



**ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ**

ΤΜΗΜΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΩΝ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΛΩΝ
ΣΕ ΦΥΤΑ ΤΗΣ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑΣ SOLANACEAE**



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΤΑΘΗ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ (Α.Μ.2009/0055)

ΣΥΝΑΜΟΓΛΟΥ ΣΟΦΙΑΣ (Α.Μ.2008/0019)

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ:

ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΛΑ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2014

**ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ**

ΤΜΗΜΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΟΠΩΡΟΚΗΠΕΥΤΙΚΩΝ – ΒΟΤΑΝΙΚΗΣ

**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΩΝ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΛΩΝ
ΣΕ ΦΥΤΑ ΤΗΣ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑΣ SOLANACEAE**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΤΑΘΗ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ

ΣΥΝΑΜΟΓΛΟΥ ΣΟΦΙΑΣ

ΕΙΣΗΓΗΤΡΙΑ/ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ:

ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΛΑ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2014

Ευχαριστίες – Πρόλογος

Η παρούσα πτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε κατά το χρονικό διάστημα Ιουνίου – Νοεμβρίου 2014.

Η υπόδειξη του θέματος έγινε από την Καθηγήτρια Εφαρμογών Γιαννακούλα Αναστασία. Εκφράζουμε τις θερμές μας ευχαριστίες τόσο για την πολύτιμη καθοδήγηση της, όσο και για τον χρόνο που μας αφιέρωσε για τις τελικές διορθώσεις του τελικού κειμένου καθ' όλη τη διάρκεια πραγματοποίησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Τέλος, θα θέλαμε να εκφράσουμε την ευγνωμοσύνη μας στους γονείς μας, για την ενθάρρυνση, την καθοδήγηση και την ηθική και υλική υποστήριξη που μας προσέφεραν από την έναρξη των σπουδών μας.

Θεσσαλονίκη, Νοέμβριος 2014.

Πίνακας Συντμήσεων

(ABTS•) = κατιοντική ρίζας του δις-αμμωνιακού άλατος του 2,2-αζινο-δις-(3-αιθυλοβενζοθειαιζολινο-6-σουλφονικού οξέος)

(Al) = αργίλιο

(APX) = ασκορβική υπεροξειδάση

(C) = άνθρακας

(CAT) = καταλάση

(CBA) = *Crocin Bleaching Assay* (δοκιμή αποχρωματισμού της κροκίνης)

(CD-LC) = *Circular Dichroism Liquid Chromatography* (υγρή χρωματογραφία με ανιχνευτή κυκλικού διχρωισμού)

(COX-2) = κυκλο-οξυγενάση

(Cu) = χαλκός

(DHAR) = διυδροασκορβική ρεδοκτάση

(DNA) = *Deoxyribonucleic Acid* (δε(σ)οξυριβο(ζο)νουκλεϊ(νι)κό οξύ)

(DPPH•) = συνθετική ρίζας 1,1-διφαινυλο-2-πικρυλυδραζυλίου

(DPPH:H) = 1,1-διφαινυλ-2-μικρυλυδραζινη

(F-C) = χρωματομετρική δοκιμή Folin-Ciocalteu

(Fe) = σίδηρος

(GPX) = υπεροξειδάση της γλουταθειόνης

(GR) = αναγωγή (ρεδοκτάση) της γλουταθειόνης

(HAT) = *Hydrogen Atom Transfer* (μεταφορά ατόμου υδρογόνου)

(H₂O₂) = υπεροξείδιο του υδρογόνου

(HPLC) = *High Performance Liquid Chromatography* (ύγρη χρωματογραφία υψηλής απόδοσης)

(HRP) = δράση ενζύμου περοξειδάσης

(IR-LC) = *Infrared Liquid Chromatography* (υγρή χρωματογραφία με ανιχνευτή υπερύθρου)

(LDL) = *Low Density Lipoprotein* (λιποπρωτεΐνη χαμηλής πυκνότητας)

(MDHAR) = μονοδιυδροασκορβική ρεδοκτάση

(MS-NMR) = *Nuclear Magnetic Resonance* (φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού)

(Na) = νάτριο

(NaNO₂) = νιτρώδες νάτριο

(NMR-LC) = *Liquid Magnetic Resonance-Liquid Chromatography* (υγρή χρωματογραφία-φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού)

(NO[•]) = νιτροξειδίο

(O) = οξυγόνο

(¹O₂) = μονήρες οξυγόνο

(O₂[•]) = υπεροξειδίο του οξυγόνου

(O³) = όζον

(OH[•]) = ρίζα του υδροξυλίου

([•]O₂H) = υπερωδροξυλική ρίζα

(OONO) = υπεροξυνιτρώδες ανιόν

(ORAC) = *Oxygen Radical Absorbance Capacity*

(ROS) = *Reactive Oxygen Species*

(RP-HPLC) = *Reversed-phase-High Performance Liquid Chromatography* (υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης ανάστροφης φάσης)

(SET) = *Single Electron Transfer*

(SOD) = υπεροξειδική δισμουτάση

(UV-Vis) = *Ultraviolet-visible* (ανιχνευτής υπεριώδους ορατού)

(Zn) = ψευδάργυρος

Περιεχόμενα

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	σελ 3
1.1 ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ – ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ	σελ 6
1.1.1 Γενικά	σελ 6
1.1.2 Ελεύθερες ρίζες και ενεργές μορφές οξυγόνου (ROS)	σελ 7
1.1.3 Αντιοξειδωτικοί μηχανισμοί άμυνας	σελ 9
1.2 ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	σελ 10
1.2.1 Δομή και κατηγορίες των φαινολικών ενώσεων	σελ 12
1.2.2 Η σημασία των φαινολικών ενώσεων	σελ 14
1.2.3 Αντιοξειδωτική ικανότητα των φαινολικών ενώσεων	σελ 16
1.2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων	σελ 18
1.2.5 Ο ρόλος των φαινολικών ενώσεων στην ανθρώπινη υγεία	σελ 20
1.2.5.1 Η αντιοξειδωτική δράση των φαινολικών ενώσεων στον ανθρώπινο οργανισμό	σελ 21
1.2.5.2 Πολυφαινόλες και καρκίνος	σελ 24
1.3 ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΗ	σελ 26
1.3.1 Δομή και κατηγορίες των φλαβονοειδών	σελ 27
1.3.2 Βιοσύνθεση των φλαβονοειδών	σελ 29
1.3.3 Ανθοκυανίνες – Ανθοκυανιδίνες	σελ 33
1.3.4 Φλαβόνες και φλαβονόλες	σελ 36
1.3.5 Ισοφλαβονοειδή και ταννίνες	σελ 38
1.4 ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑ SOLANACEAE	σελ 39
1.4.1 Γενικά	σελ 39
1.4.2 Καλλιεργούμενα είδη	σελ 40
1.4.3 Φαρμακευτικά είδη	σελ 58
1.4.4 Παραδοσιακά θεραπευτικά βότανα	σελ 59
1.4.5 Καλλωπιστικά είδη	σελ 60

2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΩΝ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΛΩΝ–ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ	σελ 61
2.1 Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ΥΓΡΗΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ (HPLC – High Performance Liquid Chromatography)	σελ 61
2.1.1 Γενικά	σελ 61
2.1.2 Ανάλυση πολυφαινολών με HPLC	σελ 65
2.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΦΑΙΝΟΛΩΝ	σελ 68
2.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΩΝ	σελ 70
2.4 ΔΟΚΙΜΕΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ	σελ 71
2.4.1 Εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας μέσω αλληλεπίδρασης με τη ρίζα DPPH•	σελ 73
2.4.1.1 Αρχή της μεθόδου	σελ 73
2.4.2 Εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας μέσω αλληλεπίδρασης με τη ρίζα ABTS•+	σελ 74
2.4.2.1 Αρχή της μεθόδου	σελ 74
3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	σελ 75
4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	σελ 77

Περίληψη

Προσδιορισμός φλαβονοειδών και φαινολών σε φυτά της οικογένειας Solanaceae

Στάθης Δημήτριος, Συνάμογλου Σοφία

Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης
Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας και Τεχνολογίας Τροφίμων και
Διατροφής

Τμήμα Φυτικής Παραγωγής

Τα φυτά της οικογένειας Solanaceae, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας φαινολικών ενώσεων και αντιοξειδωτικών που διαθέτουν, κίνησαν την περιέργεια για περαιτέρω μελέτες. Προέκυψε ότι από τις φαινολικές ενώσεις οι σημαντικότερες και πιο διαδεδομένες στη φύση και στα φυτά της οικογένειας αυτής είναι τα φλαβονοειδή, τα φαινολικά οξέα και οι απλές φαινόλες. Περιγράφονται αναλυτικότερα τα καλλιεργούμενα, τα καλλωπιστικά, τα φαρμακευτικά και τα θεραπευτικά είδη και βότανα της οικογένειας καθώς επίσης και οι πειραματικές διαδικασίες και τρόποι προσδιορισμού μέσω των μεθόδων Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (HPLC) και Folin-Ciocalteu (F-T). Η έρευνα οδήγησε στο συμπέρασμα ότι οι φαινολικές ενώσεις εκτός από τα φυτά παίζουν σημαντικό ρόλο στην υγεία και διατροφή του ανθρώπου.

Abstract

Determination of flavonoids and phenols in plants of the Solanaceae family

Stathis Dimitrios, Synamoglou Sofia

Alexander Technological Educational Institute of Thessaloniki

School of Agricultural Technology and Faculty of Food Technology
and Nutrition

Section of Crop Production

The plants of the Solanaceae family, due to their high content of phenolic compounds and antioxidant availability, intrigued for further studies. It showed that the phenolic compounds are very important and widespread in nature and plants of this family are the flavonoids, phenolic acids and simple phenols. Described further grown, ornamental, medicinal and therapeutic products and herbs of the family as well as the experimental procedures and ways of determining through methods High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and Folin-Ciocalteau (F-T). The investigation concluded that the phenolic compounds other than plants play an important role in the health and human nutrition.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μεταβολική δραστηριότητα για τη σύνθεση των απαραίτητων συστατικών, τα οποία συγκροτούν τη θεμελιώδη δομή και διαμορφώνουν τον τρόπο λειτουργίας των φυτικών κυττάρων, χαρακτηρίζεται συνολικά ως πρωτογενής μεταβολισμός. Οι βιοχημικοί μηχανισμοί που συμμετέχουν στον πρωτογενή μεταβολισμό δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ κυττάρων, ιστών οργάνων ή ακόμη και οργανισμών.

Ωστόσο, ένας αριθμός μεταβολικών προϊόντων (πολύ μεγαλύτερος εκείνου του πρωτογενούς μεταβολισμού) παράγεται μόνο σε επιμέρους ιστούς και σε συγκεκριμένα στάδια ανάπτυξης. Τα βιομόρια αυτά προέρχονται από ενδιάμεσες ενώσεις του πρωτογενούς μεταβολισμού και συντίθενται μέσω βιοχημικών οδών που στο σύνολό τους συνιστούν τον δευτερογενή μεταβολισμό. Σύμφωνα με τη διάκριση αυτή, η χλωροφύλλη, παρ' ότι παραδοσιακά θεωρείται πρωτογενής μεταβολίτης, θα έπρεπε να θεωρηθεί δευτερογενής αφού εντοπίζεται μόνο σε φωτοσυνθετικά κύτταρα. Από την άλλη πλευρά, η αίμη των κυτοχρωμάτων αποτελεί απαραίτητο συστατικό κάθε κυττάρου, επομένως θα πρέπει να καταταχθεί στις ενώσεις του πρωτογενούς μεταβολισμού. Προφανώς, σε πολλές περιπτώσεις η οριοθέτηση πρωτογενούς και δευτερογενούς μεταβολισμού δεν είναι εύκολη (Andrews and Hirano, 1991).

Οι δευτερογενείς μεταβολίτες δεν φαίνεται να απαιτούνται για την ομαλή διεξαγωγή των βασικών φυσιολογικών λειτουργιών που είναι κοινές σε όλα τα φυτά και αναγκαίες για την ομαλή αύξηση και ανάπτυξη. Για τον λόγο αυτό, είχε θεωρηθεί ότι οι συγκεκριμένοι μεταβολίτες αντιπροσώπευαν απόβλητα ή παραπροϊόντα του πρωτογενούς μεταβολισμού. Σήμερα είναι πλέον αποδεκτό ότι η σύνθεση των δευτερογενών μεταβολιτών συνδέεται στενά με την ύπαρξη και λειτουργία θεμελιωδών αμυντικών μηχανισμών, αναγκαίων για την επιβίωση των φυτικών ειδών. Εξ' ορισμού, η παραγωγή των δευτερογενών μεταβολιτών αποτελεί μια συντονισμένη και ολοκληρωμένη δραστηριότητα των φυτικών οργανισμών, η οποία συνδέεται στενά με την ικανότητα διαφοροποίησης, δηλαδή με τον μηχανισμό δημιουργίας εξειδικευμένων κυττάρων. Η ικανότητα επομένως κάθε φυτού να παράγει τους μεταβολίτες αυτούς ακολουθεί ένα ιδιαίτερο

πρότυπο στον χώρο και στο χρόνο. Έτσι εξηγείται και το γεγονός ότι ενώ ο πρωτογενής μεταβολισμός δεν παρουσιάζει ουσιαστικές διαφορές μεταξύ των ανώτερων φυτών, οι δευτερογενείς μεταβολίτες κάθε φυτικού είδους εμφανίζουν ένα ιδιαίτερο φυτοχημικό πρότυπο. Επομένως, το είδος των δευτερογενών μεταβολιτών, σε συνδυασμό με τις μορφολογικές ή ανατομικές ιδιαιτερότητες, διαμορφώνουν κατά κανόνα την «ταυτότητα» κάθε φυτικού είδους, ή ακόμη και ποικιλίας (βιοσυστηματικοί χαρακτήρες).

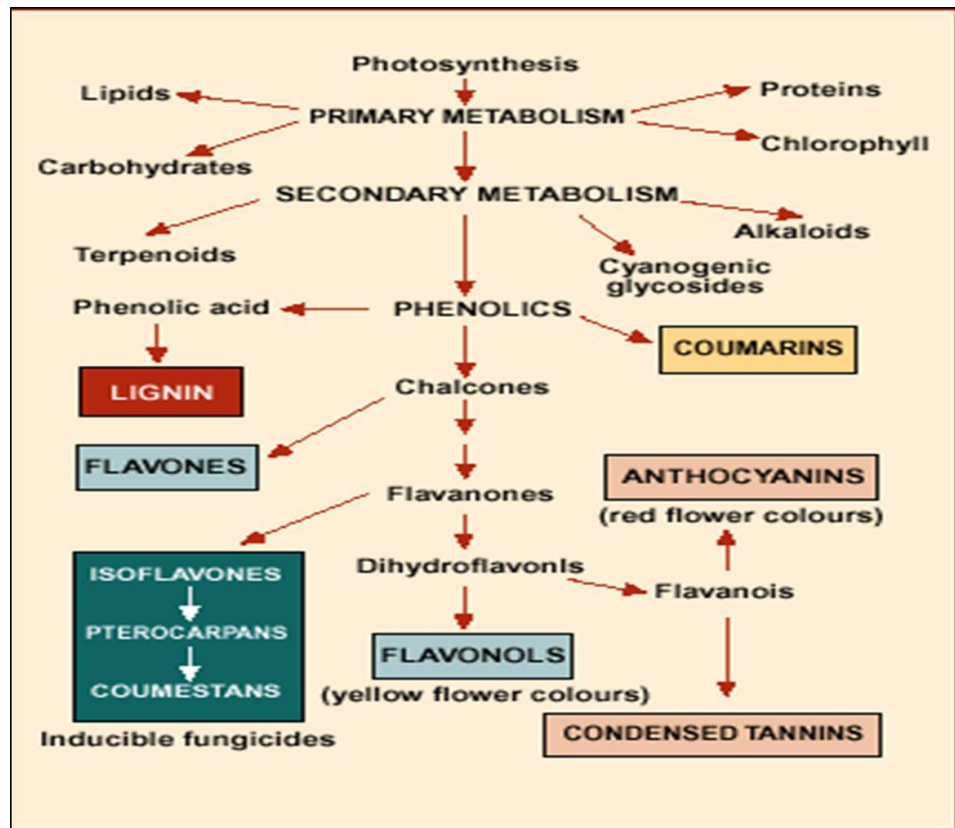
Με βάση τα πρόδρομα βιομόρια, προϊόντα του πρωτογενούς μεταβολισμού από τα οποία συντίθενται οι πολυάριθμοι δευτερογενείς μεταβολίτες, οι τελευταίοι κατατάσσονται στις παρακάτω ομάδες:

(α) Την ομάδα των **φαινολικών ουσιών**. Περιλαμβάνει μεταβολίτες οι οποίοι χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη ενός τουλάχιστον αρωματικού δακτυλίου στο μόριό τους και συντίθενται κυρίως μέσω των βιοσυνθετικών οδών του σικιμικού ή/και του μηλονικού οξέος.

(β) Την ομάδα των **τερπενίων**. Τα βιομόρια αυτά συντίθενται μέσω της βιοσυνθετικής οδού του μεβαλονικού με πρόδρομο μόριο το ακετυλο-συνένζυμο Α.

(γ) Την ομάδα των **αζωτούχων** δευτερογενών μεταβολιτών, που περιλαμβάνει ενώσεις οι οποίες προέρχονται κυρίως από αμινοξέα.

Οι κήροι, η κουτίνη και η σουβερίνη, αν και παραδοσιακά δεν θεωρούνται ενεργοί δευτερογενείς μεταβολίτες, αναφέρονται εν συντομία επειδή αποτελούν έναν από τους σημαντικότερους αμυντικούς μηχανισμούς (Bennett and Wallsgrove, 1994).



Εικόνα 1.1 Η κατάταξη των δευτερογενών μεταβολιτών

1.1 ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ - ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ

1.1.1 Γενικά

Τον τελευταίο καιρό έχει παρατηρηθεί ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον προς τα φυσικά αντιοξειδωτικά των φρούτων και των λαχανικών, καθώς η συχνή κατανάλωσή τους υποστηρίζεται ότι μειώνει τον κίνδυνο για την εμφάνιση ασθενειών, όπως ο καρκίνος και οι καρδιαγγειακές παθήσεις (Vita, 2005). Ως αντιοξειδωτικό στη Βιολογία θεωρείται οποιοδήποτε μόριο, του οποίου η παρουσία σε συγκεντρώσεις σημαντικά χαμηλότερες ενός υποστρώματος, καθυστερεί σημαντικά ή/και αποτρέπει την οξείδωσή του. Ο παραπάνω ορισμός καλύπτει όλες τις ενώσεις που μπορούν να οξειδωθούν από τις ελεύθερες ρίζες, συμπεριλαμβανομένων και αυτών που παρεμποδίζουν συγκεκριμένα οξειδωτικά ένζυμα ή αντιδρούν με οξειδωτικές ενώσεις πριν αυτές καταστρέψουν καίρια βιολογικά μόρια (Frankel and Meyer, 2000).

Οι αντιοξειδωτικές ουσίες που μπορούν να βρεθούν στα φυτά χωρίζονται σε 4 μεγάλες κατηγορίες: βιταμίνη C, βιταμίνη E, καροτενοειδή και φαινολικά. Από αυτά η βιταμίνη C και τα φαινολικά είναι υδατοδιαλυτά, ενώ τα καροτενοειδή και η βιταμίνη E λιποδιαλυτά. Σε γενικές γραμμές, όλα τα φυτά διαθέτουν αντιοξειδωτικά συστήματα για την προστασία τους από τη δράση των ελεύθερων ριζών και ενεργών μορφών οξυγόνου. Τα συνήθη αντιοξειδωτικά που απαντώνται στα φρούτα είναι η βιταμίνη C, η βιταμίνη E, τα φαινολικά και λιγότερο τα καροτενοειδή. Τα τελευταία χρόνια δίνεται ιδιαίτερο ενδιαφέρον στη μελέτη των φαινολικών ενώσεων (Robards et al., 1999), και κυρίως των φλαβονοειδών, καθώς σύμφωνα με έρευνες οι ενώσεις αυτές φαίνεται να είναι περισσότερο αντιοξειδωτικές από τις βιταμίνες C και E (Cao et al., 1998).

1.1.2 Ελεύθερες ρίζες και ενεργές μορφές οξυγόνου (ROS)

Ελεύθερη ρίζα είναι οποιοδήποτε χημικό μόριο ή άτομο το οποίο υπάρχει ανεξάρτητο και διαθέτει ένα ή περισσότερα μη συζευγμένα ηλεκτρόνια. Με εξαίρεση το μοριακό οξυγόνο, το ή τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια προσδίδουν στις ελεύθερες ρίζες έντονη χημική δραστηριότητα, καθώς αυτό ή αυτά αναζητούν άλλα ηλεκτρόνια για να συζευχθούν. Οι ελεύθερες ρίζες αλληλεπιδρούν με οργανικές ενώσεις όπως λιπίδια, πρωτεΐνες, DNA και υδατάνθρακες και μέσω της οξείδωσης προκαλούν ζημιά στη δομή τους, παρεμποδίζοντας την κανονική λειτουργία τους (Somogyi et al., 2007; Διαμαντίδης, 2007).

Στις ελεύθερες ρίζες συγκαταλέγονται διάφορες ενεργές μορφές οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS) και αζώτου (Reactive Nitrogen Species, RON). Οι ενεργές μορφές οξυγόνου προέρχονται από τη μερική, μη πλήρη αναγωγή του μοριακού οξυγόνου, έχουν ισχυρότερη αντιοξειδωτική δράση από το ίδιο το οξυγόνο και είναι τοξικές για τα κύτταρα. Τα ιόντα και οι ενώσεις που κατατάσσονται στις ενεργές μορφές οξυγόνου είναι το μονήρες οξυγόνο ($^1\text{O}_2$), το υπεροξειδίο του οξυγόνου ($\text{O}_2^{\cdot-}$), το υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2), η ρίζα του υδροξυλίου (OH^{\cdot}), η υπερυδροξυλική ρίζα ($^{\cdot}\text{O}_2\text{H}$), και το όζον (O^3), ενώ το νιτροξειδίο (NO^{\cdot}) και το υπεροξυνιτρώδες ανιόν (OONO) κατατάσσονται στις ενεργές μορφές αζώτου. Στο φυτικό κύτταρο οι ενεργές μορφές οξυγόνου δημιουργούνται ως υποπροϊόντα του μεταβολισμού σε διάφορα οργανίδια του κυττάρου, όπως τα μιτοχόνδρια, οι χλωροπλάστες, τα μικροσωμάτια-υπεροξυσωμάτια και τον πυρήνα (Διαμαντίδης, 2007).

