηλότερη ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων.

Διάγραμμα 3. Επίδραση του διαλύτη κατά την εκχύλιση πολικών φαινολών από μαρμελάδα καρύδι. α) διαλύτης ακετόνη/νερό, β) διαλύτης οξινισμένη MeOH





A= Ολικό φαινολικό περιεχόμενο

B= Περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες

Γ= Περιεχόμενο σε ολικές φλαβόνες

Δ= Ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών

Ε= Ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων

Ολικό Φαινολικό Περιεχόμενο:

Οι δύο διαλύτες επέδειξαν τα ίδια επίπεδα ολικού φαινολικού περιεχομένου χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων.

Περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες:

Οι δύο διαλύτες επέδειξαν το ίδιο περιεχόμενο ολικών φλαβανολών χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων.

Περιεχόμενο σε ολικές φλαβόνες:

Η οξιμισμένη μεθανόλη επέδειξε υψηλότερο περιεχόμενο ολικών φλαβονών με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων.

Ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών:

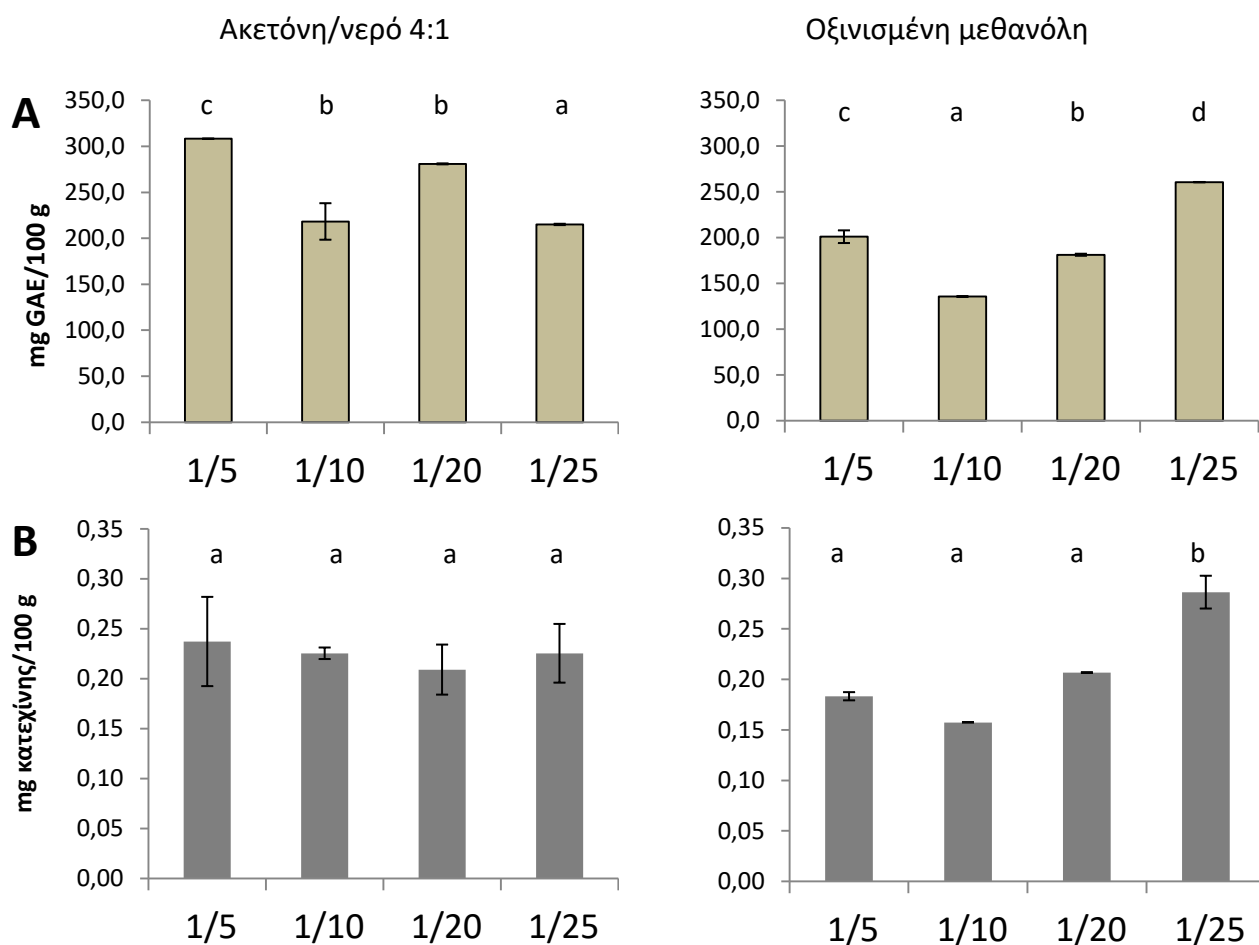
Οι δύο διαλύτες επέδειξαν ίδια ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών χωρίς στατιστικά

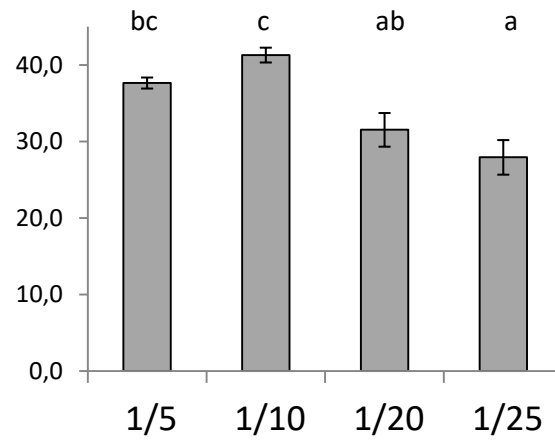
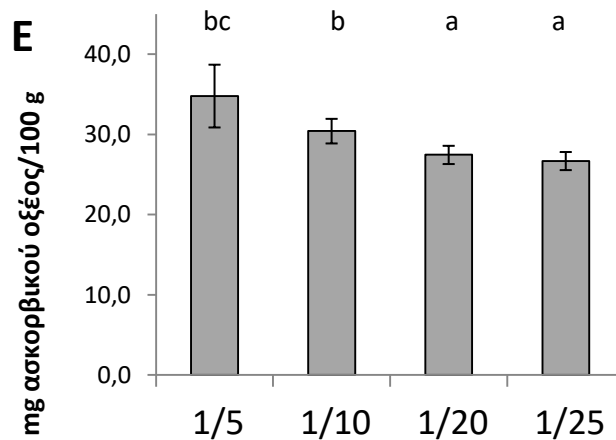
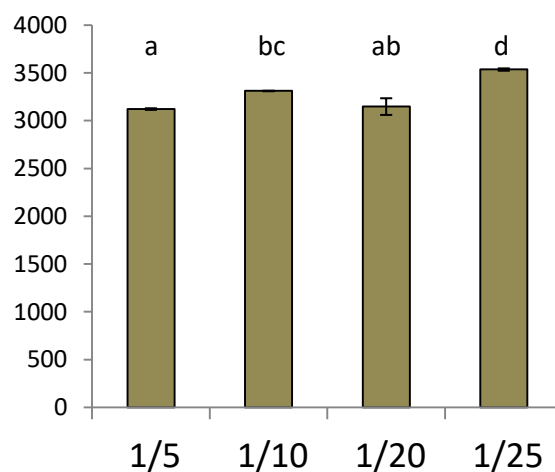
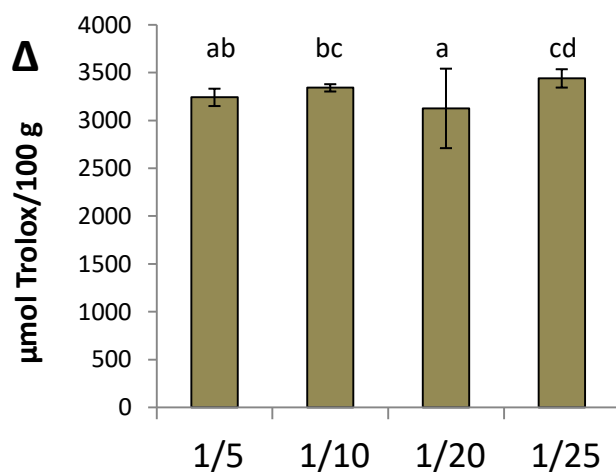
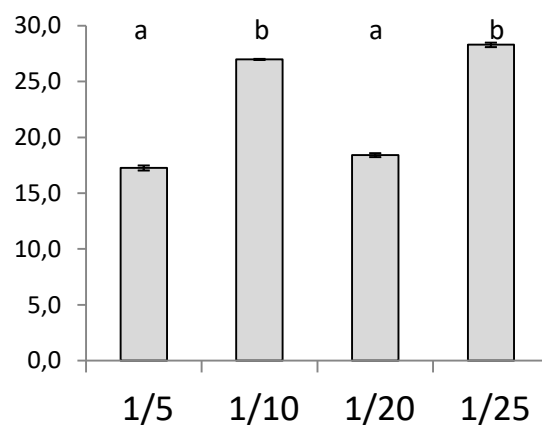
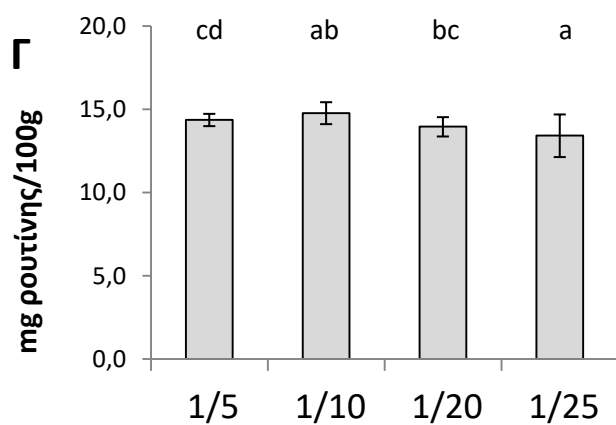
σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων.

Ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων:

Οι δύο διαλύτες επέδειξαν ίδια ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων *in vitro* χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων.

Διάγραμμα 4. Επίδραση του διαλύτη κατά την εκχύλιση πολικών φαινολών από γλυκό του κουταλιού καρύδι. α) διαλύτης ακετόνη/νερό, β) διαλύτης οξινισμένη MeOH





A= Ολικό φαινολικό περιεχόμενο

B= Περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες

Γ= Περιεχόμενο σε ολικές φλαβόνες

Δ= Ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών

Ε= Ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων

Ολικό Φαινολικό Περιεχόμενο:

Οι δύο διαλύτες επέδειξαν τα ίδια επίπεδα ολικού φαινολικού περιεχομένου χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων.

Περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες:

Οι δύο διαλύτες επέδειξαν το ίδιο περιεχόμενο ολικών φλαβανολών χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων.

Περιεχόμενο σε ολικές φλαβόνες:

Η οξινισμένη μεθανόλη επέδειξε υψηλότερο περιεχόμενο ολικών φλαβονών με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων.

Ικανότητα δέσμμευσης ελευθέρων ριζών:

Οι δύο διαλύτες επέδειξαν ίδια ικανότητα δέσμμευσης ελευθέρων ριζών χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων.

Ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων:

Οι δύο διαλύτες επέδειξαν ίδια ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων *in vitro* χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων.

4.2 Βιοδραστικά μικροσυστατικά και αντιοξειδωτική δράση μιας μερίδας μαρμελάδας ή γλυκού κουταλιού

4.2.1 Μαρμελάδα ελιά

Στον Πίνακα 7 παρουσιάζεται το ολικό φαινολικό περιεχόμενο, το περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες και φλαβόνες και η ικανότητα δέσμμευσης ελευθέρων ριζών και μεταλλικών κατιόντων πολικών εκχυλισμάτων μίας μερίδας μαρμελάδας ελιάς, όπως αυτά προέκυψαν μετά από εκχύλιση με διαφορετικές αναλογίες τροφίμου/ διαλύτη.

Πίνακας 7. Βιοδραστικά μικροσυστατικά και αντιοξειδωτική δράση μιας μερίδας (20 g) μαρμελάδας ελιάς

Αναλογία τροφίμου/διαλύτη	Φαινολικά συστατικά			Αντιοξειδωτική δράση	
	Ολικές φαινόλες	Ολικές Φλαβανόλες	Ολικές Φλαβόνες	Δέσμμευση ελ. ριζών	Αναγωγή μετ. κατιόντων
1/5	31,3 ± 1,2 ^a	0,07 ± 0,01 ^c	6,3 ± 0,1 ^a	615 ± 2 ^a	6,9 ± 0,7 ^a
1/10	33,8 ± 2,0 ^a	0,07 ± 0,01 ^c	6,9 ± 0,6 ^c	636 ± 1 ^b	8,1 ± 0,5 ^{a,b}
1/20	35,9 ± 4,5 ^a	0,05 ± 0,04 ^b	7,0 ± 0,2 ^b	662 ± 5 ^c	10,3 ± 0,6 ^d
1/25	35,1 ± 3,2 ^a	0,05 ± 0,02 ^a	6,0 ± 0,4 ^a	662 ± 14 ^{b,c}	9,3 ± 0,8 ^{b,c}

Ολικές φαινόλες: τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων γαλλικού οξέος (GAE)/20 g μαρμελάδας, **Ολικές Φλαβανόλες:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων κατεχίνης/20 g μαρμελάδας, **Ολικές Φλαβόνες:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων ρουτίνης/20 g μαρμελάδας, **Ικανότητα δέσμμευσης ελ. ριζών:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως μmol ισοδυνάμων Trolox/20 g μαρμελάδας, **Ικανότητα αναγωγής μετ. κατιόντων:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων ασκορβικού οξέος/20 g μαρμελάδας

Βελτιστοποίηση εκχύλισης

Η αναλογία τροφίμου/διαλύτη που επιδεικνύει την υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα είναι η 1/20. Η αναλογία αυτή ενδείκνυται και για τον προσδιορισμό του ολικού φαινολικού περιεχομένου, καθώς μεταξύ των διάφορων αναλογιών δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στα αποτελέσματα. Το περιεχόμενο και το είδος των φλαβονολών της ελιάς πιθανά εξαρτάται από την ποικιλία. (Cabrera-Bañegil et al., 2017) Επιπλέον η πάστα ελιάς έχει βρεθεί να περιέχει φλαβανόλες οι οποίες όμως δεν ανιχνεύονται στην αντίστοιχη επιτραπέζια ελιά. (Cabrera-Bañegil et al., 2017)

4.2.2 Μαρμελάδα καρύδι

Στον Πίνακα 8 παρουσιάζεται το ολικό φαινολικό περιεχόμενο, το περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες και φλαβόνες και η ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών και μεταλλικών κατιόντων πολικών εκχυλισμάτων μίας μερίδας μαρμελάδας καρύδι, όπως αυτά προέκυψαν μετά από εκχύλιση με διαφορετικές αναλογίες τροφίμου/ διαλύτη.

Πίνακας 8. Βιοδραστικά μικροσυστατικά και αντιοξειδωτική δράση μιας μερίδας (20 g) μαρμελάδας καρύδι (διαλύτης ακετόνη/νερό 4:1)

Αναλογία τροφίμου/διαλύτη	Φαινολικά συστατικά			Αντιοξειδωτική δράση	
	Ολικές φαινόλες	Ολικές Φλαβανόλες	Ολικές Φλαβόνες	Δέσμευση ελ. ριζών	Αναγωγή μετ. κατιόντων
1/5	37,4 ± 5,3 ^c	0,10 ± 0,01 ^b	5,5 ± 0,2 ^a	617 ± 5 ^a	1,0 ± 0,2 ^a
1/10	37,2 ± 1 ^c	0,09 ± 0,03 ^{b,c}	7,7 ± 1,7 ^{b,c}	649 ± 16 ^b	1,0 ± 0,2 ^a
1/20	28 ± 3,4 ^a	0,05 ± 0,01 ^a	5,9 ± 1,5 ^b	709 ± 10 ^c	3,9 ± 0,1 ^b
1/25	30,4 ± 1,4 ^b	0,05 ± 0,01 ^a	6,4 ± 0,2 ^b	723 ± 6 ^d	3,7 ± 0,1 ^b

Ολικές φαινόλες: τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων γαλλικού οξέος (GAE)/20 g μαρμελάδας, **Ολικές Φλαβανόλες:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων κατεχίνης/20 g μαρμελάδας, **Ολικές Φλαβόνες:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων ρουτίνης/20 g μαρμελάδας, **Ικανότητα δέσμευσης ελ. ριζών:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως μmol ισοδυνάμων Trolox/20 g μαρμελάδας, **Ικανότητα αναγωγής μετ. κατιόντων:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων ασκορβικού οξέος/20 g μαρμελάδας.

