



ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ & ΑΓΩΓΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

**ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΚΟΡΙΝΘΙΑΚΗΣ
ΣΤΑΦΙΔΑΣ ΣΕ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΑ ΦΥΤΟΧΗΜΙΚΑ**

Πτυχιακή εργασία

Ράγια Αρετή

Αθήνα, 2021



ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ & ΑΓΩΓΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Χίου Αντωνία (Επιβλέπουσα Καθηγήτρια)

**Επίκουρη Καθηγήτρια, Τμήμα Επιστήμης Διαιτολογίας-Διατροφής,
Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο**

Καλογερόπουλος Νικόλαος

**Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Επιστήμης Διαιτολογίας-Διατροφής,
Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο**

Καραθάνος Βάιος

**Καθηγητής, Τμήμα Επιστήμης Διαιτολογίας-Διατροφής,
Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο**

Η Ράγια Αρετή

δηλώνω υπεύθυνα ότι:

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

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

Στους γονείς μου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα μου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα. Αντωνία Χίου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε δίνοντάς μου την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον ερευνητικό θέμα καθώς και για την καθοδήγησή της.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω την Διδάκτορα Ειρήνη Παναγοπούλου για το αμείωτο ενδιαφέρον και τη συνεχή καθοδήγησή της καθόλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής καθώς και για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσε.

Ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και στους κ. Νικόλαο Καλογερόπουλο και κ. Βάιο Καραθάνο για τη συμμετοχή τους στην Τριμελή Εξεταστική Επιτροπή αυτής της πτυχιακής εργασίας και για τον χρόνο που διέθεσαν.

Τέλος, δε θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω την οικογένειά μου τόσο για την υποστήριξή τους κατά τη διάρκεια εκπόνησης της συγκεκριμένης εργασίας όσο και για την αγάπη και συνεχή βοήθειά τους σε ό,τι κάνω.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη στα Ελληνικά	8
Abstract	9
Κατάλογος πινάκων.....	10
Κατάλογος σχημάτων	11
ΜΕΡΟΣ Α	12
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	12
Κεφάλαιο 1 ^ο	13
Η Σταφίδα	13
1.1 Γενικά – Ιστορική Αναδρομή	13
1.2 Κορινθιακή Σταφίδα	15
1.2.1 Τύποι Κορινθιακής σταφίδας	19
1.3 Άλλα Είδη Σταφίδας.....	21
1.3.1 Τύποι σταφίδων Σουλτανίνας	22
1.4 Μέθοδοι Ξήρανσης.....	24
1.5 Σύσταση της σταφίδας.....	27
1.6 Σταφίδα και μεσογειακή διατροφή.....	28
Κεφάλαιο 2 ^ο	29
Βιοδραστικά Μικροσυστατικά.....	29
Πολικά φαινολικά συστατικά.....	29
2.1 Ορισμός.....	29
2.2 Βιοσύνθεση Φαινολικών Ενώσεων	30
2.3 Ταξινόμηση.....	31
2.3.1. Φλαβονοειδή.....	31
2.3.2 Μη-φλαβονοειδή.....	34
2.4 Πηγές.....	40
2.5 Μηχανισμοί Δράσης στον Ανθρώπινο Οργανισμό.....	44
Κεφάλαιο 3 ^ο	48
Σταφίδα και Βιοδραστικά Συστατικά	48
3.1 Περιεχόμενο Σταφυλιού και Σταφίδας σε Βιοδραστικά Συστατικά	48
3.2 Βιοδιαθεσιμότητα.....	50
3.2.1 Γενικά	50
3.2.2 Βιοπροσβασιμότητα και Βιοδιαθεσιμότητα Πολικών Φαινολικών Ενώσεων	50
3.3 Σταφίδα και Υγεία.....	52
3.3.1 Γενικά	52
3.3.2 Κορινθιακή σταφίδα και υγεία.....	54

Σκοπός	55
ΜΕΡΟΣ Β	56
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	56
Κεφάλαιο 4 ^ο	57
Πειραματική Διαδικασία	57
4.1 Δείγματα και δειγματοληψία.....	57
4.2 Προσυγκέντρωση πολικών φαινολικών συστατικών	57
4.3 Φασματοφωτομετρικοί προσδιορισμοί	59
4.3.1 Προσδιορισμός του ολικού φαινολικού περιεχομένου με τη δοκιμή Folin-Ciocalteu.....	59
4.3.2 Προσδιορισμός του ολικού περιεχομένου σε φλαβονοειδή	60
4.4 Εκτίμηση αντιοξειδωτικής δράσης in vitro	61
Κεφάλαιο 5 ^ο	62
Αποτελέσματα – Συζήτηση	62
5.1 Αποτελέσματα	62
5.2 Συμπεράσματα	65
Βιβλιογραφία	66

Περίληψη στα Ελληνικά

Η Μεσογειακή Διατροφή, μία ολιγαρκής διατροφή, που χαρακτηρίζεται μεταξύ άλλων από υψηλή κατανάλωση φρούτων (φρέσκων και αποξηραμένων), αποτελεί κύριο διατροφικό πρότυπο στην Ελλάδα από αρχαιοτάτων χρόνων.

Οι Κορινθιακές Σταφίδες είναι μικρά, αποξηραμένα φρούτα, μαύρου έως σκούρου μωβ χρώματος τα οποία καλλιεργούνται στη λεκάνη της Μεσογείου από την αρχαιότητα και περιέχουν πολύτιμα θρεπτικά συστατικά με οφέλη για την ανθρώπινη υγεία. Τα οφέλη αυτά αποδίδονται στο υψηλό φαινολικό τους περιεχόμενο. Οι φαινολικές ενώσεις αποτελούν δευτερογενείς μεταβολίτες των φυτών και ταξινομούνται σε αρκετές επιμέρους τάξεις, ιδιαίτερα πολυπληθής και σημαντική εκ των οποίων είναι τα φλαβονοειδή .

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής μελέτης ήταν η αξιολόγηση του περιεχομένου της Κορινθιακής σταφίδας σε πολικές φαινολικές ενώσεις. Αξιολογήθηκαν δείγματα από 5 διαφορετικές περιοχές παραγωγής Κορινθιακής σταφίδας για τα οποία εκτιμήθηκε φασματοφωτομετρικά, μετά από εκχύλιση, το περιεχόμενο τους σε ολικές πολικές φαινόλες, σε ολικά φλαβονοειδή, αλλά και η αντιοξειδωτική τους δράση των πολικών εκχυλισμάτων *in vitro*. Η παραλαβή των πολικών φαινολών έγινε με δύο διαφορετικούς τρόπους εκχύλισης συγκρίνοντας την επίδραση του χρόνου εκχύλισης και την παρουσία οξέος στο εκχυλιστικό μέσο..

Τα αποτελέσματα του πειράματος έδειξαν ότι υπάρχουν σημαντικές ποσότητες πολικών φαινολικών ενώσεων στην Κορινθιακή Σταφίδα, με το ολικό φαινολικό περιεχόμενο να έχει μέση τιμή 305.4 ± 54.9 mg GAE/100 g κατά τη 2ωρη εκχύλιση παρουσία οξέος και 200.3 ± 32.0 mg GAE/100 g κατά την 24ωρη. Το ολικό περιεχόμενο σε φλαβονοειδή βρέθηκε ως 57.7 ± 8.2 mg ισοδυνάμων ρουτίνης (RE)/100 g για τη 2ωρη εκχύλιση και 50.1 ± 5.6 mg RE/100 g για την 24ωρη εκχύλιση, ενώ η αντιοξειδωτική της δράση να εκτιμήθηκε ως 11.1 ± 2.6 mg ισοδυνάμων ασκορβικού οξέος (AAE)/100 g για τη 2ωρη εκχύλιση και 6.4 ± 1.5 mg AAE/100 g για την 24ωρη εκχύλιση.

Λέξεις κλειδιά: Κορινθιακή σταφίδα, βιοδραστικά μικροσυστατικά, φαινολικές ενώσεις, φαινολικό περιεχόμενο, αντιοξειδωτική δράση

Abstract

The Mediterranean Diet is characterized, among others, by the high consumption of fruits (fresh and dried) and has been the main dietary model in Greece since ancient times.

Corinthian Currants are small, dried fruits, colored black to dark purple, which have been cultivated in the Mediterranean area since ancient times. They are rich in carbohydrates and they contain several valuable nutrients as well as phytochemicals among which, polar phenolic compounds. Polar phenols are secondary metabolites of plants; flavonoids are a significant polar phenol class.

The aim of this study was to evaluate the content of Corinthian currants in polar phenolic compounds. Corinthian currant samples were obtained from five different cultivation regions. Polar phenols were extracted by using either methanol for 24h or methanol/HCl 0,1% v/v for 2 h. Total phenolic content, total flavonoid content, and antioxidant activity in vitro was estimated spectrophotometrically.

Corinthian currants were found to contain significant amounts of phenolic compounds; Total phenolic content was 305.4 ± 54.9 mg GAE / 100 g for the 2-hour extraction and 200.3 ± 32.0 mg GAE / 100 g for the 24 hour; total flavonoid content was 57.7 ± 8.2 mg RE / 100 g for the 2-hour extraction and 50.1 ± 5.6 mg RE / 100 g for the 24-hour extraction; Corinthian currant antioxidant activity was estimated as 11.1 ± 2.6 mg AAE/ 100 g for the 2-hour extraction and 6.4 ± 1.5 mg AAE / 100 g for the 24-hour extraction.

Key words: Corinthian Currant, bioactive micronutrients, phenolic compounds, phenolic content, antioxidant activity

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 2.1. Διαιτητικές πηγές φυτικών φαινολικών ενώσεων.

Πίνακας 5.1 Ολικό Φαινολικό Περιεχόμενο (mg GAE/100 g σταφίδας) Κορινθιακής Σταφίδας

Πίνακας 5.2 Αντιοξειδωτική Ικανότητα in vitro (mg ascorbic acid/100 g σταφίδας) Κορινθιακής Σταφίδας

Πίνακας 5.3 Ολικό περιεχόμενο σε φλαβονοειδή (mg RE ανά 100 g σταφίδας) Κορινθιακής Σταφίδας

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 2.1. Η πιο απλή Φαινόλη

Σχήμα 2.2. Μονοπάτια σύνθεσης φαινολικών ενώσεων

Σχήμα 2.3. Κύριες Τάξεις Φλαβονοειδών

Σχήμα 2.4. Χημική δομή κουερσετίνης

Σχήμα 2.5. Χημική δομή λουεολίνης

Σχήμα 2.6. Χημική δομή δαΐσδεινης

Σχήμα 2.7. Γενική Δομή ανθοκυανινιδών

Σχήμα 2.8. Γενική χημική δομή υδροξυ- βενζοϊκών

Σχήμα 2.9. Γενική χημική δομή υδροξυ-κινναμωμικών οξέων

Σχήμα 2.10. Χημική δομή trans-ρεσβερατρόλη

Σχήμα 2.11. Χημική δομή σησαμίνης

Σχήμα 2.12. Δομή 2-Ο-διγαλλοϋλο-1,3,4,6-τετραγαλλοϋλο-β-D- γλυκοκυρανόζη

Σχήμα 2.13. Δομή πουνικαλαγίνης

Σχήμα 2.14. Δομή προκυανιδίνης B2

ΜΕΡΟΣ Α

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1^ο

Η Σταφίδα

1.1 Γενικά – Ιστορική Αναδρομή

Το αμπέλι αποτελεί πανάρχαιο θαμνώδες φυτό που ανήκει στην οικογένεια των αμπελίδων (Ampelidae, Vitaceae) και πιο συγκεκριμένα στο γένος *Vitis*. Η παρουσία των αμπελιών χρονολογείται ακόμα και πριν την εποχή των παγετώνων κυρίως στις περιοχές της Ισλανδίας, της Βορείου Ευρώπης και της βορειοδυτικής Ασίας, ενώ κατά την περίοδο αυτή η καλλιέργεια περιορίστηκε σε περιοχές με πιο εύκρατο κλίμα όπως η κεντρική και νοτιοανατολική Ασία, η κεντρική και νότια Ευρώπη αλλά και η ευρύτερη περιοχή του νότιου Καυκάσου.

Οι πρώτοι αμπελοκαλλιεργητές θεωρείται ότι ήταν οι Άριοι (περιοχή Καυκάσου-Κασπίας), οι Ασσύριοι, οι αρχαίοι Πέρσες και ο σημιτικοί λαοί. Αργότερα, η τέχνη της αμπελουργίας και της οινοποιίας μεταφέρθηκε στους Αιγύπτιους, στους Παλαιστίνιους, στους Φοίνικες, και από εκεί στους κατοίκους της Μικράς Ασίας και του ελλαδικού χώρου. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τη μυθολογία ο οίνος ήταν δώρο του Θεού Διονύσου και διαδόθηκε στον αρχαίο ελλαδικό χώρο από τη Θράκη, ενώ η μεταφορά της αμπέλου στον αρχαίο ελλαδικό χώρο έγινε από την Αίγυπτο στη Μινωική Κρήτη (Νικάκου, 2018).

Οι αρχαίοι Έλληνες ονόμαζαν σταφίδα την σταφιδάμπελο και τον μαύρο αποξηραμένο καρπό της, όπως επίσης και το κτήμα που φέρει φυτεία της. Η λέξη σταφίδα ονομαζόταν οσταφίς, ονομασία η οποία αργότερα μεταβλήθηκε σε ασταφίς και σταφίς λόγω της οστεώδους ρίζα της αμπέλου, με την έννοια της σκληρότητας. Με δεδομένο ότι σκληρά αντικείμενα θεωρούνταν τότε τα οστά και τα οστρακοειδή, η ιδιότητα της σταφίδας να είναι σκληρή απέδωσε σε αυτήν το πρώτο της όνομα. Σήμερα, ο όρος σταφίδα αναφέρεται στους αποξηραμένους καρπούς σταφυλιών των ποικιλιών σουλτανίνας, Κορινθιακής σταφίδας και Μοσχάτου της Αλεξάνδρειας, η οποία δεν καλλιεργείται στην χώρα μας (Σταυρακάκης, 1986).

Αν και οι πρώτες γνωστές μαρτυρίες για την καλλιέργεια της σταφίδας στην Ελλάδα χρονολογούνται τον 14^ο αιώνα μ.Χ., οι σταφίδες αναφέρονται από αρχαιοτάτων χρόνων

από πολλούς αρχαίους συγγραφείς. Για παράδειγμα, ο Ξενοφών (Κύρου Ανάβασις) χαρακτηρίζει τη σταφίδα ως σημαντικό διατροφικό συστατικό της Αρμενίας, ενώ ο Διοσκουρίδης περιγράφει την παραγωγή τόσο λευκής όσο και μελανής σταφίδας που λάμβανε χώρα στην Ρόδο (Σπυρόπουλος, 2014).

Οι Φοίνικες και οι Αρμένιοι ξεκίνησαν το εμπόριο σταφίδας με τους Έλληνες και τους Ρωμαίους, οι οποίοι την εκτιμούσαν ιδιαίτερα, καθώς την χρησιμοποιούσαν για την διακόσμηση των χώρων λατρείας τους αλλά και ως βραβείο για τους διακριθέντες αθλητές. Επιπλέον, οι Ρωμαίοι γιατροί συνταγογραφούσαν σταφίδες ως πανάκεια. Παράλληλα, οι αμπελώνες που καλλιεργήθηκαν στη νότια Ισπανία και Ελλάδα από τους Φοίνικες παρήγαγαν σταφίδες Μοσχάτου (υπερμεγέθεις, με σπόρους και πλούσια γεύση) και σταφίδες currants (μικροσκοπικές, χωρίς σπόρους) αντίστοιχα. Τον 11^ο αιώνα, οι σταυροφόροι ιππότες εισήγαγαν για πρώτη φορά σταφίδες στη Δυτική Ευρώπη με την επιστροφή τους από την Μεσόγειο και έκτοτε αποτέλεσε σημαντικό μέρος της Ευρωπαϊκής διατροφής. Λόγω της αυξημένης ζήτησής τους στην καθημερινότητα των ευρωπαϊκών λαών οδήγησε τόσο στην αύξηση της τιμής της τον 14^ο αιώνα, όσο και στην προσπάθεια επέκτασης της καλλιέργειας σταφυλιών σε άλλες Ευρωπαϊκές χώρες όπως η Αγγλία, η Γαλλία και η Γερμανία, η οποία βέβαια ήταν αποτυχημένη λόγω του ψυχρού για την αποξήρανση των φρούτων κλίματός τους. Η Ελλάδα από την άλλη, είχε το ιδανικό κλίμα και σύντομα έγινε μια από τις σημαντικότερες αγορές σταφίδας.

1.2 Κορινθιακή Σταφίδα

Οι Κορινθιακές σταφίδες (*Vitis vinifera* L., var. *Arygrea*) είναι αποξηραμένα προϊόντα αμπέλου που καλλιεργούνται και υφίστανται επεξεργασία. Σήμερα η σταφίδα αντιπροσωπεύει περίπου το 3% της παγκόσμιας παραγωγής αποξηραμένων φρούτων, με περισσότερο από το 80% της παγκόσμιας παραγωγής να είναι ελληνικής προέλευσης. Οι Κορινθιακές σταφίδες είναι μικρά, αποξηραμένα (στον ήλιο) φρούτα, μαύρου έως σκούρου μωβ χρώματος που παράγονται σχεδόν αποκλειστικά στη Νότια Ελλάδα. Οι σταφίδες ταξινομούνται σε δύο κύριες κατηγορίες με βάση τις ιδιότητες του προϊόντος, τις εφαρμοζόμενες γεωργικές πρακτικές και τον βαθμό ομοιομορφίας και καθαρότητας του προϊόντος. Η κατηγορία υψηλότερης ποιότητας παράγεται στη βόρεια Πελοπόννησο και περιλαμβάνει δύο υποκατηγορίες: τη σταφίδα «Βοστίτσα» (Αίγιο) που αποτελεί ένα Π.Ο.Π. προϊόν και σταφίδα Κορίνθου (περιοχή Κορινθίας-Νεμέας-Κιάτου). Η δεύτερη κατηγορία, με το όνομα Επαρχιακή, παράγεται στη Δυτική Πελοπόννησο και στα νησιά Ζάκυνθο και Κεφαλονιά. (Chiou et. al, 2014)

Η Κορινθιακή σταφίδα καλλιεργείται στην Ελλάδα από τα χρόνια του Ομήρου (7ος-8ος αιώνας π.Χ.), ενώ η καταγραφή του εμπορίου της υπάρχει από τον 12ο αιώνα μ.Χ. (Vasilopoulou, Trichopoulou, 2014).

Άρχισε να καλλιεργείται αποκλειστικά στην Πάτρα και στο Αίγιο, πήρε ωστόσο την ονομασία της είτε γιατί κατά το Μεσαίωνα ο Πατραϊκός κόλπος θεωρούνταν μέρος του Κορινθιακού είτε λόγω της εξαγωγή της από τα λιμάνια της Κορίνθου (Ίτσκου, 2011; Λογοθέτης, 1975). Τον 14^ο αιώνα είναι επιβεβαιωμένη πλέον η ύπαρξη του προϊόντος από διάφορες πηγές, καθώς οι μαύρες σταφίδες πωλούνταν στην αγγλική αγορά με την ετικέτα «reysyns de Corauntz» («σταφύλια της Κορίνθου»), λαμβάνοντας το όνομά τους από το ελληνικό λιμάνι που ήταν η κύρια πύλη εξαγωγής, με το όνομα αυτό σταδιακά να μετατρέπεται σε «σταφίδα» (Vasilopoulou, Trichopoulou, 2014). Παράλληλα, ο Ιταλός έμπορος Πεγαλόττι την αναφέρει στο έργο του «Prattica de la mercatura» και συνδέει την Κορινθιακή σταφίδα με τους λιμένες Γλαρέντζα (Κυλλήνη, Giarenza) και Κόρινθο (Coranto) από όπου εξαγόταν. Ωστόσο, κατά τον 16^ο αιώνα λόγω της επικράτησης των Τούρκων το 1540 στην Πελοπόννησο και συνεπώς του περιορισμού της παραγωγής σταφιδόκαρπου, το εμπόριο μετατοπίστηκε προς τα Ιόνια Νησιά, ιδιαίτερα τη Ζάκυνθο, από την οποία πήρε και το όνομα «Ζακυνθινή σταφίδα» (Σπυρόπουλος, 2014). Οι σταφίδες της Ζακύνθου

χαρακτηρίζονταν ως ο "μαύρος χρυσός" του νησιού, καθώς ήταν ένα από τα πιο χαρακτηριστικά προϊόντα και το κορυφαίο εξαγωγικό προϊόν της στην Ευρώπη στις αρχές του 19^{ου} αιώνα. Από την άλλη πλευρά, στην Πελοπόννησο η παραγωγή σταφίδας διακόπηκε απότομα λόγω του ελληνοτουρκικού πολέμου, με το τέλος του πολέμου (1830) να σηματοδοτεί την επανέναρξη της καλλιέργειας αμπελιών, ενώ μέχρι το δεύτερο μισό του 19^{ου} αιώνα η Κορινθιακή σταφίδα ήταν το κορυφαίο εξαγωγικό προϊόν, καλύπτοντας 50-70% των συνολικών εξαγωγών της Ελλάδας. Η καταστροφή των γαλλικών και ισπανικών αμπελώνων από την επιδημία της φυλλοξήρας το 1878 ανάγκασε τους Γάλλους παραγωγούς οίνου να στραφούν στις Κορινθιακές σταφίδες για οινοποίηση, γεγονός που σχετίστηκε σημαντικά με την αύξηση της ζήτησης για σταφίδες, ειδικά της σταφίδας Ilias, η οποία έγινε γνωστή εκείνη την εποχή. Καθώς η παραγωγή αυξήθηκε, ο Νομός Ηλείας έγινε το επίκεντρο του εμπορίου της σταφίδας και χτίστηκε μια σιδηροδρομική γραμμή, έτσι ώστε οι σταφίδες να μπορούν να μεταφέρονται πιο γρήγορα και εύκολα, συνδέοντας τον Πύργο με το λιμάνι του Κατακόλου. Αυτή ήταν η «χρυσή εποχή» στην οποία έγιναν πολλοί αγρότες σταφίδας πλούσιοι, ενώ την περίοδο μεταξύ 1887-1893 η αξία τους ξεπέρασε σημαντικά την αξία όλων των άλλων εξαγωγικών εμπορευμάτων. Οι Έλληνες καλλιεργητές, χωρίς να προβλέπουν την ταχύτητα αυτής της επέκτασης, συνέχισαν να επεκτείνουν τους αμπελώνες σταφίδας από 435.000 στρέμματα το 1880 σε 670.000 το 1891. Η αυξημένη ζήτηση σταφίδας είχε τέτοια αντίκτυπο που ακόμη και οι ελαιώνες μετατράπηκαν σε αμπελώνες.