Οι χημικές ενώσεις οι οποίες είναι ικανές να προκαλέσουν παραγωγή ελεύθερων ριζών ονομάζονται προ-οξειδωτικές. Στα υγιή κύτταρα υπάρχει ισορροπία μεταξύ των προ-οξειδωτικών και των αντιοξειδωτικών ενώσεων. Τόσο η δημιουργία των ενεργών μορφών οξυγόνου όσο και η εξουδετέρωσή τους, είναι ένα ελεγχόμενο κυτταρικό φαινόμενο, ωστόσο υπάρχουν περιπτώσεις όπου δημιουργούνται πολλές ενεργές μορφές οξυγόνου και ο οργανισμός αδυνατεί να διατηρήσει την κυτταρική οξειδωαναγωγική του ομοιόσταση. Τέτοιου είδους καταστάσεις περιγράφονται με τον όρο οξειδωτική καταπόνηση (συνθήκες στρες). Η έκθεση των φυτικών ιστών σε διαφόρων ειδών καταπονήσεις, όπως για

παράδειγμα χαμηλών θερμοκρασιών, υπεριώδους ακτινοβολίας, όζοντος, αλατότητας, μηχανικών τραυματισμών, παθογόνων, υποξίας ή ανοξίας, έχει ως αποτέλεσμα την επαγωγή ενεργών μορφών οξυγόνου και/ή την αύξηση της παραγωγής του. Ανάλογα με το είδος της καταπόνησης και του φυτικού ιστού, μπορεί να αλλάζει η τοποθεσία μέσα στο κύτταρο όπου δημιουργούνται οι ενεργές μορφές οξυγόνου, ωστόσο η αύξησή τους φαίνεται να είναι ο κοινός παρονομαστής σε πολλά είδη καταπονήσεων (Hodges, 2001; Desikan et al.; Grace, 2005). Κατά τη διάρκεια της οξειδωτικής καταπόνησης, οι ενεργές μορφές οξυγόνου υπεροξειδώνουν τα λιπίδια, διασπών τα πολυσακχαρίδια και αποδομούν πρωτεΐνες και νουκλεϊκά οξέα. Οι παραπάνω δράσεις έχουν ως αποτέλεσμα τη βλάβη ή/και την καταστροφή κυτταρικών δομών και οργανιδίων, όπως χλωροπλάστες και μιτοχόνδρια, κυρίως μέσω της καταστροφής των κυτταρικών μεμβρανών (Foyer and Noctor, 2005).

Εκτός από τις αρνητικές επιπτώσεις των ενεργών μορφών οξυγόνου στο φυτικό κύτταρο, οι ενώσεις αυτές λειτουργούν και ως δευτερογενείς χημικοί αγγελιοφόροι, ενεργοποιώντας μηχανισμούς άμυνας που σχετίζονται με το φαινόμενο της υπερευαισθησίας (οξειδωτικός θάνατος των προσβεβλημένων κυττάρων ώστε να αποτραπεί η προσβολή γειτονικών κυττάρων) και της αντίστασης σε προσβολές από παθογόνους μικροοργανισμούς (βιοσύνθεση φυτοαλεξινών και σκλήρυνση κυτταρικών τοιχωμάτων) (Desikan et al., 2005).

1.1.3 Αντιοξειδωτικοί μηχανισμοί άμυνας

Τα αντιοξειδωτικά μόρια μπορούν να ουδετεροποιήσουν τις ελεύθερες ρίζες δεχόμενα ή παρέχοντας το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο. Τυπικά, αυτό σημαίνει ότι το αντιοξειδωτικό μόριο μετατρέπεται σε ελεύθερη ρίζα παίρνοντας τη θέση της. Όμως, τα μόρια αυτά είναι πολύ λιγότερο δραστικά σε σχέση με τις ουδετεροποιημένες ελεύθερες ρίζες, γιατί είναι μεγάλου μοριακού βάρους και μπορούν ευκολότερα να ουδετεροποιηθούν από άλλο αντιοξειδωτικό μόριο.

Η διαρκής ανάγκη αντιμετώπισης μιας πιθανής οξειδωτικής βλάβης στα κυτταρικά συστατικά, υποχρεώνει τα φυτά στην ανάπτυξη ενός αντιοξειδωτικού μηχανισμού που περιλαμβάνει πολλά αντιοξειδωτικά ένζυμα, αλλά και μη ενζυμικά μόρια. Ο ενζυμικός μηχανισμός αφορά ένζυμα τα οποία χρησιμοποιούν τις ενεργές μορφές οξυγόνου και τις ελεύθερες ρίζες ως υποστρώματα στις αντιδράσεις που καταλύουν, ή σχηματίζουν με τη δράση τους ενώσεις που λειτουργούν ως αντιοξειδωτικά. Τα κυριότερα ένζυμα που εξουδετερώνουν τις ενεργές μορφές οξυγόνου είναι η υπεροξειδική δισμουτάση (SOD), η ασκορβική υπεροξειδάση (APX), η υπεροξειδάση της γλουταθειόνης (GPX) και η καταλάση (CAT) (Διαμαντίδης, 2007; Βασιλακάκης, 2006). Ένζυμα που εμπλέκονται στη διατήρηση των αποθεμάτων των αντιοξειδωτικών ενώσεων είναι η αναγωγή (ρεδουκτάση) της γλουταθειόνης (GR), η μονοδιδροασκορβική ρεδουκτάση (MDHAR) και η διδροασκορβική ρεδουκτάση (DHAR) (Noctor and Foyer, 1998).

1.2 ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Πρόκειται για οργανικές ενώσεις των οποίων το μόριο περιλαμβάνει έναν τουλάχιστον αρωματικό δακτύλιο (C_6), με ένα ή περισσότερα υδροξύλια. Μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης, προσθήκης ή πολυμερισμού του βασικού αρωματικού δακτυλίου, προκύπτει ένας μεγαλύτερος αριθμός παραγώγων (Πίνακας 1.1) (Buckanan and Gruissem, 2000).

Πίνακας 1.1 Οι πιο σπουδαίες ομάδες φαινολικών ουσιών στα φυτά (κατάταξη με βάση τον αριθμό ατόμων άνθρακα που περιέχουν)

Αριθμός ατόμων άνθρακα	Τύπος βασικού ανθρακικού σκελετού	Κατηγορία ενώσεων	Χαρακτηριστικοί εκπρόσωποι
6	C_6	Απλές φαινόλες	Υδροκινόνη, κατεχόλη
7	C_6-C_1	Παράγωγα υδροξυβενζοϊκού	4-Υδροξυβενζοϊκό
8	C_6-C_2	Ακετοφαινόλες Παράγωγα οξικού φαινυλίου	4-Υδροξυακετοφαινόνη 4-Υδροξυφαινυλοξικό
9	C_6-C_3	Παράγωγα υδροξυκινναμικού φαινυλοπροπανίου Κουμαρίνες	Κεφεϊκό Ευγενόλη Εσκουλετίνη
10	C_6-C_4	Ναφθοκινόνες	Γιουγκλόνη
13	$C_6-C_1-C_6$	Ξανθόνες	Μαντζιφερίνη
14	$C_6-C_2-C_6$	Στιλβένια,	Εμοντίνη,

		Ανθρακινόνες	Ρεσβερατρόλη
15	$C_6-C_3-C_6$	Φλαβονοειδή	Κερκετίνη
18	$(C_6-C_3)_2$	Λιγνάνες	Πινορεσινόλη
30	$(C_6-C_3-C_6)_2$	Διφλαβονοειδή	Αμεντοφλαβόνη
n	$(C_6)_n$	Μελανίνες της κατεχόλης	Πολυμερή του ναφθαλινίου
n	$(C_6-C_1)_n:Glc$	Υδρολύμενες ταννίνες	Γαλλοταννίνες
n	$(C_6-C_3)_n$	Λιγνίνες	Πολυμερή της γουαϊακόλης (γυμνόσπερμα) Πολυμερή της γουαϊακόλης και της συρινγκόλης (αγγειόσπερμα)
n	$(C_6-C_3-C_6)_n$	Συμπυκνωμένες ταννίνες	Πολυμερή της κατεχίνης

(Βασιλακάκης Μ., 2006)

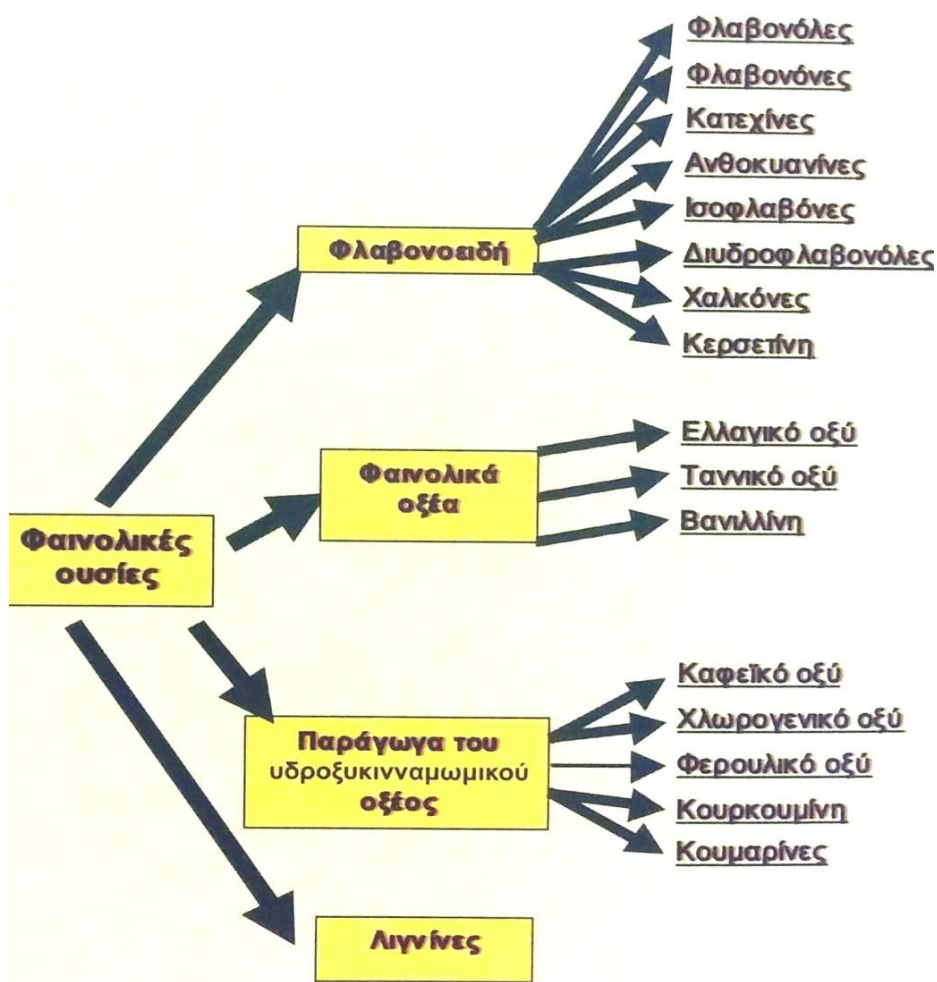
1.2.1 Δομή και κατηγορίες των φαινολικών ενώσεων

Οι φαινολικές ενώσεις διαφέρουν ως προς τη χημική δομή και δραστηριότητα. Έχουν ταυτοποιηθεί περισσότερες από 8000 φαινολικές δομές που διακρίνονται σε 15 κατηγορίες ανάλογα με τη βασική χημική δομή τους: απλές φαινόλες (τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη), βενζοκινόνες, φαινολικά οξέα (γαλλικό, συριγγικό, βανιλλικό), ακετοφαινόλες και φαινυλοξικά οξέα, τα οποία είναι λιγότερο συχνά στα φυτά, φαινυλοπροπανοειδή, υδροξυκιναμμομικά οξέα (φερουλικό, καφεϊκό, σιναπικό, κουμαρικό), κουμαρίνες και ισοκουμαρίνες, χρωμόνες, ναφθοκινόνες, ξανθόνες, στιλβένια, ανθρακινόνες, φλαβονοειδή και τέλος λιγνάνες, νεολιγνάνες και λιγνίνες. Οι χημικές δομές κυμαίνονται από πολύ απλές ενώσεις όπως το καφεϊκό οξύ μέχρι υψηλού πολυμερισμού και μεγάλου μοριακού βάρους ενώσεις, όπως οι τανίνες. Οι φαινολικές ενώσεις συνήθως βρίσκονται είτε με τη μορφή γλυκοζιτών, με ένα ή περισσότερα σάκχαρα σαν υποκαταστάτες της υδροξυλομάδας ή άμεσα συνδεδεμένα με κάποιο άτομο άνθρακα του αρωματικού δακτυλίου ή ως αγλυκόνες. Το υδατανθρακικό τμήμα μπορεί να είναι είτε μονοσακχαρίτης, είτε δισακχαρίτης ή ακόμη κι ολιγοσακχαρίτης. Το σάκχαρο που συναντάται πιο συχνά σαν υποκατάστατης είναι η γλυκόζη, αν και απαντώνται επίσης γαλακτόζη, ραμνόζη, ξυλόζη και αραβινόζη, καθώς και γλυκουρονικό και γαλακτουρονικό οξύ. Οι πολυφαινόλες μπορούν επίσης να είναι ενωμένες με καρβοξυλικά και οργανικά οξέα, αμίνες και λιπίδια.

Οι κυριότερες και πιο μελετημένες κατηγορίες των φαινολικών ενώσεων αποτελούν οι απλές φαινόλες, τα φαινολικά οξέα, τα φλαβονοειδή, τα στιλβένια και οι λιγνάνες (Harborne and Baxter, 1993).

Τα φλαβονοειδή, τα φαινολικά οξέα και οι απλές φαινόλες είναι ευρέως διαδεδομένα στη φύση και αποτελούν την πλειοψηφία των φαινολών στα φυτά. Οι απλές φαινόλες και τα φλαβονοειδή αποτελούν τη συντριπτική πλειοψηφία των φαινολικών ενώσεων των φυτών. Έχουν σχετικά μικρά μοριακά βάρη και είναι διαλυτές ανάλογα με την πολικότητα και τη χημική δομή τους (βαθμός υδροξυλίωσης, γλυκοσυλίωσης κ.λ.π.). Από τις σημαντικότερες κατηγορίες είναι αυτή των φλαβονοειδών, με σκελετό $C_6-C_3-C_6$, η οποία διακρίνεται περαιτέρω σε 13 υποομάδες. Αυτές είναι οι χαλκόνες, οι διϋδροχαλκόνες, οι χρυσόνες, οι

φλαβόνες, οι φλαβονόλες, οι διϋδροφλαβονόλες, οι φλαβονόνες, οι φλαβανόλες, οι φλαβανοδιόλες, οι ανθοκυανιδίνες τα ισοφλαβονοειδή και τέλος τα διφλαβονοειδή, οι προανθο-κυανιδίνες ή συμπυκνωμένες ταννίνες. Τα φλαβονοειδή αντιπροσωπεύουν την πιο κοινή και ευρέως διαδεδομένη ομάδα φαινολικών παραγώγων των φυτών. Το σύνολο των φλαβονοειδών φθάνει σε αριθμότα 5000 μέλη. Τα φαινολικά οξέα είναι αρωματικά οξέα, περιέχουν δηλαδή στο μόριο τους αρωματικό δακτύλιο και είναι κυρίως υδροξυλιωμένα παράγωγα του βενζοϊκού οξέος. Η κυριότερη κατηγορία των φαινολικών οξέων της δίαιτας είναι τα υδροξυκιναμικά οξέα, τα οποία συναντώνται σχεδόν σε κάθε φυτό. Ο κύριος εκπρόσωπος της ομάδας αυτής είναι το καφεϊκό οξύ.



Εικόνα 1.2 Φαινολικές ουσίες (Βασιλακάκης Μ., 2006)

1.2.2 Η σημασία των φαινολικών ενώσεων

Οι φαινολικές ενώσεις είναι ιδιαίτερα σημαντικές για την καλή λειτουργία των φυτικών οργανισμών. Επιτελούν πολλές και σημαντικές λειτουργίες μέσα στο φυτικό κύτταρο, από τις οποίες, η πιο βασική είναι η προστασία που παρέχουν στο φυτικό κύτταρο από την οξειδωτική καταπόνηση. Η δράση αυτή συσχετίζεται με τις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες. Σημειώνεται εξάλλου, ότι στα φυτά σε συνθήκες βιοτικής καταπόνησης (προσβολές, τραυματισμοί από παθογόνα) ή και αβιοτικής αντίστοιχα (υπεριώδης ακτινοβολία, έντονος φωτισμός, χαμηλές ή υψηλές θερμοκρασίες) επάγεται η σύνθεση της PAL και συνθέτονται περαιτέρω νέες φαινολικές ενώσεις (Solecka and Kacperska, 2003).

Η διαδικασία της αναπαραγωγής είναι ακόμα μια λειτουργία των φυτών στην οποία λαμβάνουν μέρος φαινολικές ενώσεις. Χρωστικές όπως οι ανθοκυανιδίνες προσδίδουν στα άνθη τους χαρακτηριστικούς χρωματισμούς, μέσω των οποίων έλκονται οι επικονιαστές (Wink, 2003). Οι ενώσεις αυτές επίσης, δρουν ως ρυθμιστές στη διαδικασία της αύξησης της φωτοσύνθεσης και στις αντιδράσεις οξειδωτικής αναγωγής και συνεισφέρουν στην ανθεκτικότητα έναντι των ασθενειών (Βασιλακάκης, 2006). Πέρα από τα παραπάνω οι φαινολικές ενώσεις συμμετέχουν ενεργά στην επικοινωνία του φυτού με το περιβάλλον του και βοηθούν στην προσαρμοστικότητά του σε περιβαλλοντικές αλλαγές, καθώς αποτελούν δομικά στοιχεία των κυτταρικών τοιχωμάτων τους (Boudet, 2007).

Οι ενώσεις αυτές επίσης κατέχουν αντιμικροβιακές, αντιοξειδωτικές, αντιφλεγμονώδεις και αντιγηραντικές ιδιότητες, βοηθούν στην ανανέωση και στον πολλαπλασιασμό των κυττάρων και προσφέρουν έμμεση προστασία στον ανθρώπινο οργανισμό ενεργοποιώντας διάφορα ενδογενή αμυντικά συστήματα (Lule and Xia, 2005; Han et al., 2007). Τροφές πλούσιες σε φαινολικές ενώσεις συνεισφέρουν σημαντικά στην πρόληψη πολλών ασθενειών όπως του καρκίνου (Lambert et al., 2005), του διαβήτη (Tsuda et al., 2003) και διαφόρων καρδιαγγειακών παθήσεων (Vita, 2005). Τέλος συνεισφέρουν, τόσο θετικά (επιθυμητό χρώμα, γεύση και άρωμα), όσο και αρνητικά (μαύρισμα μεταποιημένων προϊόντων και άλλες φυσιολογικές ανωμαλίες) στα

οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων φυτικών προϊόντων (Lule and Xia, 2005).

1.2.3 Αντιοξειδωτική ικανότητα των φαινολικών ενώσεων

Η αντιοξειδωτική δράση των φαινολικών ενώσεων αποδίδεται στην ικανότητά τους να συμπλοκοποιούν τα ελεύθερα μέταλλα ώστε αυτά να μη συμμετέχουν στην αντίδραση Fenton, στη συμμετοχή τους ως υποστρώματα των υπεροξειδασών, ενζύμων που καταλύουν αντιδράσεις εξουδετέρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου και στη δράση τους ως δεσμευτές των ROS και των ελεύθερων ριζών (Διαμαντίδης, 2007). Η ικανότητά τους να δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες αναφέρεται ως ο κυριότερος τρόπος δράσης, τόσο *in vitro* όσο και *in vivo*. Η ικανότητα αυτή εξαρτάται από την ευκολία απόδοσης ατόμου υδρογόνου/μονήρους ηλεκτρονίου στις ελεύθερες ρίζες και από τη σταθερότητα της παραγόμενης φαινολικής ρίζας.

Καθοριστικό ρόλο κατέχουν τα δομικά χαρακτηριστικά των φαινολικών ενώσεων και επομένως η αντιοξειδωτική τους ικανότητα ποικίλλει και εξαρτάται από το αριθμό των διαθέσιμων ομάδων υδροξυλίου, το βαθμό γλυκοζυλίωσής τους, την παρουσία μεθυλικών ομάδων και την παρουσία διπλών δεσμών. Μεταξύ των διαφόρων λειτουργικών ομάδων στη στερεοχημική τους δομή, το σημαντικότερο ρόλο αποτελεί ο αριθμός και η διάταξη των ομάδων υδροξυλίου (Frankel and Meyer, 2000; Fernandez-Panchon et al., 2008).

Σε γενικό κανόνα και σύμφωνα με διάφορες έρευνες σε ότι αφορά την αντιοξειδωτική ικανότητα των φλαβονοειδών σημαντικό ρόλο παίζει

α) η ύπαρξη υδροξυ- ομάδων στις θέσεις 3- στο δακτύλιο C και 5- στο δακτύλιο A, **β)** ο βαθμός ακορεστότητας στο δακτύλιο C (διπλός δεσμός μεταξύ θέσεων 2- και 3-) σε συνδυασμό με την παρουσία οξο- ομάδας στη θέση 4- και **γ)** η ύπαρξη *ορθο*- διυδροξυ-διάταξης στο δακτύλιο B (Yanishlieva-Maslarova, 2001).

Κατά τους Soobrattee et al. (2005), στην αντιοξειδωτική ικανότητα σεννεισφέρουν τόσο οι φλαβονοειδείς, όσο και η μη φλαβονοειδείς ενώσεις, με τα διμερή προκυανιδινών να έχουν τη μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα και να ακολουθούν κατά φθίνουσα σειρά οι φλαβανόλες, φλαβονόλες, τα υδροξυ-κινναμωμικά οξέα και τα απλά φαινολικά οξέα. Σύμφωνα με τους ερευνητές, μεταξύ των μονομερών φαβαν-3-ολών, μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα

παρουσίασαν οι γαλλικοί εστέρες της επιγαλλοκατεχίνης και επικατεχίνης και μικρότερη η κατεχίνη. Η δράση αυτή των εστέρων οφείλεται στην παρουσία περισσότερων ομάδων υδροξυλίου στη δομή τους (Salah et al., 1995). Ως προς τα άγλυκα μέρη των φλαβονολών, μεγαλύτερη ικανότητα παρουσιάζει η κερκετίνη και ακολουθούν η μινικετίνη και η καμφερόλη. Σε αυτή την κλάση των φαινολικών ενώσεων σημαντικό ρόλο παίζει και ο αριθμός των υδροξυλίων στο δακτύλιο Β, ωστόσο η ύπαρξη και τρίτης ομάδας υδροξυλίου (μινικετίνη) δε βελτιώνει την αντιοξειδωτική ικανότητα (Soobrattee et al., 2005), αν και οι Kim et al. (2006) δε συμφωνούν με την τελευταία άποψη.

Σχετικά με τα φαινολικά οξέα, τα παράγωγα του κινναμωμικού οξέος υπερτερούν των αντίστοιχων του βεζοϊκού οξέος (Chen and Ho, 1997). Μεταξύ των υδροξυκινναμικών οξέων η αντιοξειδωτική ικανότητα κατά φθίνουσα σειρά είναι: ροσμαρικό οξύ > χλωρογενικό οξύ > καφεϊκό οξύ > κουμαρικό οξύ (Cuvelier et al., 1992).