Βελτιστοποίηση εκχύλισης

Η αναλογία τροφίμου/διαλύτη(μείγμα ακετόνης/νερού) που επιδεικνύει το υψηλότερο περιεχόμενο ολικών φαινολών, ολικών φλαβονολών και ολικών φλαβονών είναι η 1/10 με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων. Η αναλογία τροφίμου/διαλύτη που επιδεικνύει την υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα είναι η 1/25.

4.2.3 Μαρμελάδα φράουλα

Στον Πίνακα 9 παρουσιάζεται το ολικό φαινολικό περιεχόμενο, το περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες και φλαβόνες και η ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών και μεταλλικών κατιόντων πολικών εκχυλισμάτων μίας μερίδας μαρμελάδας φράουλας.

Πίνακας 9. Βιοδραστικά μικροσυστατικά και αντιοξειδωτική δράση μιας μερίδας (20 g) μαρμελάδας φράουλας

Τύπος Μαρμελάδας	Φαινολικά συστατικά			Αντιοξειδωτική δράση	
	Ολικές φαινόλες	Ολικές Φλαβανόλες	Ολικές Φλαβόνες	Δέσμευση ελ. ριζών	Αναγωγή μετ. κατιόντων
Με ζαχαροκάλαμο	60,3 ± 7,0 ^c	0,26 ± 0,012 ^c	26,3 ± 0,6 ^c	681 ± 12 ^c	5,5 ± 0,3 ^c
Εμπορίου	43,4 ± 3,4 ^a	0,09 ± 0,05 ^a	2,4 ± 0,2 ^a	621 ± 17 ^a	2,7 ± 0,2 ^a
Οικιακή παρασκευή	59,2 ± 2,6 ^{b,c}	0,128±0,03 ^{a,b}	3,5 ± 0,5 ^b	641 ± 11 ^b	4,4 ± 0,4 ^b

Ολικές φαινόλες: τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων γαλλικού οξέος (GAE)/20 g μαρμελάδας, **Ολικές Φλαβανόλες:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων κατεχίνης/20 g μαρμελάδας, **Ολικές Φλαβόνες:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων ρουτίνης/20 g μαρμελάδας, **Ικανότητα δέσμευσης ελ. ριζών:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως μmol ισοδυνάμων Trolox/20 g μαρμελάδας, **Ικανότητα αναγωγής μετ. κατιόντων:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων ασκορβικού οξέος/20 g μαρμελάδας.

Όπως προαναφέρθηκε για την εκχύλιση των συγκεκριμένων δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε αναλογία τροφίμου/διαλύτη 1/25 (MeOH 0,1% HCl). Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η μερίδα μαρμελάδας φράουλας με ζαχαροκάλαμο και η σπιτική μαρμελάδα φράουλας επιδεικνύουν ίδιο ολικό φαινολικό περιεχόμενο χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές. Στις επιμέρους πολικές φαινολικές ενώσεις, η μαρμελάδα φράουλα με ζαχαροκάλαμο επιδεικνύει υψηλότερο περιεχόμενο με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων. Η μαρμελάδα φράουλα με ζαχαροκάλαμο επιδεικνύει επίσης μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων. Παρότι η πρώτη ύλη (φρούτο) που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή της μαρμελάδας δεν είναι κοινή, είναι πιθανόν να υπάρχει επίδραση από το ζαχαροκάλαμο σε σχέση με τις ολικές φλαβόνες. Τα σημερινά δεδομένα για το ζαχαροκάλαμο αναφέρουν το πλούσιο ολικό φαινολικό περιεχόμενο και την υψηλή αντιοξειδωτική του δράση, χωρίς να γίνεται αναφορά σε επιμέρους φαινολικές ενώσεις. (Valli et al., 2012)

Βιβλιογραφικά δεδομένα για τη μαρμελάδα φράουλα εμπορίου αναφέρουν ότι το ολικό φαινολικό περιεχόμενό της κυμαινόταν από 17–27 mg GAE/20 g, τη στιγμή που η δική μας

μελέτη προσδιόρισε 40-47 mg GAE/20 g. (T. M. Rababah et al., 2011)

4.2.4 Μαρμελάδα ροδάκινο

Στον Πίνακα 10 παρουσιάζεται το ολικό φαινολικό περιεχόμενο, το περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες και φλαβόνες και η ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών και μεταλλικών κατιόντων πολικών εκχυλισμάτων μίας μερίδας μαρμελάδας ροδάκινου.

Πίνακας 10. Βιοδραστικά μικροσυστατικά και αντιοξειδωτική δράση μιας μερίδας (20 g) μαρμελάδας ροδάκινου

Τύπος Μαρμελάδας	Φαινολικά συστατικά			Αντιοξειδωτική δράση	
	Ολικές φαινόλες	Ολικές Φλαβανόλες	Ολικές Φλαβόνες	Δέσμευση ελ. ριζών	Αναγωγή μετ. κατιόντων
Με ζαχαροκάλαμο	48,6 ± 1,5 ^b	0,22 ± 0,022 ^b	16,3 ± 0,5 ^b	633 ± 4 ^{a,b}	3,5 ± 0,2 ^b
Εμπορίου	38,3 ± 3,6 ^a	0,08 ± 0,018 ^a	1,0 ± 0,1 ^a	622 ± 6 ^a	0,9 ± 0,1 ^a

Ολικές φαινόλες: τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων γαλλικού οξέος (GAE)/20 g μαρμελάδας, **Ολικές Φλαβανόλες:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων κατεχίνης/20 g μαρμελάδας, **Ολικές Φλαβόνες:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων ρουτίνης/20 g μαρμελάδας, **Ικανότητα δέσμευσης ελ. ριζών:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως μmol ισοδυνάμων Trolox/20 g μαρμελάδας, **Ικανότητα αναγωγής μετ. κατιόντων:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων ασκορβικού οξέος/20 g μαρμελάδας.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η μερίδα μαρμελάδας ροδάκινου με ζαχαροκάλαμο επιδεικνύει υψηλότερο ολικό φαινολικό περιεχόμενο με στατιστικά σημαντικές διαφορές. Στις επιμέρους πολικές φαινολικές ενώσεις, η μαρμελάδα ροδάκινο με ζαχαροκάλαμο επιδεικνύει υψηλότερο περιεχόμενο με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων. Τέλος, επιδεικνύει επίσης μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων. Βιβλιογραφικά δεδομένα για τη μαρμελάδα ροδάκινο εμπορίου αναφέρουν ότι το ολικό φαινολικό περιεχόμενό της κυμαινόταν από 5–25 mg GAE/20 g, τη στιγμή που η δική μας μελέτη προσδιόρισε 35-42 mg GAE/20 g.(Drogoudi, Gerasopoulos, Kafkaletou, & Tsantili, 2017)

4.2.5 Γλυκό του κουταλιού ελιά

Στον Πίνακα 11 παρουσιάζεται το ολικό φαινολικό περιεχόμενο, το περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες και φλαβόνες και η ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών και μεταλλικών κατιόντων πολικών εκχυλισμάτων μίας μερίδας γλυκού κουταλιού ελιάς, όπως αυτά προέκυψαν μετά από εκχύλιση με διαφορετικές αναλογίες τροφίμου/ διαλύτη.

Πίνακας 11. Βιοδραστικά μικροσυστατικά και αντιοξειδωτική δράση μιας μερίδας (20 g) γλυκού κουταλιού ελιάς

Αναλογία τροφίμου/διαλύτη	Φαινολικά συστατικά			Αντιοξειδωτική δράση	
	Ολικές φαινόλες	Ολικές Φλαβανόλες	Ολικές Φλαβόνες	Δέσμευση ελ. ριζών	Αναγωγή μετ. κατιόντων
1/5	62,3 ± 3,7 ^b	0,05 ± 0,002 ^b	6 ± 0,1 ^a	606 ± 21 ^a	5,3 ± 0,3 ^a
1/10	58 ± 6,2 ^a	0,05 ± 0,002 ^a	6,3 ± 0 ^a	600 ± 12 ^a	5,4 ± 0,3 ^a
1/20	80,6 ± 5,7 ^c	0,05 ± 0,02 ^c	6,2 ± 0,5 ^{a,b}	605 ± 16 ^a	5,1 ± 0,4 ^a
1/25	71 ± 8,6 ^c	0,05 ± 0,002 ^b	6,8 ± 0,6 ^b	637 ± 14 ^b	5,4 ± 0,2 ^a

Ολικές φαινόλες: τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων γαλλικού οξέος (GAE)/20 g μαρμελάδας, **Ολικές Φλαβανόλες:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων κατεχίνης/20 g μαρμελάδας, **Ολικές Φλαβόνες:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων ρουτίνης/20 g μαρμελάδας, **Ικανότητα δέσμευσης ελ. ριζών:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως μmol ισοδυνάμων Trolox/20 g μαρμελάδας, **Ικανότητα αναγωγής μετ. κατιόντων:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων ασκορβικού οξέος/20 g μαρμελάδας.