Παρ' όλα αυτά, όταν οι γαλλικοί αμπελώνες ανέκαμψαν από τη φυλλοξήρα, η γαλλική κυβέρνηση ψήφισε νόμους προστασίας για τους τοπικούς αμπελώνες και καθιέρωσε αυστηρούς κανόνες για τις εισαγόμενες σταφίδες, με την τιμή για τις σταφίδες να πέφτει στο 1/6 της αρχικής τιμής. Η κατάσταση επιδεινώθηκε περαιτέρω εξαιτίας της παγκόσμιας οικονομικής κρίσης στις αρχές της δεκαετίας του 1890, η οποία έπληξε σοβαρά την Ελλάδα, η οποία δεν μπόρεσε να διαχειριστεί τη μειωμένη ζήτηση σε σχέση με την εκτεταμένη παραγωγή της. Τελικά, στις αρχές του 1900 η ελληνική αγορά σταφίδας κατέρρευσε προκαλώντας ανεπανόρθωτη βλάβη στην τοπική οικονομία και κοινωνία. Περισσότεροι από 350.000 άνθρωποι από τις πληττόμενες περιοχές μετανάστευσαν μεταξύ 1890 και 1915, κυρίως στην Αμερική.

Η κρίση αυτή προκάλεσε οικονομικές, πολιτικές και κοινωνικές αναταραχές. Οι αγρότες αγωνίστηκαν για καλύτερες τιμές και ζήτησαν την καθιέρωση μονοπωλίου στο

εμπορίο σταφίδας για τη σταθεροποίηση των κερδών τους. Η ελληνική κυβέρνηση προσπάθησε να εξομαλύνει την κατάσταση και εξέδωσε νόμο που διατηρούσε το 15% της παραγωγής σταφίδων κάθε χρόνο για να μειωθούν οι προμήθειες και να αυξηθούν τα κέρδη. Έτσι, το 1899 ιδρύθηκε μια «τράπεζα σταφίδων» με κεφάλαια από την κυβέρνηση και μετόχους τους παραγωγούς που ήταν υποχρεωμένοι να αποθηκεύσουν ένα μέρος της καλλιέργειας τους. Ωστόσο, η πολύ πλούσια σοδειά του 1903 την έκλεισε, καθώς το κεφάλαιό της δεν ήταν αρκετό για να αγοράσει το μεγάλο πλεόνασμα.

Η λύση ήρθε από την Τράπεζα των Αθηνών με στόχο την προσέλκυση κεφαλαίων από το εξωτερικό. Μια πρώτη προσπάθεια να βρεθεί αυτό το ίδρυμα στο 1903 απέτυχε, αλλά μια δεύτερη προσπάθεια το 1905 ήταν επιτυχής και η νεοσύστατη εταιρεία κατάφερε να σταθεροποιήσει την αγορά σταφίδων και τις διεθνείς τιμές, αν και σε χαμηλότερο επίπεδο από ό,τι πριν από το 1893. Ωστόσο, η τιμή και η εμπιστοσύνη στα εμπορεύματα αποκαταστάθηκε. Η εταιρεία ήταν υποχρεωμένη να αγοράσει όλες τις σταφίδες που δεν είχαν πωληθεί στο εξωτερικό για υψηλότερες τιμές από τους καλλιεργητές. Εξαγωγή αυτών των σταφίδων δεν επιτρεπόταν, ώστε να μην καταστρέφονται οι τιμές της παγκόσμιας αγοράς και γι' αυτό έπρεπε να μετατραπούν σε κρασιά ή άλλα αλκοολούχα προϊόντα εντός της χώρας. Η εταιρεία κατείχε το μονοπώλιο για την πώληση αλκοόλ στην Ελλάδα και δεν επιτρεπόταν σε κανέναν σε ολόκληρη τη χώρα να παράγει αλκοόλ από άλλα υλικά εκτός από σταφίδες. Επιπροσθέτως η εταιρεία ενθαρρύνθηκε να διαφημίσει σταφίδες σε νέες αγορές για να αυξήσει την κατανάλωση στο εξωτερικό.

Τον Αύγουστο του 1925, ο Ελληνικός Οργανισμός Αυτόνομης Σταφίδας (Α.Σ.Ο.) ιδρύθηκε από το ελληνικό κράτος με στόχο την προστασία της καλλιέργειας και του εμπορίου Κορινθιακών σταφίδων σε μια προσπάθεια εξεύρεσης λύσεων στο πρόβλημα της σταφίδας μέσω των ελληνικών αγορών και της βιομηχανικής επεξεργασίας σταφίδων. Τον Δεκέμβριο του 1998 ο Α.Σ.Ο. αντικαθίσταται από την Σ.ΚΟ.Σ. Η Ελλάδα έχει το μονοπώλιο των σταφίδων εντός της ΕΕ. Ο μόνος ανταγωνιστής της Κορινθιακής σταφίδας, που κατέχει το 70% της παγκόσμιας παραγωγής είναι η σουλτανίνα, που παράγεται στην Κρήτη και φυσικά σε άλλες χώρες όπως η Τουρκία, η οποία έχει το δικό της μερίδιο στην αγορά καθώς είναι φθηνότερη (Vasilopoulou, Trichopoulou, 2014).

Υπάρχουν τρεις υποποικιλίες Κορινθιακής σταφίδας:

- α. Η μαύρη, η οποία καλλιεργείται σε μεγαλύτερη έκταση και είναι η πιο παραγωγική.
- β. Η λευκή, η οποία απαντάται διάσπαρτα σε αμπελώνες τις Ζακύνθου.

γ. Η κόκκινη, η οποία καλλιεργείται σε μικρότερη έκταση, σπανίζει και απαντάται στην Κεφαλλονιά (Ιτσκού, 2011).

Η Κορινθιακή σταφιδάμπελος είναι ζωηρή και παραγωγική ποικιλία η οποία καρποφορεί ακόμα και σε "ξηρό ξύλο". Η σταφυλή είναι μέτριου μεγέθους, κυλινδρική έως κυλινδροκωνική, πυκνόραγη και συνήθως διπλή. Ο ποδίσκος είναι μέτριου μεγέθους και πάχους ο οποίος αποσπάται. Το μέσο βάρος της σταφυλής είναι περίπου 200 g και οι μικρές σφαιρικές ράγες αποτελούν το 98% του ολικού βάρους του σταφυλιού. Τα φύλλα είναι μεσαίου μεγέθους, σε σχήμα καρδιάς και επιμήκες. Ο φλοιός της ράγας είναι λεπτός, χρώματος κυανόμαυρου και η σάρκα λευκή και μαλακή. Πρακτικά δεν έχει σπόρους, εκτός από κάποια μεγάλα σταφύλια. Μετά την ξήρανση οι σταφίδες ζυγίζουν 0,09-0,14 g και παίρνουν ένα σκούρο καφέ ή μαύρο χρώμα με μεσαίες έως λεπτές ρυτίδες. Η ωρίμανση για σταφιδοποίηση γίνεται από τις αρχές Αυγούστου στα πεδινά μέχρι τέλη Σεπτεμβρίου στα ορεινά και η συγκομιδή της γίνεται με την μορφή σταδιακού τρυγητού (Ιτσκού, 2011; Βαγιάνου, 1986).

Σήμερα, η Κορινθιακή σταφίδα καλλιεργείται στους νομούς Κορινθίας, Αχαΐας, Ηλείας, Μεσσηνίας, Ζακύνθου και Κεφαλληνίας, καταλαμβάνοντας συνολική έκταση 400.000 στρεμμάτων περίπου και κατέχει την πρώτη θέση μεταξύ των καλλιεργούμενων ποικιλιών αμπελιού στην Ελλάδα. Η καλλιέργεια της Κορινθιακής σταφίδας σε άλλες χώρες δεν ευνοήθηκε. Μόνο στον Ελλαδικό χώρο, όπου και διαμορφώθηκε η ποικιλία αυτή παράγονται οι πιο εύμορφες από πλευράς χρώματος και ανάπτυξης καθώς και οι πιο εύγευστες σταφίδες λόγω των ιδιαίτερων κλιματικών συνθηκών και εδαφικών χαρακτηριστικών, δηλαδή στη διαμόρφωση ενός ειδικού περιβάλλοντος (Μπελέκος, 2007). Η ανάλυση των μικροσυστατικών της, των θετικών επιδράσεων στην υγεία των καταναλωτών αλλά και της επίδρασης που μπορεί να έχει η επεξεργασία της στο αντιοξειδωτικό της περιεχόμενο και εν γένει στην θρεπτική της αξία συμβάλλει στη διατήρηση των ελληνικών εξαγωγών και στην περαιτέρω ανάδειξη της ως ένα υψηλής διατροφικής αξίας προϊόν, αποκλειστικά ελληνικής προέλευσης.

1.2.1 Τύποι Κορινθιακής σταφίδας

Τα νωπά σταφύλια της Κορινθιακής σταφίδας είναι ιδιαίτερα εύγευστα, όμως έχουν λεπτό φλοιό και είναι ιδιαίτερα ευπαθή, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να διατηρηθούν για μεγάλο χρονικό διάστημα και να υποστούν μεταφορά. Από την άλλη, ως ξηρό προϊόν μπορεί να διατηρηθεί για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα κι έτσι να μεταφερθεί και να διατεθεί σε μακρινές αγορές.

Ανάλογα με την περιοχή που καλλιεργείται φέρει διαφορετικά τοπωνυμικά σήματα. Έτσι, έχουμε τους εξής τύπους:

1. Βοστίτσα: για τις σταφίδες των περιοχών Αιγιαλείας, Ερινέου, Φελόης. Πήραν το όνομά τους από την ημιορεινή και ορεινή περιοχή της αρχαίας πόλης του Αιγίου (το μεσαιωνικό της όνομα είναι Βοστίτσα) όπου και καλλιεργούνται από τον 12^ο αιώνα. Αυτό που διαφοροποιεί τη σταφίδα Βοστίτσα μεταξύ άλλων ποικιλιών είναι η πλαγιά του εδάφους των αμπελώνων και το μικροκλίμα αυτής της περιοχής.
2. Κορινθίας: αφορά σε σταφίδες του νομού Κορινθίας
3. Ζακύνθου (Zante): αφορά σε σταφίδες του νομού Ζακύνθου. Οι σταφίδες της Ζακύνθου είναι έντονα αρωματισμένες μικρές σταφίδες που προέρχονται αποκλειστικά από σταφύλια *Vitis corinthica*, τα οποία αποξηραίνονται με φυσικό τρόπο και καλλιεργούνται χωρίς άρδευση. Η εξαιρετική ποιότητα του προϊόντος είναι αποτέλεσμα του κλίματος αλλά και του εδάφους της περιοχής και των μεθόδων που εφαρμόζονται στην καλλιέργεια, την ξήρανση και την επεξεργασία, που συμβάλλουν στην υψηλή περιεκτικότητα του προϊόντος σε σάκχαρα και έτσι στην ισχυρή και χαρακτηριστική γλυκιά γεύση του. Αυτοί οι παράγοντες είναι επίσης υπεύθυνοι για τη διατήρηση του μικρού μεγέθους των φρούτων (διάμετρος μεταξύ 4 έως 8 mm).
4. Σταφίδες Ηλείας (Currants of Ilias): Είναι Κορινθιακές σταφίδες που καλλιεργούνται, συγκομίζονται και ξηραίνονται στο γεωγραφική περιοχή του Νομού Ηλείας. Στο πρώτο μισό του 19ου αιώνα οι εξαγωγές οδήγησαν την περιοχή να εξειδικευτεί σε τέτοιο βαθμό που η σταφίδα αυτή έγινε μονοκαλλιέργεια. Εκτός από τα φυσικά χαρακτηριστικά της (ομοιόμορφο μέγεθος του φρούτου, στρογγυλό σχήμα και βαθύ μαύρο χρώμα), τα ειδικά χαρακτηριστικά που τη διακρίνουν από άλλους τύπους ξηρών σταφυλιών είναι η υψηλότερη περιεκτικότητά της σε σάκχαρα (τουλάχιστον

70%) και η περιεκτικότητα της σε τριγυκό οξύ (τουλάχιστον 1,69%). Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του χύματος και του υπεδάφους (υψηλά επίπεδα σε μαυρόχρωμα και κάλιο) διακρίνει τη σταφίδα Ιλίας από άλλα αποξηραμένα σταφύλια που παράγονται σε άλλες περιοχές με παρόμοιες περιεκτικότητες σε ζάχαρη και τριγυκό οξύ.

5. Κεφαλληνίας (Cephalonia): για σταφίδες του νομού Κεφαλληνίας
6. Αμαλιάδος (Amalias): για σταφίδες της Αμαλιάδας
7. Πύργου (Pyrgos): για σταφίδες του Πύργου
8. Πατρών (Patras): για σταφίδες της Πάτρας
9. Καλαμών (Kalamata): για σταφίδες της Καλαμάτας (Ίτσκου, 2011; Vasilopoulou, Trichopoulou, 2014; Βαγιάνου, 1986).

Η Κορινθιακή σταφίδα κατατάσσεται ανάλογα με την ποιότητά της στις εξής κατηγορίες: Extra choicest, Choicest, Choice, με βάση το χρώμα, την περιεχόμενη υγρασία, τις ξένες ύλες και τις ράγες, ενώ ανάλογα με το μέγεθος της κατατάσσεται στις ακόλουθες κατηγορίες: Bold, Medium, Small, Siftings, Ungraded (Μπελέκος, 2007).

1.3 Άλλα Είδη Σταφίδας

Εκτός από την Κορινθιακή σταφίδα, άλλα αποξηραμένα προϊόντα αμπέλου της ίδιας κατηγορίας είναι οι «σταφίδες» (raisins) που παράγονται κυρίως στην Καλιφόρνια και σε ορισμένες άλλες χώρες με ήπιο κλίμα και οι «σουλτανίνες» (sultanas). Οι σουλτανίνες παράγονται κυρίως στην Τουρκία, το Ιράν, την Αυστραλία, τη Χιλή, τη Νότια Αφρική και την Ελλάδα. Οι όροι «raisin» και «sultana» χρησιμοποιούνται μερικές φορές εναλλακτικά, ενώ ο όρος «currant» χρησιμοποιείται για τη διάκριση σταφίδων με μικρό μέγεθος μούρων, όπως Κορινθιακές σταφίδες (Chiou et. al, 2014).

Οι ποικιλίες εξαρτώνται από το αρχικό υλικό, δηλαδή το σταφύλι που χρησιμοποιείται για ξήρανση. Περίπου το 95% των σταφίδων που παράγονται σήμερα προέρχονται από αποξηραμένα σταφύλια «Thompson seedless». Αυτή η ποικιλία ακολουθείται από το "Fiesta" (3%) και το "Zante currant" (1,5%). Οι σταφίδες παράγονται στις περισσότερες γεωγραφικές περιοχές στον κόσμο και καταναλώνονται από όλους τους πολιτισμούς, με τις Ηνωμένες Πολιτείες να βρίσκονται στην κορυφή της παραγωγής παγκοσμίως και την Καλιφόρνια να αντιπροσωπεύει περισσότερο από το 90% του συνόλου. Άλλες σημαντικές χώρες παραγωγής σταφίδας είναι η Τουρκία, Κίνα, Ιράν, Χιλή, Νότια Αφρική, Ελλάδα, Αυστραλία και Ουζμπεκιστάν (Omolola et. al, 2017).

Η καλλιεργούμενη Σουλτανίνα καθώς και οι παραλλαγές της προέρχονται από την πρώην Οθωμανική Αυτοκρατορία και πιο συγκεκριμένα από το κέντρο της Εγγύς Ανατολής (Μικρά Ασία, Περσία). Η πρώτη αναφορά στη σουλτανίνα εντοπίζεται το 12^ο αιώνα (Μπελέκος, 2007). Η ετυμολογία του ονόματος προέρχεται από την αραβική λέξη «σουλτάνος» και θεωρείται ότι αποτελεί αναγνώριση της εκτίμησης ή της ιδιοκτησίας ενός σουλτάνου για το σταφύλι, κατά μία άλλη άποψη, φαίνεται ότι πήρε το όνομα της από την επαρχία Σουλτανιέ της Περσίας από την οποία μεταφέρθηκε στις ακτές της Ιωνίας την εποχή των Σελτζούκων Τούρκων. Αρχικά καλλιεργήθηκε στην περιοχή της Μαγνησίας της Μ. Ασίας και από εκεί διαδόθηκε στη Σμύρνη και σε όλες τις παράκτιες περιοχές (Vasilopoulou, Trichopoulou, 2014).

Η ουσιαστική καλλιέργειά της στην Ελλάδα ξεκίνησε μετά τις διώξεις των Ελλήνων της Μικράς Ασίας (1912–24), ενώ η νέα ώθηση έγινε από τη Συνθήκη της Λωζάνης το 1923 και την ανταλλαγή πληθυσμών μεταξύ Ελλάδας και Τουρκίας. Ήταν κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου που η καλλιέργεια της Σουλτανίνας αυξήθηκε ραγδαία στην Κρήτη, όπου

πολλοί έμποροι και καλλιεργητές της διέφυγαν, ενώ παράλληλα άνθισε και στην κορινθιακή περιοχή, λόγω των κατάλληλων κλιματολογικών και τοπικών συνθηκών. Από εκεί η καλλιέργειά της επεκτάθηκε σε πολλές άλλες περιοχές της Ελλάδας. Η Σουλτανίνα αναφέρεται ως το «three-way grape» επειδή χρησιμοποιείται για επιτραπέζια σταφύλια, σταφίδες και κρασί. Η ποικιλία εισήχθη στην Καλιφόρνια το 1872 από τον William Thompson και έγινε γρήγορα αποδεκτή από τους τοπικούς καλλιεργητές, που την ονόμασαν «Thompson Seedless», μια ονομασία που παρέμεινε μαζί της καθ 'όλη τη διάρκεια της ανάπτυξης και της χρήσης της στην Καλιφόρνια (5). Σήμερα καλλιεργείται κυρίως στο νομό Ηρακλείου Κρήτης αλλά και στους νομούς Κορινθίας, Λασιθίου, Ρεθύμνης, Χανίων, Ηλείας και Δωδεκανήσου. Εκτός από την Ελλάδα καλλιεργείται στην Καλιφόρνια, την Τουρκία, την Αυστραλία, το Ιράν, το Αφγανιστάν, τη Ν. Αφρική και την Κύπρο (Vasilopoulou, Trichopoulou, 2014).

Η σουλτανίνα είναι μία ποικιλία ζωηρή και παραγωγική και ευδοκιμεί σε μαργώδη εδάφη καλά αποστραγγιζόμενα, ενώ τα στεγνά εδάφη είναι ακατάλληλα. Οι συστάδες της είναι μεγάλες, κατά μέσο όρο 0,45 kg, κυμαινόμενες από 0,23 έως 0,68 kg, έχουν κυλινδρικό σχήμα και είναι μετρίως πυκνόραγη. Τα σταφύλια είναι μέτρια (κατά μέσο όρο 1,8 g) με σχήμα μακρύ ωσειδές και ανοιχτό πράσινο έως ανοιχτό κίτρινο χρώμα. Όταν στεγνώσουν, οι σταφίδες ζυγίζουν 0,4-0,6 g και παίρνουν ένα καφέ χρώμα και μεσαίες ρυτίδες. Μία ιδιαίτερη ποικιλία σουλτανίνας είναι η σουλτανίνα Κρήτης. Το χρώμα του συγκεκριμένου προϊόντος ποικίλει από προϊόν σε προϊόν και συναντάται από ξανθό έως καφέ. Στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του προστίθενται η γλυκιά του γεύση και η απαλή υφή. Περιέχει τουλάχιστον 75% σάκχαρα και η περιεκτικότητα σε υγρασία είναι μικρότερη από 16%

(Vasilopoulou, Trichopoulou, 2014).

1.3.1 Τύποι σταφίδων Σουλτανίνας

Ανάλογα με τη μέθοδο ξήρανσης διακρίνονται οι εξής τύποι:

1. Thomson Seedless: Παράγονται από σταφύλια Σουλτανίνας που ξηραίνονται σε φυσικές συνθήκες χωρίς προηγούμενη εμβάπτιση σε αλκαλικά διαλύματα, κυρίως

στην Καλιφόρνια, στο Ιράν και στο Τουρκεστάν. Στην Καλιφόρνια ονομάζονται και φυσικές (natural) ή απλώς Seedless και αντιπροσωπεύουν το 90%.