Σχετικά με τις ανθοκυανιδίνες, η αύξηση του αριθμού των υδροξυλίων δε συνεπάγεται και ανάλογη αύξηση της αντιοξειδωτικής τους ικανότητας (Wang et al., 1997). Οι ίδιοι ερευνητές αναφέρουν το σημαντικό ρόλο του είδους του σακχάρου στην αντιοξειδωτική ικανότητα των ανθοκυανινών. Για παράδειγμα, στην περίπτωση την κυανιδίνης, η ύπαρξη γλυκόζης στη θέση 3- του δακτυλίου C προκάλεσε αύξηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας σε σχέση με την ύπαρξη ραμνόζης ή γαλακτόζης αντίστοιχα.

1.2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών στα φυτά μπορεί να σχετίζονται με τη φυσιολογία του φυτού ή να είναι περιβαλλοντικοί ή γεωγραφικοί. Η συγκέντρωσή τους επηρεάζεται από το στάδιο ανάπτυξης και τα μέρη του φυτού (καρποί, φύλλα, άνθη, σπέρματα) (Wang et al., 1996), ενώ ακόμα και το φαινόμενο της παρενιαυτοφορίας των δενδροκομικών ειδών πιστεύεται ότι επιδρά στα επίπεδα των φαινολικών συστατικών. Διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων παρατηρούνται και μεταξύ ποικιλιών του ίδιου είδους αλλά και μέσα στην ίδια ποικιλία ανάλογα με την εποχή συγκομιδής (Ryan et al., 1999).

Αύξηση των επιπέδων των φαινολικών ενώσεων στους ιστούς των φυτών μπορεί να προκαλέσει και η έλλειψη ή η περίσσεια ενός θρεπτικού στοιχείου. Έτσι, η έλλειψη αζώτου οδηγεί συνήθως στη σύνθεση μεταβολιτών που περιέχουν αποκλειστικά άνθρακα στο μόριό τους φαινολικές ουσίες) εις βάρος μεταβολιτών που περιέχουν άζωτο (όπως αλκαλοειδή). Σε περίπτωση επάρκειας αζώτου ή ανεπάρκειας διαθέσιμου άνθρακα (π.χ. σε συνθήκες σκιάς) η περίσσεια αζώτου οδηγεί προς την κατεύθυνση σύνθεσης δευτερογενών μεταβολιτών, οι οποίοι περιέχουν άζωτο στο μόριό τους (Gershenzon, 1984). Περιβαλλοντικοί παράγοντες όπως η υψηλή θερμοκρασία μπορεί να επηρεάσει τη σύνθεση των φαινολικών συστατικών. Σε φυτά τομάτας και καρπουζιού έχει αποδειχθεί ότι το θερμικό stress ενεργοποιεί τους μηχανισμούς βιοσύνθεσης φαινολικών και αναστέλλει την οξειδωσή τους (Rivero et al., 2001).

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, τα φαινολικά συστατικά συμμετέχουν στους μηχανισμούς επαγόμενης άμυνας των φυτών βοηθώντας στην επιβίωσή τους. Οι προσβολές από εχθρούς και ασθένειες καθώς και οι μηχανικές βλάβες μπορούν να αυξήσουν τα επίπεδα φαινολικών ενώσεων στα φυτά. Η σύνθεση των φαινολικών ενώσεων μπορεί να επηρεασθεί και από τη γεωγραφική τοποθεσία στην οποία βρίσκεται ένα φυτό. Άλλοι αβιοτικοί παράγοντες εκτός των κλιματικών και γεωγραφικών που μπορούν να επηρεάσουν το φαινολικό

περιεχόμενο των φυτών είναι η ρύπανση, το έδαφος (Figueiredo et al., 2008) και οι θερμοκρασίες αποθήκευσης (Wand and Stretch, 2001).

1.2.5 Ο ρόλος των φαινολικών ενώσεων στην ανθρώπινη υγεία

Οι πολυφαινόλες παρέχουν προστασία έναντι των καρδιοπαθειών και ορισμένων μορφών καρκίνου κι επιπλέον παρουσιάζουν κι άλλες δράσεις, πολλές από τις οποίες είναι ευεργετικές για την υγεία (Hertog et al., 1995). Οι κυριότερες δράσεις των πολυφαινολών συνοψίζονται παρακάτω:

- Επιδρούν στην πέψη των μακροθρεπτικών συστατικών. Οι περισσότερες φαινολικές ενώσεις έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν και να καταβυθίζουν πρωτεΐνες. Η συγκεκριμένη δράση είναι πιο έντονη σε πολυφαινόλες μεγάλου μοριακού βάρους, οι οποίες εμφανίζουν υψηλό βαθμό υδροξυλίωσης.
- παρεμποδίζουν την απορρόφηση μεταλλικών κατιόντων Fe, Cu, Zn, Na, Al που συμβάλλουν στη δημιουργία ελευθέρων ριζών
- μειώνουν τα επίπεδα σακχάρου και χοληστερόλης στο αίμα
- προστατεύουν τα επιθηλιακά κύτταρα του αναπνευστικού συστήματος
- παρουσιάζουν αντικαρκινική δράση
- παρουσιάζουν αντιμικροβιακή και αντιβακτηριακή δράση
- έχουν αντιαλλεργικές ιδιότητες καθώς μπορούν να εμποδίσουν τη συσσώρευση των αιμοπεταλίων και μάλιστα ο μηχανισμός δράσης τους διαφέρει ανάλογα με την τάξη στην οποία ανήκουν
- παρουσιάζουν αγγειοδιασταλτική δράση διαμέσου της παραγωγής ενδοκυτταρικού NO
- προστατεύουν το DNA από ενδοκυτταρικές προσβολές.

1.2.5.1 Η αντιοξειδωτική δράση των φαινολικών ενώσεων στον ανθρώπινο οργανισμό

Τα ευεργετικά αποτελέσματα των πολυφαινολών στην υγεία οφείλονται κατά μεγάλο μέρος στην αντιοξειδωτική τους δράση, που εκδηλώνεται με προστασία της LDL (Low Density Lipoprotein) από οξείδωση και κατά συνέπεια μείωση της αποτιθέμενης χοληστερόλης στους ιστούς, αλλά και με δράση έναντι των οξειδωτικών παραγόντων του επιθηλιακού ιστού, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι πιθανότητες σχηματισμού αθηρωματικής πλάκας. Μέσω αυτής της αντιοξειδωτικής τους δράσης οι πολυφαινόλες ασκούν προστατευτική δράση έναντι των καρδιαγγειακών παθήσεων. Επιπλέον τα φλαβονοειδή έχουν αντιθρομβωτικό και αγγειοπροστατευτικό ρόλο και υπολιπιδαιμική δράση.

Οι πολυφαινόλες διακόπτουν ή αναστέλλουν την οξείδωση μέσω ελευθέρων ριζών είτε γιατί αντιδρούν μαζί τους και τις εξουδετερώνουν, είτε γιατί δεσμεύουν τα μεταλλικά ιόντα, τα οποία πολύ συχνά είναι οι εκκινητές μίας οξείδωσης και δημιουργούν χηλικό συμπλόκο, είτε τέλος γιατί αναγεννούν τη βιταμίνη E, ένα σημαντικό αντιοξειδωτικό του οργανισμού.

Οι πολυφαινόλες μπορούν να δράσουν ως δεσμευτές ελευθέρων ριζών ή ως αποδομητές των αλυσωτών οξειδωτικών αντιδράσεων. Τα φαινολικά αντιοξειδωτικά (P-H) είναι άριστοι δότες υδρογόνου ή ηλεκτρονίου σε ρίζες λιπιδίων (LOO•, LO•) σύμφωνα με την παρακάτω χημική αντίδραση (Shahidi and Wanasundara, 1992):

- $LOO\bullet + P-H \rightarrow LOOH + P\bullet$
- $LO\bullet + P-H \rightarrow LOH + P\bullet$

Το αποτέλεσμα των παραπάνω αντιδράσεων είναι οι πολυφαινόλες να απενεργοποιούν τις ρίζες μετατρέπόμενες οι ίδιες σε ρίζες. Παρ' όλα αυτά φαινοξυ- ρίζες (P•) που σχηματίζονται έχουν μεγαλύτερη χημική σταθερότητα λόγω της πολυφαινολικής δομής, η οποία μέσω συντονισμού σταθεροποιείται σημαντικά. Τα ενδιάμεσα της φαινοξυ-ρίζας έχουν τη δυνατότητα να

τερματίζουν τον πολλαπλασιασμό των ριζών αντιδρώντας με άλλες ελεύθερες ρίζες:

- $LOO\bullet + P\bullet \rightarrow LOOP$
- $LO\bullet + P\bullet \rightarrow LOP$

Με τον παραπάνω μηχανισμό δράσης οι φαινολικές ενώσεις μπορούν να προστατεύσουν τις λιποπρωτεΐνες του πλάσματος, κυρίως της LDL και τα λιποειδή των κυτταρικών μεμβρανών από οξείδωση, γεγονός τα οποία συμβάλλουν στην αθηρογένεση και τη δυσλειτουργία των κυττάρων, αντίστοιχα. Ωστόσο, τα φαινολικά αντιοξειδωτικά μπορούν να εκκινήσουν μια πορεία αυτοοξείδωσης και να συμπεριφερθούν ως προοξειδωτικά κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες όπως είναι η υψηλή συγκέντρωση φαινολικών αντιοξειδωτικών, το υψηλό pH και η παρουσία σιδήρου (Shahidi and Wanasundara, 1992).

Η ικανότητα των πολυφαινολών ως αντιοξειδωτικές ενώσεις εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική τους δομή. Για παράδειγμα η φαινόλη είναι ανενεργή ως αντιοξειδωτικό, αλλά τα ορθο- και παρα- διφαινολικά παράγωγα έχουν αντιοξειδωτική ικανότητα η οποία αυξάνει με την αντικατάσταση ατόμων με αιθυλικές ή n-βουτυλικές ομάδες. Από τα πιο δραστικά φαινολικά αντιοξειδωτικά είναι τα φλαβονοειδή τα οποία είναι πολύ καλοί δέκτες υδροξυλικών και υπεροξυλικών ριζών και επιπλέον διατηρούν την ικανότητα αυτή ακόμη και μετά το σχηματισμό συμπλόκων με μεταλλικά ιόντα (Afanas et al., 1989). Ο βαθμός υδροξυλίωσης των φλαβονοειδών επηρεάζει την αντιοξειδωτική τους δράση. Έτσι οι ενώσεις που διαθέτουν πολλές ομάδες υδροξυλίου έχουν μεγάλη αντιοξειδωτική δράση. Για παράδειγμα, η αντιοξειδωτική δράση των ισομερών της κατεχίνης είναι τουλάχιστον διπλάσια από αυτή της βιταμίνη E (Rice – Evans and Miller, 1995). Η αντιοξειδωτική δράση μειώνεται από την παρουσία σακχάρου στο μόριο της φαινολικής ένωσης. Έτσι, ενώ π.χ. κάποιοι γλυκοζίτες δεν είναι αντιοξειδωτικές ενώσεις, οι αντίστοιχες αγλυκόνες μπορεί να είναι (Ratty and Das, 1988).

Παραδοσιακά αντιοξειδωτική δράση έχει αποδοθεί μόνο στις εκχυλιζόμενες πολυφαινόλες (διαλυτά φαινολικά συστατικά). Ωστόσο, σε μια πρόσφατη μελέτη

βρέθηκε ότι οι μη εκχυλιζόμενες πολυφαινόλες (πολυμερείς προανθοκυανιδίνες και υψηλού μοριακού βάρους υδρολυόμενες ταννίνες) είναι 15 με 30 φορές ισχυρότερα αντιοξειδωτικά από τις εκχυλιζόμενες. Λόγω της μη απορρόφησης τους οι εκχυλιζόμενες πολυφαινόλες μπορούν εμφανίσουν αντιοξειδωτική δράση μέσα στο γαστρεντερικό σωλήνα προστατεύοντας έτσι τα λιπίδια, τις πρωτεΐνες και τους υδατάνθρακες από την οξειδωτική βλάβη κατά την πέψη, κι εξοικονομώντας με αυτό τον τρόπο τα διαλυτά αντιοξειδωτικά (Hagerman et al., 1987).

1.2.5.2 Πολυφαινόλες και καρκίνος

Ένα μεγάλο πλήθος από τα φαινολικά συστατικά διαδραματίζει σημαντικό ρόλο σε διάφορους μηχανισμούς που εμπλέκονται στην καρκινογένεση παρουσιάζοντας σημαντική αντικαρκινική δράση (Hirose et al., 1999; Franke et al., 1998; Hodnick et al., 1998).

Σε ένα εξαιρετικά ευρύ φάσμα των φαρμακολογικών εφαρμογών τα φαινολικά συστατικά, έχει αποδειχθεί ότι παρεμποδίζουν την ανάπτυξη κυττάρων προερχόμενα από ανθρώπινους και ζωικούς καρκίνους, όπως λευχαιμία, γαστρικό καρκίνο, καρκίνο του πεπτικού σωλήνα, κ.ά. (Huang et al., 1983). Οι φαινολικές ενώσεις, όπως έχει αναφερθεί, εμποδίζουν την οξειδωτική δράση των ελευθέρων ριζών, οι οποίες εμπλέκονται στην καταστροφή του DNA και την ανάπτυξη καρκίνου. Ελαττώνουν επίσης τη βιοδραστικότητα διάφορων καρκινογόνων ουσιών. Επιπλέον τα υδροξυλιωμένα φλαβονοειδή αλληλεπιδρούν και αναστέλλουν την μεταλλακτική ικανότητα των μεταβολιτών των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, που θεωρούνται ισχυρά μεταλλαξιογόνα και καρκινογόνα. Τα φλαβονοειδή κερκετίνη, καμφερόλη, γαλαγγίνη, απιγενίνη και ναριγκενίνη μπορούν να αναστείλουν ένζυμα του κυτοχρώματος P450 που παίζουν σημαντικό ρόλο στην ενεργοποίηση καρκινογόνων παραγόντων στον άνθρωπο, όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες και οι ετεροκυκλικές αμίνες.

Έρευνες έχουν δείξει ότι φαινολικές ενώσεις όπως οι κατεχίνες, συμβάλλουν στην αύξηση της δράσης αρκετών οξειδωτικών ενζύμων, όπως της υπεροξειδάσης της γλουταθειόνης, της καταλάσης και της αναγωγάσης της κινόνης (Lin and Cheng et al., 1998).

Πολλές φαινολικές ενώσεις εμφανίζουν επίσης σημαντική αντιφλεγμονώδη δράση αναστέλλοντας το ένζυμο της κυκλο-οξυγενάσης (COX-2). Η χρόνια φλεγμονή παίζει σημαντικό ρόλο στην αιτιολογία πολλών μορφών καρκίνου και οι αναστολείς του ενζύμου της κυκλο-οξυγενάσης (COX-2) θεωρούνται σημαντικοί προστατευτικοί παράγοντες έναντι του καρκίνου του παχέως εντέρου (Mutoh et al., 2000). Επίσης, κάποια φαινολικά οξέα, όπως το καφεϊκό οξύ και το

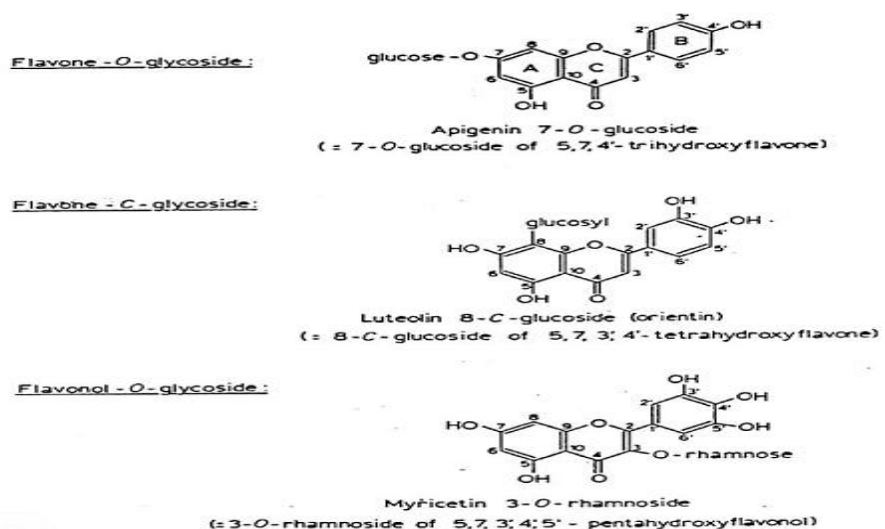
φερουλικό οξύ παίζουνε ρόλο στην άμυνα του οργανισμού απέναντι στην καρκινογένεση αναστέλλοντας τον σχηματισμό των συστατικών με νιτρώδη ομάδα.

1.3 ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΗ

Τα **φλαβονοειδή** αποτελούν μια κατηγορία πολυφαινόλων και βρίσκονται κατά κύριο λόγο στα φρούτα και τα λαχανικά. Σε αυτά οφείλονται και πολλά χρώματα των λουλουδιών και των καρπών (Harborne and Williams, 2000). Είναι κίτρινες χρωστικές ανάλογες στη δομή με τις ανθοκυανίνες (Μπόσκου, 2004). Βρίσκονται συνήθως στα φύλλα και στους καρπούς των φυτών ενώ η ποσότητα τους στις ρίζες και τα κλαδιά είναι περιορισμένες (Harborne and Williams, 2000). Τα φλαβονοειδή επίσης συνιστούν σημαντικό κομμάτι της διατροφής.

Περίπου 3.000 ενώσεις, ίσως και περισσότερος αριθμός, είναι γνωστές και απαντούν στα ανώτερα φυτά. Στις λειχήνες και στο ζωικό βασίλειο δεν έχουν βρεθεί φλαβονοειδή μέχρι σήμερα εκτός από μερικά φλαβονοειδή που βρέθηκαν στα φτερά μιας πεταλούδας. Επίσης, δεν απαντούν στα φύκη και τους μύκητες, αν και υπάρχει μια αναφορά για μια φλαβόνη που απαντά στα φύκη του γένους *Nitella* και ενός άλλου που βρέθηκε στο μύκητα *Aspergillus candidus*.

Στα φυτά απαντούν είτε με τη μορφή αγλύκου ή σε μορφή γλυκοσιδών. Οι γλυκοσίδες είναι Ο-γλυκοσίδες και μικρός αριθμός είναι C-γλυκοσίδες (Εικόνα 1.3). Επειδή είναι ευρέως διαδεδομένα στη φύση συνιστούν μέρος της διατροφής του ανθρώπου. Υπολογίζεται ότι ο άνθρωπος παίρνει με την τροφή του 1g /ημερησίως.



Εικόνα 1.3 Μορφές γλυκοσιδών

1.3.1 Δομή και κατηγορίες των φλαβονοειδών

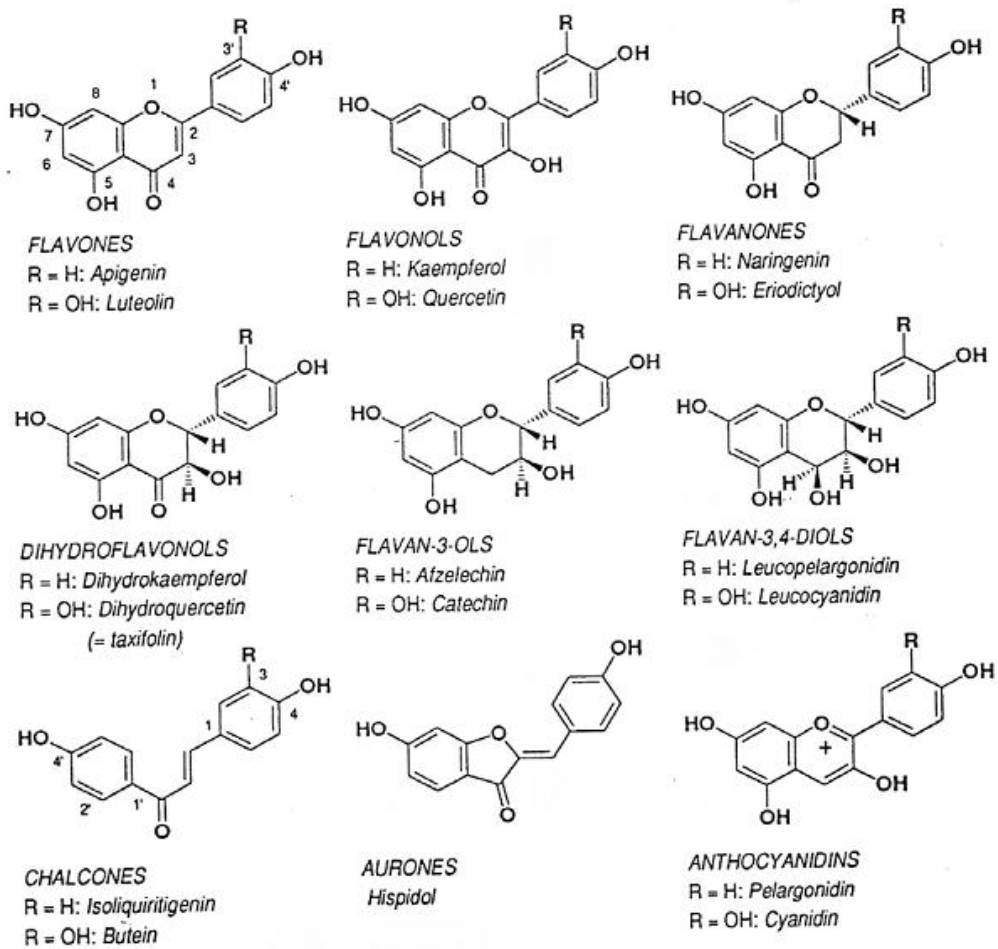
Είναι γνωστά σήμερα περίπου 400 φλαβονοειδή, τα οποία ανήκουν σε διάφορες ομάδες. Μια από αυτές είναι οι φλαβονόλες. Η κερκετίνη, η καιμπφερόλη, ανήκουν στην ομάδα αυτή. Μια άλλη ομάδα είναι οι φλαβόνες. Εδώ ανήκει η απιγενίνη. Άλλες μικρότερες ομάδες είναι οι φλαβανόνες, ισοφλαβανόνες, αουρόνες και χαλκόνες. Οι φλαβονόλες, η κερκετίνη και η καιμπφερόλη ως γλυκοζίτες απαντούν στα περισσότερα φυτά (ένας πολύ γνωστός γλυκοζίτης της κερκετίνης είναι η ρουτίνη, κερετινο-3-παμνοζο-γλυκοζο-γλυκοζίτης). Αποτελούν σε μια μεγάλη αναλογία συστατικά του τσαγιού και συμβάλλουν στη στυφή γεύση. Οι φλαβανόνες βρίσκονται κυρίως στα εσπεριδοειδή και παρουσιάζουν ενδιαφέρον ως συνθετικές γλυκαντικές ύλες.