Βελτιστοποίηση εκχύλισης

Η αναλογία τροφίμου/διαλύτη 1/20 επέδειξε το υψηλότερο ολικό φαινολικό περιεχόμενο, υψηλότερο περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες και ολικές φλαβόνες με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων ενώ η αναλογία τροφίμου/διαλύτη 1/25 επέδειξε υψηλότερη ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων. Όλες οι αναλογίες τροφίμου/ διαλύτη επιδεικνύουν παρόμοια ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους.

4.2.6 Γλυκό του κουταλιού καρύδι

Στον Πίνακα 12 παρουσιάζεται το ολικό φαινολικό περιεχόμενο, το περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες και φλαβόνες και η ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών και μεταλλικών κατιόντων πολικών εκχυλισμάτων μίας μερίδας γλυκού κουταλιού καρύδι, όπως αυτά προέκυψαν μετά από εκχύλιση με διαφορετικές αναλογίες τροφίμου/ διαλύτη.

Πίνακας 12. Βιοδραστικά μικροσυστατικά και αντιοξειδωτική δράση μιας μερίδας (20 g) γλυκού κουταλιού από καρύδι

Αναλογία τροφίμου/διαλύτη	Φαινολικά συστατικά			Αντιοξειδωτική δράση	
	Ολικές φαινόλες	Ολικές Φλαβανόλες	Ολικές Φλαβόνες	Δέσμευση ελ. ριζών	Αναγωγή μετ. κατιόντων
1/5	61,5 ± 0,2 ^c	0,05 ± 0,008 ^a	2,8 ± 0 ^{c,d}	649 ± 18 ^{a,b}	7 ± 0,6 ^{b,c}
1/10	43,6 ± 3,9 ^b	0,05 ± 0,002 ^a	2,9 ± 0,1 ^{a,b}	669 ± 8 ^{b,c}	6,1 ± 0,3 ^b
1/20	56,2 ± 0,1 ^b	0,04 ± 0,006 ^a	2,7 ± 0,1 ^{b,c}	626 ± 83 ^a	5,5 ± 0,2 ^a
1/25	43 ± 0,2 ^a	0,05 ± 0,006 ^a	2,6 ± 0,2 ^a	688 ± 19 ^{c,d}	5,3 ± 0,2 ^a

Ολικές φαινόλες: τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων γαλλικού οξέος (GAE)/20 g μαρμελάδας, **Ολικές Φλαβανόλες:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων κατεχίνης/20 g μαρμελάδας, **Ολικές Φλαβόνες:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων ρουτίνης/20 g μαρμελάδας, **Ικανότητα δέσμευσης ελ. ριζών:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως μιοι ισοδυνάμων Trolox/20 g μαρμελάδας, **Ικανότητα αναγωγής μετ. κατιόντων:** τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων ασκορβικού οξέος/20 g μαρμελάδας.

Βελτιστοποίηση εκχύλισης

Η αναλογία τροφίμου/διαλύτη (μείγμα ακετόνης/νερού) 1/5 επέδειξε το υψηλότερο ολικό φαινολικό περιεχόμενο, υψηλότερο περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες και ολικές φλαβόνες και την υψηλότερη ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων, με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων, ενώ η αναλογία τροφίμου/διαλύτη 1/25 επέδειξε υψηλότερη ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων..

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη μελέτη που πραγματοποιήθηκε, διερευνήθηκαν και προσδιορίστηκαν για πρώτη φορά οι συγκεντρώσεις πολικών φαινολικών συστατικών σε δείγματα μαρμελάδας φράουλας με ζαχαροκάλαμο, μαρμελάδας ροδάκινου με ζαχαροκάλαμο, μαρμελάδας καρυδιού, μαρμελάδας ελιάς και γλυκών του κουταλιού «ελιά» και «καρύδι». Τα παραπάνω δείγματα συλλέχθηκαν από διάφορες περιοχές της Ελλάδας και αποτελούν – κατά το μείζον – προϊόντα παραγωγής μικρής κλίμακας. Η καινοτομία αυτής της μελέτης είναι προφανής.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν στην παρούσα μελέτη οδηγούν στα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Βελτιστοποίηση εκχύλισης βιοδραστικών μικροσυστατικών μαρμελάδας ελιάς

Η αναλογία τροφίμου/διαλύτη που επιδεικνύει το υψηλότερο ολικό φαινολικό περιεχόμενο και την υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα είναι η 1/20. Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο της μαρμελάδας ελιάς βρέθηκε 179 ± 22 mg GAE/100 g, το περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες $0,38 \pm 0,5$ mg κατεχίνης/100 g και η ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων $51,6 \pm 2,8$ mg ασκορβικού οξέος/100 g.

2. Βελτιστοποίηση εκχύλισης βιοδραστικών μικροσυστατικών σε γλυκό του κουταλιού ελιάς

Οι αναλογίες τροφίμου/διαλύτη 1/20 και 1/25 επέδειξαν το υψηλότερο ολικό φαινολικό περιεχόμενο, υψηλότερο περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες και ολικές φλαβόνες με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων ενώ όλες οι αναλογίες τροφίμου/διαλύτη επιδεικνύουν παρόμοια ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο βρέθηκε 403 ± 26 mg GAE/100 g, ενώ η ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων 25 ± 2 mg ασκορβικού οξέος/100 g.

3. Βελτιστοποίηση εκχύλισης βιοδραστικών μικροσυστατικών σε γλυκό του κουταλιού καρύδι

Η αναλογία τροφίμου/διαλύτη (μείγμα ακετόνης/νερού) 1/5 επέδειξε το υψηλότερο ολικό φαινολικό περιεχόμενο, υψηλότερο περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες και ολικές φλαβόνες και την υψηλότερη ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων, με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων. Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο βρέθηκε 308 ± 2 mg GAE/100 g, ενώ η ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων 34 ± 4 mg ασκορβικού οξέος/100 g.

4. Σύγκριση διαλύτη εκχύλισης σε μαρμελάδα και γλυκό του κουταλιού καρύδι

Η οξινισμένη μεθανόλη επέδειξε υψηλότερο περιεχόμενο ολικών φλαβονών με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων τόσο στην περίπτωση των μαρμελάδων όσο και στην περίπτωση των γλυκών του κουταλιού. Στους υπόλοιπους προσδιορισμούς οι δύο διαλύτες, ακετόνη/νερό και οξινισμένη μεθανόλη, δεν επέδειξαν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

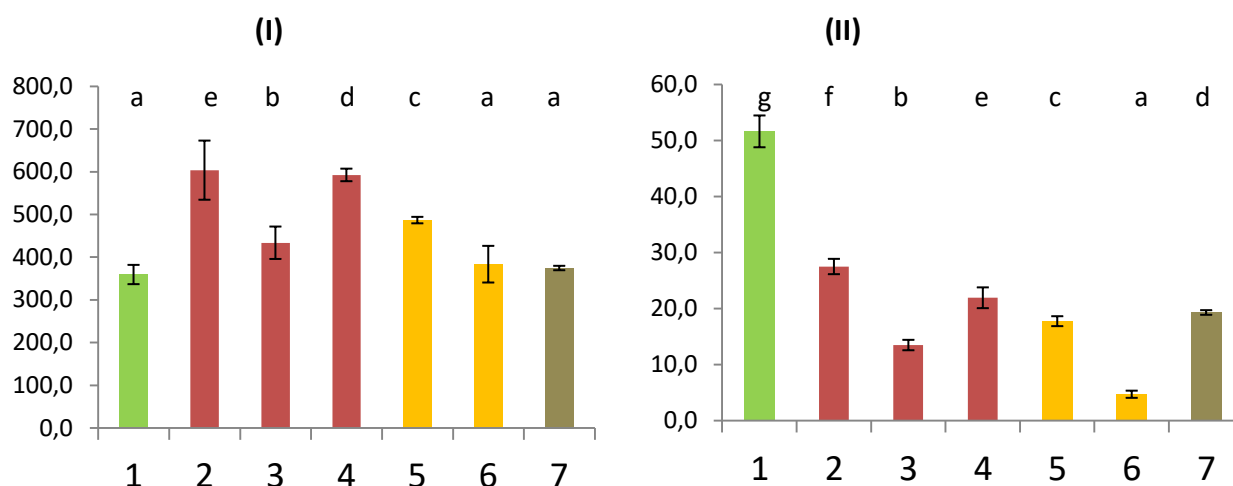
5. Κατάταξη μαρμελάδων ως προς το ολικό φαινολικό τους περιεχόμενο

