



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**«Μελέτη και χαρακτηρισμός 4 ποικιλιών κελυφωτού
φιστικιού με βάση το φαινολικό περιεχόμενο και τις πτητικές
ενώσεις».**

Δημησιάνου Ελένη Μαρία
Χημικός

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2025

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

- 1. Μπαδέκα Αναστασία,** Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- 2. Ιωάννα Κοσμά,** Επίκουρη Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- 3. Σκάλκος Δημήτριος,** Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την απόκτηση Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης κατά το χρονικό διάστημα 2020–2022. Η ερευνητική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Τμήματος Χημείας του ίδιου Πανεπιστημίου.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στην επιβλέπουσα Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Αναστασία Μπαδέκα για την πολύτιμη καθοδήγηση, την αδιάλειπτη υποστήριξη και τη διαρκή ενθάρρυνση καθ' όλη τη διάρκεια της ερευνητικής και συγγραφικής διαδικασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω επίσης στην Επίκουρη Καθηγήτρια κ. Ιωάννα Κοσμά για τη σημαντική συνεισφορά και βοήθειά της στην πορεία αυτής της μελέτης.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την βαθιά μου ευγνωμοσύνη στην οικογένειά μου – στους γονείς μου, Διονύση και Αθηνά, και στον αδελφό μου Νίκο – για την αμέριστη ψυχολογική, ηθική και οικονομική στήριξη που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

«Η Ιθάκη σ' έδωσε τ' ωραίο ταξίδι.
Χωρίς αυτήν δεν θα 'βγαινες στον δρόμο.
Αλλα δεν έχει να σε δώσει πια.
Κι αν πτωχική την βρεις, η Ιθάκη δεν σε γέλασε.
Έτσι σοφός που έγινες, με τόση πείρα,
ήδη θα το κατάλαβες οι Ιθάκες τι σημαίνουν.»

Κ.Π. Καβάφης

Στον πατέρα μου.

Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
ABSTRACT	8
A. Θεωρητικό Μέρος	10
1. Η φιστικιά και το κελυφωτό φιστίκι	10
1.1 Ιστορικά στοιχεία	10
1.2 Οικονομικά στοιχεία παραγωγής φιστικιών	12
1.3 Χαρακτηριστικά, μορφολογία και βιολογία	17
1.3.1 Ταξινόμηση	17
1.3.2 Καρπός κελυφωτού φιστικιού.....	18
1.3.3 Καλλιέργεια κελυφωτού φιστικιού - Απαιτήσεις	19
1.3.4 Εγχώριες ποικιλίες κελυφωτού φιστικιού.....	22
1.4 Σύσταση και θρεπτική αξία φιστικιών	24
1.4.1 Περιεκτικότητα σε λιπίδια	26
1.4.2 Περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες	28
1.4.3 Περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες και φυτικές ίνες.....	28
1.4.4 Περιεκτικότητα σε βιταμίνες και ιχνοστοιχεία	28
1.4.5 Αντιοξειδωτική δράση	30
1.4.5.1 Περιεκτικότητα σε φαινολικά συστατικά	32
1.5 Πτητικά συστατικά κελυφωτών φιστικιών.....	33
1.5.1 Πτητικά συστατικά νωπών κελυφωτών φιστικιών	34
1.5.2 Πτητικά συστατικά φρυγμένων κελυφωτών φιστικιών.....	35
1.5.3 Ταυτοποίηση και προσδιορισμός των πτητικών συστατικών ενός τροφίμου	36
1.5.3.1 Τεχνικές παραλαβής πτητικών ενώσεων από δείγμα τροφίμου	36
1.6 Συμβολή στην ανθρώπινη υγεία	37
B. Σκοπός	40
Γ. Πειραματικό Μέρος	41
1. Δείγματα.....	41
2. Μέθοδοι.....	42
2.1 Προσδιορισμός λιποπεριεκτικότητας	42
2.2 % αναλογία λιπαρών οξέων	43
2.3 Φαινολικό περιεχόμενο, αντιοξειδωτική ικανότητα.....	44

2.3.1 Παραλαβή μεθανολικού εκχυλίσματος.....	44
2.3.2 Ολικό φαινολικό περιεχόμενο	45
2.3.2.1 Πρότυπη καμπύλη γαλλικού οξέος.....	45
2.3.2.2 Πειραματική πορεία	46
2.3.3 Αντιοξειδωτική ικανότητα	46
2.3.3.1 Πρότυπη καμπύλη Trolox.....	47
2.3.3.2 Πειραματική πορεία	47
2.4 Πτητικά συστατικά	48
2.5 Στατιστική Ανάλυση.....	49
Δ. Αποτελέσματα - Συζήτηση.....	51
1. Προσδιορισμός λιποπεριεκτικότητας.....	51
2. % αναλογία λιπαρών οξέων	52
3. Φαινολικό περιεχόμενο, αντιοξειδωτική δράση	55
3.1 Προσδιορισμός περιεχομένου ολικών φαινολικών ενώσεων κελυφωτών φιστικιών	55
3.2 Αντιοξειδωτική δράση.....	60
4. Προσδιορισμός πτητικών ενώσεων.....	65
5. Διαφοροποίηση	79
6. Συμπεράσματα	86
7. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	87
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	89

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα κελυφωτά φιστίκια (*Pistacia vera* L.) είναι ευρέως διαδεδομένα για την υψηλή διατροφική τους αξία και τη χαρακτηριστική οργανοληπτική τους ποιότητα. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τέσσερις ποικιλίες ελληνικών κελυφωτών φιστικιών – Αιγίνης ΠΟΠ (Αίγινα), Αιγίνης (Μώλος), Ποντικής (Μώλος και Άγιος Κωνσταντίνος) και Νυχάτο (Μώλος), με στόχο τη χημική τους ανάλυση ως προς τη λιποπεριεκτικότητα, τη σύσταση λιπαρών οξέων, το φαινολικό περιεχόμενο, την αντιοξειδωτική δράση και το πτητικό προφίλ τους.

Για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών των δειγμάτων εφαρμόστηκαν μέθοδοι εκχύλισης και φασματοφωτομετρικής ανάλυσης (ολικά φαινολικά, DPPH, εκχύλιση λιπαρών), ανάλυση Αέριας Χρωματογραφίας με Φασματόμετρο Μαζών (GC-MS) υπερκείμενου χώρου με την τεχνική Μικροεκχύλισης δια Στερεάς Φάσης (SPME) για την ταυτοποίηση των πτητικών ενώσεων και Αέρια Χρωματογραφία με ανιχνευτή Ιονισμού Φλόγας (GC-FID) για τον προσδιορισμό των λιπαρών οξέων.

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης έδειξαν ότι η λιποπεριεκτικότητα των κελυφωτών φιστικιών δεν παρουσίασε σημαντικές διακυμάνσεις μεταξύ των διαφορετικών ποικιλιών, ενώ και η σύσταση των λιπαρών οξέων ήταν γενικά ομοιογενής. Η λιποπεριεκτικότητα στις ποικιλίες κυμάνθηκε από 45,11-57,97 %w/w και ταυτοποιήθηκαν τα λιπαρά οξέα παλμιτικό οξύ (C16), παλμιτελαϊκό οξύ (C16:1), σταετικό οξύ (C18), ελαϊκό οξύ (C18:1), λινελαϊκό οξύ (C18:2), α-λινολενικό οξύ (C18:3) και αραχιδονικό οξύ (C:20), με κυρίαρχο το ελαϊκό οξύ σε όλες τις ποικιλίες.

Αντιθέτως, το φαινολικό περιεχόμενο και η αντιοξειδωτική ικανότητα εμφάνισαν μικρές διαφοροποιήσεις μεταξύ των ποικιλιών, επιτρέποντας μερικό διαχωρισμό ανά γεωγραφική προέλευση. Το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο εκφρασμένο σε mg ιοδυνάμων GAE / 100g ξηρού δείγματος βρέθηκε ίσο με: 69,34±5,61 για τα δείγματα Αιγίνης (Μώλος), 81,69±9,90 για τα δείγματα Αιγίνης (ΠΟΠ), 93,96±14,44 για τα δείγματα Ποντικής (Άγιος Κωνσταντίνος), 78,58±7,30 για τα δείγματα Ποντικής (Μώλος) και 82,81±11,80 για τα δείγματα Νυχάτο (Μώλος). Η επί τοις εκατό αντιοξειδωτική ικανότητα (%) βρέθηκε για τα αντίστοιχα δείγματα 76,12±0,51, 76,68±0,74, 77,88±0,82, 78,83±0,82 και 77,37±1,64. Μετά την στατιστική ανάλυση MANOVA και LDA για την αντιοξειδωτική δράση σε συνδυασμό με το συνολικό

φαινολικό περιεχόμενο καταγράφηκε ποσοστό 63,2% με τη μέθοδο αντικατάστασης και 52,6% με τη μέθοδο ενδοεπικύρωσης.

Οι πτητικές ενώσεις παρουσίασαν τις πιο έντονες διαφορές μεταξύ ποικιλιών και τοποθεσιών, επιβεβαιώνοντας τη συμβολή τους στη χημική διαφοροποίηση των δειγμάτων. Οι βασικότερες ομάδες πτητικών ενώσεων που ταυτοποιήθηκαν ήταν αλκοόλες, αλκάνια, αλδεΐδες, εστέρες, τερπένια και τερπενοειδή, με την τελευταία να υπερέχει σημαντικά σε όλες τις ποικιλίες. Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των πτητικών ενώσεων εκφρασμένος σε mg/kg ξηρού δείγματος έδειξε πως σε συνολική ποσότητα πτητικών υπερισχύει η ποικιλία Αιγίνης (ΠΟΠ) με $5,596 \pm 0,288$ mg/kg, ακολουθούμενη από τις Ποντικής (Μώλος) με $4,416 \pm 0,103$ mg/kg, Αιγίνης (Μώλος) με $3,495 \pm 0,156$ mg/kg, Νυχάτο (Μώλος) με $3,144 \pm 0,288$ mg/kg και Ποντικής (Άγιος Κωνσταντίνος) με $1,915 \pm 0,106$ mg/kg. Η στατιστική ανάλυση με MANOVA και LDA για τις πτητικές ενώσεις έδειξε 100% διαφοροποίηση μεταξύ των ποικιλιών και των προελεύσεών τους με τη μέθοδο αντικατάστασης και 83,3% με τη μέθοδο ενδοεπικύρωσης.

Ο συνδυασμός των δεδομένων από τα φαινολικά συστατικά, την αντιοξειδωτική δράση και τα πτητικά συστατικά επέτρεψε διαχωρισμό των ποικιλιών σε ιδιαίτερα ικανοποιητικό βαθμό, έδωσαν 100% διαφοροποίηση με τη μέθοδο αντικατάστασης και 77,8% με τη μέθοδο ενδοεπικύρωσης, ενισχύοντας την άποψη ότι τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά μπορούν να λειτουργήσουν ως αξιόπιστοι δείκτες γεωγραφικής και ποικιλιακής ταυτοποίησης των φιστικών.

ABSTRACT

Pistachio nuts (*Pistacia vera* L.) are widely known for their high nutritional value and distinctive organoleptic quality. In the present study, four Greek pistachio cultivars were examined – "Aegina" PDO (Aegina), "Aegina" (Molos), "Pontikis" (Molos and Agios Konstantinos), and "Nychato" (Molos) – aiming at their chemical analysis in terms of fat content, fatty acid composition, total phenolic content, antioxidant capacity, and volatile profile.

To determine the characteristics of the samples, extraction and spectrophotometric analysis methods were applied (total phenolics, DPPH, fat extraction), Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC-MS) of headspace using Solid-Phase Microextraction (SPME) for the identification of volatile compounds, and Gas Chromatography with Flame Ionization Detection (GC-FID) for the determination of fatty acids.

The results of the present study showed that the fat content of the pistachio samples did not present significant variations between the different cultivars, and the fatty acid composition was generally homogeneous. Fat content ranged from 45.11 to 57.97 %w/w, and the following fatty acids were identified: palmitic acid (C16), palmitoleic acid (C16:1), stearic acid (C18), oleic acid (C18:1), linoleic acid (C18:2), α -linolenic acid (C18:3), and arachidonic acid (C20), with oleic acid being predominant in all cultivars.

In contrast, total phenolic content and antioxidant capacity showed small variations among the cultivars, allowing partial discrimination based on geographical origin. Total phenolic content expressed in mg gallic acid equivalents (GAE) / 100g of dry sample was found to be: 69.34 ± 5.61 for Aegina (Molos), 81.69 ± 9.90 for Aegina (PDO), 93.96 ± 14.44 for Pontikis (Agios Konstantinos), 78.58 ± 7.30 for Pontikis (Molos), and 82.81 ± 11.80 for Nychato (Molos). The percentage antioxidant capacity (%) was respectively 76.12 ± 0.51 , 76.68 ± 0.74 , 77.88 ± 0.82 , 78.83 ± 0.82 , and 77.37 ± 1.64 . After statistical analysis using MANOVA and LDA for the antioxidant activity in combination with total phenolic content, classification accuracy was recorded at 63.2% using the original method and 52.6% with cross-validation.

Volatile compounds presented the most intense differences between cultivars and cultivation locations, confirming their contribution to the chemical differentiation of

the samples. The main groups of volatile compounds identified were alcohols, alkanes, aldehydes, esters, terpenes, and terpenoids, with the latter predominating significantly in all cultivars. The semi-quantitative determination of volatile compounds, expressed in mg/kg of dry sample, showed that the cultivar Aegina (PDO) had the highest total amount of volatiles with 5.596 ± 0.288 mg/kg, followed by Pontikis (Molos) with 4.416 ± 0.103 mg/kg, Aegina (Molos) with 3.495 ± 0.156 mg/kg, Nychato (Molos) with 3.144 ± 0.288 mg/kg, and Pontikis (Agios Konstantinos) with 1.915 ± 0.106 mg/kg. Statistical analysis using MANOVA and LDA for the volatile compounds showed 100% differentiation between cultivars and their origins using the original method, and 83.3% using the cross-validation method.

The combination of data from phenolic compounds, antioxidant activity, and volatile constituents enabled the separation of cultivars to a particularly satisfactory degree, yielding 100% differentiation using the original method and 77.8% with the cross-validation method, reinforcing the view that these characteristics can serve as reliable markers for the geographical and varietal identification of pistachios.

A. Θεωρητικό Μέρος

1. Η φιστικιά και το κελυφωτό φιστίκι

1.1 Ιστορικά στοιχεία

Η φιστικιά *Pistacia vera* είναι το μόνο από τα 11 γένους *Pistacia* το οποίο παράγει κελυφωτούς βρώσιμους ξηρούς καρπούς [1]. Το είδος αυτό αναπτύσσεται φυσικά στην Κεντρική Ασία και τη Μέση Ανατολή, καλύπτοντας εκτενείς ορεινές και πεδινές περιοχές [2]. Η γεωγραφική του εξάπλωση ξεκινά από το Ιράν και το Αφγανιστάν, περνώντας μέσω Τουρκμενιστάν, Ουζμπεκιστάν, Τατζικιστάν και Κιργιζίας, φτάνοντας μέχρι τη δυτική όχθη της λίμνης Issyk-Kul. Σήμερα, καλλιεργείται σε πολλές περιοχές του κόσμου με ζεστό και ξηρό κλίμα, όπως η Κίνα, η Συρία, ο Λίβανος, η Παλαιστίνη, η Ινδία, η Τουρκία, η Νότια Ευρώπη (Ελλάδα), οι θερμές και ξηρές χώρες της Αφρικής (Τυνησία) και οι Ηνωμένες Πολιτείες, κυρίως στην Καλιφόρνια [3]. Σύμφωνα με τον Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας (FAO) του ΟΗΕ, το Ιράν κατέχει τη θέση του μεγαλύτερου παραγωγού φιστικιών παγκοσμίως. Το 2004, η παραγωγή φιστικιών στο Ιράν ανήλθε περίπου στους 190.000 τόνους, καλύπτοντας το 63,33% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής φιστικιών [2].

Η πρώτη καταγραφή των φιστικιών σε αρχαία ελληνικά κείμενα αποδίδεται στον Θεόφραστο, ο οποίος έζησε τον 4ο και 3ο αιώνα π.Χ. Στο έργο του "Περί Φυτών Ιστορία", αναφέρει ότι στην Ινδία και τη Βακτρία (σημερινό Αφγανιστάν) αναπτύσσεται ένα δέντρο με φύλλα και κλαδιά παρόμοια με αυτά της τερβίνθου, αλλά με καρπό διαφορετικό. Ο καρπός αυτός μοιάζει με τα αμύγδαλα, είναι όμως μικρότερος και έχει πιο λείο κέλυφος. Στη γεύση, τα φιστίκια είναι πολύ πιο νόστιμα από τα αμύγδαλα, γι' αυτό και προτιμώνται. Ο Θεόφραστος περιέγραψε το δέντρο, αλλά δεν του έδωσε όνομα. Ο όρος «πιστάκιο» (που προέρχεται από το περσικό "pista", το οποίο σημαίνει φιστίκι) εμφανίστηκε για πρώτη φορά τον 2ο αιώνα π.Χ. από τον Νίκανδρο (Θηριακά, 891), ο οποίος επισήμανε επίσης την ομοιότητα του καρπού με τα αμύγδαλα [3]. Η φιστικιά εισήχθη στην Ευρώπη κατά την έναρξη της χριστιανικής εποχής [1]. Ο Διοσκουρίδης, τον 1ο αιώνα μ.Χ., αναφέρει ότι τα φιστίκια παράγονται στη Συρία και διαθέτουν φαρμακευτικές ιδιότητες (Περί Ύλης Ιατρικής, Λόγος Πρώτος, 124). Τον 2ο αιώνα π.Χ., ο Αθηναίος (Δειπνοσοφισταί) αναφέρεται στα φιστίκια, τα οποία προσφέρονταν στο τραπέζι των σοφών. Σύμφωνα με τις γνώσεις της εποχής, τα φιστίκια προέρχονται από τη Συρία και την Αραβία. Ο καρπός τους είναι λευκός,

μακρύς και πράσινος στο εσωτερικό, και αν και είναι λιγότερο χυμώδης από τον σπόρο της κουκουναριάς, είναι πιο νόστιμος. Παρά το γεγονός ότι τα φιστίκια ήταν ήδη γνωστά στους αρχαίους Έλληνες και εκτιμούνταν για τη γεύση τους, δεν έχει καταγραφεί ποτέ ακριβώς εισήχθησαν και άρχισαν να καλλιεργούνται στην Ελλάδα. Είναι αξιοσημείωτο ότι τα φιστίκια εισήχθησαν στη Ρώμη γύρω στο 30 μ.Χ. και την ίδια περίοδο στην Ισπανία (Πλίνιος, XV, 83,91). Ο Γεννάδιος (1914), ο οποίος εξέτασε αυτό το ζήτημα, παρατήρησε ότι στις πρώτες δεκαετίες του 19ου αιώνα, τα φιστίκια θεωρούνταν «οπωρικών» της Ασίας, ενώ δεν υπήρχαν στην Ελλάδα. Επιπλέον, αναφέρει ότι το 1856 καλλιεργούνταν στη Ζάκυνθο, ενώ υπήρχαν και μεμονωμένα δέντρα σε άλλες περιοχές της Ελλάδας [3].

Η φιστικιά στην Ελλάδα έχει στενή σχέση με το νησί της Αίγινας. Η εγγύτητα της περιοχής στη θάλασσα και η φτωχή ποιότητα του εδάφους δεν ευνοούν την ανάπτυξη άλλων ειδών ξηρών καρπών, εκτός από το φιστίκι, το οποίο αποτελεί την κύρια καλλιέργεια του νησιού. Ο καρπός αυτός ονομάζεται «αιγινίτικο φιστίκι» για να διαχωρίζεται από το «αραβικό φιστίκι» και έχει αναγνωριστεί ως προϊόν Π.Ο.Π (Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης) από το 1997. Στην Ελλάδα, ο πρώτος οργανωμένος φιστικεώνας ιδρύθηκε το 1860 στο Ψυχικό Αττικής, από τον βιομήχανο σοκολάτας Δ. Παυλίδη [4]. Ο διευθυντής του Δημοσίου Δενδροκομείου (Βοτανικός), Ορφανίδης, ξεκίνησε το 1869 την αναπαραγωγή της φιστικιάς και προώθησε την καλλιέργειά της, έργο που συνέχισε ο διάδοχός του, Π. Γεννάδιος [3]. Το 1890, το Υπουργείο Γεωργίας των Ηνωμένων Πολιτειών (USDA) εισήγαγε το φιστίκι στις ΗΠΑ, με την καλλιέργεια να ξεκινά στην Καλιφόρνια το 1904 [1]. Στην Ελλάδα, ο πρώτος εμπορικός φιστικεώνας ιδρύθηκε στην Αίγινα από τον Νικόλαο Πέρογλου γύρω στο 1896. Ωστόσο, η σημαντική συμβολή του Πέρογλου δεν περιοριζόταν μόνο στην ίδρυση του πρώτου φιστικεώνα, αλλά και στην αδιάκοπη προσπάθειά του να επεκτείνει την καλλιέργεια του δέντρου στο νησί και σε ολόκληρη τη χώρα. Η Αίγινα, που ήταν ένα φτωχό νησί, πίστευε ακράδαντα ότι αυτή η καλλιέργεια θα μπορούσε να αποτελέσει τον κύριο οικονομικό πόρο για τους κατοίκους της.

Η καλλιέργεια του φιστικιού επεκτάθηκε στο νησί, με τη δημιουργία φυτωρίων για να καλυφθούν οι ανάγκες της παραγωγής. Κατά την περίοδο μεταξύ των δύο Παγκοσμίων Πολέμων, η Αίγινα αναδείχθηκε ως η πιο σημαντική περιοχή στην Ελλάδα για την παραγωγή φιστικιού. Στις δεκαετίες του 1950 και 1960, η καλλιέργεια φιστικιών επεκτάθηκε σε ολόκληρη τη χώρα, από τον νότο προς τον βορρά και στα νησιά. Αν και

η Αίγινα δεν είναι πια η κύρια περιοχή παραγωγής φιστικιών στην Ελλάδα, παραμένει ιστορικά η περιοχή όπου ξεκίνησε η παραγωγή τους. Κελυφωτά φιστίκια καλλιεργούνται επίσης στα Μέγαρα, το Μαρκόπουλο, τη Φθιώτιδα, καθώς και σε περιοχές της Εύβοιας, της Κορινθίας, της Βοιωτίας [4], στην κεντρική και βόρεια Ελλάδα (Θεσσαλία, Χαλκιδική, Ροδόπη), στην Κρήτη και στις Κυκλάδες [3].

1.2 Οικονομικά στοιχεία παραγωγής φιστικιών

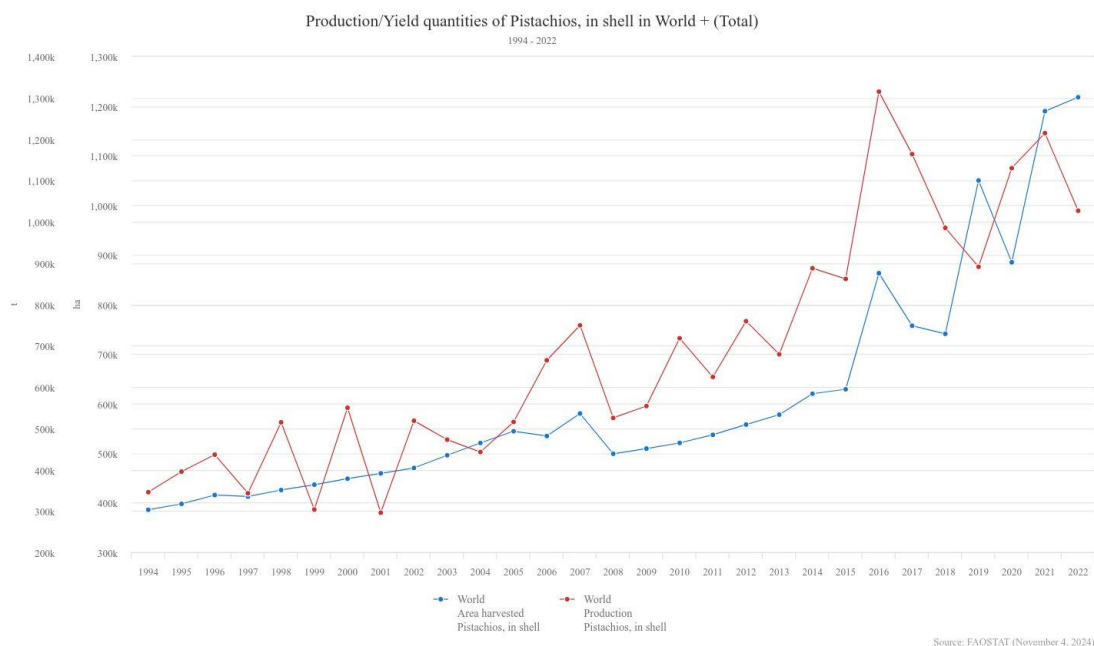
Οι κυριότεροι λόγοι που έχουν οδηγήσει στην παγκόσμια επέκταση της καλλιέργειας φιστικιάς και στην αύξηση του διεθνούς ενδιαφέροντος γι' αυτήν είναι ότι πρόκειται για ένα καρποφόρο δέντρο με χαμηλές απαιτήσεις σε έδαφος και κλίμα. Επιπλέον, ο καρπός του, το κελυφωτό φιστίκι, θεωρείται εξαιρετικά νόστιμος και διατροφικά πολύτιμος. Σύμφωνα με τη βάση δεδομένων FAOSTAT (Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database) (7/10/2024). Η παραγωγή φιστικιών στις κυριότερες χώρες παραγωγής αποτυπώνεται στον *Πίνακα 1.1*.

Όπως φαίνεται στο *Σχήμα 1.1*, από το 1994 έως το 2022, η παραγωγή κελυφωτών φιστικιών παρουσιάζει μια σαφή ανοδική τάση, παρά τις ορισμένες διακυμάνσεις και αιχμές. Η συνολική αυτή αύξηση υποδηλώνει υψηλότερη ζήτηση και πιθανώς βελτιώσεις στις γεωργικές πρακτικές. Χαρακτηριστικές αιχμές παραγωγής καταγράφονται τα έτη 2007, 2012, 2016, και 2021, πιθανότατα λόγω ευνοϊκών συνθηκών ή αυξημένων αποδόσεων. Η παγκόσμια παραγωγή αυξήθηκε από 385.621 τόνους το 1994 σε 1.026.803 το 2022 σημειώνοντας αύξηση της τάξεως του 166,27% (με αξιοσημείωτη αύξηση το 2016 σε 1.315.302 τόνους).

Παράλληλα, η έκταση καλλιέργειας ακολουθεί σταθερά αυξητική πορεία, με την αύξηση να γίνεται εντονότερη μετά το 2015, αγγίζοντας τα 900 χιλιάδες εκτάρια το 2022. Ενώ η καλλιεργήσιμη έκταση αυξάνεται σταθερά, η παραγωγή εμφανίζει μεγαλύτερη μεταβλητότητα, καθώς επηρεάζεται από παράγοντες όπως οι κλιματικές συνθήκες και οι γεωργικές πρακτικές. Οι διακυμάνσεις στην παραγωγή μπορούν να οφείλονται σε εξωτερικούς παράγοντες, όπως μεταβολές στο κλίμα, παρουσία παρασίτων ή γεωπολιτικές εξελίξεις που επηρεάζουν την καλλιέργεια και τη συγκομιδή.

Πίνακας 1.1 Παραγωγή φιστικιών παγκοσμίως (σε τόνους) [5].

<i>Χώρα</i>	Έτος						
	2010	2012	2014	2016	2018	2020	2022
<i>Ιράν</i>	216000	183001	440814	574987	143695	190000	241668
<i>ΗΠΑ</i>	236775	275500	233146	406646	447700	474000	400070
<i>Τουρκία</i>	128000	150000	80000	170000	240000	296376	239289
<i>Συρία</i>	57471	57195	28786	49905	61631	69403	45467
<i>Κίνα</i>	58000	72000	78232	78589	76234	82650	81700
<i>Ελλάδα</i>	7908	7995	8566	11265			
<i>Ιταλία</i>	2560	2727	2741	2759	2777	2780	2800
<i>Αφγανιστάν</i>	2300	1400	2500	3400	3122	3168	3190
<i>Τυνησία</i>	2593	2681	2626	5618			
<i>Ισπανία</i>	212	1900	2000	3600	4470	5852	6469
<i>Μαδαγασκάρη</i>	663	655	659	706	695	387	312
<i>Πακιστάν</i>	200	500	700	700	452	300	394
<i>Ουζμπεκιστάν</i>	800	800	900	898	881	920	936
<i>Κιργισία</i>	47	47	46	46	46	46	46
<i>Μαρόκο</i>	623	675	727	967	463	599	577
<i>Ιορδανία</i>	71	38	30	54	61	104	108
<i>Μεξικό</i>	19	6	23	10			
<i>Κύπρος</i>	2	3	8	25	22	26	28
<i>Αζερμπαϊτζάν</i>	1000	1379	1426	1474	1537	1543	1526
<i>Αυστραλία</i>	2902	943	3555	3650			



Σχήμα 1.1 Παγκόσμια παραγωγή κελυφωτών φιστικιών σε τόνους και παγκόσμια καλλιέργεια αυτών σε εκτάρια από το 1994-2022. (FAOSTAT)

Συνολικά, αποτυπώνεται μια γενική ανοδική τάση και στους δύο δείκτες (Σχήμα 1.1). Η παραγωγή φιστικιών εμφανίζεται πιο ασταθής σε σχέση με την καλλιέργεια, η οποία αυξάνεται σταθερά, πιθανόν λόγω της αυξανόμενης ζήτησης και της επέκτασης της καλλιέργειας σε νέες χώρες.

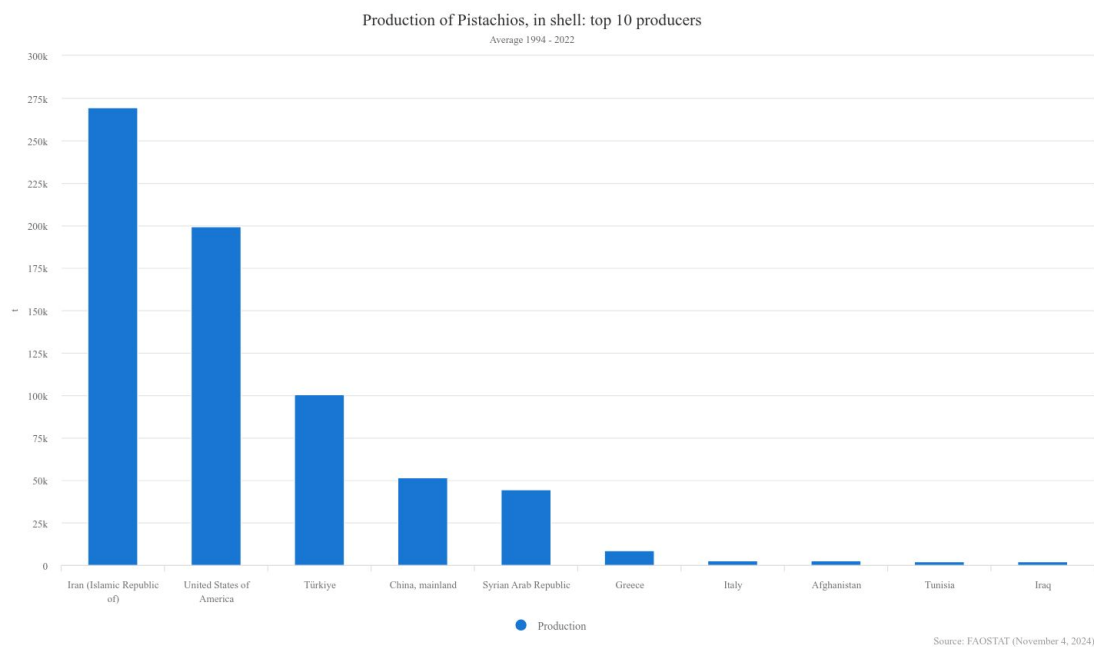
Η διεθνής ζήτηση για φιστίκια, χάρη στα διατροφικά τους οφέλη και τη δημοφιλή τους ως υγιεινό σνακ, ασκεί πιέσεις στους παραγωγούς να αυξήσουν την παραγωγή. Οι εξαγωγές από μεγάλους παραγωγούς, όπως το Ιράν και οι ΗΠΑ, καλύπτουν την αυξανόμενη κατανάλωση σε αγορές της Ασίας και της Ευρώπης.

Τέλος, οι γεωπολιτικοί παράγοντες, όπως οι εμπορικές συμφωνίες ή περιορισμοί στις εισαγωγές/εξαγωγές, μπορούν επίσης να επηρεάσουν την παραγωγή και τη διακίνηση φιστικιών. Το άνοιγμα νέων αγορών ή οι αυξημένες εξαγωγικές ευκαιρίες σε αναδυόμενες αγορές ενισχύουν τα κίνητρα για μεγαλύτερη παραγωγή.

Συνοψίζοντας, η σταδιακή αύξηση της παραγωγής κελυφωτών φιστικιών αποδίδεται σε συνδυασμό βελτιωμένων γεωργικών πρακτικών, αυξανόμενης ζήτησης, προσαρμογής σε κλιματικές αλλαγές και διεύρυνσης των εμπορικών ευκαιριών. Αυτοί οι παράγοντες ενισχύουν την παραγωγικότητα και υποστηρίζουν τη συνεχιζόμενη ανοδική πορεία της παραγωγής, παρά τις περιστασιακές διακυμάνσεις.

Στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζεται η παραγωγή κελυφωτών φιστικιών (σε τόνους) κατά μέσο όρο από το 1994 έως το 2022 για τις δέκα κορυφαίες χώρες παραγωγής στον κόσμο.

Το συγκεκριμένο διάγραμμα αφορά μέσους όρους από το 1994-2022. Όμως, από το 2016 μέχρι το 2022, σύμφωνα με τις τιμές του Πίνακα 1.1 φαίνεται πως οι ΗΠΑ έχουν αξιοσημείωτη αύξηση στην παραγωγή τους, φτάνοντας (2016) και ξεπερνώντας το Ιράν (2018-2022). Σύμφωνα με τις τελευταίες διαθέσιμες τιμές, η πρόβλεψη είναι πως στο άμεσο μέλλον θα υπάρξει αλλαγή στις δύο πρώτες χώρες.