Η διυδροχαλκόνη, για παράδειγμα, που παράγεται με αναγωγή της ναριγκενίνης είναι 2.000 φορές πιο γλυκιά από τη ζάχαρη. Μια από τις σπουδαίες ιδιότητες των φλαβονοειδών είναι και η προστασία που παρέχουν στις οξειδώσεις *in vivo*.

Οι τελευταίες συνδέονται με την αθηροσκλήρωση, την καρκινογένεση και άλλες εκφυλιστικές ασθένειες (Μπόσκου, 2004). Επίσης οι φλαβόνες λειτουργούν προστατευτικά για το φυτό σαν αντιμυκητιακοί και αντιικοί παράγοντες, ενώ παράλληλα λειτουργούν σαν φίλτρα UV-B (Harborne and Williams, 2000).

Ανάλογα του βαθμού οξείδωσης του πυρανικού τους δακτυλίου διαιρούνται σε κατηγορίες:

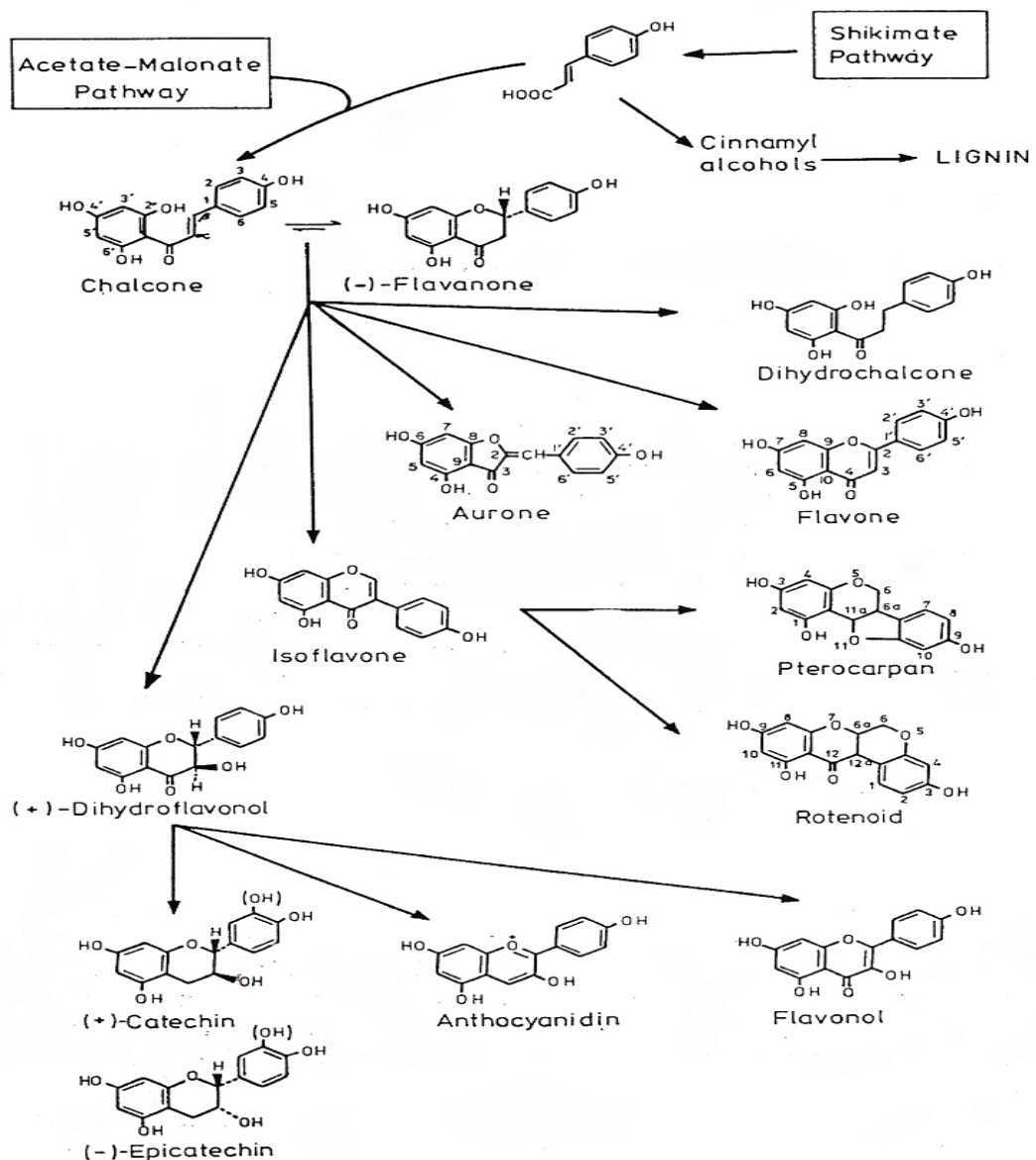
1. Παράγωγα του 2-φαινυλοβενζοπυριλίου: ανθοκυάνες
2. Παράγωγα της 2-φαινυλοχρωμόνης: φλαβόνες, φλαβονόλες, και τα διμερή τους, φλαβανόνες, ισοφλαβόνες, ισοφλαβανόλες, ξανθόνες.
3. Παράγωγα της 2-φαινυλοχρωμανόνης: Φλαβάνες, φλαβαν-3-όλες, φλαβαν-3,4-διόλες, χαλκόνες, διυδροχαλκόνες, κατεχίνες.
4. Παράγωγα της βενζυλιδενεκουμαρόνης: αουρόνες (Εικόνα 1.4).



Εικόνα 1.4 Δομή και κατηγορίες φλαβονοειδών (Harborne and Williams, 2000)

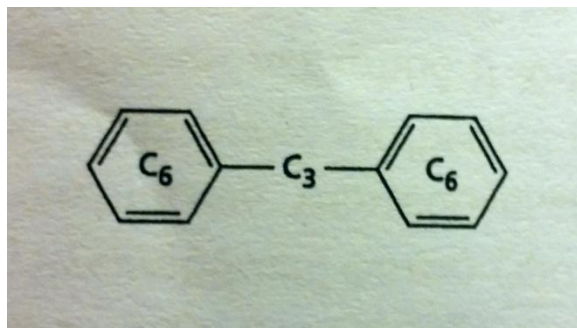
1.3.2 Βιοσύνθεση των φλαβονοειδών

Όλα τα φλαβονοειδή έχουν κοινό βιοσυνθετικό δρόμο και ως εκ τούτου έχουν τον ίδιο βασικό σκελετό. Προέρχονται από τη συσσωμάτωση δύο άλλων δρόμων του άλατος του σικιμικού και μαλονικού οξέος. Το πρώτο φλαβονοειδές που προέκυψε από τη συνένωση των δύο δρόμων είναι η χαλκόνη και από αυτή με την επίδραση διαφόρων ενζυμικών συστημάτων προέκυψαν οι άλλοι τύποι των φλαβονοειδών (Bruneton, 1995). (Εικόνα 1.5).



Εικόνα 1.5 Τύποι φλαβονοειδών (Bruneton, 1995)

Ο βασικός ανθρακικός σκελετός ενός φλαβονοειδούς περιέχει 15 άτομα άνθρακος σε μια διάταξη με δύο αρωματικούς δακτυλίους που συνδέονται με μια γέφυρα με τρία άτομα άνθρακα. (Εικόνα 1.6)



Εικόνα 1.6 Βασικός σκελετός φλαβονοειδούς (Hahlbrock and Scheel, 1989)

Αυτή η δομή προκύπτει από δύο χωριστές βιοσυνθετικές διαδρομές. Η γέφυρα και ο ένας αρωματικός δακτύλιος (δακτύλιος Β) συνιστά μίαν φαινυλοπροπανοειδή μονάδα που βιοσυντίθεται από την φαινυλαλανίνη, που η ίδια είναι ένα προϊόν της διαδρομής του σικιμικού οξέος. Τα έξι άτομα του άνθρακα του άλλου αρωματικού δακτυλίου (δακτύλιος Α) προέρχονται από τη συμπύκνωση των τριών μονάδων του οξικού οξέος διαμέσου της διαδρομής του μηλονικού οξέος. Η σύντηξη των δύο αυτών μερών εμπλέκει την βαθμιαία συμπύκνωση ενός φαινυλοπροπανοειδούς, του *para*-κουμαρόϋλο-συνένζυμου Α με τρία υπολειμματικά μόρια του μηλότυλο-συνένζυμου Α (κάθε ένα από τα οποία δίνει δύο άτομα άνθρακα) σε μίαν αντίδραση που καταλύεται από την συνθάση της χαλκόνης.

Αυτή η σειρά των συμπυκνώσεων είναι ανάλογη προς τον κύκλο της προσθήκης δύο ατόμων άνθρακα κατά τη διάρκεια της βιοσυνθέσεως των λιπαρών οξέων, εκτός του ότι η κατασκευή του σκελετού των φλαβονοειδών ξεκινά με το *para*-κουμαρόϋλο-συνένζυμο Α και όχι με το ακέτυλο-συνένζυμο Α και η αυξανόμενη ακυλική αλυσίδα δεν ανάγεται ή αφυδατώνεται. Οι χαλκόνες που σχηματίζονται σε αυτή τη διεργασία δημιουργούν όλους τους άλλους τύπους των φλαβονοειδών. Η συνθάση της χαλκόνης, είναι ένα σημαντικό ρυθμιστικό ένζυμο στο δευτερογενή φυτικό μεταβολισμό. Η δραστηριότητά της τροποποιείται από διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες και ο έλεγχος

πραγματοποιείται στο επίπεδο της γονιδιακής μεταγραφής (Hahlbrock and Scheel, 1989).

Τα φλαβονοειδή ταξινομούνται σε διάφορες ομάδες, που βασίζονται κυρίως στο βαθμό της οξειδώσεως της γέφυρας με τρία άτομα άνθρακα. Πρόκειται να συζητηθούν τέσσερις από τις ομάδες: οι ανθοκυανίνες, οι φλαβόνες, οι φλαβονόλες και οι ισοφλαβόνες. Ο βασικός ανθρακικός σκελετός των φλαβονοειδών πιθανόν έχει πολυάριθμους υποκαταστάτες. Τα σάκχαρα είναι επίσης πολύ συνήθη στην πραγματικότητα, η πλειονότητα των φλαβονοειδών υπάρχει στη φύση με τη μορφή των γλυκοζιτών και ενώ οι υδροξυλικές ομάδες και τα σάκχαρα αυξάνουν την υδατοδιαλυτότητα των φλαβονοειδών, άλλοι υποκαταστάτες, όπως μεθυλικοί αιθέρες ή τροποποιημένες μονάδες ισοπεντυλίου καθιστούν τα φλαβονοειδή λιποφιλικά (υδροφοβικά). Διάφοροι τύποι φλαβονοειδών πραγματοποιούν πολύ διαφορετικές λειτουργίες στο φυτό, συμπεριλαμβανομένων της εμφάνισης χρωστικών και άμυνας.

Πίνακας 1.2 Τα πιο σπουδαία φλαβονοειδή και ο βιολογικός τους ρόλος

Ομάδα	Γνωστός αριθμός ουσιών	Βιολογικός ρόλος
Ανθοκυανίνες	250	Κόκκινες και μπλε χρωστικές
Χαλκόνες	60	Κίτρινες χρωστικές
Αουρόνες	20	Κίτρινες χρωστικές
Φλαβόνες	350	Κρέμ χρωστικές σε άνθη
Φλαβονόλες	350	Απωθητικές ουσίες στα φύλλα
Δι-υδροχαλκόνες	10	Μερικές έχουν πικρή γεύση
Προανθοκυανιδίνες	50	Στυφές ουσίες
Κατεχίνες	40	Μερικές έχουν ιδιότητες παρόμοιες με εκείνων των ταννινών
Διφλαβονοειδή	65	?
Ισοφλαβονοειδή	15	Οιστρογόνα, τοξικές για τους μύκητες

(Βασιλακάκης Μ., 2006)

1.3.3 Ανθοκυανίνες - Ανθοκυανιδίνες

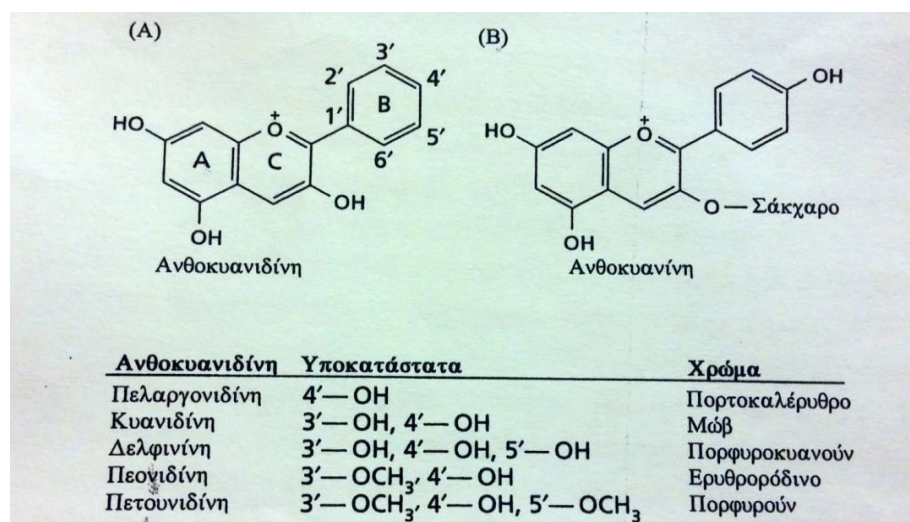
Η αλληλεπίδραση μεταξύ φυτών και ζώων δεν περιορίζεται μόνο στις ανταγωνιστικές σχέσεις, όπως στις αλληλεπιδράσεις αρπακτικού λείας. Υπάρχουν επίσης αμοιβαίες συζεύξεις. Σε αντάλλαγμα προς την αμοιβή του προσλαμβανομένου νέκταρος ή χυμού φρούτων, τα ζώα πραγματοποιούν άκρως σημαντικές υπηρεσίες στα φυτά ως μεταφορείς γυρεόκοκκων και σπερμάτων. Δευτερογενείς μεταβολίτες συμμετέχουν σε αυτές τις αλληλεπιδράσεις φυτού-ζώου, βοηθώντας να προσελκυσθούν τα ζώα από τα άνθη και τους καρπούς εφοδιάζοντας με οπτικά και οσφρητικά σινιάλα. Οι έγχρωμες χρωστικές ουσίες των φυτών είναι δύο κυρίων τύπων:

- τα **καροτενοειδή**, και
- τα **φλαβονοειδή**.

Τα καροτενοειδή είναι κίτρινα, πορτοκαλλόχρωα και ευθρά τερπενοειδή συστατικά που λειτουργούν επίσης ως βοηθητικές χρωστικές στη φωτοσύνθεση. Τα φλαβονοειδή είναι φαινολικές ενώσεις που περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα εγχρώμων ουσιών. Η πιο εξαπλωμένη ομάδα χρωματισμένων φλαβονοειδών είναι οι **ανθοκυανίνες**, οι οποίες είναι υπεύθυνες για τα περισσότερα χρώματα του ερυθρού, ρόδινου, πορφυρού και κυανού που εμφανίζονται στα φυτικά μέρη. Χρωματίζοντας άνθη και καρπούς, οι ανθοκυανίνες είναι ζωτικώς σημαντικά στην προσέλκυση ζώων για την επικονίαση και διασπορά των σπερμάτων.

Οι ανθοκυανίνες είναι γλυκοζίτες που φέρουν σάκχαρα στη θέση 3 (Εικόνα 1.7) και μερικές φορές σε άλλες θέσεις. Χωρίς τα σάκχαρα τους οι ανθοκυανίνες είναι γνωστές ως ανθοκυανιδίνες. Οι πιο συνηθέστερες δομές των ανθοκυανιδινών και τα χρώματά τους δείχνονται στην εικόνα παρακάτω. Το χρώμα των ανθοκυανινών επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες συμπεριλαμβανομένων του αριθμού των ομάδων υδροξυλίου και μεθοξυλίου στον δακτύλιο Β της ανθοκυανιδίνης, της παρουσίας των αρωματικών οξέων που εστεροποιούνται με τον κύριο σκελετό και του pH του χυμοτοπίου στο οποίο αποταμιεύονται αυτές οι χημικές ενώσεις.

Πρόσφατη έρευνα στην Ιαπωνία έδειξε ότι οι ανθοκυανίνες πιθανόν υφίστανται σε υπερμοριακά σύμπλοκα μαζί με ανόργανα ιόντα σε χειλική κατάσταση και συνοδευτικές χρωστικές των φλαβονών. Η κυανή χρωστική της *Commelina commynis* (άνθος της ημέρας) διαπιστώθηκε ότι αποτελείται από ένα μεγάλο σύμπλοκο από έξι μόρια ανθοκυανινών, έξι μόρια φλαβονών και δύο συσσωματωμένα ιόντα μαγνησίου (Kondo et al., 1992).



Εικόνα 1.7 Οι δομές των ανθοκυανιδινών (A) και της ανθοκυανίνης (B).

Τα χρώματα των ανθοκυανιδινών εξαρτώνται εν μέρει από τα υποκατάστατα που ενώνονται στο δακτύλιο B. Μια αύξηση στον αριθμό των ομάδων του υδροξυλίου μετατοπίζει την απορρόφηση σε ένα μικρότερο μήκος κύματος και δίνει ένα κυανούν χρώμα. Αντικατάσταση της ομάδας του υδροξυλίου με μία μεθοξυλική ομάδα μετατοπίζει την απορρόφηση σε ελαφρώς βραχύτερο μήκος κύματος, συντελώντας σε ένα ερυθρό χρώμα (Kondo και et al., 1992)

Λαμβάνοντας υπόψη την ποικιλία των παραγόντων που επηρεάζουν το χρώμα των ανθοκυανών καθώς επίσης και την πιθανή παρουσία των καροτενοειδών, δεν μας εκπλήσσει ότι στη φύση υπάρχουν τόσες πολλές αποχρώσεις χρώματος στα άνθη και τους καρπούς. Η εξέλιξη του χρώματος των άνθεων πιθανόν κατευθύνεται από πιέσεις επιλογών για διάφορα είδη επικονιαστών, οι οποίοι έχουν συχνά διάφορες προτιμήσεις χρωμάτων. Φυσικά το χρώμα είναι μόνος ένας τύπος σήματος που χρησιμοποιείται για την προσέλκυση των επικονιαστών από τα άνθη. Πτητικές χημικές ουσίες, ιδιαίτερος μονοτερπένια, παρέχουν συχνά προσελκυστικές μυρουδιές.

Πίνακας 1.3 Ανθοκυανίνες που έχουν αναγνωρισθεί στο Φυτικό Βασίλειο

Απιγενιδίνη	Κυανιδίνη	Δελφινιδίνη	Καπενσινιδίνη
Λουτεολινιδίνη	5-μεθυλοκυανιδίνη	Πετουνιδίνη	Χιρσουτιδίνη
Τρικετινιδίνη	Πεονιδίνη	Μαλβιδίνη	6- υδροξυδελφινιδίνη
Πελαργονιδίνη	Ροσινιδίνη	Πουλγελιδίνη	Ρικιονιδίνη
Αουραντιδίνη	6- υδροξυλοκυανιδίνη	Ευροπινιδίνη	

(Βασιλακάκης Μ., 2006)

1.3.4 Φλαβόνες και φλαβονόλες

Δύο κύριες ομάδες φλαβονοειδών που απαντώνται στα άνθη είναι οι **φλαβόνες** και οι **φλαβονόλες**. Αυτά τα φλαβονοειδή γενικά απορροφούν φως σε βραχεία μήκη κύματος από ότι οι ανθοκυανίνες έτσι αυτά δεν είναι ορατά στον ανθρώπινο οφθαλμό. Ωστόσο έντομα όπως οι μέλισσες, οι οποίες βλέπουν παραπέρα στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος παρότι ο άνθρωπος, πιθανόν αποκρίνονται στις φλαβόνες και φλαβονόλες σαν προσελκυστικά συνθήματα. Χρησιμοποιώντας υπεριώδη φωτογράφιση, οι ερευνητές όπως M. Levy και οι συνεργάτες του στο Πανεπιστήμιο του Purdue έδειξαν ότι οι φλαβονόλες σε ένα άνθος συχνά σχηματίζουν συμμετρικά πρότυπα κηλίδων, ραβδώσεων ή συγκεντρικών κύκλων που ονομάζονται οδηγοί του νέκταρος (McCrea and M. Levy, 1983). Αυτά τα πρότυπα θα πρέπει να είναι εμφανή στα έντομα και θεωρείται ότι βοηθούν υποδεικνύοντας τη θέση των γυρεόκοκκων και του νέκταρος.

Φλαβόνες και φλαβονόλες δεν περιορίζονται μόνον στα άνθη· αυτές απαντώνται επίσης στα φύλλα όλων των πράσινων φυτών. Αυτές οι δύο κλάσεις των φλαβονοειδών λειτουργούν στην προστασία των κυττάρων από την υπερβολική υπεριώδη B ακτινοβολία (UV-B) (280-320 nm) γιατί αυτές συσσωρεύονται στα επιδερμικά στρώματα των φύλλων και βλαστών και απορροφούν ισχυρά φως UV-B περιοχή, ενώ επιτρέπουν τα ορατά μήκη κύματος να διέλθουν αδιάκοπα διαμέσου αυτών των φυτικών ιστών. Επιπρόσθετα, έκθεση των φυτών σε αυξημένο B υπεριώδες φως απεδείχθη να αυξάνει τη σύνθεση των φλαβονών και φλαβονολών.

Πρόσφατα, απεδείχθη η σπουδαιότητα των φλαβονοειδών ως προστατευτικών ουσιών στο εργαστήριο του Rob Last στο Πανεπιστήμιο Cornell. Ο Last και οι συνεργάτες του ερευνώντας μεταλλάγματα του φυτού *Arabidopsis thaliana*, στα οποία λείπει η δραστηριότητα της συνθάσης της χαλκόνης, διαπίστωσαν ότι αυτά δεν παράγουν φλαβονοειδή. Αυτά τα φυτά είναι πολύ πιο ευαίσθητα στην υπεριώδη B ακτινοβολία παρ' ότι είναι τα άτομα του αγρίου τύπου, και αυξάνονται πολύ λίγο κάτω από κανονικές συνθήκες. Ωστόσο, όταν προστατεύονται από το υπεριώδες φως δείχνουν κανονική αύξηση (Li et al.,

1993). Εκτός από τα φλαβονοειδή, ορισμένοι φαινυλοπροπανοειδείς εστέρες λειτουργούν επίσης αποτελεσματικά στην προστασία εναντίον της υπερϊώδους ακτινοβολία στο φυτό *Arabidopsis*.

Άλλες λειτουργικές δράσεις των φλαβονοειδών ανεκαλύφθησαν πρόσφατα. Παραδείγματος χάρη, φλαβόνες και φλαβονόλες που εκκρίνονται στο έδαφος από τις ρίζες χεδρωπών μεσολαβούν στην αλληλεπίδραση των χεδρωπών και των αζωτοδεσμευτικών συμβιώντων.