2. Golden – bleached: Ανοιχτόχρωμες σταφίδες που προέρχονται και αυτές από την Καλιφόρνια. Πρακτικά είναι σταφύλια Thompson Seedless, που βαπτίζονται σε καυστική σόδα (θερμή διάλυση) πυκνότητας 0,2- 0,3%. Στη συνέχεια, ξεπλένονται με ψυχρό νερό, δέχονται θείωση για 2–4 ώρες σε ειδικούς θαλάμους και αφυδατώνονται στους 60 – 71,1 °C.
3. Sulfur – bleached : Οι σταφίδες αυτές παράγονται με την ίδια ακριβώς μέθοδο όπως οι golden – bleached, με τη διαφορά ότι μετά τη θείωση, ακολουθεί αποξηράνση στον ήλιο αντί αφυδάτωση.
4. Soda – oil – dipped : Σταφίδες από σταφύλια Thompson – Seedless που βαπτίζονται σε διάλυμα Na_2CO_3 , με μικρή ποσότητα ελαιολάδου και αποξηραίνονται στον ήλιο.
5. Soda – dip : Σταφίδες ερυθροκάστανου χρώματος, που παράγονται στην Καλιφόρνια, μετά από εμβάπτιση των σταφυλιών για 2-3 λεπτά σε διάλυμα που περιέχει 0,2-0,3% καυστικής σόδας, θερμοκρασίας 93,3-100 °C. Στη συνέχεια ξεπλένονται με νερό και αποξηραίνονται μέσα σε δίσκους στον ήλιο.
6. Sultan : Ανοιχτόχρωμες σταφίδες σουλτανίνας που παράγονται κυρίως μετά από βάπτισμα των σταφυλιών σε διάλυμα K_2CO_3 με γαλάκτωμα ελαίου. Η αποξηράνση γίνεται απ' ευθείας στον ήλιο (Ελλάδα, Ιράν, Τουρκεστάν, Τουρκία,) ή κάτω από σκιά (Αυστραλία, Ν. Αφρική). Οι σταφίδες της Αυστραλίας και της Ν. Αφρικής διατίθενται στο εμπόριο ως Sultana. Οι ίδιες σταφίδες από την Ελλάδα, το Ιράν, την Τουρκία και το Τουρκεστάν διατίθενται στις Αγγλόφωνες χώρες ως sultana ή Sultana type, ενώ στις περιοχές παραγωγής τους έχουν άλλες ονομασίες (Μπελέκος, 2007).

1.4 Μέθοδοι Ξήρανσης

Η ξήρανση αναφέρεται στην απομάκρυνση της υγρασίας από ένα υλικό με στόχο τη μείωση της μικροβιακής δραστηριότητας και κατ' επέκταση στη μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Εκτός από τη συντήρηση, το μειωμένο βάρος και όγκο των αφυδατωμένων προϊόντων, η ξήρανση μειώνει επίσης το κόστος συσκευασίας, χειρισμού και μεταφοράς (Omolola et. al, 2017).

Η απομάκρυνση νερού από τα τρόφιμα μπορεί να γίνει με:

α. την εφαρμογή θερμότητας

β. ώσμωση

γ. μηχανικά μέσα,

με τις δύο πρώτες να αποτελούν τις βασικότερες μεθόδους καθώς η τελευταία αποτελεί προστάδιο.

Στην ξήρανση με εφαρμογή θερμότητας διακρίνουμε τις εξής επιμέρους μεθόδους:

α. ξήρανση στον ήλιο

β. έκθεση του προϊόντος σε ρεύμα θερμού αέρα

γ. επαφή του προϊόντος με θερμή επιφάνεια

δ. έκθεση του προϊόντος σε μικροκύματα ή υπέρυθρη ακτινοβολία

ε. αφυδάτωση με εκτόνωση

στ. λυοφιλίωση.

Στην ωσμωτική ξήρανση το προς αφυδάτωση προϊόν τοποθετείται μέσα σε ωσμωτικό διάλυμα σακχάρων ή χλωριούχου νατρίου για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, με αποτέλεσμα τη μεταφορά νερού από το προϊόν στο υπέρτονο διάλυμα και την αντίστοιχη διάχυση διαλυμένων ουσιών από το διάλυμα στο προϊόν (Μπλούκας, 2017).

Παραδοσιακά, αποξηραμένα φρούτα παράγονται χρησιμοποιώντας ηλιακή ενέργεια, με τις πρώτες ύλες να τοποθετούνται σε κατασκευές όπως ράφια ή σε δίσκους στο έδαφος. Πιο εξελιγμένες μέθοδοι, όπως η ξήρανση σε φούρνο μικροκυμάτων κενού (vacuum-microwave-drying) και η ξήρανση με οσμω-ψύξη (osmo-freeze-drying) έχουν αξιολογηθεί τόσο για ορισμένα τρόφιμα, όσο και σε πειραματική βάση, σε αναζήτηση λιγότερο επεμβατικών τεχνικών σε σχέση με την ποιότητα των ξηρών καρπών και τη θρεπτική αξία (Fabani et. al, 2017).

Όσον αφορά στη σταφίδα, η παραγωγή της περιλαμβάνει 3 στάδια: μια διαδικασία προ επεξεργασίας, που είναι προαιρετική και δεν εφαρμόζεται μόνο στη Σουλτανίνα της Κρήτης, την ξήρανση και τη διαδικασία μετά την ξήρανση. Υπάρχουν τρεις μέθοδοι ξήρανσης: ξήρανση από τον ήλιο, δηλαδή με άμεση έκθεση του προϊόντος στην ηλιακή ακτινοβολία, ξήρανση υπό σκιά και μηχανική ξήρανση. Οι παραδοσιακές ελληνικές σταφίδες ξηραίνονται φυσικά (ήλιος ή σκιά) με εξαίρεση τη Σουλτανίνα της Κρήτης, που μπορεί να αποξηραθεί και με τους δύο τρόπους (Vasiloroulou, Trichoroulou, 2014).

Η ξήρανση στον ήλιο είναι η παλαιότερη διαδικασία που χρησιμοποιείται για τη λήψη σταφίδων από φρέσκα σταφύλια. Είναι φθηνή αλλά αργή διαδικασία, ενώ υπάρχουν ανησυχίες που αφορούν στην περιβαλλοντική μόλυνση, προσβολές εντόμων και μικροβιακή φθορά. Σύμφωνα με αυτήν τη μέθοδο, τα τσαμπιά σταφυλιών απλώνονται σε ακάλυπτα χωμάτινα ξηραντήρια (αλώνια ή και σε ξηραντήρια με κάλυψη) επάνω σε σταφιδόχαρτο, σε ξηραντήρια από σκυρόδεμα και σε τζιβιέρες (σιδερένια ή ξύλινα πλαίσια με συρμάτινη επιφάνεια) και εκτίθενται στον ήλιο και στον φυσικό αέρα για 2-3 εβδομάδες. Η διάρκεια της ξήρανσης στα ακάλυπτα ξηραντήρια κυμαίνεται από 10-12 ημέρες (Williamson & Carughi, 2010). Πιο συγκεκριμένα, η ηλιακή ξήρανση μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους εξής τρόπους:

α. άμεση ηλιακή ξήρανση

β. άμεση ηλιακή ξήρανση με χρήση φαινομένου θερμοκηπίου και

γ. έμμεση ξήρανση με ηλιακό ξηραντήριο και θερμικούς ηλιακούς συλλέκτες.

Κατά την άμεση ηλιακή ξήρανση το προϊόν εκτίθεται στον ήλιο, ανακατεύεται κατά διαστήματα και αποξηραίνεται. Κατά την άμεση ηλιακή ξήρανση με χρήση φαινομένου θερμοκηπίου, γίνεται ό,τι και στην προηγούμενη μέθοδο, με τη διαφορά ότι το προϊόν καλύπτεται με διαφανές κάλυμμα για προστασία, το οποίο ταυτόχρονα προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας. Κατά την έμμεση ξήρανση με ηλιακό ξηραντήριο, το προϊόν τοποθετείται σε στεγασμένο κλειστό χώρο (Κριμπά, 2006). Μια πιο πρόσφατη μέθοδος που χρησιμοποιείται κυρίως για τη σουλτανίνα περιλαμβάνει ένα στάδιο ξήρανσης σε φούρνο, ακολουθούμενο από την προσθήκη διοξειδίου του θείου (Fabani et. al, 2017).

Στην περίπτωση της Κορινθιακής σταφίδας, η ξήρανση στον ήλιο (open sun drying) είναι η πιο κοινή πρακτική.

Σήμερα, οι παραγωγοί σταφίδας παγκοσμίως αναζητούν εναλλακτικές αλλά εξίσου φυσικές μεθόδους ξήρανσης, με στόχο την υψηλότερη ποιότητα. Σε αυτό το πλαίσιο, μια παλιά

αλλά πολλά υποσχόμενη μέθοδος έχει αναβιώσει στην Ελλάδα, η ξήρανση υπό σκιά (drying under shade), η οποία διαρκεί περίπου 20 ημέρες και ολοκληρώνεται με μετέπειτα έκθεση στον ήλιο για 2 ημέρες. Τα σταφύλια κρέμονται σε ράφια, προστατευμένα από την άμεση έκθεση στο ηλιακό φως, από απλές τέντες σαν στέγη από ξύλο ή κεραμίδια, με αποτέλεσμα να διατηρείται η ελεύθερη κυκλοφορία του αέρα και η διαδικασία να διαρκεί περίπου 2 εβδομάδες. Η έκθεση στο φως και η διάρκεια της ξήρανσης είναι παράμετροι που διαφοροποιούν τις παραπάνω μεθόδους με αποτέλεσμα να διαφοροποιείται και το περιεχόμενο του τελικού προϊόντος σε μικρο-ή / και μακρο-συστατικά. Θεωρητικά, η ξήρανση υπό σκιά θα μπορούσε να οδηγήσει σε προϊόντα υψηλής ποιότητας σε σχέση με το φαινολικό τους περιεχόμενο (Fabani et. al, 2017).

Μετά την ξήρανση ακολουθεί το τρίψιμο. Απομακρύνουν δηλαδή τους βόστρυχες και κοσκινίζουν τον καρπό από ψηλά για να απαλλαγεί από ξένα σώματα, σκόνη και ξερούς μίσχους ενώ πραγματοποιείται και διαλογή του προϊόντος.

Τέλος, γίνεται η αποθήκευση της σταφίδας σε μεγάλους σάκους από λινάτσα που έχουν χωρητικότητα περίπου 80 kg (Κριμπα, 2006).

Όταν το προϊόν φτάσει στο εργοστάσιο πραγματοποιείται αρχικά πρόπλυση και στράγγισμα (με μεγάλα κόσκινα) του καρπού ώστε να μη υπάρχουν καθόλου ξένες ύλες και να καθαριστεί η επιφάνεια από τα σάκχαρα. Στη συνέχεια, γίνεται η απομίσχωση με μηχανήματα που έχουν διάτρητα κόσκινα και στο εσωτερικό τους υπάρχουν πτερύγια που απομακρύνουν τους μίσχους καθώς περιστρέφονται. Επειδή είναι πιθανό η σταφίδα στο στάδιο αυτό να υποστεί πολλές βλάβες ανάλογα με τα μηχανήματα και το ποσοστό υγρασίας που υπάρχει χρησιμοποιούνται ελαιώδεις ουσίες, οι οποίες μπορούν να αποτρέψουν τόσο τους κινδύνους αυτούς όσο και το σβόλιασμα ενώ παράλληλα τονώνεται το χρώμα του προϊόντος. Μέχρι το τέλος της επεξεργασίας της η σταφίδα πρέπει να διατηρείται σε αποθήκες, με τις συνθήκες φύλαξης να είναι αυστηρά καθορισμένες (θερμοκρασία, υγρασία, φωτισμός και αερισμός του χώρου), ενώ σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την αποξήρανση αλλά και η περιεκτικότητα του καρπού σε υγρασία, με το ιδανικό ποσοστό υγρασίας να είναι από 13 έως 15%.

Οι βασικότερες αλλοιώσεις που μπορεί να δεχτεί η σταφίδα είναι το σβόλιασμα, το ζαχάρωμα, η αλλοίωση του χρώματος και η προσβολή του καρπού από έντομα και μύκητες (Μπελέκος, 2007).

1.5 Σύσταση της σταφίδας

Η σταφίδα είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα αποξηραμένα φρούτα παγκοσμίως, αφού συνδυάζει γλυκιά γεύση, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης της σε σάκχαρα, κυρίως σε φρουκτόζη και γλυκόζη και υψηλή θρεπτική αξία, ενώ μπορεί να καταναλωθεί ωμή ή μαγειρεμένη, ως συστατικό σε διάφορα συνταγές. Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια της κατοχής της Ελλάδας στον 2^ο Παγκόσμιο Πόλεμο, πολλοί άνθρωποι επέζησαν από την πείνα τρώγοντας σταφίδες, σε συνδυασμό με άλλα βασικά συστατικά της Μεσογειακής Διατροφής όπως το ελαιόλαδο, το καλαμποκίσιο ψωμί και διάφορα χόρτα (Vasilopoulou, Trichopoulou, 2014)

Είναι πλούσια σε διαιτητικές ίνες, τόσο διαλυτές όσο και αδιάλυτες, λόγω του ότι καταναλώνεται με την φλούδα της, οι οποίες λειτουργούν ως υπόστρωμα για τα ωφέλιμα βακτήρια του παχέος εντέρου, προσδίδοντας στην σταφίδα πρεβιοτικές ιδιότητες και βοηθώντας έτσι στην καλή λειτουργία του εντέρου (Martínez-González et. al, 2015). Η πηκτίνη αντιπροσωπεύει πάνω από το 50% των συνολικών ινών, ενώ τα επίπεδα λιγνίνης είναι χαμηλά σε όλους τους τύπους σταφίδων. Παρέχουν επίσης πάνω από 5 g φρουκτάνες ανά 100 g, οι οποίες είναι πολυμερή μόρια φρουκτόζης που σχηματίζονται από τα σάκχαρα στα σταφύλια κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αφυδάτωσης και θεωρούνται συστατικά διαιτητικών ινών (Vasilopoulou, Trichopoulou, 2014).

Επιπλέον, η σταφίδα είναι άφθονη σε ιχνοστοιχεία. Αρχικά, αποτελεί καλή φυτική πηγή σιδήρου, ενώ είναι και άριστη πηγή καλίου που έχει αποδειχθεί ως ένα από τα στοιχεία που μειώνει την πίεση του αίματος και την κατακράτηση υγρών δρώντας ανταγωνιστικά προς το Na. Για παράδειγμα, η περιεκτικότητά της σε K είναι ~0,8 g/100 g, ένα από τα υψηλότερα που παρατηρούνται στα τρόφιμα (π.χ. η μπανάνα περιέχει ~0,35 g K/100 g). Περιέχει επίσης υψηλά ποσοστά μαγνησίου, ασβεστίου, μαγγανίου, ψευδαργύρου και άλλων μεταλλικών στοιχείων και βιταμινών A, B1, B2, B3, B6, C (Ίτσκου, 2011). Τέλος, περιέχει πολικές φαινολικές ενώσεις (φλαβονοειδή, ανθοκυάνες, προανθοκυανιδίνες, προκυανιδίνες, ρεσβερατρόλη) και διαθέτει υψηλό αντιοξειδωτικό περιεχόμενο (Williamson & Carughi, (2010).

1.6 Σταφίδα και μεσογειακή διατροφή

Στο παρελθόν η σταφίδα αποτελούσε βασικό στοιχείο της διατροφής των προγόνων μας, οι οποίοι πίστευαν ότι περιείχε μαγικές και ιδιαίτερα ευεργετικές ιδιότητες, ενώ σήμερα θεωρείται μια από τις πιο θρεπτικές φυτικές τροφές με ιδιαίτερα ωφέλιμα συστατικά για την υγεία. Η μαύρη Κορινθιακή σταφίδα αποτελεί ένα φυσικό προϊόν με υψηλή διατροφική αξία, πλούσια σε ενέργεια, βιταμίνες και ανόργανα άλατα. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, είναι ένα προϊόν που καλλιεργείται στη λεκάνη της Μεσογείου και ιδιαίτερα στον ελλαδικό χώρο από αρχαιοτάτων χρόνων, γι' αυτό και θεωρείται συστατικό της Μεσογειακής Διατροφής, μιας ολιγαρκούς διατροφής, όπου το ελαιόλαδο χρησιμοποιείται σε πλούσιες ποσότητες ως η κυριότερη πηγή λίπους, έχει υψηλή κατανάλωση τροφίμων φυτικής προέλευσης (φρούτα, λαχανικά, όσπρια, ξηρούςκαρπούς, σπόρους και δημητριακά ολικής άλεσης), συχνή αλλά μέτρια πρόσληψη κρασιού (κυρίως κόκκινου) μαζί με το γεύμα, μέτρια κατανάλωση ψαριών και γαλακτοκομικών προϊόντων (κυρίως γιαουρτιού και γάλακτος), πουλερικών και αυγών και χαμηλή κατανάλωση γλυκών, κόκκινου κρέατος και επεξεργασμένου κρέατος γενικότερα (Martínez-González et. al, 2015).

Το παραπάνω διατροφικό πρότυπο προτείνει κατανάλωση 2 μικρομερίδων φρούτων την ημέρα. Μία μικρομερίδα σταφίδας ισοδυναμεί με 18 g προϊόντος ή 2 κουταλιές της σούπας (Wheeler, 2003), οπότε με 36 g σταφίδας καλύπτεται η ημερήσια συνιστώμενη πρόσληψη σε φρούτα.

Κεφάλαιο 2°

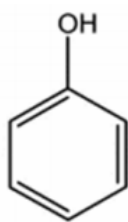
Βιοδραστικά Μικροσυστατικά

Τα βιοδραστικά μικροσυστατικά είναι απαραίτητες και μη απαραίτητες ενώσεις (π.χ. βιταμίνες ή πολικές φαινόλες) που απαντώνται στη φύση, αποτελούν μέρος της τροφικής αλυσίδας και όπως έχει αποδειχθεί ή εν δυνάμει παρέχουν οφέλη για την υγεία πέρα από τη βασική διατροφή αξία του προϊόντος. (Biesalski, et. al, 2013).

Πολικά φαινολικά συστατικά

2.1 Ορισμός

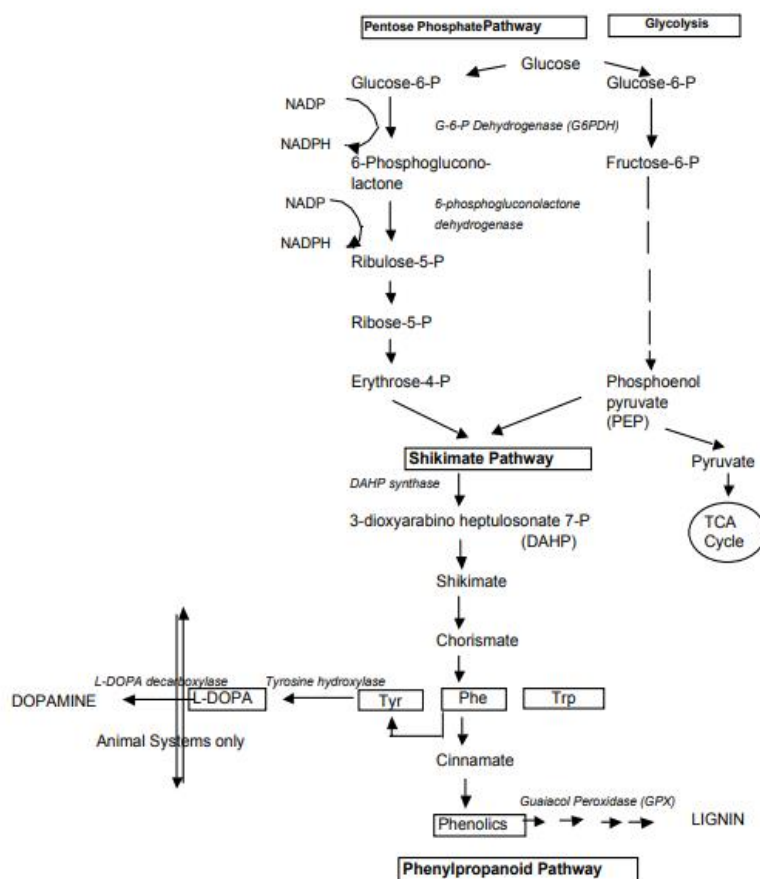
Πολικά φαινολικά συστατικά (ή φαινολικές ενώσεις ή πολυφαινόλες) είναι οργανικές ενώσεις που φέρουν μία ή περισσότερες ομάδες υδροξυλίου ($-OH$) απευθείας συνδεδεμένες σε έναν αρωματικό δακτύλιο και ποικίλουν από απλές δομές με έναν αρωματικό πυρήνα έως σύνθετες και μεγάλου MW συμπυκνωμένες τανίνες (Motilva, et. al, 2013). Στο σχήμα 2.1 φαίνεται η δομή της ένωσης από την οποία προκύπτουν οι φαινολικές ενώσεις.



Σχήμα 2.1. Η πιο απλή Φαινόλη (Vermerris & Nicholson, 2008)

2.2 Βιοσύνθεση Φαινολικών Ενώσεων

Οι φαινολικές ενώσεις είναι δευτερογενείς μεταβολίτες των φυτών, που συντίθεται τόσο κατά τη φυσιολογική ανάπτυξη του φυτού όσο και ως απόκριση σε διάφορες καταστάσεις stress, όπως μόλυνση, τραυματισμός και υπεριώδης ακτινοβολία, και προέρχονται από τη φαινυλαλανίνη και την τυροσίνη (Naczk & Shahidi, 2006). Πιο συγκεκριμένα, συντίθενται κυρίως μέσω των μονοπατιών φωσφοπεντοζών, σικιμικού οξέος και φαινυλοπροπανοειδών, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2 (Randhir, et. al, 2004). Σήμερα είναι γνωστές περισσότερες από 8000 φαινολικές δομές (Zern, et. al, 2005).