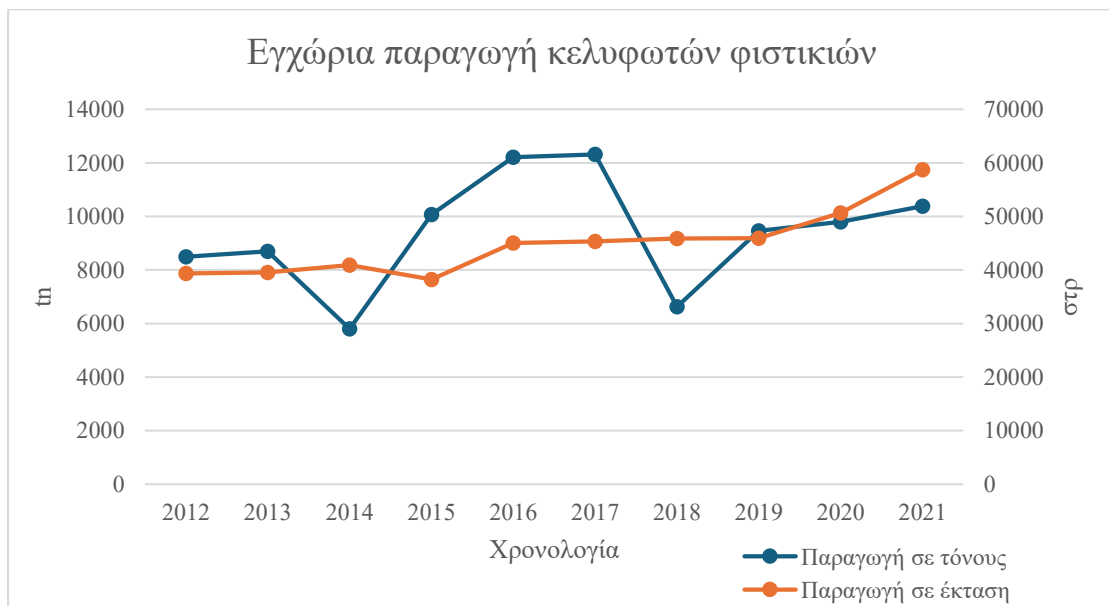
Σχήμα 1.2 Κορυφαίες χώρες παραγωγής κελυφωτών φιστικιών με βάση τους μέσους όρους παραγωγής 1994-2022. (FAOSTAT)

Η φιστικιά είναι μια σχετικά μικρή καλλιέργεια στην Ελλάδα, αν και η έκταση που καταλαμβάνει έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια. Στον Πίνακα 1.2 παρατίθενται τα σχετικά στοιχεία για τις εκτάσεις καλλιέργειάς τους (σε στρέμματα) και την ποσότητα παραγωγής τους (σε τόνους).

Πίνακας 1.2 Εγχώρια παραγωγή κελυφωτών φιστικιών σε τόνους και στρέμματα (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων)

Έτος	Στρέμματα	Τόνοι
2012	39.337	8.499
2013	39.559	8.702
2014	40.927	5.802
2015	38.227	10.076
2016	45.033	12.209
2017	45.337	12.313
2018	45.881	6.632
2019	45.928	9.462
2020	50.683	9.800
2021	58.705	10.384

Στο Σχήμα 1.3 φαίνεται καθαρά η σταθερή αύξηση στις εκτάσεις καλλιέργειας, ενώ η ποσότητα παραγωγής παρουσιάζει διακυμάνσεις.



Σχήμα 1.3 Σχηματική αναπαράσταση της καλλιέργειας κελυφωτών φιστικιών στην Ελλάδα σε σχέση με την έκταση και την ποσότητα παραγωγής (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και τροφίμων).

Σε αντίθεση με τη μικρή παγκόσμια παραγωγή που κατέχει η Ελλάδα, οι καταναλωτές προτιμούν τις ποικιλίες των ελληνικών κελυφωτών φιστικιών, σύμφωνα με τον ιστότοπο *Taste Atlas*, έναν βιωματικό ταξιδιωτικό διαδικτυακό οδηγό για το παραδοσιακό φαγητό, που συγκεντρώνει αυθεντικές συνταγές και κατατάσσει προϊόντα για την ποιότητα τους. Η λίστα συμπεριλαμβάνει τις παρακάτω ποικιλίες, όπως φαίνονται στον *Πίνακα 1.3*.

Πίνακας 1.3 Κατάταξη κορυφαίων ποικιλιών κελυφωτών φιστικιών, με βάση τις βαθμολογίες καταναλωτών. (Taste Atlas)

	Βαθμολογία	Τοποθεσία Προέλευσης
<i>Φιστίκι Αιγίνης</i>	4,8/5	Αίγινα, Ελλάδα
<i>Antep Pistachios</i>	4,6/5	Γκαζιαντέπ, Τουρκία
<i>Pistacchio Verde di Bronte</i>	4,5/5	Κατάνια, Ιταλία
<i>Φιστίκι Μεγάρων</i>	4,3/5	Μέγαρα, Ελλάδα
<i>Κελυφωτό Φιστίκι Φθιώτιδας</i>	4,2/5	Φθιώτιδα, Ελλάδα

1.3 Χαρακτηριστικά, μορφολογία και βιολογία

1.3.1 Ταξινόμηση

Η φιστικιά (*Pistacia vera*) είναι ένα δικοτυλήδονο φυτό που ανήκει στην οικογένεια των ανακαρδιοειδών. Η συστηματική ταξινόμηση του δένδρου σύμφωνα με το σύστημα CRONQUIST, 1981 είναι:

Βασίλειο: Φυτά (Plantae)

Συνομοταξία: Αγγειόσπερμα (Magnoliophyta)

Ομοταξία: Δικοτυλήδονα (Magnoliopsida)

Υφομοταξία: Ροδίδες (Rosidae)

Τάξη: Σαπινδώδη (Sapindales)

Οικογένεια: Ανακαρδιοειδή (Anacardiaceae)

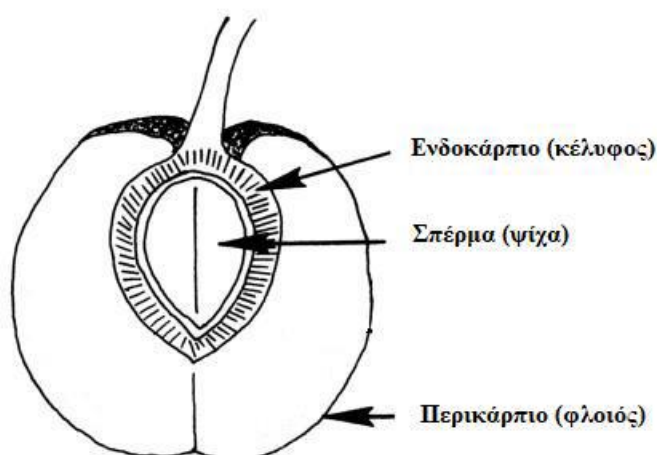
Γένος: Πιστακία (Pistacia)

Διώνυμο: Πιστακία η γνήσια (Pistacia vera)

Η φιστικιά (Pistacia vera) είναι ένα δικοτυλήδονο φυτό που ανήκει στην οικογένεια των ανακαρδιοειδών. Το γένος Pistacia περιλαμβάνει 11 είδη, με το Pistacia vera L. να είναι η καλλιεργούμενη ήμερη φιστικιά. Τα υποκείμενα της φιστικιάς προέρχονται από σπορόφυτα διαφόρων ειδών του γένους Pistacia. Στην Ελλάδα, η ποικιλία που καλλιεργείται κυρίως είναι η «Αιγινήτικη», η οποία διαθέτει εξαιρετικές δενδροκομικές ιδιότητες [3].

1.3.2 Καρπός κελυφωτού φιστικιού

Ο καρπός της φιστικιάς είναι δρύπη, έχει επίμηκες ωοειδές σχήμα και σχηματίζεται σε σύνθετους βότρες. Οι καρποί της φιστικιάς αποτελούνται από τέσσερα μέρη [6], όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1.4.



Σχήμα 1.4 Χαρακτηριστικά του καρπού της φιστικιάς.

Ένα περικάρπιο περιβάλλει το σκληρό, αν και σχετικά λεπτό, ενδοκάρπιο που προστατεύει τον βρώσιμο σπόρο. Το σπέρμα περιβάλλεται από έναν λεπτό φλοιό, ο οποίος έχει βυσσίνη ή κόκκινο χρώμα στην πλειονότητα της επιφάνειάς του και προστατεύει το έμβρυο και τις δύο κοτυληδόνες, οι οποίες μπορεί να έχουν χρώμα από κρεμ έως πράσινο, ανάλογα με την ποικιλία. Μέχρι το τέλος Ιουνίου, το ενδοκάρπιο είναι μαλακό και ο καρπός είναι επιρρεπής σε επιθέσεις εντόμων. Από το τέλος

Ιουνίου, το ενδοκάρπιο σκληραίνει και ο όγκος του σπέρματος αρχίζει να αυξάνεται ραγδαία, σχεδόν γεμίζοντας όλο τον εσωτερικό χώρο. Το σπέρμα φτάνει το τελικό του μέγεθος στα μέσα Αυγούστου. Κατά την ωρίμανση, οι καρποί αποκτούν κρεμ ή κίτρινο χρώμα με κόκκινες ή ροζ αποχρώσεις στην πλευρά που εκτίθεται στον ήλιο. Επιπλέον, το περικάρπιο γίνεται μαλακό και αποκολλάται εύκολα από το ξυλοποιημένο ενδοκάρπιο. Στους γεμάτους καρπούς, το ξυλοποιημένο ενδοκάρπιο σχίζεται κατά μήκος της ραφής (όπως στα ανοιχτά φιστίκια), με ποσοστά που κυμαίνονται από 20% έως 95%. Αυτή η χαρακτηριστική ιδιότητα επηρεάζει την ποιότητα των καρπών και, κατά συνέπεια, την τιμή πώλησής τους [6]. Το ριζικό σύστημα του δέντρου είναι πολύ εκτεταμένο και φτάνει σε μεγάλα βάθη.

1.3.3 Καλλιέργεια κελυφωτού φιστικιού - Απαιτήσεις

Η φιστικιά είναι ένα φυλλοβόλο δέντρο [3]. Το φθινόπωρο, μέχρι τον Νοέμβριο, τα φύλλα αρχίζουν να πέφτουν και το δέντρο εισέρχεται σε κατάσταση λήθαργου κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Η βλάστηση ξεκινά στα αρσενικά δέντρα από τις αρχές Μαρτίου, ενώ στα θηλυκά δέντρα αρχίζει στα τέλη Μαρτίου και ολοκληρώνεται στα τέλη Απριλίου με τα μέσα Μαΐου. Μετά το δέσιμο του καρπού, που συμβαίνει τον Απρίλιο, Μάιο και Ιούνιο, παρατηρείται αύξηση του μεγέθους του, ενώ το σπέρμα δεν αναπτύσσεται κατά την ίδια περίοδο [7]. Συνήθως, οι καρποί δεν ωριμάζουν ταυτόχρονα. Οι πρώτοι ώριμοι καρποί εμφανίζονται στις αρχές έως τα μέσα Αυγούστου. Εξαιτίας της σταδιακής ωρίμανσής τους, απαιτείται η συγκομιδή τους σε δύο ή και τρεις φάσεις. Ωστόσο, στην πράξη, η συγκομιδή πραγματοποιείται συνήθως σε μία μόνο φορά [3]. Γενικά, τα φιστίκια συλλέγονται από τα μέσα Αυγούστου έως τα τέλη Σεπτεμβρίου ή μέσα Οκτώβρη.

Οι περιοχές που είναι κατάλληλες για την καλλιέργεια φιστικιού διακρίνονται από ζεστά και ξηρά καλοκαίρια, καθώς και ήπιους χειμώνες.

Γενικά, η φιστικιά αναπτύσσεται ικανοποιητικά μέχρι υψόμετρο 650 μέτρων, ενώ δεν συνιστάται η φύτευσή της σε υψόμετρα άνω των 800 μέτρων, καθώς οι καλοκαιρινές θερμοκρασίες εκεί είναι συνήθως ανεπαρκείς για την πλήρη ανάπτυξη του πυρήνα.

Τα κελυφωτά φιστίκια είναι ανθεκτικά στην ξηρασία και μπορούν να επιβιώσουν σε δύσκολες κλιματικές συνθήκες χωρίς άρδευση [6]. Η υψηλή υγρασία έχει αρνητική επίδραση στην ανάπτυξη της φιστικιάς, καθώς οι υγρές και βροχερές συνθήκες την

άνοιξη επηρεάζουν την επικονίαση και μειώνουν την καρπόδεση. Επιπλέον, οι συχνές βροχοπτώσεις το καλοκαίρι και οι υγρές συνθήκες πριν ή κατά τη διάρκεια της συγκομιδής ευνοούν την ανάπτυξη ασθενειών και υποβαθμίζουν την ποιότητα των καρπών. Τέλος, οι υγρές και ζεστές συνθήκες κατά τη βλαστική περίοδο των δένδρων προάγουν την ανάπτυξη μυκητολογικών ασθενειών [6]. Η φιστικιά μπορεί να καταναλώσει έως και 220 λίτρα νερού καθημερινά κατά την πιο ζεστή περίοδο της ημέρας.

Όσον αφορά το έδαφος, τα κελυφωτά φιστίκια μπορούν να καλλιεργηθούν με επιτυχία σε διάφορους τύπους εδάφους. Ωστόσο, προτιμούν εδάφη που είναι σχετικά βαθιά, καλά αποστραγγιζόμενα και μέσης σύστασης, με υψηλή περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο [6]. Παράλληλα, είναι ανθεκτικά σε ελαφρώς όξινα, αλκαλικά ή αλατούχα εδάφη [1]. Τα πιο νόστιμα φιστίκια παράγονται σε στραγγισμένα, ασβεστώδη εδάφη με μέση σύσταση [6]. Σε περιοχές με ρηχά και σκληρά εδάφη, το μέγεθος των δένδρων και η παραγωγικότητα είναι περιορισμένα.

Η φιστικιά είναι ανθεκτική στην ξηρασία, ωστόσο η παραγωγή της αυξάνεται σημαντικά με την άρδευση. Η καλύτερη περίοδος για πότισμα είναι από τον Ιούνιο έως τον Αύγουστο [6]. Τα συστήματα άρδευσης που χρησιμοποιούνται περιλαμβάνουν τις αρδευτικές πλημμύρες, τις λεκάνες, τα αυλάκια, τους εκτοξευτήρες, την άρδευση στάγδην και την υπόγεια άρδευση.

Το κλάδεμα θα πρέπει να πραγματοποιείται αργά το χειμώνα, πριν την εμφάνιση των οφθαλμών. Γενικά, πρέπει να είναι ελαφρύ και να στοχεύει στη διατήρηση του σχήματος του δέντρου και στην ανανέωση του καρποφόρου ξύλου. Σημαντικό είναι, κατά τη διάρκεια του κλαδέματος, να αφαιρούνται όλοι οι ξηροί κλάδοι καθώς και αυτοί που έχουν προσβληθεί από έντομα και ασθένειες, οι οποίοι θα πρέπει να καταστρέφονται με καύση [6].

Η λίπανση είναι μια κρίσιμη καλλιεργητική παρέμβαση που επηρεάζει την παραγωγικότητα των φιστικιών, καθώς αποσκοπεί στην ενίσχυση της φυσικής γονιμότητας του εδάφους. Με αυτόν τον τρόπο, τα δέντρα έχουν τη δυνατότητα να αποκτούν έγκαιρα όλα τα απαραίτητα ανόργανα θρεπτικά στοιχεία σε επαρκείς ποσότητες και σε αναλογίες που καλύπτουν τις φυσιολογικές τους ανάγκες.

Αν και τα προγράμματα λίπανσης μπορεί να διαφέρουν από φυτεία σε φυτεία και από έτος σε έτος, γενικά οι θρεπτικές ουσίες N, P και K χορηγούνται σε περίπου ίσες

αναλογίες ή με μειωμένο P. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η επίδραση του οργανικού υλικού «χούμος» στη γονιμότητα του εδάφους. Η θετική του επίδραση εστιάζεται κυρίως στις φυσικές ιδιότητες του εδάφους, όπως η πορώδης δομή, η υδατοχωρητικότητα και ο αερισμός, γεγονός που προάγει την ανάπτυξη και τη λειτουργία του ριζικού συστήματος των δέντρων [6].

Για την πληρέστερη κατανόηση των μορφολογικών και βοτανικών χαρακτηριστικών του φυτού *Pistacia vera* L., παρατίθενται ενδεικτικές φωτογραφίες του δέντρου, της ταξιανθίας, του αναπτυγμένου καρπού καθώς και του ώριμου, αποξηραμένου φιστικιού με ανοιχτό κέλυφος. Οι εικόνες αυτές αποτυπώνουν τη χαρακτηριστική μορφολογία των φύλλων, τη δομή του κελύφους και του εδώδιμου σπέρματος, προσφέροντας μια οπτική προσέγγιση της φυσιογνωμίας του φυτού και του τελικού προϊόντος (Εικόνες 1.1-1.2).



Εικόνα 1.1 Η φιστικιά (*Pistacia Vera* L.) και ο καρπός της.



Εικόνα 1.2 Το κελυφωτό φιστίκι (αποξηραμένο και καθαρισμένο).

1.3.4 Εγχώριες ποικιλίες κελυφωτού φιστικιού

Η ποικιλία «Αιγίνης» έχει πάρει το όνομά της από το ελληνικό νησί της Αίγινας, όπου καλλιεργείται κυρίως. Το διάσημο φιστίκι «Αιγίνης» έχει χαρακτηριστεί ως προϊόν Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης (Π.Ο.Π.) από την Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕC 1263/96), λόγω του επιθυμητού πράσινου χρώματος του πυρήνα και της υψηλής περιεκτικότητας σε λιπαρά, που του προσδίδουν μια ιδιαίτερα πικάντικη γεύση όταν ψήνεται και αλατίζεται. Αρχικά, η καλλιέργειά της περιοριζόταν στις ακτές της Αττικής και της Αίγινας, αλλά από το 1950 επεκτάθηκε στις περιοχές της Βοιωτίας, της Κορινθίας, της Εύβοιας και της Φθιώτιδας, ενώ από το 1968 εξαπλώθηκε και στη Βόρεια Ελλάδα, την Κρήτη και τις Κυκλάδες. [8]

Ο καρπός της έχει μεγάλο μέγεθος (22 x 12mm) και σχήμα επιμήκες-ωοειδές, με κυρτωμένη κυρίως τη νωτιαία ραφή. Ο φλοιός έχει χρώμα κιτρινοπράσινο με έντονη κόκκινη απόχρωση κατά τα 2/3 της επιφάνειάς του, στο σημείο που βλέπει ο ήλιος. Το σπέρμα έχει το σχήμα του καρπού, με έντονα κόκκινο-μωβ φλοιό και κιτρινοπράσινο πυρήνα (Εικόνα 1.3α). Το σχίσσιμο του ξυλοποιημένου ενδοκάρπιου είναι μέτριο έως ισχυρό και φτάνει τα 3/4 του μήκους του καρπού. Το δέντρο είναι μέσου έως μεγάλου μεγέθους, με πλαγιοκλαδη βλάστηση και ανοιχτό σταχτί φλοιό. Ανθίζει το πρώτο πενθήμερο του Απριλίου και ωριμάζει στα τέλη Αυγούστου. Είναι αρκετά παραγωγική ποικιλία με πολύ καλής ποιότητας καρπούς [9].

Η ποικιλία «Ποντικής» αναπτύχθηκε από τον καθηγητή Κωνσταντίνο Ποντίκη του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, προερχόμενη από επιλογή σποροφύτων της «Αιγίνης». Καλλιεργείται κυρίως στη Θεσσαλία, αλλά πρόσφατα η καλλιέργειά της έχει επεκταθεί και σε άλλες περιοχές, όπως η «Αιγίνης». Η προσαρμογή της εκτός της περιοχής των Αθηνών δεν έχει ακόμα προσδιοριστεί.

Ο καρπός της «Ποντικής» είναι μεγαλύτερος από της «Αιγίνης» (25x16mm), με σχήμα επιμήκες-ωοειδές και ισχυρή κύρτωση της νωτιαίας ραφής προς το σημείο πρόσφυσης με τον ποδίσκο. Ο φλοιός έχει πράσινο χρώμα με ελαφρά ροζ απόχρωση στην επιφάνεια που εκτίθεται στον ήλιο. Το σπέρμα έχει έντονα βυσσινή φλοιό κατά τα 2/3 της επιφάνειάς του και πράσινο πυρήνα (Εικόνα 1.3β). Το σχίσσιμο του κελύφους είναι ισχυρό και φτάνει τα 3/4 του μήκους του καρπού, ενώ το ποσοστό ανοικτών καρπών κυμαίνεται από 90% έως 98%. Παράγει καρπούς πολύ καλής ποιότητας, με υψηλή περιεκτικότητα σε ψίχα (55% του συνολικού βάρους του καρπού). Η άνθησή της είναι

10-15 ημέρες όψιμη σε σχέση με την «Αιγίνης» και η παραγωγή ξεκινά 6-7 χρόνια μετά τον εμβολιασμό, με πλήρη παραγωγή στο 13ο έτος. [9]

Η ποικιλία «Νυχάτο» έχει κυρτό καρπό από τη μία μόνο πλευρά, μήκους περίπου 22 mm και πλάτους 10 mm. Όταν ανοίγει, σχίζεται μόνο κατά το μήκος της κυρτής πλευράς, καθιστώντας δύσκολη την αφαίρεση του κελύφους με τα χέρια. Ανθίζει όψιμα αλλά ωριμάζει νωρίτερα από τις άλλες δύο ποικιλίες. Έχει μικρότερο ποσοστό ανοιχτών καρπών και αραιό δέσιμο, ενώ η ψίχα της είναι μικρότερη σε σχέση με τις άλλες ποικιλίες. Τα φύλλα του δέντρου είναι μικρότερα και έχουν λιγότερα φυλλάρια. Παρότι παραγωγική, η μικρή διάσταση των φιστικιών της την καθιστά λιγότερο επιθυμητή, με αποτέλεσμα να εγκαταλείπεται σταδιακά. [9]

Σύμφωνα με τους Manthos et al. [4] οι ποικιλίες Ποντικής και Αιγίνης παρουσιάζουν διαφορές στα χαρακτηριστικά του καρπού, με σημαντικότερη το ποσοστό ανοιχτών φιστικιών, που επηρεάζει την εμπορική τους αξία. Η Ποντικής εμφάνισε υψηλότερο ποσοστό ανοιχτών φιστικιών (84,1% έναντι 78,5%) και μεγαλύτερο άνοιγμα ραφής (30,6% έναντι 21,3%) σε σύγκριση με την Αιγίνης. Άλλες παράμετροι, όπως το βάρος φιστικιού, το βάρος πυρήνα, η αποδοτικότητα πυρήνα και το βάρος 100 φιστικιών, ήταν επίσης υψηλότερες στην Ποντικής [10].

Τόσο τα πιστοποιημένα φιστίκια Αιγίνης ΠΟΠ όσο και τα κελυφωτά φιστίκια γενικής εμπορικής κατηγορίας ταξινομούνται, στο στάδιο της εμπορίας, βάσει του μεγέθους του καρπού σε μικρόκαρπα, μακρόκαρπα και μεγαλόκαρπα. Ωστόσο, η κατηγοριοποίηση αυτή εφαρμόζεται χωριστά και δεν συνεπάγεται ανάμειξη μεταξύ προϊόντων με κατοχυρωμένη γεωγραφική ένδειξη και μη πιστοποιημένων δειγμάτων. [11].



Εικόνα 3.3 Καρποί και πυρήνες της ποικιλίας Αιγίνης (α) και Ποντικής (β). [10]

1.4 Σύσταση και θρεπτική αξία φιστικιών

Τα κελυφωτά φιστίκια θεωρούνται μια υπερτροφή, και αυτό δεν είναι τυχαίο, καθώς σε μικρές ποσότητες προσφέρουν μια πλούσια γκάμα ευεργετικών θρεπτικών συστατικών. Η σύνθεσή τους είναι ισορροπημένη, με χαμηλή περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες, πάνω από 20% πρωτεΐνες (w/w) και περίπου 50% λιπίδια (w/w). Επιπλέον, περιέχουν σημαντική ποσότητα βιοενεργών αντιοξειδωτικών, όπως φλαβονοειδή, στυλβένια, τοκοφερόλες, καροτενοειδή και χλωροφύλλες [12–14].

Η χημική σύσταση των φιστικιών μπορεί να διαφοροποιείται μεταξύ των ποικιλιών και να επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως τις κλιματικές συνθήκες της περιοχής που καλλιεργείται, τη σύσταση του εδάφους και τις καλλιεργητικές πρακτικές [5]. Ωστόσο, αποδεικνύεται ότι γενικότερα τα φιστίκια έχουν μεγάλη πυκνότητα σε θρεπτικά συστατικά, συμπεριλαμβανομένων φυτικών πρωτεϊνών, διαιτητικών ινών και μονοακόρεστων λιπαρών οξέων (ελαϊκό, λινελαϊκό και λινολενικό οξύ), και είναι χαμηλά σε κορεσμένα λίπη. Παρέχουν μια εξαιρετική πηγή πολλών βασικών μετάλλων, όπως μαγνήσιο (Mg), σίδηρο (Fe), ασβέστιο (Ca), φώσφορο (P), κάλιο (K), ψευδάργυρο (Zn), χαλκό (Cu) και μαγγάνιο (Mn) [15] καθώς και βιταμίνες A, B1, B2, B6 (Πίνακες 1.4, 1.5). Τα κελυφωτά φιστίκια προσφέρουν υψηλό ποσό αντιοξειδωτικών πολυφαινολών [2] και είναι η μοναδική πηγή, μεταξύ

των καρπών με κέλυφος, καροτενοειδών συμπεριλαμβανομένων του β-καροτενίου, της λουτεΐνης και της ζεαξανθίνης [15].

Σε σύγκριση με άλλους ξηρούς καρπούς, τα κελυφωτά φιστίκια διαθέτουν υψηλότερα επίπεδα εδωδιμων ινών, φυτοστερολών, γ-τοκοφερόλης, βιταμίνης Κ και 12 καροτενοειδών [2]. Είναι ο μόνος ξηρός καρπός που περιέχει σημαντική ποσότητα λουτεΐνης και ζεαξανθίνης [16]. Η θρεπτική τους αξία παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.4.

Πίνακας 1.4 Σύσταση και θρεπτική αξία φιστικιών.[3]

Συστατικό	Περιεκτικότητα ανά 100 g ψίχας
Υδωρ (g)	5,6
Πρωτεΐνες(g)	19,6
Λίπη(g)	53,2
Υδατάνθρακες(g)	19,0
Ίνες(g)	2,2
Τέφρα(g)	3,0
Σάκχαρα(g)	6,1
Θερμίδες (kcal)	594
Σχέση μη κορεσμένων/κορεσμένων λιπαρών οξέων	8,1
Βιταμίνες	
A(IU)	230
Θειαμίνη (mg)	0,67
Νιασίνη(mg)	1,4
Βιταμίνη C(mg)	0
Ανόργανα στοιχεία(mg)	
Ca	131
P	500
Fe	7.3
K	972
Mg	158

Πίνακας 1.5 Σύσταση και θρεπτική αξία κελυφωτών φιστικιών Αιγίνης [3]

Συστατικό	Περιεκτικότητα ανά 100g ψίχας
Πρωτεΐνες (g)	19,5
Λίπη (g)	53,6
Υδατάνθρακες (g)	19,4
Θερμίδες (kcal)	594

1.4.1 Περιεκτικότητα σε λιπίδια

Τα κελυφωτά φιστίκια περιέχουν περίπου 50-60% w/w έλαιο. Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τη σύνθεση των ολικών λιπαρών οξέων είναι η ποικιλία, το γεωγραφικό πλάτος, οι κλιματικές συνθήκες και το στάδιο ωρίμανσης του καρπού κατά τη συγκομιδή [12]. Τα λιπίδια του φυσιτικού ελαίου χωρίζονται σε ουδέτερα (ελεύθερα λιπαρά οξέα, εστέρες, στερόλες, εστέρες στερολών, μονογλυκερίδια, διγλυκερίδια, τριγλυκερίδια, καροτίνη, τοκοφερόλες) και πολικά (γλυκεροφωσfolιπίδια, γλυκερογλυκολιπίδια, σφιγγομυελίνη, γλυκοσφιγγολιπίδιο) με βάση την πολικότητά τους. Ανάλογα με τον αριθμό των μοριακών ειδών που παράγονται από την υδρόλυση τους, χωρίζονται σε απλά (ελεύθερα λιπαρά οξέα, στερόλες, καροτίνες, τοκοφερόλες) και σε σύνθετα (ετερογλυκερίδια, μονογλυκερίδια, διγλυκερίδια και τριγλυκερίδια, γλυκολιπίδια, εστέρας) [17]. Μεταξύ των ελαίων ξηρών καρπών, το φυσιτικό έλαιο έχει την υψηλότερη συγκέντρωση πολικών λιπιδίων, γεγονός που συμβάλλει στις αντιοξειδωτικές του ικανότητες. Το κύριο φωσfolιπίδιο είναι η (R)-φωσφατιδυλοχολίνη, και την ακολουθούν η φωσφατιδυλοσερίνη και η φωσφατιδυλινοσιτόλη σε ποσοστό 45%, 40% και 20%, αντίστοιχα [12].

Ωστόσο, το κύριο συστατικό λιπιδίων είναι τα τριγλυκερίδια (εστέρες της γλυκερόλης με λιπαρά οξέα), τα οποία αντιπροσωπεύουν περισσότερο από το 90% της συνολικής περιεκτικότητας σε γλυκερολιπίδια [12]. Το φυσιτικό έλαιο είναι πλούσιο σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, με περιεκτικότητα 56%-77% και 10%-31% αντίστοιχα [13]. Το ελαϊκό, το λινελαϊκό και το παλμιτικό οξύ αποτελούν τα κυριότερα λιπαρά οξέα, καλύπτοντας πάνω από το 95% της συνολικής περιεκτικότητας σε λιπαρά οξέα. [12]. Συγκεκριμένα, το λινολεϊκό οξύ δεν μπορεί να συντεθεί από το ανθρώπινο σώμα [18]. Το μυριστικό, το παλμιτελαϊκό, το στεατικό και το αραχιδικό οξύ εντοπίζονται σε μικρές ποσότητες. Επιπλέον, έχουν ανιχνευθεί ίχνη

μαργαρικού (C17), βεχενικού (C22) και γονδοϊκού οξέος (C20:1n-9), τα οποία δεν ξεπερνούν το 0,5%. Η αναλογία των ακόρεστων προς τα κορεσμένα λιπαρά οξέα είναι περίπου 8,1, ενώ η αναλογία ελαϊκού προς λινελαϊκού οξέος κυμαίνεται γύρω στο 4,5. Αυτές οι πληροφορίες, καθώς και η κατανομή των λιπαρών οξέων, υποδεικνύουν ότι το φιστικέλαιο έχει ομοιότητες με το ελαιόλαδο [12].

Το φιστικέλαιο περιέχει περίπου 100-280 mg φυτοστερολών ανά 100 g ψίχας, εκ των οποίων το 85% είναι β-σιτοστερόλη. Η δ5-αβεναστερόλη και η καμπεστερόλη συνδυαστικά αντιπροσωπεύουν περίπου το 12% της συνολικής περιεκτικότητας σε στερόλες. Επίσης, έχουν εντοπιστεί και άλλες δευτερεύουσες φυτοστερόλες, όπως η στιγμαστερόλη, η κλεροστερόλη, η καμπεστανόλη, η β-σιτοστανόλη, η δ5,24-στιγμασταδιενόλη, η δ7-στιγμαστενόλη, η δ7-αβεναστερόλη και η ποριφεραστα-7,25-διενόλη. Συνολικά, αυτές οι δευτερεύουσες στερόλες κυμαίνονται από 1% έως 3%. Η παρουσία των φυτοστερολών είναι σημαντική λόγω της αντιοξειδωτικής τους δράσης και της ικανότητάς τους να μειώνουν τη χοληστερόλη στο πλάσμα και στις χαμηλής πυκνότητας λιποπρωτεΐνες, προσφέροντας θετικά οφέλη για την καρδιαγγειακή υγεία [12,19].

Οι τοκοφερόλες, σε συνδυασμό με τις τοκοτριενόλες, αποτελούν δραστικά ισοδύναμα της βιταμίνης Ε. Στο φιστικέλαιο, η κυριότερη μορφή τοκοφερόλης είναι η γ-τοκοφερόλη, η οποία είναι και η πιο κοινή μορφή βιταμίνης Ε [20]. Η περιεκτικότητα των τοκοφερολών στο φιστικέλαιο κυμαίνεται από 8 έως 50 mg συνολικών τοκοφερολών ανά 100 g ψίχας. Η γ-τοκοφερόλη αντιπροσωπεύει πάνω από το 90% της συνολικής περιεκτικότητας σε τοκοφερόλες, ακολουθούμενη από την α-τοκοφερόλη (λιγότερο από 5% του συνόλου) και τη δ-τοκοφερόλη (περίπου 2% του συνόλου). Η γ-τοκοφερόλη διαθέτει υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα σε σύγκριση με την α-τοκοφερόλη, προσφέροντας καλύτερη προστασία στο λιπιδικό κλάσμα του φιστικελαίου από την οξείδωση.