1.3.5 **Ισοφλαβονοειδή και ταννίνες**

Τα **ισοφλαβονοειδή** είναι μια ομάδα φλαβονοειδών, στην οποία μετατοπίζεται η θέση του ενός αρωματικού δακτυλίου. Τα ισοφλαβονοειδή απαντώνται κατά κύριο λόγο στα χεδρωπά και έχουν αρκετές διάφορες βιολογικές δραστηριότητες. Μερικά ισοφλαβονοειδή όπως τα ροτενοειδή, έχουν ισχυρές εντομοκτόνες δράσεις αλλά έχουν αντιοιστρογόνο επίδραση και έτσι προκαλούν στειρότητα στα θηλαστικά.

Πριν από μερικά χρόνια, τα ισοφλαβονοειδή έγιναν πολύ γνωστά για το ρόλο τους ως φυτοαλεξίνες· πρόκειται για αντιμικροβιακές ενώσεις που συντίθενται σε απόκριση προς τη βακτηριακή ή μυκητιακή μόλυνση, που βοηθά στον περιορισμό της εξάπλωσης των παθογόνων μικροοργανισμών που έχουν εισβάλλει στο φυτικό σώμα.

Εκτός από τη λιγνίνη, μια δεύτερη κατηγορία φυτικών φαινολικών πολυμερών με αμυντικές ιδιότητες είναι οι **ταννίνες**. Ο όρος ταννίνη αρχικά χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει ενώσεις που μπορούν να μετατρέψουν τα ακατέργαστα ζωικά τομάρια σε δέρμα σε μια διαδικασία γνωστή ως δέψη. Οι ταννίνες συνδέονται με τις πρωτεΐνες του κολλαγόνου των ζωικών ακατέργαστων δερμάτων, αυξάνοντας την αντίστασή τους στη θερμότητα, στο νερό και στα μικρόβια. Υπάρχουν δύο κατηγορίες ταννινών, α) οι συμπυκνούμενες και β) οι υδρολυόμενες.

1.4 ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑ SOLANACEAE

1.4.1 Γενικά

Η οικογένεια **Solanaceae** (Κλάδος **Lamiids** (**Λαμυΐδια**), Τάξη **Solanales**) είναι μια μέτρια σε μέγεθος οικογένεια με 2.300 περίπου είδη που κατατάσσονται σε 95 περίπου γένη, τα οποία έχουν παγκόσμια εξάπλωση. Αν και μερικά είδη είναι πολύ σημαντικά από διατροφικής άποψης περιέχουν όλα, κυρίως στα φύλλα, σε μικρή ή σε μεγάλη περιεκτικότητα κάποιες μορφές αλκαλοειδών. Τα αλκαλοειδή αυτά σε μια ορισμένη δόση αποβαίνουν θανατηφόρο δηλητήριο για τον άνθρωπο, ενώ σε κατάλληλες δόσεις είναι χρήσιμες φαρμακευτικές ουσίες.

Χαρακτηριστικά αναγνώρισης

Τα φυτά που ανήκουν σε αυτή την οικογένεια είναι πόες, θάμνοι, δένδρα ή ξυλώδη αναρριχώμενα. Τα φύλλα φύονται κατ'εναλλαγή ή κατ'εναλλαγή στη βάση που βαθμιαία καταλήγουν σε αντίθετη έκφυση. Τα άνθη είναι ακτινόμορφα σπάνια ζυγόμορφα και είτε φύονται μοναχικά, είτε φέρονται σε συμπλεγματικές ταξιανθίες. Έχουν 5 σέπαλα, σπάνια 4, ελεύθερα ή ενωμένα και στεφάνη επίσης με 5 ή 4 πέταλα που είναι είτε ελεύθερα είτε ενωμένα σε μορφή σωλήνα ή χοάνης. Οι στήμονες είναι 5, ενίοτε συμφυείς, σπάνια 3 ή 4 και ακόμη πιο σπάνια 6 ή 7. Η ωοθήκη είναι επιφυής, αποτελούμενη από δύο καρπόφυλλα, με πολυάριθμες σπερμοβλάστες το καθένα, σύγκαρπη που καταλήγει σε ένα στύλο με απλό ή δίλοβο στίγμα. Ο καρπός είναι ράγα ή κάψα.

1.4.2 Καλλιεργούμενα είδη

Πατάτα (*Solanum tuberosum* L.)

- Καταγωγή-ιστορικό:

Η πατάτα προέρχεται από το Περού και τη Χιλή. Στις περιοχές αυτές η πατάτα αποτέλεσε βασικό συστατικό της διατροφής των κατοίκων από τον 4^ο αιώνα π.Χ. Στην Ευρώπη μεταφέρθηκε κατά το 1560 από Ισπανούς ερευνητές και στη συνέχεια μεταφέρθηκε σε Πορτογαλία, Ιταλία και στην υπόλοιπη Ευρώπη. Στην Ελλάδα έκανε την εμφάνισή της το 1800 στην Κέρκυρα, αλλά έγινε γνωστή από το 1830 χάρη στον Καποδίστρια. Το περίεργο με την πατάτα

είναι ότι η διάδοση στην Βόρεια Αμερική έγινε από τους Ιρλανδούς μετανάστες.



Η δυσκολία στη διάδοση της πατάτας οφείλεται στο ότι υπήρχαν διάφοροι μύθοι που συσχέτιζαν την κατανάλωση της πατάτας με διάφορες ασθένειες, δηλητηριάσεις και θανάτους. Η βασική εξήγηση σε όλα αυτά μπορεί να δοθεί από το γεγονός ότι η πατάτα ως τυπικός εκπρόσωπος της οικογένειας των

σολανωδών περιέχει το αλκαλοειδές σολανίνη το οποίο απαντάται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα πράσινα μέρη του φυτού. Επομένως η κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων από φύλλα ή πράσινους κονδύλους είχε ως αποτέλεσμα την πρόκληση δηλητηριάσεων.

- Ποικιλίες

Οι χρησιμοποιούμενες ποικιλίες σήμερα διαφέρουν ως προς το σχήμα του κονδύλου και το χρώμα της σάρκας (λευκού ή κίτρινου χρώματος). Η περιεκτικότητα ακόμα των κονδύλων σε ξηρά ουσία είναι χαρακτηριστικό της ποικιλίας αλλά μπορεί να επηρεαστεί και το έδαφος. Από τις καλλιεργούμενες ποικιλίες στη χώρα μας η “Spunta” χηρζει ιδιαίτερης σημασίας κυρίως στις

περιοχές για πρώιμη καλλιέργεια όπως στους νομούς Αχαΐας και Ηλείας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η συγκεκριμένη ποικιλία μπορεί να συνεχίζει κανονικά την ανάπτυξή της ακόμα και εάν έχει υποστεί ζημιές από παγετό.

- Χρήσεις:

Το φυτό χρησιμοποιείται για τους κονδύλους του οι οποίοι έχουν ευρεία χρήση στην καθημερινή διατροφή του ανθρώπου.

- Θρεπτική αξία

Η θρεπτική αξία και η χημική σύνθεση του κονδύλου επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως οι κλιματικές συνθήκες, το εδαφικό περιβάλλον, η χρησιμοποιούμενη ποικιλία, οι καλλιεργητικές φροντίδες και συνθήκες συντήρησης των κονδύλων. Οι κόνδυλοι περιέχουν σε υψηλό ποσοστό άμυλο, που συνθέτεται κατά τη διάρκεια της ημέρας.

Πίνακας 1.4 Η μέση σύσταση 100 g κονδύλου

Θρεπτική αξία	Περιεκτικότητα
Νερό	81,8 g
Άμυλο	12,61 g
Πρωτεΐνες	2,1 g
Ενέργεια	60,7 g
Ολικά σάκχαρα	0,26 g
Βιταμίνες	Περιεκτικότητα
Βιταμίνη C	48 mg
Βιταμίνη B1	0,106 mg
Βιταμίνη B2	0,024 mg
Νιασίνη	0,62 mg
Άλατα	Περιεκτικότητα
Ασβέστιο (Ca)	11 mg
Σίδηρος (Fe)	1,8 mg
Φώσφορος (P)	45 mg

Τομάτα (*Solanum lycopersicum* L. συν. *Lycopersicon esculentum* Mill., *Lycopersicon lycopersicum* L.)

- **Καταγωγή-ιστορικό:**

Η τομάτα ήρθε στη ζωή του ανθρώπου σχετικά πρόσφατα, καθώς μέχρι τα τέλη του 18^{ου} αιώνα δεν ήταν ακόμα γνωστή στην κατανάλωση και τη θεωρούσαν δηλητηριώδη. Μέχρι εκείνη την περίοδο τη χρησιμοποιούσαν κυρίως στους κήπους ως καλλωπιστικό φυτό. Το Περού και γενικά η ευρύτερη περιοχή της Ν. Αμερικής θεωρούνται τα κέντρα προέλευσης της τομάτας. Από εκεί μεταφέρθηκε ως ζιζάνιο με τους σπόρους καλαμποκιού στο Μεξικό και στην Κεντρική Αμερική. Οι Ινδιάνοι και οι Αζτέκοι την καλλιεργούσαν στη συνέχεια για αρκετά χρόνια. Μάλιστα οι Ινδιάνοι της Κεντρικής Αμερικής χρησιμοποιούσαν κυρίως την cherry tomato.



- **Τύποι τομάτας:**

Οι διάφορες ποικιλίες και τα διάφορα χρησιμοποιούμενα υβρίδια τομάτας διαφοροποιούνται στο μέγεθος (διαστάσεις του καρπού), την εσωτερική δομή του καρπού (αριθμός καρποφύλλων), υφή, εμφάνιση, περιεκτικότητα σε σάκχαρα και γεύση.

Οι τομάτες ανάλογα με τη διάμετρο του καρπού ταξινομούνται σε:

- Πολύ μικρές (διάμετρο < 3cm)
- Μικρές (διάμετρο 3-5 cm)
- Μεσαίου μεγέθους (διάμετρο 5-8 cm)
- Μεγάλες (διάμετρο 8-10 cm)
- Αρκετά μεγάλες (διάμετρο > 10 cm)

Βιομηχανική τομάτα:

Στην Ευρώπη και στην Αμερική από το 1920 ξεκίνησε η χρησιμοποίηση ποικιλιών τομάτας για βιομηχανική επεξεργασία. Οι συγκεκριμένες ποικιλίες

πρέπει να έχουν ανθεκτικότητα σε ασθένειες και εντομολογικές προσβολές, παραγωγικότητα, ποιοτικά χαρακτηριστικά φυτού και καρπού και πρωιμότητα παραγωγής.

Κερασοτομάτα ή cherry tomato:

Πρόκειται για την *Lycopersicon esculentum* var. *Cerasiforme*, που αποτελεί την άμεσο πρόγονο των σημερινών καλλιεργούμενων ποικιλιών. Οι καρποί έχουν μικρές διαστάσεις και δεν ξεπερνούν τα 3 cm διάμετρο και μέσο βάρος 10-25 g. Το στέλεχος είναι πιο λεπτό από τις συνηθισμένες μεγαλόκαρπες ποικιλίες. Ακόμα το φυτό έχει μικρότερα φύλλα, μεγάλη ευρωστία και ύψος και μεγάλο αριθμό καρπών σε κάθε ταξιανθία (μέχρι και 50 καρπούς/ταξιανθία σε συνθήκες έντονης ηλιοφάνειας και υψηλής θερμοκρασίας). Τέλος, οι καρποί είναι κυρίως δίχωροι και σπάνια τρίχωροι. Οι τομάτες αυτές ανήκουν κυρίως στον τύπο «τσαμπί» (Cluster). Ο ίδιος τύπος χρησιμοποιείται για να περιγράψει και τις κατηγορίες μικρόκαρπης και μεσόκαρπης τομάτας.

Μεγαλόκαρη τομάτα:

Ο συγκεκριμένος τύπος τομάτας έχει διπλάσιο μέγεθος από εκείνο της κερασοτομάτας με διάμετρο 3-5 cm και μέσο βάρος καρπού 50-60 g. Ο τύπος αυτός δεν έχει ιδιαίτερη ζήτηση στην Ελλάδα. Οι τομάτες αυτές περιγράφονται κυρίως με τον όρο “cocktail”. Οι καρποί συγκομίζονται είτε χύμα, είτε ολόκληρες οι ταξιανθίες.

Μεσόκαρπη τομάτα:

Οι καρποί αυτού του τύπου τομάτας είναι ωοειδείς και έχουν διάμετρο 5-8 cm. Περιγράφονται ως τύπος “Saladette” με ιδιαίτερα καλή γεύση και μοιάζουν αρκετά με το εγχώριο γενετικό υλικό στην Κρήτη. Οι τομάτες αυτές συγκομίζονται κυρίως σε τσαμπιά.

Μεγάλοι ή αρκετά μεγάλοι καρποί τομάτας:

Στην εγχώρια αγορά της χώρας μας είναι αρκετά διαδεδομένες οι μεγαλόκαρπες ποικιλίες τομάτας. Η διάμετρος των καρπών είναι 8-10 cm ή > 10

em στις μεγαλόκαρπες και αρκετά μεγάλες τομάτες αντίστοιχα. Το μέσο βάρος καρπού στις μεγαλόκαρπες ποικιλίες είναι > 180 g.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον στη χώρα μας παρουσιάζει η μικρόκαρπη ποικιλία «τοματάκι», που καλλιεργείται κυρίως στα νησιά του Αιγαίου, όπως Σαντορίνη, Χίος, Μήλος, Φολέγανδρος, Ρόδος, Λήμνος κ.ά. και χαρακτηρίζεται για την καλή προσαρμοστικότητά τους στο άνυδρο περιβάλλον των ελληνικών νησιών.

- Χρήσεις:

Ο καρπός της τομάτας καταναλώνεται νωπός, ώριμος, ολόκληρος ή σε πολτό. Οι άγουροι καρποί (πράσινου χρώματος) δεν καταναλώνονται νωποί καθώς είναι τοξικοί, παρά μόνο με τη μορφή τουρσιού. Η χρησιμοποιούμενη τομάτα στη μαγειρική μειώνει τα επίπεδα της βιταμίνης C αλλά αυξάνει την αντιοξειδωτική δράση του λαχανικού για τον ανθρώπινο οργανισμό. Μάλιστα η απορροφητικότητα του λυκοπενίου (προσδίδει το χαρακτηριστικό κόκκινο χρώμα στον καρπό) από τον ανθρώπινο οργανισμό έχει βρεθεί ότι αυξάνεται με τη θέρμανση του καρπού.

Άλλες χρήσεις της τομάτας είναι υπό μορφή πάστας (τοματοπελτές) ή μορφή τοματοχυμού για χρήση στη μαγειρική. Γνωστό ακόμα είναι το γλυκό τοματάκι ως γλυκό κουταλιού, όπου χρησιμοποιούνται μικρά, κόκκινα τοματάκια.

- Θρεπτική αξία:

Η τομάτα είναι λαχανικό με υψηλή περιεκτικότητα σε βιταμίνη C και χαρακτηριστικό άρωμα. Η θρεπτική αξία του καρπού φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 1.5 Η μέση σύσταση 100 g νωπών καρπών τομάτας

Θρεπτική αξία	Περιεκτικότητα
Νερό	94,8%
Υδατάνθρακες	3,2 g (1%)
Πρωτεΐνες	1,2 g (2%)
Φυτικά έλαια	0,2 g (0%)

Βιταμίνες

Βιταμίνη Α	1496 IU
Βιταμίνη C	16 mg
Βιταμίνη E	-
Βιταμίνη K	-
Βιταμίνη B6	0,1 mg

Περιεκτικότητα

Άλατα

Ασβέστιο (Ca)	0,5 mg
Σίδηρος (Fe)	0,5 mg
Μαγνήσιο (Mg)	8,0 mg
Φώσφορος (P)	29,0 mg
Κάλιο (K)	212 mg
Νάτριο (Na)	42,0 mg
Ψευδάργυρος (Zn)	0,1 mg
Χαλκός (Cu)	0,1 mg
Μαγγάνιο (Mn)	0,1 mg

Περιεκτικότητα

Τοματίλλο

Με το όνομα τοματίλλο (tomatillo) είναι γνωστοί οι μικροί καρποί, χρώματος πορτοκαλί, ορισμένων ειδών του γένους *Physalis*, *P. philadelphica* Lam. και *Physalis peruviana* L. Του πρώτου είδους λέγονται και τομάτες του Μεξικού (Mexican tomatoes, jamberries), και του δεύτερου cape gooseberries. Η λέξη cape υποδηλώνει την κάλυψη του καρπού με τα μεγάλα σέπαλα του κάλυκα, που σχηματίζουν φουσαλίδα, εξού και το όνομα του γένους, και όχι το ακρωτήριο της Ν. Αφρικής. Οι καρποί, μέγεθος μεγάλου κερασιού, λέγονται και κεράσια της γης (groundcherries), έχουν τη δομή και την υφή της τομάτας και ανάλογη με αυτή χρήση. Καλλιεργούνται στις τροπικές χώρες της Ν. Αμερικής, κυρίως στην Κολομβία, όπου αποτελεί και εξαγωγίμο προϊόν, αλλά και σε χώρες της Ν. Αφρικής. Τρία είδη του γένους *Physalis* αυτοφύονται και στην Ελλάδα.



Εικόνα 1.8 *Physalis peruviana*

Ταμαρίλλο

Με το όνομα ταμαρίλλο (tamarillo) είναι οι μικροί καρποί ενός φυτού *Cyphomandra betacea* (Cav.) Sendt. συν. *Solanum betaceum* Cav. Είναι μικρό δένδρο ή θάμνος ύψους 2-4 μ. γι' αυτό λέγεται και τοματόδενδρο (tomato tree). Κατάγεται από τα τροπικά υψίπεδα των Άνδεων του Περού της Χιλής, του Εκουαντόρ, της Κολομβίας και της Βολιβίας. Οι καρποί του μοιάζουν με τομάτες, έχουν το σχήμα και το μέγεθος ενός αυγού, χρώμα μελιτζανί, κόκκινο ή πορτοκαλί, ανάλογα με την ποικιλία και καταναλώνονται ως φρούτο και όχι ως λαχανικό. Καλλιεργείται για τον καρπό του σε πολλές χώρες όλων των Ηπείρων, Αργεντινή, Βραζιλία, Βενεζουέλα, ΗΠΑ, Πορτογαλία, Κένυα, Ινδονησία, Αυστραλία και Ν. Ζηλανδία.



Εικόνα 1.9 *Cythomandra betacea*

Πιπεριά (*Capsicum* sp.)

- Καταγωγή-ιστορικό

Κατάγεται από τη Νότια Αμερική και συγκεκριμένα από την περιοχή του Μεξικού και του Περού, όπου αρχαιολογικές ανασκαφές δείχνουν ότι οι ιθαγενείς κάτοικοι της περιοχής χρησιμοποιούσαν το συγκεκριμένο φυτό πριν από χιλιάδες χρόνια.

Στην Ευρώπη μεταφέρθηκε από τον 16^ο αιώνα και μετά, κυρίως με τα ταξίδια του Κολόμβου. Η Ινδία επίσης αποτελεί πολύ σημαντική χώρα παραγωγής και κατανάλωσης σε παγκόσμια κλίμακα, κυρίως όσον αφορά την κόκκινη πιπεριά.

Στην Ελλάδα, η πιπεριά δεν καλλιεργείται σε πολύ μεγάλες εκτάσεις, ενώ η καλλιέργεια πραγματοποιείται κυρίως σε



πλαστικά θερμοκήπια. Σχεδόν ολόκληρη η παραγωγή καταναλώνεται στην εγχώρια αγορά με πολύ μικρές ποσότητες να προωθούνται για εξαγωγές.

- Τύποι πιπεριάς

Το γένος *Capsicum* αποτελείται από περισσότερα από 20 διαφορετικά είδη (περίπου 26 είδη), που βρίσκονται σε όλο τον κόσμο. Σύμφωνα με βοτανολόγους όμως, μόνο 5 από αυτά τα είδη έχουν ιδιαίτερη προτίμηση από τους καταναλωτές.

- Ποικιλίες

Οι διάφορες ποικιλίες και υβρίδια πιπεριάς, που χρησιμοποιούνται στο εμπόριο, διαφέρουν ως προς το σχήμα και το μέγεθος του καρπού, τον τύπο του φυτού και τη χρήση του καρπού (επιτραπέζια κατανάλωση ή βιομηχανική) και είναι οι εξής:

Μακρόστενες πιπεριές:

- Καράτζοβα

Η ποικιλία αυτή είναι όψιμη, μοιάζει αρκετά με την Φλωρίνης και είναι ορθόκλαδη. Οι καρποί έχουν μήκος 20 cm και διάμετρο 4-5 cm. Το περικάρπιο έχει πάχος 0,8 cm και έντονο κόκκινο χρώμα στο στάδιο της πλήρους ωρίμανσης.

- Καυτερή Μακεδονίας

Πρόκειται για μεσόψιμη ποικιλία, που είναι διαδεδομένη στην περιοχή της Μακεδονίας. Οι καρποί έχουν μήκος 18-20 cm και διάμετρο 2,5 cm και στο στάδιο της πλήρους ωρίμανσης έχουν κόκκινο χρώμα.

- Π-13 (κέρατο)

Η ποικιλία αυτή είναι πρώιμη και έχει ορθόκλαδη πλούσια ανάπτυξη. Η καλλιέργεια μπορεί να γίνει στο θερμοκήπιο ή υπαίθρια. Οι καρποί έχουν μήκος 20-26 cm και διάμετρο 4-6 cm, με λεπτά τοιχώματα και γλυκιά γεύση. Σε πρώιμο στάδιο ανάπτυξης έχουν πράσινο χρώμα, ενώ κατά τη διάρκεια της πλήρους ωρίμανσης αποκτούν κίτρινο χρωματισμό.

- Φλωρίνης

Η ποικιλία αυτή είναι αρκετά παραγωγική, ζωνρή, με ορθόκλαδη ανάπτυξη και ανθεκτική στις ασθένειες. Οι καρποί είναι επιμήκεις, κωνικού σχήματος, πεπλατυσμένοι και με μήκος 12-14 cm και διάμετρο 4-5 cm. Έχουν γλυκιά γεύση και παχιά τοιχώματα. Στο στάδιο της πλήρους ωρίμανσης αποκτούν έντονο κόκκινο χρώμα και η εξωτερική επιφάνεια του περικαρπίου γίνεται λεία και γυαλιστερή.

- Corno di toro

Οι καρποί έχουν γλυκιά γεύση και πράσινο χρώμα σε άγουρο στάδιο και κίτρινο ή κόκκινο σε ώριμο στάδιο. Είναι επιμήκεις, κωνικού σχήματος και μήκους 18-22 cm και διάμετρο 4-5 cm.

Τετράγωνες πιπεριές:

- Yolo Wonder

Η συγκεκριμένη ποικιλία είναι ζωνρή, παραγωγική, με ορθόκλαδη ανάπτυξη και υψηλή ανθεκτικότητα στο μωσαϊκό του καπνού. Οι καρποί έχουν τετράγωνο σχήμα, με 3 συνήθως λοβούς, γλυκιά σάρκα και βαθύ πράσινο χρώμα σε πρώιμο στάδιο ανάπτυξης και κόκκινο χρώμα στην πλήρη ωρίμανσή τους.