Σχήμα 2.2. Μονοπάτια σύνθεσης φαινολικών ενώσεων (Randhir et al., 2004)

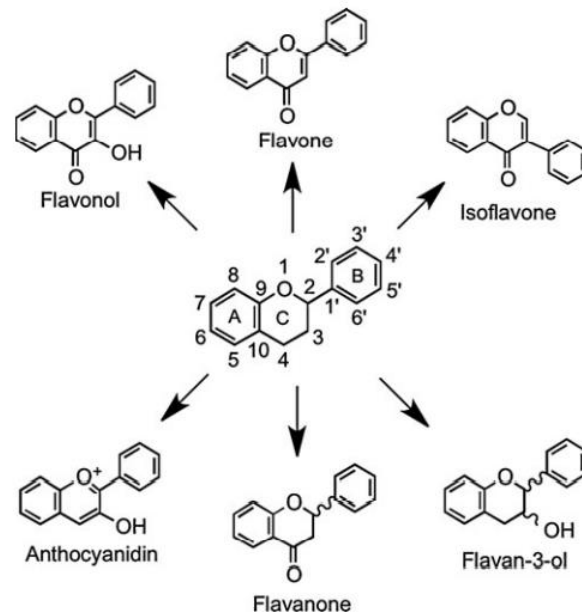
2.3 Ταξινόμηση

Οι φαινολικές ενώσεις αποτελούν μια ομάδα ενώσεων με μεγάλη δομική ποικιλομορφία. Οι περισσότερες φυσικά απαντώμενες φαινολικές ενώσεις βρίσκονται συζευγμένες με μονο- και πολυ- σακχαρίτες, συνδεδεμένους σε μία ή περισσότερες φαινολικές ομάδες, ενώ μπορούν επίσης να εμφανιστούν ως λειτουργικά παράγωγα όπως εστέρες και μεθυλεστέρες. Με βάση της χημική τους δομή διακρίνονται σε: απλές φαινόλες, βενζοϊκά οξέα, φαινυλοξικά οξέα, φαινυλοπροπανοειδή, κινναμωμικά οξέα, στυλβένια, φλαβονοειδή, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα (Balasundram, et. al, 2005).

Ένας άλλος τρόπος ταξινόμησης των φυσικά απαντώμενων φαινολικών ενώσεων είναι στις εξής δύο υποκατηγορίες, φλαβονοειδή και μη-φλαβονοειδή (Motilva, et. al, 2013).

2.3.1. Φλαβονοειδή

Τα φλαβονοειδή αποτελούν τη μεγαλύτερη ομάδα φαινολικών ενώσεων στα φυτά αντιπροσωπεύοντας περίπου τα 2/3 των πολικών φαινολικών ενώσεων, ενώ έχουν αναγνωριστεί περισσότερα από 6000 φλαβονοειδή (Shahidi & Ambigaipalan, 2015). Είναι ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους, που αποτελούνται από 15 άτομα άνθρακα και έχουν την εξής διαμόρφωση: C₆ - C₃ - C₆. Πρακτικά, η δομή αποτελείται από δύο αρωματικούς δακτυλίους A και B ενωμένους με μια γέφυρα τριών ατόμων άνθρακα, συνήθως με τη μορφή ετεροκυκλικού δακτυλίου. Ο αρωματικός δακτύλιος

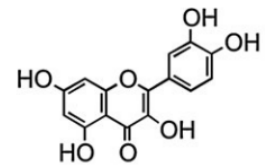


Σχήμα 2.3. Κύριες Τάξεις Φλαβονοειδών (Del Rio et al., 2013)

A προέρχεται από την οδό οξικού/μηλονικού οξέος, ενώ ο δακτύλιος B προέρχεται από φαινυλαλανίνη μέσω της οδού του σικιμικού οξέος. Μεταβολές στα πρότυπα υποκατάστασης του δακτυλίου C οδηγούν στις κύριες τάξεις φλαβονοειδών: φλαβόνες,

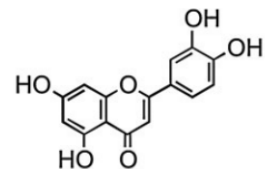
φλαβονόλες, ισοφλαβόνες, φλαβανόνες, φλαβανονόλες, φλαβανόλες (ή κατεχίνες) και ανθοκυανιδίνες, με τις φλαβόνες και τις φλαβονόλες να είναι οι πιο διαδεδομένες και να έχουν τη μεγαλύτερη δομική ποικιλομορφία, ενώ υποκαταστάσεις στους δακτυλίους A και B οδηγούν στη δημιουργία διαφορετικών ενώσεων μέσα στην ίδια υποκατηγορία. Τέτοιες υποκαταστάσεις περιλαμβάνουν οξυγόνωση, αλκυλίωση, γλυκοζυλίωση, ακυλίωση και θείωση (Balasundram, et. al, 2006). Στο σχήμα 2.3 παρουσιάζονται οι κύριες τάξεις φλαβονοειδών.

1. Φλαβονόλες: Οι ενώσεις αυτές διαθέτουν έναν διπλό δεσμό μεταξύ C-2 και C-3 καθώς και μία ομάδα κετόνης στον ετεροκυκλικό δακτύλιο. Στα φυτά έχουν ταυτοποιηθεί περίπου 200 φλαβονόλες (Shahidi & Ambigaipalan, 2015). Οι πιο συνηθισμένες φλαβονόλες είναι η καμπφερόλη, η κερκετίνη, η ισοραμνετίνη και μυρισετίνη που συνήθως απαντώνται ως γλυκοσίτες με σύζευξη στις θέσεις 5, 7, 3', 4' και 5' (Del Rio, et. al, 2013). Η χημική δομή της κερκετίνης παρουσιάζεται στο σχήμα 2.4.



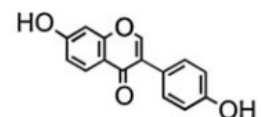
Σχήμα 2.4. Χημική δομή κουερσετίνης (Del Rio et al.,2013)

2. Φλαβόνες: Οι ενώσεις αυτές διαθέτουν έναν διπλό δεσμό μεταξύ C-2 και C-3 καθώς και μία ομάδα κετόνης στον ετεροκυκλικό δακτύλιο. Στα φυτά έχουν ταυτοποιηθεί περίπου 200 φλαβόνες (Shahidi & Ambigaipalan, 2015). Διαφέρουν από τις φλαβονόλες στο ότι δε διαθέτουν οξυγόνωση στο C-3, ενώ μία μεγάλη ποικιλία υποκαταστάσεων είναι δυνατή στις ενώσεις αυτές μετά από υδροξυλίωση, μεθυλίωση, αλκυλίωση, γλυκοζυλίωση. Οι πιο συνηθισμένες φλαβόνες είναι η απιγενίνη, η λουτεολίνη, η γογονίνη και η βαϊκίνη (Del Rio, et. al, 2013). Η χημική δομή της λουτεολίνης παρουσιάζεται στο σχήμα 2.5.



Σχήμα 2.5. Χημική δομή λουτεολίνης (Del Rio et al.,2013)

3. Ισοφλαβόνες: Αποτελούνται από έναν φαινολικό δακτύλιο A συζευγμένο με έναν εξαμελή ετεροκυκλικό δακτύλιο, ενώ ο δακτύλιος B είναι συνδεδεμένος με τον C-3 και όχι τον C-2.



Σχήμα 2.6. Χημική δομή δαϊσοδείνης (Del Rio et al.,2013)

Παρά τις μικρές τους διαφορές με τα αντίστοιχα φλαβονοειδή, κάποια ισοφλαβονοειδή εμφανίζουν μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση, ενώ λόγω της δομικής τους ομοιότητας με τα οιστρογόνα ταξινομούνται ως φυτοοιστρογόνα (Shahidi & Ambigaipalan, 2015; Del Rio, et. al, 2013).

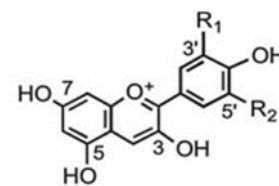
Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η δαΐσδεΐνη και η γενιστεΐνη οι οποίες απαντώνται είτε στην ελεύθερη μορφή τους είτε ως γλυκοζίτες (Del Rio, et. al, 2013). Η χημική δομή της δαΐσδεΐνης παρουσιάζεται στο σχήμα 2.6.

4. Φλαβανόνες: Χαρακτηρίζονται από την απουσία διπλού δεσμού μεταξύ C2 - C3 και την παρουσία ενός κέντρου ασυμμετρίας στον C-2 και εμφανίζονται ως υδροξυλιωμένα, γλυκοζυλιωμένα και O-μεθυλιωμένα παράγωγα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η εσπερετίνη και η ναριγκενίνη (Del Rio, et. al, 2013).

5. Φλαβανονόλες: Χαρακτηρίζονται από την παρουσία απλού δεσμού μεταξύ C2 - C3 και την παρουσία ενός ατόμου οξυγόνου (καρβονυλομάδα) στη θέση 4 και διαφέρουν από τις φλαβανόνες λόγω της ύπαρξης μίας ομάδας υδροξυλίου στη θέση 3 και γι' αυτό συχνά αναφέρονται ως 3-υδροξυ-φλαβανόνες ή διϋδροφλαβονόλες. Χαρακτηριστικά παράδειγμα αποτελούν η ταξιφολίνη και η εγκλετίνη (Shahidi & Ambigaipalan, 2015).

6. Φλαβανόλες: Μαζί με τις ανθοκυάνες ονομάζονται φλαβάνες, λόγω της έλλειψης μίας καρβονυλομάδας στη θέση 3, ενώ τα δύο χειρόμορφα κέντρα στους C2 και C3 παράγουν τέσσερα ισομερή για κάθε επίπεδο υδροξυλίωσης του δακτυλίου B. Οι πιο σημαντικές φλαβανόλες είναι η κατεχίνη (φλαβαν-3-όλη), η επικατεχίνη και η γαλλοκατεχίνη (Shahidi & Ambigaipalan, 2015; Del Rio, et. al, 2013).

7. Ανθοκυάνες: Είναι γλυκοσίτες πολύ-υδρόξυ και πολύ-μεθόξυ παραγώγων του 2-φαινυλοβενζοπυριλίου και αποτελούν τις πιο σημαντικές φυτικές χρωστικές που είναι ορατές στο ανθρώπινο μάτι. Οι διαφορές μεταξύ των μεμονωμένων ανθοκυανών αφορούν στον αριθμό των υδροξυλομάδων, τη φύση και τον αριθμό των σακχάρων που συνδέονται με το μόριο, αλλά και την αντίστοιχη θέση σύνδεσης και τη φύση και τον αριθμό των αλειφατικών ή αρωματικών οξέων που συνδέονται με σάκχαρα. Οι αγλυκόνες των ανθοκυανών ονομάζονται ανθοκυανιδίνες και μέχρι σήμερα έχουν βρεθεί 17 διαφορετικές ενώσεις, ενώ οι πιο κοινές είναι οι εξής 6: η πελαργονιδίνη (πορτοκαλί), η κυανιδίνη (πορτοκαλί-κόκκινη), η πεονιδίνη (πορτοκαλί-κόκκινη), η δελφινιδίνη (μπλε -κόκκινη), η πετουινιδίνη (μπλε -κόκκινη) και η μαλβιδίνη (μπλε -κόκκινη), παρέχοντας έτσι την πλειοψηφία των κόκκινων έως μπλε αποχρώσεων των λουλουδιών, των φρούτων και των φύλλων (Kong, 2003). Η χημική δομή των ανθοκυανινιδίων παρουσιάζεται στο σχήμα 2.7 (Del Rio, et. al, 2013).



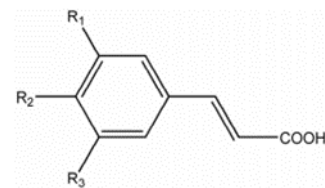
Σχήμα 2.7. Γενική Δομή ανθοκυανινιδίων (Del Rio et al.,2013)

2.3.2 Μη-φλαβονοειδή

Στα μη-φλαβονοειδή κατατάσσονται τα Φαινολικά Οξέα, τα Στιλβένια, οι Κουμαρίνες, οι Λιγνάνες, οι Χαλκόνες και οι Ταννίνες (Motilva, et. al, 2013).

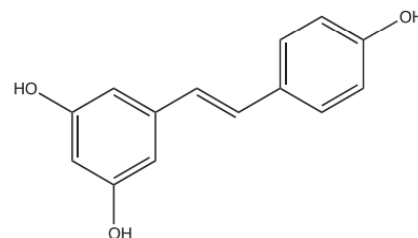
1. Φαινολικά οξέα: Περιλαμβάνουν 2 υποομάδες, τα υδροξυ-βενζοϊκά και τα υδροξυ-κινναμωμικά οξέα, που είναι και τα πιο συνηθισμένα, καθώς και τα παράγωγά τους. Αυτά τα παράγωγα διαφέρουν στο πρότυπο της υδροξυλίωσης και της μεθοξυλίωσης: στους αρωματικούς δακτυλίους τους. Υπό αυστηρή χημική άποψη, μόνο τα παράγωγα του βενζοϊκού οξέος είναι φαινολικά οξέα ενώ τα παράγωγα του κινναμωμικού οξέος είναι φαινυλοπροπανοειδή (Shahidi & Ambigaipalan, 2015).

- ο Υδροξυ-βενζοϊκά (C6 - C1): Βρίσκονται σε διάφορα φρούτα κυρίως με τη μορφή εστέρων (Haminiuk, et. al, 2012), ενώ τα παράγωγα τους συναντώνται κυρίως με τη μορφή γλυκοζιτών (Shahidi & Ambigaipalan, 2015). Τα συνηθέστερα απαντώμενα υδροξυ-βενζοϊκά στα φρούτα είναι το γαλλικό, το βανιλικό, το ελλαγικό και το συριγγικό οξύ (Haminiuk, et. al, 2012). Η γενική χημική δομή τους παρουσιάζεται στο σχήμα 2.8 (Shahidi & Ambigaipalan, 2015).



Σχήμα 2.8. Γενική χημική δομή υδροξυ-βενζοϊκών (Shahidi & Ambigaipalan, 2015).

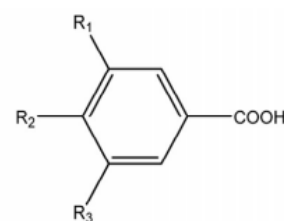
- ο Υδροξυ-κινναμωμικά οξέα (C6 - C3): Αποτελούν αρωματικές ενώσεις με μια πλευρική αλυσίδα τριών ατόμων



- άνθρακα με το *p*-κουμαρικό, το καφεϊκό, το φερουλικό και το σιναπικό οξύ να είναι οι κύριοι εκπρόσωποι (Balasundram, et. al, 2006). Η γενική χημική δομή τους παρουσιάζεται στο σχήμα 2.9 (Shahidi & Ambigaipalan, 2015).

Σχήμα 2.9. Γενική χημική δομή υδροξυ-κινναμωμικών οξέων (Shahidi & Ambigaipalan) 2015)

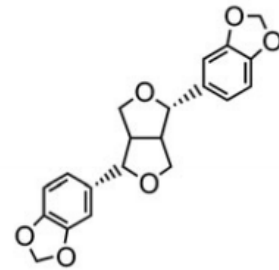
3. Στιλβένια: Έχουν δομή C6 – C2 – C6 και παράγονται στα φυτά ως απάντηση σε ασθένειες, τραυματισμούς και στρες. Το κύριο στιλβένιο είναι η ρεσβερατρόλη (3,5,4'-τριδροξυστιλβένιο), που εμφανίζεται ως ισομερή *cis* και *trans* καθώς και με τη μορφή συζευγμένων παραγώγων, συμπεριλαμβανομένου του 3-O-γλυκοζιτη της *trans*-ρεσβερατρόλης ή πισειΐδης (Del Rio, et. al, 2013). Η πτεροστιλβένη, ένα παράγωγο της ρεσβερατρόλης με μία μόνο ομάδα υδροξυλίου (-OH), έχει βρεθεί να είναι περισσότερο ωφέλιμη από την ρεσβερατρόλη για την υγεία (Shahidi &



Σχήμα 2.10. Χημική δομή *trans*-ρεσβερατρόλη (Shahidi & Ambigaipalan, 2015)

Ambigaipalan, 2015). Η χημική δομή της trans-ρεσβερατρόλης παρουσιάζεται στο σχήμα 2.10 (Shahidi & Ambigaipalan, 2015).

4. Κουμαρίνες (C6 - C3): Διαθέτουν έναν ετεροκυκλικό δακτύλιο με οξυγόνο (Vermerris & Nicholson, 2008), ενώ χαρακτηρίζεται από μια απλή δομή, τη βενζοπυρόνη, στην οποία υπάρχουν πολλές θέσεις υποκατάστασης (Wu, et. al, 2020). Υπάρχουν πολλές διαφορετικές



κουμαρίνες, πολλές από τις οποίες παίζουν ρόλο στην ανθεκτικότητα σε ασθένειες και παράσιτα, καθώς και στην ανοχή στην υπεριώδη ακτινοβολία (Vermerris & Nicholson, 2008), λειτουργώντας παράλληλα ως αντιφλεγμονώδη, αντιπηκτικά, αντιβακτηριακά, αντιμυκητιακά, αντικά, αντικαρκινικά και αντι-υπερτασικά σε διάφορες φαρμακολογικές δραστηριότητες (Wu, et. al, 2020). Χαρακτηριστική κουμαρίνη είναι η ουμπελλιφερόνη, καθώς οι εστέρες της μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υπόστρωμα, σε ενζυματικές δοκιμασίες και σε ανοσοπροσδιορισμούς φθορισμού, για μη ειδική εστεράση (Vermerris & Nicholson, 2008).

Σχήμα 2.11. Χημική δομή σιγσαμίνης (Del Rio et al., 2013)

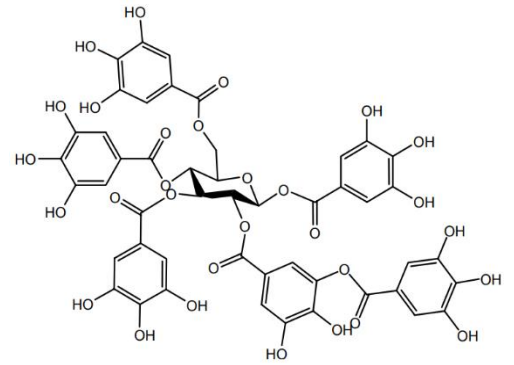
5. Λιγνάνες (C6 - C3): Είναι μια ομάδα ενώσεων με μεγάλη ποικιλομορφία καθώς και μία από τις κυριότερες κατηγορίες φυτοοιστρογόνων, δηλαδή χημικών ουσιών που μοιάζουν με οιστρογόνα. Αποτελούνται κυρίως από δύο τμήματα φαινυλοπροπανοειδών που συνδέονται μέσω του C-8 της πλευρικής τους αλυσίδας και εμφανίζονται συνήθως ως γλυκοζίτες. Στο γαστρεντερικό σωλήνα μετατρέπονται σε ενώσεις (εντεροδιόλη και εντερολακτόνη) που έχουν τόσο οιστρογονικές αλλά και αντι-οιστρογονικές ιδιότητες. Κύρια διατροφική πηγή λιγνανών στα τρόφιμα είναι ο λιναρόσπορος, ενώ χαμηλές συγκεντρώσεις ανευρίσκονται στις φράουλες και στα cranberries (Haminiuk, et. al, 2012). Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η σεκοΐσολαρικρετινόλη η ματαιρετινόλη, η μεδιορετινόλη, η πινορετινόλη, η

σησαμίνη, η σησαμινόλη και η λαρικιρετινόλη. Η δομή της σησαμίνης παρουσιάζεται στο σχήμα 2.11 (Del Rio, et. al, 2013).

6. Χαλκόνες: Οι χαλκόνες και οι διϋδροχαλκόνες αποτελούνται από μία γραμμική αλυσίδα 3 ατόμων C, που συνδέεται με δύο δακτυλίους. Αυτή η αλυσίδα στις χαλκόνες περιέχει έναν διπλό δεσμό, ενώ στις διϋδροχαλκόνες είναι κορεσμένη. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η βουτεΐνη (χαλκόνη), που αποτελεί κίτρινη χρωστική σε άνθη και η φλοριδίνη (διϋδροχαλκόνη), που απαντάται στη ρίγανη και στα φύλλα των μήλων (Vermerris & Nicholson, 2008). Το μεγαλύτερο ποσοστό των χαλκονών στα φυτά και στα εσπεριδοειδή δημιουργείται μέσω του σχηματισμού 4,2,4,6-τετραϋδροξυχαλκόνης (Motilva, et. al, 2013).

7. Ταννίνες: Αποτελούν μια ομάδα ολιγομερών πολυυδροξυ-φλαβαν-3-όλης και πολυμερή με δεσμούς άνθρακα-άνθρακα μεταξύ των υπομονάδων φλαβανόλης. Επιπλέον, είναι πικρές και στυπτικές ουσίες με διαφορετικά μοριακά βάρη (Haminiuk, et. al, 2012). Οι φαινολικές ομάδες τους συνδέονται ισχυρά με τις ομάδες -NH των πεπτιδίων και των πρωτεϊνών, με αποτέλεσμα να αποτρέπουν την υδρόλυση και την πέψη τους στο στομάχι και ως εκ τούτου να κατακρημνίζονται (Shahidi & Ambigaipalan, 2015). Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι ταννινών, οι υδρολυόμενες και οι συμπυκνωμένες (Haminiuk, et. al, 2012).
 - ο Υδρολυόμενες ταννίνες: Αποτελούν εστέρες γαλλικού οξέος και χωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες, τις γαλλοτανίνες και τις ελλαγιτανίνες (Balasundram, et. al, 2006).
 - Γαλλοτανίνες: Έχουν έναν πυρήνα πολυόλης υποκατεστημένο με 10-12 μονάδες γαλλικού οξέος που διαθέτουν χαρακτηριστικούς μετα-εστερικούς δεσμούς ανάμεσά τους. Η πιο συχνά απαντώμενη πολυόλη είναι η D-γλυκόζη, αν και μερικές γαλλοτανίνες περιέχουν ως πυρήνα

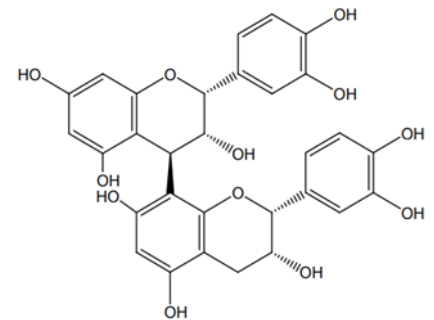
πολυόλης τριτερπενοειδείς μονάδες και μονάδες κατεχίνης. Ένα παράδειγμα γαλλοταννίνης είναι η ένωση 2-O-διγαλλοϋλο-1,3,4,6-τετραγαλλοϋλο-β-D-γλυκοκυρανοζη, που φαίνεται στο σχήμα



2.12 (Vermerris & Nicholson, **Σχήμα 2.12.** Δομή 2-O-διγαλλοϋλο-1,3,4,6-τετραγαλλοϋλο-β-D-γλυκοκυρανοζη (Vermerris & Nicholson, 2008).