Από τα έλαια των ξηρών καρπών, το φιστικέλαιο είναι το μόνο που περιέχει α- και β-χλωροφύλλη, με την α-μορφή να είναι η κυρίαρχη. Η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε χλωροφύλλη παρατηρείται στα άγουρα φιστίκια, ενώ με την ωρίμανση, τα επίπεδα μειώνονται, όπως συμβαίνει και με τη λουτεΐνη. Η λουτεΐνη αποτελεί το κύριο καροτενοειδές στο φιστίκι, ενώ υπάρχει και β-καροτένιο, αλλά σε πολύ μικρές ποσότητες (λιγότερο από 2 mg/kg ψίχας). Η υψηλή περιεκτικότητα σε χλωροφύλλες

και η παρουσία λουτεΐνης συμβάλλουν στην αντιοξειδωτική δράση του κελυφωτού φιστικιού.[12]

1.4.2 Περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες

Τα κελυφωτά φιστίκια είναι μια εξαιρετική πηγή φυτικής πρωτεΐνης, η οποία αντιπροσωπεύει περίπου το 20% του συνολικού τους βάρους [13]. Οι σφαιρίνες αποτελούν τις κύριες πρωτεΐνες στα κελυφωτά φιστίκια, καλύπτοντας περίπου το 66% του συνόλου των πρωτεϊνών. Ακολουθεί η αλβουμίνη, η οποία συνεισφέρει το 25% των συνολικών πρωτεϊνών, ενώ οι γλουτελίνες και οι προλαμίνες αντιπροσωπεύουν το 7,3% και το 2% αντίστοιχα. Όλα τα απαραίτητα αμινοξέα είναι παρόντα στα κελυφωτά φιστίκια, με τη λυσίνη να βρίσκεται σε υψηλή συγκέντρωση [21]. Ένα σημαντικό αμινοξύ είναι η αργινίνη, η οποία λειτουργεί ως πρόδρομος για μόρια που ρυθμίζουν παθολογικές καταστάσεις, όπως η υπέρταση, οι καρδιαγγειακές παθήσεις και οι νευροεκφυλιστικές διαταραχές [13]. Κλινικές μελέτες έχουν αποδείξει ότι η μερική αντικατάσταση των υδατανθράκων με φυτικές πρωτεΐνες μπορεί να συμβάλει στη μείωση των επιπέδων της λιποπρωτεΐνης χαμηλής πυκνότητας, γνωστής και ως «κακή» χοληστερόλη (low density lipoprotein, LDL)[22].

1.4.3 Περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες και φυτικές ίνες

Η περιεκτικότητα των κελυφωτών φιστικιών σε υδατάνθρακες είναι γενικά χαμηλή έως μέτρια, ενώ η περιεκτικότητα σε φυτικές ίνες είναι υψηλή, κυμαινόμενη μεταξύ 8% και 12%. Μελέτες έχουν δείξει ότι η κατανάλωση φυτικών ινών σχετίζεται αρνητικά με την αύξηση του βάρους, τον διαβήτη, τις καρδιαγγειακές παθήσεις και ορισμένα είδη καρκίνου. Επιπλέον, λόγω του χαμηλού γλυκαιμικού τους δείκτη, τα κελυφωτά φιστίκια βοηθούν στη διατήρηση των επιπέδων γλυκόζης στο αίμα σε χαμηλά επίπεδα [13].

1.4.4 Περιεκτικότητα σε βιταμίνες και ιχνοστοιχεία

Τα κελυφωτά φιστίκια περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις βιταμινών A, E (κυρίως γ-τοκοφερόλη), C, B (εκτός της B12) και K (USDA, 2017). Οι τοκοφερόλες, συγκεκριμένα, θεωρούνται σημαντικές βιολογικές ενώσεις και συνδέονται με θετικά αποτελέσματα για την υγεία, όπως αποδεικνύεται από κλινικές μελέτες [23]. Λόγω της μη πολικής τους φύσης, είναι αναμενόμενο να βρίσκονται σε έλαια [24]. Σύμφωνα με τον Οργανισμό Τροφίμων και Φαρμάκων των Ηνωμένων Πολιτειών

(FDA), τα κελυφωτά φιστίκια αποτελούν πηγή τουλάχιστον 15 διαφορετικών μικροθρεπτικών συστατικών (FDA, 2016).

Τα κελυφωτά φιστίκια έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε κάλιο (K). Τα χαμηλά επίπεδα καλίου επηρεάζουν αρνητικά τον καρδιακό ρυθμό και προκαλούν πολλές δομικές και λειτουργικές αλλαγές σε διάφορα όργανα, κυρίως στους σκελετικούς μύες. [25].

Επιπλέον, περιέχουν υψηλές ποσότητες φωσφόρου (P), ο οποίος συμβάλλει στη διάσπαση του κρέατος και άλλων πρωτεϊνών σε αμινοξέα, ενώ είναι απαραίτητος για την παραγωγή ορμονών. Η έλλειψη P μπορεί να οδηγήσει σε δυσανεξία στη γλυκόζη και σε ασυνήθιστα χαμηλά επίπεδα P στον ορό (υποφωσφαταιμία), με συνέπειες όπως απώλεια όρεξης, αναιμία, μυϊκή αδυναμία, πόνο στα οστά, ραχίτιδα (σε παιδιά), οστεομαλακία (σε ενήλικες), αυξημένη ευαισθησία σε λοιμώξεις, καθώς και μούδιασμα και μυρμήγκιασμα στα άκρα, που μπορεί να προκαλέσουν δυσκολίες στο περπάτημα. [25].

Επιπλέον, τα κελυφωτά φιστίκια είναι πλούσια σε μαγνήσιο (Mg), το οποίο συμβάλλει στην πρόληψη της οστεοπόρωσης καθώς και σε παθήσεις του νευρικού και του ανοσοποιητικού συστήματος. Το μαγνήσιο συμμετέχει σε πάνω από 300 σημαντικές μεταβολικές διαδικασίες και έχει καθοριστικό ρόλο σε πολλές κρίσιμες βιολογικές αντιδράσεις. Τα κλινικά συμπτώματα της ανεπάρκειάς του περιλαμβάνουν υποκαλιαιμία, καρδιακές αρρυθμίες και οξύ έμφραγμα του μυοκαρδίου. [25].

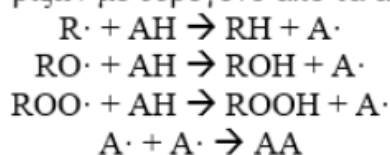
Το ασβέστιο (Ca) που περιέχεται στα κελυφωτά φιστίκια, στο ανθρώπινο σώμα έχει καθοριστική σημασία ως δομικό στοιχείο. Συμβάλλει επίσης στη διαδικασία της κυτταρικής σηματοδότησης, στη ρύθμιση της συστολής και χαλάρωσης των αιμοφόρων αγγείων, στη μετάδοση των νευρικών παλμών, στη μυϊκή συστολή και στην έκκριση ορμονών, όπως η ινσουλίνη. [25].

Τα κελυφωτά φιστίκια περιέχουν υψηλές ποσότητες σιδήρου (Fe). Ο σίδηρος αποτελεί ένα κρίσιμο στοιχείο για τις πρωτεΐνες που μεταφέρουν οξυγόνο και παίζει σημαντικό ρόλο στον κυτταρικό μεταβολισμό. Είναι απαραίτητος για την ανάπτυξη και την διαφοροποίηση των κυττάρων. Η έλλειψη σιδήρου στη διατροφή μπορεί να οδηγήσει σε φλεγμονώδη αναιμία ή αναιμία που σχετίζεται με χρόνια νοσήματα. [25].

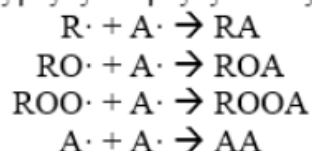
1.4.5 Αντιοξειδωτική δράση

Τα αντιοξειδωτικά είναι ουσίες που έχουν τη δυνατότητα να επιβραδύνουν ή να αποτρέπουν την οξείδωση άλλων ουσιών. Ο όρος "οξείδωση" αναφέρεται σε χημικές αντιδράσεις κατά τις οποίες ηλεκτρόνια μεταφέρονται από μια ουσία σε ένα οξειδωτικό παράγοντα. Αυτές οι οξειδωτικές αντιδράσεις οδηγούν στην παραγωγή ελεύθερων ριζών, οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν βλάβες στα κύτταρα [26]. Τα αντιοξειδωτικά αναστέλλουν αυτές τις αλυσιδωτές αντιδράσεις είτε απομακρύνοντας τις ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται, λειτουργώντας ως δεσμευτές τους, είτε αναστέλλοντας άλλες οξειδωτικές αντιδράσεις, οξειδώνοντας τα ίδια και μετατρέποντας τα υδροϋπεροξειδία σε υδροξυ-ενώσεις. Τα αντιοξειδωτικά διακρίνονται σε δύο κύριες κατηγορίες: πρωτογενή (αυτά που σταματούν την αλυσιδωτή αντίδραση οξείδωσης) και δευτερογενή (αυτά που την προλαμβάνουν) [27]. Μπορούν να δρουν αυτόνομα, αλλά η αποτελεσματικότητά τους αυξάνεται όταν συνδυάζονται [28].

Σύνδεση των ελεύθερων ριζών με υδρογόνο από τα αντιοξειδωτικά συστατικά



Σύμπλεγμα ελεύθερης ρίζας και ρίζας αντιοξειδωτικού συστατικού



Σχήμα 1.5 Αλυσιδωτή αντίδραση αντιοξειδωτικών.

Λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε βιοδραστικές ενώσεις, τα κελυφωτά φιστίκια αποτελούν πλούσια πηγή αντιοξειδωτικών, όπως τοκοφερόλες, φυλλοκινόνη, καροτενοειδή, χλωροφύλλη, φλαβονοειδή και σελήνιο. Αυτά τα συστατικά καθιστούν τα φιστίκια ανάμεσα στα 50 κορυφαία τρόφιμα όσον αφορά τη συνολική αντιοξειδωτική ικανότητα. Ωστόσο, οι ποσότητες μπορεί να διαφέρουν σημαντικά ανάλογα με τον γενετικό τύπο, τις συνθήκες πριν και μετά τη συγκομιδή, καθώς και τις

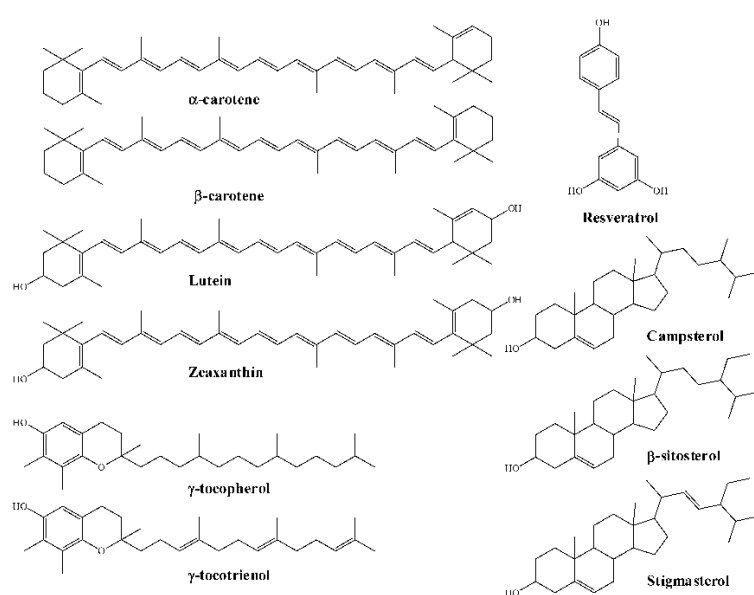
συνθήκες αποθήκευσης και τις διάφορες μεθόδους μέτρησης της αντιοξειδωτικής δραστηριότητας. [13]

Οι τοκοφερόλες και οι τοκοτριενόλες είναι λιποδιαλυτοί αντιοξειδωτικοί παράγοντες που διαθέτουν δραστηριότητα βιταμίνης Ε. Η βιταμίνη Ε λειτουργεί ως σημαντικός αντιοξειδωτικός παράγοντας κατά της οξειδωτικής τροποποίησης της LDL, η οποία θεωρείται ως το αρχικό γεγονός στην παθογένεια της αθηροσκλήρωσης. Η βιταμίνη Ε αποτελείται κυρίως από τέσσερις τοκοφερόλες (α-, β-, γ- και δ-) και τέσσερις τοκοτριενόλες (α-, β-, γ- και δ-).

Οι καροτενοειδείς ενώσεις μπορούν επίσης να δρουν ως αντιοξειδωτικά, και στον άνθρωπο, π.χ. η β-καροτίνη είναι πρόδρομος της βιταμίνης Α, μιας βιταμίνης που είναι απαραίτητη για τη σωστή λειτουργία του αμφιβληστροειδούς και έτσι προστατεύει τα μάτια από την εκφύλιση της ωχράς κηλίδας [29]. Τα φιστίκια αποτελούν πλούσια πηγή λουτεΐνης και ζεαξανθίνης (καροτενοειδή ξανθοφύλλες).

Το σελήνιο αναγνωρίζεται για τις αντικαρκινικές και αντιϊικές του ιδιότητες, ενώ είναι γνωστό ότι παίζει σημαντικό ρόλο στη λειτουργία και ανάπτυξη του αναπαραγωγικού συστήματος, στην ανοσολογική ικανότητα και στη διαδικασία της γήρανσης. [29]

Στο Σχήμα 1.6 φαίνονται οι μοριακές δομές των κυριότερων βιοδραστικών καροτενοειδών, στεροειδών και ρεσβερατρόλης στα κελυφωτά φιστίκια.



Σχήμα 1.6 Χημικές δομές των κυριότερων βιοδραστικών καροτενοειδών, στεροειδών και ρεσβερατρόλης στα φιστίκια.

1.4.5.1 Περιεκτικότητα σε φαινολικά συστατικά

Τα κελυφωτά φιστίκια κατατάσσονται ανάμεσα στα 50 τρόφιμα με το υψηλότερο αντιοξειδωτικό δυναμικό, αποτελώντας μια πλούσια πηγή φυτικών φαινολικών συστατικών [30]. Η σημαντική μεταβλητότητα που παρατηρείται στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των φαινολικών συστατικών τους οφείλεται σε διάφορους παράγοντες, όπως το περιβάλλον, η ποικιλία, οι συνθήκες ανάπτυξης, η συγκομιδή, η ωρίμανση, η επεξεργασία, η δειγματοληψία και οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται.

Η κύρια κατηγορία φαινολικών ενώσεων που περιέχονται στο φιστίκι περιλαμβάνει τα флаβονοειδή. Τα флаβονοειδή έχουν τη βασική σκελετική δομή C6-C3-C6 και, ανάλογα με τον βαθμό οξείδωσης και την υποκατάσταση στη θέση 3, μπορούν να διακριθούν περαιτέρω σε флаβόνες, флаβονοειδή, флаβονόλες και флаβονόνες, ισοφλαβόνες και ανθοκυανίνες. Οι ανθοκυανίνες, οι οποίες είναι υδατοδιαλυτές χρωστικές, εμφανίζονται φυσικά ως γλυκοζίτες [31]. Στο Σχήμα 1.7 φαίνονται οι δομές των κυριότερων флаβονοειδών στο κελυφωτό φιστίκι.

Τα κύρια φαινολικά συστατικά των κελυφωτών φιστικιών περιλαμβάνουν:

A) Φαινολικά οξέα, όπως τα υδροξυβενζοϊκά και υδροξυκινναμωμικά, με παραδείγματα το γαλλικό, το πρωτοκατεχουϊκό, το καφεϊκό, το φερουλικό, το σιναπικό, το χλωρογενικό, το π-κουμαρικό, το βανιλικό και το συριγγικό [14,32]

B) Φλαβονόλες, όπως η κατεχίνη, η καμφερόλη, η κερκετίνη [14,20].

Γ) Φλαβονόνες, όπως η ναριγγενίνη, η εριοδικτυόλη [14,32].

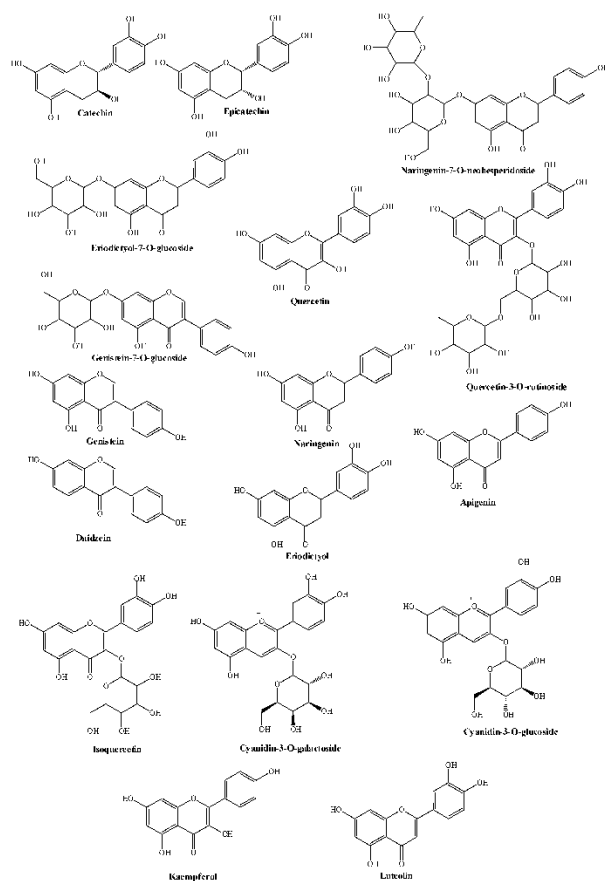
Δ) Ισοφλαβόνες, όπως η νταϊντζεΐνη και η γενιστεΐνη [12,33].

Ε) Φλαβόνες, όπως η λουτεολίνη και η απιγενίνη [32].

ΣΤ) Ανθοκυανιδίνες, όπως ο 3-Ο-γαλακτοζίτης της κυανιδίνης και ο 3-Ο-γλυκοζίτης της κυανιδίνης [12,14]

Ζ) Απλές φαινόλες, όπως η ρεσορκινόλη και η φλορογλουκινόλη

Η) Στιλβένια, όπως η φυτοαλεξίνη ρεσβερατρώλη ή αλλιώς 3,5,4'-τριυδροξυστιλβένιο [12,33].



Σχήμα 1.7 Τα κυριότερα φλαβονοειδή στο κελυφωτό φιστίκι.

1.5 Πτητικά συστατικά κελυφωτών φιστικιών

Το άρωμα είναι το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό που καθορίζει την ποιότητα των ξηρών καρπών, καθώς παίζει καθοριστικό ρόλο στην αποδοχή τους από τους καταναλωτές. Τα πτητικά συστατικά συμβάλλουν στο άρωμα όταν βρίσκονται σε συγκέντρωση που υπερβαίνει την ελάχιστη απαιτούμενη για να γίνουν αντιληπτά μέσω οργανοληπτικής δοκιμής, επιτρέποντας στους δοκιμαστές να περιγράψουν με ακρίβεια τα μοναδικά ποιοτικά χαρακτηριστικά της οσμής τους. Η ελάχιστη συγκέντρωση στην οποία μπορεί να αναγνωριστεί η παρουσία κάθε πτητικής ένωσης σε ένα τρόφιμο ονομάζεται κατώφλι αναγνώρισης οσμής. Αυτή η τιμή επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες και διαφέρει ανάλογα με το τρόφιμο [34]. Συχνά, επηρεάζεται επίσης από την ταυτόχρονη παρουσία άλλων πτητικών ενώσεων, οι οποίες μπορεί να έχουν συνεργιστική ή ανταγωνιστική δράση.

1.5.1 Πτητικά συστατικά νωπών κελυφωτών φιστικιών

Οι νωπές εδώδιμες φυτικές ύλες, συμπεριλαμβανομένων των σπέρματος των νωπών κελυφωτών φιστικιών, περιέχουν έναν σχετικά περιορισμένο αριθμό πτητικών συστατικών που ανήκουν στους δευτερογενείς μεταβολίτες τους. Αυτά περιλαμβάνουν τερπενικές ενώσεις (όπως υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, αλδεΐδες και κετόνες), αλκοόλες, αλδεΐδες, καρβονικά οξέα και τους εστέρες τους, καθώς και φαινόλες και τα παράγωγά τους, καθώς και ετεροκυκλικές ενώσεις. Οι πτητικοί δευτερογενείς μεταβολίτες προκύπτουν από τον καταβολισμό σακχάρων, αμινοξέων και λιπαρών οξέων. Η παραγωγή τους επηρεάζεται από γενετικούς, καλλιεργητικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες. Το κλίμα και τα χαρακτηριστικά του εδάφους στην περιοχή καλλιέργειας των δέντρων φιστικιάς φαίνεται να παίζουν σημαντικό ρόλο στη σύνθεση των πτητικών συστατικών των σπερμάτων των κελυφωτών φιστικιών, όπως και ο βαθμός ωρίμανσης των καρπών κατά τη συγκομιδή, καθώς και η μετασυλλεκτική ωρίμανση τους [35,36]. Ως εκ τούτου, αναμένεται ότι τα κελυφωτά φιστίκια της ίδιας ποικιλίας που προέρχονται από διαφορετικές περιοχές θα παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις στη σύνθεση των πτητικών τους συστατικών.

Τα πτητικά συστατικά των κελυφωτών φιστικιών έχουν μελετηθεί σε προηγούμενες έρευνες. Σύμφωνα με τους Kendirci και Oğur (2011), κατά την ανάλυση δειγμάτων πέντε τουρκικών ποικιλιών κελυφωτών φιστικιών, διαπιστώθηκε ότι τα πτητικά τους συστατικά αποτελούνταν κυρίως από τερπενικούς υδρογονάνθρακες (39,11-86,61%). Οι κυριότεροι από αυτούς ήταν το α -πινένιο, το οποίο είχε τη μεγαλύτερη συμβολή στο άρωμά τους, καθώς και το α -τερπινολένιο, το λεμονένιο και το μυρκένιο. Άλλες πτητικές ενώσεις που έχουν βρεθεί να συμβάλλουν στα χαρακτηριστικά γεύσης των συγκεκριμένων δειγμάτων περιλαμβάνουν δύο αλδεΐδες, την εννεανάλη και την 2-εξενάλη, καθώς και το 1-μεθυλο-1H-πυρρόλιο [37]. Η Penci και οι συνεργάτες της (2013) διαπίστωσαν ότι τρεις μονοτερπενικοί υδρογονάνθρακες (α -πινένιο, λεμονένιο, α -καρένιο) αποτελούν τα κύρια πτητικά συστατικά των Αργεντίνικων κελυφωτών φιστικιών της ποικιλίας Kerman. Η ανάλυση δειγμάτων κελυφωτών φιστικιών από διάφορες ποικιλίες και χώρες (Ιράν, Συρία, Τουρκία, Η.Π.Α.) αποκάλυψε ότι οι μονοτερπενικοί υδρογονάνθρακες είναι τα κυριότερα πτητικά συστατικά τους [38].

Οι διαθέσιμες πληροφορίες σχετικά με τα πτητικά συστατικά των νωπών κελυφωτών φιστικιών της εγχώριας ποικιλίας «Αιγίνης» είναι περιορισμένες. Σύμφωνα με πρόσφατη μελέτη [5], έχουν ταυτοποιηθεί πτητικά συστατικά, όπως μονοτερπενικοί

(α-πινένιο, α-τερπινολένιο) και σεσκιτερπενικοί υδρογονάνθρακες, αλκοόλες (αιθανόλη, εξανόλη, εννεανόλη), αλδεΐδες (εξανάλη, εννεανάλη), κετόνες, εστέρες λιπαρών οξέων και παράγωγα του πυρρολίου. Οι μονοτερπενικοί υδρογονάνθρακες εντοπίστηκαν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις.

1.5.2 Πτητικά συστατικά φρυγμένων κελυφωτών φιστικιών

Τα πτητικά συστατικά που προκύπτουν από τα φρυγμένα κελυφωτά φιστίκια περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων, ορισμένα προϊόντα της αντίδρασης Maillard, η οποία είναι η πιο σημαντική αντίδραση που συμβαίνει κατά τη διαδικασία φρύξης. Η φρύξη αναφέρεται στη διαδικασία ξηρής θέρμανσης, χωρίς την προσθήκη ελαίου, κυρίως φυτικών υλών, με σκοπό να επιτευχθούν μεταβολές στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους, όπως η γεύση, το άρωμα και το χρώμα, ώστε να γίνουν πιο ελκυστικά για τους καταναλωτές. Οι πτητικές ενώσεις που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της φρύξης είναι ετεροκυκλικές και περιλαμβάνουν κυρίως παράγωγα του φουρανίου, του πυρρολίου, του θειαζολίου και της πυραζίνης.

Οι Soliman et al. [39] πραγματοποίησαν την πρώτη ολοκληρωμένη έρευνα για την ανάλυση της σύνθεσης των πτητικών συστατικών που παράγονται κατά το φρύξιμο των φιστικιών Ιρανικής προέλευσης, σε θερμοκρασίες 200 έως 220°C για χρονικό διάστημα 20 έως 30 λεπτών. Στα δείγματα που αναλύθηκαν, τα κυριότερα πτητικά συστατικά που εντοπίστηκαν περιλάμβαναν παράγωγα της πυραζίνης (όπως η 2-μεθυλοπυραζίνη, η 2,6- και η 2,5-διμεθυλοπυραζίνη, καθώς και η 2-αιθυλο-5-ακετυλοπυραζίνη), καθώς και ενώσεις του πυρρολίου και του φουρανίου. Η 2,5-διμεθυλοπυραζίνη εντοπίστηκε σε υψηλότερη συγκέντρωση και διαπιστώθηκε ότι συμβάλλει σημαντικά στο άρωμα των φρυγμένων κελυφωτών φιστικιών. Η ύπαρξη αυτών των πτητικών πυραζινικών παραγώγων επιβεβαιώθηκε αρκετά χρόνια αργότερα από τον Aceña et al. [40], οι οποίοι μελέτησαν δείγματα κελυφωτών φιστικιών από δύο ποικιλίες (Kerman, Ισπανίας, και Fandooghi, Ιράν) μετά από φρύξη στους 160°C για 20 λεπτά. Στα δείγματα ταυτοποιήθηκαν πτητικά συστατικά όπως καρβονικά οξέα και οι εστέρες τους, αλδεΐδες, πυραζινικά παράγωγα, φουρανικά παράγωγα και φαινολικά παράγωγα.

Πρόσφατες μελέτες έχουν εξετάσει τις αλλαγές στη σύνθεση των πτητικών συστατικών της πρώτης ύλης μετά τη διαδικασία αλάτισης και φρυξίματος. Η Pencí et al. [38] διαπίστωσαν ότι η αλάτιση, ακολουθούμενη από φρύξη για 90 λεπτά στους 120°C, των

ωμών κελυφωτών φιστικιών οδήγησε σε αύξηση της περιεκτικότητάς τους σε α-πινένιο και 3-καρένιο, ενώ ταυτόχρονα παρατηρήθηκε μείωση της περιεκτικότητάς τους σε λεμονένιο. Παρόμοιες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί και για άλλα φλοιόκαρπα σπέρματα, όπως τα αμύγδαλα [41–43] και τα φουντούκια [44–46].

Όλες οι έρευνες καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η φρύξη συνοδεύεται από τον σχηματισμό νέων πτητικών συστατικών, τα οποία προσδίδουν στο προϊόν ένα χαρακτηριστικό άρωμα φρύξης (όπως φουρανικά, πυρρολικά και πυραζινικά παράγωγα), καθώς και από αύξηση της συγκέντρωσης ορισμένων συστατικών που υπήρχαν στην αρχική ύλη. Παράλληλα, υπάρχουν πτητικά συστατικά (όπως τερπενικές ενώσεις, αλδεΐδες και αλκοόλες) των οποίων η συγκέντρωση μειώνεται, καθώς και πτητικά συστατικά που δεν ανιχνεύονται στο προϊόν μετά τη φρύξη [47].

1.5.3 Ταυτοποίηση και προσδιορισμός των πτητικών συστατικών ενός τροφίμου

Η διαδικασία ταυτοποίησης και προσδιορισμού των πτητικών συστατικών των τροφίμων είναι απαιτητική, καθώς η συνολική τους συγκέντρωση στα τρόφιμα συνήθως είναι κάτω από 50 mg/kg. Επιπλέον, αυτά τα συστατικά αλληλεπιδρούν με λιπίδια, πρωτεΐνες και υδατάνθρακες που βρίσκονται στα τρόφιμα. Απαιτείται επίσης ιδιαίτερη προσπάθεια για να προσδιοριστεί ποια από αυτά συμβάλλουν στο άρωμα των τροφίμων, λόγω της περιορισμένης ευαισθησίας του διαθέσιμου εργαστηριακού εξοπλισμού σε σύγκριση με την ικανότητα του ανθρώπινου οσφρητικού συστήματος. [48] Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές που επιτρέπουν την αξιολόγηση του αρώματος ενός τροφίμου. Αυτές περιλαμβάνουν τις μεθόδους AEDA (Aroma Extract Dilution Analysis), CHARM Analysis, OAV (Odor Activity Value), OSME, NIF (Nasal Impact Frequency) και SNIF (Surface of Nasal Impact Frequency). [34,48] Για να μελετηθεί η σύνθεση των πτητικών συστατικών των τροφίμων, είναι απαραίτητο να απομονωθούν αυτά τα συστατικά από το αναλυτικό δείγμα, προκειμένου να εξαλειφθούν οι παρεμβολές που προκαλούνται από την παρουσία των κύριων συστατικών των τροφίμων.

1.5.3.1 Τεχνικές παραλαβής πτητικών ενώσεων από δείγμα τροφίμου

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την απομόνωση των πτητικών συστατικών από ένα δείγμα τροφίμου επιτρέπουν στη συνέχεια την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό τους μέσω ενόργανων αναλυτικών μεθόδων ή συνδυασμού αυτών.

Αυτές οι τεχνικές εκμεταλλεύονται την πτητικότητα ή τη διαλυτότητα των επιμέρους συστατικών. Διακρίνονται σε δύο κατηγορίες. Στην πρώτη περιλαμβάνονται οι μέθοδοι που βασίζονται στη διαλυτότητα των πτητικών συστατικών του δείγματος, οι οποίες είναι κυρίως τεχνικές εκχύλισης. Αυτές περιλαμβάνουν την απλή ή πολλαπλή εκχύλιση σε διαχωριστική χοάνη, την εξαντλητική εκχύλιση με τη χρήση συσκευής Soxhlet ή παρόμοιας συσκευής, την εκχύλιση υπερκρίσιμου σημείου με διοξείδιο του άνθρακα και την κατ' αντιστροφή εκχύλιση (Countercurrent Extraction), οι οποίες απαιτούν ειδικές συσκευές, καθώς και την εκχύλιση στερεής φάσης (Solid Phase Extraction) [48]. Στη δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνονται τεχνικές που εκμεταλλεύονται την πτητικότητα των πτητικών συστατικών του δείγματος, όπως η απόσταξη, οι τεχνικές μικροεκχύλισης δια στερεής φάσης (Solid Phase Microextraction) και οι τεχνικές υπερκείμενου χώρου (headspace analysis). Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι απόσταξης είναι η απόσταξη με υδρατμούς υπό κενό ή ατμοσφαιρική πίεση, καθώς και η μοριακή απόσταξη (η οποία πραγματοποιείται σε συνθήκες πολύ υψηλού κενού). Στις τεχνικές υπερκείμενου χώρου, οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες είναι αυτές που βασίζονται στην εκδίωξη των πτητικών συστατικών μέσω της εισαγωγής αδρανούς αερίου στο δείγμα και στην προσρόφησή τους σε ειδικά πολυμερικά ή άλλα υλικά, από τα οποία εκχυλίζονται με οργανικό διαλύτη ή αποδεσμεύονται σε υψηλή θερμοκρασία (Dynamic headspace, DHS). Επίσης, περιλαμβάνεται και η μέθοδος που στηρίζεται στην κατανομή των πτητικών συστατικών στο εσωτερικό ενός αεροστεγούς σφραγισμένου φιαλιδίου, όπου έχει μεταφερθεί το δείγμα (Static headspace, SHS). Από τις τεχνικές μικροεκχύλισης δια στερεής φάσης, χρησιμοποιείται αυτή που στηρίζεται στην προσρόφηση των πτητικών συστατικών του δείγματος σε ειδική ίνα, η οποία περιέχει κατάλληλο προσροφητικό υλικό. Μετά την κατανομή τους, όπως συμβαίνει και στην τεχνική SHS, τα πτητικά συστατικά συγκεντρώνονται στο εσωτερικό ενός αεροστεγούς κλειστού φιαλιδίου, όπου έχει μεταφερθεί η αέρια φάση πάνω από το δείγμα. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται θερμική εκρόφηση από την ίνα στη διάταξη θερμής έγχυσης τύπου split/splitless ενός αεριοχρωματογράφου (Headspace Solid Phase Microextraction ή HS-SPME).

1.6 Συμβολή στην ανθρώπινη υγεία

Πολλές έρευνες έχουν αποδείξει τα οφέλη των κελυφωτών φιστικιών για την ανθρώπινη υγεία. Αυτά είναι γνωστά για τις αντιοξειδωτικές, αντιφλεγμονώδεις,

αντικαρκινικές και καρδιοπροστατευτικές τους ιδιότητες. Επιπλέον, οι αντιμικροβιακές, αντι-ισχαιμικές και ανοσορρυθμιστικές τους δράσεις έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών [12,49].

Τα κελυφωτά φιστίκια είναι μια φυσική πηγή βιταμίνης B6, η οποία συμβάλλει στη μείωση των επιπέδων της ομοκυστεΐνης, ενός παράγοντα που σχετίζεται με την ανάπτυξη αθηρωματικών πλακών και αρτηριοσκλήρυνσης. Επιπλέον, περιέχουν λιπαρά οξέα που βοηθούν στη μείωση του κινδύνου καρδιοαγγειακών παθήσεων μέσω της βελτίωσης της σύνθεσης των λιποπρωτεϊνών [50]. Τα φιστίκια προσφέρουν προστασία από ασθένειες που σχετίζονται με υψηλές συγκεντρώσεις ελεύθερων ριζών, όπως οι καρδιοαγγειακές νόσοι και ο καρκίνος, ενώ παράλληλα συμβάλλουν στη μείωση της LDL χοληστερόλης, χωρίς να επηρεάζουν σημαντικά τη λιποπρωτεΐνη υψηλής πυκνότητας (HDL), γνωστή και ως «καλή» χοληστερόλη [22,25,51].

Η βιταμίνη B6 που περιέχεται στα κελυφωτά φιστίκια συμβάλλει στην παραγωγή αιμοσφαιρίνης, ενός κρίσιμου συστατικού του αίματος, και είναι ιδιαίτερα ωφέλιμη για άτομα που είναι επιρρεπή σε αναιμία [52]. Επιπλέον, αποτελούν καλή πηγή αργινίνης, η οποία είναι πρόδρομος του ενδογενούς αγγειοδιασταλτικού μονοξειδίου του αζώτου, βελτιώνοντας την ελαστικότητα των αρτηριών και μειώνοντας τον κίνδυνο σχηματισμού επικίνδυνων θρόμβων στο αίμα [16]. Τέλος, η υψηλή περιεκτικότητά τους σε κάλιο, σε σύγκριση με άλλους καρπούς, συμβάλλει στη μείωση των επιπέδων κορτιζόλης στο αίμα, της ορμόνης που σχετίζεται με το άγχος [53].

