



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών στη Χημεία, Ειδίκευση Ι
«Αναλυτική Χημεία, Χημεία και Τεχνολογία Περιβάλλοντος και Τροφίμων»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Χαρακτηρισμός και γεωγραφική διαφοροποίηση ελληνικής
σταφίδας με ενόργανη ανάλυση και χημειομετρία»**

ΧΡΥΣΑΦΗ ΕΛΕΝΗ

Χημικός

Ιωάννινα 2025

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Θα ήθελα να ευχαριστώ ιδιαίτερα την επιβλέπουσα Καθηγήτρια κα. Μπαδέκα Αναστασία για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην ανάθεση του θέματος, για την καθοδήγησή της καθώς και για τη συνεχή υποστήριξή της κατά τη διεξαγωγή αυτής της έρευνας.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής. Την Επίκουρη Καθηγήτρια του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κα. Ιωάννα Κοσμά για τη στήριξη, τη βοήθεια και τις συμβουλές της για την υλοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον Καθηγητή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Σκάλκο Δημήτριο για τις συμβουλές του και τη συμμετοχή στην επιτροπή. Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω το εργαστήριο MC Analysis Center Ltd στη Λευκωσία (Κύπρος) για τη βοήθειά τους στον προσδιορισμό των μετάλλων.

Θα ήθελα επιπλέον να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου, τους γονείς μου και τον παππού μου Γιώργο, για την τεράστια υποστήριξη, που μου προσέφεραν και συνεχίζουν να μου προσφέρουν σε κάθε μου βήμα. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω του φίλους και τους συναδέλφους μου για τη συνεχή ψυχολογική υποστήριξη.

Τριμελής εξεταστική επιτροπή

Μπαδέκα Αναστασία, Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας Π.Ι.

Κοσμά Ιωάννα, Επίκουρη Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας Π.Ι.

Σκάλκος Δημήτριος, Καθηγητής Τμήματος Χημείας Π.Ι.

Περίληψη

Το αμπέλι υπήρξε από την αρχαιότητα ένα αναπόσπαστο κομμάτι του ελληνικού πολιτισμού. Τα παράγωγα αυτού του φυτού, τα σταφύλια, το κρασί και οι σταφίδες ήταν πάντα ένα κομμάτι της διατροφής και του εμπορίου των μεσογειακών λαών. Στις μέρες μας η συζήτηση για μια σωστή και ισορροπημένη διατροφή αποτελεί μία τάση και ωθεί όλο και περισσότερους ανθρώπους στην αναζήτηση λύσεων για την επίτευξη αυτής. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αναζήτηση των Super foods. Τα χαρακτηριστικά της σταφίδας θα μπορούσαν να τηνβάλουν σε αυτή την κατηγορία των τροφίμων.

Ο σκοπός της παρούσας μελέτης είναι ο χαρακτηρισμός της ελληνικής σταφίδας και η διάκριση των χαρακτηριστικών των σταφίδων με βάση το υψόμετρο και την περιοχή που καλλιεργήθηκαν και παρήχθησαν.

Στα δείγματα σταφίδας από 4 περιοχές (Αχαΐα, Καρινθία, Μεσσηνία και Ζακύνθου) μετρήθηκε το pH, τα ολικά διαλυμένα στερεά, η ογκομετρούμενη οξύτητα και τα συνολικά σάκχαρα. Ακολούθησε η εκχύλιση των δειγμάτων για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ολικών φαινολικών συστατικών και της αντιοξειδωτικής δράσης μέσω της ικανότητας δέσμευσης της ρίζας DPPH. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των πτητικών ενώσεων με αέρια χρωματογραφία - φασματοσκοπία μάζας (HS-SPME/GC-MS). Τέλος, έγινε ανίχνευση και ποσοτικοποίηση μετάλλων με ICP-MS. Το σύνολο των αποτελεσμάτων επεξεργάστηκε στατιστικά με την Ανάλυση Διακύμανσης ANOVA με σκοπό τον έλεγχο της σημαντικότητας των παραμέτρων.