- Ελλαγιταννίνες: Προέρχονται από την πεντα-γαλλοϋλο-γλυκόζη, αλλά σε αντίθεση με τις γαλλοταννίνες, διαθέτουν επιπλέον δεσμούς C-C μεταξύ των γειτονικών τμημάτων γαλλικού εστέρα

στο μόριο της πεντα-γαλλοϋλο-γλυκόζης, οι οποίοι σχηματίζονται μέσω οξειδωτικής σύζευξης. Έτσι δημιουργείται μία μονάδα εξαϋδροξυ-διφαινοϋλίου (HHDP), το οποίο σε υδατικό διάλυμα μετατρέπεται σε ελλαγικό οξύ (μέσω αντίδρασης ενδομοριακής εστεροποίησης), από το οποίο πήραν το όνομά

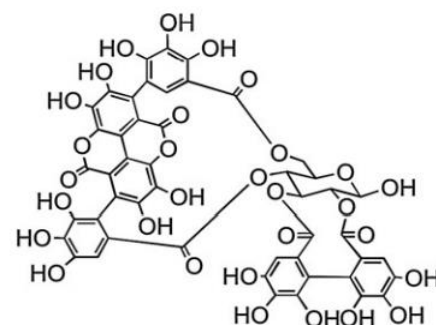


τους οι ελλαγιταννίνες (Vermerris & Nicholson, **Σχήμα 2.13.** Δομή πουνικαλαγίνης (Del Rio et al., 2013)

2008). Χαρακτηριστικά παραδείγματα ελλαγιταννινών αποτελούν η Η-6 σανγκουίνη και η πουνικαλαγίνη (σχήμα 2.13), οι οποίες ανευρίσκονται σε πληθώρα φρούτων όπως στις φράουλες και σε διάφορα μούρα, αλλά και σε ξηρούς καρπούς όπως τα καρύδια και τα φουντούκια (Del Rio, et al, 2013).

- ο Συμπυκνωμένες ταννίνες (C6 - C3 - C6)_n : Είναι ολιγομερή και πολυμερή φλαβονοειδών που αποτελούνται από μονάδες φλαβαν-3-όλης (κατεχίνης) και αναφέρονται επίσης ως προανθοκυανιδίνες καθώς η υδρόλυσή τους

αποδίδει ανθοκυανιδίνες. Τα πολυμερή σχηματίζονται με τη δράση οξέων ή ενζύμων, ενώ όσα από αυτά σχηματίζονται από 2-10 μονομερή ονομάζονται φλαβολάνες, ενώ έχουν ταυτοποιηθεί και πολυμερή με περισσότερες από 50 μονάδες κατεχίνης. Ο βαθμός πολυμερισμού είναι αυτός που καθορίζει την κατακρήμνιση των πρωτεϊνών. Γι'αυτό, υπάρχει το αίσθημα ξηρότητας στο στόμα, μετά την κατανάλωση κρασιού, εξαιτίας της υψηλής ποσότητας συμπυκνωμένων ταννινών. Χαρακτηριστικό



Σχήμα 2.14. Δομή προκυανιδίνης B2 (Vermerris & Nicholson, 2008)

παράδειγμα συμπυκνωμένης ταννίνης είναι η προκυανιδίνη B2, η οποία φαίνεται στο σχήμα 2.14 (Vermerris & Nicholson, 2008).

2.4 Πηγές

Οι φαινολικές ενώσεις είναι δευτερογενείς μεταβολίτες, που υπάρχουν σε πληθώρα φυτών, φυτικών τροφίμων και ποτών (Cheyrier, 2012). Έχουν ταυτοποιηθεί αρκετές χιλιάδες μόρια με δομή φαινόλης σε ανώτερα φυτά αλλά και μερικές εκατοντάδες σε βρώσιμα φυτά (Manach, et. al 2004). Στα φυτά η κατανομή τους σε ιστικό, κυτταρικό και υποκυτταρικό επίπεδο δεν είναι ομοιόμορφη. Οι αδιάλυτες φαινολικές ενώσεις βρίσκονται στα τοιχώματα των κυττάρων, ενώ οι διαλυτές εντός των κυτταρικών κενотоπίων. Τα εξωτερικά στρώματα περιέχουν υψηλότερα επίπεδα φαινολικών από αυτά που βρίσκονται στα εσωτερικά τους μέρη, ενώ αυτά που βρίσκονται στο κυτταρικό τοίχωμα, συμβάλλουν στη μηχανική αντοχή τους και διαδραματίζουν ρυθμιστικό ρόλο στην ανάπτυξη των φυτών και αλλά και στην απόκριση τους στο στρες και τα παθογόνα. Το φερουλικό οξύ και p-κουμαρικό οξύ είναι τα κύρια φαινολικά οξέα των κυτταρικών τοιχωμάτων. Το περιεχόμενο ορισμένων φαινολικών ενώσεων μπορεί να αυξηθεί υπό συνθήκες στρες όπως η υπεριώδης ακτινοβολία, η μόλυνση από παθογόνα και παράσιτα, διάφοροι τραυματισμοί, η ατμοσφαιρική ρύπανση και η έκθεση των φυτών σε ακραίες θερμοκρασίες. Το επίπεδο τους στις φυτικές πηγές εξαρτάται επίσης από παράγοντες όπως οι τεχνικές καλλιέργειας, οι συνθήκες καλλιέργειας, η διαδικασία ωρίμανσης, καθώς και οι συνθήκες επεξεργασίας και αποθήκευσης (Naczk & Shahidi, (2006).

Στα φυτά, τα πολυφαινολικά συστατικά δρουν ως φυτοαλεξίνες, αντιοξειδωτικά, εμπλέκονται στην αναπαραγωγή, την ανάπτυξη, τη ενζυμική αμαύρωση αλλά και, όπως προαναφέρθηκε, στην άμυνα έναντι της υπεριώδους ακτινοβολίας και των παθογόνων. Στα τρόφιμα, είναι υπεύθυνα για το χρώμα των κόκκινων φρούτων, των χυμών και των κρασιών, και επίσης εμπλέκονται στις ιδιότητες γεύσης, οσμής, στην πικρία και τη στυπτικότητα και στην οξειδωτική σταθερότητα των τροφίμων (Naczk & Shahidi, 2006). Πιο συγκεκριμένα, η ενζυμική οξείδωση των φαινολικών ενώσεων, που καταλύεται από πολυφαινολοξειδάση, λακκάση και υπεροξειδάση, εμπλέκεται στην οξειδωτική αμαύρωση που παρατηρείται όταν τα φυτικά κύτταρα διαρηγνύονται λόγω κοπής, συμπίεσης ή ξήρανσης και κατά τη ζύμωση του μαύρου τσαγιού. Η στυπτικότητα αποδίδεται στην καταβύθιση των σιελογόνων πρωτεϊνών από πολυφαινόλες, έναν μηχανισμό που πιθανώς εμπλέκεται στην άμυνα. Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας και αποθήκευσης τροφίμων, οι φαινολικές ενώσεις των φυτών, μετατρέπονται σε μια ποικιλία προϊόντων που συμβάλλουν

στην ποιότητα των φυτικών τροφίμων, πάντα σε συνδυασμό με τα ήδη υπάρχοντα συστατικά τους (Cheynier, 2012). Τέλος, έχει αναγνωριστεί ο πιθανός ρόλος τους στην πρόληψη διαφόρων ασθενειών που σχετίζονται με το οξειδωτικό στρες, όπως ο καρκίνος, οι καρδιαγγειακές και νευροεκφυλιστικές ασθένειες, που οφείλεται τόσο στις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες, όσο και στην πληθώρα τροφίμων και την αφθονία τους στη διατροφή μας (Manach, et. al, 2004).

Οι πολυφαινόλες απαντώνται ευρέως στα φρούτα, τα λαχανικά, τους ξηρούς καρπούς, τους σπόρους, τα ποτά, καθώς και στα επεξεργασμένα τρόφιμα (Nacz & Shahidi, 2006; Shahidi & Ambigaipalan, 2015; Cheynier, 2012). Το κακάο, τα μήλα, το τσάι, τα μούρα, ο καφές, το κρασί, η σοκολάτα, τα κρεμμύδια είναι κοινές πηγές πολυφαινολών στην ανθρώπινη διατροφή (Motilva, et. al, 2013). Οι συγκεντρώσεις τους στα τρόφιμα ποικίλλουν ανάλογα με πολλούς γενετικούς, περιβαλλοντικούς και τεχνολογικούς παράγοντες, μερικοί από τους οποίους μπορεί να ρυθμιστούν με σκοπό τη βελτιστοποίηση του φαινολικού τους περιεχομένου. Τέλος, ορισμένες πολυφαινόλες όπως η κερκετίνη βρίσκονται σε όλα τα φυτικά προϊόντα (φρούτα, λαχανικά, δημητριακά, όσπρια, χυμοί φρούτων, τσάι, κρασί, εγχύσεις κ.λπ.), ενώ άλλες περιορίζονται σε συγκεκριμένες τροφές (φλαβονόνες σε εσπεριδοειδή, ισοφλαβόνες στη σόγια κλπ.), ενώ στις περισσότερες περιπτώσεις, τα τρόφιμα περιέχουν πολύπλοκα μείγματα πολυφαινολών (Manach, et. al, 2004). Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται διαιτητικές πηγές των φυτικών πολυφαινολών (Nacz & Shahidi, 2006)

Πολυφαινόλες	Πηγές
Οξέα	
- Υδροξυκινναμωμικά	Βερίκοκα, καρότα, αχλάδια, δημητριακά, σπανάκι, ντομάτες
- Υδροξυβενζοϊκά	Μούρα, δημητριακά, ελιές
Φλαβονοειδή	
- Ανθοκυανίνες	Μούρα, φράουλες, κεράσια, κόκκινο κρασί, λάχανο, ραπανάκια
- Φλαβανόλες	Βερίκοκα, πράσινο τσάι, κρασί, κακάο, μήλο, κρεμμύδια,
- Φλαβονόλες	Μήλα, κρεμμύδια, ντομάτες, πιπεριές, σοκολάτα, μύρτιλλα, κάπαρη, κόκκινο κρασί, τσάι
- Φλαβανονόλες	σταφύλια
- Φλαβόνες	Μαϊντανός, σέλινο, σιτάρι, ρίγανη
- Ισοφλαβόνες	Σόγια, όσπρια
- Φλαβανόνες	εσπεριδοειδή
Ταννίνες	ρόδια, φράουλες, κόκκινα σμέουρα, ξηροί καρποί, όσπρια, θυμάρι, κανέλα
Χαλκόνες	Μήλα, ντομάτες, κρεμμύδια, πατάτες
Κουμαρίνες	Καρότα, σέλινο, εσπεριδοειδή
Λιγνάνες	Λιναρόσπορος, σουσάμι
Στιλβένια	Σταφύλια, κόκκινο κρασί

Πίνακας 2.1. Διαιτητικές πηγές φυτικών φαινολικών ενώσεων (Nacz & Shahidi, 2006).

Φαινολικά οξέα απαντώνται σε μία μεγάλη ποικιλία τροφίμων. Ενδεικτικά αναφέρονται τα ακόλουθα: Το βανιλλικό οξύ βρίσκεται σε βότανα, όπως η ρίγανη και το θυμάρι, αλλά και στις ελιές κ.ά., το γαλλικό οξύ στο κρασί, το τσάι, το σκόρδο και τα κάστανα, το καφεϊκό οξύ σε φρούτα (φράουλες και διάφορα μούρα), βότανα (θυμάρι και ρίγανη), μπαχαρικά (τζίντζερ), το φερουλικό οξύ σε δημητριακά, σοκολάτα και βότανα (θυμάρι). Οι χαλκόνες συναντώνται σε φρούτα (π.χ. εσπεριδοειδή, μήλα, συμπεριλαμβανομένου του μηλίτη), λαχανικά (π.χ. ντομάτες, κρεμμύδια, φασόλια, πατάτες) και μπαχαρικά (π.χ. γλυκόριζα), με χαρακτηριστικό παράδειγμα τη φλοριδίνη στη ρίγανη, ενώ ο λιναρόσπορος και το σουσάμι περιέχουν υψηλά επίπεδα λιγνανών, όπως επίσης και ορισμένα δημητριακά και φυτικά έλαια (Motilva, et. al, 2013). Τα στυλβένια όπως η ρεσβερατρόλη ανευρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στην διατροφή, κυρίως στο κόκκινο κρασί, ενώ οι κουμαρίνες στα καρότα, στο σέλινο, στο μαϊντανό και τα εσπεριδοειδή (Nacz & Shahidi, 2006). Τέλος, οι ταννίνες ανευρίσκονται σε πληθώρα βρώσιμων φυτών, φρούτων (ρόδια, λωτοί, φράουλες και κόκκινα σμέουρα), βοτάνων και μπαχαρικών (κύμινο, θυμάρι, βανίλια, λυκίσκος, που χρησιμοποιείται για την πικρή μπύρα, και κανέλα) και άλλων προϊόντων όπως ξηροί καρποί, όσπρια και σοκολάτα. Αν και η εμφάνιση ορισμένων κατηγοριών флаβονοειδών περιορίζεται σε λίγα τρόφιμα, π.χ. οι ισοφλαβόνες δαϊσδεΐνη και γενιστεΐνη κυρίως στη σόγια, ή οι флаβανόνες σε εσπεριδοειδή, άλλα флаβονοειδή ανευρίσκονται σε πληθώρα τροφίμων (Motilva, et. al, 2013). Οι флаβονόλες είναι τα πιο συχνά απαντώμενα флаβονοειδή στα τρόφιμα, με κύριους εκπροσώπους την κερκετίνη (λαχανικά όπως τα κρεμμύδια, σοκολάτα, μύρτιλλα και μπαχαρικά όπως η κάπαρη και τα γαρίφαλα) και την καμπφερόλη (τσάι, φασόλια και μπαχαρικά όπως η κάπαρη). Το κόκκινο κρασί και το τσάι περιέχουν επίσης σημαντικές ποσότητες σε γλυκοζυλιωμένες μορφές. Οι флаβόνες είναι λιγότερο συχνά απαντώμενες από τις флаβονόλες. Οι πιο σημαντικές διαιτητικές πηγές είναι ο μαϊντανός και το σέλινο, ενώ μερικά δημητριακά, όπως το κεχρί και το σιτάρι, και κάποια βότανα, όπως το φασκόμηλο, το θυμάρι και η ρίγανη περιέχουν μεγάλες ποσότητες. Οι флаβανόνες βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα εσπεριδοειδή αλλά και σε ντομάτες και σε ορισμένα αρωματικά φυτά όπως η μέντα. Οι флаβανόλες υπάρχουν τόσο στη μορφή μονομερούς (κατεχίνες) όσο και στη μορφή πολυμερούς (προανθοκυανιδίνες). Οι κατεχίνες βρίσκονται σε διάφορα φρούτα όπως τα βερίκοκα, ενώ υπάρχουν επίσης στο κόκκινο κρασί, το πράσινο τσάι και σε παράγωγα κακάου (π.χ. μαύρη σοκολάτα και σοκολάτα

γάλακτος). Τέλος, οι ανθοκυάνες είναι χρωστικές των φρούτων και των λουλουδιών, στα οποία προσδίδουν ροζ, κόκκινο, μπλε ή μοβ χρώμα. Ανευρίσκονται στο κόκκινο κρασί, σε ορισμένες ποικιλίες δημητριακών, σε ορισμένα φυλλώδη λαχανικά (μελιτζάνες, λάχανο, φασόλια, κρεμμύδια, ραπανάκια), και σε φρούτα (μούρα, φράουλες, κεράσια, Κορινθιακή σταφίδα) (Manach, et. al, 2004).

Οι κύριες βάσεις δεδομένων για την εύρεση του περιεχομένου των τροφίμων σε φαινολικές ενώσεις έχουν αναπτυχθεί από το USDA (United States Department of Agriculture), είναι διαθέσιμες σε αρχεία PDF και περιέχουν πληροφορίες για 50 πολυφαινόλες, κυρίως γλυκοζίτες φλαβονοειδών. Ωστόσο, λόγω της μετατροπής των γλυκοζιτών σε άγλυκες μορφές κατά τον προσδιορισμό των συγκεκριμένων ενώσεων διάφορα δυνητικά χρήσιμα στοιχεία έχουν χαθεί. Γι' αυτό, οι Neveu et al. (2010) δημιούργησαν μια ολοκληρωμένη βάση δεδομένων, την «Phenol-Explorer» (<http://phenol-explorer.eu/>) η οποία περιέχει δεδομένα για όλες τις γνωστές φαινολικές ενώσεις στα τρόφιμα .

2.5 Μηχανισμοί Δράσης στον Ανθρώπινο Οργανισμό

Τα τελευταία χρόνια ένας αυξανόμενος αριθμός επιδημιολογικών στοιχείων αλλά και *in vivo* και *ex vivo* μελετών δείχνει ότι οι δίαιτες πλούσιες σε φρούτα και λαχανικά προάγουν την υγεία και δρουν προστατευτικά έναντι μιας μεγάλης ποικιλίας ασθενειών, όπως είναι τα καρδιαγγειακά νοσήματα. Τα ευεργετικά αυτά αποτελέσματα έχουν αποδοθεί σε μεγάλο βαθμό στις πολυφαινόλες, καθώς η πρόσληψη τροφών πλούσιων σε πολυφαινόλες σχετίζεται με μειωμένη εμφάνιση: i) δυσλιπιδαιμίας και αθηροσκλήρωσης, ii) ενδοθηλιακής δυσλειτουργίας και υπέρτασης, iii) ενεργοποίησης αιμοπεταλίων και θρόμβωσης, και κατ' επέκταση επαγωγής και διαιώνισης των καρδιαγγειακών νοσημάτων (Fraga, et. al, 2010).

Εκτός από τα καρδιαγγειακά, οι φαινολικές ενώσεις εμπλέκονται σε μία πληθώρα άλλων ασθενειών, όπως είναι μεταβολικές, νευροεκφυλιστικές, μιτοχονδριακές ασθένειες ακόμη και ο καρκίνος. Οι παραπάνω διαταραχές επηρεάζονται ή/και επάγονται από το οξειδωτικό στρες, λόγω ανισορροπίας οξειδωτικών / αντιοξειδωτικών παραγόντων με τη δημιουργία ελεύθερων ριζών. Τα τρία πιο σημαντικά ένζυμα που εμπλέκονται στην εξάλειψη των ελεύθερων ριζών είναι η δισμουτάση υπεροξειδίου (SOD), η καταλάση (CAT) και η υπεροξειδάση γλουταθειόνης (GSH-Px). Από την άλλη πλευρά, τα δευτερεύοντα ένζυμα αναγωγή γλουταθειόνης (GR), αφυδρογονάση της 6-φωσφορικής-γλυκόζης (G-6-PDH) και S-τρανσφεράση της γλουταθειόνης (GST) εμπλέκονται στην αποτοξίνωση του οργανισμού από τις ελεύθερες ρίζες μειώνοντας τα επίπεδα υπεροξειδίου αλλά και προμηθεύοντας τον με την κατάλληλη ποσότητα μεταβολικών ενδιάμεσων (όπως γλουταθειόνη και NADPH). Τα αντιοξειδωτικά, τόσο από φυσικές όσο και από συνθετικές πηγές συμβάλλουν στον έλεγχο του βαθμού παραγωγής ελεύθερων ριζών καθώς και για την υποστήριξη των αντιοξειδωτικών και αποτοξινωτικών μηχανισμών του οργανισμού (Martins, et. al, 2016). Οι φαινολικές ενώσεις αποτελούν ισχυρά φυσικά αντιοξειδωτικά, καθώς δεσμεύουν ελεύθερες ρίζες αλλά και μεταλλικά κατιόντα (όπως ο σίδηρος και ο χαλκός), τα οποία λειτουργούν ως απαρχητές της οξείδωσης (Fraga, et. al, 2010; Martins, et. al, 2016). Επιπλέον, η ύπαρξη διατροφικών πολυφαινολών στο γεύμα μπορεί να μειώσει την απορρόφηση τοξικών για τον οργανισμό ενώσεων όπως είναι τα υδροϋπεροξειδία και κάποιες αλδεΐδες. Ωστόσο, ένας σημαντικός περιορισμός για την αντιοξειδωτική δράση

των πολυφαινολών είναι η σχετικά χαμηλή βιοδιαθεσιμότητά τους ακόμη και μετά από κατανάλωση τροφίμων πλούσιων σε αυτές.