Οι καροτενοειδείς ενώσεις λουτεΐνη και ζεαξανθίνη που περιέχονται στα κελυφωτά φιστίκια προσφέρουν σημαντικά οφέλη για την υγεία των ματιών. Αυτές οι ενώσεις έχουν την ικανότητα να απορροφούν την καθημερινή ακτινοβολία που δέχονται τα μάτια, συμβάλλοντας έτσι στην πρόληψη της γεροντικής εκφύλισης της ωχράς κηλίδας. Επιπλέον, διευκολύνουν την ικανότητα των ματιών να φιλτράρουν τις επιβλαβείς ακτινοβολίες μικρού μήκους κύματος, μειώνοντας τις αρνητικές επιπτώσεις στον αμφιβληστροειδή χιτώνα [54].

Η κατανάλωση κελυφωτών φιστικιών, τα οποία διαθέτουν χαμηλό γλυκαιμικό δείκτη, σε συνδυασμό με γεύματα που έχουν υψηλό γλυκαιμικό δείκτη, οδηγεί σε σημαντική μείωση (20-30%) της μεταγευματικής απόκρισης γλυκόζης [22].

Επιπλέον, η κατανάλωση κελυφωτών φιστικιών σχετίζεται με καλύτερη διαχείριση του σωματικού βάρους, καθώς είναι πλούσια σε φυτικές ίνες σε σύγκριση με άλλα σνακ με

παρόμοια θερμιδική αξία, προσφέροντας αίσθημα κορεσμού για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα [55].

Η βιταμίνη B6 που περιέχεται στα κελυφωτά φιστίκια είναι απαραίτητη για την απορρόφηση των αμινοξέων από τον οργανισμό. Επιπλέον, η βιταμίνη B6 παίζει σημαντικό ρόλο στη σύνθεση της μυελίνης, του προστατευτικού περιβλήματος που περιβάλλει τις νευρικές ίνες. Αυτό διευκολύνει την ταχύτερη και πιο αποτελεσματική επικοινωνία μεταξύ των νευρών [56]. Το λινελαϊκό οξύ, το οποίο είναι πρόδρομος άλλων ω-6 λιπαρών οξέων, συμβάλλει στη μείωση του οξειδωτικού στρες και έχει νευροπροστατευτικές ιδιότητες [18].

B. Σκοπός

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη και ο συγκριτικός χαρακτηρισμός τεσσάρων ποικιλιών ελληνικού κελυφωτού φιστικιού ως προς συγκεκριμένες φυσικοχημικές παραμέτρους. Ειδικότερα, διερευνήθηκε η λιποπεριεκτικότητα, η σύσταση λιπαρών οξέων, το φαινολικό περιεχόμενο, η αντιοξειδωτική δράση και η σύσταση των πτητικών ενώσεων, με στόχο την ανάδειξη πιθανών διαφοροποιήσεων μεταξύ των ποικιλιών και της τοποθεσίας καλλιέργειάς τους.

Γ. Πειραματικό Μέρος

1. Δείγματα

Για την παρούσα μελέτη, πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία κελυφωτών φιστικιών διαφορετικών ποικιλιών από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, με στόχο τη διερεύνηση της σύστασής τους μέσω χημικών αναλύσεων. Τα δείγματα συλλέχθηκαν από το νησί της Αίγινας και από δύο περιοχές της Φθιώτιδας, τον Μώλο και τον Άγιο Κωνσταντίνο. Από την περιοχή της Αίγινας λήφθηκαν δείγματα από έξι διαφορετικές περιοχές κελυφωτών φιστικιών Αιγίνης ΠΟΠ όπως αναγράφονται στον *Πίνακα 1.1*.

Πίνακας 1.1 Κωδικοί δειγμάτων από την περιοχή της Αίγινας

<i>Αίγινα</i>	
<i>Περιοχή Δειγματοληψίας</i>	<i>Κωδικοί Δειγμάτων</i>
<i>Ράχη Μοσχώνα</i>	50.11.07.39
	50.11.08.66
	50.11.04.52
<i>Κυψέλη</i>	50.11.06.48
	50.11.08.32
<i>Περιβόλα</i>	50.11.04.46
	50.11.03.69
<i>Χλόη</i>	50.11.07.29
<i>Χαλικάκι</i>	50.11.08.22
<i>Άγιοι Ασώματοι</i>	50.11.06.64

Οι κωδικοί και οι ποικιλίες των δειγμάτων που λήφθηκαν από τη Φθιώτιδα αναγράφονται στον *Πίνακα 1.2*.

Όλα τα δείγματα κατά την άφιξή τους στο εργαστήριο αποφλοιώθηκαν, τοποθετήθηκαν σε αεροστεγώς σφραγιζόμενα σακουλάκια, και τοποθετήθηκαν στην κατάψυξη ώστε να διατηρηθούν σε σταθερές συνθήκες μέχρι την πραγματοποίηση των αναλύσεων.

Πίνακας 1.2 Κωδικοί δειγμάτων από την περιοχή της Φθιώτιδας.

Φθιώτιδα		
Περιοχή Δειγματοληψίας	Ποικιλία	Κωδικοί Δειγμάτων
Μώλος	Αιγίνης	A1
		A2
		A3
		A4
		A5
		A6
		A7
	Ποντίκης	P1
		P2
		P3
		P4
		P5
		P6
		P7
Άγιος Κωνσταντίνος	Ποντίκης	Molos 1
		Molos 2
		Molos 3
		Molos 4
		Molos 5
		Molos 6
Μώλος	Νυχάτο	Molos 7
		Molos 8
		Molos 9
		Molos 10
		Molos 11
		Molos 12

2. Μέθοδοι

2.1 Προσδιορισμός λιποπεριεκτικότητας

Η λιποπεριεκτικότητα των κελυφωτών φιστικιών προσδιορίστηκε μέσω ημισυνεχούς εκχύλισης με τη χρήση οργανικού διαλύτη στη συσκευή Soxhlet. Για την εκτέλεση της μεθόδου $5 \pm 0,1$ g από κάθε δείγμα ζυγίστηκε με ακρίβεια και τοποθετήθηκε σε φυσίγγιο εκχύλισης. Το φυσίγγιο με το δείγμα τοποθετήθηκε στον εκχυλιστήρα της συσκευής Soxhlet, ο οποίος συνδέθηκε με προζυγισμένη σφαιρική φιάλη των 500 mL. Ως διαλύτης εκχύλισης χρησιμοποιήθηκε το n-εξάνιο (200-350 mL) ο οποίος είναι ιδανικός για την απομόνωση/εκχύλιση των λιπαρών λόγω της εκλεκτικότητάς του.

Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε για τέσσερις ώρες, κατά τη διάρκεια των οποίων το n-εξάνιο διήλθε επανειλημμένα από το δείγμα, εκχυλίζοντας το λίπος. Μετά την ολοκλήρωση της εκχύλισης, ο διαλύτης απομακρύνθηκε με τη χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα κενού.

Μετά την εξάτμιση του διαλύτη η σφαιρική τοποθετήθηκε σε πυριαντήριο στους 105°C έως σταθερού βάρους. Η εκατοστιαία περιεκτικότητα σε λίπος προσδιορίστηκε με τον τύπο:

$$100\% \text{ λίπος} = \frac{m_{\text{λίπους}} \times 100}{m_{\text{αρχικό}}}$$

όπου:

$m_{\text{λίπους}}$ = το βάρος του λίπους (g)

$m_{\text{αρχικό}}$ = το βάρος του δείγματος (g)

Τα έλαια αποθηκεύτηκαν σε φιαλίδια, στα οποία εισήχθη αέριο άζωτο (N₂) για την προστασία τους από την οξείδωση. Στη συνέχεια, φυλάχθηκαν στο ψυγείο, προστατευμένα από το φως, μέχρι την ανάλυσή τους με αέρια χρωματογραφία για την ταυτοποίηση των λιπαρών οξέων.

2.2 % αναλογία λιπαρών οξέων

Για τον προσδιορισμό % περιεκτικότητας των λιπαρών οξέων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας GC-FID αφού έγινε αρχικά μετεστεροποίηση του λίπους. Σε δοκιμαστικό σωλήνα μεταφέρθηκε 0,1 g από το εκχυλισμένο έλαιο φιστικιού και προστέθηκαν 2 mL επτάνιο και 0,2 mL μεθανολικού διαλύματος KOH 2N. Ακολούθησε έντονη ανάδευση σε Vortex και στη συνέχεια το δείγμα παρέμεινε σε ηρεμία για περίπου 7,5 λεπτά. Λήφθηκε η επάνω στιβάδα, ακολούθησε διήθηση διαμέσου φίλτρου με PTFE φιλτράκια (Millex-FG, 13 mm, Millipore) και 1 μL από το διάλυμα εισήχθη στον αέριο χρωματογράφο μοντέλου 6890N Agilent Technologies εξοπλισμένου με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) (Agilent Technologies, Wilmington, DE, USA).

Η θερμοκρασία του εισαγωγέα ήταν 260°C, με λόγο split 50:1. Ως στήλη χρησιμοποιήθηκε η BP-20 (WAX), με διαστάσεις 30 m x 320 μm x 0.25 μm (SGE 054433, Trajan Scientific and Medical, Crownhill, United Kingdom). Το φέρον αέριο ήταν ήλιο (He) με ρυθμό ροής 2 mL/min.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου ήταν το εξής: αρχικά στους 180°C όπου παρέμεινε για 2 λεπτά. Στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξήθηκε με ρυθμό 30°C/min έως τους 260°C, όπου και παρέμεινε για επιπλέον 2 λεπτά.

Η θερμοκρασία του ανιχνευτή ιονισμού φλόγας ήταν 260°C. Η ροή του υδρογόνου ρυθμίστηκε στα 35 mL/min, ενώ ο συνθετικός αέρας παρεχόταν με ρυθμό ροής 340 mL/min. Παράλληλα, χρησιμοποιήθηκε άζωτο (N₂) ως make-up gas με ρυθμό ροής 25 mL/min.

Η ταυτοποίηση των λιπαρών οξέων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια πρότυπου διαλύματος μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (CRM181918, F.A.M.E. Mix, Supelco, Bellefonte, PA, USA) και η περιεκτικότητα των λιπαρών δόθηκε ως % ποσοστό χρησιμοποιώντας την εξίσωση:

$$\% \text{ ποσοστό οξέος} = \frac{\text{εμβαδόν κορυφής οξέος}}{\text{άθροισμα εμβαδών όλων των οξέων}} \times 100$$

2.3 Φαινολικό περιεχόμενο, αντιοξειδωτική ικανότητα

2.3.1 Παραλαβή μεθανολικού εκχύλισματος

Για τον προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής ικανότητας και των ολικών φαινολικών ενώσεων στα κελυφωτά φιστίκια, χρησιμοποιήθηκε μεθανολικό εκχύλισμα από τα δείγματα. Αρχικά, παρασκευάστηκε μεθανολικό διάλυμα MeOH/ H₂O (80:20 v/v) με 1% HCl, το οποίο θα λειτουργήσει ως διαλύτης εκχύλισης.

Κάθε δείγμα κονιορτοποιήθηκε σε γουδί για να την εξασφάλιση της ομοιομορφίας και ελήφθησαν 0,5 g σε δοκιμαστικό σωλήνα και προστέθηκαν 10 mL από το μεθανολικό διάλυμα. Η διαδικασία εκχύλισης ενισχύθηκε με τη χρήση υπερήχων για 15 λεπτά στους 20°C, με το λουτρό υπερήχων BANDELIN SONOREX (Electronic GmbH & Co. KG, Berlin, Germany).

Ακολούθησε 24ωρη παραμονή των δειγμάτων στους 4°C, ώστε να ολοκληρωθεί η εκχύλιση. Μετά από αυτήν την περίοδο, εφαρμόστηκαν ξανά υπέρηχοι στο διάλυμα για επιπλέον 15 λεπτά στους 20°C. Στη συνέχεια, τα δείγματα υποβλήθηκαν σε φυγοκέντρωση για 15 λεπτά στις 10.000 στροφές, χρησιμοποιώντας τη φυγόκεντρο Heraeus Biofuge primo R (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, Massachusetts, U.S.).

Το υπερκείμενο εκχύλισμα συλλέχθηκε προσεκτικά και αραιώθηκε με το αρχικό μεθανολικό διάλυμα μέχρι να φτάσει σε τελικό όγκο 20 mL. Τα τελικά μεθανολικά εκχυλίσματα φυλάχθηκαν στους -20°C για να διατηρηθούν έως τη στιγμή των μετρήσεων, εξασφαλίζοντας έτσι τη σταθερότητά τους για μελλοντική ανάλυση της αντιοξειδωτικής τους ικανότητας και των ολικών φαινολικών ενώσεων.

2.3.2 Ολικό φαινολικό περιεχόμενο

Ο προσδιορισμός του ολικού φαινολικού περιεχομένου στα κελυφωτά φιστίκια έγινε με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu. Είναι μια φωτομετρική μέθοδος που βασίζεται στην οξείδωση των φαινολών, ενώ ταυτόχρονα ανάγονται το φωσφορομολυβδενικό και το φωσφοροβολφραμικό οξύ, τα οποία συνθέτουν το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Η μέτρηση της οπτικής πυκνότητας ή απορρόφησης γίνεται στο μέγιστο μήκος κύματος απορρόφησης (λ_{max}) των 765 nm.

2.3.2.1 Πρότυπη καμπύλη γαλλικού οξέος

Για τον προσδιορισμό των ολικών φαινολικών στα κελυφωτά φιστίκια με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu, κατασκευάστηκε πρότυπη καμπύλη γαλλικού οξέος. Η καμπύλη αυτή επιτρέπει τη μετατροπή των μετρήσεων απορρόφησης σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος, ώστε τα αποτελέσματα να εκφράζονται με ακρίβεια ως mg ισοδυνάμων γαλλικού οξέος ανά 100 g δείγματος. Αυτή η διαδικασία επιτρέπει τη σύγκριση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε ολικές φαινολικές ενώσεις, βασιζόμενη σε ένα κοινώς αποδεκτό πρότυπο, το γαλλικό οξύ.

Για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης γαλλικού οξέος, παρασκευάστηκε, αρχικά, stock διάλυμα γαλλικού οξέος συγκέντρωσης 1000 ppm σε συνολικό όγκο 250 mL. Συγκεκριμένα, ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό $0,250 \pm 0,001$ g γαλλικού οξέος, το οποίο μεταφέρθηκε προσεκτικά σε ογκομετρική φιάλη των 250 mL. Η φιάλη στη συνέχεια συμπληρώθηκε με μεθανολικό διάλυμα MeOH / H₂O (60:40 v/v) μέχρι τον τελικό όγκο, εξασφαλίζοντας την επιθυμητή συγκέντρωση.

Ακολούθησε η παρασκευή σειράς αραιωμένων διαλυμάτων από το stock διάλυμα γαλλικού οξέος, με συγκεντρώσεις 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm, 150 ppm, και 200 ppm. Οι κατάλληλοι όγκοι από το stock διάλυμα μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 10 mL ως εξής: 500 μL , 750 μL , 1000 μL , 1500 μL , και 2000 μL , αντίστοιχα. Κάθε διάλυμα συμπληρώθηκε με το ίδιο μεθανολικό διάλυμα MeOH / H₂O (60:40 v/v) μέχρι τη χαραγή, ώστε να επιτευχθούν οι απαιτούμενες συγκεντρώσεις.

2.3.2.2 Πειραματική πορεία

Η αντίδραση Folin-Ciocalteu πραγματοποιείται σε βασικές συνθήκες και για τον σκοπό αυτό παρασκευάστηκε διάλυμα Na_2CO_3 20% w/v, ώστε να ρυθμιστεί το pH του μείγματος.

Σε ογκομετρικές φιάλες των 5 mL προστέθηκαν 0,2 mL από το μεθανολικό εκχύλισμα κάθε δείγματος, 2,3 mL απεσταγμένου H_2O , και 0,25 mL αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu. Μετά από 3 λεπτά, προστέθηκαν 0,5 mL του διαλύματος Na_2CO_3 20% w/v, και ο όγκος συμπληρώθηκε μέχρι τα 5 mL με απεσταγμένο νερό. Τα διαλύματα τοποθετήθηκαν σε σκοτεινό μέρος για 2 ώρες, ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τα πρότυπα διαλύματα του γαλλικού οξέος. Ως τυφλό (blank) χρησιμοποιήθηκε διάλυμα που περιείχε όλα τα αντιδραστήρια της αντίδρασης (απεσταγμένο H_2O , Folin-Ciocalteu, Na_2CO_3), χωρίς όμως την προσθήκη μεθανολικού εκχυλίσματος.

Μετά το πέρας των δύο ωρών, πραγματοποιήθηκε μέτρηση της απορρόφησης στα 725 nm στο όργανο TECAN INFINITE M NANO (Tecan Group Ltd, Switzerland) και η συγκέντρωση των φαινολικών εκφράστηκε ως ισοδύναμα γαλλικού οξέος ανά 100 g δείγματος, με τη βοήθεια της πρότυπης καμπύλης γαλλικού οξέος, προσφέροντας ένα συγκρίσιμο μέτρο για την περιεκτικότητα σε ολικές φαινολικές ενώσεις των δειγμάτων. Η απορρόφηση κάθε δείγματος μετρήθηκε εις διπλούν.

2.3.3 Αντιοξειδωτική ικανότητα

Η μέθοδος DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) αυτή εισήχθη το 1995 από τους Brand-Williams et al. και είναι μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους για την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας φυτικών δειγμάτων. Η μέθοδος αξιολογεί την αντιοξειδωτική δράση/ικανότητα με βάση την ικανότητα των αντιοξειδωτικών μορίων να αλληλεπιδρούν με τη σταθερή αζωτούχα ρίζα 1,1 διφαινυλ-2-πικρυλυδραζύλιο ($\text{DPPH}^\cdot$). Το 1,1 διφαινυλ-2-πικρυλυδραζύλιο ($\text{DPPH}^\cdot$) είναι μια σταθερή ρίζα με μωβ χρώμα που απορροφά στα 517 nm. Η αναγωγή της ρίζας οδηγεί σε αλλαγή του χρώματος του διαλύματος από μωβ σε κίτρινο, μια αλλαγή που σχετίζεται με τη συγκέντρωση της αντιοξειδωτικής ένωσης και προκαλεί αντίστοιχη μείωση της οπτικής απορρόφησης στα 517 nm.

2.3.3.1 Πρότυπη καμπύλη Trolox

Για τον προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής ικανότητας των κελυφωτών φιστικιών, κατασκευάστηκε πρότυπη καμπύλη Trolox. Αυτή η καμπύλη επιτρέπει την ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων της δοκιμής με τη ρίζα 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH), καθώς διευκολύνει τη μετατροπή των μετρήσεων απορρόφησης σε ισοδύναμα Trolox. Έτσι, τα αποτελέσματα εκφράζονται με σαφήνεια ως mmol ισοδυνάμων Trolox / kg ξηρού δείγματος, επιτρέποντας τη σύγκριση της αντιοξειδωτικής ικανότητας των δειγμάτων σε σχέση με το πρότυπο αντιοξειδωτικό Trolox.

Για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης Trolox, παρασκευάστηκε stock διάλυμα συγκέντρωσης 1000 ppm. Για τον σκοπό αυτό, διαλύθηκαν σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL, 100 mg Trolox και συμπληρώθηκε ο όγκος με μεθανόλη (MeOH) (stock διάλυμα). Ακολούθως, παρασκευάστηκαν διαλύματα αραιώσεων με συγκεντρώσεις 10 ppm, 25 ppm, 40 ppm, 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm, 125 ppm, 150 ppm, 175 ppm, 200 ppm.

Για την παρασκευή των διαλυμάτων αραιώσεων, προστέθηκαν κατάλληλοι όγκοι από το stock διάλυμα, σε ογκομετρικές φιάλες των 10 mL, ως εξής: 100 μ l, 250 μ l, 400 μ l, 500 μ l, 750 μ l, 1000 μ l, 1250 μ l, 1500 μ l, 1750 μ l και 2000 μ l, και στη συνέχεια συμπληρώθηκε ο όγκος με MeOH μέχρι τα 10 mL.

2.3.3.2 Πειραματική πορεία

Αρχικά, παρασκευάστηκε stock διάλυμα 0,1 mM DPPH σε μεθανόλη (MeOH). Για την παρασκευή του διαλύματος, ζυγίστηκαν με ακρίβεια 0,0392 g $\pm$ 0,001 g DPPH σε αναλυτικό ζυγό και αραιώθηκαν με μεθανόλη έως τα 100 mL. Λόγω της υψηλής φωτοευαισθησίας του DPPH, η ογκομετρική φιάλη καλύφθηκε με αλουμινόφυλλο, ώστε να προστατευθεί από την έκθεση στο φως. Στη συνέχεια, το διάλυμα αποθηκεύτηκε στο ψυγείο για να διατηρηθεί η σταθερότητά του και να αποφευχθεί τυχόν αποικοδόμηση.

Σε πλαστική κυψελίδα χωρητικότητας 5 mL, προστέθηκαν 0,1 mL μεθανολικού εκχυλίσματος κάθε δείγματος και αραιώθηκαν με 2,9 mL από το διάλυμα ρίζας DPPH (0,1 mM σε MeOH). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε σκοτεινό μέρος για 15 λεπτά, προκειμένου να ολοκληρωθεί η αντίδραση, και στη συνέχεια μετρήθηκε η απορρόφησή τους σε φασματόμετρο UV-Vis TECAN INFINITE M NANO (Tecan Group Ltd, Switzerland) στα 517 nm. Ως τυφλό για κάθε μέτρηση χρησιμοποιήθηκαν 3 mL από το

μεθανολικό εκχύλισμα κάθε δείγματος, χωρίς την προσθήκη της ρίζας DPPH. Η μέτρηση έγινε εις διπλούν για κάθε δείγμα και λήφθηκε ο μέσος όρος των απορροφήσεων.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τα πρότυπα δείγματα Trolox.

Με τη βοήθεια της πρότυπης καμπύλης Trolox, τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε mmol ισοδυνάμων Trolox ανά kg ξηρού δείγματος, επιτρέποντας την ποσοτική εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας κάθε εκχυλίσματος σε σχέση με το πρότυπο Trolox. Η μέθοδος αυτή παρέχει αξιόπιστες συγκριτικές τιμές της αντιοξειδωτικής δράσης των δειγμάτων μέσω της απορρόφησης του DPPH.

2.4 Πτητικά συστατικά

Για την παραλαβή των πτητικών ενώσεων στα κελυφωτά φιστίκια χρησιμοποιήθηκε η τεχνική HS-SPME (Headspace Solid-Phase Microextraction), ενώ για την ταυτοποίησή τους εφαρμόστηκε η τεχνική GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry).

Οι συνθήκες για την εξαγωγή των πτητικών συστατικών από τα σπέρματα των δειγμάτων κελυφωτών φιστικιών επιλέχθηκαν με βάση τα αποτελέσματα προκαταρκτικών δοκιμών. Σκοπός αυτών των δοκιμών ήταν να επιτευχθεί η εξαγωγή ενός όσο το δυνατόν πιο αντιπροσωπευτικού κλάσματος των πτητικών συστατικών από το δείγμα, τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά. Μελετήθηκαν διάφορες συνθήκες δειγματοληψίας HS-SPME, οι οποίες περιλάμβαναν την ποσότητα του δείγματος, τον όγκο του NaCl, τον χρόνο εξισορρόπησης και τη συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου, που ήταν η 4-μέθυλ-2-πεντανόλη.

Ζυγίστηκε $1 \pm 0,1$ g δείγματος και τοποθετήθηκε σε γυάλινο φιαλίδιο 10 mL. Προστέθηκαν 3 mL διαλύματος NaCl 5% w/v, 10 μ L του διαλύματος εσωτερικού προτύπου 4-μέθυλ-2-πεντανόλης (τελικής συγκέντρωσης 81 ppm) και μαγνητάκι. Μετά την ερμητική σφράγιση του φιαλιδίου με septum Teflon/σιλικόνης, τοποθετήθηκε σε θερμοστατική συσκευή στους 50°C και αφέθηκε υπό συνεχή ανάδευση για 10 λεπτά, προκειμένου να επέλθει εξισορρόπηση της συγκέντρωσης των πτητικών συστατικών μεταξύ του δείγματος και του εσωτερικού διακένου του φιαλιδίου.

Στη συνέχεια, η ίνα DVB/CAR/PDMS 50/30 μ m (Supelco, Bellefonte, PA, USA) εκτέθηκε για 15 λεπτά στον υπερκείμενο χώρο του φιαλιδίου, υπό συνεχόμενη ανάδευση και σε σταθερή θερμοκρασία 50°C για τη συλλογή των πτητικών ενώσεων.

Ακολούθως, η ίνα αποσύρθηκε και τοποθετήθηκε στον εισαγωγέα έγχυσης του αέριου χρωματογράφου (split/splitless injection). Τα πτητικά συστατικά μεταφέρονται μέσω του φέροντος αερίου στην τριχοειδή στήλη του χρωματογράφου.

Για τον αεριοχρωματογραφικό διαχωρισμό των πτητικών ενώσεων που είχαν εκροφηθεί από την ίνα SPME, χρησιμοποιήθηκε σύστημα GC/MS. Ο αέριος χρωματογράφος ήταν της εταιρείας Agilent Technologies μοντέλο 7890A και το φασματόμετρο μαζών της εταιρείας Agilent Technologies, μοντέλο 5975C (Agilent Technologies, Wilmington, DE, USA).

Ο διαχωρισμός πραγματοποιήθηκε σε τριχοειδή στήλη DB-5MS (cross linked 5% PH ME siloxane, 60m x 0.32mm x 1μm) και οι θερμοκρασιακές συνθήκες του φούρνου ήταν οι εξής: αρχικά παρέμεινε στους 45°C για 2 λεπτά, στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξήθηκε με ρυθμό 10°C/λεπτό έως τους 155°C, ακολούθησε αύξηση με ρυθμό 7°C/λεπτό έως τους 180°C, αυξήθηκε με ρυθμό 10°C/λεπτό μέχρι τους 195°C και τέλος με ρυθμό 20°C/λεπτό έως τους 260°C, όπου και παρέμεινε για 5 λεπτά. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε ήλιο υψηλής καθαρότητας με ροή 1mL/min. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα ήταν 270°C σε split ratio 2:1 για 2 λεπτά.

Οι συνθήκες του φασματογράφου μάζας ήταν οι εξής:

Θερμοκρασία γραμμής μεταφοράς (transfer line): 270°C

Θερμοκρασία θαλάμου ιονισμού: 230°C

Θερμοκρασία τετράπολου: 150 °C

Ενέργεια ιονισμού 70 eV και το εύρος σάρωσης (m/z) ήταν 29 και 350 amu.

Η ταυτοποίηση των ενώσεων έγινε με χρήση της βιβλιοθήκης μαζών Wiley7-Nist05 (NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library with Search Program, data version NIST 05, software version 2.3d) και με τους σχετικούς δείκτες κατακράτησης με τη βοήθεια προτύπου διαλύματος αλκανίων C8-C20 (Fluka, Buchs, Switzerland).

2.5 Στατιστική Ανάλυση

Αρχικά, κατά την στατιστική επεξεργασία, χρησιμοποιήθηκε το απλό μοντέλο με την επίδραση μιας μόνο μεταβλητής [one way – ANalysis Of VAriance (ANOVA)] χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση διακύμανσης των αποτελεσμάτων λιποπεριεκτικότητας, % αναλογία λιπαρών οξέων, φαινολικού παριεχομένου, αντιοξειδωτικής δράσης και πτητικών ενώσεων. Με τη μέθοδο αυτή, έγινε γνωστό ποιες από τις παραπάνω παραμέτρους είναι στατιστικά σημαντικές.

Έπειτα, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της Πολυμεταβλητής Ανάλυσης της Διακύμανσης (Multivariate ANalysis Of VAriance-MANOVA), η οποία αποτελεί επέκταση της βασικής ανάλυσης διακύμανσης σε καταστάσεις στις οποίες έχουν μετρηθεί περισσότερες από μία μεταβλητές.

Τέλος, ακολούθησε η Γραμμική Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA), μια επέκταση της MANOVA, η οποία δίνει τη δυνατότητα να καθοριστούν οι μεταβλητές που δίνουν καλύτερες διακρίσεις ομάδων, καθώς και ποιες ομάδες διαφέρουν [57]. Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για τη στατιστική ανάλυση των δεδομένων ήταν το SPSS, v.23.0 (IBM, New York, 2014).

Δ. Αποτελέσματα - Συζήτηση

1. Προσδιορισμός λιποπεριεκτικότητας

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε ολικό λίπος προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Soxhlet, η οποία βασίζεται στην εκχύλιση των λιπιδίων με οργανικό διαλύτη υπό αναρροή. Ο διαλύτης εξατμίζεται, συμπυκνώνεται και διαβρέχει συνεχώς το δείγμα για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, διασφαλίζοντας την πλήρη απομάκρυνση του λιπιδικού κλάσματος. Η μέθοδος είναι ευρέως διαδεδομένη για τον προσδιορισμό λιπαρών σε ελαιούχους καρπούς όπως το φιστίκι, λόγω της ακρίβειας και επαναληψιμότητάς της.

Στον Πίνακα 1.1 δίνονται οι μέσοι όροι για κάθε ποικιλία σε λίπος %w/w, συνοδευόμενοι από την τυπική τους απόκλιση. Οι στατιστικοί εκθέτες, που περιλαμβάνονται μετά από ανάλυση διακύμανσης (one-way ANOVA), υποδεικνύουν τις στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων όρων. Οι διαφορές αυτές έχουν αξιολογηθεί με βάση την πολλαπλή σύγκριση των μέσων τιμών, ώστε να διαπιστωθεί εάν και κατά πόσο οι τιμές περιεκτικότητας σε λίπος διαχωρίζουν τις ποικιλίες.

Πίνακας 1.1 Περιεκτικότητα % w/w σε λίπος των κελυφωτών φιστικικιών ανά ποικιλία.

Ποικιλία	Περιεκτικότητα σε λίπος %w/w
Αιγίνης (ΠΟΠ)	57,97±3,18 ^d
Αιγίνης (Μώλος)	47,60±1,02 ^a
Ποντίκης (Άγιος Κωνσταντίνος)	45,11±2,26 ^a
Ποντίκης (Μώλος)	51,25±2,33 ^b
Νυχάτο (Μώλος)	51,95±2,33 ^c

^{a,b,c...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε στήλη υποδηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$)

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα φαίνεται πως η ποικιλία Αιγίνης (ΠΟΠ) βρίσκεται υψηλότερα σε περιεκτικότητα % w/w (57,97±3,18 % w/w) και διαφοροποιείται στατιστικά από τις υπόλοιπες ποικιλίες. Ακολουθούν οι ποικιλίες Νυχάτο (51,95±2,33%) και Ποντίκης (Μώλος) (51,25±2,33%) οι οποίες και αυτές έχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές και μεταξύ τους και με τις υπόλοιπες. Χαμηλότερη

περιεκτικότητα % w/w σε λίπος έχουν οι ποικιλίες Αιγίνης (Μώλος) ($47,60 \pm 1,02\%$) και Ποντίκης (Άγιος Κωνσταντίνος) ($45,11 \pm 2,26\%$), που αν και διαφοροποιούνται στατιστικά από τις υπόλοιπες, μεταξύ τους δεν φαίνεται να έχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

Η λιποπεριεκτικότητα στις ποικιλίες που μελετήθηκαν κυμάνθηκε από 45,11 έως 57,97 % w/w, εύρος που συμφωνεί με τις τιμές που αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία. Ο Tomaino et al. [51] ανέφεραν λιποπεριεκτικότητα 53,6% για την ποικιλία Bronte, ενώ οι Gharibi et al. [58] κατέγραψαν τιμές από 48,4% έως 57,3% σε δείγματα από διαφορετικές περιοχές του Ιράν. Αντίστοιχα, η μελέτη των Kelebek et al. [59] σε τουρκικές ποικιλίες ανέδειξε περιεκτικότητα σε λιπίδια μεταξύ 51,3% και 59,8%. Τα δεδομένα αυτά επιβεβαιώνουν ότι η λιποπεριεκτικότητα παρουσιάζει σχετικά μικρή μεταβλητότητα ανάμεσα στις ποικιλίες και επηρεάζεται σε περιορισμένο βαθμό από γεωγραφικούς ή περιβαλλοντικούς παράγοντες.

2. % αναλογία λιπαρών οξέων

Για την ανάλυση της σύστασης των λιπαρών οξέων, τα δείγματα μετεστεροποιήθηκαν ώστε να προκύψουν μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων, οι οποίοι στη συνέχεια αναλύθηκαν με αέρια χρωματογραφία και ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID). Η τεχνική αυτή επιτρέπει τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό των επιμέρους λιπαρών οξέων βάσει του χρόνου κατακράτησης και της έντασης των κορυφών, με υψηλή ακρίβεια και ευαισθησία.

Με τη βοήθεια πρότυπου διαλύματος μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων ταυτοποιήθηκαν τα εξής λιπαρά οξέα: παλμιτικό οξύ (C16), παλμιτελαϊκό οξύ (C16:1), σταετικό οξύ (C18), ελαϊκό οξύ (C18:1), λινελαϊκό οξύ (C18:2), α-λινολενικό οξύ (C18:3) και αραχιδονικό οξύ (C20:4). Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζεται ο μέσος όρος της % αναλογίας τους σε κάθε ποικιλία, συνοδευόμενη από τους στατιστικούς εκθέτες, που περιλαμβάνονται μετά από ανάλυση διακύμανσης (one-way ANOVA) και υποδεικνύουν τις στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων όρων.

Πίνακας 2.1 % αναλογία λιπαρών οξέων ανά ποικιλία.