Μεταξύ των μαρμελάδων που αναλύθηκαν, αυτή που περιέχει το υψηλότερο φαινολικό περιεχόμενο ανά 100 g προϊόντος είναι η μαρμελάδα φράουλας με ζαχαροκάλαμο, ακολουθούμενη από τη σπιτική μαρμελάδα φράουλας, τη μαρμελάδα ροδάκινου με ζαχαροκάλαμο και τη μαρμελάδα φράουλας με ζάχαρη εμπορίου. Μεταξύ αυτών παρουσιάζονται στατιστικά σημαντικές διαφορές. Ακολουθούν η μαρμελάδα ροδάκινου με ζάχαρη εμπορίου, η μαρμελάδα καρυδιού και η μαρμελάδα ελιάς με παρόμοιο ολικό φαινολικό περιεχόμενο και χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους.

6. Κατάταξη μαρμελάδων ως προς την αντιοξειδωτική τους ικανότητα όπως εκτιμάται από την ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων

Λαμβάνοντας υπόψιν την ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων όπως αυτή εκτιμήθηκε με τη δοκιμή FRAP, μεταξύ των μαρμελάδων αυτή που παρουσιάζει την υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα ανά 100 g προϊόντος είναι η μαρμελάδα ελιάς, ακολουθούμενη από τη μαρμελάδα φράουλας με ζαχαροκάλαμο, τη σπιτική μαρμελάδα φράουλας, τη μαρμελάδα καρυδιού, την μαρμελάδα ροδάκινου με ζαχαροκάλαμο με, τη μαρμελάδα φράουλας με ζάχαρη εμπορίου και τέλος τη μαρμελάδα ροδάκινου με ζάχαρη εμπορίου. Μεταξύ όλων παρουσιάζονται στατιστικά σημαντικές διαφορές. Τα αποτελέσματα φαίνονται και στο παρακάτω διάγραμμα.

Διάγραμμα 5. Σύγκριση μαρμελάδων ως προς Ι) το ολικό φαινολικό περιεχόμενο, ΙΙ) την ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων



I) mg GAE/100 g μαρμελάδας

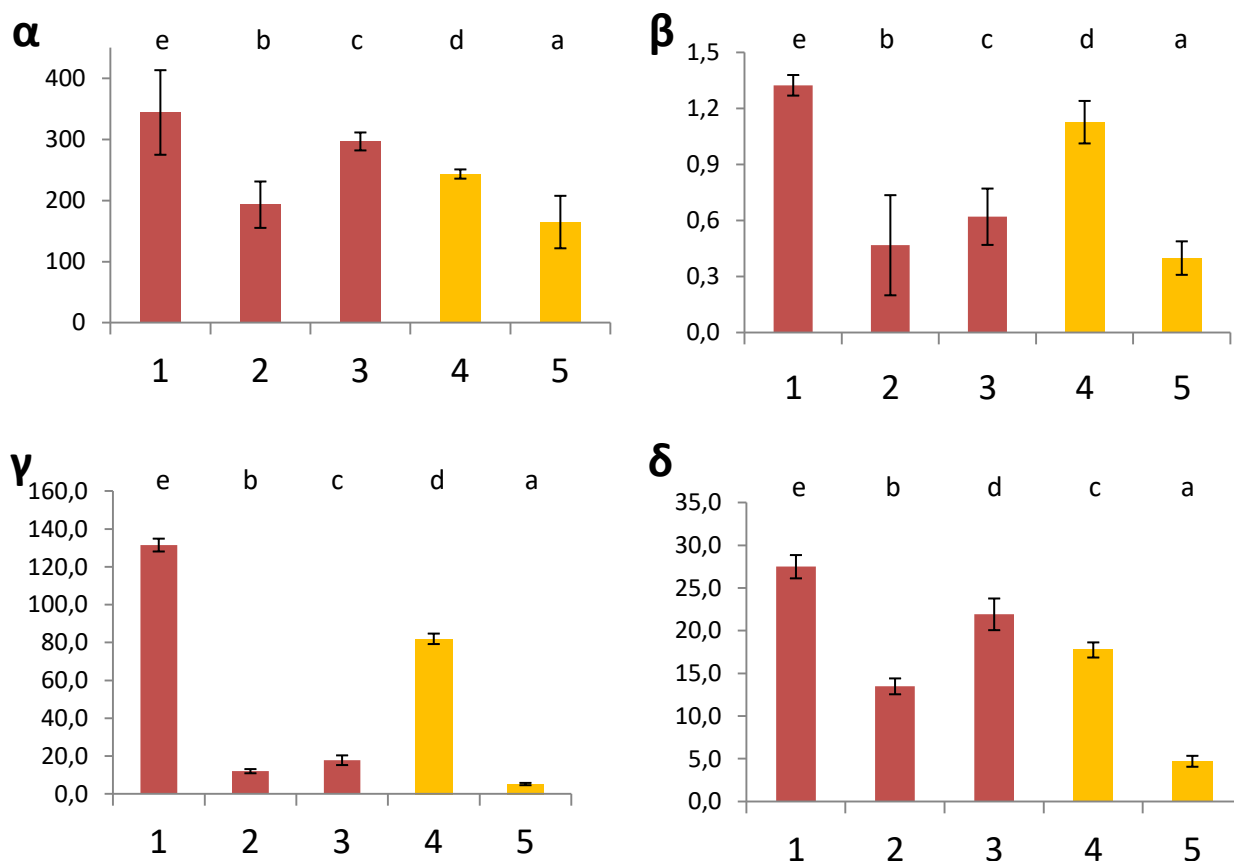
II) mg ασκορβικού οξέος/100 g μαρμελάδας

- 1) Μαρμελάδα Ελιάς
- 2) Μαρμελάδα φράουλας με ζαχαροκάλαμο
- 3) Μαρμελάδα φράουλας με ζάχαρη εμπορίου
- 4) Μαρμελάδα φράουλας σπιτική
- 5) Μαρμελάδα ροδάκινου με ζαχαροκάλαμο
- 6) Μαρμελάδα ροδάκινου με ζάχαρη εμπορίου
- 7) Μαρμελάδα καρυδιού

7. Ρόλος του ζαχαροκάλαμου

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων των μαρμελάδων φράουλας και ροδάκινου συμπεραίνουμε ότι το ζαχαροκάλαμο συνεισφέρει σημαντικά στην αύξηση του ολικού φαινολικού περιεχομένου της εκάστοτε μαρμελάδας, στην αύξηση των επιμέρους πολικών φαινολών και στην αύξηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας των μαρμελάδων.