- California Wonder

Πρόκειται για παραγωγική ποικιλία, με τετράγωνους καρπούς και στις περισσότερες περιπτώσεις τετράλοβους. Στο άγουρο στάδιο έχουν σκούρο πράσινο χρώμα, ενώ κατά την ωρίμανσή τους κόκκινο χρωματισμό.

- Π-14 Μακεδονίας

Η ποικιλία αυτή είναι αρκετά παραγωγική, ανθεκτική στις ανδρομυκώσεις και κατάλληλη για υπαίθρια ή θερμοκηπιακή καλλιέργεια. Οι καρποί είναι τετράγωνοι και συνήθως τρίλοβοι ή τετράλοβοι. Έχουν διαστάσεις 10 x 8 (μήκος x διάμετρος), ανοιχτό πράσινο χρωματισμό σε πρώιμο στάδιο και κόκκινο χρώμα στην πλήρη ωρίμανση.

- Τοματοπιπεριά

Πρόκειται για όψιμη ποικιλία. Οι καρποί έχουν μεγάλο μέγεθος με 10 cm διάμετρο, σχήμα πεπλατυσμένο, γλυκιά γεύση και έντονο κόκκινο χρώμα στην πλήρη ωρίμανσή τους. Το μέσο βάρος των καρπών είναι 180 g και έχουν παχιά τοιχώματα, σχεδόν 1 cm.

Βιομηχανικές πιπεριές:

- Μακεδονικό μυτερό

Οι καρποί είναι μέτριας καυστικότητας και κατάλληλοι για τουρσί. Έχουν σχήμα κέρατο, με μήκος 10 cm, διάμετρο 15 cm και πάχος περικαρπίου 1-1,2 mm. Το μέσο βάρος καρπών είναι 5 g.

- Σταυρός

Πρόκειται για πρόιμη, παραγωγική, με μικρή καυστικότητα και κατάλληλη για παραγωγή τουρσί. Οι καρποί είναι τρίλοβοι ή τετράλοβοι, με μήκος 8 cm, διάμετρο 2-2,5 cm, πάχος σάρκας 1 mm και μέσο βάρος 4 g.

- **Χρήσεις**

Ο καρπός της πιπεριάς καταναλώνεται νωπός σε ανώριμο στάδιο (πράσινο χρώμα) ή σε στάδιο πλήρους ωρίμανσης (κόκκινο, πορτοκαλί ή άλλο χρώμα). Κυρίως χρησιμοποιούνται ως τροφές (νωπές ή μαγειρεμένες ή τουρσί) ή ως καρύκευμα.

Οι γλυκές πιπεριές καταναλώνονται ως νωπές, σε φαγητά (τηγανιτές ή γεμιστές) ή ως τουρσί και χαρακτηρίζονται από χαμηλή καυστικότητα. Ευρεία είναι ακόμα η χρήση των καυτερών καρπών ως καρύκευμα – μπαχαρικό. Τα καρυκεύματα από πιπεριά δεν έχουν πάντα μεγάλη καυστικότητα. Για παράδειγμα, η πάπρικα είναι καρύκευμα που προέρχεται από γλυκιά πιπεριά.

- **Θρεπτική αξία**

Η πιπεριά είναι λαχανικό με υψηλή περιεκτικότητα σε βιταμίνη C και ευχάριστη και δροσιστική γεύση. Η θρεπτική αξία του πράσινου καρπού και του ώριμου κόκκινου καρπού παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες:

Πίνακας 1.6 Η μέση σύσταση 100 g νωπών πράσινων καρπών γλυκιάς πιπεριάς

Θρεπτική αξία	Περιεκτικότητα
Νερό	93,9 %
Υδατάνθρακες	4,6 g (2%)
Πρωτεΐνες	0,9 g (2%)
Φυτικά έλαια	0,2 g (0%)
Βιταμίνες	Περιεκτικότητα
Βιταμίνη A	370 IU
Βιταμίνη C	80,4 mg
Βιταμίνη E	0,4 mg
Βιταμίνη K	-
Βιταμίνη B6	0,2 mg
Άλατα	Περιεκτικότητα
Ασβέστιο (Ca)	10,0 mg
Σίδηρος (Fe)	0,3 mg
Μαγνήσιο (Mg)	10,0 mg
Φώσφορος (P)	20,0 mg
Κάλιο (K)	175 mg
Νάτριο (Na)	3,0 mg
Ψευδάργυρος (Zn)	0,1 mg
Χαλκός (Cu)	0,1 mg
Μαγγάνιο (Mn)	0,1 mg

Πίνακας 1.7 Η μέση σύσταση 100 g νωπών, ώριμων, κόκκινων καρπών γλυκιάς πιπεριάς

Θρεπτική αξία	Περιεκτικότητα
Νερό	92,2 %
Υδατάνθρακες	6,0 g (2%)
Πρωτεΐνες	1,0 g (2%)
Φυτικά έλαια	0,3 g (0%)
Βιταμίνες	Περιεκτικότητα
Βιταμίνη A	3131 IU
Βιταμίνη C	190 mg
Βιταμίνη E	1,5 mg
Βιταμίνη K	-
Βιταμίνη B6	0,3 mg
Άλατα	Περιεκτικότητα
Ασβέστιο (Ca)	7,0 mg
Σίδηρος (Fe)	0,4 mg
Μαγνήσιο (Mg)	12,0 mg
Φώσφορος (P)	26,0 mg
Κάλιο (K)	211 mg
Νάτριο (Na)	2,0 mg
Ψευδάργυρος (Zn)	0,3 mg
Χαλκός (Cu)	0,0 mg
Μαγγάνιο (Mn)	0,1 mg

Τσίλι (*Capsicum frutescens* L.)

Το τσίλι (red chili) είναι τύπου καυτερής (hot) πιπεριάς του είδους *Capsicum frutescens* που καλλιεργείται για τον καρπούς της. Κατάγεται από την κεντρική Αμερική και τις χώρες της Ν. Αμερικής (Γαλλική Γουιάνα, Σουρινέμ, Γουιάνα, Κολομβία, Εκουαντόρ, Περού και τη Β. Βραζιλία). Πιπεριές καυτερού τύπου

έχουν και τα είδη που αναφέρθηκαν παραπάνω. Οι καρποί του «τσίλι» είναι συνήθως μικρότεροι σε μέγεθος από τους καρπούς άλλων ειδών πιπεριάς που αποξηραίνονται συνήθως ώριμοι (κόκκινοι) και καταναλώνονται ως άρτυμα ή καρύκευμα. Καλλιεργείται κυρίως στην Ινδία, τη Γαλλική Πολυνησία και σε ορισμένες χώρες της Αφρικής.



Εικόνα 1.10 *Capsicum frutescens*

Μελιτζάνα (*Solanum melongena* L.)

- Καταγωγή-ιστορικό

Κατάγεται από την Ινδία όπου έχει βρεθεί άγρια μορφή του φυτού. Η διάδοσή της στην Ευρώπη έγινε από εμπόρους κατά τον 13^ο αιώνα μ.Χ. Το αγγλικό όνομα της μελιτζάνας (eggplant) οφείλεται σε κάποιες ποικιλίες που παράγουν ωοειδείς καρπούς λευκού χρώματος που μοιάζουν με αυγό κότας.



Στην Ελλάδα η παραγωγή της μελιτζάνας καταναλώνεται σχεδόν ολόκληρη στην εγχώρια αγορά, ενώ μικρές ποσότητες εξάγονται σε άλλες χώρες.

- Ποικιλίες

Οι ποικιλίες που έχουν και την μεγαλύτερη ζήτηση είναι αυτές που έχουν καρπούς με σκοτεινό ιώδες χρωματισμό και πράσινο κάλυκα (έτσι ώστε να δημιουργείται μια αντίθεση χρώματος). Οι σημαντικότερες από τις καλλιεργούμενες ποικιλίες μελιτζάνας στην Ελλάδα είναι οι ακόλουθες:

- Τσακόνικη

Αποτελεί ντόπια μεσοπρώιμη ποικιλία με πολλά κοινά χαρακτηριστικά με την «Άργους», από την οποία προέρχεται. Οι καρποί έχουν μήκος 22 cm, κυλινδρικό σχήμα και βάρος 220 g και χρωματισμό ανοιχτό ιώδες με λευκές γραμμές κατά μήκος του.

- Λαγκαδά

Η συγκεκριμένη ποικιλία είναι μεσοπρώιμη και διαδεδομένη στην περιοχή της Θεσσαλονίκης. Έχει μεγάλους καρπούς, μήκους 27 cm, βάρους περίπου 150-200 g και χρώματος σκοτεινού ιώδους. Είναι ανθεκτική ποικιλία σε ασθένειες και κατάλληλη για υπαίθρια καλλιέργεια.

- Long purple

Περιλαμβάνει καρπούς μεγάλου μήκους, ιώδους χρωματισμού και με πολύ καλή γεύση.

- Rosa ή Romanesca

Πρόκειται για παραγωγική ποικιλία με καρπούς τύπου φλάσκας και χρώματος ανοικτού μωβ ή λευκού. Οι καρποί είναι αρκετά εύγευστοι και μήκους 10-15 cm.

- Λευκή μελιτζάνα Σαντορίνης

Περιλαμβάνει καρπούς μεγάλου μήκους, λευκού χρωματισμού και με πολύ καλή γεύση.

- Black beauty

Πρόκειται για μεσοπρώιμη – όψιμη και παραγωγική ποικιλία. Οι καρποί έχουν σχεδόν στρόγγυλο ή οβάλ σχήμα, χοντροί, μήκους 15 cm, διαμέτρου 12 cm, σκοτεινού χρώματος και πολύ καλή διατήρηση κατά τη συντήρησή τους. Είναι κατάλληλη ποικιλία για υπαίθρια καλλιέργεια.

- Χρήσεις

Το φυτό χρησιμοποιείται για τους καρπούς του οι οποίοι βρίσκουν χρήση στην καθημερινή διατροφή του ανθρώπου.

- Θρεπτική αξία

Η μελιτζάνα αποτελείται από υψηλό ποσοστό υγρασίας, αλλά και υδατανθράκων, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.5.

Πίνακας 1.8 Η μέση σύσταση 100 g νωπών καρπών γλυκιάς μελιτζανας

Θρεπτική αξία	Περιεκτικότητα
Νερό	92,4 %
Υδατάνθρακες	5,7 g (2%)
Πρωτεΐνες	1,0 g (2%)
Φυτικά έλαια	0,2 g (0%)

Βιταμίνες	Περιεκτικότητα
Βιταμίνη Α	27 IU
Βιταμίνη C	2,2 mg
Βιταμίνη E	0,3 mg
Βιταμίνη K	3.5 mg
Βιταμίνη B6	0,1 mg

Άλατα	Περιεκτικότητα
Ασβέστιο (Ca)	9,0 mg
Σίδηρος (Fe)	0,2 mg
Μαγνήσιο (Mg)	14,0 mg
Φώσφορος (P)	25,0 mg
Κάλιο (K)	230 mg
Νάτριο (Na)	2,0 mg
Ψευδάργυρος (Zn)	0,2 mg
Χαλκός (Cu)	0,1 mg
Μαγγάνιο (Mn)	0,3 mg

Καπνός (*Nicotiana tabacum* L.)

Είναι βιομηχανικό και φαρμακευτικό φυτό που καλλιεργείται για τα φύλλα του. Δύο είναι τα είδη του καπνού που καλλιεργούνται, *Nicotiana tabacum* L. (tobacco) και *Nicotiana rustica* L.

Ο καπνός *N. tabacum* κατάγεται από την τροπική και υποτροπική Αμερική και ο καπνός *N. rustica*, μόνο από την τροπική Ν. Αμερική. Έχουν μεταξύ τους

σημαντικές διαφορές, κυρίως όσον αφορά την περιεκτικότητα των φύλλων σε νικοτίνη. Ο καπνός *N. tabacum* έχει έως και 10-15 φορές μικρότερη περιεκτικότητα σε νικοτίνη από το *N. rustica*. Ο πρώτος δεν υφίσταται πλέον ως αυτοφυούμενος και ως καλλιεργούμενος είναι πολύ πιο



διαδεδομένος, από το δεύτερο. Παλαιότερα, έως και πριν μια δεκαετία, η καλλιέργεια του καπνού ήταν βασικό εξαγωγίμο προϊόν της Ελληνικής γεωργίας. Υπάρχουν πάρα πολλές ποικιλίες, με κύριες διαφορές στο μέγεθος και την περιεκτικότητα των φύλλων σε νικοτίνη, ιδιαίτερα του *N. tabacum*, που καλλιεργούνται σε όλο τον κόσμο.

Γκότζι (*Lycium chinense* Mill.)

Γκότζι ή όπως λέγεται στην αγγλική «μούρο του λύκου» (wolfberry), είναι το όνομα ενός πολύ μικρού φρούτου, που παράγεται από δύο συγγενικά είδη: *Lycium chinense* Mill. και *Lycium barbarum* L. που έχει δύο συνώνυμα, *L. halimifolium* Mill.

και *L. vulgare* Dunal. Είναι ενδημικά είδη της Ν.Α. Ευρώπης και της Ασίας. Καλλιεργείται, κυρίως στο Θιβέτ και την Κίνα, για τα φύλλα του και τους καρπούς του. Τα φύλλα του για κινέζικη φαρμακευτική, παραδοσιακή κυρίως χρήση και οι καρποί του αποξηραμένοι επίσης για φαρμακευτική αλλά και ως ευφραντική τροφή. Στην Ελλάδα αυτοφύονται 3 είδη του γένους *Lycium*. Ένα από αυτά είναι



το *L. europraeum* L. για το οποίο μάλιστα ορισμένοι αναφέρουν πως έχει τις ίδιες φαρμακευτικές ιδιότητες με το *L. barbarum* L. Τα είδη, αυτά εξάλλου, μοιάζουν μορφολογικά πάρα πολύ μεταξύ τους.

1.4.3 Φαρμακευτικά είδη

Τα αλκαλοειδή νικοτίνη, στρυχνίνη, ατροπίνη, σκοπολαμίνη, υοσκουαμίνη, *βιθασομνίνη*, ή σολανίνη (glycoalkaloid) χρησιμοποιούνται ως φαρμακευτικές ουσίες (αντιχολινεργικές, αντισπασμωδικές, κ.λπ.) ή σε βιολογικά μυκητοκτόνα (σολανίνη) ή εντομοκτόνα (νικοτίνη, στρυχνίνη). Τα ονόματα των αλκαλοειδών αυτών προέρχονται από τα γένη των φυτών στα οποία υπάρχουν ως δευτερογενείς μεταβολίτες (Secondary metabolites). Φυτικά είδη που αποτελούν πρώτη ύλη για τέτοιες ουσίες είναι τα εξής: η μελλαντόνα (*Atropa belladonna* L.), η βιθανία [*Withania sumnifera* (L.) Dunal], ο υοσκύαμος (*Hyoscyamus niger* L.) τα οποία αυτοφύονται στην Ελλάδα, ο καπνός των Αζτέκων (*Nicotianarustica* L.) το οποίο είναι ιθαγενές φυτό της Βολιβίας, του Περού και του Εκουαντόρ, το ημιζυλώδες φυτό *Scopolia carniolica* Jacq., το οποίο είναι ιθαγενές της εύκρατης ζώνης της Ασίας και της Ευρώπης (δεν αυτοφύεται στην Ελλάδα), ο *Strychnos nux-vomica* L. κ.ά.

1.4.4 Παραδοσιακά θεραπευτικά βότανα

Είδη που αυτοφύονται στην Ελλάδα και χρησιμοποιούνται σε παραδοσιακές θεραπευτικές αγωγές είναι: Σολανό το γλυκόπικρο (*Solanum dulcamara* L., νεαρά βλαστάρια) είναι πολυετές, ημιξυλώδες, ριζωματώδες, δηλητηριώδες φυτό που δεν αναρριχάται αλλά μπορεί να στηρίζεται η και να υπερκαλύπτει άλλα φυτά. Εκτός από τις παραδοσιακές θεραπευτικές αγωγές χρησιμοποιείται και στην ομοιοπαθητική ιατρική. Επίσης, τα μονοετή ή πολυετή, ποώδη φυτά: μανδραγόρας (*Mandragora autumnalis* Bertol., ρίζα), μπελλαντόνα (*Atropa belladonna* L., φύλλα), στύφνος (*Solanum nigrum* L. όλο το φυτό), τάτουλας (*Datura stramonium* L., ξηρά φύλλα) και υοσκύαμος (*Hyoscyamus niger* L., καρποί και φύλλα). Το φυτό βιθανία [*Withania sumnifera* (L.) Dunal], γνωστό ως ashwagandha χρησιμοποιείται στην αγιουρβέτικ (ayurvedic) ινδική ιατρική.

Άλλα παραδοσιακά θεραπευτικά βότανα της οικ. Solanaceae που δεν αυτοφύονται στην Ελλάδα είναι. Το φυτό γκότζι (Goji,) *Lycium chinense* Mill. ή όπως λέγεται στην αγγλική «μούρο του λύκου» (wolfberry ή boxthorn), χρησιμοποιείται (φύλλα καρπός) στις κινέζικες παραδοσιακές θεραπευτικές αγωγές το οποίο αναφέρθηκε στα καλλιεργούμενα φυτά. Το *Lycium chinense* Mill. δεν αυτοφύεται στην Ελλάδα, αυτοφύεται όμως το *Lycium europaeum* L., στο οποίο μάλιστα ορισμένοι επιστήμονες και εμπειρικοί βοτανοθεραπευτές αποδίδουν τις ίδιες φαρμακευτικές ιδιότητες. Το δένδρο της στρυχνίνης (strychnine tree), *Strychnos nux-vomica* L. περιέχει τα αλκαλοειδή στρυχνίνη και βρουσίνη και χρησιμοποιείται διεθνώς ως θεραπευτικό με το όνομα Nux-vomica herb. Δεν αποτελεί όμως σκεύασμα της «ορθόδοξης» ιατρικής, η οποία χρησιμοποιεί όμως τις ουσίες στρυχνίνη και βρουσίνη σε ειδικά σκευάσματα (χάπια).

1.4.5 Καλλωπιστικά είδη

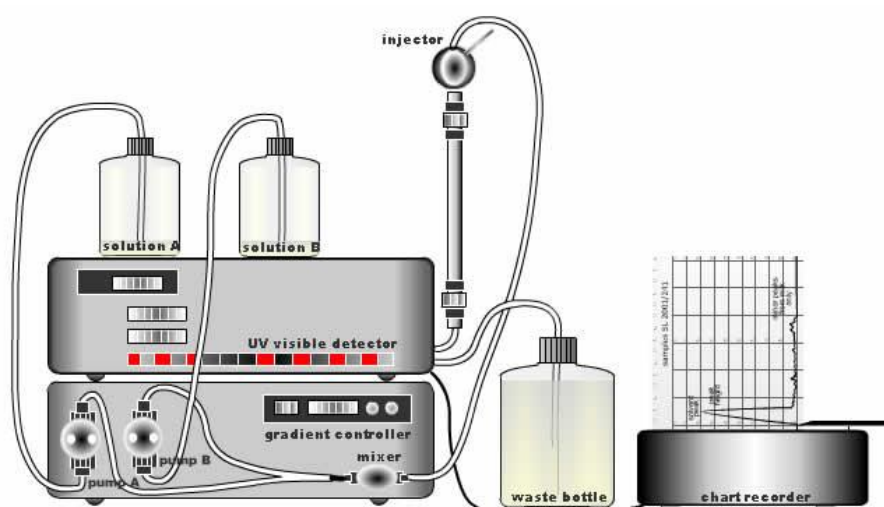
Υπάρχουν πολλά είδη της οικογένειας που χρησιμοποιούνται ως καλλωπιστικά και είναι τα εξής: Τα διάφορα είδη πετούνιας (*Petunia* sp.), η μπρουκμάνσια [*Brugmansia suaveolens* (Humb. & Bonpl. ex Willd.) Bercht. & J. Presl] και ο θάμνος τσέστρο (*Cestrum parqui* L'Hér.), τα οποία είναι ιθαγενή φυτά των χωρών της υποτροπικής και εύκρατης ζώνης της Ν. Αμερικής. Το *Solanum grandiflora* Sw. το οποίο είναι ιθαγενής θάμνος της κεντρικής Αμερικής και των γειτονικών χωρών. Το *Scopolia carniolica* Jacq. (αναφέρθηκε στα φαρμακευτικά φυτά) και το *Datura inoxia* (μεγάλο διαβολόχορτο), πολυετής πόα, που αυτοφύεται και στην Ελλάδα. Ως καλλωπιστικά φυτά χρησιμοποιούνται επίσης διάφορα είδη του γένους *Solanum* όπως *Solanum rantonnetii* Carrière (σολανό της Παραγουάης, αειθαλής θάμνος) και *Solanum seaforthianum* πιπεριές (ετήσια πόα) που είναι κυρίως ποικιλίες του είδους *Capsicum frutescens* L. (Κουτσός Β. Θεόδωρος, *Το Βασίλειο των Φυτών*).

2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΩΝ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΛΩΝ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ

2.1 Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ΥΓΡΗΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ (HPLC – High Performance Liquid Chromatography)

2.1.1 Γενικά

Στην υγρή χρωματογραφία στήλης, η στατική φάση είναι στερεό πορώδες υλικό ή υγρό καθηλωμένο σε στερεό υπόστρωμα, που βρίσκεται συσκευασμένο σε στήλη, ενώ η κινητή φάση είναι υγρό. Η υγρή χρωματογραφία διακρίνεται σε κλασσική, όταν η διαβίβαση της υγρής κινητής φάσης μέσα από τη στατική φάση πετυχαίνεται λόγω της βαρύτητας και η στατική φάση αποτελείται από σχετικά μεγάλης διαμέτρου σωματίδια και στην υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography) όταν η διαβίβαση της υγρής κινητής φάσης γίνεται με τη χρησιμοποίηση αντλιών υψηλής πίεσης και η στατική φάση αποτελείται από πολύ μικρής διαμέτρου και επομένως μεγάλης αντιστάσεως, σωματίδια υψηλής διαχωριστικής ικανότητας (Πολυσίου Μ., Ταραντίλης, Π., 2004).