	C16	C16:1	C18	C18:1	C18:2	C18:3	C20:4
<i>Αιγίνης (ΠΟΠ)</i>	9,26±0,24 ^a	0,8±0,06 ^a	1,46±0,11 ^a	71,00±1,19 ^a	16,76±0,99 ^b	0,30±0,00 ^a	0,40±0,00 ^b
<i>Αιγίνης (Μώλος)</i>	9,50±0,05 ^a	1,00±0,00 ^b	1,80±0,00 ^c	74,70±0,04 ^c	12,40±0,04 ^a	0,30±0,00 ^a	0,30±0,00 ^a
<i>Ποντίκης (ΑΚ)</i>	9,90±0,28 ^b	1,00±0,00 ^b	1,55±0,07 ^a	73,35±0,21 ^b	13,55±0,07 ^a	0,30±0,00 ^a	0,40±0,00 ^b
<i>Ποντίκης (Μώλος)</i>	9,20±0,42 ^a	0,95±0,07 ^b	2,15±0,21 ^d	75,45±0,46 ^d	11,65±4,31 ^a	0,30±0,00 ^a	0,35±0,07 ^{a,b}
<i>Νυχάτο (Μώλος)</i>	9,90±0,28 ^b	0,95±0,07 ^b	1,70±0,00 ^b	72,90±0,42 ^b	13,90±0,71 ^a	0,30±0,00 ^a	0,40±0,00 ^b

^{a,b,c,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε στήλη υποδηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$)

Το λιπαρό οξύ που βρίσκεται αναλογικά σε μεγαλύτερη συγκέντρωση σε όλες τις ποικιλίες είναι το ελαϊκό οξύ (C18:1) με πολύ σημαντική διαφορά από τα υπόλοιπα. Ακολουθούν το λινελαϊκό οξύ (C18:2) και το παλμιτικό οξύ (C16) με σχετικά μικρή διαφορά συγκεντρώσεων. Τα παλμιτελαϊκό οξύ (C16:1), στεατικό οξύ (C18) βρίσκονται σε παραπλήσιες, αλλά ακόμα μικρότερες συγκεντρώσεις και ακολουθούν τα α-λινολενικό οξύ (C18:3) και αραχιδονικό οξύ (C20:4) σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις.

Παλμιτικό οξύ (C16)

Για το παλμιτικό οξύ, φαίνεται πως οι ποικιλίες Ποντίκης (ΑΚ) και Νυχάτο (Μώλος) δεν έχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους και έχουν μεγαλύτερη αναλογικά συγκέντρωση από τις υπόλοιπες, οι οποίες δεν διαφοροποιούνται ούτε αυτές στατιστικά.

Παλμιτελαϊκό οξύ (C16:1)

Μικρότερη συγκέντρωση φαίνεται να έχει η ποικιλία Αιγίνης (ΠΟΠ) η οποία έχει στατιστικά σημαντικές διαφορές από τις υπόλοιπες.

Στεατικό οξύ (C18)

Μεγαλύτερη συγκέντρωση στεατικού οξέος φαίνεται να έχει η ποικιλία Ποντίκης (Μώλος). Ακολουθεί η Αιγίνης (Μώλος) και η Νυχάτο (Μώλος). Οι τρεις αυτές ποικιλίες έχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, αλλά και με τις άλλες δυο. Μικρότερη συγκέντρωση σε αυτό το λιπαρό οξύ έχουν οι ποικιλίες Ποντίκης (ΑΚ) και Αιγίνης (ΠΟΠ), οι οποίες δεν διαφέρουν στατιστικά.

Ελαϊκό οξύ (C18:1)

Κατά αύξουσα, αναλογικά, συγκέντρωση βρίσκονται οι ποικιλίες Αιγίνης (ΠΟΠ), Ποντίκης (ΑΚ) – Νυχάτο (Μώλος), Αιγίνης (Μώλος), Ποντίκης (Μώλος). Οι ποικιλίες στατιστικά σημαντικές διαφορές, εκτός από τις Ποντίκης (ΑΚ) και Νυχάτο (Μώλος).

Λινελαϊκό οξύ (C18:2)

Η ποικιλία Αιγίνης (ΠΟΠ) έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση λινελαϊκού οξέος και έχει στατιστικά σημαντικές διαφορές από τις υπόλοιπες, οι οποίες δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές.

α-λινολενικό οξύ (C18:3)

Όλες οι ποικιλίες έχουν παραπλήσιες συγκεντρώσεις για αυτό το λιπαρό οξύ και δεν διαφοροποιούνται στατιστικά μεταξύ τους.

Αραχιδονικό οξύ (C:20)

Οι ποικιλίες Αιγίνης (ΠΟΠ), Ποντίκης (ΑΚ) και Νυχάτο (Μώλος) έχουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, ενώ διαφοροποιούνται από την Αιγίνης (Μώλος) η οποία έχει τη μικρότερη συγκέντρωση. Η ποικιλία Ποντίκης (Μώλος) δεν έχει στατιστικές διαφορές σε σχέση με τις υπόλοιπες.

Το προφίλ των λιπαρών οξέων στις ποικιλίες της παρούσας μελέτης παρουσίασε σταθερότητα ως προς τη σύνθεση, με κυρίαρχο το ελαϊκό οξύ (C18:1), ακολουθούμενο από το λινελαϊκό (C18:2) και το παλμιτικό οξύ (C16:0). Οι συγκεντρώσεις του ελαϊκού οξέος κυμάνθηκαν από 71,00% έως 75,45%, του λινελαϊκού από 11,65% έως 16,76% και του παλμιτικού από 9,20% έως 9,90%. Η ποσοτική ιεράρχηση των λιπαρών οξέων διατηρήθηκε σε όλες τις ποικιλίες ως: C18:1 > C18:2 > C16:0, γεγονός που συνάδει με προηγούμενες δημοσιευμένες μελέτες.

Οι Esteki et al. [60], σε 134 εμπορικά δείγματα φιστικιών από διάφορες χώρες, ανέφεραν μέσες συγκεντρώσεις 56,4% για το ελαϊκό, 24,3% για το λινελαϊκό και 10,8% για το παλμιτικό οξύ. Οι Kelebek et al. [59] αναφέρουν εύρος συγκέντρωσης 52,9–59,7% για το ελαϊκό, 21,5–28,2% για το λινελαϊκό και 9,8–12,1% για το παλμιτικό, ανάλογα με την ποικιλία και την καλλιεργητική τεχνική. Σε σύγκριση με αυτά τα δεδομένα, οι ελληνικές ποικιλίες της παρούσας μελέτης εμφανίζουν αυξημένο

ποσοστό μονοακόρεστου (ελαϊκού) και μειωμένο πολυακόρεστου (λινελαϊκού) λιπαρού οξέος, γεγονός που υποδηλώνει μεγαλύτερη οξειδωτική σταθερότητα.

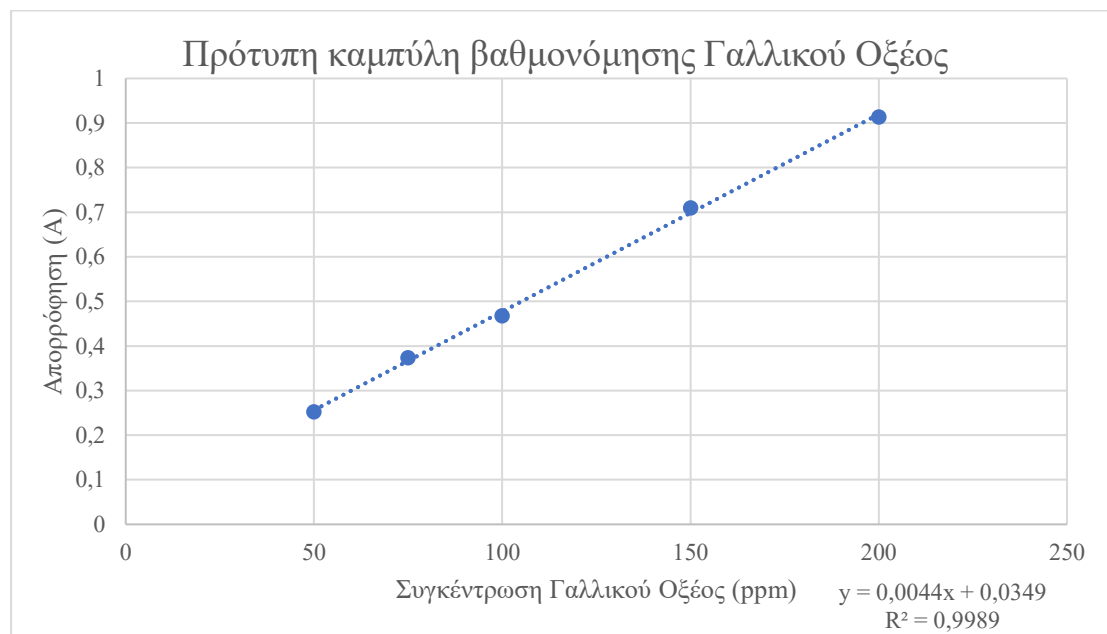
3. Φαινολικό περιεχόμενο, αντιοξειδωτική δράση

3.1 Προσδιορισμός περιεχομένου ολικών φαινολικών ενώσεων κελυφωτών φιστικιών

Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο των δειγμάτων εκτιμήθηκε φασματοφωτομετρικά με τη μέθοδο Folin–Ciocalteu. Το αντιδραστήριο Folin αντιδρά με φαινολικές ενώσεις παρουσία αλκαλικού περιβάλλοντος, σχηματίζοντας ένα μπλε σύμπλοκο, η απορρόφηση του οποίου μετράται στα 760–765 nm. Η μέθοδος είναι απλή και επαναλήψιμη, παρέχοντας συνολική εκτίμηση του φαινολικού φορτίου των εκχυλισμάτων.

Σύμφωνα με τις μετρήσεις απορρόφησης των διαλυμάτων δ1-δ5 κατασκευάστηκε η πρότυπη καμπύλη γαλλικού οξέος, η οποία φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 3.1, με εξίσωση

$$A_{\text{Folin-Ciocalteu}} = (0,0044 \times GAE) + 0,0349, R^2 = 0,9989$$



Σχήμα 3.1 Καμπύλη βαθμονόμησης πρότυπων διαλυμάτων γαλλικού οξέος για τον προσδιορισμό των ολικών φαινολών με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu.

Με τη βοήθεια της πρότυπης καμπύλης υπολογίστηκε η συγκέντρωση σε mmol ισοδυνάμων γαλλικού οξέος (mg) ανά 100 g ξηρού δείγματος, για κάθε δείγμα. Οι μετρήσεις έγιναν εις διπλούν για κάθε δείγμα και τα αποτελέσματα περιλαμβάνουν τους μέσους όρους και την τυπική απόκλιση (SD). Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1 Αποτελέσματα ολικών φαινολικών ενώσεων με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu.

Ποικιλία	Δείγμα	mg Ισοδυνάμων GAE/ 100 g ξηρού δείγματος
Αιγίνης (Αίγινα)	50110739	76,56±1,49
	50110866	89,15±8,58
	50110452	89,96±22,74
	50110648	75,66±16,78
	50110832	93,93±30,17
	50110446	97,87±12,78
	50110369	74,93±7,1
	50110729	61,95±26,03
	50110822	75,53±20,39
	50110664	83,39±10,43
	50110700	81,81±4,11
	50110385	79,55±9,4
Αιγίνης (Μώλος)	A1	69,59±11,44
	A2	68,52±1,61
	A3	76,01±6,91
	A4	74±3,03
	A5	58,45±11,09
	A6	70,65±11,96
	A7	68,14±7,66
Ποντίκης (Άγιος Κωνσταντίνος)	P1	98,98±16,1
	P2	101,77±19,25
	P3	93,47±6,11

Ποντίκης (Μώλος)	P4	74,05±5,48
	P5	85,92±2,02
	P6	84,73±6,24
	P7	118,82±21,22
	Molos 1	77,09±3,64
	Molos 2	88,48±18,31
	Molos 3	74,01±34,85
Νυχάτο (Μώλος)	Molos 4	67,85±21,78
	Molos 5	80,23±18,63
	Molos 6	83,81±14,69
	Molos 7	83,5±10,42
	Molos 8	72,15±0,62
	Molos 9	96,75±13,49
	Molos 10	84,23±6,37
	Molos 11	93,73±1,61
	Molos 12	66,47±12,16

Στον Πίνακα 3.2 δίνονται οι μέσοι όροι για κάθε ποικιλία σε mg Ισοδυνάμων γαλλικού οξέος ανά 100 g ξηρού δείγματος, συνοδευόμενους από την τυπική τους απόκλιση. Οι στατιστικοί εκθέτες, που περιλαμβάνονται μετά από ανάλυση διακύμανσης (one-way ANOVA), υποδεικνύουν τις στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων όρων. Οι διαφορές αυτές έχουν αξιολογηθεί με βάση την πολλαπλή σύγκριση των μέσων τιμών, ώστε να διαπιστωθεί εάν και κατά πόσο οι τιμές αντιοξειδωτικής δραστηριότητας διαχωρίζουν τις ποικιλίες.

Με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 3.2, οι συγκεντρώσεις φαινολικών συστατικών (mg Ισοδυνάμων GAE/100g ξηρού δείγματος) δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των ποικιλιών, όπως υποδεικνύεται από τους στατιστικούς εκθέτες.

Πίνακας 3.2 Ανάλυση διακύμανσης (one-way ANOVA) των ολικών φαινολικών ενώσεων (μέθοδος Folin-Ciocalteu).

Ποικιλία	mg Ισοδυνάμων GAE / 100g ξηρού δείγματος
Αιγίνης (Μώλος)	69,34±5,61 ^a
Αιγίνης (Αίγινα)	81,69±9,90 ^b
Ποντίκης (Άγιος Κωνσταντίνος)	93,96±14,44 ^c
Ποντίκης (Μώλος)	78,58±7,30 ^{a,b}
Νυχάτο (Μώλος)	82,81±11,80 ^b

^{a,b,c...} Διαφορετικοί εκθέτες υποδηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$)

Τα δείγματα της ποικιλίας Αιγίνης με προέλευση τον Μώλο παρουσιάζουν τη χαμηλότερη μέση συγκέντρωση φαινολικών συστατικών (69,34±5,61 mg GAE/100g), η οποία συνοδεύεται από μικρή τυπική απόκλιση. Οι τιμές αυτές υποδηλώνουν σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε φαινολικά, ενώ διαχωρίζονται στατιστικά από τα δείγματα των ποικιλιών, Αιγίνης ΠΟΠ, Ποντίκης (Άγιος Κωνσταντίνος) και Νυχάτο (Μώλος), όχι όμως από την ποικιλία Ποντίκης από τον Μώλο.

Αντίθετα, τα δείγματα Αιγίνης ΠΟΠ εμφανίζουν μέση φαινολική συγκέντρωση 81,69±9,90 mg GAE/100g. Η τιμή αυτή είναι σημαντικά υψηλότερη από την αντίστοιχη της ποικιλίας Αιγίνης από τον Μώλο, αλλά βρίσκεται πιο κοντά στις ποικιλίες Νυχάτο (Μώλος) και Ποντίκης (Μώλος), χωρίς να παρατηρούνται στατιστικά σημαντικές διαφορές. Διαχωρίζονται στατιστικά μόνο από τα δείγματα της ποικιλίας Ποντίκης από τον Άγιο Κωνσταντίνο.

Η ποικιλία Ποντίκης με προέλευση τον Άγιο Κωνσταντίνο εμφανίζει την υψηλότερη μέση τιμή φαινολικού περιεχομένου (93,96±14,44 mg GAE/100g). Οι υψηλές αυτές τιμές, συνοδευόμενες από τη μεγαλύτερη τυπική απόκλιση, υποδεικνύουν αυξημένη φαινολική περιεκτικότητα, που διαφοροποιεί την ποικιλία στατιστικά από όλες τις υπόλοιπες.

Στην ποικιλία Ποντίκης από τον Μώλο παρατηρείται μέση φαινολική συγκέντρωση $78,58 \pm 7,30$ mg GAE/100g. Η τιμή αυτή βρίσκεται μεταξύ των ποικιλιών Αιγίνης (Μώλος) και Αιγίνης ΠΟΠ και δεν παρουσιάζει στατιστικά σημαντική διαφορά από την Αιγίνης ΠΟΠ ή τη Νυχάτο (Μώλος). Παρουσιάζει, όμως, στατιστική διαφορά από τα δείγματα της ποικιλίας Αιγίνης (Μώλος) και Ποντίκης (Άγιος Κωνσταντίνος).

Τέλος, η ποικιλία Νυχάτο εμφανίζει μέση συγκέντρωση φαινολικών συστατικών $82,81 \pm 11,80$ mg GAE/100g. Οι τιμές της ποικιλίας αυτής είναι κοντινές σε αυτές της Αιγίνης (Αίγινα) και της Ποντίκης (Μώλος), ενώ διαχωρίζονται στατιστικά από την Αιγίνης με προέλευση τον Μώλο και την Ποντίκης από τον Άγιο Κωνσταντίνο.

Η ποικιλία Ποντίκης από τον Άγιο Κωνσταντίνο ξεχωρίζει για την υψηλή περιεκτικότητά της σε φαινολικά συστατικά, γεγονός που την καθιστά την πιο πλούσια ποικιλία σε φαινολικά. Αντίθετα, η ποικιλία Αιγίνης από τον Μώλο εμφανίζει τις χαμηλότερες τιμές. Οι διαφορές αυτές αντικατοπτρίζουν τη γενετική ποικιλομορφία και πιθανώς την επίδραση της γεωγραφικής προέλευσης και τους περιβαλλοντικούς παράγοντες.

Στην παρούσα μελέτη, το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο (TPC), εκφρασμένο σε mg ιοδυνάμων GAE / 100g ξηρού δείγματος, κυμάνθηκε μεταξύ $69,34 \pm 5,61$ και $93,96 \pm 14,44$ mg GAE/100g, με τις υψηλότερες τιμές να καταγράφονται στην ποικιλία Ποντίκης (Άγιος Κωνσταντίνος) και τις χαμηλότερες στην Αιγίνης (Μώλος). Οι παρατηρούμενες τιμές εμπίπτουν στο εύρος που αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία, αν και τοποθετούνται στο χαμηλότερο άκρο σε σχέση με ορισμένες ποικιλίες άλλων χωρών.

Συγκεκριμένα, οι Moreno-Rojas et al. [61], μελετώντας 11 ποικιλίες φιστικιού στην Ισπανία, αναφέρουν TPC που κυμαίνεται από 64,7 έως 153,7 mg GAE/100g, με μέσο όρο περίπου 108 mg GAE/100g. Αντίστοιχα, οι Ojeda-Amador et al. [62], μελετώντας οκτώ καλλιεργούμενες ποικιλίες, κατέγραψαν TPC μεταξύ 87,6 και 162,4 mg GAE/100g, με σαφή διαφοροποίηση ανά περιοχή καλλιέργειας και γονότυπο. Οι τιμές των ελληνικών ποικιλιών, αν και χαμηλότερες, πλησιάζουν εκείνες των λιγότερο φαινολικά πλούσιων ισπανικών ποικιλιών, επιβεβαιώνοντας ότι ο γεωγραφικός παράγοντας επηρεάζει σημαντικά τη σύνθεση των δευτερογενών μεταβολιτών.

Επιπλέον, η μελέτη των Gharibi et al. [58] σε ιρανικές ποικιλίες έδειξε TPC μεταξύ 98,7 και 214,6 mg GAE/100g, τιμές κατά πολύ υψηλότερες από εκείνες των ελληνικών

δειγμάτων. Οι Tomaino et al. [51], μελετώντας την ποικιλία Bronte από τη Σικελία, ανέφεραν εξαιρετικά υψηλές τιμές TPC, με τον φλοιό να φτάνει τα 250 mg GAE/100g, υποδεικνύοντας την ισχυρή επίδραση του μέρους του καρπού που αναλύεται (π.χ. φλοιός έναντι του πυρήνα).

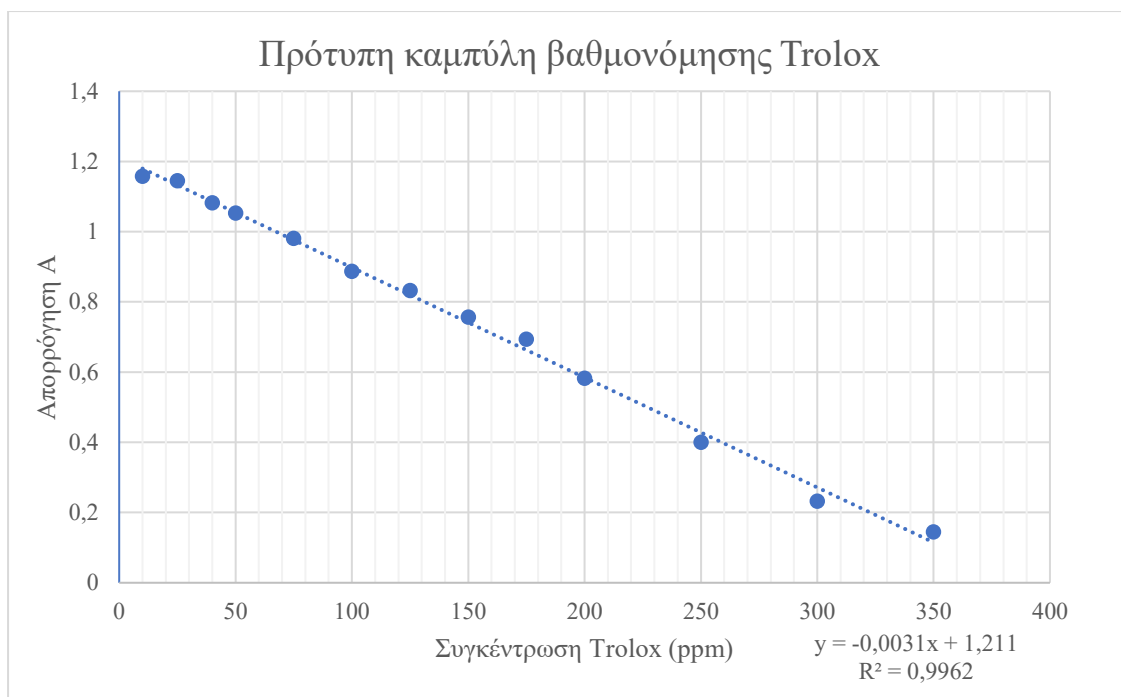
Συνολικά, η φαινολική σύσταση των ελληνικών ποικιλιών φιστικιού παρουσιάζει ικανοποιητική συγκέντρωση σε σχέση με τις ευρωπαϊκές και ασιατικές ποικιλίες, αν και δεν φτάνει τα επίπεδα φαινολικού εμπλουτισμού που παρατηρούνται σε ορισμένες ανατολικές ποικιλίες (Ιράν, Τουρκία). Το εύρημα αυτό ενισχύει την ανάγκη για περαιτέρω μελέτη της επίδρασης παραγόντων όπως η ποικιλία, το μικροκλίμα, η ωρίμανση και η καλλιεργητική πρακτική στο τελικό φαινολικό προφίλ.

3.2 Αντιοξειδωτική δράση

Η αντιοξειδωτική ικανότητα των δειγμάτων αξιολογήθηκε με τη μέθοδο δέσμευσης της σταθερής ρίζας DPPH (2,2-διφαινυλο-1-πικρυλνυδραζύλιο). Οι αντιοξειδωτικές ενώσεις των εκχυλισμάτων αντιδρούν με τη ρίζα DPPH προκαλώντας αποχρωματισμό του διαλύματος, ο οποίος μετράται φασματοφωτομετρικά στα 517 nm. Η μείωση της απορρόφησης εκφράζει την ικανότητα εξουδετέρωσης ελεύθερων ριζών και συνεπώς τη σχετική αντιοξειδωτική δυναμική του δείγματος.

Σύμφωνα με τις μετρήσεις απορρόφησης των διαλυμάτων Δ1-Δ13 κατασκευάστηκε η πρότυπη καμπύλη Trolox, η οποία φαίνεται στο *Σχήμα 3.2*, με εξίσωση $A_{DPPH} = (-0,0031 \times \text{Ισοδύναμα Trolox}) + 1,211$, $R^2 = 0,9962$

Με τη βοήθεια της πρότυπης καμπύλης υπολογίστηκε η συγκέντρωση σε mmol ισοδυνάμων Trolox ανά kg ξηρού δείγματος, για κάθε δείγμα, καθώς και η ποσοστιαία παρεμπόδιση των ελεύθερων ριζών (I %). Οι μετρήσεις έγιναν εις διπλούν για κάθε δείγμα και τα αποτελέσματα περιλαμβάνουν τους μέσους όρους και την τυπική απόκλιση (SD). Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον *Πίνακα 3.3*.



Σχήμα 3.2 Πρότυπη καμπύλη Trolox.

Πίνακας 3.3 Αποτελέσματα αντιοξειδωτικής ικανότητας με τη μέθοδο DPPH των δειγμάτων κελυφωτού φιστικιού.

Ποικιλία	Δείγμα	mmol Ισοδυνάμων Trolox/ kg ξηρού δείγματος	I %
Αιγίνης (Αίγινα)	50110739	48,12 ± 0,05	75,11
	50110866	48,45 ± 0,09	75,69
	50110452	49,19 ± 0,57	76,97
	50110648	48,96 ± 0,3	76,57
	50110832	49,27 ± 0,57	77,1
	50110446	49,49 ± 0,19	77,49
	50110369	48,95 ± 0,07	76,55
	50110729	49,00 ± 0,19	76,64
	50110822	49,03 ± 0,03	76,69
	50110664	48,89 ± 0,32	76,45
	50110700	49,27 ± 0,64	77,11
	50110385	49,69 ± 0,05	77,84
Αιγίνης (Μώλος)	A1	48,45 ± 0,18	75,69
	A2	48,49 ± 1,62	75,76
	A3	48,38 ± 0,26	75,57
	A4	48,61 ± 0,51	75,97
	A5	48,84 ± 0,22	76,37
	A6	49,15 ± 0,24	76,90

	A7	48,98 ± 0	76,60
Ποντίκης (Άγιος Κωνσταντίνος)	P1	49,73 ± 0,21	77,90
	P2	49,52 ± 0,11	77,54
	P3	49,48 ± 0,46	77,47
	P4	49,22 ± 0,21	77,01
	P5	49,50 ± 0,19	77,50
	P6	49,87 ± 0,3	78,14
	P7	50,68 ± 0,24	79,55
Ποντίκης (Μώλος)	Molos 1	49,90 ± 0,08	78,19
	Molos 2	50,25 ± 0,31	78,81
	Molos 3	50,14 ± 0,41	78,62
	Molos 4	50,24 ± 0,11	78,79
	Molos 5	50,27 ± 0,1	78,84
	Molos 6	50,79 ± 0,4	79,73
Νυχάτο (Μώλος)	Molos 7	48,55 ± 0,23	75,86
	Molos 8	48,87 ± 0,01	76,42
	Molos 9	49,07 ± 0,26	76,77
	Molos 10	49,45 ± 0,55	77,42
	Molos 11	49,34 ± 0,47	77,23
	Molos 12	51,24 ± 1,12	80,52

Στον Πίνακα 3.4 δίνονται οι μέσοι όροι για κάθε ποικιλία σε mmol Ισοδυνάμων Trolox ανά kg ξηρού δείγματος, συνοδευόμενους από την τυπική τους απόκλιση. Οι στατιστικοί εκθέτες, που περιλαμβάνονται μετά από ανάλυση διακύμανσης (one-way ANOVA), υποδεικνύουν τις στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων όρων. Οι διαφορές αυτές έχουν αξιολογηθεί με βάση την πολλαπλή σύγκριση των μέσων τιμών, ώστε να διαπιστωθεί εάν και κατά πόσο οι τιμές αντιοξειδωτικής δραστηριότητας διαχωρίζουν τις ποικιλίες.

Πίνακας 3.4 Ανάλυση διακύμανσης (one-way ANOVA) της αντιοξειδωτικής ικανότητας (μέθοδος DPPH).

Ποικιλία	mmol Ισοδυνάμων Trolox/kg ξηρού δείγματος	% I
Αιγίνης (Μώλος)	48,70±0,29 ^a	76,12±0,51 ^a
Αιγίνης (Αίγινα)	49,02±0,43 ^{a,b}	76,68±0,74 ^{a,b}
Ποντίκης (Άγιος Κωνσταντίνος)	49,71±0,47 ^{c,d}	77,88±0,82 ^{c,d}
Ποντίκης (Μώλος)	50,27±0,29 ^d	78,83±0,82 ^d
Νυχάτο (Μώλος)	49,42±0,95 ^{b,c}	77,37±1,64 ^{b,c}

^{a,b,c...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε στήλη υποδηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές (p < 0,05)

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις. Η ποικιλία Αιγίνης με προέλευση την Αίγινα (ΠΟΠ) παρουσιάζει σχετικά ομοιόμορφες τιμές αντιοξειδωτικής δραστηριότητας, με μέση τιμή τα $49,02 \pm 0,43$ mmol ισοδυνάμων Trolox/kg ξηρού δείγματος και μέσο ποσοστό παρεμπόδισης ελευθέρων ριζών $76,68 \pm 0,74\%$. Η χαμηλή διακύμανση ανάμεσα στα δείγματα υποδηλώνει σταθερότητα στη σύνθεση των αντιοξειδωτικών συστατικών.

Η ποικιλία Αιγίνης με προέλευση τον Μώλο παρουσιάζει, επίσης, σταθερές τιμές, αν και ελαφρώς χαμηλότερες σε σχέση με τα φιστίκια Αιγίνης (ΠΟΠ). Η μέση τιμή αντιοξειδωτικής δραστηριότητας είναι $48,70 \pm 0,29$ mmol Ισοδυνάμων Trolox ανά kg ξηρού δείγματος και μέσο ποσοστό παρεμπόδισης $76,12 \pm 0,51\%$. Η διακύμανση είναι επίσης μικρή, υποδεικνύοντας παρόμοια ποιοτικά χαρακτηριστικά.

Η ποικιλία Ποντίκης με προέλευση τον Άγιο Κωνσταντίνο, παρουσιάζει αυξημένες τιμές, με μέση τιμή $49,71 \pm 0,47$ Ισοδυνάμων Trolox/kg ξηρού δείγματος και μέσο ποσοστό παρεμπόδισης $77,88 \pm 0,82\%$.

Η ποικιλία Ποντίκης με προέλευση τον Μώλο καταγράφει τις υψηλότερες τιμές, με μέση τιμή $50,27 \pm 0,29$ Ισοδυνάμων Trolox ανά kg ξηρού δείγματος και μέσο ποσοστό παρεμπόδισης $78,83 \pm 0,82\%$.

Τέλος, η ποικιλία Νυχάτο παρουσιάζει ελαφρώς χαμηλότερες τιμές σε σχέση με την ποικιλία Ποντίκης με προέλευση τον Μώλο, με μέση τιμή $49,42 \pm 0,95$ Ισοδυνάμων Trolox ανά kg ξηρού δείγματος και μέσο ποσοστό παρεμπόδισης $77,37 \pm 1,64\%$. Η αυξημένη διακύμανση μπορεί να αποδοθεί σε ποικιλιακές διαφορές ή περιβαλλοντικές επιδράσεις.

Επιπλέον, μετά την ανάλυση διακύμανσης (one-way ANOVA), διαπιστώνεται ότι η ποικιλία Αιγίνης από τον Μώλο και από την Αίγινα δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, με παρόμοια αντιοξειδωτική δραστηριότητα. Όμως, η ποικιλία Αιγίνης (ΠΟΠ) διαφοροποιείται στατιστικά από τις Ποντίκης (Μώλος και Άγιος Κωνσταντίνος). Η ποικιλία Αιγίνης από τον Μώλο διαφοροποιείται από την Ποντίκης (Μώλος και Άγιος Κωνσταντίνος), ενώ είναι πιο κοντά στην ποικιλία Νυχάτο (Μώλος).

Στην ποικιλία Ποντίκης από τον Άγιο Κωνσταντίνο και από τον Μώλο, δεν παρατηρείται σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ των δύο τοποθεσιών, με τον Μώλο να υπερέχει σε αντιοξειδωτική δραστηριότητα ($50,27 \pm 0,29$). Τα δείγματα από τον

Άγιο Κωνσταντίνο διαφοροποιούνται στατιστικά από εκείνα της ποικιλίας Αιγίνης, ανεξαρτήτως προέλευσης, ενώ είναι στατιστικά πιο κοντά σε εκείνα της ποικιλίας Ποντικής από τον Μώλο και της ποικιλίας Νυχάτο.

Τα δείγματα της ποικιλίας Ποντικής από τον Μώλο διαφοροποιούνται από τα δείγματα ποικιλίας Αιγίνης ανεξαρτήτως προέλευσης και από εκείνα της ποικιλίας Νυχάτο. Στατιστικά είναι πιο κοντά στην ποικιλία Ποντικής από τον Άγιο Κωνσταντίνο.

Τέλος, για την ποικιλία Νυχάτο από τον Μώλο, παρατηρείται ότι βρίσκεται σε ενδιάμεση θέση, με μεγαλύτερη διακύμανση ($49,42 \pm 0,95$). Στατιστικά διαφοροποιείται από την ποικιλία Αιγίνης με προέλευση τον Μώλο και την ποικιλία Ποντικής από τον Μώλο, ενώ είναι πιο κοντά στην ποικιλία Αιγίνης με προέλευση την Αίγινα και την ποικιλία Ποντικής με προέλευση τον Άγιο Κωνσταντίνο.

Η αντιοξειδωτική ικανότητα των δειγμάτων της παρούσας μελέτης, όπως προσδιορίστηκε με τη μέθοδο DPPH και εκφράστηκε ως ποσοστιαία παρεμπόδιση ελευθέρων ριζών, κυμάνθηκε από $76,12 \pm 0,51\%$ έως $78,83 \pm 0,82\%$. Οι υψηλότερες τιμές παρατηρήθηκαν στην ποικιλία Ποντικής (Μώλος), ενώ οι χαμηλότερες στην Αιγίνης (Μώλος), με τη συνολική διακύμανση μεταξύ των δειγμάτων να είναι περιορισμένη.

Τα ευρήματα της παρούσας μελέτης συμφωνούν με τα αποτελέσματα των Ojeda-Amador et al. [62], οι οποίοι μελετώντας οκτώ ποικιλίες φιστικιών από διαφορετικές περιοχές της Ισπανίας κατέγραψαν τιμές αντιοξειδωτικής δραστηριότητας (DPPH) από 70,4% έως 81,9%, υποδεικνύοντας ότι τα δείγματα της μελέτης αυτής δείχνουν παρόμοιο επίπεδο αντιοξειδωτικής δράσης με εκείνο ευρωπαϊκών ποικιλιών.