Διάγραμμα 6. Επίδραση ζαχαροκάλαμου σε α) ολικό φαινολικό περιεχόμενο, β) περιεχόμενο ολικών φλαβονολών, γ) περιεχόμενο ολικών φλαβονών, δ) ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων

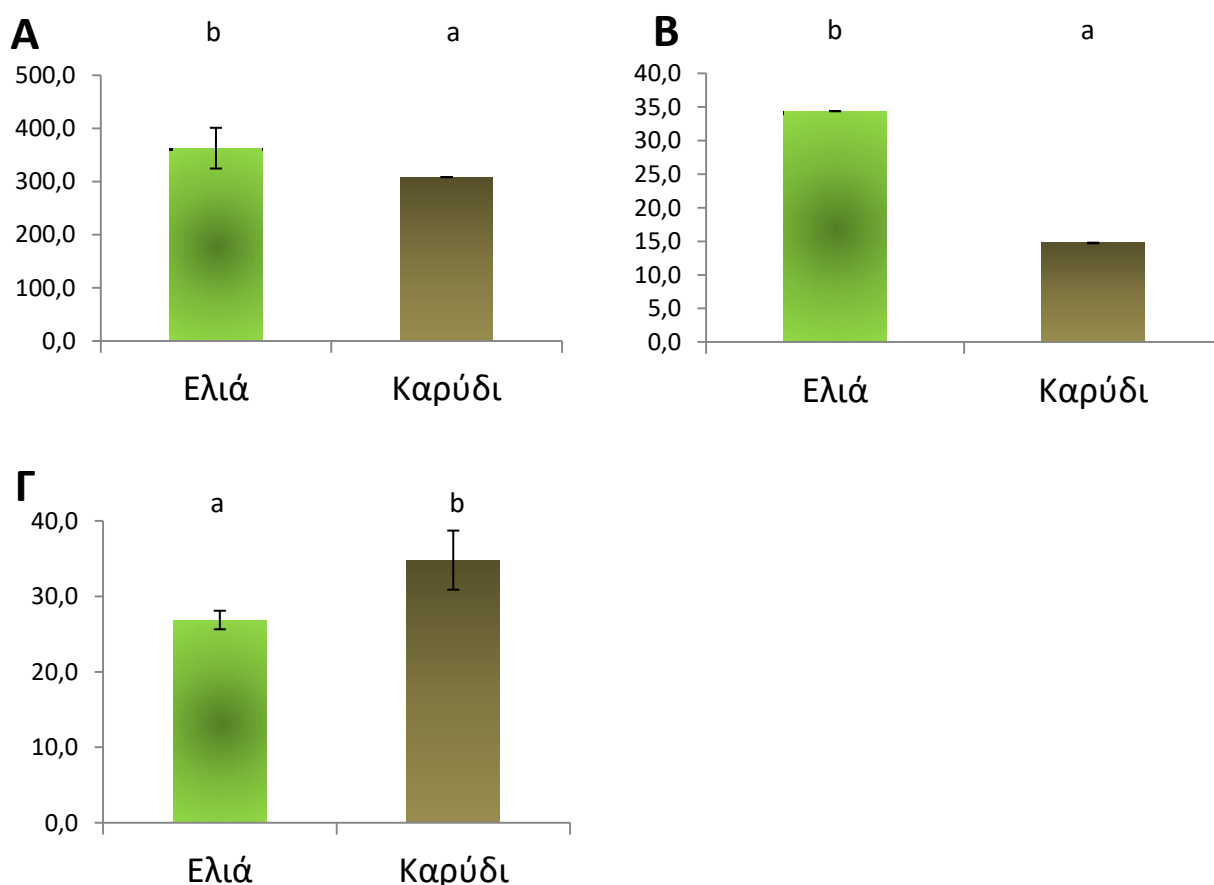


- α) mg GAE/100 g μαρμελάδας
 β) mg κατεχίνης/100 g μαρμελάδας
 γ) mg ρουτίνης/100 g μαρμελάδας
 δ) mg ασκορβικού οξέος/100 g μαρμελάδας
 1) Μαρμελάδα φράουλας με ζαχαροκάλαμο
 2) Μαρμελάδα φράουλας με ζάχαρη εμπορίου
 3) Μαρμελάδα φράουλας σπιτική
 4) Μαρμελάδα ροδάκινου με ζαχαροκάλαμο
 5) Μαρμελάδα ροδάκινου με ζάχαρη εμπορίου

8. Σύγκριση γλυκών του κουταλιού ως προς το φαινολικό τους περιεχόμενο, περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες και αντιοξειδωτικής ικανότητας

Μεταξύ των γλυκών του κουταλιού, αυτό που περιέχει το υψηλότερο ολικό φαινολικό περιεχόμενο ανά 100 g προϊόντος και το υψηλότερο περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες είναι το γλυκό του κουταλιού ελιάς. Το περιεχόμενο του σε ολικές φλαβόνες δεν παρουσιάζει στατιστικά σημαντικές διαφορές. Το γλυκό του κουταλιού καρύδι επιδεικνύει την υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων. Τα αποτελέσματα φαίνονται και στα παρακάτω διαγράμματα.

Διάγραμμα 7. Γλυκά του κουταλιού ως προς Α) ολικό φαινολικό περιεχόμενο και Β) περιεχόμενο σε ολικές φλαβανόλες Γ) αντιοξειδωτική τους ικανότητα



A) mg GAE/100 g μαρμελάδας

B) mg κατεχίνης/100 g μαρμελάδας

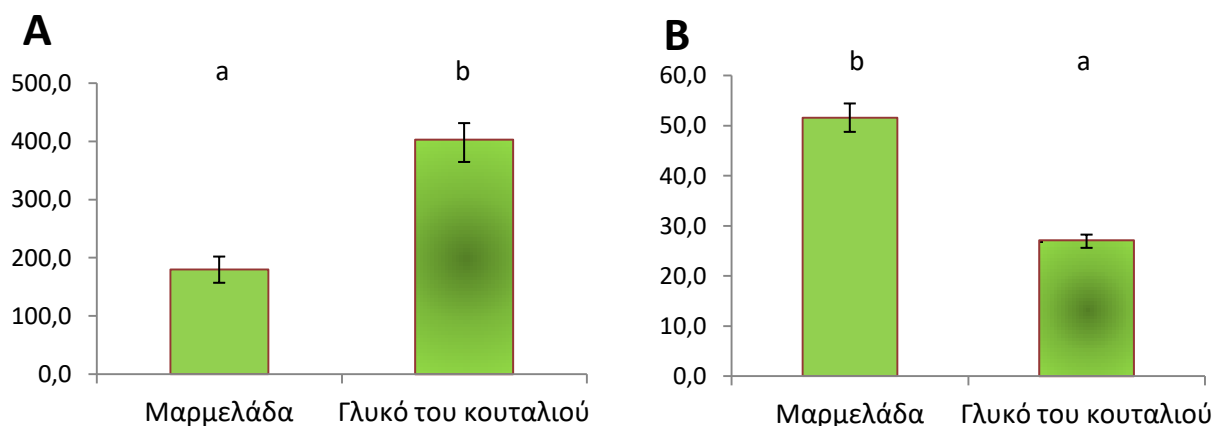
Γ) mg ασκορβικού οξέος/100 g μαρμελάδας

9. Σύγκριση μαρμελάδας με γλυκό του κουταλιού ελιάς

Το υψηλότερο ολικό φαινολικό περιεχόμενο επιδεικνύει το γλυκό του κουταλιού με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων. Ωστόσο, η μαρμελάδα ελιά επιδεικνύει υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων. Πιθανά η διαφοροποίηση να μπορεί να αποδοθεί στην πρώτη ύλη (ελιά) που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε μια περίπτωση καθώς αυτή πιθανά δεν ήταν κοινή.

Όσα περιγράφονται παραπάνω φαίνονται και στα διαγράμματα που ακολουθούν.

Διάγραμμα 8. Σύγκριση μαρμελάδας και γλυκού κουταλιού ελιάς ως προς Α) Ολικό φαινολικό περιεχόμενο και Β) Αντιοξειδωτική ικανότητα



A) mg GAE/100 g μαρμελάδας

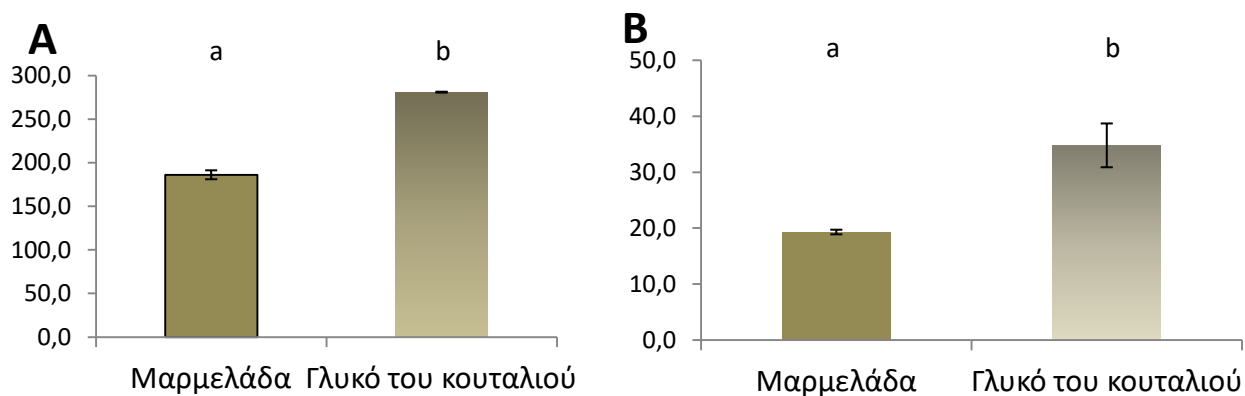
B) mg ασκορβικού οξέος/100 g μαρμελάδας

10. Σύγκριση μαρμελάδας και γλυκό του κουταλιού καρύδι

Το υψηλότερο ολικό φαινολικό περιεχόμενο και την υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα επιδεικνύει το γλυκό του κουταλιού καρύδι με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων. Πιθανά η διαφοροποίηση να μπορεί να αποδοθεί στην πρώτη ύλη (καρύδι) που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε μια περίπτωση καθώς αυτή πιθανά δεν ήταν κοινή.