Εικόνα 2.1 Σύστημα HPLC

Μια συσκευή HPLC αποτελείται από τα εξής τμήματα:

- **Αντλία.** Η αντλία είναι η καρδιά ενός συστήματος HPLC. Βασική απαίτηση είναι η σταθερότητα της ταχύτητας ροής (παροχής) της κινητής φάσης. Η αντλία είναι υψηλής πίεσης (14-6000 psi) και συνδυάζεται με σύστημα για την βαθμιαία αλλαγή της σύστασης της κινητής φάσης. Σε αντίθεση με την ισοκρατική έκλυση, στην οποία η κινητή φάση έχει σταθερή σύσταση, στην βαθμιδωτή έκλυση η σύσταση της κινητής φάσης μεταβάλλεται βαθμιαία.
- **Σύστημα εισαγωγής δείγματος.** Ο θάλαμος έγχυσης του δείγματος είναι εφοδιασμένος με βαλβίδα εισαγωγής, η χωρητικότητά της κυμαίνεται από 1-500 ml. Η βαλβίδα στη θέση «πλήρωσης» συγκρατεί ποσότητα δείγματος, ενώ στη θέση «εισαγωγής» εισάγει το δείγμα στη στήλη.
- **Στήλες.** Το υλικό κατασκευής της στήλης είναι ανοξειδωτος χάλυβας. Χαρακτηριστικό είναι το πάχος των τοιχωμάτων της στήλης (2-3 mm) για να αντέχει τις υψηλές πιέσεις που αναπτύσσονται κατά τη λειτουργία του συστήματος. Το μήκος της στήλης κυμαίνεται από 10-100 cm. Συνήθως κατασκευάζονται στήλες μήκους 25-30 cm. Η αποτελεσματικότητα μιας στήλης κρίνεται από τον αριθμό των θεωρητικών πλακών. Από πρώτη άποψη είναι φανερό ότι μια μακριά στήλη ή μια σειρά στηλών θα έχει οπωσδήποτε μεγάλο αριθμό θεωρητικών πλακών. Όμως ταυτόχρονα η διάρκεια του διαχωρισμού θα είναι μεγαλύτερη. Αύξηση του αριθμού των θεωρητικών πλακών μπορεί να επιτευχθεί με μείωση της διαμέτρου των κόκκων του πληρωτικού υλικού. Το μέγεθος των κόκκων δεν πρέπει να είναι μόνο μικρό αλλά και ομοιόμορφο, το δε σχήμα σφαιρικό. Βασικό στοιχείο καθορισμού του αριθμού των θεωρητικών πλακών είναι η σταθερότητα παροχής της αντλίας καθώς και η ελάχιστη παροχή. Επίσης, σημαντικός παράγοντας είναι η εσωτερική διάμετρος της στήλης. Μια λεπτή στήλη απαιτεί μικρότερη ποσότητα δείγματος και φυσικά λίγο διαλύτη, επιτρέποντας εξοικονόμηση διαλύτη έως 80%.

Το υλικό πλήρωσης της στήλης, ως προς τη φύση του μπορεί να είναι:

- α) πορώδες, με βάση την πυριτική γη (silica)

β) μη πορώδεις (pellicular)

γ) σκληρή, πηκτή, με βάση το πολυστορόλιο

Τα υλικά αυτά αντέχουν σε πιέσεις μέχρι 5000 psi.

Η στατική φάση μπορεί να καλυφθεί στο αδρανές υλικό:

α) φυσικά, κατόπιν διάλυσης της στατικής φάσης στον κατάλληλο διαλύτη, προσθήκης του αδρανούς υλικού, ανάμειξης και απομάκρυνσης του διαλύτη με εξάτμιση υπό «κενό»

β) χημικά, οπότε προκύπτει η λεγόμενη δεσμευμένη στατική φάση (bonded phase). Συνήθως χρησιμοποιούνται υποστρώματα με βάση την πυριτική γη επί της οποίας με χημική αντίδραση προστίθεται η επιθυμητή ομάδα.

Η HPLC ανάλογα με την πολικότητα της στατικής και κινητής φάσης διακρίνεται σε:

α) κανονικής φάσης (normal phase), όπου η υγρή στατική φάση είναι πολική, η κινητή φάση σχετικά μη πολική και χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό πολικών ουσιών, οι οποίες εκλούνται τελευταίες από τη στήλη.

Β) ανεστραμμένης φάσης (reversed phase), όπου η υγρή στατική φάση είναι μη πολική, η κινητή φάση πολική και χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό μη πολικών ουσιών.

➤ **Ανιχνευτές.** Χρησιμοποιούνται ανάλογα με τη φύση των ουσιών που πρόκειται να αναλυθούν.

Φωτόμετρο UV-Vis. Είναι ο πιο συνηθισμένος τύπος ανιχνευτή για την HPLC. Οι ουσίες που μπορούν να αναλυθούν με αυτόν πρέπει να απορροφούν ακτινοβολία στην περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος μεταξύ 190-600 nm. Υπάρχουν τρεις τύποι του ανιχνευτή αυτού:

1) Ανιχνευτής σταθερού μήκους κύματος

2) Ανιχνευτής πολλαπλών σταθερών μήκων κύματος

3) Ανιχνευτής μεταβαλλόμενου μήκους κύματος βοηθά στη διαπίστωση της «καθαρότητας» μιας χρωματογραφικής κορυφής (εάν δηλαδή αυτή οφείλεται σε μια μόνο ουσία) γιατί μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες από μια πλήρη σάρωση μιας ευρείας περιοχής συχνοτήτων.

➤ **Καταγραφέας ή ηλεκτρονικός υπολογιστής-εκτυπωτής.** Ο καταγραφέας αποτελεί το φθηνότερο και απλούστερο τρόπο παρουσιάσεως του χρωματογραφήματος. Τα σύγχρονα συστήματα HPLC αντί καταγραφέα είναι εφοδιασμένα με ηλεκτρονικό υπολογιστή και εκτυπωτή.



Εικόνα 2.2 Ολοκληρωμένο σύστημα της *HPLC*

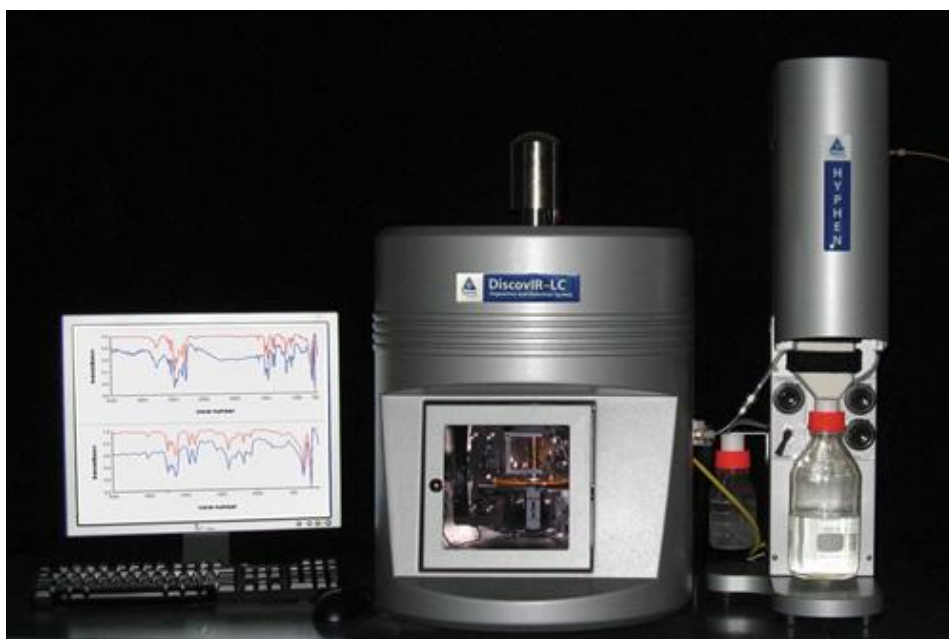
2.1.2 Ανάλυση των πολυφαινολών με HPLC

Τα τελευταία χρόνια για τον προσδιορισμό πολυφαινολών στα φυσικά προϊόντα, εφαρμόζονται σχεδόν αποκλειστικά μέθοδοι αναλυτικής χρωματογραφίας. Έπειτα από την αποδοχή του Οργανισμού Αναλυτικής Χημείας (Assosiation of Official Analytical Chemists) η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης αναστροφής φάσης (reversed-phase high performance liquid chromatography, RP-HPLC) σε συνδυασμό με τον ανιχνευτή υπεριώδους ορατού (ultraviolet-visible, UV-Vis), αποτελεί την πιο διαδεδομένη μέθοδο ανάλυσης για τις συγκεκριμένες αναλύσεις (Romani et al., 1999). Ο προσδιορισμός πραγματοποιείται με τη σύγκριση των κορυφών του δείγματος με αυτές των προτύπων (standard) ουσιών.

Ο συνδυασμός της RP-HPLC με κινητή φάση ακετονιτρίλιο-οξικό οξύ και με ηλεκτροχημικό ανιχνευτή έχει αποδειχθεί αποτελεσματικός για το διαχωρισμό των κυριότερων φαινολικών ενώσεων του ελαιολάδου (Akasbi et al., 1993). Οι διαλύτες ακετονιτρίλιο-οξικό οξύ ή μεθανόλη-οξικό οξύ αποδείχθηκαν αποτελεσματικοί για τον επιτυχή διαχωρισμό τεσσάρων κατεχινών και καφεΐνης σε εκχύλισμα τσαγιού (Bronner et al., 1998). Παρόμοια επίπεδα κερκετίνης, καμφερόλης, μυρισετίνης και λουτεολίνης σε εκχύλισμα τσαγιού διαχωρίστηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν με RP-HPLC χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση μεθανόλη-φωσφορικό οξύ ή ακετονιτρίλιο-φωσφορικό οξύ.

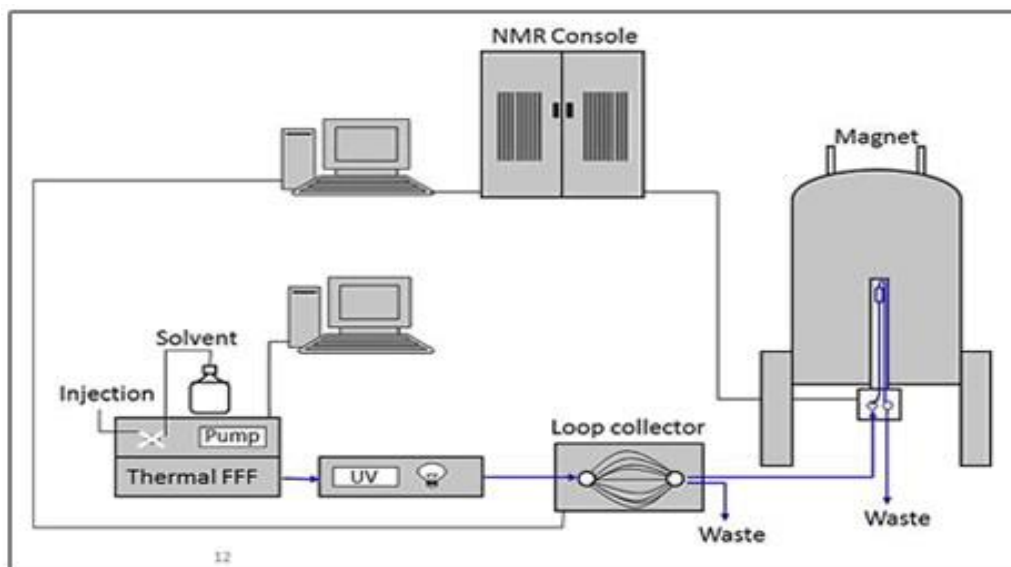
Ο Brenes και η ομάδα του το 1999 χρησιμοποίησαν την τεχνική αυτή για τον προσδιορισμό απλών φαινολών όπως για παράδειγμα το βανιλικό οξύ, τη βανιλίνη καθώς και άλλων φλαβονοειδών σε παρθένα ελαιόλαδα της Ισπανίας. Συμπληρωματικά για την ταυτοποίηση της χημικής δομής μιας ένωσης (4-ακετοξυαιθυλο-1,2-διυδροξυ-βενζόλιο) εφαρμόστηκε τεχνική MS και φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance). Με την MS-NMR ταυτοποιήθηκαν στο ελαιόλαδο οι λιγνάνες (+)-1-ακετοξυπινορεσινόλη και (+)-πινορεσινόλη, μείζονα συστατικά του παρθένου ελαιολάδου (Owen et al., 2000).

Τέλος, εκτός από την RP-HPLC/UV-Vis ή ηλεκτροχημικό ανιχνευτή, στον προσδιορισμό πολυφαινολών εφαρμογή βρίσκουν και οι τεχνικές της υγρής χρωματογραφίας με ανιχνευτή υπερύθρου (Infrared Liquid Chromatography, IR-LC), (Εικόνα 2.3), (Visser et al., 1997) και υγρή χρωματογραφία με ανιχνευτή κυκλικού διχρωισμού (Circular Dichroism Liquid Chromatography, CD-LC) (Bringmann et al, 1999).



Εικόνα 2.3 Σύστημα χρωματογραφίας με ανιχνευτή υπερύθρου (IR-LC)

Τα τελευταία χρόνια η ανάπτυξη και η εξέλιξη της υγρής χρωματογραφίας – φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR-LC), (Εικόνα 2.4) αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο για τον διαχωρισμό, ταυτοποίηση και ποσοτικό προσδιορισμό σε πολύπλοκα φυτικά εκχυλίσματα φυτικής δομής αγνώστων φαινολικών ενώσεων, εκτός των μεγαλομοριακών ταννινών.



Εικόνα 2.4 Σύστημα *NMR-LC*

2.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΦΑΙΝΟΛΩΝ

Η εκτίμηση φαινολικού περιεχομένου φυτικών εκχυλισμάτων γίνεται σχεδόν αποκλειστικά με τη χρωματομετρική δοκιμή Folin-Ciocalteu (F-C) (Singleton et al., 1974; Tsimidou, 1999; Visioli and Galli, 2002; Naczki and Shahidi, 2004; Carrasco-Pancorbo et al., 2005). Παρά τα μειονεκτήματά της, αυτή η δοκιμή, φαίνεται να πλεονεκτεί και να είναι αρκετά διαδεδομένη. Ο προσδιορισμός που διεξάγεται σε αλκαλικό περιβάλλον, στηρίζεται στην αντίδραση του αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu με τις λειτουργικές υδροξύ ομάδες των φαινολικών ενώσεων, οπότε λαμβάνει χώρα οξείδωση των φαινολών και αναγωγή του αντιδραστηρίου σε μίγμα έγχρωμων οξειδίων. Η συγκέντρωση ενός φυτικού εκχυλίσματος σε ολικές φαινόλες εκφράζεται ως mg πρότυπης φαινόλης ανά kg ή g φυτικού υλικού ή δείγματος.

Το αποτέλεσμα μπορεί να επηρεαστεί ουσιαστικά από την επιλογή του προτύπου και η σχετική συγκέντρωση των επιμέρους φαινολών στο προς ανάλυση δείγμα, καθώς και η μοριακή απορρόφηση ανά δραστική ομάδα φαινολών διαφοροποιείται (Blekas et al., 2002; Hrnčirik and Fritsche, 2004).

Το σημαντικότερο μειονέκτημα όπου παρουσιάζει η συγκεκριμένη μέθοδος είναι η μικρή εκλεκτικότητά της, καθώς και η παρουσία αναγόντων σακχάρων, ασκορβικού οξέος, αμινοξέων, ιόντων σιδήρου και ψευδαργύρου όπου μπορούν να παρεμποδίσουν τον προσδιορισμό. Επιπρόσθετα, μεταξύ των μειονεκτημάτων της συγκαταλέγονται:

- ο απαιτούμενος χρόνος (παραπάνω από μια ώρα)
- η μη εύχρηστη για την ανάλυση μεγάλου αριθμού δειγμάτων εφαρμογή της (τροποποιήσεις του πρωτοκόλλου όπου εφαρμόστηκε από την Gutfinger (1981) σε πολικό εκχύλισμα ελαιολάδου)
- το σχετικό υψηλό κόστος του ειδικού αντιδραστηρίου
- η σημαντική απαιτούμενη ποσότητα δείγματος, η οποία μετά την αντίδραση, δεν μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί

Τέλος, παρόλο όμως το συνεχές ενδιαφέρον για την αξιοποίηση φαινολικών πηγών και τα μειονεκτήματα που παρουσιάζει η συγκεκριμένη μέθοδος, δεν έχει αντικατασταθεί.

2.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΩΝ

Για την ανάπτυξη μεθόδων για την εκτίμηση των ολικών φλαβονοειδών που περιέχονται σε ένα φυτικό εκχύλισμα κατέληξαν στην βελτιστοποίηση πρωτοκόλλων που στηρίζονται σε αντιδράσεις συμπλοκοποίησης μεταξύ μετάλλων και φλαβονοειδών. Τα έγχρωμα προϊόντα της συμπλοκοποίησης μπορούν εύκολα να προσδιοριστούν χρωματομετρικά (Harborne, 1989; Voirin, 1993; Naczk and Shahidi, 2004; Malasev and Kuntic, 2007). Παρόλο όπου συνιστώνται τέτοιου τύπου χρωματομετρικές δοκιμές, η εκλεκτικότητά τους θεωρείται αμφισβητήσιμη στην περίπτωση σύνθετων υποστρωμάτων όπως είναι τα φυτικά εκχυλίσματα (Malesev and Kuntic, 2007).

Σε ένα φλαβονοειδές πιθανά κέντρα συμπλοκοποίησης είναι η κατεχολικές ομάδες του δακτυλίου B και οι 3- ή 5- υδροξύ 4- καρβονυλο ομάδες των δακτυλίων A.

Στην περίπτωση υποστρωμάτων με ταυτόχρονη παρουσία φλαβονοειδών και άλλων ενώσεων που έχουν παρόμοια δομικά και χημικά χαρακτηριστικά με αυτά των φλαβονοειδών (π.χ. κατεχολικές ομάδες) υπάρχει κίνδυνος λανθασμένων εκτιμήσεων. Στη βιβλιογραφία, η εκτίμηση των ολικών φλαβονοειδών ενός φυτικού υλικού πραγματοποιείται κυρίως μέσω δύο δοκιμών συμπλοκοποίησης μετάλλων-φλαβονοειδών (Naczk and Shahidi, 2006). Η διαφοροποίηση των δοκιμών έγκειται στην απουσία ή παρουσία του αντιδραστηρίου NaNO_2 και την ύπαρξη ή όχι οξέος. Παλαιότερη προσέγγιση-συμπλοκοποίηση απουσία NaNO_2 (Harborne, 1989; Voirin, 1993) ο σχηματισμός του συμπλόκου πραγματοποιείται σε όξινο περιβάλλον, που πιθανώς αποτρέπει τη συμμετοχή κατεχολικών ομάδων στη συμπλοκοποίηση.

2.4 ΔΟΚΙΜΕΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ

Μεταξύ των διαφόρων δοκιμών εκτίμησης της αντιοξειδωτικής δράσης, οι δοκιμές εκτίμησης της ικανότητας δέσμευσης ελευθέρων ριζών βρίσκουν εφαρμογή σε τρόφιμα και βιολογικά συστήματα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η δέσμευση ελευθέρων ριζών αποτελεί τον κύριο μηχανισμό δράσης των παρεμποδιστών οξειδωσης, τουλάχιστον στα τρόφιμα (Gordon, 2001; Roginsky and Lissi, 2005). Η ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών μπορεί να αξιολογηθεί μέσω διάφορων απλών, οικονομικών και γρήγορων πειραματικών δοκιμών. Αυτές στοχεύουν στην προσφορά ποσοτικής πληροφορίας σχετικά με την αντιοξειδωτική ισχύ των μελετώμενων δειγμάτων σε συστήματα τροφίμων, αλλά και στην πρόβλεψη πιθανής συμπεριφοράς τους *in vivo*. Οι εν λόγω δοκιμές βρίσκουν ευρεία εφαρμογή, παρά το γεγονός ότι οι ρίζες που χρησιμοποιούνται δεν είναι πάντοτε συναφείς προς αυτές ρεαλιστικών συνθηκών οξειδωσης ή ακόμα ότι οι εφαρμοζόμενες συνθήκες δεν προσομοιάζουν πάντοτε σε εκείνες που επικρατούν *in vivo* (Frankel, 2007).

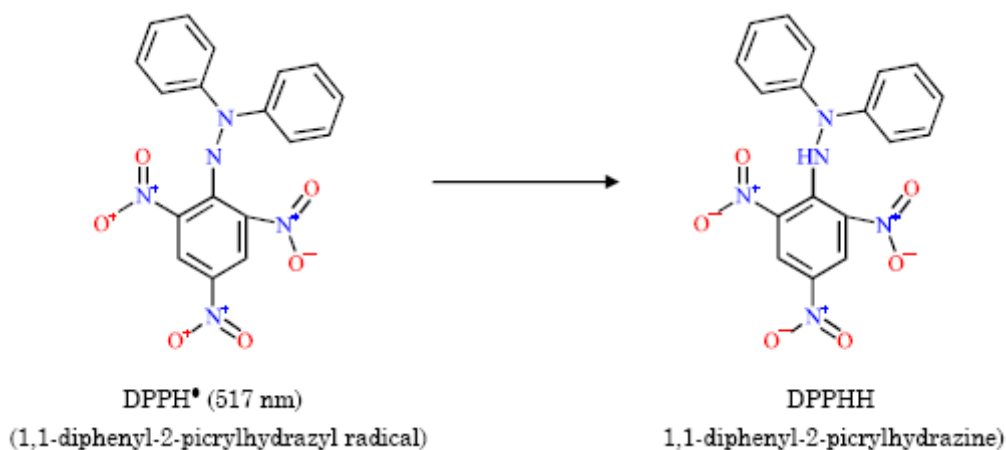
Μεταξύ των πολυάριθμων δοκιμών εκτίμησης της ικανότητας δέσμευσης ελευθέρων ριζών (Frankel, 2007; Laguerre et al., 2007; Singh and Singh, 2008; Karadag et al., 2009; Moon and Shibamoto, 2009) δημοφιλέστερο εργαλείο εκτίμησης της αντιοξειδωτικής ικανότητας στα πεδία των επιστημών, τροφίμων και υγείας αποτελεί η γρήγορη και απλή δοκιμή δέσμευσης της συνθετικής ρίζας 1,1-διφαινυλο-2-πικρυλδραζυλίου (DPPH•). Άλλοι αξιόπιστη, γρήγορη και απλή τεχνική που βρίσκει συχνή εφαρμογή στα παραπάνω πεδία είναι η δοκιμή δέσμευσης της κατιοντικής ρίζας του δις-αμμωνιακού άλατος του 2,2-αζινο-δις-(3-αιθυλοβενζοθειαζολινο-6-σουλφονικού οξέος) ή ABTS. Στην περίπτωση που επιθυμείται η αποφυγή της χρήσης συνθετικών ριζών και προτιμάται μία ρεαλιστικότερη προσέγγιση των συνθηκών που πραγματοποιούνται *in vivo*, είναι δυνατή η επιλογή ανάμεσα σε διάφορες μεθόδους που παρακολουθούν την ικανότητα των αντιοξειδωτικών να δεσμεύουν ρίζες (RO• ή ROO•) που ανήκουν στην κατηγορία εκείνων που σχηματίζονται *in vivo* σε βιολογικά συστήματα (Aguoma, 1994).

Μεταξύ των διαθέσιμων δοκιμών που στηρίζονται στη δέσμευση τέτοιου τύπου ριζών, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν η δοκιμή ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity) και η δοκιμή αποχρωματισμού της κροκίνης (Crocin Bleaching Assay ή CBA) (Ordoudi and Tsimidou, 2006; Frankel, 2007; Singh and Singh, 2008; Karadag et al., 2009).