Αντίστοιχα, οι Gharibi et al. [58] ανέφεραν για φιστίκια ιρανικής προέλευσης τιμές DPPH από 65,2% έως και 88,7%, με σημαντικές διακυμάνσεις μεταξύ γονοτύπων και περιοχών καλλιέργειας. Η ποικιλία Akbari, για παράδειγμα, εμφάνισε εξαιρετικά υψηλή αντιοξειδωτική ικανότητα, ιδιαίτερα όταν οι καρποί προέρχονταν από περιοχές με έντονο περιβαλλοντικό στρες. Οι Noguera-Artiaga et al. [63] επιβεβαιώνουν επίσης ότι η γεωγραφική προέλευση και το μικροκλίμα μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την αντιοξειδωτική απόκριση, ακόμη και σε ποικιλίες με παρόμοιο γενετικό υπόβαθρο.

Αξιοσημείωτο είναι επίσης ότι οι Tomaino et al. [51] εντόπισαν σημαντικά υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα στον φλοιό των καρπών (skins) της ποικιλίας Bronte, σε

σύγκριση με τον πυρήνα, με τιμές DPPH που ξεπερνούσαν το 90%. Το στοιχείο αυτό καταδεικνύει τη σημασία της μεθοδολογίας προετοιμασίας δείγματος και της επιλεγμένης αναλυόμενης ύλης (ολόκληρος καρπός ή μόνο ο πυρήνας).

Συγκριτικά, τα ελληνικά φιστίκια παρουσιάζουν υψηλή αντιοξειδωτική δραστηριότητα, εφάμιλλη ή και ανώτερη από πολλές ευρωπαϊκές ποικιλίες, αν και υπολείπονται ελαφρώς έναντι ορισμένων πλούσιων σε φαινόλες ιρανικών ή σικελικών ποικιλιών. Ωστόσο, η μικρή μεταξύ τους διακύμανση περιορίζει τη δυνατότητα σαφούς ποικιλιακής ή γεωγραφικής διαφοροποίησης βάσει αποκλειστικά της DPPH μεθόδου.

4. Προσδιορισμός πτητικών ενώσεων

Η εκχύλιση των πτητικών ενώσεων πραγματοποιήθηκε με τεχνική μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (Solid Phase Microextraction, SPME). Μια επικαλυμμένη ίνα SPME εκτίθεται στην αέρια φάση του δείγματος, όπου απορροφά τις πτητικές ενώσεις, χωρίς τη χρήση οργανικών διαλυτών. Η μέθοδος είναι γρήγορη, μη καταστρεπτική και ιδιαίτερα κατάλληλη για ανάλυση αρωματικών συστατικών σε τρόφιμα.

Η ανάλυση των πτητικών ενώσεων έγινε με αέρια χρωματογραφία συνδεδεμένη με φασματομετρία μαζών (GC-MS). Η τεχνική αυτή επιτρέπει την ταυτοποίηση των συστατικών με βάση τα φασματικά τους αποτυπώματα, σε σύγκριση με βάσεις δεδομένων. Το GC διαχωρίζει τα πτητικά ανάλογα με τη σύστασή τους και ο ανιχνευτής MS παρέχει πληροφορίες για τη δομή τους, επιτυγχάνοντας υψηλή εκλεκτικότητα και ευαισθησία.

Στο κλάσμα των πτητικών συστατικών που απομονώθηκαν από τα σπέρματα όλων των δειγμάτων των ποικιλιών Αιγίνης (ΠΟΠ), Αιγίνης Μώλου, Ποντικής Αγίου Κωνσταντίνου, Ποντικής Μώλου και Νυχάτο Μώλου, ταυτοποιήθηκαν συνολικά 24 πτητικές ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές ανήκουν κυρίως στις κατηγορίες των αλκοολών και των τερπενίων/τερπενοειδών, οι οποίες συνεισφέρουν σημαντικά στο αρωματικό προφίλ των ποικιλιών.

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι πτητικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν σε κάθε ποικιλία, ταξινομημένες ανά χημική τάξη. Επιπλέον, περιλαμβάνονται οι δείκτες συγκράτησης Kovats στη μη-πολική στήλη (DB-5MS) που χρησιμοποιήθηκε, όπως αυτοί υπολογίστηκαν πειραματικά. Οι δείκτες αυτοί

επαληθεύθηκαν μέσω σχετικής βιβλιογραφικής αναζήτησης σε στήλες με στατική φάση παρόμοιας πολικότητας.

Επίσης δίνεται η συγκέντρωση κάθε ένωσης σε ppm (mg/kg ξηρού δείγματος φιστικιού). Παράλληλα, οι στατιστικοί εκθέτες, που περιλαμβάνονται στον πίνακα μετά από ανάλυση διακύμανσης (one-way ANOVA), υποδεικνύουν τις στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων όρων. Οι διαφορές αυτές αξιολογήθηκαν με βάση την πολλαπλή σύγκριση των μέσων τιμών, προκειμένου να διαπιστωθεί εάν οι διαφορές στις συγκεντρώσεις των πτητικών συστατικών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον διαχωρισμό των ποικιλιών.

Πίνακας 4.1. Ημιποσοτικός προσδιορισμός (mg/kg ξηρού δείγματος) των πτητικών ενώσεων δειγμάτων κελυφωτού φιστικιού.

Ένωση	Retention Index, RI (σε τριχοειδή στήλη DB-5MS)		Συγκέντρωση πτητικής ένωσης (ppm)				
	RI _{exp} *	RI _{lit} **	Αιγίνης (M)	Αιγίνης (A)	Ποντίκης (AK)	Ποντίκης (M)	Νυχάτο (M)
Αλκοόλες							
Αιθανόλη	<500	472	n.d. ^a	0,394±0,309 ^b	n.d. ^a	1,118±0,314 ^c	0,363±0,214 ^b
3-μεθυλο-βουτανόλη 1	727	730	0,037±0,031 ^a	0,084±0,110 ^{a,b}	0,077±0,060 ^{a,b}	0,289±0,066 ^c	0,132±0,087 ^b
2-μεθυλο-βουτανόλη 1	731	736	0,068±0,020 ^{a,b}	0,045±0,060 ^a	0,107±0,038 ^{b,c}	0,153±0,031 ^c	0,093±0,040 ^{a,b}
Υποσύνολο			0,105±0,026	0,523±0,236	0,184±0,093	1,560±0,228	0,588±0,166
Αλκάνια							
Εξάνιο	582	600	0,109±0,038 ^a	0,309±0,698 ^a	0,100±0,021 ^a	0,059±0,043 ^a	0,150±0,261 ^a
Εννεάνιο	900	900	0,033±0,012 ^a	0,023±0,018 ^a	0,030±0,002 ^a	0,020±0,011 ^a	0,041±0,050 ^a
Υποσύνολο			0,142±0,040	0,332±0,698	0,130±0,104	0,079±0,044	0,191±0,156
Αδλεῦδες							
3-μεθυλο βουτανάλη	650	650	n.d. ^a	n.d. ^a	0,016±0,008 ^b	n.d. ^a	n.d. ^a
Υποσύνολο			n.d.^a	n.d.^a	0,016±0,008^b	n.d.^a	n.d.^a
Εστέρες							
Οξικός αιθυλεστέρας	596	610	n.d. ^a	0,076±0,101 ^a	n.d. ^a	0,280±0,108 ^b	0,070±0,039 ^a
Υποσύνολο			n.d.^a	0,076±0,101^a	n.d.^a	0,280±0,108^b	0,070±0,039^a
Τερπένια/τερπενοειδή							
α-πινένιο	947	937	1,601±0,555 ^{a,b}	2,333±0,754 ^b	0,265±0,466 ^b	1,687±0,334 ^a	1,323±1,167 ^b
καμφένιο	974	963	0,032±0,006 ^b	0,084±0,040 ^c	0,035±0,005 ^b	n.d. ^a	0,281±0,634 ^{a,d}
β-μυρσένιο	989	992	0,024±0,013 ^b	0,064±0,036 ^c	0,030±0,011 ^b	n.d. ^a	0,020±0,017 ^b
2-β-πινένιο	1000	989	0,074±0,019 ^{a,b}	0,103±0,035 ^b	0,068±0,011 ^{a,b}	0,058±0,013 ^a	0,051±0,024 ^a
2-καρένιο	1016	1010	n.d. ^a	0,012±0,018 ^a	n.d. ^a	n.d. ^a	n.d. ^a
δ-καρένιο-3	1026	1018	0,009±0,011 ^{a,b}	0,129±0,114 ^{b,c}	0,023±0,013 ^b	n.d. ^a	n.d. ^a
α-τερπινένιο	1032	1026	n.d. ^a	0,041±0,031 ^b	n.d. ^a	n.d. ^a	n.d. ^a
p-κυμένιο	1037	1030	0,151±0,060 ^c	0,125±0,060 ^{b,c}	0,085±0,021 ^{a,b}	0,081±0,046 ^{a,b}	0,049±0,043 ^a
dl-λεμονένιο	1042	1039	0,093±0,047 ^{a,b}	0,159±0,094 ^b	0,059±0,016 ^a	0,048±0,026 ^a	0,041±0,022 ^a
ευκαλυπτόλη	1053	1044	0,666±0,486 ^b	0,144±0,066 ^a	0,275±0,121 ^a	0,104±0,074 ^a	0,087±0,054 ^a

γ-τερπινένιο	1068	1065	0,024±0,018 ^a	0,025±0,016 ^a	0,012±0,009 ^a	0,011±0,013 ^a	0,024±0,016 ^a
α-τερπινολένιο	1100	1082	0,100±0,028 ^a	0,901±0,746 ^b	0,203±0,106 ^a	0,098±0,046 ^a	0,071±0,077 ^a
ρ-κυμενένιο	1106	1094	n.d. ^a	0,020±0,034 ^a	n.d. ^a	n.d. ^a	n.d. ^a
καμφανόνη	1211	1158	0,121±0,075 ^c	0,021±0,054 ^{a,b}	0,046±0,016 ^b	n.d. ^a	n.d. ^a
Υποσύνολο			2,895±0,207	4,161±0,299	1,101±0,137	2,087±0,097	1,947±0,370
<i>Διάφορα</i>							
Χλωροφόρμιο	612	620	0,268±0,033 ^b	0,128±0,044 ^a	0,292±0,053 ^b	0,136±0,034 ^a	0,144±0,064 ^a
Τετραϋδροφουράνιο	618	624	0,029±0,026 ^a	0,031±0,047 ^a	0,086±0,056 ^b	0,092±0,028 ^b	0,078±0,043 ^b
1-μεθυλο-1H-πυρρόλιο	735	743	0,056±0,005 ^a	0,345±0,365 ^b	0,106±0,053 ^{a,b}	0,182±0,031 ^{a,b}	0,126±0,064 ^{a,b}
Υποσύνολο			0,353±0,030	0,504±0,262	0,484±0,066	0,410±0,038	0,348±0,071
ΣΥΝΟΛΟ			3,495±0,156	5,596±0,288	1,915±0,106	4,416±0,103	3,144±0,288

* Πειραματικοί Σχετικοί Δείκτες Κατακράτησης

** Βιβλιογραφικοί Σχετικοί Δείκτες Κατακράτησης

n.d. μη ανιχνεύσιμη

^{a,b,c...} Διαφορετικοί εκθέτες (σε κάθε σειρά) υποδηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$)

Συνοπτικά, τα πτητικά συστατικά των κελυφωτών φιστικιών προέρχονται κυρίως από τον μεταβολισμό λιπαρών οξέων, τη βιοσύνθεση τερπενίων, καθώς και από αντιδράσεις διάσπασης αμινοξέων και σακχάρων κατά τη φυσική ωρίμανση ή/και την επεξεργασία των καρπών. Η σύνθεσή τους επηρεάζεται από το γενετικό υπόβαθρο, τις καλλιεργητικές συνθήκες, τον βαθμό ωρίμανσης και το μετασυλλεκτικό χειρισμό. [32,63]

Το χλωροφόρμιο, αν και ανιχνεύθηκε σε ορισμένα δείγματα, δεν αποτελεί πτητική ένωση που προέρχεται από φυσιολογικές ή μεταβολικές διεργασίες του φυτού. Η παρουσία του αποδίδεται πιθανότατα σε εξωτερική επιμόλυνση, όπως κατάλοιπα γεωργικών χημικών ή διαλυτών.

Από τα δεδομένα προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις.

Αλκοόλες

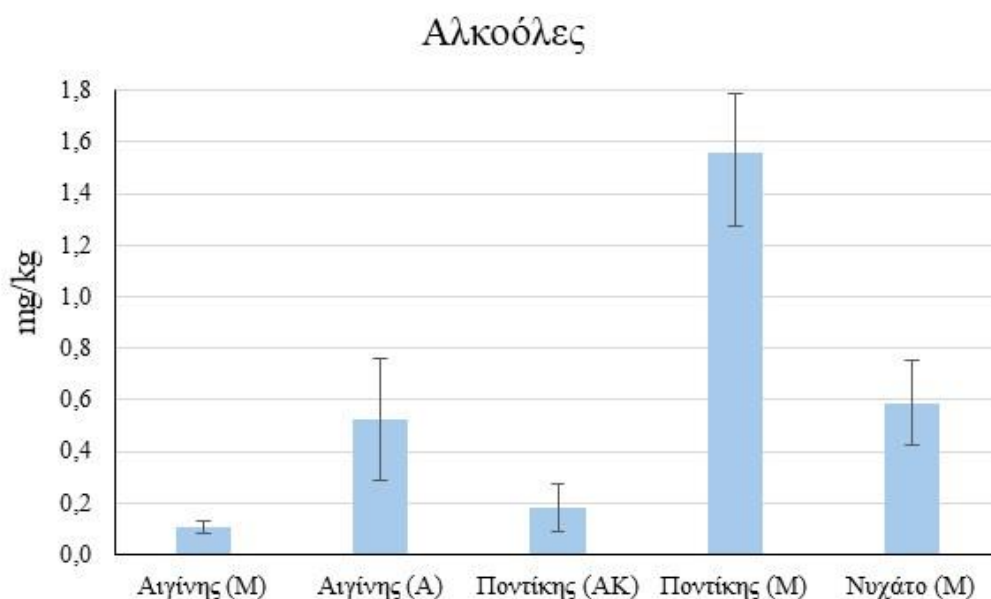
Παρατηρείται πως η **αιθανόλη** δεν ανιχνεύθηκε στα δείγματα Αιγίνης (Μώλος) και Ποντίκης (Άγιος Κωνσταντίνος), ενώ για τα δείγματα της ποικιλίας Αιγίνης (ΠΟΠ) και Νυχάτο (Μώλος), φαίνεται πως δεν διαφέρει στατιστικά σημαντικά. Ωστόσο, στην ποικιλία Ποντίκης (Μώλος) παρουσιάζει στατιστικά σημαντική διαφορά, καταγράφοντας τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε σχέση με όλες τις υπόλοιπες ποικιλίες.

Η συγκέντρωση της **3-μεθυλο-βουτανόλης** διαφέρει σημαντικά μεταξύ των δειγμάτων των ποικιλιών Αιγίνης (Μώλος), Ποντίκης (Μώλος) και Νυχάτο (Μώλος). Στα δείγματα Αιγίνης (ΠΟΠ) και Ποντίκης (Άγιος Κωνσταντίνος) η συγκέντρωσή της δεν έχει στατιστικά σημαντικές διαφορές, αλλά διαφέρουν σημαντικά από την ποικιλία Ποντίκης (Μώλος), η οποία εμφανίζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση.

Για τη **2-μεθυλο-βουτανόλη**, παρατηρούνται διαφορές στατιστικά στις συγκεντρώσεις της μεταξύ των δειγμάτων Αιγίνης (ΠΟΠ) και Ποντίκης (Μώλος). Στην ποικιλία Αιγίνης (ΠΟΠ) παρατηρούνται, επίσης, στατιστικές διαφορές από την Ποντίκης (Άγιος Κωνσταντίνος), ενώ δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές στις ποικιλίες Αιγίνης (Μώλος) και Νυχάτο (Μώλος). Επιπλέον, στην ποικιλία Ποντίκης (Μώλος) παρουσιάζονται στατιστικά σημαντικές διαφορές από τις Αιγίνης (Μώλος) και Νυχάτο (Μώλος), ενώ δεν διαφέρει σημαντικά από την Ποντίκης (Άγιος Κωνσταντίνος).

Στο *Σχήμα 4.1*, φαίνεται η συνολική συγκέντρωση αλκοολών (mg/kg ξηρού δείγματος), ανά ποικιλία. Συνολικά, η συγκέντρωση των αλκοολών είναι σαφώς υψηλότερη στην

ποικιλία Ποντικής (Μώλος) με $1,560 \pm 0,228$ mg/kg ξηρού δείγματος, όπου καταγράφεται σχεδόν τριπλάσια τιμή σε σχέση με τις ποικιλίες Νυχάτο (Μώλος) ($0,588 \pm 0,166$ mg/kg ξηρού δείγματος) και Αιγίνης (ΠΟΠ) ($0,523 \pm 0,236$ mg/kg ξηρού δείγματος), στις οποίες η συνολική συγκέντρωση των αλκοολών είναι παρόμοια. Επιπλέον, στην ποικιλία Ποντικής (Μώλος) είναι περίπου 11 φορές μεγαλύτερη από τις συγκεντρώσεις που καταγράφονται στις ποικιλίες Ποντικής (Άγιος Κωνσταντίνος) ($0,184 \pm 0,093$ mg/kg ξηρού δείγματος) και Αιγίνης (Μώλος) ($0,105 \pm 0,026$ mg/kg ξηρού δείγματος).



Σχήμα 4.8 Συνολική συγκέντρωση αλκοολών στο πτητικό κλάσμα (mg/kg ξηρού δείγματος) ανά ποικιλία.

Αλκάνια

Οι συγκεντρώσεις του **εξανίου** και του **εννεανίου**, φαίνεται πως δεν έχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές για τα δείγματα καμίας ποικιλίας.

Συνολικά, η συγκέντρωση των αλκανίων είναι μεγαλύτερη στην ποικιλία Αιγίνης (ΠΟΠ) με $0,332 \pm 0,698$ mg/kg ξηρού δείγματος. Ακολουθούν με φθίνουσα σειρά η ποικιλίες Νυχάτο (Μώλος) ($0,191 \pm 0,156$ mg/kg ξηρού δείγματος), Αιγίνης (Μώλος) ($0,142 \pm 0,040$ mg/kg ξηρού δείγματος), Ποντικής (Άγιος Κωνσταντίνος) (mg/kg ξηρού δείγματος) και Ποντικής (Μώλος) ($0,074 \pm 0,044$ mg/kg ξηρού δείγματος)

Αλδεΐδες

Η μόνη αλδεΐδη που ανιχνεύτηκε είναι η **3-μεθυλο-βουτανάλη**, η οποία ανιχνεύθηκε μόνο στα δείγματα της ποικιλίας Ποντικής (Άγιος Κωνσταντίνος) με συγκέντρωση $0,016 \pm 0,008$ mg/kg ξηρού δείγματος.

Εστέρες

Ο **οξικός αιθυλεστέρας** είναι ο μοναδικός εστέρας που ανιχνεύθηκε. Η μεγαλύτερη συγκέντρωσή του εντοπίστηκε στην ποικιλία Ποντικής (Μώλος) με $0,280 \pm 0,108$ mg/kg ξηρού δείγματος, στην οποία παρουσιάζει στατιστικά σημαντικές διαφορές από τις Αιγίνης (ΠΟΠ) και Νυχάτο (Μώλος), μεταξύ των οποίων δεν παρουσιάζονται στατιστικές διαφορές. Η συγκέντρωσή του είναι παρόμοια για τις δυο αυτές ποικιλίες με $0,076 \pm 0,101$ mg/kg ξηρού δείγματος και $0,070 \pm 0,039$ mg/kg ξηρού δείγματος, αντίστοιχα. Αντίθετα, ο εστέρας δεν ανιχνεύθηκε στις ποικιλίες Αιγίνης (Μώλος) και Ποντικής (Άγιος Κωνσταντίνος).

Τερπένια / Τερπενοειδή

Η συγκέντρωση του **α-πινένιου**, δεν εμφανίζει στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των ποικιλιών Αιγίνης (ΠΟΠ), Ποντικής (Άγιος Κωνσταντίνος), και Νυχάτο (Μώλος). Ωστόσο, και στις τρεις αυτές ποικιλίες η συγκέντρωσή του διαφέρει στατιστικά από της ποικιλίας Ποντικής (Μώλος). Αντίθετα, στην ποικιλία Αιγίνης (Μώλος) δεν παρουσιάζει στατιστικά σημαντικές διαφορές σε σύγκριση με τις υπόλοιπες ποικιλίες.

Παρατηρείται ότι στις ποικιλίες Αιγίνης (Μώλος) και Ποντικής (Άγιος Κωνσταντίνος), η συγκέντρωση του **καμφενίου**, δεν εμφανίζει στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, ενώ εμφανίζει για τις υπόλοιπες ποικιλίες. Στην ποικιλία Αιγίνης (ΠΟΠ), η συγκέντρωση του καμφενίου, παρουσιάζει στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση από όλες τις άλλες ποικιλίες, ενώ στην ποικιλία Ποντικής (Μώλος) το καμφένιο δεν ανιχνεύθηκε. Στην ποικιλία Νυχάτο (Μώλος), παρατηρείται μεγάλη τυπική απόκλιση στην συγκέντρωσή του, γεγονός που την καθιστά στατιστικά μη διαφοροποιήσιμη από την ποικιλία Ποντικής (Μώλος), αλλά στατιστικά διαφοροποιήσιμη από τις υπόλοιπες ποικιλίες.

Οι ποικιλίες Αιγίνης (Μώλος), Ποντικής (Άγιος Κωνσταντίνος), και Νυχάτο (Μώλος) δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές στη συγκέντρωση του **β-μυρκενίου**, ενώ και στις τρεις διαφοροποιείται από των ποικιλιών Αιγίνης (ΠΟΠ) και Ποντικής (Άγιος Κωνσταντίνος), στις οποίες παρατηρείται στατιστική διαφοροποίηση

στην συγκέντρωσή του β-μυρκενίου και μεταξύ τους και από τις υπόλοιπες. Αντίθετα, η ένωση δεν ανιχνεύθηκε στα δείγματα της ποικιλίας Ποντικής (Μώλος).

Η συγκέντρωση του **2-β-πινένιου** στις ποικιλίες Αιγίνης (Μώλος), Ποντικής (Άγιος Κωνσταντίνος), Ποντικής (Μώλος) και Νυχάτο (Μώλος), δεν παρουσιάζει στατιστικά σημαντικές διαφορές. Ταυτόχρονα, στις ποικιλίες Αιγίνης (Μώλος) και Ποντικής (Άγιος Κωνσταντίνος) δεν διαφοροποιείται σημαντικά από της ποικιλίας Αιγίνης (ΠΟΠ), στην οποία εμφανίζει στατιστικές διαφορές από την συγκέντρωση της ένωσης στις ποικιλίες Ποντικής (Μώλος) και Νυχάτο (Μώλος).

Το **2-καρένιο**, ανιχνεύθηκε μόνο στην ποικιλία Αιγίνης (ΠΟΠ), όμως όχι σε τόσο μεγάλη συγκέντρωση, ώστε να υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των ποικιλιών.

Η συγκέντρωση του **δ-καρένιο-3** δεν παρουσιάζει στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των ποικιλιών Ποντικής (Μώλος) και Νυχάτο (Μώλος). Ωστόσο, και στις δύο αυτές ποικιλίες διαφοροποιείται στατιστικά από των ποικιλιών Αιγίνης (ΠΟΠ) και Ποντικής (Άγιος Κωνσταντίνος). Επιπλέον, η συγκέντρωσή του στην ποικιλία Ποντικής (Άγιος Κωνσταντίνος) δεν εμφανίζει διαφορές στατιστικά από των ποικιλιών Αιγίνης (Μώλος) και Αιγίνης (ΠΟΠ), ενώ στην ποικιλία Αιγίνης (Μώλος) δεν εμφανίζει στατιστικές διαφορές από των ποικιλιών Ποντικής (Μώλος) και Νυχάτο (Μώλος).

Η πτητική ένωση **α-τερπινένιο** ανιχνεύθηκε μόνο στην ποικιλία Αιγίνης (ΠΟΠ) σε συγκέντρωση που διαφοροποιείται στατιστικά σημαντικά από τις υπόλοιπες.

Η συγκέντρωση του **p-κυμενένιου** στην ποικιλία Νυχάτο (Μώλος), δεν διαφοροποιείται στατιστικά από της Ποντικής (Άγιος Κωνσταντίνος και Μώλος), διαφοροποιείται, όμως, από της Αιγίνης (Μώλος και ΠΟΠ). Στην ποικιλία Αιγίνης (ΠΟΠ) η συγκέντρωση της ένωσης δεν εμφανίζει στατιστικά σημαντικές διαφορές ούτε από της Αιγίνης (Μώλος), ούτε από της Ποντικής (Άγιος Κωνσταντίνος και Μώλος), ενώ στην ποικιλία Αιγίνης (Μώλος) διαφοροποιείται στατιστικά από των Ποντικής (Μώλος και Άγιος Κωνσταντίνος) και Νυχάτο (Μώλος).

Η συγκέντρωση του **dl-λεμονένιου** δεν διαφοροποιείται στατιστικά στις ποικιλίες Ποντικής (Μώλος και Άγιος Κωνσταντίνος) και Νυχάτο (Μώλος), ενώ και στις τρεις αυτές ποικιλίες διαφοροποιείται από την συγκέντρωση της ποικιλίας Αιγίνης (ΠΟΠ).

Επιπλέον, η συγκέντρωση της ένωσης στην ποικιλία Αιγίνης (ΠΟΠ) είναι στατιστικά κοντά με της Αιγίνης (Μώλος).

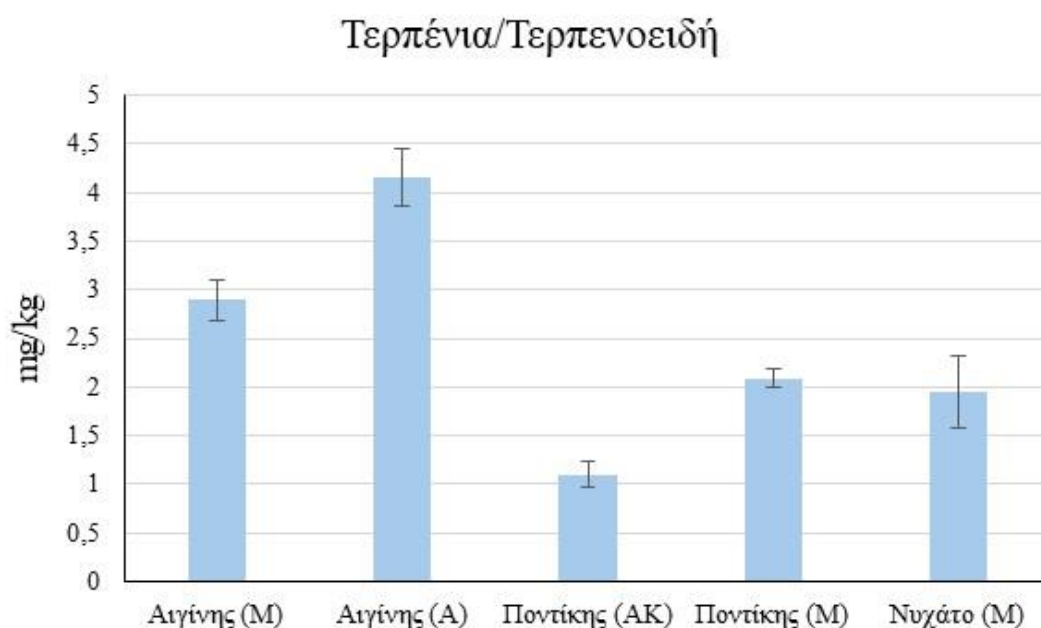
Για την συγκέντρωση της **ευκαλυπτόλης**, η ποικιλία Αιγίνης (Μώλος) παρουσιάζει στατιστικά σημαντικές διαφορές από τις υπόλοιπες, στις οποίες οι συγκεντρώσεις της ένωσης είναι στατιστικά κοντά και δεν διαφοροποιούνται.

Το **γ-τερπινένιο** ανιχνεύθηκε σε όλες τις ποικιλίες σε παραπλήσιες συγκεντρώσεις, οπότε και δεν διαφοροποιούνται στατιστικά μεταξύ τους.

Η συγκέντρωση του **α-τερπινολένιου** διαφοροποιείται στατιστικά μόνο στην ποικιλία Αιγίνης (ΠΟΠ) από τις υπόλοιπες, στις οποίες δεν παρατηρούνται σημαντικά στατιστικές διαφορές μεταξύ των συγκεντρώσεων της ένωσης.

Το **p-κυμενένιο** ανιχνεύθηκε μόνο στην ποικιλία Αιγίνης (ΠΟΠ), όχι όμως σε αρκετά μεγάλη συγκέντρωση, ώστε να σημειωθούν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ όλων των ποικιλιών.

Τέλος, η συγκέντρωση της **καμφανόνης** διαφοροποιείται στατιστικά μεταξύ της ποικιλίας Αιγίνης (Μώλος) και των υπολοίπων. Στις ποικιλίες Ποντικής (Μώλος) και Νυχάτο (Μώλος) η ένωση δεν ανιχνεύθηκε, ενώ η συγκέντρωσή της στην ποικιλία Αιγίνης (ΠΟΠ) δεν διαφοροποιείται στατιστικά ούτε από αυτές, ούτε από την Ποντικής (Μώλος).



Σχήμα 4.9 Συνολική συγκέντρωση τερπενίων/τερπενοειδών (mg/kg ξηρούδείγματος) ανά ποικιλία.

Συνολικά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2 παρατηρείται πως η ποικιλία Αιγίνης (ΠΟΠ) υπερτερεί σημαντικά στη συγκέντρωση των τερπενίων/τερπενοειδών με $4,161 \pm 0,299$ mg/kg ξηρού δείγματος και ακολουθείται από την ποικιλία Αιγίνης (Μώλος) με συγκέντρωση $2,895 \pm 0,207$ mg/kg ξηρού δείγματος. Οι ποικιλίες Ποντίκης (Μώλος) και Νυχάτο (Μώλος) ακολουθούν, με συγκεντρώσεις $2,087 \pm 0,097$ mg/kg ξηρού δείγματος και $1,947 \pm 0,370$ mg/kg ξηρού δείγματος, αντίστοιχα. Την χαμηλότερη συγκέντρωση σε τερπένια/τερπενοειδή την έχει η ποικιλία Ποντίκης (Άγιος Κωνσταντίνος), $1,101 \pm 0,137$ mg/kg ξηρού δείγματος.

Διάφορα

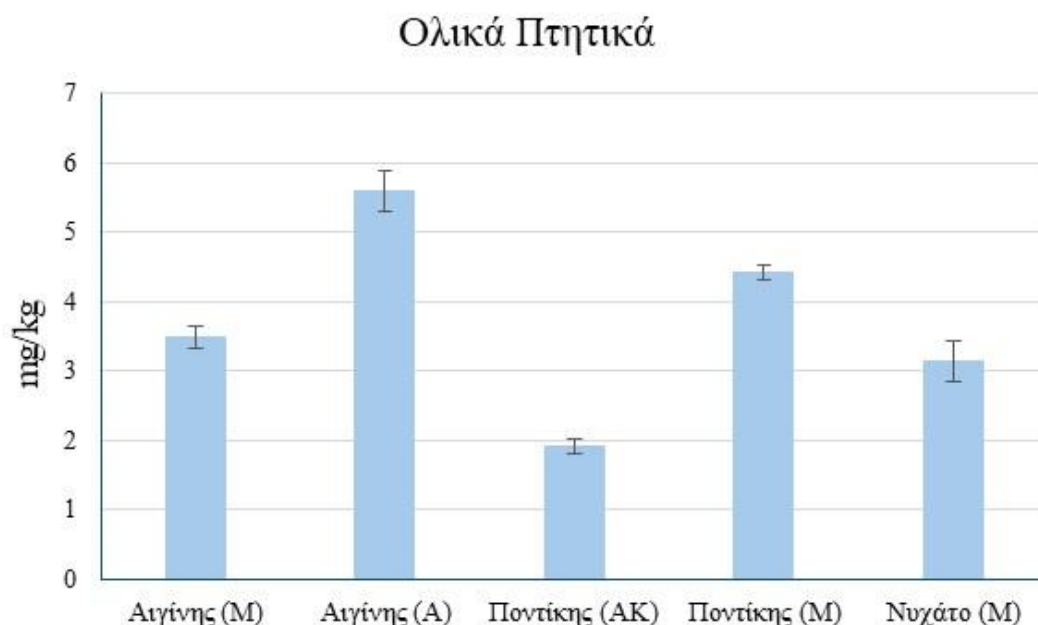
Παρατηρήθηκε συγκέντρωση **χλωροφορμίου** σε όλες τις ποικιλίες. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις καταγράφηκαν στις ποικιλίες Αιγίνης (ΠΟΠ), Ποντίκης (Μώλος) και Νυχάτο (Μώλος), οι οποίες δεν διαφοροποιούνται στατιστικά μεταξύ τους. Ωστόσο, αυτές διαφοροποιούνται στατιστικά από των ποικιλιών Αιγίνης (Μώλος) και Ποντίκης (Άγιος Κωνσταντίνος), στις οποίες, επίσης, δεν παρουσιάζονται στατιστικές σημαντικές διαφορές μεταξύ των συγκεντρώσεών τους.

Η συγκέντρωση του **τετραϋδροφουρανίου** δεν διαφοροποιείται στατιστικά στις ποικιλίες Αιγίνης (ΠΟΠ και Μώλου), διαφοροποιείται στατιστικά, όμως, μεταξύ αυτών και των ποικιλιών Ποντίκης (Άγιος Κωνσταντίνος και Μώλος) και Νυχάτο (Μώλος), στις οποίες επίσης δεν παρουσιάζονται στατιστικές σημαντικές διαφορές στην συγκέντρωση της ένωσης.

Τέλος, η συγκέντρωση του **1-μέθυλο-1-Η-πυρόλιο** διαφοροποιείται διακριτά στις ποικιλίες Αιγίνης (Μώλος) και Αιγίνης (ΠΟΠ), η οποία, όμως, δεν διαφοροποιείται στατιστικά από τις Ποντίκης (Μώλος και Άγιος Κωνσταντίνος) και Νυχάτο (Μώλος). Σε αυτές τις ποικιλίες η συγκέντρωση της ένωσης είναι στατιστικά κοντά τόσο στην Αιγίνης (Μώλος) όσο και στην Αιγίνης (ΠΟΠ).