Όσα περιγράφονται παραπάνω φαίνονται και στα διαγράμματα που ακολουθούν.

Διάγραμμα 9. Σύγκριση μαρμελάδας και γλυκού κουταλιού ελιάς ως προς Α) Ολικό φαινολικό περιεχόμενο και Β) Αντιοξειδωτική ικανότητα



A) mg GAE/100 g μαρμελάδας

B) mg ασκορβικού οξέος/100 g μαρμελάδας

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Alberto, M. R., Rinsdahl Canavosio, M. A., & Manca de Nadra, M. C. (2006). Antimicrobial effect of polyphenols from apple skins on human bacterial pathogens. *Electronic Journal of Biotechnology*, 9(3), 0-0. doi:10.2225/vol9-issue3-fulltext-1
- Arbonés-Mainar, J. M. (2009). *Olive oil phenolics as potential therapeutical agents*. New York: Nova Science Publishers.
- 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(6), 655-665. doi:10.1006/jfca.2002.1070
- Bach-Faig, A., Berry, E. M., Lairon, D., Reguant, J., Trichopoulou, A., Dernini, S., . . . Mediterranean Diet Foundation Expert, G. (2011). Mediterranean diet pyramid today. Science and cultural updates. *Public Health Nutr*, 14(12A), 2274-2284. doi:10.1017/S1368980011002515
- Barrett, D. M., Somogyi, L. P., & Ramaswamy, H. S. (2005). *Processing fruits : science and technology* (2nd ed.). Boca Raton: CRC Press.
- Brenes, M., Garcia, P., Duran, M. C., & Garrido, A. (1993). Concentration of Phenolic Compounds Change in Storage Brines of Ripe Olives. *Journal of Food Science*, 58(2), 347-350. doi:10.1111/j.1365-2621.1993.tb04272.x
- Brenes, M., Rejano, L., Garcia, P., Sanchez, A. H., & Garrido, A. (1995). Biochemical Changes in Phenolic Compounds during Spanish-Style Green Olive Processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43(10), 2702-2706. doi:10.1021/jf00058a028
- Cabrera-Bañegil, M., Schaide, T., Manzano, R., Delgado-Adámez, J., Durán-Merás, I., & Martín-Vertedor, D. (2017). Optimization and validation of a rapid liquid chromatography method for determination of the main polyphenolic compounds in table olives and in olive paste. *Food Chemistry*, 233, 164-173. doi:10.1016/j.foodchem.2017.04.052
- Caderby, E., Baumberger, S., Hoareau, W., Fargues, C., Decloux, M., & Maillard, M. N. (2013). Sugar cane stillage: a potential source of natural antioxidants. *J Agric Food Chem*, 61(47), 11494-11501. doi:10.1021/jf4039474
- Carvalho, R. F., Uehara, S. K., & Rosa, G. (2012). Microencapsulated conjugated linoleic acid associated with hypocaloric diet reduces body fat in sedentary women with metabolic syndrome. *Vasc Health Risk Manag*, 8, 661-667. doi:10.2147/VHRM.S37385
- Chen, A., He, Q., Wang, P., Zhou, Y., Huang, L., Xu, Z., . . . Zhang, W. (2009). [Determination of six p-hydroxybenzoates in fruits and jams using solid-phase extraction-high performance liquid chromatography]. *Se Pu*, 27(6), 804-808.
- Christopoulos, M. V., Rouskas, D., Tsantili, E., & Bebeli, P. J. (2010). Germplasm diversity and genetic relationships among walnut (*Juglans regia* L.) cultivars and Greek local selections revealed by Inter-Simple Sequence Repeat (ISSR) markers. *Scientia Horticulturae*, 125(4), 584-592. doi:10.1016/j.scienta.2010.05.006
- Cvek, J., Medić-Šarić, M., Jasprica, I., Zubčić, S., Vitali, D., Mornar, A., . . . Tomić, S. (2007). Optimisation of an extraction procedure and chemical characterisation of Croatian propolis tinctures. *Phytochemical Analysis*, 18(5), 451-459. doi:10.1002/pca.1001
- D'Archivio, M., Filesi, C., Di Benedetto, R., Gargiulo, R., Giovannini, C., & Masella, R. (2007). Polyphenols, dietary sources and bioavailability. *Ann Ist Super Sanita*, 43(4), 348-361.
- Da Silva Pinto, M., Lajolo, F. M., & Genovese, M. I. (2007). Bioactive compounds and antioxidant capacity of strawberry jams. *Plant Foods Hum Nutr*, 62(3), 127-131. doi:10.1007/s11130-007-0052-x
- 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(14), 1818-1892. doi:10.1089/ars.2012.4581
- Denev, P., Kratchanova, M., Ciz, M., Lojek, A., Vasicek, O., Nedelcheva, P., . . . Vojtek, L. (2014). Biological activities of selected polyphenol-rich fruits related to immunity and gastrointestinal health. *Food Chem*, 157, 37-44. doi:10.1016/j.foodchem.2014.02.022

- Drogoudi, P., Gerasopoulos, D., Kafkaletou, M., & Tsantili, E. (2017). Phenotypic characterization of qualitative parameters and antioxidant contents in peach and nectarine fruit and changes after jam preparation. *J Sci Food Agric*, 97(10), 3374-3383. doi:10.1002/jsfa.8188
- Fu, L., Xu, B. T., Xu, X. R., Qin, X. S., Gan, R. Y., & Li, H. B. (2010). Antioxidant capacities and total phenolic contents of 56 wild fruits from South China. *Molecules*, 15(12), 8602-8617. doi:10.3390/molecules15128602
- Garrido-Fernandez, A., Montano, A., Sanchez-Gomez, A. H., Cortes-Delgado, A., & Lopez-Lopez, A. (2017). Volatile profiles of green Spanish-style table olives: Application of compositional data analysis for the segregation of their cultivars and production areas. *Talanta*, 169, 77-84. doi:10.1016/j.talanta.2017.03.066
- Henning, S. M., Niu, Y., Lee, N. H., Thames, G. D., Minutti, R. R., Wang, H., . . . Heber, D. (2004). Bioavailability and antioxidant activity of tea flavanols after consumption of green tea, black tea, or a green tea extract supplement. *Am J Clin Nutr*, 80(6), 1558-1564.
- Holst, B., & Williamson, G. (2008). Nutrients and phytochemicals: from bioavailability to bioefficacy beyond antioxidants. *Curr Opin Biotechnol*, 19(2), 73-82. doi:10.1016/j.copbio.2008.03.003
- Howard, L. R., Castrodale, C., Brownmiller, C., & Mauromoustakos, A. (2010). Jam processing and storage effects on blueberry polyphenolics and antioxidant capacity. *J Agric Food Chem*, 58(7), 4022-4029. doi:10.1021/jf902850h
- Howard, L. R., Castrodale, C., Brownmiller, C., & Mauromoustakos, A. (2010). Jam Processing and Storage Effects on Blueberry Polyphenolics and Antioxidant Capacity†. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(7), 4022-4029. doi:10.1021/jf902850h
- Issa, A. Y., Volate, S. R., & Wargovich, M. J. (2006). The role of phytochemicals in inhibition of cancer and inflammation: New directions and perspectives. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19(5), 405-419. doi:10.1016/j.jfca.2006.02.009
- Kalogeropoulos, N., Chiou, A., Ioannou, M. S., & Karathanos, V. T. (2013). Nutritional evaluation and health promoting activities of nuts and seeds cultivated in Greece. *Int J Food Sci Nutr*, 64(6), 757-767. doi:10.3109/09637486.2013.793298
- Kim, E. K., Choi, E. J., & Debnath, T. (2016). Role of phytochemicals in the inhibition of epithelial-mesenchymal transition in cancer metastasis. *Food Funct*, 7(9), 3677-3685. doi:10.1039/c6fo00901h
- Lotito, S. B., & Frei, B. (2004). Relevance of apple polyphenols as antioxidants in human plasma: contrasting in vitro and in vivo effects. *Free Radic Biol Med*, 36(2), 201-211.
- Makris, D. P., Psarra, E., Kallithraka, S., & Kefalas, P. (2003). The effect of polyphenolic composition as related to antioxidant capacity in white wines. *Food Research International*, 36(8), 805-814. doi:10.1016/s0963-9969(03)00075-9
- Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Remesy, C., & Jimenez, L. (2004). Polyphenols: food sources and bioavailability. *Am J Clin Nutr*, 79(5), 727-747.
- Mohd Naeem, M. N., Mohd Fairulnizal, M. N., Norhayati, M. K., Zaiton, A., Norliza, A. H., Wan Syuriahti, W. Z., . . . Rusidah, S. (2017). The nutritional composition of fruit jams in the Malaysian market. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 16(1), 89-96. doi:10.1016/j.jssas.2015.03.002
- Ovaskainen, M. L., Torronen, R., Koponen, J. M., Sinkko, H., Hellstrom, J., Reinivuo, H., & Mattila, P. (2008). Dietary intake and major food sources of polyphenols in Finnish adults. *J Nutr*, 138(3), 562-566.
- Padilla-Camberos, E., Lazcano-Diaz, E., Flores-Fernandez, J. M., Owolabi, M. S., Allen, K., & Villanueva-Rodriguez, S. (2014). Evaluation of the inhibition of carbohydrate hydrolyzing enzymes, the antioxidant activity, and the polyphenolic content of Citrus limetta peel extract. *ScientificWorldJournal*, 2014, 121760. doi:10.1155/2014/121760
- Pandey, K. B., & Rizvi, S. I. (2009). Plant Polyphenols as Dietary Antioxidants in Human Health and Disease. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2(5), 270-278. doi:10.4161/oxim.2.5.9498
- Perez-Jimenez, J., Neveu, V., Vos, F., & Scalbert, A. (2010a). Identification of the 100 richest dietary sources of polyphenols: an application of the Phenol-Explorer database. *Eur J Clin Nutr*, 64 Suppl 3, S112-120. doi:10.1038/ejcn.2010.221