Εκτός από την αντιοξειδωτική τους λειτουργία, έχουν την ικανότητα να αλληλεπιδρούν με τις κυτταρικές μεμβράνες και πιο συγκεκριμένα με μεμβρανικά λιποειδή και πρωτεΐνες, προκαλώντας κυτταρική απόκριση χωρίς ωστόσο να εισέρχονται στο εσωτερικό των κυττάρων. Τα περισσότερα μόρια πολυφαινολών έχουν τόσο υδρόφοβες όσο και υδρόφιλες περιοχές με αποτέλεσμα να εντοπίζονται σε διάφορα επίπεδα στη μεμβράνη, η αλληλεπίδραση με την οποία οφείλεται στη δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλομάδων των φλαβονοειδών και τις πολικές ομάδες των φωσφολιπιδίων. Έτσι, επιτυγχάνουν να τροποποιήσουν τη δομή και ορισμένα φυσικά χαρακτηριστικά της κυτταρικής μεμβράνης όπως τη ρευστότητα και οι ηλεκτρικές ιδιότητες της, προκαλώντας λειτουργικές αλλαγές όπως μεταβολές στη δραστικότητα μεμβρανικών ενζύμων, αλληλεπίδραση μορίων με τον υποδοχέα τους, ροή ιόντων ή/και μεταβολιτών και στη διαμόρφωση μεταγωγής σήματος και κατ'επέκταση επηρεάζουν την κυτταρική λειτουργία. Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη την αντιοξειδωτική τους ικανότητα, θα μπορούσαν να παρέχουν ένα φυσικό φράγμα για υδροδιαλυτές ρίζες, ενώ όταν εισέρχονται στη λιπιδική διπλοστοιβάδα εν δυνάμει απομακρύνουν λιποδιαλυτές ρίζες προστατεύοντας έτσι τις μεμβράνες και τα συστατικά τους από οξείδωση.

Ένας ακόμη μηχανισμός δράσης των πολυφαινολών είναι η αλληλεπίδρασή τους με ένζυμα, καθώς αποτελούν αποτελεσματικούς αναστολείς μεγάλου αριθμού ενζύμων όπως αυτών που έχουν ως υποστρώματα πουρίνες (κινάσες, ATPάσες, RNA και DNA πολυμεράσες, ριβονουκλεάσες κ.ά.) καθώς και ενζύμων που έχουν ως συμπάραγοντα NADPH (μηλική αφυδρογονάση, γαλακτική αφυδρογονάση κ.ά.). Πιθανώς οι φαινολικές ενώσεις δεσμεύονται στη θέση που κανονικά δεσμεύεται το ATP κι έτσι αναστέλλουν τα ένζυμα της πρώτης κατηγορίας (δρουν ανταγωνιστικά), ενώ το ίδιο μπορεί να συμβεί και στα ένζυμα της δεύτερης, δεδομένου της ομοιότητας της δομής τους με αυτή του ATP.

Επίσης, οι φαινολικές ενώσεις, και πιο συγκεκριμένα κάποιες φλαβανόλες όπως η κατεχίνη και ορισμένες προκυανιδίνες, μπορούν να αλληλεπιδράσουν με μεταγραφικούς παράγοντες κι έτσι να ρυθμίσουν την έκφραση πολυάριθμων γονιδίων που εμπλέκονται στη φλεγμονή και την καρκινογένεση, αναστέλλοντας την δράση του παράγοντα NF-κΒ, ενώ μπορούν να αλληλεπιδράσουν και με διάφορους υποδοχείς. Τα οιστρογόνα των ζώων είναι στεροειδείς ενώσεις που αλληλεπιδρούν με δύο υποδοχείς (ERs) κι έτσι ρυθμίζονται οι

φυσιολογικές τους αποκρίσεις. Έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα η ομοιότητα της δομής των ισοφλαβονών με τα οιστρογόνα, χάρη στην οποία μπορούν να δρουν ως αγωνιστές και ανταγωνιστές τους. Εκτός όμως από τις ισοφλαβόνες άλλα φλαβονοειδή μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τους υποδοχείς οιστρογόνων είναι κάποιες ανθοκυανιδίνες και στιλβένια όπως η ρεσβερατρόλη.

Όπως προαναφέρθηκε, η πρόσληψη τροφών πλούσιων σε πολυφαινόλες βοηθά στην πρόληψη της υπερλιπιδαιμίας, μέσω μείωσης της απορρόφησης των λιπιδίων. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω μείωσης της δραστικότητας της παγκρεατικής λιπάσης. Πιο συγκεκριμένα, η πέψη και η απορρόφηση των λιπιδίων στο γαστρεντερικό σύστημα απαιτεί την ενζυμική υδρόλυση των γαλακτωματοποιημένων τριακυλογλυκερολών. Το μέγεθος των σταγονιδίων λίπους καθορίζει την ενζυμική δραστικότητα, με τα μικρότερα σταγονίδια να επιτρέπουν μεγαλύτερη καταλυτική δραστηριότητα. Οι πολυφαινόλες και ιδιαίτερα οι φλαβονόλες αυξάνουν το μέγεθος των γαλακτωματοποιημένων λιπιδίων, ενώ αλληλεπιδράσεις των υδροξυλομάδων των πολυφαινολών με τις υδρόφιλες κεφαλές της φωσφατιδυλοχολίνης, που είναι προσανατολισμένη προς το εξωτερικό των σταγονιδίων, μέσω δεσμών υδρογόνου μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό συνδέσεων μεταξύ των σταγονιδίων που επίσης αυξάνουν το μέγεθος τους και μειώνουν τη δραστικότητα του ενζύμου.

Τέλος, διάφορα πειράματα σε προσομοιωμένο γαστρικό χυμό (pH=2) δείχνουν πως οι διαιτητικές φαινόλες αλληλεπιδρούν με νιτρώδη και παράγεται μονοξειδίο του αζώτου (NO) στο στομάχι, το οποίο στη συνέχεια διαχέεται και προκαλεί χαλάρωση των λείων μυών (Neveu, et. al, 2010).

Ένα μείγμα εκατοντάδων φαινολικών ενώσεων εισέρχεται στον γαστρεντερικό σωλήνα μέσω της δίαιτας. Ένα μεγάλο μέρος αυτών των PP, και ιδιαίτερα εκείνων που είναι ολιγομερείς και πολυμερείς (συμπυκνωμένες και υδρολυόμενες τανίνες), δεν απορροφώνται στο λεπτό έντερο και φτάνουν στο κόλον, όπου υφίστανται μια σειρά μικροβιακών μετασχηματισμών. Η παρουσία τους εκεί μπορεί να επηρεάσει το μεταβολικό προφίλ του παχέος εντέρου ενισχύοντας ή αναστέλλοντας την παραγωγή προϊόντων ζύμωσης που προκύπτουν από ενδογενείς και διαιτητικές ενώσεις, κι έτσι να τροποποιήσουν τη μικροβιακή σύνθεση και τη λειτουργία του παχέος εντέρου, ευνοώντας την ανάπτυξη συγκεκριμένων μικροβιακών ειδών έναντι άλλων. Μάλιστα, διάφορες μελέτες δείχνουν ότι οι πολικές φαινόλες και τα πλούσια σε πολικές φαινόλες τρόφιμα,

λόγω της παραπάνω τροποποίησης της μικροχλωρίδας οδηγούν τελικά σε οφέλη για την υγεία του ξενιστή, που σχετίζονται με τη φλεγμονή και την παχυσαρκία (Espín, et. al, 2017).

Κλείνοντας, πρέπει να τονιστεί πως παραπάνω αναφέρθηκαν μόνο οι μηχανισμοί δράσης των πολυφαινολών που έχουν θετική επίδραση στην υγεία. Υπάρχουν όμως και αρνητικές επιδράσεις (Fraga, et. al, 2010).

Κεφάλαιο 3°

Σταφίδα και Βιοδραστικά Συστατικά

3.1 Περιεχόμενο Σταφυλιού και Σταφίδας σε Βιοδραστικά Συστατικά

Τα σταφύλια είναι, ποιοτικά και ποσοτικά, πλούσια σε μία ποικιλία πολικών φαινολικών συστατικών, από απλές δομές, μικρού μοριακού βάρους όπως είναι τα φαινολικά οξέα μέχρι πολύπλοκες δομές, όπως ολιγομερείς και πολυμερείς ταννίνες (Garrido, et. al, 2013). Η πιο συχνά απαντώμενη τάξη φαινολικών συστατικών στα σταφύλια είναι τα φλαβονοειδή, εκ των οποίων οι ανθοκυάνες υπάρχουν ως χρωστικές σε μεγάλες συγκεντρώσεις (από 30 έως 750 mg ισοδυνάμων γλυκοζίτη κυανιδίνης (CyGE) ανά 100g φρούτου) στις ερυθρές ποικιλίες κυρίως στο φλοιό των φρούτων, με τη μορφή ανθοκυανιδινών (κυανιδίνη, δελφινιδίνη, πετουινιδίνη, πεονιδίνη και μαλβιδίνη) συνδεδεμένων με σάκχαρα (συνήθως με τη μορφή 3-Ο-γλυκοζιτών) ή/και οργανικά οξέα. Οι κύριες κατηγορίες φλαβονοειδών είναι οι φλαβανόλες (π.χ. κατεχίνη, επικατεχίνη), οι φλαβονόλες (π.χ. καμπφερόλη, κερκετίνη, μυρισετίνη), που υπάρχουν σε ελεύθερη ή δεσμευμένη μορφή, καθώς και απλές δομές όπως τα φαινολικά οξέα (Garrido, et. al, 2013; Chiou, et. al, 2015).

Όσον αφορά στις σταφίδες, το περιεχόμενο τους σε φαινολικά συστατικά κυμαίνεται από 85 mg ισοδυνάμων γαλλικού οξέος (GAE) ανά 100g, για την ξανθιά σταφίδα Τουρκίας έως 1180 mg GAE/100g για τη λευκή ποικιλία από την Αλγερία, με τη βάση δεδομένων PhenolExplorer να δίνει μέση τιμή 1065 mg GAE/100g (Chiou, et. al, 2015). Πιο συγκεκριμένα, οι πιο κοινές φαινολικές ενώσεις στις σταφίδες είναι οι φλαβανόλες (π.χ. κερκετίνη, καμπφερόλη ως γλυκοζυλιωμένα παράγωγα), οι φλαβανόλες (π.χ. κατεχίνη και επικατεχίνη) και δύο υδρόξυ-κινναμωμικά παράγωγα του τρυγικού οξέος (καφταρικό οξύ και κουταρικό οξύ), ενώ περιέχουν και υψηλές ποσότητες ισοφλαβονών (59 mg/100g και 124,7 mg/100g δαϊσδεΐνη και γενιστεΐνη, αντίστοιχα). Σταφίδες που παράγονται στην Τουρκία περιέχουν 1,6-58,1 mg/100g, 4,8-10,6 mg/100g και 4,0-15,1 mg/100g φλαβανόλες, φλαβονόλες και φαινολικά οξέα, αντίστοιχα. Όσον αφορά στις ανθοκυάνες, έχουν βρεθεί διάφορα είδη κυρίως στις σταφίδες που προέρχονται από ερυθρές ή μαύρες ποικιλίες

σταφυλιών. Σε σταφίδες από την Τουρκία, μετά από ξήρανση κόκκινων σταφυλιών ποικιλίας Besni karasi και Antep karasi στον ήλιο, έχουν ανιχνευθεί δεκατρείς ανθοκυάνες με ολικό περιεχόμενο 4,9 και 7,9 mg CyGE/100g, αντίστοιχα, ενώ στις μαύρες σταφίδες έχουν ανιχνευθεί οι 3-Ο-γλυκοζίτες της κυανιδίνης, πετουινιδίνης, πεονιδίνης, δελφινιδίνης και μαλβιδίνης, καθώς και άλλα παράγωγα της κυανιδίνης, με ολικό περιεχόμενο 31,7 mg CyGE/100g. Σε σταφίδες από την Αλγερία, το ολικό περιεχόμενο σε ανθοκυάνες έχει βρεθεί ως 1,0 mg CyGE/100 g επί ξηρής βάσης, ενώ γενικότερα στο είδος *V. vinifera* επικρατεί ο 3-Ο-γλυκοζίτης της μαλβιδίνης, μεταξύ των 3-Ο-γλυκοζιτών των ανθοκυανιδινών. Τέλος, απαντώνται ρεσβερατρόλη, πρωτοκατεχικό και γαλλικό οξύ (Chiou, et. al, 2015).

Όσον αφορά στην Κορινθιακή σταφίδα το ολικό περιεχόμενο της σε φαινολικά συστατικά κυμαίνεται από 152 mg GAE/100g έως 395 mg GAE/100g (Chiou, et. al, 2007; Chiou, et. al, 2014). Πιο συγκεκριμένα, έχουν ανιχνευθεί και ποσοτικοποιηθεί καμπφερόλη, χρυσίνη, ναρινγκενίνη κερκετίνη που παρουσιάζει και τη μεγαλύτερη συγκέντρωση (0,33 mg/100g) (Chiou, et. al, 2007, Kanellos, et. al, 2013), και έως και πέντε 3-Ο-γλυκοζίτες ανθοκυανιδινών, με τον 3-Ο-γλυκοζίτη της μαλβιδίνης να παρουσιάζει τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και το άθροισμα των επιμέρους συγκεντρώσεων να κυμαίνεται από 45-1422 μg CyGE/100g (Chiou, et. al, 2014). Από τις μη φλαβονοειδείς ενώσεις έχουν ανιχνευθεί ρεσβερατρόλη, φαινυλοξικά οξέα (*p*-υδροξύ-φαινυλοξικό, φλωρετικό, και 3,4-διυδροξύ-φαινυλοξικό οξύ), υδροξυκινναμωμικά οξέα (*p*-κουμαρικό οξύ, φερουλικό οξύ, καφεϊκό οξύ), βανιλίνη, τυροσόλη και κυρίως βενζοϊκά οξέα (*p*-υδροξύ-βενζοϊκό οξύ, βανιλικό οξύ, πρωτοκατεχικό οξύ, συριγγικό οξύ και γαλλικό οξύ) (Chiou, et. al, 2007, Kanellos, et. al, 2013).

3.2 Βιοδιαθεσιμότητα

3.2.1 Γενικά

Ως βιοδιαθεσιμότητα (bioavailability) ορίζεται το ποσοστό των βιοδραστικών ενώσεων που απορροφάται από τον εντερικό βλεννογόνο και ως εκ τούτου μπορεί να εκδηλώνει βιολογική δράση, σε σχέση με τη συνολική ποσότητα που προσλαμβάνεται με την τροφή (Fernández-García, et. al, 2009), δηλαδή είναι η ποσότητα των βιοδραστικών ενώσεων της δίαιτας που πέπτονται, απορροφώνται και μεταβολίζονται μέσω φυσιολογικών οδών (Chiou, et. al, 2015). Ο όρος περιλαμβάνει την επαρκή διαθεσιμότητα ενός συστατικού για απορρόφηση, την επαρκή απορρόφησή του από τον εντερικό βλεννογόνο, τον μεταβολισμό του, την κατανομή του στους ιστούς και την ικανότητά του να δρα ευεργετικά σε αυτούς. Τέλος, από φαρμακολογική άποψη, αποτελεί το ρυθμό και το βαθμό στον οποίο το θεραπευτικό τμήμα απορροφάται και έτσι καθίσταται ικανό να εκδηλώσει φαρμακολογική δράση (Fernández-García).

3.2.2 Βιοπροσβασιμότητα και Βιοδιαθεσιμότητα Πολικών Φαινολικών Ενώσεων

Γενικά τα φαινολικά συστατικά είναι βιοδιαθέσιμα, κάτι που είναι γνωστό από μία πληθώρα ερευνών. Ο βαθμός που είναι βιοδιαθέσιμα επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες (Chiou, et. al, 2015). Η παρουσία μεγάλων ποσοτήτων συγκεκριμένων φαινολικών συστατικών έναντι άλλων στη διατροφή δεν συνεπάγεται και επικράτηση τους, καθώς αυτό καθορίζεται από τον βαθμό απορρόφησής τους (Del Rio, et. 2013). Για παράδειγμα, οι ισοφλαβόνες και το γαλλικό οξύ θεωρείται ότι απορροφώνται σε σημαντικές ποσότητες, ενώ οι ανθοκυανίνες και οι προανθοκυανιδίνες είναι τα λιγότερο απορροφώμενα φαινολικά συστατικά (Chiou, et. al, 2015). Επιπλέον, τα φαινολικά συστατικά μπορεί να μεταβολίζονται εκτενώς στους ιστούς του σώματος ή από τη

μικροχλωρίδα του εντέρου, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η δομή τους σε σχέση με εκείνα που καταναλώθηκαν αρχικά (Del Rio, et. 2013). Πιο συγκεκριμένα, έχει φανεί πως στα φρούτα οι φυτικές ίνες επηρεάζουν σημαντικά τη βιοδιαθεσιμότητα των πολυφαινολών, παρεμποδίζοντας την απελευθέρωσή τους από το βλωμό, με αποτέλεσμα να τις εγκλωβίζουν στον γαστρεντερικό αυλό κατά την πέψη (Chiou, et. al, 2015).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι σταφίδες περιέχουν πληθώρα φαινολικών ενώσεων, με επικρατέστερες τα φλαβονοειδή, όπως κερκετίνη και καμπφερόλη, κατεχίνες, ρεσβερατρόλη, δαϊσοδεΐνη, γενιστεΐνη και τα φαινολικά οξέα, όπως καφταρικό και κουταρικό οξύ. Η καμπφερόλη και η κερκετίνη απαντώνται κυρίως σε γλυκοζυλιωμένη μορφή, η οποία υδρολύεται στο λεπτό έντερο και τα άγλυκα συστατικά εμφανίζονται άμεσα στο πλάσμα, κυρίως ως γλυκουρονίδια ή ως σουλφονυλιωμένα παράγωγα, ενώ οι ρουτινοζίτες δεν απορροφώνται στο λεπτό έντερο αλλά μεταφέρονται στο παχύ όπου μεταβολίζονται από την εντερική μικροχλωρίδα. Το πρωτοκατεχικό οξύ αποτελεί τον κύριο μεταβολίτη των ανθοκυανινών *in vivo* και το γαλλικό οξύ απορροφάται πολύ γρήγορα στους ανθρώπους και εμφανίζεται ταχέως στο πλάσμα. Τα υδροξυκιναμωμικά οξέα, καφταρικό και κουταρικό, έχει δειχθεί ότι αποικοδομούνται και μετατρέπονται σε διυδρομορφές από την εντερική μικροχλωρίδα, πριν την απορρόφησή τους στους ανθρώπους, ενώ σε μελέτες σε πειραματόζωα οι εστέρες των φαινολικών οξέων μπορεί να απορροφώνται ακέραιοι στο στομάχι (Williamson & Carughi, 2010).

Όσον αφορά την Κορινθιακή σταφίδα, περιέχει διάφορα φαινολικά μικροσυστατικά, όπως βενζοϊκά οξέα, φαινυλοξικά οξέα και φλαβονοειδή (Chiou, et. al, 2015). Σύμφωνα με μία μελέτη σε υγιείς εθελοντές μετά την κατανάλωση 144 γραμμαρίων (8 μικρομερίδες) Κορινθιακής σταφίδας ανιχνεύτηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν (σε επίπεδο ng/mL) 17 φυτοχημικά, τυροσόλη, p-υδροξυφαινυλοξικό οξύ, 3,4-διυδροξυφαινυλοξικό οξύ, p-υδροξυβενζοϊκό οξύ, βανιλικό οξύ, βανιλίνη, πρωτοκατεχικό οξύ, συριγγικό οξύ, γαλλικό οξύ, φλωρετικό οξύ, φερουλικό οξύ, καφεϊκό οξύ, χρυσίνη, καμπφερόλη, κερκετίνη, ναρινγκενίνη και ολεανολικό οξύ, ενώ σημαντική αύξηση του ολικού φαινολικού περιεχομένου του πλάσματος παρατηρήθηκε 1 h μετά την κατανάλωση. Επιπλέον, η πλειοψηφία των φυτοχημικών που προαναφέρθηκαν, φάνηκε να έχει την υψηλότερη συγκέντρωση στο πλάσμα 1 h μετά την κατανάλωση, ενώ μια δεύτερη αύξηση παρατηρήθηκε 4 h μετά την κατανάλωση πιθανόν λόγω της εντεροηπατικής κυκλοφορίας (Kanellos, et. al, 2013).

3.3 Σταφίδα και Υγεία

3.3.1 Γενικά

Οι ευεργετικές δράσεις των σταφίδων στην ανθρώπινη υγεία είναι πολλές και έχουν παρατηρηθεί και αξιολογηθεί από διάφορες μελέτες. Αρχικά, οι σταφίδες έχουν χαμηλό έως μέτριο γλυκαιμικό δείκτη (GI), ενώ η κατανάλωση σταφίδας φαίνεται να μειώνει τη μεταγευματική απόκριση γλυκόζης και ινσουλίνης και να βελτιώνει τα επίπεδα γλυκόζης στο αίμα. Μελέτη που έγινε σε υπέρβαρα άτομα με προδιαβήτη ή με αυξημένο κίνδυνο εκδήλωσης διαβήτη έδειξε ότι η κατανάλωση σταφίδας πριν από κάθε γεύμα (περίπου 30 g, 3 φορές την ημέρα) φάνηκε να μειώνει σημαντικά τα μεταγευματικά επίπεδα γλυκόζης και γλυκοζυλιωμένης αιμοσφαιρίνης A1c (HbA1c) στο αίμα, συγκρινόμενη με άλλα γευματίδια, χαμηλών θερμίδων, όπως μπισκότα ή κράκερς, με το συνολικό περιεχόμενο των δύο διαιτών σε υδατάνθρακες να μη διαφέρει σημαντικά. Επίσης, η κατανάλωση σταφίδας μειώνει την όρεξη, λόγω αύξησης του αισθήματος κορεσμού που ακολουθεί την κατανάλωσή της και κατ'επέκταση επιδρά πιθανόν στην ρύθμιση του σωματικού βάρους. Μελέτη που έγινε σε παιδιά έδειξε ότι η πρόσληψη σταφίδας μειώνει την όρεξη σε σχέση με άλλα γευματίδια, όπως πατατάκια και μπισκότα, με αποτέλεσμα τη μειωμένη πρόσληψη φαγητού κατά τη διάρκεια μιας περιόδου παρατήρησης 8 ωρών. Το παραπάνω εύρημα οφείλεται εν μέρει, στο περιεχόμενο των σταφίδων σε φυτικές ίνες, οι οποίες από τη μία επιβραδύνουν την γαστρική κένωση με αποτέλεσμα τον κορεσμό και από την άλλη ίσως επηρεάζουν ορεξιογόνες και ανορεξιογόνες ορμόνες του εντέρου που ρυθμίζουν την όρεξη.