Αναλυτικότερα, το pH κυμάνθηκε σε τιμές 3,6-3,9. Τα σάκχαρα έδωσαν τιμές μεταξύ 49,5 και 62,3 g/100g σταφίδας. Τα ολικά διαλυμένα στερεά 133-163 mg/100g σταφίδας. Η ογκομετρούμενη οξύτητα 0,13-0,15% σε τρυγικό οξύ. Σε μία προσπάθεια για τη διάκριση των δειγμάτων με βάση το υψόμετρο και την περιοχή προέλευσης οι ανωτέρω τιμές δεν είχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

Σε ότι αφορά τα ολικά φαινολικά, οι συγκεντρώσεις που βρέθηκαν ήταν αρκετά υψηλές 225-239 mg GAE/100g και, αντίστοιχα, υψηλές ήταν και οι τιμές αντιοξειδωτικής δράσης μέσω της ικανότητας δέσμευσης της ρίζας DPPH (95,2-105,2 mg Trolox/100g).

Κατά τη μελέτη του πτητικού προφίλ των δειγμάτων, οι αλκοόλες ήταν η βασική ομάδα ενώσεων που ταυτοποιήθηκε στα δείγματα με βάση την περιοχή. Όμοια ήταν και τα αποτελέσματα για τα δείγματα που προερχόταν από διαφορετικά υψόμετρα, ωστόσο η ομάδα των τερπενίων ήταν αυτή που είχε τις περισσότερες ενώσεις στα δείγματα. Παρόλα

αυτά στα δείγματα σταφίδας από διαφορετικές περιοχές το μεγαλύτερο μέρος των εστέρων δεν ανιχνεύθηκε όπως και κάποια τερπένια, καθιστώντας την κύρια ομάδα ενώσεων τις αλδεΐδες. Ενώ, η σαφρανάλη ήταν μία ένωση που παρατηρήθηκε μόνο στα δείγματα της Ζακύνθου. Στα δείγματα της Αχαΐας δεν παρατηρήθηκε η ύπαρξη οξέων ενώ οι αλδεΐδες ήταν η ομάδα ενώσεων που υπήρχε σε μικρότερη συγκέντρωση σε σχέση με τις άλλες ομάδες ενώσεων. Σε κάποιες περιπτώσεις η ομάδα των αλδεϋδων ήταν η πολυπληθέστερη. Στα δείγματα με διαφορετικά υψόμετρα δεν υπήρχαν σημαντικές διαφορές. Το κοινό όλων ήταν η απουσία της σαφρανάλης.

Σε ότι αφορούσε τα μέταλλα έγινε ανίχνευση 18 μετάλλων Na, Ca, Zn, Mg, K, P, Cu, Li, Mo, Sb, Ti, Sr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni και Mg. Από τη μελέτη των μετάλλων παρατηρήθηκαν διαφορές στα μέταλλα Na, Cu, Ti ότι αφορούσε την περιοχή ή το υψόμετρο.

Με την εφαρμογή της MANOVA, οι φυσικοχημικές παράμετροι, οι πτητικές ενώσεις και οι συνδυασμοί αυτών έδωσαν ποσοστό γεωγραφικής διαφοροποίησης με τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης ίσα με 69,0%, 79,3% και 69,0%, τα οποία ήταν ικανοποιητικά. Οι πτητικές ενώσεις ίσως μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ικανοποιητική γεωγραφική διαφοροποίηση των δειγμάτων σταφίδας.

Όσον αφορά τη διαφοροποίηση με βάση το υψόμετρο οι φυσικοχημικές παράμετροι έφωσαν ένα ποσοστό ίσο με 65,0% το οποίο θεωρείται ικανοποιητικό.

Abstract

The vineyard has been, since antiquity, an integral part of Greek culture. The products of this plant—grapes, wine, and raisins—have always been part of the diet and trade of Mediterranean peoples. Nowadays, the discussion around a proper and balanced diet has become a trend and pushes more and more people to seek solutions for achieving it. This has resulted in the search for superfoods. The characteristics of raisins could place them in this category of foods.

The purpose of the present study is the characterization of Greek raisins and the differentiation of their characteristics based on the altitude and the region where they were cultivated and produced.