Αθροιστικά, για τις διάφορες πτητικές ενώσεις, η ποικιλία Αιγίνης (ΠΟΠ) έχει την μεγαλύτερη συγκέντρωση σε αυτές, με $0,504 \pm 0,262$ mg/kg ξηρού δείγματος. Ακολουθούν οι ποικιλίες Ποντίκης (Άγιος Κωνσταντίνος) και Ποντίκης (Μώλος) με παραπλήσιες συγκεντρώσεις, $0,484 \pm 0,066$ mg/kg ξηρού δείγματος και $0,410 \pm 0,038$ mg/kg ξηρού δείγματος, αντίστοιχα. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν

στις ποικιλίες Αιγίνης (Μώλος) ($0,353 \pm 0,030$ mg/kg ξηρού δείγματος) και Νυχάτο (Μώλος) ($0,348 \pm 0,071$ mg/kg ξηρού δείγματος).



Σχήμα 4.10 Συνολικές συγκεντρώσεις πτητικών ενώσεων (mg/kg ξηρού δείγματος) ανά ποικιλία.

Συνολικά, σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 4.1 και του Σχήματος 4.3, όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των πτητικών συστατικών στις ποικιλίες που εξετάστηκαν, φαίνεται να υπερέχει σημαντικά η ποικιλία **Αιγίνης (ΠΟΠ)** με συνολική συγκέντρωση πτητικών **$5,596 \pm 0,288$ mg/kg ξηρού δείγματος**, και ακολουθούν με φθίνουσα σειρά οι ποικιλίες Ποντίκης (Μώλος) ($4,416 \pm 0,103$ mg/kg ξηρού δείγματος), η Αιγίνης (Μώλος) ($3,495 \pm 0,156$ mg/kg ξηρού δείγματος), η Νυχάτο (Μώλος) ($3,144 \pm 0,288$ mg/kg ξηρού δείγματος) και, τέλος, η Ποντίκης (Άγιος Κωνσταντίνος) ($1,915 \pm 0,106$ mg/kg ξηρού δείγματος).

Οι ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν σε όλα τα δείγματα όλων των ποικιλιών ανέρχονται αριθμητικά σε 24 (Πίνακας 4.1), οι οποίες ανήκουν χημικά κυρίως στις τάξεις των αλκοολών, και των τερπενίων/τερπενοειδών. Τα τερπένια/μονοτερπένια είναι η χημική τάξη που επικρατεί. Συνολικά, από όλα τα δείγματα απομονώθηκαν και ταυτοποιήθηκαν 14 πτητικές ενώσεις σε σημαντικές ποσότητες σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των υπόλοιπων πτητικών. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία

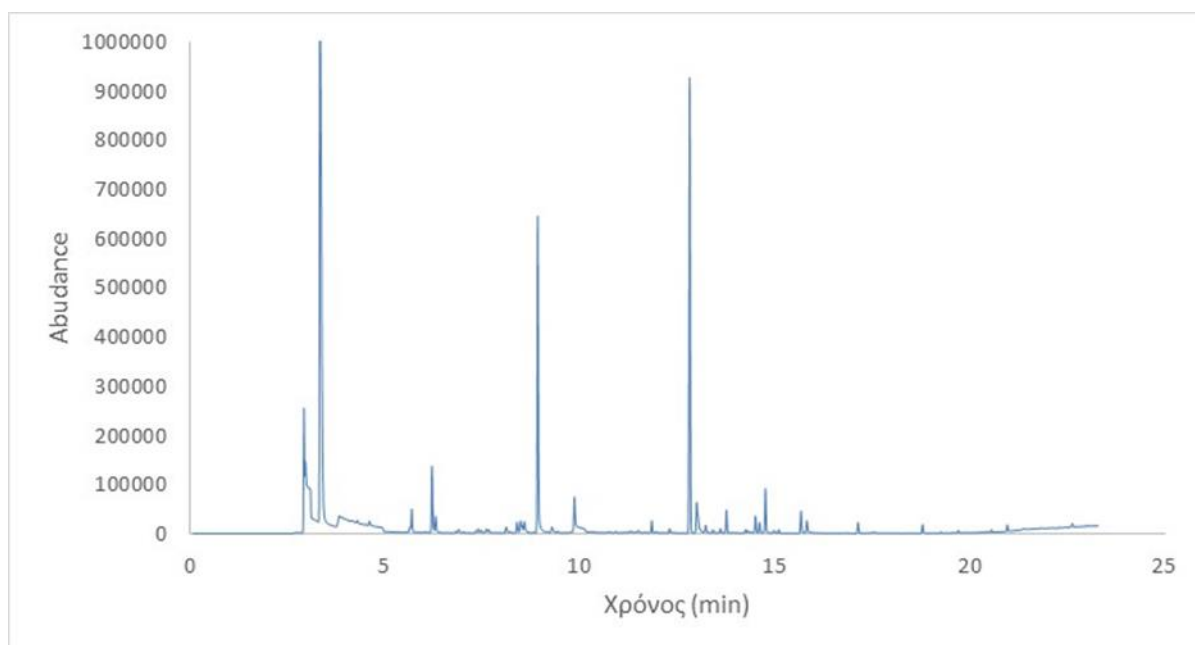
με τη βιβλιογραφία, όπου αναφέρονται το α-πινένιο, το α-τερπινολένιο, το λεμονένιο και το β-μυρσένιο, ως τα πιο χαρακτηριστικά στα ωμά κελυφωτά φιστικάκια [37]. Έχει αποδειχθεί πως τα τερπένια/τερπενοειδή βιοσυντίθενται μόνο σε φυτά και συγκεκριμένους μικροοργανισμούς. Η αντίδραση ξεκινάει από το ακέτυλο-CoA ή από την αντίδραση του D-γλυκερυλο-3-φωσφορικού εστέρα και του πυροσταφυλικού εστέρα (εναλλακτική βιοσύνθεση τερπενίων) [27]. Η παρουσία αιθανόλης μπορεί να υποδηλώνει πιθανή έκθεση των φιστικών σε μικροοργανισμούς, όπως αναφέρουν οι *Borjesson et al.*, οι οποίοι αναφέρουν πως στο πτητικό προφίλ μολυσμένων σιτηρών με μύκητες, η αιθανόλη αποτελούσε το 90% των αλκοολών που ανιχνεύθηκαν [64]. Ενώσεις όπως η 3-μεθυλο-1-βουτανόλη ακολουθούν άλλες μεταβολικές οδούς για τη βιοσύνθεσή τους, οι οποίες σχηματίζονται από τη λευκίνη [65], ενώ τα αλκάνια έχουν προκύψει πιθανώς από την οξείδωση του λινελαϊκού οξέος [66].

Οι πτητικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν στα δείγματα κελυφωτών φιστικών ανήκουν κυρίως στις ομάδες των τερπενίων και τερπενοειδών, των αλκοολών, των αλκάνιων, των αλδεϋδών και των εστέρων, με τα τερπένια να εμφανίζουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε όλα τα δείγματα. Η συνολική περιεκτικότητα σε πτητικές ενώσεις κυμάνθηκε από $1,915 \pm 0,106$ ppm (Ποντίκης - Άγιος Κωνσταντίνος) έως $5,596 \pm 0,288$ ppm (Αιγίνης - ΠΟΠ). Η συγκέντρωση των τερπενίων κυμάνθηκε αντίστοιχα από $1,101 \pm 0,137$ έως $4,161 \pm 0,299$ ppm, επιβεβαιώνοντας την κυρίαρχη συμβολή της συγκεκριμένης ομάδας ενώσεων στο πτητικό προφίλ των φιστικών.

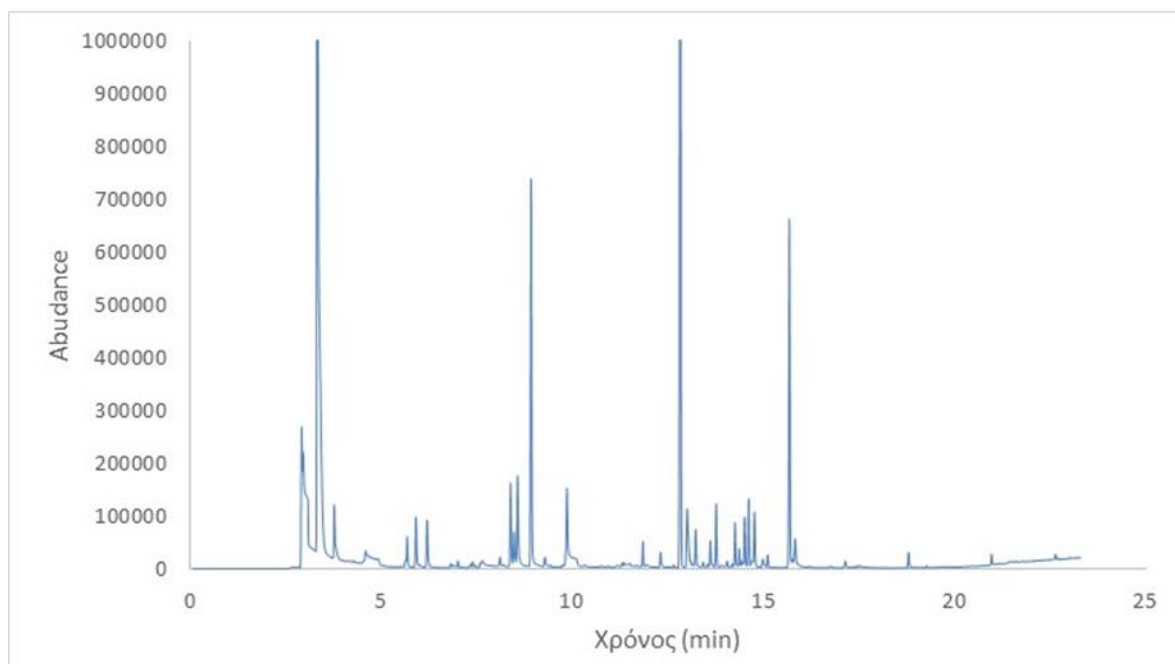
Μεταξύ των επιμέρους ενώσεων, το α-πινένιο καταγράφηκε με σημαντικές συγκεντρώσεις (έως $2,333 \pm 0,754$ ppm στην Αιγίνης - ΠΟΠ), ενώ αξιοσημείωτα επίπεδα εμφάνισαν και η ευκαλυπτόλη, το α-τερπινολένιο, το λεμονένιο, το p-κυμένιο και η καμφανόνη. Οι ενώσεις αυτές απαντώνται συχνά στο χαρακτηριστικό άρωμα των φιστικών και έχουν αναφερθεί και σε προηγούμενες μελέτες. Για παράδειγμα, οι *Polari et al.* [67] ανέφεραν ότι τα μονοτερπένια —ιδιαίτερα το α-πινένιο και το β-μυρσένιο— αντιπροσώπευαν σημαντικό ποσοστό του συνολικού πτητικού φορτίου στους καρπούς των ποικιλιών Kerman και Golden Hills, με τις συγκεντρώσεις να κυμαίνονται μεταξύ 3,2 και 7,6 ppm. Αντίστοιχα, σύμφωνα με τους *Kelebek et al.* [59], τα μονοτερπένια αποτέλεσαν την κυρίαρχη κατηγορία πτητικών ενώσεων στην ποικιλία Uzun, με έμφαση στην παρουσία λεμονενίου και α-τερπινολενίου.

Η ανάλυση της παρούσας μελέτης επιβεβαιώνει τα προηγούμενα ευρήματα, με τον πτητικό χαρακτήρα των δειγμάτων να καθορίζεται κυρίως από τερπενικές ενώσεις, που είναι υπεύθυνες για το άρωμα και τη γευστική προσωπικότητα του προϊόντος.

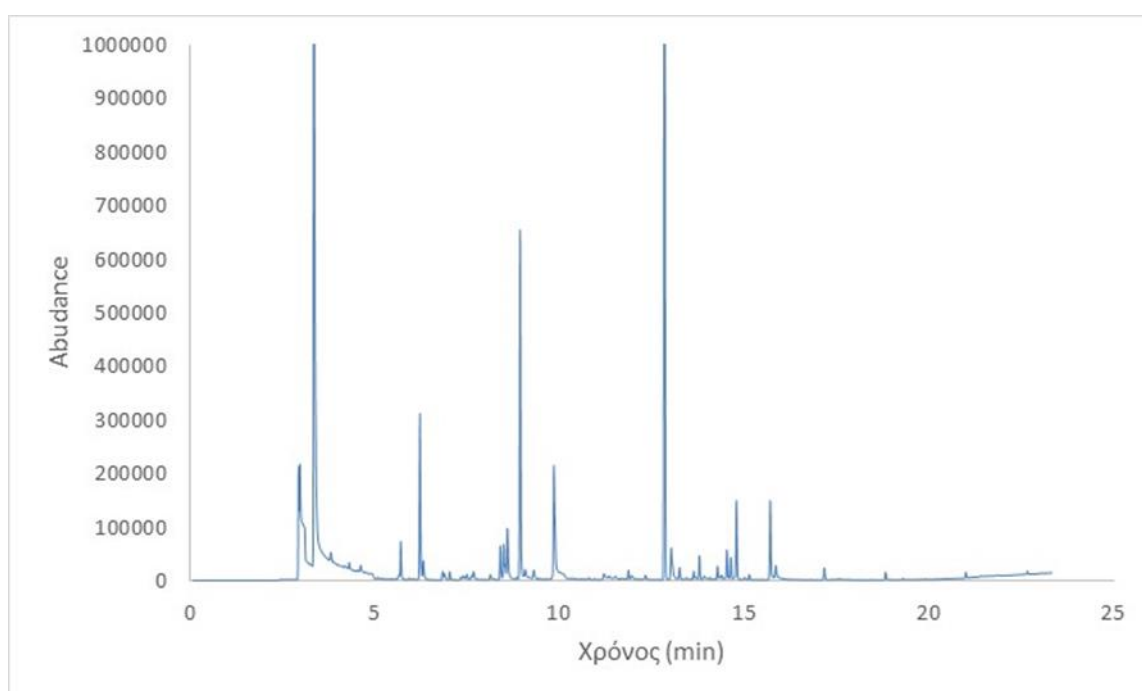
Παρακάτω παρουσιάζονται ενδεικτικά χρωματογραφήματα (Σχήμα 4.11-15) των πτητικών συστατικών που ανακτήθηκαν από τα δείγματα φιστικιού με τη χρήση της τεχνικής SPME σε συνδυασμό με GC-MS. Τα χρωματογραφήματα αντιστοιχούν σε διαφορετικές ποικιλίες και περιοχές καλλιέργειας, επιτρέποντας τη σύγκριση του πτητικού προφίλ.



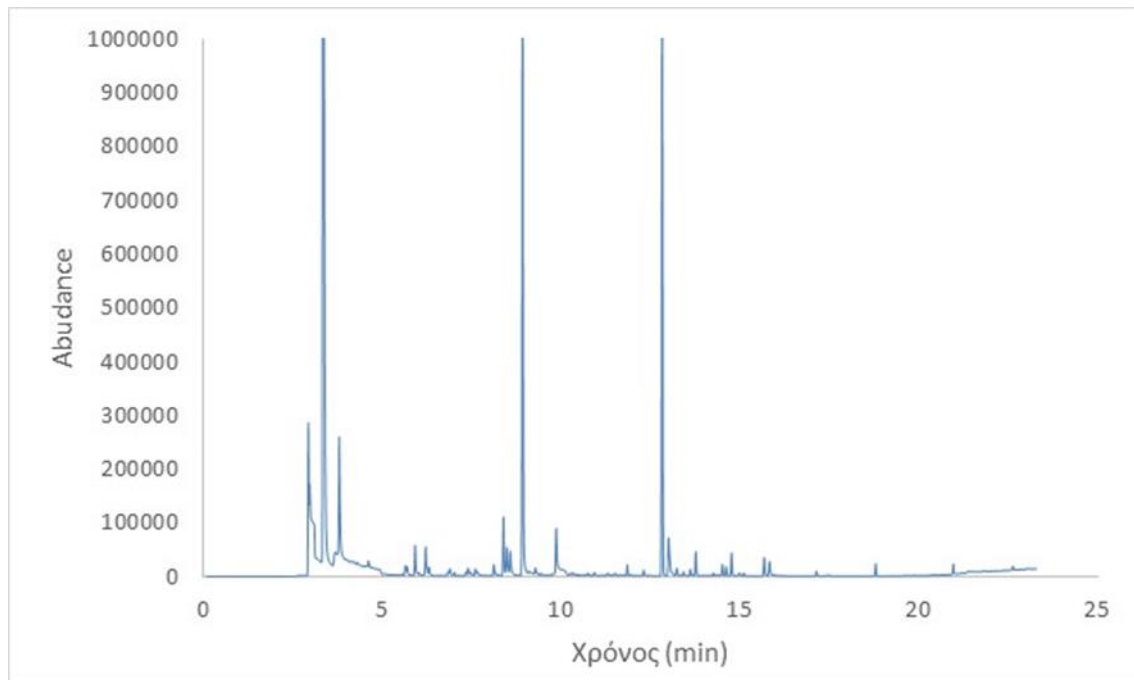
Σχήμα 4.11 Χρωματογράφημα του δείγματος Αιγίνης (Μώλος).



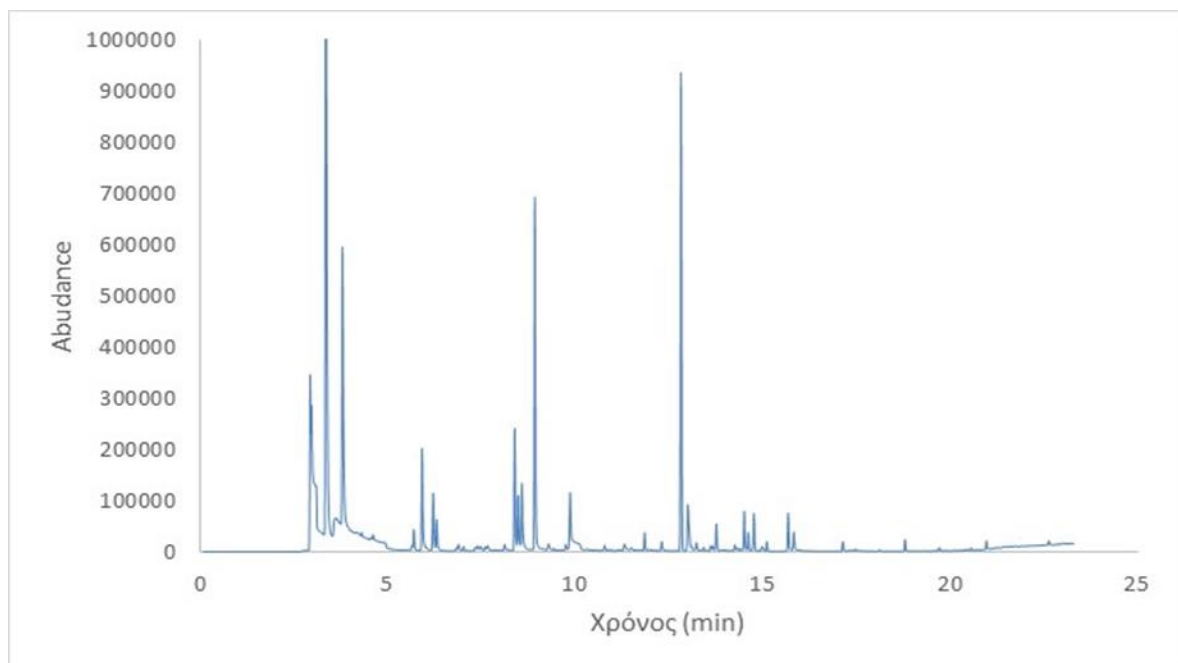
Σχήμα 4.12 Χρωματογράφημα δείγματος Αίγινας (ΠΟΠ)



Σχήμα 4.13 Χρωματογράφημα Ποντικής (Άγιος Κωνσταντίνος)



Σχήμα 4.14 Χρωματογράφημα Νυχάτο (Μώλος).



Σχήμα 4.15 Χρωματογράφημα Ποντίκης (Μώλος)

5. Διαφοροποίηση

Ως πρώτο βήμα, τα δεδομένα που προέκυψαν από 38 δείγματα κελυφωτών φιστικιών υποβλήθηκαν σε πολυμεταβλητή ανάλυση διακύμανσης (MANOVA) για τον εντοπισμό των μεταβλητών που είναι σημαντικές για τη διαφοροποίηση. Οι

εξαρτημένες μεταβλητές περιελάμβαναν την αντιοξειδωτική δράση σε συνδυασμό με το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο και τις πτητικές ενώσεις, ενώ ως ανεξάρτητη μεταβλητή θεωρήθηκε η προέλευση των δειγμάτων. Οι τιμές των δεικτών Pillai's Trace και Wilks' (Πίνακας 5.1) έδειξαν την ύπαρξη σημαντικής πολυμεταβλητής επίδρασης της προέλευσης στα παραπάνω αναλυτικά χαρακτηριστικά. Δεκαεπτά από τις 24 πτητικές ενώσεις (αιθανόλη, οξικός αιθυλεστέρας, χλωροφόρμιο, τετραϋδροφουράνιο, 3-μεθυλο-βουτανάλη, 2-μέθυλο βουτανόλη, α-πινένιο, β-μυρσένιο, 2-β-πινένιο, δ-καρένιο-3, α-τερπινένιο, p-κυμένιο, dl-λεμονένιο, ευκαλυπτόλη, α-τερπινολένιο, καμφανόνη), η αντιοξειδωτική ικανότητα και το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο βρέθηκαν να είναι σημαντικά ($p < 0,05$) για τη διαφοροποίηση λόγω προέλευσης και, συνεπώς, υποβλήθηκαν σε διακριτική ανάλυση (LDA), ως δεύτερο βήμα της ανάλυσης Πίνακας 5.2.

Πίνακας 5.1 Πολυμεταβλητή ανάλυση δεδομένων διακύμανσης όλων των παραμέτρων που δοκιμάστηκαν, μεμονωμένων και συνδυασμών.

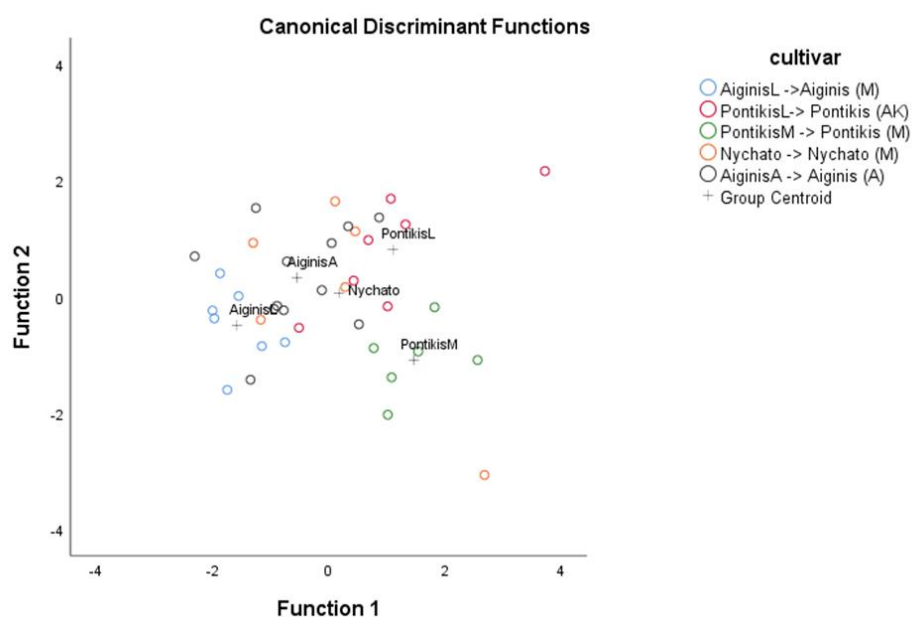
Tested parameter	Pillai's trace	F	p<0.05	W' lambda	F	p<0.05	Significant parameters (p < 0.05)
<i>Αντιοξειδωτική ικανότητα - Φαινολικό περιεχόμενο</i>	0,870	6,346	0,000	0,303	6,536	0,000	2/2
<i>Πτητικές ενώσεις</i>	3,686	4,694	0,000	0,000	5,489	0,000	17/24
<i>Αντιοξειδωτική ικανότητα - Φαινολικό περιεχόμενο + Πτητικές ενώσεις</i>	3,721	3,951	0,000	0,000	5,101	0,000	19/26

Πίνακας 5.2 Αποτελέσματα LDA (eigenvalues, explained variance, canonical correlation, Wilks' lambda, X^2 , df και p για κάθε παράμετρο και τα ποσοστά ταξινόμησης που προέκυψαν χρησιμοποιώντας τις αρχικές και διασταυρωμένες μεθόδους επικύρωσης σε κάθε περίπτωση που εξετάστηκε (μεμονωμένα και σε συνδυασμούς).

<i>Discriminant function</i>		Eigenvalue	Variance %	Cumulative %	Can. correlation	Wilks' lambda	X^2	df	$p < 0.05$	Original (%)	Cross validation (%)
<i>Αντιοξειδωτική ικανότητα - Φαινολικό περιεχόμενο</i>											
	1	1,291	74,5	74,5	0,751	0,303	40,011	8	0,000	63,2	52,6
	2	0,441	25,5	100	0,553	0,694	12,238	3	0,007		
<i>Πτητικές ενώσεις</i>											
	1	34,456	57,3	57,3	0,986	0,000	226,469	76	0,000	100	83,3
	2	15,118	25,1	82,4	0,968	0,002	144,398	54	0,000		
	3	7,846	13,0	95,5	0,942	0,030	80,459	34	0,000		
	4	2,737	4,5	100	0,856	0,268	30,320	16	0,016		
<i>Αντιοξειδωτική ικανότητα - Φαινολικό περιεχόμενο + Πτητικές ενώσεις</i>											
	1	49,313	63,8	63,8	0,990	0,000	229,001	84	0,000	100	77,8
	2	15,930	20,6	84,4	0,970	0,002	142,799	60	0,000		
	3	9,290	12,0	96,4	0,950	0,026	80,559	38	0,000		
	4	2,783	3,6	100	0,858	0,264	29,273	18	0,045		

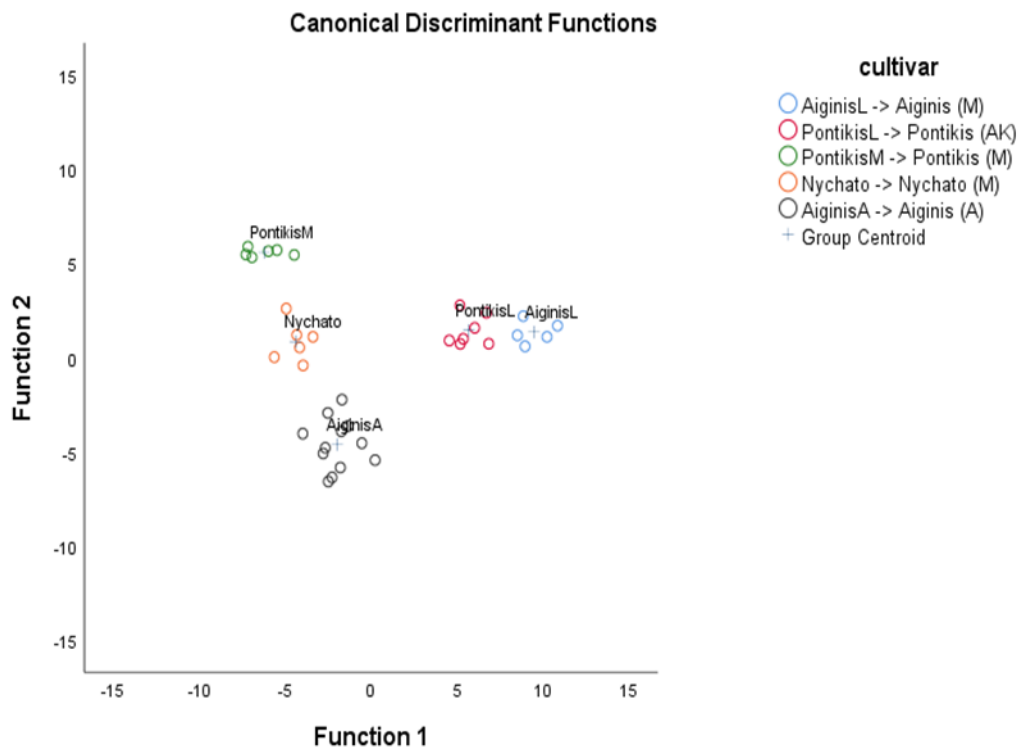
Για τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν, τα αποτελέσματα έδειξαν τη δημιουργία δύο διακριτικών λειτουργιών για την κατηγορία της αντιοξειδωτικής δράσης σε συνδυασμό με το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο, ενώ για την κατηγορία των πτητικών και την συνδυαστική κατηγορία, δημιουργήθηκαν τέσσερις διακριτές λειτουργίες. Συγκεκριμένα, για την κατηγορία της αντιοξειδωτικής δράσης σε συνδυασμό με το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση αποτέλεσε το 74,5% της συνολικής διακύμανσης και η δεύτερη το 25,5%, καλύπτοντας μαζί το 100%. Αντίστοιχα, για τα πτητικά, η πρώτη παράμετρος αποτέλεσε το 57,3%, η δεύτερη το 25,1%, η τρίτη το 13% και η τέταρτη το 4,5%, καλύπτοντας το 100%. Στην συγκεντρωτική κατηγορία, η πρώτη παράμετρος αποτέλεσε το 63,8%, η δεύτερη το 20,6%, η τρίτη το 12% και η τέταρτη το 3,6%, συνολικά αποτελώντας το 100%. (Πίνακας 5.2)

Όσον αφορά τα συνολικά ποσοστά σωστής ταξινόμησης, για την αντιοξειδωτική δράση σε συνδυασμό με το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο καταγράφηκε ποσοστό 63,2% για την αρχική μέθοδο και 52,6% για τη μέθοδο διασταυρωμένης επικύρωσης. Οι τιμές αυτές δεν θεωρούνται ικανοποιητικές, ενώ το διάγραμμα κατανομής για την περίπτωση αυτή (Σχήμα 5.1α) έδειξε μεγάλη διασπορά των δειγμάτων. Μόνο η ποικιλία Ποντίκης με προέλευση τον Μώλο διαφοροποιήθηκε ελαφρώς από τις υπόλοιπες, αν και παρατηρήθηκε και σε αυτήν διασπορά.



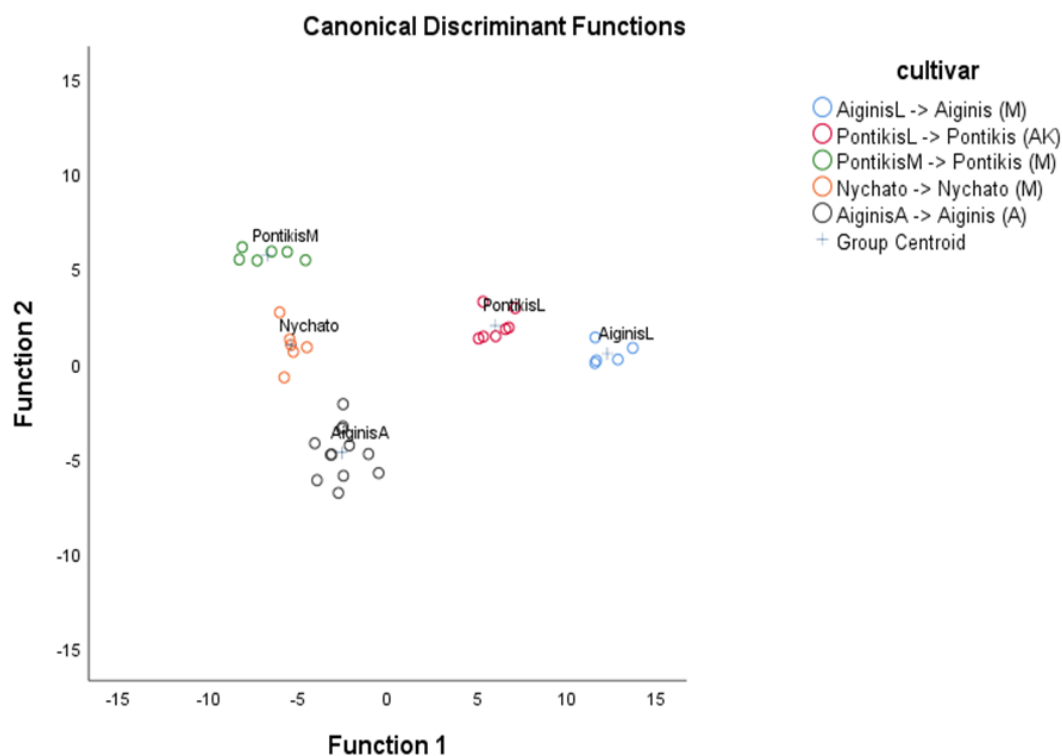
Σχήμα 5.16α Διαφοροποίηση της προέλευσης των ποικιλιών με βάση την αντιοξειδωτική δράση και το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο.

Αντίθετα, οι πτητικές ενώσεις κατέγραψαν 100% διαφοροποίηση μεταξύ των ποικιλιών και των προελεύσεών τους για την αρχική μέθοδο και 83,3% για τη μέθοδο διασταυρωμένης επικύρωσης, με μια μικρή διασπορά για τα δείγματα Αιγίνης (ΠΟΠ), Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1β.



Σχήμα 5.1β Διαφοροποίηση της προέλευσης των ποικιλιών με βάση τις πτητικές ενώσεις.

Για την αύξηση της ακρίβειας της ταξινόμησης, εξετάστηκε ο συνδυασμός των ομάδων δεδομένων, με ικανοποιητικό αποτέλεσμα. Ο συνδυασμός της αντιοξειδωτικής δράσης και του φαινολικού περιεχομένου, με τις πτητικές ενώσεις, έδωσαν 100% διαφοροποίηση για την αρχική μέθοδο και 77,8% για την μέθοδο διασταυρωμένης επικύρωσης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1γ, η διάκριση είναι ακόμα πιο διακριτή.



Σχήμα 5.1γ Διαφοροποίηση της προέλευσης των ποικιλιών με βάση την αντιοξειδωτική ικανότητα, το φαινολικό περιεχόμενο και τις πτητικές ενώσεις.