Επιπλέον, η κατανάλωση σταφίδας μπορεί να μειώσει την πίεση στο αίμα, πιθανόν εξαιτίας του πλούσιου περιεχομένου της σε διαιτητικές ίνες, κάλιο και φυτοχημικά (Anderson & Waters, 2013). Σε μία συγκριτική μελέτη, οι ενήλικες που κατανάλωναν 1 κούπα σταφίδες μείωσαν την συστολική τους πίεση κατά 2.5 mm Hg και τη διαστολική κατά 0.5 mm Hg, μειώσεις που δε διέφεραν σημαντικά από αυτές των ενηλίκων που αύξησαν το περπάτημα, σε μία περίοδο παρατήρησης 6 εβδομάδων (Puglisi, et. al, 2008). Μία άλλη μελέτη έδειξε η κατανάλωση σταφίδας οδήγησε σε μείωση της συστολικής πίεσης κατά 6.0 έως 10.2 mm Hg σε σχέση με την κατανάλωση άλλων σνακ.

Τέλος, έχει παρατηρηθεί ότι οι σταφίδες έχουν καρδιοπροστατευτικές ιδιότητες, οι οποίες θεωρείται ότι οφείλονται στην μείωση της μεταγευματικής απόκρισης γλυκόζης, της LDL χοληστερόλης, των τριγλυκεριδίων, της οξειδωμένης LDL και του οξειδωτικού στρες που προκαλεί η κατανάλωσή τους. Οι ανωμαλίες των λιποπρωτεϊνών στον ορό, η υπέρταση, ο διαβήτης και η παχυσαρκία συνεισφέρουν σημαντικά στον κίνδυνο εμφάνισης καρδιαγγειακών νοσημάτων, ενώ η οξειδωτική βλάβη στην LDL και σε άλλα συστατικά του αίματος και στο ενδοθήλιο επιταχύνει την αθηροσκληρωτική διαδικασία. Οι φλεγμονώδεις παράγοντες συμβάλλουν επίσης στην έναρξη και την σταδιακή εξέλιξη της αθηροσκληρωτικής καρδιαγγειακής νόσου (Anderson & Waters, 2013). Μελέτη, όπου σύγκρινε την κατανάλωση σταφίδας για δύο εβδομάδες σε σχέση με placebo, έδειξε μείωση στις τιμές νηστείας αλλά και μεταγευματικά των ελεύθερων λιπαρών οξέων ορού, ενώ η μείωση αυτή όσο και των τριγλυκεριδίων θεωρείται ότι οφείλεται στο υψηλό περιεχόμενό τους σε πολυφαινόλες και ινουλίνη (Anderson & Waters, 2013). Επιπλέον, σε μία συγκριτική μελέτη 32 εθελοντές χωρίστηκαν τυχαία σε τρεις ομάδες και κατανάλωσαν 56,5 g, 98.9 ή 155,4 g σταφίδας αντίστοιχα, για 4 εβδομάδες. Τα επίπεδα της οξειδωμένης LDL χοληστερόλης στον ορό μειώθηκαν σημαντικά μετά από 2 εβδομάδες στην πρώτη ομάδα, μετά από 4 εβδομάδες στη δεύτερη, ενώ στην τρίτη ομάδα και στις δύο χρονικές στιγμές της μελέτης. Τέλος, με βάση τη δοκιμασία FRAP, η αντιοξειδωτική ικανότητα στο πλάσμα αυξήθηκε σημαντικά τόσο στη δεύτερη όσο και στην τέταρτη εβδομάδα (Barnes, et. al, 2011).

Εκτός από τα παραπάνω οφέλη, η σταφίδα εμφανίζει μερικές ακόμη ευεργετικές δράσεις για την ανθρώπινη υγεία. Αρχικά, εμποδίζει το σχηματισμό οδοντικής πλάκας καθώς παρεμποδίζεται ο σχηματισμός και η προσκόλληση γλυκανών, με αποτέλεσμα την πρόληψη της φθοράς των δοντιών και των ούλων. Οι σταφίδες είναι επίσης πλούσιες σε φυτοχημικά, τα οποία θεωρούνται προστατευτικοί παράγοντες για τον καρκίνο του στομάχου και του παχέος εντέρου. Τέλος, χάρη στην υψηλή περιεκτικότητά τους σε φαινολικά αντιοξειδωτικά μπορούν να προστατεύσουν το DNA από βλάβες κατά τη διάρκεια έντονης σωματικής δραστηριότητας, μειώνοντας το οξειδωτικό στρες, αποτελώντας έτσι ιδανικό σνακ για τους αθλούμενους (Vasilopoulou, Trichopoulou, 2014).

3.3.2 Κορινθιακή σταφίδα και υγεία

Όσον αφορά την Κορινθιακή σταφίδα, υπάρχουν πολλές μελέτες που κατέδειξαν τα πολλαπλά της οφέλη στην ανθρώπινη υγεία. Αρχικά, μία μελέτη, όπου χρησιμοποιήθηκαν πολικά εκχυλίσματα Κορινθιακής σταφίδας, με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της στον καρκίνο του παχέος εντέρου παρατηρήθηκε αντιφλεγμονώδης δράση και μείωση του πολλαπλασιασμού των καρκινικών κυττάρων του εντέρου, λόγω σημαντικής μείωσης στις τιμές της IL-8, της κυκλοξυγενάσης 2 (COX2), της γλουταθειόνης αλλά και στην ενεργοποίηση της πρωτεΐνης p65, μίας υποομάδας του παράγοντα NF-kappaB, ο οποίος είναι υπεύθυνος για τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων (Kountouri, et. al, 2013).

Σε μία μελέτη, με υγιείς και διαβητικούς εθελοντές, μειώθηκε η μεταγευματική απόκριση γλυκόζης και ινσουλίνης και στις δύο ομάδες, μετά την κατανάλωση 74 g. Κορινθιακής σταφίδας, γεγονός που αποδόθηκε στο αυξημένο περιεχόμενο της σε πολυφαινόλες και διαιτητικές ίνες (Kanellios, et. al, 2013), ενώ σε μία ακόμη μελέτη διάρκειας 6 μηνών σε ασθενείς με σακχαρώδη διαβήτη τύπου II, η πρόσληψη 36 g/d Κορινθιακής σταφίδας οδήγησε σε σημαντική μείωση της διαστολικής πίεσης του αίματος και ταυτόχρονη αύξηση του ολικού φαινολικού περιεχομένου στο πλάσμα (Kanellios, et. al, 2014).

Το οξειδωτικό στρες έχει φανεί ότι συνδέεται με την εμφάνιση παθολογικών καταστάσεων, όπως ο καρκίνος και η αθηροσκλήρωση. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, η οξείδωση της LDL-χοληστερόλης συμβάλλει στην παθογένεση της αθηροσκλήρωσης. Σε μία μελέτη, με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση της Κορινθιακής σταφίδας στην αθηροσκλήρωση και στις φαινολικές ενώσεις στο πλάσμα υπερχοληστερολαιμικών κουνελιών, τα οποία εμφανίζουν ομοιότητες με τα αρχικά στάδια της ασθένειας στον άνθρωπο, φάνηκε ότι οι αθηρωματικές βλάβες μετριάστηκαν και μειώθηκε το οξειδωτικό στρες, μετά την κατανάλωση Κορινθιακής σταφίδας χωρίς να επηρεαστούν οι συγκεντρώσεις της γλυκόζης και των λιπιδίων πλάσματος (Yanni, et. al, 2015).

Τέλος, σε μία πρόσφατη μελέτη όπου χορηγήθηκε Κορινθιακή σταφίδα σε υγιείς εθελοντές πριν την άσκηση, παρατηρήθηκε ότι ήταν το ίδιο αποδοτική με ένα ποτό γλυκόζης στη διατήρηση των επιπέδων γλυκόζης στο αίμα σε φυσιολογικά επίπεδα, μετά από ποδηλασία παρατεταμένης διάρκειας (Deli, et. al, 2018).

Σκοπός

Σκοπός της συγκεκριμένης πτυχιακής εργασίας ήταν η αξιολόγηση της Κορινθιακής Σταφίδας ως προς τα περιεχόμενα βιοδραστικά συστατικά της.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η Κορινθιακή Σταφίδα εμφανίζει υψηλό περιεχόμενο σε πολικές φαινολικές ενώσεις, οι οποίες έχει φανεί ότι δρουν προστατευτικά έναντι μίας πληθώρας διατροφοεξαρτώμενων ασθενειών, οι θετικές επιδράσεις των οποίων οφείλονται στα περιεχόμενα αντιοξειδωτικά τους.

Επιπλέον, είναι γεγονός ότι η Κορινθιακή Σταφίδα αποτελεί μέρος της ελληνικής διατροφής από αρχαιοτάτων χρόνων. Από την άλλη, μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στη σύγχρονη διατροφή, χάρη στα πλεονεκτήματά της, όπως είναι η μεγάλη διάρκεια συντήρησής της, το μικρό κόστος αποθήκευσης και μεταφοράς της, σε σχέση με το φρέσκο σταφύλι, κάτι που την καθιστά ιδανική σε μία σύγχρονη, απαιτητική πραγματικότητα.

Όπως συνάγεται από τα παραπάνω, είναι σημαντικό να εξεταστεί το ολικό φαινολικό της περιεχόμενο. Στην παρούσα πτυχιακή, αξιολογείται το περιεχόμενο της Κορινθιακής Σταφίδας ως προς τα φαινολικά της συστατικά και πιο συγκεκριμένα το ολικό της περιεχόμενο σε πολυφαινόλες καθώς και η αντιοξειδωτική της δράση *in vitro*, με δύο διαφορετικούς τρόπους εκχύλισης. Ο πρώτος περιλαμβάνει 2ωρη εκχύλιση με μέσο παραλαβής την οξινισμένη μεθανόλη, για την μέγιστη παραλαβή των ανθοκυανινών, ενώ ο δεύτερος 24ωρη εκχύλιση με εκχυλιστικό μέσο τη μεθανόλη, για παραλαβή του ολικού φαινολικού περιεχομένου.

ΜΕΡΟΣ Β

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 4°

Πειραματική Διαδικασία

4.1 Δείγματα και δειγματοληψία

Η σταφίδα που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη πτυχιακή μελέτη είναι η Κορινθιακή σταφίδα (*Vitis vinifera*, var. *Argreña*), η συλλογή της οποίας έγινε από επιλεγμένα σταφιδάμπελα της ευρύτερης περιοχής του Αιγίου, της Καλαμάτας, της Ζακύνθου, της Νεμέας και της Ηλείας. Όλα τα δείγματα μέχρι να χρησιμοποιηθούν, και δεδομένων των πολύ χαμηλών επιπέδων περιεχόμενης υγρασίας, αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία δωματίου.

4.2 Προσυγκέντρωση πολικών φαινολικών συστατικών

Εν γένει η παραλαβή των φαινολικών συστατικών από το υπόστρωμα του τροφίμου γίνεται με εκχύλιση. Ως μέσο παραλαβής των φαινολικών συστατικών επιλέχθηκε οξινοσμένη μεθανόλη για τη 2ωρη εκχύλιση και η μεθανόλη για την 24ωρη. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η μεθανόλη αποτελεί το συχνότερα χρησιμοποιούμενο διαλύτη για την εκχύλιση φαινολικών συστατικών (στα οποία συμπεριλαμβάνονται και οι ανθοκυάνες), συγκριτικά με την αιθανόλη ή το νερό (Castañeda-Ovando, et. al, 2009).

Αντιδραστήρια - Όργανα

- Μεθανόλη
- Υδροχλωρικό οξύ
- Πορσελάνινο γουδί
- Αναλυτικός ζυγός (OHAUS) ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (0,0000 g)
- Αναδευτήρας VORTEX (VELP SCIENTIFICA)
- Λουτρό υπερήχων Elma, S 60, Elmasonic
- Επιτραπέζια φυγόκεντρος (HermLe 2320)
- Περιστροφικός εξατμιστήρας (HEIDOLPH LABORATA 4000 EFFICIENT)
- Φυγοκεντρικός εξατμιστήρας (Centrivac concentrator speed vacuum, LABCONCO)
- Αυτόματη πιπέττα Gilson και Tips (100-1000 μ L)

- Ογκομετρικοί σωλήνες (10 mL)
- Γυάλινοι δοκιμαστικοί σωλήνες με βιδωτό πώμα (10 mL, 20 mL, 50 mL)
- Ογκομετρικές φιάλες (2 mL, 500 mL)
- Ποτήρια ζέσεως (10 mL, 100 mL)
- Σπάτουλα ζυγίσεως μικροποσοτήτων

Αναλυτική πορεία

Αρχικά, πολτοποιήθηκε και ομογενοποιήθηκε μηχανικά με πορσελάνινο γουδί ποσότητα ίση με 15 g Κορινθιακής σταφίδας από την κάθε περιοχή ξεχωριστά. Από την πολτοποιημένη μάζα ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό δείγμα (περίπου 1.5 g) με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων σε γυάλινο σωλήνα των 10 mL. Ακολούθησε προσθήκη εκχυλιστικού μέσου (MeOH/HCl 0,1% v/v ή MeOH) και μετά την ανακίνηση σε vortex το μείγμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 15 min. Τέλος, αφέθηκε σε συνθήκες σκότους, σε θερμοκρασία δωματίου, για 2 h / 24 h και με περιοδική ανάδευση σε vortex. Ακολούθησε φυγοκέντρηση στις 3000 rpm για 10 min και συλλογή του εκχυλίσματος. Το υπόλειμμα εκχυλίστηκε τρεις ακόμα φορές με προσθήκη οξινισμένης μεθανόλης ή μεθανόλης (5 mL κάθε φορά). Σε κάθε επόμενη διαδικασία εκχύλισης πραγματοποιήθηκε ανακίνηση σε vortex και συλλογή του εκχυλίσματος στον ίδιο περιέκτη. Ακολούθως, το εκχύλισμα εξατμίστηκε σε φυγοκεντρικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα επανασυστάθηκε σε μεθανόλη μέχρι τελικού όγκου 2 mL. Τα εκχυλίσματα αποθηκεύθηκαν στους -40°C έως ότου αξιολογηθούν. Όλα τα δείγματα εκχυλίστηκαν κατ'ελάχιστον εις τριπλούν.

4.3 Φασματοφωτομετρικοί προσδιορισμοί

4.3.1 Προσδιορισμός του ολικού φαινολικού περιεχομένου με τη δοκιμή Folin-Ciocalteu

Αρχή μεθόδου

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

Αντιδραστήρια-Όργανα

- Αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu (FC)
- Δ/μα Na_2CO_3 (20% w/v)
- Μεθανόλη, απιονισμένο νερό
- Eppendorf σωλήνες (1,5 mL)
- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων
- Αυτόματες πιπέτες και Tips (100-1000 μ L) και (10-100 μ L)
- Ογκομετρικές φιάλες (10 mL, 100 mL)
- Γαλλικό οξύ (Gallic acid, GA), 1 mg/mL σε μεθανόλη
- Φασματοφωτόμετρο ELISA Reader (POWER WAVE X52, BIOTEK)

Αναλυτική πορεία

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

ελέγχου παρασκευάστηκε αντικαθιστώντας το δείγμα τροφίμου με μεθανόλη. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε mg ισοδυνάμων γαλλικού οξέος (GAE) ανά 100 g.

4.3.2 Προσδιορισμός του ολικού περιεχομένου σε φλαβονοειδή

Αρχή μεθόδου

Ο προσδιορισμός του συνολικού περιεχομένου σε φλαβονοειδή πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο των Phaisan et al. (2020). Κατά την προσθήκη των εκχυλισμάτων σε διάλυμα χλωριούχου αργιλίου (AlCl_3) πραγματοποιείται αντίδραση με προϊόν χαρακτηριστικού χρώματος το οποίο φωτομετρείται στα 430 nm. Τα αποτελέσματα εκφράζονται συνήθως ως ισοδύναμα ρουτίνης (RE).

Αντιδραστήρια-Όργανα

- Δ/μα AlCl_3 (10% w/v σε νερό)
- Δ/μα NaNO_2 (5% σε νερό)
- Μεθανόλη
- Eppendorf σωλήνες (1,5 mL)
- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων
- Αυτόματες πιπέττες και Tips (10-100 μL και 100-1000 μL)
- Ογκομετρική φιάλη (250 mL)
- Ρουτίνη (Rutin, Rut.), 100 mg/L σε μεθανόλη
- Φασματοφωτόμετρο ELISA Reader (POWER WAVE X52, BIOTEK)

Αναλυτική πορεία

Ο προσδιορισμός του ολικού περιεχομένου σε φλαβονοειδή πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο των Phaisan et al., (2020). Σε κάθε βοθρίο του φορέα ELISA προστέθηκαν 100 μL εκχυλίσματος και διάλυμα νιτρώδους νατρίου (5% w/v σε νερό, 0,02 mL), ακολούθησε ανάμιξη και μετά από αναμονή 6 λεπτών προστέθηκε επίσης διάλυμα χλωριούχου αργιλίου (10% w/v σε νερό, 0,035 mL) και αφού το μείγμα αφέθηκε σε ηρεμία για περίπου 6 λεπτά, το προϊόν της αντίδρασης φωτομετρήθηκε στα 430 nm ως προς δείγμα ελέγχου, ενώ κατασκευάστηκε πρότυπη καμπύλη αναφοράς με ρουτίνη. Δείγμα ελέγχου παρασκευάστηκε αντικαθιστώντας το δείγμα με μεθανόλη και τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε mg ισοδυνάμων ρουτίνης (RE) ανά 100 g ξηρού φρούτου.

4.4 Εκτίμηση αντιοξειδωτικής δράσης in vitro

Η εκτίμηση της επιδεικνυόμενης αντιοξειδωτικής δράσης in vitro έγινε μέσω της ικανότητάς τους να ανάγουν μεταλλικά κατιόντα (FRAP, PR).

Αρχή μεθόδου

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

Αντιδραστήρια-Όργανα

- Δ/μα $FeCl_3$ (3 mM σε 5 mM HCl)
- Δ/μα 2,4,6-τρι-(2-πυριδύλο)-1,3,5-τριαζίνη (TPTZ, 1 mM σε 0,05M HCl)
- Δ/μα HCl
- Μεθανόλη και νερό
- Eppendorf σωλήνες (1,5 mL)
- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων
- Αυτόματες πιπέττες και Tips (10-100 μ L και 100-1000 μ L)
- Ογκομετρική φιάλη (100 mL)
- Ασκορβικό οξύ (Ascorbic Acid), 0,5 mM σε νερό
- Φασματοφωτόμετρο ELISA Reader (POWER WAVE X52, BIOTEK)

Αναλυτική πορεία

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

Κεφάλαιο 5°

Αποτελέσματα – Συζήτηση

5.1 Αποτελέσματα

Ο πίνακας 5.1 παρουσιάζει τη μέση τιμή ολικού Φαινολικού Περιεχομένου της Κορινθιακής Σταφίδας με βάση την περιοχή προέλευσης, τόσο για τη 2ωρη όσο και για την 24ωρη εκχύλιση. Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο των δειγμάτων Κορινθιακής σταφίδας που αναλύθηκαν κυμάνθηκε ως 296.0 ± 42.5 - 321.8 ± 44.8 mg GAE/100 g για τη 2ωρη εκχύλιση με διαλύτη οξινισμένη μεθανόλη με μέση τιμή 305.4 ± 54.9 mg GAE/100 g. Κατά την 24ωρη εκχύλιση με διαλύτη μεθανόλη η διακύμανση ήταν 183.5 ± 33.6 - 220.3 ± 44.7 mg GAE/100 g, με μέση τιμή 200.3 ± 32.0 mg GAE/100 g.

Πίνακας 5.1 Ολικό Φαινολικό Περιεχόμενο (mg GAE/100 g σταφίδας) Κορινθιακής Σταφίδας

Ολικό Φαινολικό περιεχόμενο mg GAE/100g σταφίδας		
Δείγμα	Εκχύλιση για 2h	Εκχύλιση για 24h
Καλαμάτα	298.4 ± 62.7	190.8 ± 31.8
Νεμέα	308.9 ± 96.2	183.5 ± 33.6
Ηλεία	296.0 ± 42.5	187.2 ± 30.0
Αίγιο	321.8 ± 44.8	219.9 ± 19.9
Ζάκυνθος	302.1 ± 28.2	220.3 ± 44.7
M.O.	305.4 ± 54.9	200.3 ± 32.0

Στον πίνακα 5.2 φαίνονται τα αποτελέσματα που αφορούν την Αντιοξειδωτική Ικανότητα της Κορινθιακής Σταφίδας *in vitro*, η οποία υπολογίστηκε από την ικανότητα πολικών εκχυλισμάτων της να ανάγουν μεταλλικά κατιόντα σιδήρου. Για τη 2ωρη εκχύλιση, η μέση τιμή βρέθηκε 11.1 ± 2.6 mg ισοδυνάμων ασκορβικού οξέος (AAE)/100 g. Αντίστοιχα για την 24ωρη εκχύλιση, η μέση τιμή βρέθηκε ως 6.4 ± 1.5 mg AAE/100 g. Φαίνεται δηλαδή ότι όπως και στην περίπτωση του ολικού φαινολικού περιεχομένου η δίωρη εκχύλιση οδηγεί σε υψηλότερες τιμές περιεχομένου.