In the raisin samples from four regions (Achaia, Corinthia, Messenia, and Zakynthos), pH, total soluble solids, titratable acidity, and total sugars were measured. This was followed by extraction of the samples for the quantitative determination of total phenolic compounds and antioxidant activity through the DPPH radical scavenging capacity. Additionally, volatile compounds were determined using gas chromatography–mass spectrometry (HS-SPME/GC-MS). Finally, metals were detected and quantified using ICP-MS. All results were statistically processed through Analysis of Variance (ANOVA) in order to assess the significance of the parameters.

More specifically, the pH ranged between 3.6 and 3.9. Sugars ranged from 49.5 to 62.3 g/100 g of raisins. Total soluble solids ranged from 133 to 163 mg/100 g of raisins. Titratable acidity ranged from 0.13–0.15% as tartaric acid. In an attempt to differentiate the samples based on altitude and region of origin, the above values did not show statistically significant differences.

Regarding total phenols, the concentrations found were quite high, 225–239 mg GAE/100 g, and similarly high were the antioxidant activity values through DPPH radical scavenging capacity (95.2–105.2 mg Trolox/100 g).

Regarding the volatile profile of the samples, alcohols were the main group of compounds identified in the samples based on region. Similar results were obtained for samples originating from different altitudes, however, the terpene group was the one with the most compounds in the samples. Nevertheless, in raisin samples from different regions, most esters were not detected, nor were some terpenes, making aldehydes the main group of compounds. Safranal was a compound observed only in the samples from Zakynthos. In the

samples from Achaia, no acids were detected, while aldehydes were the group of compounds present in the lowest concentration compared to the other groups. In some cases, the aldehyde group was the most abundant. In samples from different altitudes, no significant differences were observed. The common feature of all samples was the absence of safranal.

With regard to metals, the detection of 18 metals was carried out: Na, Ca, Zn, Mg, K, P, Cu, Li, Mo, Sb, Ti, Sr, V, Cr, Mn, Fe, Co, and Ni. From the study of the metals, differences were observed in Na, Cu, and Ti with respect to the region or altitude.

By applying MANOVA, the physicochemical parameters, volatile compounds and their combination gave a percentage of geographical differentiation by the cross-validation method equal to 69.0%, 79.3% and 69.0%, which were satisfactory. Volatile compounds may be used for satisfactory geographical differentiation of raisin samples.

Regarding the differentiation based on altitude, the physicochemical parameters gave a percentage equal to 65.0% (cross-validation) which is considered satisfactory.

Περιεχόμενα

1. Θεωρητικό Μέρος.....	11
1.1 Η ιστορία της αμπέλου και της σταφίδας.....	11
1.2 Χαρακτηριστικά της αμπέλου.....	12
1.2.1 Προέλευση της αμπέλου.....	12
1.2.2 Ανατομία και φυσιολογία της αμπέλου.....	13
1.2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα των σταφυλιών.....	14
1.2.4 Ο φαινολογικός κύκλος, οι ασθένειες και οι καλλιεργητικοί τύποι της αμπέλου.....	15
1.2.5 Βιωσιμότητα στην αμπελοκαλλιέργεια, κλιματική αλλαγή και βιωσιμότητα της αμπελουργίας.....	16
1.3 Ελληνικό εμπόριο σταφίδας.....	16
1.4 Παγκόσμια παραγωγή και κατανάλωση.....	19
1.5 ΠΟΠ και ΠΓΕ σταφίδας.....	20
1.6 Οι τύποι της ελληνικής σταφίδας.....	21
1.6.1 Κορινθιακή σταφίδα Vostizza.....	21
1.6.2 Σταφίδες Ζακύνθου.....	21
1.6.3 Σταφίδα Ηλείας.....	22
1.6.4 Σουλτανίνα Κρήτης.....	22
1.7 Διαδικασία παρασκευής ελληνικών ποικιλιών σταφίδας.....	22
1.7.1 Προεπεξεργασία.....	23
1.7.2 Ξήρανση.....	23
1.7.3 Επεξεργασία μετά την ξήρανση.....	25
1.8 Παραδοσιακές τεχνικές ξήρανσης σταφυλιών για παραγωγή σταφίδας.....	25
1.8.1 Ξήρανση στον ήλιο:.....	25
1.8.2 Ξήρανση υπό σκιά:.....	26
1.8.3 Ξήρανση με θερμό αέρα.....	26
1.8.4 Ξήρανση με μικροκύματα.....	27
1.8.5 Ξήρανση υπό κενό.....	27
1.8.6 Ξήρανση με υπέρυθρο φως.....	27
1.9 Πρόσφατες εξελίξεις στην τεχνολογία για την παραγωγή σταφίδας.....	28
1.9.1 Παλμική ξήρανση υπό κενό (PVD).....	28
1.9.2 Ξήρανση στον αέρα με τη βοήθεια μικροκυμάτων (MWD).....	29
1.9.3 Ξήρανση υπό κενό με μικροκύματα (MWVD):.....	29
1.10 Διατροφική αξία της σταφίδας.....	29
1.11 Σταφίδες και υγεία.....	32
2. Σκοπός της μελέτης.....	34
3. Πειραματικό Μέρος.....	35