2.4.1 Εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας μέσω αλληλεπίδρασης με τη ρίζα DPPH•

2.4.1.1 Αρχή της μεθόδου

Η μέθοδος παρουσιάστηκε το 1995 από τους Brand-Williams et al. Ανήκει στις ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους για την εκτίμηση αντιοξειδωτικής ικανότητας φυτικών δειγμάτων (Brand-Williams et al., 1995). Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας, βασισμένη στην ικανότητα αλληλεπίδρασης των αντιοξειδωτικών μορίων με τη σταθερή αζωτούχα ρίζα 1,1 διφαινυλ-2-πικρυλυδραζυλιο (DPPH•). Η ρίζα DPPH• μπορεί να αδρανοποιηθεί, είτε μέσω πρόσληψης ενός ηλεκτρονίου (Single Electron Transfer, SET) είτε μέσω πρόσληψης ενός ατόμου υδρογόνου (Hydrogen Atom Transfer, HAT) (Prior et al., 2005). Η DPPH• ανάγεται και μετατρέπεται σε 1,1 διφαινυλ-2-μικρυλυδραζίνη (DPPH:H). Η αναγωγή της ρίζας έχει σαν αποτέλεσμα, την μεταβολή του χρώματος του διαλύματος, από μωβ σε κίτρινο, μεταβολή, που είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της αντιοξειδωτικής ουσίας και την αντίστοιχη μείωση της οπτικής απορρόφησης στα 517 nm (Εικόνα 2.5). Η μεταβολή της απορρόφησης προσδιορίζεται φωτομετρικά.



Εικόνα 2.5 Η αναγωγή του DPPH σε DPPH:H (από μωβ σε κίτρινο χρωματισμό του διαλύματος)

2.4.2 Εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας μέσω αλληλεπίδρασης με τη ρίζα ABTS•+

2.4.2.1 Αρχή της μεθόδου

Η μέθοδος εκτίμησης της αντιοξειδωτικής ικανότητας εν δυνάμει αντιοξειδωτικών μορίων, αναπτύχθηκε από τους Miller και Rice-Evans (Rice-Evans et al., 1993) και βασίζεται σε μία αντίδραση αποχρωματισμού. Χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας, βασιζόμενη στην ικανότητα αλληλεπίδρασης αντιοξειδωτικών μορίων με την σταθερή ρίζα ABTS•+. Το ABTS, παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και μέσω της δράσης του ενζύμου περοξειδάση (HRP), οξειδώνεται και δημιουργείται η δραστική ρίζα ABTS•+.

Η συγκεκριμένη ρίζα έχει κυανοπράσινο χρώμα και απορροφά στα 730 nm. Για την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής δράσης μιας ουσίας πρέπει αρχικά να προηγηθεί ο σχηματισμός της ρίζας και στη συνέχεια να ακολουθήσει η πρόσληψη της εξεταζόμενης ουσίας ώστε να αποφευχθεί η αλληλεπίδραση των αντιοξειδωτικών παραγόντων με τους οξειδωτικούς παράγοντες που χρησιμοποιούνται για την οξείδωση του ABTS.

Όταν στο διάλυμα προστεθεί μια ουσία με αντιοξειδωτική δράση τότε η ρίζα ABTS•+ ανάγεται είτε μέσω πρόσληψης ενός ηλεκτρονίου είτε μέσω πρόσληψης ενός ατόμου υδρογόνου, με αποτέλεσμα τον αποχρωματισμό του διαλύματος σε βαθμό ανάλογο της συγκέντρωσης του αντιοξειδωτικού και συνέπεια τη μείωση της οπτικής απορρόφησης στα 730 nm (Prior et al., 2005; Miller et al., 1993; Re et al., 1999).

3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα πτυχιακή διατριβή είναι:

- ✓ Οι φαινολικές ενώσεις σε 15 κατηγορίες, τις απλές φαινόλες, τις βενζοκινόνες, τα φαινολικά οξέα, τις ακετοφαινόλες, τα φαινυλοξικά οξέα, τα υδροξικιναμμωμικά οξέα, τις κουμαρίνες, τις ισοκουμαρίνες, τις χρωμόνες, τις ναφθοκινόνες, τις ξανθόνες, τα στυλβένια, τις ανθρακινόνες, τα φλαβονοειδή, τις λιγνάνες, τα νεολιγνάνες και τις λιγνίνες.
- ✓ Οι πιο διαδεδομένες φαινολικές ενώσεις στη φύση και στα φυτά είναι τα φλαβονοειδή, οι απλές φαινόλες και τα φαινολικά οξέα.
- ✓ Ο ρόλος των φαινολικών ενώσεων αποτελεί σημαντικό κομμάτι για τα φυτά, διότι καθορίζουν την γεύση των καρπών, το χρώμα τους και τη συντήρησή τους.
- ✓ Όσον αφορά στην ανθρώπινη υγεία, διαπιστώθηκε ότι έχουν τη δυνατότητα να βοηθούν στην πρόληψη καρδιοπαθειών, καθώς επίσης και του καρκίνου λόγω της αντιοξειδωτικής τους δράσεως.
- ✓ Τα φλαβονοειδή και τα καροτενοειδή, λόγω των ιδιοτήτων που διαθέτουν ευθύνονται για τον χρωματισμό των άνθων και ως αποτέλεσμα προσελκύνουν τα έντομα, βοηθώντας στη γονιμοποίηση.
- ✓ Τα φλαβονοειδή προστατεύουν τα άνθη από την υπεριώδη ακτινοβολία.
- ✓ Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών στα φυτά μπορεί να σχετίζονται με τη φυσιολογία του φυτού, να είναι περιβαλλοντικοί ή γεωγραφικοί.
- ✓ Οι συγκεντρώσεις των φαινολών διαφέρουν από το στάδιο ανάπτυξης και τα μέρη του φυτού (φύλλα, άνθη, καρπός).
- ✓ Κυριότερες και πιο διαδεδομένες μέθοδοι προσδιορισμού φαινολικών ενώσεων και φλαβονοειδών εργαστηριακά, είναι η μέθοδος της Ξηρης Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (*HPLC-High Performance Liquid Chromatography*) και η μέθοδος Folin-Ciocalteu.

Συμπεριλαμβανομένων όλων των παραπάνω συμπερασμάτων που κατεγράφησαν, καθώς επίσης και της μελέτης μας κατά τη διάρκεια της συγγραφής της παρούσας πτυχιακής εργασίας, διαπιστώσαμε ότι τα φυτά που ανήκουν στην οικογένεια Solanaceae δείχνουν πολύ μεγάλο ενδιαφέρον τόσο για εργαστηριακές μελέτες, όσο και για οικονομικούς (καλλιέργεια, εμπόριο, διατροφή), φαρμακευτικούς και θεραπευτικούς λόγους.

4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Afanas, I.B., Dorozhko, A.I., Brodskii, A.V. et al., 1989). Chelating and free radical scavenging mechanism of inhibitory action of rutin and quercetin in lipid peroxidation. *Biochemical Pharmacology*, 38, 1763-1769.

Andrews, J.H. and S.S. Hirano (Eds.), 1991. Microbial Ecology of Leaves. *Springer-Verlag*, Berlin., ISBN 0-387-97579-9.

Akasbi, M., Shoeman, D.W., Saari, C., Sallany, A., 1993. High performance liquid chromatography of selected phenolic compounds in olive oils, *JAOCS*, 70, 367-370.

Bennett, R.N. and R.M. Wallgrove., 1994. Secondary metabolites in plant defense mechanisms. *New Phytol*, 127: 617-633.

Blekas, G., Psomiadou, E., Tsimidou, M., Boskou, D., 2002. On the importance of total polar phenols to monitor the stability of Greek virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 104, 340-346.

Boudet, A.M., 2007. Evolution and current status of research in phenolic compounds. *Phytochemistry*, 68, 2722-2735.

Brand-Williams, W., Cuvelier, M.E., Berset, C., 1995. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity, *Food Science and Technology*, 28, 25-30.

Brenes, M., Garcia, P., Rios, J.J., Garrido, A., 1999. Phenolic compounds in Spanish olive oils, *J. Agric. Food Chem.*, 47, 3535-3540.

Bringmann, G., Messer, K., Wohlarth, M., Kraus, J., Dumbuya, K., Ruckert, M., 1999. HPLC-MS-MS for the determination of the full absolute stereostructure of new metabolites in plant extracts, *Anal. Chem.*, 71, 2678-2686.

Bronner, W.E., Beecher, G.R., 1998. Method for determining the content of catechins in tea infusions by high liquid chromatography, *J. Chromatogr. A.*, 805, 137-142.

- Bruneton, J., 1995. Pharmacognosy - Phytochemistry Medicinal plants. Technique and Documentation - Lavoisier, Paris, 265-311 pp.
- Buckanan, B., Gruissem, W. (Eds)., 2000. Biochemistry and Molecular Biology of Plants. American Society of Plant Physiologists. *Rockville*, ISBN 0-943088-39-9.
- Cao, G., Russel, R.M., Lischiner, N., Prior, R.L., 1998. Serum antioxidant capacity is increased by consumption of strawberries, spinach, red wine or vitamin C in elderly women. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 128, 1787-1796.
- Carrasco-Pancorbo, A., Cerretani, L., Bendini, A., Segura-Carretero, A., Gallina-Toschi, T., Fernandez-Gutierrez, 2005. Analytical determination of polyphenols in olive oils, *J. Sep. Sci*, 28, 837-858.
- Chen, J.H., Ho, C.T., 1997. Antioxidant activity of caffeic acid and its related hydroxycinnamic acid compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 2374-2378.
- Cuvelier, M.E., Richard, H., Berset, C., 1992. Comparison of the antioxidative activity of some acid phenols: structure – activity relationship. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 56, 324-325.
- Desikan, R., Hancock, J., Neill, S., 2005. Reactive oxygen species as signaling molecules. In: *Antioxidants and Reactive Oxygen Species in Plants*. Ed. Smirnov, N., Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 169-196 pp.
- Dey, P.M. and Harborne, J.B., 1989. Methods in Plant Biochemistry Vol. I, Academic Press, London, 197-441 pp.
- Fernandez-Panchon, M.S., Villano, D., Troncoso, A.M., Garcia-Parrilla, M.C., 2008. Antioxidant Activity of Phenolic Compounds: From In Vitro Results to In Vivo Evidence, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48, 7, 649-671.
- Figueiredo, A.C., Barroso, J.G., Pedro, L.G., Scheffer, J.J.C., 2008. Factors affecting secondary metabolite production in plants: volatile components and essential oils. *Flavour and Fragrance Journal*, 23, 4, 213-226.

- Foyer, C.H., Noctor, G., 2005. Redox Homeostasis and Antioxidant Signaling: A Metabolic Interface between Stress Perception and Physiological Responses. *The Plant Cell*, 17, 1866-1875.
- Franke, A.A., Cooney, R.V., Custer, L.J., Mordan, L.J., Tanaka, Y., 1998. Inhibition of neoplastic transformation and bioavailability of dietary flavonoid agents. *Advances in Experimental Medicine & Biology*, 439, 237-248.
- Frankel, E.N. Meyer, A.S., 2000. Review: The problems of using dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 1925-1941.
- Frankel, E.N., 2007. In: Antioxidants in food and biology, facts and fiction. Frankel, N.E. (Ed), *The Oily Press*, England.
- Gershenzon, J., 1984. Changes in the levels of plant secondary metabolites under water and nutrient stress. In B.N. Timmermann, C. Steelink and F.A. Loewus (Eds), *Phytochemical adaptations to stress*, Plenum, New York, 273-320 pp.
- Gordon, M.H., Paiva-Martins, F., Almeida, M., 2001. Antioxidant activity of hydroxytyrosol acetate compared with that of other olive oil polyphenols, *J. Agric. Food Chem.*, 49, 2480-2485.
- Grace, S.C., 2005. Phenolics as antioxidants. In: *Antioxidants and Reactive Species in Plants*. Ed. Smirnoff, N., Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 141-168.
- Gutfinger, T., 1981. Polyphenols in olive oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 58, 966-968.
- Hagerman, A.E., Riedi, K.M., Jones, G.A. et al., 1987. High-molecular-weight plant polyphenolics (tannins) as biological antioxidants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 1887-1892.
- Han, X., Shen, T., Lou, H., 2007. Dietary Polyphenolics and Their Biological Significance. *International Journal of Molecular Sciences*, 8, 950-988.
- Harborne, J.B., 1989. Plant phenolics. In: *Methods in plant biochemistry*. Dey, P.M., Harborne, J.B. (Eds), Academic Press, London, UK, pp. 1-27.

- Harborne, J.B. and Williams, C.A., 2000. Advances in flavonoid research since 1992, *Phytochemistry*, 55, 481-504.
- Harborne, J.B., Baxter, H., 1993. *Phytochemical Dictionary*. London, Taylor and Francis.
- Hertog, M.G.L., Kromhout, D., Aravanis, C., Blackburn, H., Buzina, R., Fidanza, F., Giampaoli, S., Jansen, A., Menotti, A., Nedeljkovic, S., 1995. Flavonoid intake and long term risk of coronary heart disease and cancer in the seven countries study. *Archives in Internal Medicine*, 155. 381-386.
- Hirose, M., Takahashi, S., Ogawa, K., Futakuchi, M., Shirai, T., Shibutani, M., Uneyama, C., Toyoda, K., Iwata, H., 1999. Chemoprevention of heterocyclic amine-induced carcinogenesis by phenolic compounds in rats. *Cancer Letters*, 143(2), 173-178.
- Hodges, D.M., 2001. Chilling effects on active oxygen species and their scavenging systems in plants. In: *Crop responses and adaptations to temperature stress*, Ed. Basra, A.S. The Haworth press, Binghamton, NY, p. 53-76.
- Hodnick, W.F., Ahmad, S., Pardini, R.S., 1998. Induction of oxidative stress by redox active flavonoids. *Advances in Experimental Medicine & Biology*, 439, 131-150.
- Hrnčiric, K., Fritsche, S., 2004. Comparability and reliability of different techniques for the determination of phenolic compounds in VOO. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 106, 540-549.
- Huang, M.T., Wood, A.W., Newmark, H. L., 1983. Inhibition of the mutagenicity of bay region of diol-epoxide of polycyclic aromatic hydrocarbons by phenolic flavonoids *Carcinogenesis*, 4, 1631-1637.
- Karadag, A., Ozcelik, B., Saner, S., 2009. Review oh methods to determine antioxidantcapacities. *Food Anal. Methods*, 2, 41-60.
- Kim, J.D., Liu, L., Guo, W., Meydani, M., 2006. Chemical structure of flavonols in relation to modulation of angiogenesis and immune-endothelial cell adhesion. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 17, 165-176.

- Laguerre, M., Lecomte, J., Villeneuve, P., 2007. Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation. Existing methods, new trends and challenges. *Progress in Lipid Research*, 46, 244-282.
- Lambert, J.D., Hong, J., Yang, G., Liao, J. and Yang, C.S., 2005. Inhibition of carcinogenesis by polyphenols: evidence from laboratory investigations. *American Journal of Clinical Nutrition*, 81, 284-291.
- Lin, Y.L., Cheng, C.Y. et al., 1998. Effect of green tea leaves through induction of antioxidant and phase II enzymes including superoxide dismutase, catalase, and glutathione S-transferase in rats. *J Agriculture and Food Chemistry*, 46, 1893-99.
- Lule, S.U., Xia, W., 2005. Food Phenolics, Pros and Cons: A Review. *Food Reviews International*, 21, 4, 367-388.
- Malesev, D., Kuntic, V., 2007. Investigation of metal-flavonoid chelates and the determination of flavonoids via metal-flavonoid complexing reactions. *J. Serb. Chem. Soc.*, 72, 921-939.
- Miller, N.J., Rice-Evans, C., Davies, M.J., Copinathan, V., Milner, A., 1993. A novel measuring anti-oxidant capacity and application to monitoring the antioxidant status in premature neonates. *Clin. Sci.*, 84, 407-412.
- Moon, J.K., Shibamoto, T., 2009. Antioxidant assays for plant and food components. *J. Agric. Food Chem.*, 57(5), 1655-1666.
- Mutoh, M., Takahashi, M., Fukuda, K., Matsushima-Hibiya, Y., Mutoh, H., Sugimura, T., Wakabayashi, K., 2000. Suppression of cyclooxygenase-2 promoter-dependent transcriptional activity in colon cancer cells by chemopreventive agents with a resorcintype structure. *Carcinogenesis*. 21(5), 959-63.
- Naczki, M., Shahidi, F., 2006. Phenolics in cereals, fruits and vegetables, occurrence, extraction and analysis. *J.Pharm. Biomed. Anal.*, 41, 1523-1542.

Noctor, G., Foyer, G.H., 1998. Ascorbate and glutathione: keeping active oxygen under control. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 49, 249-279.

Ordouli, S.A., Tsimidou, M.Z., 2006. Crocin bleaching assay step by step: observations and suggestions for an alternative validated protocol. *J. Agric. Food Chem.*, 54, 1662-1671.

Owen, R.W., Mier, W., Giaacosa, A., Hully, E.W., Spiegelhalder, B., Bartsch, H., 2000. Identification of lignans as major components in the phenolic fraction of olive oil. *Clin. Chem.*, 46, 976-988.

Prior, R., Xianli, W., Schaich, K., 2005. Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements. *J. Agric. Food Chem.*, 53(6), 1841-1856.

Ratty, A.K., Das, N.P., 1988. Effects of flavonoids on nonenzymatic lipid peroxidation: structure activity relationship. *Biochemical Medical Metabolites in Biology*, 39, 69-79.

Re, R., Pellegrini, N., Protrggente, A., Pannal, A., Yan, M., Rice_Evans, C., 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radicle Biology and Medicine*, 26, 1231-1237.

Rice-Evans, C., Miller, J.N., 1995. Antioxidants-the case for fruits and vegetables in the diet. *British Food Journal*, 97, 35-40.

Rice-Evans, C.A., Miller, N.J., Paganga, G., 1993. Structure-Antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology and Medicine*, 20, No 7, 933-956.

Rivero, R.M., Ruiz, J.M., Garcia, P., Lefebvre, L.R., Sanchez, E., Romero, L., 2001. Resistance to cold and heat stress: accumulation of phenolic compounds in tomato and watermelon plants. *Plant Science*, 160, 315-321.

Robards, K., Prenzler, P.D., Tucker, G., Swatsitang, P., Glover, W., 1999. Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. *Food Chemistry*, 66, 401-436.

- Roginsky, V., Lissi, E., 2005. Review of methods to determine chain-breaking antioxidant activity in food. *Food Chemistry*, 92, 235-254.
- Romani, A., Mulinacci, N., Pinelli, P., Vincieri, F.F., Cimato, A., 1999. Polyphenolic content in five Tuscany cultivars of *Olea europaea* L. *J. Agric. Food Chem.*, 47, 964-967.
- Ryan, D., Robards, K., Lavee, S., 1999. Changes in phenolic content of olive during maturation. *International Journal of Food Science & Technology*, 34, 3, 265-274.
- Salah, N., Mille, J.J., Paganga, G., Tijburg, L., Bolwell, G.P., Rice-Evans, C., 1995. Polyphenolic flavanols as scavengers of aqueous phase radicals and as chain-breaking antioxidants. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 322, 339-346.
- Shahidi, F., Wanasundara, J., 1992. Phenolic antioxidants. *Critical Review of Food Science and Nutrition*, 32, 67-103.
- Singleton, V.L., Orthofer, R., Lamuela-Raventos, R.M., 1974. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu Reagent. *Methods Enzymol.*, 299, 152-178.
- Solecka, D., Kacperska, A., 2003. Phenylpropanoid deficiency affects the course of plant acclimation to cold. *Physiologia Plantarum*, 119, 253-262.
- Somogyi, A., Rosta, K., Pusztai, P., Tulassay, Z., Nagy, G., 2007. Antioxidant measurements. *Physiological Measurement*, 28, R41-R55.
- Soobratte, M.A., Neergheen, V.S., Luximon-Ramma, A., Aruoma, O.I., Bahorum, T., 2005. Phenolics s potential antioxidant therapeutic agents: Mechanism and actions. *Mutation Research*, 579, 200-213.
- Tsimidou, M., 1999. Analysis of virgin olive oil polyphenols. *Seminars in Food Analysis*, 4(1), 13-29.
- Tsuda, T., Horio, F., Aoki, K., Osawa, T., 2003. Dietary cyaniding 3-O- β -d-glucoside- rich purple corn color prevents obesity and ameliorates hyperglycemia in mice. *Journal of Nutrition*, 133, 2125-2130.

Visioli, F., Galli, G., 2002. Biological properties of olive oil phytochemicals. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 42, 209-221.

Visser, T., Vredenbergregt, M.J., Ten Hove, G.J., De Long, A.P.J.M., Somsen, G.W., 1997. Gradient elution liquid chromatography-infrared spectrometry at µg-1 level using capillary column switching and addition of a make-up liquid. A preliminary study. *Annal Chim Acta*, 342, 151-158.

Vita, J.A., 2005. Polyphenols and cardiovascular disease: effects on endothelial and platelet function. *American Journal of Clinical Nutrition*, 81, 292S-297S.

Wang, H., Cao, G., Prior, R.L., 1996. Total antioxidant capacity of fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 701-705.

Wang, H., Cao, G., Prior, R.L., 1997. Oxygen radical absorbing capacity of anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 304-309.

Wang, S.Y., Stretch, A.W., 2001. Antioxidant capacity in cranberry is influenced by cultivar and storage temperature. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 969-974.

Wink, M., 2003. Evolution of secondary metabolites from an ecological and molecular phylogenetic perspective. *Phytochemistry*, 64, 3-19.

Yanishlieva-Maslarova, N.V., 2001. Inhibiting oxidation. In: *Antioxidants in food. Practical applications*, Eds. Prokorny, J., Yanishlieva, N. and Gordon, M. Woodhead Publishing Limited, AbingtonHall, Abington, Cambridge, England, 22-70.

Βασιλακάκης, Μ.Δ., 2006. *Μετασυλλεκτική φυσιολογία – Μεταχείριση σποροκηπευτικών και Τεχνολογία*. Εκδόσεις Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη, Ελλάς. E.E., 586 pp.

Διαμαντίδης, Γ.Χ., 2007. *Εισαγωγή στη Βιοχημεία*. University Studio Press, Εκδόσεις Επιστημονικών Βιβλίων και Περιοδικών, Τρίτη Έκδοση, Θεσσαλονίκη, 416 pp.

Μπόσκου 2004, Εκδόσεις Γαρταγάνης, *Χημεία τροφίμων*

Πολυσίου Μόσχος και Ταραντίλης Πέτρος, 2004. *Συμπληρωματικές σημειώσεις για το μάθημα Ενόργανη Ανάλυση*, 16-21 pp.

Κουτσός Β. Θεόδωρος, *Το Βασίλειο των Φυτών*, [on line],
<http://plantsoftheworld.wordpress.com>