- Perez-Jimenez, J., Neveu, V., Vos, F., & Scalbert, A. (2010b). Systematic analysis of the content of 502 polyphenols in 452 foods and beverages: an application of the phenol-explorer database. *J Agric Food Chem*, 58(8), 4959-4969. doi:10.1021/jf100128b
- Pietta, P. G. (2000). Flavonoids as antioxidants. *J Nat Prod*, 63(7), 1035-1042.
- Rababah, T. M., Al-Mahasneh, M. A., Kilani, I., Yang, W., Alhamad, M. N., Ereifej, K., & Al-U'datt, M. (2011). Effect of jam processing and storage on total phenolics, antioxidant activity, and anthocyanins of different fruits. *J Sci Food Agric*, 91(6), 1096-1102. doi:10.1002/jsfa.4289
- Rababah, T. M., Al-Mahasneh, M. A., Kilani, I., Yang, W., Alhamad, M. N., Ereifej, K., & Al-u'datt, M. (2011). Effect of jam processing and storage on total phenolics, antioxidant activity, and anthocyanins of different fruits. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91(6), 1096-1102. doi:10.1002/jsfa.4289
- Rababah, T. M., Al-u'datt, M., Almajwal, A., Brewer, S., Feng, H., Al-Mahasneh, M., . . . Yang, W. (2012). Evaluation of the nutraceutical, physiochemical and sensory properties of raisin jam. *J Food Sci*, 77(6), C609-613. doi:10.1111/j.1750-3841.2012.02708.x
- Ramos-Escudero, F., Muñoz, A. M., Alvarado-Ortíz, C., Alvarado, Á., & Yáñez, J. A. (2012). Purple Corn (*Zea mays*L.) Phenolic Compounds Profile and Its Assessment as an Agent Against Oxidative Stress in Isolated Mouse Organs. *Journal of Medicinal Food*, 15(2), 206-215. doi:10.1089/jmf.2010.0342
- Rouskas, D., & Zakyntinos, G. (2001). PRELIMINARY EVALUATION OF SEVENTY WALNUT (*Juglans regia* L.) SEEDLINGS SELECTIONS IN GREECE. *Acta Horticulturae*(544), 61-72. doi:10.17660/ActaHortic.2001.544.6
- Savarese, M., Demarco, E., & Sacchi, R. (2007). Characterization of phenolic extracts from olives (*Olea europaea* cv. Pisciottana) by electrospray ionization mass spectrometry. *Food Chemistry*, 105(2), 761-770. doi:10.1016/j.foodchem.2007.01.037
- Scalbert, A., Morand, C., Manach, C., & Remesy, C. (2002). Absorption and metabolism of polyphenols in the gut and impact on health. *Biomed Pharmacother*, 56(6), 276-282.
- Therios, I. N. (2009). *Olives*. Wallingford ; Cambridge, MA: CABI.
- Thorburn, A., & Truswell, A. S. (1986). Glycaemic effects of bread and marmalade in insulin-dependent diabetics. *Diabet Med*, 3(3), 282.
- Toepfer, E. W. (1946). *Home canning processes for low-acid foods, developed on the basis of heat penetration and inoculated packs*. Washington,: U. S. Govt. print. off.
- Tregellas, M. (2012). *Homemade preserves and jams : over 90 recipes for luscious jams, tangy marmalades, crunchy chutneys, and more* (First edition, June 2012. ed.). New York: Griffin.
- Tresserra-Rimbau, A., Medina-Remon, A., Perez-Jimenez, J., Martinez-Gonzalez, M. A., Covas, M. I., Corella, D., . . . Lamuela-Raventos, R. M. (2013). Dietary intake and major food sources of polyphenols in a Spanish population at high cardiovascular risk: the PREDIMED study. *Nutr Metab Cardiovasc Dis*, 23(10), 953-959. doi:10.1016/j.numecd.2012.10.008
- Valli, V., Gomez-Caravaca, A. M., Di Nunzio, M., Danesi, F., Caboni, M. F., & Bordoni, A. (2012). Sugar cane and sugar beet molasses, antioxidant-rich alternatives to refined sugar. *J Agric Food Chem*, 60(51), 12508-12515. doi:10.1021/jf304416d
- Valls-Pedret, C., Lamuela-Raventos, R. M., Medina-Remon, A., Quintana, M., Corella, D., Pinto, X., . . . Ros, E. (2012). Polyphenol-rich foods in the Mediterranean diet are associated with better cognitive function in elderly subjects at high cardiovascular risk. *J Alzheimers Dis*, 29(4), 773-782. doi:10.3233/JAD-2012-111799
- Villano, D., Fernandez-Pachon, M. S., Moya, M. L., Troncoso, A. M., & Garcia-Parrilla, M. C. (2007). Radical scavenging ability of polyphenolic compounds towards DPPH free radical. *Talanta*, 71(1), 230-235. doi:10.1016/j.talanta.2006.03.050
- Wheeler, M. L. (2003). Nutrient database for the 2003 exchange lists for meal planning. *J Am Diet Assoc*, 103(7), 894-920. doi:10.1053/jada.2003.50161
- Williamson, G., & Manach, C. (2005). Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans. II. Review of 93 intervention studies. *Am J Clin Nutr*, 81(1 Suppl), 243S-255S.
- Wilson, C. A. (2010). *The book of marmalade : its antecedents, its history, and its role in the world today, together with a collection of recipes for marmalades and marmalade cookery* (rev. ed.). London:

Prospect Books.

Yoshikawa, T. (2009). *Food factors for health promotion*. Basel Switzerland ; New York: Karger.

Zern, T. L., & Fernandez, M. L. (2005). Cardioprotective effects of dietary polyphenols. *J Nutr*, 135(10), 2291-2294.

Zhang, H., Chu, W., & Zhang, Z. (2017). Cultivated walnut trees showed earlier but not final advantage over its wild relatives in competing for seed dispersers. *Integrative Zoology*, 12(1), 12-25. doi:10.1111/1749-4877.12242

Zhao, X., Zhang, W., Yin, X., Su, M., Sun, C., Li, X., & Chen, K. (2015). Phenolic composition and antioxidant properties of different peach [*Prunus persica* (L.) Batsch] cultivars in China. *Int J Mol Sci*, 16(3), 5762-5778. doi:10.3390/ijms16035762