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης υποδεικνύουν ότι η λιποπεριεκτικότητα και η σύσταση των λιπαρών οξέων δεν παρουσίασαν σημαντικές διακυμάνσεις μεταξύ των εξεταζόμενων ποικιλιών κελυφωτού φιστικιού. Η παρατήρηση αυτή συμφωνεί με προηγούμενες μελέτες που δείχνουν ότι τα λιπίδια στα φιστίκια παραμένουν σχετικά σταθερά μεταξύ διαφορετικών καλλιεργειών και ποικιλιών, καθώς επηρεάζονται σε μικρότερο βαθμό από περιβαλλοντικούς και γενετικούς παράγοντες [60,68]. Αντίστοιχα, και στη μελέτη των Khadivi et al. [69], παρατηρήθηκε ότι η περιεκτικότητα σε λιπαρά δεν διαφοροποιείται σημαντικά μεταξύ ποικιλιών, επιβεβαιώνοντας την περιορισμένη διαγνωστική τους αξία για την ποικιλιακή ταυτοποίηση.

Αντιθέτως, ορισμένες ποικιλίες εμφάνισαν μικρές αλλά διακριτές διαφοροποιήσεις στο φαινολικό περιεχόμενο και την αντιοξειδωτική δραστηριότητα, υποδηλώνοντας διαφοροποίηση βάσει τόσο γενετικής ταυτότητας όσο και των συνθηκών καλλιέργειας. Η βιβλιογραφία επιβεβαιώνει ότι η ανάλυση φαινολικών σε διαφορετικές ποικιλίες φιστικιού (π.χ. Bronte, Kerman, ποικιλίες Τουρκίας) αποκαλύπτει εμφανείς διαφορές

στις συγκεντρώσεις γαλλικού οξέος, κατεχίνης, κουερσετίνης κ.ά., με σημαντικές επιδράσεις στην αντιοξειδωτική ικανότητα των καρπών [58,61,62]. Οι Kelebek et al. [59] και Noguera-Artiaga et al. [63] αναδεικνύουν επίσης την επίδραση της ποικιλίας και της γεωγραφικής περιοχής στην ποιοτική και ποσοτική σύσταση των φαινολικών συστατικών, με σαφείς αποκλίσεις μεταξύ των καλλιιεργειών.

Πιο έντονες διαφοροποιήσεις παρατηρήθηκαν στη σύσταση των πτητικών ενώσεων, τόσο μεταξύ ποικιλιών όσο και μεταξύ τοποθεσιών καλλιέργειας. Οι διαφορές αυτές σχετίζονται με την ποικιλιακή σύνθεση, αλλά και με περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως το έδαφος, το μικροκλίμα και ο βαθμός ωρίμανσης, οι οποίοι φαίνεται να επιδρούν στη βιοσύνθεση ενώσεων όπως μονοτερπένια, αλδεϋδες και αλκοόλες. Σύμφωνα με τους Kendirci και Onğur [37], η ποικιλία και η γεωγραφική προέλευση επηρεάζουν σημαντικά το πτητικό προφίλ, το οποίο συμβάλλει στην αρωματική ταυτότητα του τελικού προϊόντος. Συμπληρωματικά, οι Polari et al. [67] κατέδειξαν ότι ακόμα και ενδοποικιλιακές διαφοροποιήσεις λόγω μικροκλίματος μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά το προφίλ των τερπενίων, ενισχύοντας τη σημασία των πτητικών ενώσεων ως δείκτες διαφοροποίησης.

Ο συνδυασμός των παραμέτρων φαινολικό περιεχόμενο, αντιοξειδωτική δράση και πτητικά συστατικά φαίνεται να προσφέρει επαρκή ισχύ για τη διακριτή ταξινόμηση ποικιλιών και περιοχών καλλιέργειας. Η παρούσα μελέτη έδειξε ότι με την εφαρμογή διακριτικής ανάλυσης (LDA), επιτεύχθηκε επιτυχής διαχωρισμός των δειγμάτων, γεγονός που ενισχύει την προοπτική αξιοποίησης αυτών των δεικτών για την ποιοτική ταυτοποίηση και την ανάπτυξη συστημάτων πιστοποίησης γεωγραφικής προέλευσης. Ομοίως, οι Esteki et al. [60] χρησιμοποίησαν παρόμοιες πολυμεταβλητές τεχνικές για την επιτυχή ταξινόμηση 12 ποικιλιών φιστικιού με βάση το χημικό τους προφίλ.

Τέλος, η βιβλιογραφία αναδεικνύει τη σημασία της συμπληρωματικής χρήσης αναλυτικών τεχνικών όπως η HPLC για την πλήρη ταυτοποίηση των επιμέρους φαινολικών ενώσεων, καθώς και τη σημασία της μελέτης των φλοιών των καρπών, οι οποίοι φαίνεται να συγκεντρώνουν υψηλότερες συγκεντρώσεις αντιοξειδωτικών [51]. Η ενσωμάτωση τέτοιων παραμέτρων σε μελλοντικές μελέτες μπορεί να προσφέρει βαθύτερη κατανόηση της ποιοτικής διαφοροποίησης των κελυφωτών φιστικιών, ενισχύοντας τα εργαλεία πιστοποίησης και εμπορικής διαφοροποίησης.

6. Συμπεράσματα

Η παρούσα μελέτη ανέλυσε και συνέκρινε τέσσερις ελληνικές ποικιλίες κελυφωτού φιστικιού Αιγίνης ΠΟΠ (Αίγινα), Αιγίνης (Μώλος), Ποντικής (Άγιος Κωνσταντίνος, Μώλος) και Νυχάτο (Μώλος) ως προς βασικά χημικά και βιοδραστικά χαρακτηριστικά, με στόχο τη διερεύνηση της δυνατότητας ποικιλιακής και γεωγραφικής διαφοροποίησης. Οι αναλύσεις κάλυψαν λιποπεριεκτικότητα, σύσταση λιπαρών οξέων, ολικό φαινολικό περιεχόμενο, αντιοξειδωτική δράση και πτητικό προφίλ, με την υποστήριξη πολυπαραγοντικής στατιστικής αξιολόγησης.

- Η περιεκτικότητα σε λιπίδια στα ελληνικά κελυφωτά φιστίκια κυμάνθηκε μεταξύ 45,11 και 57,97% w/w, χωρίς σημαντικές διαφορές μεταξύ των ποικιλιών. Το εύρημα αυτό είναι σύμφωνο με προηγούμενες μελέτες που καταδεικνύουν τη σχετική σταθερότητα των λιπιδίων ανεξαρτήτως ποικιλίας ή τόπου καλλιέργειας.
- Η ανάλυση των λιπαρών οξέων ανέδειξε ομοιογένεια στη σύνθεση, με κυρίαρχο το ελαϊκό οξύ (C18:1), το οποίο κατέλαβε ποσοστά από 71,00% έως 75,45%, και ακολούθησαν το λινελαϊκό οξύ (C18:2) με 11,65-16,76% και το παλμιτικό οξύ (C16:0) με 9,20-9,90%. Η ποικιλία Ποντικής (Μώλος) εμφάνισε το υψηλότερο ποσοστό ελαϊκού οξέος, ενώ η Αιγίνης (Μώλος) παρουσίασε τη χαμηλότερη συγκέντρωση λινελαϊκού.
- Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο παρουσίασε μικρές διαφοροποιήσεις, με τιμές μεταξύ 69,34 και 93,96 mg ισοδυνάμων GAE/100g ξηρού δείγματος. Η ποικιλία Ποντικής (Άγιος Κωνσταντίνος) εμφάνισε τις υψηλότερες τιμές.
- Η αντιοξειδωτική δράση, εκφρασμένη ως ποσοστό αναστολής της ρίζας DPPH, κυμάνθηκε από 76,12% έως 78,83%, με τις ποικιλίες Ποντικής (Μώλος) και Ποντικής (Άγιος Κωνσταντίνος) να εμφανίζουν οριακά αυξημένες τιμές. Ωστόσο, συνολικά δεν παρατηρήθηκαν δραματικές διαφοροποιήσεις, γεγονός που συμφωνεί με τη βιβλιογραφία για ήπια επίδραση της ποικιλίας στην αντιοξειδωτική ικανότητα του φιστικιού.
- Το πτητικό προφίλ αποκάλυψε τις πιο έντονες διαφοροποιήσεις μεταξύ των ποικιλιών. Οι συνολικές συγκεντρώσεις πτητικών ενώσεων κυμάνθηκαν από 1,915 έως 5,596 mg/kg ξηρού δείγματος, με την ποικιλία Αιγίνης (ΠΟΠ) να

παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ποσότητα και την Ποντίκης (Άγιος Κωνσταντίνος) τη χαμηλότερη. Τα τερπένια και τερπενοειδή αποτέλεσαν την κυρίαρχη ομάδα πτητικών. Μεταξύ αυτών, το α-πινένιο ήταν η κυρίαρχη ένωση, παρουσιάζοντας ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις στην Αιγίνης ΠΟΠ. Άλλες σημαντικές ενώσεις ήταν η ευκαλυπτόλη, το καμφένιο, το λεμονένιο και το p-κυμένιο, οι οποίες παρουσίασαν αξιοσημείωτες διαφοροποιήσεις ανάλογα με την ποικιλία και την περιοχή προέλευσης.

- Η εφαρμογή πολυπαραγοντικής ανάλυσης (MANOVA) και διακριτικής ανάλυσης (LDA) επέτρεψε την αποτελεσματική ταξινόμηση των δειγμάτων. Ο συνδυασμός των πτητικών ενώσεων, του ολικού φαινολικού περιεχομένου και της αντιοξειδωτικής δράσης επέτρεψε την 100% διαφοροποίηση με τη μέθοδο αντικατάστασης (original) και 77,8% με τη μέθοδο ενδοεπικύρωσης (cross-validation).

Συνολικά, αν και δεν αναδείχθηκε με σαφήνεια μία υπερέχουσα ποικιλία σε όλα τα αναλυτικά επίπεδα, παρατηρήθηκαν χαρακτηριστικές διαφοροποιήσεις που αντανακλούν τη γενετική βάση και το περιβάλλον καλλιέργειας κάθε ποικιλίας. Η Αιγίνης ΠΟΠ υπερείχε ως προς τα πτητικά χαρακτηριστικά, ενώ η Ποντίκης εμφάνισε υψηλότερες τιμές σε φαινολικά και αντιοξειδωτική δράση. Τα ευρήματα αυτά ενισχύουν τη δυνατότητα ανάπτυξης αξιόπιστων χημικών δεικτών για την ποικιλιακή και γεωγραφική ταυτοποίηση των κελυφωτών φιστικιών, και παρέχουν τη βάση για μελλοντικές εφαρμογές στην ποιοτική πιστοποίηση και τη βελτίωση προϊόντων.

7. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Για την ενίσχυση και επιβεβαίωση των ευρημάτων της παρούσας μελέτης, προτείνεται η διεξαγωγή μελλοντικής έρευνας με τη χρήση μεγαλύτερου αριθμού δειγμάτων, τα οποία θα προέρχονται από περισσότερες γεωγραφικές περιοχές και θα συλλέγονται σε διαδοχικά έτη, ώστε να αξιολογηθεί και η επίδραση των ετήσιων κλιματικών διαφορών στη χημική σύσταση των καρπών.

Παράλληλα, η εφαρμογή τεχνικών υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) για την ποιοτική και ποσοτική ταυτοποίηση των επιμέρους φαινολικών ενώσεων θα προσέφερε πιο λεπτομερή εικόνα της φαινολικής σύνθεσης κάθε ποικιλίας.

Επιπλέον, προτείνεται η ανάλυση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία, καθώς τα δεδομένα αυτά μπορούν να συμβάλουν τόσο στην εκτίμηση της διατροφικής αξίας όσο και στην ιχνηλασιμότητα.

Τέλος, ιδιαίτερο ενδιαφέρον θα είχε και η μελέτη των αισθητηριακών χαρακτηριστικών των δειγμάτων από εξειδικευμένο πάνελ, καθώς και η διερεύνηση πιθανών βιοδραστικών ιδιοτήτων (αντιμικροβιακή, αντιφλεγμονώδης δράση κ.ά.), ώστε να ενισχυθεί η αξιολόγηση των κελυφωτών φιστικιών ως λειτουργικών τροφίμων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] L. Ferguson, C. Kallsen, THE PISTACHIO TREE; BOTANY AND PHYSIOLOGY AND FACTORS THAT AFFECT YIELD Dormancy-breaking treatments in pistachio View project Nutrient Management in Trees View project, (n.d.).
<https://www.researchgate.net/publication/265197055> (accessed February 8, 2023).
- [2] R. Mahmoudi, R. Norian, F. Katiraei, M. Reza Pajohi-Alamoti, S. Jamal Emami, Occurrence of aflatoxin B1 in pistachio nuts during various preparing processes: tracing from Iran, 2014.
- [3] Μ. Γεωργιάδου, Μελέτη του προβλήματος των αφλατοξινών σε κελυφωτά φιστίκια., (n.d.).
- [4] A. Chitzanidis, From Asia to Aigina: The story of the pistachio tree, 2010.
- [5] Μ. Γεωργιάδου, Μελέτη φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών κελυφωτών φιστικιών με στόχο τη μείωση της αφλατοξίνης, (2015).
- [6] Βαλάση, Λυδία, Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός αφλατοξίνης σε κελυφωτά φιστίκια και φιστικέλαιο Αιγίνης με τις φασματοσκοπικές τεχνικές FTIR και Raman, (2016).
<http://dspace.aua.gr/xmlui/handle/10329/6504> (accessed November 5, 2024).
- [7] M. Georgiadou, A. Dimou, S. Yanniotis, Aflatoxin contamination in pistachio nuts: A farm to storage study, Food Control. 26 (2012) 580–586.
<https://doi.org/10.1016/J.FOODCONT.2012.02.014>.
- [8] D. Parfitt, C. Kallsen, J. Maranto, PISTACHIO CULTIVARS, (n.d.).
- [9] Π. Κωνσταντίνος, Ειδική δένδροκομία Τόμος II “Ακρόδρυα-Πυρηνόκαρπα-Λοιπά καρποφόρα,” n.d.
- [10] I. MANTHOS, D. ROUSKAS, E. KARAGIANNIS, T. SOTIROPOULOS, A. MOLASIOTIS, M. BOTU, Pomological and phenological characteristics of the main pistachio cultivars in Greece, Not. Bot. Horti Agrobot. Cluj-Napoca. 48 (2020) 2343–2358.
<https://doi.org/10.15835/NBHA48412097>.
- [11] ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ Η ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΤΗΣ ΦΙΣΤΙΚΙΑΣ Pistacia vera ΣΤΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΑΚΡΑΚΩΜΗΣ Ν. ΦΘΙΩΤΙΔΑΣ ΧΡΗΣΤΟΣ ΚΑΤΣΟΓΙΑΝΝΟΣ ΕΙΣΗΓΗΤΡΙΑ: ΒΟΓΙΑΤΖΑΚΗ ΑΝΤΩΝΙΑ ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2012, n.d.
- [12] B. Fallico, G. Ballistreri, E. Arena, Ö.T. Tokus,og, Nut Bioactives: Phytochemicals and Lipid-Based Components of Almonds, Hazelnuts, Peanuts, Pistachios, and Walnut, (n.d.).
- [13] M. Bulló, M. Juanola-Falgarona, P. Hernández-Alonso, J. Salas-Salvadó, Nutrition attributes and health effects of pistachio nuts q, (n.d.). <https://doi.org/10.1017/S0007114514003250>.
- [14] M. Lilian Martínez, & María, P. Fabani, V. Baroni, R. Nahime, M. Huaman, M. Ighani, D.M. Maestri, D. Wunderlin, A. Tapia, G.E. Feresin, M.P. Fabani, J. Filloy, Argentinian pistachio oil and flour: a potential novel approach of pistachio nut utilization, Heal. J Food Sci Technol. 53 (2016) 2260–2269. <https://doi.org/10.1007/s13197-016-2184-1>.
- [15] L.J. Harris, Improving the Safety and Quality of Nuts , Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [16] F. Fogacci, A.F.G. Cicero, G. Derosa, M. Rizzo, M. Veronesi, C. Borghi, F.G. Cicero, Critical Reviews in Food Science and Nutrition Effect of pistachio on brachial artery diameter and flow-mediated dilatation: A systematic review and meta-analysis of randomized, controlled-feeding clinical studies Effect of pistachio on brachial artery diameter and flow-mediated dilatation: A systematic review and meta-analysis of randomized, controlled-feeding clinical studies, (2017). <https://doi.org/10.1080/10408398.2017.1368007>.
- [17] E. Fahy, D. Cotter, M. Sud, S. Subramaniam, Lipid classification, structures and tools ☆, (2011). <https://doi.org/10.1016/j.bbalip.2011.06.009>.
- [18] K. Nagy, I.-D. Tiuca, K. Nagy, I.-D. Tiuca, Importance of Fatty Acids in Physiopathology of

- Human Body, *Fat. Acids.* (2017). <https://doi.org/10.5772/67407>.
- [19] E. Tsantili, K. Konstantinidis, M. V Christopoulos, P.A. Roussos, Total phenolics and flavonoids and total antioxidant capacity in pistachio (*Pistachia vera* L.) nuts in relation to cultivars and storage conditions, *Sci. Hortic. (Amsterdam)*. 129 (2011) 694–701. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2011.05.020>.
- [20] F. Al Juhaimi, M. Musa, O.” Zcan, • Kashif Ghafoor, • Elfadıl, E. Babiker, S. Hussain, Comparison of cold-pressing and soxhlet extraction systems for bioactive compounds, antioxidant properties, polyphenols, fatty acids and tocopherols in eight nut oils, (n.d.). <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3244-5>.
- [21] M. Kashaninejad, L.G. Tabil, *Postharvest Biology and Technology of Tropical and Subtropical Fruits*, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2011.
- [22] M.L. Dreher, Pistachio nuts: composition and potential health benefits, (2012). <https://doi.org/10.1111/j.1753-4887.2011.00467.x>.
- [23] M. Servili, G.M.-E.J. of L. Science, undefined 2002, Contribution of phenolic compounds to virgin olive oil quality, Wiley Online Libr. Servili, GF Montedoro *European J. Lipid Sci. Technol.* 2002•Wiley Online Libr. 104 (2002) 602–613. [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200210\)104:9/10<602::AID-EJLT602>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200210)104:9/10<602::AID-EJLT602>3.0.CO;2-X).
- [24] R.M. Ojeda-Amador, G. Fregapane, M. Desamparados Salvador, Composition and properties of virgin pistachio oils and their by-products from different cultivars, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.087>.
- [25] M. Ghasemynasabparizi, A. Ahmadi, S. Mazloomi, A review on pistachio: Its composition and benefits regarding the prevention or treatment of diseases, *J. Occup. Heal. Epidemiol.* 4 (2015) 57–69. <https://doi.org/10.18869/ACADPUB.JOHE.4.1.57>.
- [26] E. Karvela, D.P. Makris, N. Kalogeropoulos, V.T. Karathanos, Deployment of response surface methodology to optimize recovery of grape (*Vitis vinifera*) stem and seed polyphenols, *Procedia Food Sci.* 1 (2011) 1686–1693. <https://doi.org/10.1016/J.PROFOO.2011.09.249>.
- [27] P. Belitz, H.D., Grosch, W., Schieberle, *Χημεία Τροφίμων*, 4η, 2011.
- [28] J. Dai, R.J. Mumper, Plant Phenolics: Extraction, Analysis and Their Antioxidant and Anticancer Properties, *Mol.* 2010, Vol. 15, Pages 7313–7352. 15 (2010) 7313–7352. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES15107313>.
- [29] K. Özrenk, I. Javidipour, T. Yarılgac, F. Balta, M. Gündoğdu, Fatty acids, tocopherols, selenium and total carotene of pistachios (*P. vera* L.) from Diyarbakir (Southeastern Turkey) and walnuts (*J. regia* L.) from Erzincan (Eastern Turkey), *Food Sci. Technol. Int.* 18 (2012) 55–62. <https://doi.org/10.1177/1082013211414174>.
- [30] B.L. Halvorsen, M.H. Carlsen, K.M. Phillips, S.K. Bøhn, K. Holte, D.R. Jacobs, R. Blomhoff, Content of redox-active compounds (ie, antioxidants) in foods consumed in the United States 1-3, (2006).
- [31] G. Mandalari, D. Barreca, T. Gervasi, M.A. Roussell, B. Klein, M.J. Feeney, A. Carughi, Pistachio Nuts (*Pistacia vera* L.): Production, Nutrients, Bioactives and Novel Health Effects, *Plants* 2022, Vol. 11, Page 18. 11 (2021) 18. <https://doi.org/10.3390/PLANTS11010018>.
- [32] A.S. Sonmezdag, H. Kelebek, S. Selli, Pistachio oil (*Pistacia vera* L. cv. Uzun): Characterization of key odorants in a representative aromatic extract by GC-MS-olfactometry and phenolic profile by LC-ESI-MS/MS, *Food Chem.* 240 (2018) 24–31. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2017.07.086>.
- [33] C. Gentile, L. Tesoriere, D. Butera, M. Fazzari, M. Monastero, M. Allegra, M.A. Livrea, Antioxidant activity of Sicilian pistachio (*Pistacia vera* L Var. Bronte) nut extract and its bioactive components, *J. Agric. Food Chem.* 55 (2007) 643–648. <https://doi.org/10.1021/JF062533I>.
- [34] P. Belitz, H.-D.; Grosch, W.; Schieberle, *Aroma Compounds*, in: *Food Chem.*, 4th ed., Berlin

- Heidelberg: Springer-Verlag, 2009: pp. 340–400.
- [35] A. Kader, C. Heintz, ... J.L.-J. of the A., undefined 1982, Studies Related to the Description and Evaluation of Pistachio Nut Quality¹, Journals.Ashs.OrgAA Kader, C. Heintz, JM Labavitch, HL RaeJournal Am. Soc. Hortic. Sci. 1982•journals.Ashs.Org. (n.d.). <https://journals.ashs.org/jashs/view/journals/jashs/107/5/article-p812.xml> (accessed November 15, 2023).
- [36] G. Reineccius, Flavor Formation in Fruits and Vegetables, in: Flavor Chem. Technol., 2nd ed., Taylor & Francis Group, Florida, 2005: pp. 73–97.
- [37] P. Kendirci, & Tomris, A. Onoğur, T. Altuğ, O. Gur, Investigation of Volatile Compounds and Characterization of Flavor Profiles of Fresh Pistachio Nuts (*Pistacia vera* L.), Taylor Fr. Kendirci, TA OnoğurInternational J. Food Prop. 2011•Taylor Fr. 14 (2011) 319–330. <https://doi.org/10.1080/10942910903177830>.
- [38] M.C. Penci, M.L. Martinez, M.P. Fabani, G.E. Feresin, A. Tapia, M. Ighani, P.D. Ribotta, D.A. Wunderlin, Matching Changes in Sensory Evaluation with Physical and Chemical Parameters: A Case Study: Argentinean Pistachio Nuts (*Pistachia vera* L. cv Kerman), Food Bioprocess Technol. 6 (2013) 3305–3316. <https://doi.org/10.1007/S11947-012-0993-4>.
- [39] M. Soliman, F. Osman, A.E.-S.-A. and Biological, undefined 1981, Volatile components of roasted pistachio-nut, Jstage.Jst.Go.JpMMA Soliman, F Osman, AA El-SawyAgricultural Biol. Chem. 1981•jstage.Jst.Go.Jp. 45 (n.d.) 2123–2125. https://www.jstage.jst.go.jp/article/bbb1961/45/9/45_9_2123/_article/-char/ja/ (accessed November 15, 2023).
- [40] L. Acena, L. Vera, J. Guasch, ... O.B.-J. of agricultural, undefined 2011, Determination of Roasted Pistachio (*Pistacia vera* L.) Key Odorants by Headspace Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography–Olfactometry, ACS Publ. 59 (2011) 2518–2523. <https://doi.org/10.1021/jf104496u>.
- [41] L. Vázquez-Araújo, L. Enguix, A. Verdú, E. García-García, A.A. Carbonell-Barrachina, Investigation of aromatic compounds in toasted almonds used for the manufacture of turrón, Eur. Food Res. Technol. 227 (2008) 243–254. <https://doi.org/10.1007/S00217-007-0717-6>.
- [42] L. Vázquez-Araújo, A. Verdú, P. Navarro, F. Martínez-Sánchez, A. N.A. Carbonell-Barrachina, Changes in volatile compounds and sensory quality during toasting of Spanish almonds, Wiley Online Libr. Vázquez-Araújo, A Verdú, P Navarro, F Martínez-Sánchez, AA Carbonell-BarrachinaInternational J. Food Sci. Technol. 2009•Wiley Online Libr. 44 (2009) 2225–2233. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2009.02063.x>.
- [43] L. Xiao, J. Lee, G. Zhang, S.E. Ebeler, N. Wickramasinghe, J. Seiber, A.E. Mitchell, HS-SPME GC/MS characterization of volatiles in raw and dry-roasted almonds (*Prunus dulcis*), Food Chem. 151 (2014) 31–39. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2013.11.052>.
- [44] C. Alasalvar, F. Shahidi, K.R. Cadwallader, Comparison of natural and roasted Turkish Tombul hazelnut (*Corylus avellana* L.) volatiles and flavor by DHA/GC/MS and descriptive sensory analysis, J. Agric. Food Chem. 51 (2003) 5067–5072. <https://doi.org/10.1021/JF0300846>.
- [45] A. Burdack-Freitag, P.S.-J. of A. and Food, undefined 2010, Changes in the key odorants of Italian hazelnuts (*Coryllus avellana* L. Var. Tonda Romana) induced by roasting, ACS Publ. 58 (2010) 6351–6359. <https://doi.org/10.1021/jf100692k>.
- [46] S. Krist, H. Unterweger, F. Bandion, G. Buchbauer, Volatile compound analysis of SPME headspace and extract samples from roasted Italian chestnuts (*Castanea sativa* Mill.) using GC-MS, Eur. Food Res. Technol. 219 (2004) 470–473. <https://doi.org/10.1007/S00217-004-0983-5>.
- [47] M. Hojjati, A. Calín-Sánchez, S.H. Razavi, A. N.A. Carbonell-Barrachina, Effect of roasting on colour and volatile composition of pistachios (*Pistacia vera* L.), Wiley Online Libr. Hojjati, A Calín-Sánchez, SH Razavi, AA Carbonell-BarrachinaInternational J. Food Sci. Technol. 2013•Wiley Online Libr. 48 (2012) 437–443. <https://doi.org/10.1111/j.1365->

- [48] G. Reineccius, Changes in Food Flavor Due to Processing, in: *Flavor Chem. Technol.*, 2nd ed., Taylor & Francis Group, Florida, 2006: pp. 103–130.
- [49] A. Rajaei, M. Barzegar, A.M. Mobarez, M.A. Sahari, Z.H. Esfahani, Antioxidant, anti-microbial and antimutagenicity activities of pistachio (*Pistachia vera*) green hull extract, *Food Chem. Toxicol.* 48 (2010) 107–112. <https://doi.org/10.1016/J.FCT.2009.09.023>.
- [50] Α. Κουτελιδάκης, *Λειτουργικά Τρόφιμα ο ρόλος τους στην προαγωγή της της υγείας*, Ζήτη, Αθήνα, Ελλάδα, 2015.
- [51] A. Tomaino, M. Martorana, T. Arcoraci, D. Monteleone, C. Giovinozzo, A. Saija, Antioxidant activity and phenolic profile of pistachio (*Pistacia vera* L., variety Bronte) seeds and skins, *Biochimie.* 92 (2010) 1115–1122. <https://doi.org/10.1016/J.BIOCHI.2010.03.027>.
- [52] S. Aslam Banner, M.F. Aslam, S. Majeed, S. Aslam, J.A. Irfan, J. Ali, Vitamins: key role players in boosting up immune response-a mini review, *Res. Aslam, SM Muhammad, S Aslam, JA Irfan Vitamins Miner.* 2017•researchgate.Net. 06 (2017). <https://doi.org/10.4172/2376-1318.1000153>.
- [53] L. Fan, Y. Zhuang, Y. Wang, X. Liu, D. Liu, B. Xiang, M. He, Z. Zhang, Y. Li, Y. Wang, X. Zhu, H. Ye, Y. Zhuang, Y. Wang, X. Liu, D. Liu, B. Xiang, M. He, Z. Zhang, Y. Li, X. Zhu, H. Ye, Association of hypokalemia with cortisol and ACTH levels in Cushing's disease, *Wiley Online Libr. Fan, Y Zhuang, Y Wang, X Liu, D Liu, B Xiang, M He, Z Zhang, Y Li, Y Wang, X Zhu, H Ye Annals New York Acad. Sci.* 2020•Wiley Online Libr. 1463 (2019) 60–66. <https://doi.org/10.1111/nyas.14205>.
- [54] E. Abdel-Aal, H. Akhtar, K. Zaheer, R.A.- Nutrients, undefined 2013, Dietary sources of lutein and zeaxanthin carotenoids and their role in eye health, *Mdpi.ComESM Abdel-Aal, H Akhtar, K Zaheer, R Ali Nutrients*, 2013•mdpi.Com. 5 (2013) 1169–1185. <https://doi.org/10.3390/nu5041169>.
- [55] Z. Li, R. Song, C. Nguyen, A. Zerlin, H. Karp, K. Naowamondhol, G. Thames, K. Gao, L. Li, C.H. Tseng, S.M. Henning, D. Heber, Pistachio Nuts Reduce Triglycerides and Body Weight by Comparison to Refined Carbohydrate Snack in Obese Subjects on a 12-Week Weight Loss Program, *J. Am. Coll. Nutr.* 29 (2010) 198–203. <https://doi.org/10.1080/07315724.2010.10719834>.
- [56] ... C.C.-C. neuroscience &, undefined 2020, B Vitamins in the nervous system: Current knowledge of the biochemical modes of action and synergies of thiamine, pyridoxine, and cobalamin, *Wiley Online Libr. Calderón-Ospina, MO Nava-Mesa CNS Neurosci. Ther.* 2020•Wiley Online Libr. 26 (2019) 5–13. <https://doi.org/10.1111/cns.13207>.
- [57] A. Field, *Discovering Statistics Using IBM SPSS Statistics*, Sage Publ. Ltd, London. (2018).
- [58] S. Gharibi, A. Matkowski, D. Sarfaraz, H. Mirhendi, H. Fakhim, A. Szumny, M. Rahimmalek, Identification of Polyphenolic Compounds Responsible for Antioxidant, Anti-Candida Activities and Nutritional Properties in Different Pistachio (*Pistacia vera* L.) Hull Cultivars, *Mol.* 2023, Vol. 28, Page 4772. 28 (2023) 4772. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES28124772>.
- [59] H. Kelebek, A.S. Sonmezdag, G. Guclu, N. Cengiz, T. Uzlasir, P. Kadiroglu, S. Selli, Comparison of phenolic profile and some physicochemical properties of Uzun pistachios as influenced by different harvest period, *J. Food Process. Preserv.* 44 (2020) e14605. <https://doi.org/10.1111/JFPP.14605>.
- [60] M. Esteki, P. Ahmadi, Y. Vander Heyden, J. Simal-Gandara, Fatty acids-based quality index to differentiate worldwide commercial pistachio cultivars, *Molecules.* 24 (2019) 58. <https://doi.org/10.3390/molecules24010058>.
- [61] J.M. Moreno-Rojas, I. Velasco-Ruiz, M. Lovera, J.L. Ordoñez-Díaz, V. Ortiz-Somovilla, E. De Santiago, O. Arquero, G. Pereira-Caro, Evaluation of Phenolic Profile and Antioxidant Activity of Eleven Pistachio Cultivars (*Pistacia vera* L.) Cultivated in Andalusia, *Antioxidants.* 11

- (2022) 609. <https://doi.org/10.3390/ANTIOX11040609/S1>.
- [62] R.M. Ojeda-Amador, M.D. Salvador, G. Fregapane, S. Gómez-Alonso, Comprehensive Study of the Phenolic Compound Profile and Antioxidant Activity of Eight Pistachio Cultivars and Their Residual Cakes and Virgin Oils, *J. Agric. Food Chem.* 67 (2019) 3583–3594. https://doi.org/10.1021/ACS.JAFC.8B06509/ASSET/IMAGES/LARGE/JF-2018-06509K_0004.JPEG.
 - [63] L. Noguera-Artiaga, M.D. Salvador, G. Fregapane, J. Collado-González, A. Wojdyło, D. López-Lluch, Á.A. Carbonell-Barrachina, Functional and sensory properties of pistachio nuts as affected by cultivar, *J. Sci. Food Agric.* 99 (2019) 6696–6705. <https://doi.org/10.1002/JSFA.9951>.
 - [64] ' and A. KASPERSSON² T. BORJESSON,¹ U. STOLLMAN,' P. ADAMEK, Analysis of Volatile Compounds for Detection of Molds in Stored Cereals, 1989.
 - [65] J. Schnü, J. Olsson, T. Bö, REVIEW Fungal Volatiles as Indicators of Food and Feeds Spoilage, (1999). <http://www.idealibrary.com> (accessed January 24, 2025).
 - [66] S.F. Mexis, M.G. Kontominas, Effect of gamma irradiation on the physico-chemical and sensory properties of raw shelled peanuts (*Arachis hypogaea* L.) and pistachio nuts (*Pistacia vera* L.), *J. Sci. Food Agric.* 89 (2009) 867–875. <https://doi.org/10.1002/JSFA.3526>.
 - [67] J.J. Polari, L. Zhang, L. Ferguson, N.O. Maness, S.C. Wang, Impact of Microclimate on Fatty Acids and Volatile Terpenes in “Kerman” and “Golden Hills” Pistachio (*Pistacia vera*) Kernels, *J. Food Sci.* 84 (2019) 1937–1942. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.14654>.
 - [68] A.A. Moazzami, R.E. Andersson, A. Kamal-Eldin, Characterization and Analysis of Sesamolinal Diglucoside in Sesame Seeds, (n.d.). <https://doi.org/10.1271/bbb.60013>.
 - [69] A. Khadivi, M. Nikoogoftar-Sedghi, Y. Tunç, Agronomic characteristics, mineral nutrient content, antioxidant capacity, biochemical composition, and fatty acid profile of Iranian pistachio (*Pistacia vera* L.) cultivars, *BMC Plant Biol.* 25 (2025) 1–21. <https://doi.org/10.1186/S12870-025-06094-9/FIGURES/5>.