Πίνακας 5.2 Αντιοξειδωτική Ικανότητα in vitro (mg ascorbic acid equivalents (AAE)/100 g) Κορινθιακής Σταφίδας

Ικανότητα αναγωγής μεταλλικών κατιόντων mg AAE/100 g σταφίδας		
Δείγμα	Εκχύλιση για 2h	Εκχύλιση για 24h
Καλαμάτα	12.2 ± 3.5	7.5 ± 0.9
Νεμέα	12.2 ± 3.5	5.7 ± 1.5
Ηλεία	13.8 ± 1.8	7.3 ± 2.2
Αίγιο	9.1 ± 2.0	6.0 ± 1.4
Ζάκυνθος	8.2 ± 2.1	5.3 ± 1.4
Μ.Ο.	11.1 ± 2.6	6.4 ± 1.5

Ο πίνακας 5.3 παρουσιάζει τη μέση τιμή του ολικού περιεχομένου φλαβονοειδών στην Κορινθιακή Σταφίδα. Όπως φαίνεται, για τη 2ωρη εκχύλιση, η μέση τιμή είναι 57.7 ± 8.2 mg ισοδυνάμων ρουτίνης (RE)/100 g. Αντίστοιχα για την 24ωρη εκχύλιση, η μέση τιμή είναι 50.1 ± 5.6 mg RE/100 g τιμή που δεν διαφοροποιείται σημαντικά σε σχέση με τη μέση τιμή που βρέθηκε για τη δίωρη εκχύλιση.

Πίνακας 5.3 Ολικό περιεχόμενο σε φλαβονοειδή (mg RE ανά 100 g σταφίδας)

Ολικό περιεχόμενο σε φλαβονοειδή (mg RE ανά 100 g σταφίδας)		
Δείγμα	2h	24h
Καλαμάτα	51.8 ± 12.0	47.6 ± 5.7
Νεμέα	57.9 ± 8.9	45.7 ± 4.7
Ηλεία	59.9 ± 4.1	50.4 ± 8.2
Αίγιο	63.1 ± 9.8	54.5 ± 7.1
Ζάκυνθος	56.0 ± 6.3	52.1 ± 2.5
Μ.Ο.	57.7 ± 8.2	50.1 ± 5.6

Τα αποτελέσματα που βρέθηκαν σε αυτή τη μελέτη συμφωνούν με προηγούμενα ευρήματα. Πιο συγκεκριμένα, στη μελέτη των Chiou et al., 2014, όπου πραγματοποιήθηκε 2ωρη εκχύλιση με οξινισμένη μεθανόλη, το περιεχόμενο σε ολικές φαινόλες είχε βρεθεί ως 152±14 – 394±21 mg GAE/100 g. Η αντιοξειδωτική ικανότητα πολικών εκχυλισμάτων

Κορινθιακής σταφίδας είχε βρεθεί ως $4 \pm 1 - 42 \pm 5$ mg AAE/100 g, σε συμφωνία με την παρούσα μελέτη. Στη μελέτη των Chίου et al., 2007, όπου πραγματοποιήθηκε 24ωρη εκχύλιση, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο ήταν $188 - 246$ mg GAE/100g με μέση τιμή 191 ± 26 mg GAE/100g, σε συμφωνία με την παρούσα μελέτη.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η 2ωρη εκχύλιση παρουσία οξέος φαίνεται να είναι περισσότερο αποτελεσματική για την παραλαβή των ανθοκυανών. Για τις συγκεκριμένες ενώσεις αύξηση του χρόνου εκχύλισης μειώνει το προσδιοριζόμενο περιεχόμενο ανθοκυανών (Chίου et al., 2014). Η 24ωρη εκχύλιση πιθανά να αυξάνει το περιεχόμενο σε άλλες απλές φαινόλες λόγω του παρατεταμένου χρόνου επαφής με το διαλύτη και για το λόγο αυτό η εκχύλιση στην παρούσα μελέτη έλαβε χώρα στους δύο διαφορετικούς χρόνους. Όσον αφορά στο ολικό φαινολικό περιεχόμενο, στη 2ωρη εκχύλιση παρατηρείται μεγαλύτερη μέση τιμή, όπως και στην αντιοξειδωτική ικανότητα, ενώ όσον αφορά το ολικό περιεχόμενο σε φλαβονοειδή οι τιμές είναι μάλλον παρόμοιες.

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης φαίνεται να συμφωνούν με τη βιβλιογραφία. Με δεδομένο ότι στη 2ωρη εκχύλιση παρουσία οξέος αναμένεται να παραληφθούν οι περιεχόμενες στο τρόφιμο ανθοκυάνες, εξηγείται το γεγονός ότι οι τιμές για την αντιοξειδωτική ικανότητα *in vitro* είναι υψηλότερες μετά τη 2ωρη εκχύλιση. Από την άλλη, με δεδομένο ότι οι περιεχόμενες ανθοκυάνες συμβάλλουν στο ολικό φαινολικό περιεχόμενο του εκχυλίσματος και του τροφίμου και ότι κατά την εκχύλιση για 24 ώρες αναμένεται ότι το εκχύλισμα θα είναι φτωχό σε ανθοκυάνες, ιδιαίτερος αν ληφθεί υπ' όψιν ότι το εκχυλιστικό μέσο στην τελευταία περίπτωση δεν περιείχε οξύ, εξηγείται το γεγονός ότι το ολικό φαινολικό περιεχόμενο είναι υψηλότερο κατά τη 2ωρη εκχύλιση, αφού σε αυτό συμβάλλει και η παρουσία των ανθοκυανινών.

Στη μελέτη των Panagoroulou et al., 2021, όπου πραγματοποιήθηκε 2ωρη εκχύλιση με οξινισμένη μεθανόλη, προσδιορίστηκε το περιεχόμενο φλαβονολών ως 7.7 ± 2.0 mg RE/100 g και των φλαβονών / φλαβονολών ως 22 ± 1 mg RE/100 g. Ως εκ τούτου το περιεχόμενο στις εν λόγω κατηγορίες φλαβονοειδών, αθροιστικά, υπολογίζεται ως 29 mg RE/100 g. Στην παρούσα μελέτη προσδιορίστηκε το ολικό περιεχόμενο σε φλαβονοειδή, το οποίο είναι ίσο με 57.7 ± 8.2 mg RE/100 g στη 2ωρη εκχύλιση. Η τιμή αυτή είναι υψηλότερη από το άθροισμα φλαβανολών, φλαβονών και φλαβονολών, επειδή αποτελεί το ολικό περιεχόμενο σε φλαβονοειδή, και στο οποίο περιλαμβάνονται και άλλες κατηγορίες φλαβονοειδών που υπάρχουν στην Κορινθιακή, όπως ισοφλαβόνες, ανθοκυάνες, φλαβανόνες.

5.2 Συμπεράσματα

Η Κορινθιακή σταφίδα αποτελεί παραδοσιακό μεσογειακό τρόφιμο που περιέχει πολικές φαινολικές ενώσεις.

Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο των δειγμάτων Κορινθιακής σταφίδας που αναλύθηκαν κυμάνθηκε ως 296.0 ± 42.5 - 321.8 ± 44.8 mg GAE/100 g για τη 2ωρη εκχύλιση με διαλύτη οξινισμένη μεθανόλη, ενώ για την 24ωρη με διαλύτη μεθανόλη ήταν 183.5 ± 33.6 - 220.3 ± 44.7 mg GAE/100 g. Η αντιοξειδωτική δράση πολικών εκχυλισμάτων σταφίδας ήταν 8.2 ± 2.1 - 13.8 ± 1.8 mg AAE/100 g για τη 2ωρη, ενώ για την 24ωρη ήταν 5.3 ± 1.4 - 7.5 ± 0.9 mg AAE/100 g. Τέλος, το ολικό περιεχόμενο σε флаβονοειδή κυμάνθηκε ως 51.8 ± 12.0 - 63.1 ± 9.8 mg RE/100 g για τη 2ωρη εκχύλιση, ενώ για την 24ωρη ήταν 45.7 ± 4.7 - 54.5 ± 7.1 mg RE/100 g.

Η εφαρμογή διαφορετικών διαδικασιών εκχύλισης οδήγησε σε διαφοροποιήσεις ως προς το περιεχόμενο σε ολικές φαινόλες και ολικά флаβονοειδή και ως προς την εκτιμώμενη αναγωγική δράση *in vitro*. Η 2ωρη εκχύλιση παρουσία οξέος φαίνεται να είναι περισσότερο αποτελεσματική για την παραλαβή των ανθοκυανών που συμβάλλουν στο προσδιοριζόμενο περιεχόμενο ολικών φαινολών και флаβονοειδών και υποστηρίζουν τα ευρήματα της μελέτης.

Βιβλιογραφία

1. Anderson, J. W., & Waters, A. R. (2013). Raisin consumption by humans: effects on glycemia and insulinemia and cardiovascular risk factors. *Journal of food science*, 78(s1), A11-A17.
2. Arnous, Anis, Dimitris P. Makris, and Panagiotis Kefalas. "Correlation of pigment and flavanol content with antioxidant properties in selected aged regional wines from Greece." *Journal of Food Composition and Analysis* 15.6 (2002): 655-665.
3. Balasundram, N., Sundram, K., & Samman, S. (2006). Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food chemistry*, 99(1), 191-203.
4. Barnes, J. L., Holt, R., Schramm, D., Waters, A. R., Painter, J. E., & Keen, C. (2011). Raisin consumption may lower circulating oxidized LDL levels, potentially decreasing the risk for coronary artery disease. *Journal of the American Dietetic Association*, 111(9), A46.
5. Biesalski, H. K., Dragsted, L. O., Elmadfa, I., Grossklaus, R., Müller, M., Schrenk, D., ... & Weber, P. (2009). Bioactive compounds: Definition and assessment of activity. *Nutrition*, 25(11-12), 1202-1205.
6. Castañeda-Ovando, Araceli, et al. "Chemical studies of anthocyanins: A review." *Food chemistry* 113.4 (2009): 859-871.
7. Cheynier, V. (2012). Phenolic compounds: from plants to foods. *Phytochemistry reviews*, 11(2), 153-177.
8. Chiou, A., Karathanos, V. T., Mylona, A., Salta, F. N., Preventi, F., & Andrikopoulos, N. K. (2007). Currants (*Vitis vinifera* L.) content of simple phenolics and antioxidant activity. *Food chemistry*, 102(2), 516-522.
9. Chiou, A., Panagopoulou, E., & Karathanos, V. (2015). Handbook of Anthocyanins L. M. Warner (Ed.) *Chapter 15: Anthocyanins and other flavonoids in dried fruits of the Mediterranean area*.
10. Chiou, A., Panagopoulou, E., Fotini Gatzali, Stephania De Marchi, Vaios T. Karathanos (2014). Anthocyanins content and antioxidant capacity of Corinthian currants (*Vitis vinifera* L., var. *Apyrena*) *Food Chemistry* 146, 157-165
11. Del Rio, D., Rodriguez-Mateos, A., Spencer, J. P., 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.
12. Espín, J. C., González-Sarriás, A., & Tomás-Barberán, F. A. (2017). The gut microbiota: A key factor in the therapeutic effects of (poly) phenols. *Biochemical pharmacology*, 139, 82-93
 13. Fabani, M. P., Baroni, M. V., Luna, L., Lingua, M. S., Monferran, M. V., Paños, H., ... & Feresin, G. E. (2017). Changes in the phenolic profile of Argentinean fresh grapes during production of sun-dried raisins. *Journal of Food Composition and Analysis*, 58, 23-32.
 14. Fernández-García, E., Carvajal-Lérida, I., & Pérez-Gálvez, A. (2009). In vitro bioaccessibility assessment as a prediction tool of nutritional efficiency. *Nutrition research*, 29(11), 751-760.
 15. Fraga, C. G., Galleano, M., Verstraeten, S. V., & Oteiza, P. I. (2010). Basic biochemical mechanisms behind the health benefits of polyphenols. *Molecular aspects of medicine*, 31(6), 435-445.
 16. Garrido, J., & Borges, F. (2013). Wine and grape polyphenols—A chemical perspective. *Food research international*, 54(2), 1844-1858.
 17. Haminiuk, C. W., Maciel, G. M., Plata-Oviedo, M. S., & Peralta, R. M. (2012). Phenolic compounds in fruits—an overview. *International Journal of Food Science & Technology*, 47(10), 2023-2044.
 18. Kamiloglu, S., Toydemir, G., Boyacioglu, D., Beekwilder, J., Hall, R. D., & Capanoglu, E. (2016). A review on the effect of drying on antioxidant potential of fruits and vegetables. *Critical reviews in food science and nutrition*, 56(sup1), S110-S129.
 19. Kanellos, P. T., Kaliora, A. C., Gioxari, A., Christopoulou, G. O., Kalogeropoulos, N., & Karathanos, V. T. (2013). Absorption and bioavailability of antioxidant phytochemicals and increase of serum oxidation resistance in healthy subjects following supplementation with raisins. *Plant foods for human nutrition*, 68(4), 411-415.
 20. Kanellos, P. T., Kaliora, A. C., Gioxari, A., Christopoulou, G. O., Kalogeropoulos, N., & Karathanos, V. T. (2013). Absorption and bioavailability of antioxidant phytochemicals and increase of serum oxidation resistance in healthy subjects

- following supplementation with raisins. *Plant foods for human nutrition*, 68(4), 411-415.
21. Kanellos, P. T., Kaliora, A. C., Liaskos, C., Tentolouris, N. K., Perrea, D., & Karathanos, V. T. (2013). A study of glycemic response to Corinthian raisins in healthy subjects and in type 2 diabetes mellitus patients. *Plant foods for human nutrition*, 68(2), 145-148.
 22. Kanellos, P. T., Kaliora, A. C., Tentolouris, N. K., Argiana, V., Perrea, D., Kalogeropoulos, N., Kountouri, A. M., & Karathanos, V. T. (2014). A pilot, randomized controlled trial to examine the health outcomes of raisin consumption in patients with diabetes. *Nutrition*, 30(3), 358-364.
 23. Kong, J. M., Chia, L. S., Goh, N. K., Chia, T. F., & Brouillard, R. (2003). Analysis and biological activities of anthocyanins. *Phytochemistry*, 64(5), 923-933.
 24. Kountouri, A. M., Gioxari, A., Karvela, E., Kaliora, A. C., Karvelas, M., & Karathanos, V. T. (2013). Chemopreventive properties of raisins originating from Greece in colon cancer cells. *Food & function*, 4(3), 366-372.
 25. Makris, Dimitris P., George Boskou, and Nikolaos K. Andrikopoulos. "Polyphenolic content and in vitro antioxidant characteristics of wine industry and other agri-food solid waste extracts." *Journal of Food Composition and Analysis* 20.2 (2007): 125-132.
 26. Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Rémésy, C., & Jiménez, L. (2004). Polyphenols: food sources and bioavailability. *The American journal of clinical nutrition*, 79(5), 727-747.
 27. Martínez-González, M. A., Salas-Salvadó, J., Estruch, R., Corella, D., Fitó, M., Ros, E., & Predimed Investigators. (2015). Benefits of the Mediterranean diet: insights from the PREDIMED study. *Progress in cardiovascular diseases*, 58(1), 50-60.
 28. Martins, N., Barros, L., & Ferreira, I. C. (2016). In vivo antioxidant activity of phenolic compounds: Facts and gaps. *Trends in Food Science & Technology*, 48, 1-12.
 29. Mejia-Meza, E. I., Yanez, J. A., Remsberg, C. M., Takemoto, J. K., Davies, N. M., Rasco, B., & Clary, C. (2010). Effect of dehydration on raspberries: polyphenol and anthocyanin retention, antioxidant capacity, and antiadipogenic activity. *Journal of Food Science*, 75(1), H5-H12.

30. Miletić, N., Mitrović, O., Popović, B., Nedović, V., Zlatković, B., & Kandić, M. (2013). Polyphenolic Content and Antioxidant Capacity in Fruits of Plum (*Prunus domestica* L.) Cultivars "V aljevka" and "Mildora" as Influenced by Air Drying. *Journal of Food Quality*, 36(4), 229-237.
31. Motilva, M. J., Serra, A., & Macià, A. (2013). Analysis of food polyphenols by ultra high-performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry: An overview. *Journal of Chromatography A*, 1292, 66-82.
32. Naczek, M., & Shahidi, F. (2006). Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 41(5), 1523-1542.
33. Neveu, V., Perez-Jiménez, J., Vos, F., Crespy, V., du Chaffaut, L., Mennen, L., ... & Scalbert, A. (2010). Phenol-Explorer: an online comprehensive database on polyphenol contents in foods. *Database*, 2010.
34. Omolola, A. O., Jideani, A. I. O., & Kapila, P. F. (2017). Quality properties of fruits as affected by drying operation. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57(1), 95-108. doi: 10.1080/10408398.2013.859563
35. Panagopoulou, E. A., Chiou, A., Bimpikis, M., Mouraka, P., Mangiorou, E., & Karathanos, V. T. (2021). Dried fruits: phytochemicals and their fate during in vitro digestion. *International Journal of Food Science & Technology*.
36. Panagopoulou, E. A., Chiou, A., Nikolidaki, E. K., Christea, M., & Karathanos, V. T. (2019). Corinthian raisins (*Vitis vinifera* L., var. Apyrena) antioxidant and sugar content as affected by the drying process: a 3-year study. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 99(2), 915-922.
37. Patras, A., Brunton, N. P., O'Donnell, C., & Tiwari, B. K. (2010). Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. *Trends in Food Science & Technology*, 21(1), 3-11.
38. Phaisan, S., Yusakul, G., Sakdamas, A., Taluengjit, N., Sakamoto, S., & Putalun, W. (2020). A green and effective method using oils to remove chlorophyll from *Chromolaena odorata* (L.) RM King & H. Rob. *Songklanakarin Journal of Science & Technology*, 42(5).

39. Puglisi, M. J., Vaishnav, U., Shrestha, S., Torres-Gonzalez, M., Wood, R. J., Volek, J. S., & Fernandez, M. L. (2008). Raisins and additional walking have distinct effects on plasma lipids and inflammatory cytokines. *Lipids in health and disease*, 7(1), 1-9.
40. Randhir, R., Lin, Y. T., Shetty, K., & Lin, Y. T. (2004). Phenolics, their antioxidant and antimicrobial activity in dark germinated fenugreek sprouts in response to peptide and phytochemical elicitors. *Asia Pacific journal of clinical nutrition*, 13(3).
41. Shahidi, F., & Ambigaipalan, P. (2015). Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects—A review. *Journal of functional foods*, 18, 820-897.
42. Vasilopoulou, E., Trichopoulou, A. (2014). Greek raisins: A traditional nutritious delicacy *Journal of Berry Research* 4 (2014) 117–125
43. Vermerris, W., & Nicholson, R. (2008). *Phenolic Compound Biochemistry*. Springer, Dordrecht.
44. Wheeler, M. L. (2003). Nutrient database for the 2003 exchange lists for meal planning. *Journal of the American Dietetic Association*, 103(7), 894-920.
45. Williamson, G., & Carughi, A. (2010). Polyphenol content and health benefits of raisins. *Nutrition Research*, 30, 511–519
46. Wu, Y., Xu, J., Liu, Y., Zeng, Y., & Wu, G. (2020). A Review on Anti-Tumor Mechanisms of Coumarins. *Frontiers in Oncology*, 10.
47. Zern, T. L., & Fernandez, M. L. (2005). Cardioprotective effects of dietary polyphenols. *The Journal of nutrition*, 135(10), 2291-2294.
48. Βαγιάνου Ι., (1986). «Πρακτική Αμπελουργία-Οινολογία», εκδόσεις Ψυχάλου.
49. Ίτσκου, Ι. (2011). Γραμμή Επεξεργασίας και Τυποποίησης Κορινθιακής Σταφίδας Ε. Α. Σ. Μεσσηνίας. Πτυχιακή εργασία. Ανώτατο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Καλαμάτας, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας, Τμήμα Τεχνολογίας Γεωργικών Προϊόντων
50. Κριμπά Β. Δ. (2006). *Ελληνική Αμπελογραφία. 1 τόμος*
51. Λογοθέτης, Β.Χ. (1975). «Συμβολή της αμπέλου και του οίνου στο πολιτισμό της Ελλάδος και της Ανατολικής Μεσογείου», τόμος ΙΖ ' Θεσσαλονίκη.

52. Μπελέκος, Β. (2007) Προσδιορισμός Ανθοκυανινών σε Σταφίδες. Μεταπτυχιακή Διατριβή. *Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Επιστήμη Διαιτολογίας-Διατροφής, Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών με Κατεύθυνση Κλινική Διατροφή*
53. Μπλούκας, Ι. Γ. (2017). *Επεξεργασία & Συντήρηση Τροφίμων*. Αθήνα, Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε.
54. Νικάκου, Μ. (2018). Γενετική Μελέτη Ορισμένων Γηγενών ποικιλιών Αμπέλου (*Vitis Vinifera* L.) με τη χρήση Μοριακών Μεθόδων. Μεταπτυχιακή Διατριβή. *Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Αμπελουργία-Οινολογία»*
55. Σπυρόπουλος, Γ. (2014). Η καλλιέργεια της επιτραπέζιας σταφίδας (Σουλτανίνα-Κορινθιακή), το σταφιδικό ζήτημα και η εμπορική της προώθηση. Πτυχιακή εργασία. *Ανώτατο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Πρόγραμμα Ηλείου, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας, Τμήμα Φυτικής Παραγωγής*
56. Σταυρακάκης, Μ. (1986). «Σταφιδοποιία-σημειώσεις».