3.1 Δείγματα	35
3.2 Προσδιορισμός pH	37
3.3 Προσδιορισμός ολικών διαλυμένα στερεά (TDS).....	37
3.4 Προσδιορισμός ολικών σακχάρων (TSS).....	37
3.5 Προσδιορισμός ολικής ογκομετρούμενης οξύτητας.....	38
3.6 Προετοιμασία εκχυλισμάτων σταφίδας για τον προσδιορισμό ολικών φαινολικών και αντιοξειδωτικής ικανότητας της σταφίδας	38
3.6.1 Προσδιορισμός ολικών φαινολικών της σταφίδας.....	39
3.6.2 Προσδιορισμός αντιοξειδωτικής ικανότητας της σταφίδας μέσω της ικανότητας δέσμευσης της ρίζας DPPH.....	40
3.7 Προσδιορισμός αρωματικού προφίλ με μικροεκχύλιση στερεάς φάσης υπερκείμενου χώρου και αέρια χρωματογραφία- φασματοσκοπία μάζας.....	41
3.7.1 Προετοιμασία δειγμάτων.....	41
3.7.2 Μικροεκχύλιση στερεάς φάση υπερκείμενου χώρου	41
3.7.3 Προσδιορισμός πτητικών ενώσεων με αέρια χρωματογραφία- φασματοσκοπία μάζας.....	42
3.8 Προσδιορισμός μετάλλων με ICP-MS	43
3.9 Στατιστική επεξεργασία αποτελεσμάτων	45
3.9.1 Πολυπαραμετρική ανάλυση διακύμανσης (MANOVA).....	45
3.9.2 Ανάλυση Γραμμικής Διάκρισης	47
4. Αποτελέσματα- Συζήτηση:	49
4.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της σταφίδας.....	49
4.1.1 pH	49
4.1.2 Σάκχαρα.....	51
4.1.3 TDS.....	54
4.1.4 Οξύτητα.....	56
4.2 Φαινολικό περιεχόμενο και αντιοξειδωτική ικανότητα σταφίδας	59
4.2.1 Ολικό φαινολικό περιεχόμενο δειγμάτων σταφίδας	59
4.2.2 Ικανότητας δέσμευσης της ρίζας DPPH.....	63
4.3 Ημιποσοτικός προσδιορισμός πτητικών ενώσεων	65
4.3.1 Αλκόολες.....	72
4.3.2 Οξέα.....	75
4.3.3 Κετόνες.....	75
4.3.4 Εστέρες.....	78
4.3.5 Αλδεΐδες.....	81
4.3.6 Τερπένια-Τερπενοειδή.....	84
4.3.7 Φουράνια	87
4.4 Περιεκτικότητα μετάλλων.....	88

4.5 Διαφοροποίηση των δειγμάτων.....	91
5. Συμπεράσματα.....	99
Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία.....	102
Ελληνική Βιβλιογραφία.....	106
Βιβλιογραφία Διαδικτύου.....	106

1. Θεωρητικό Μέρος

1.1 Η ιστορία της αμπέλου και της σταφίδας

Η αμπελος αποτελεί ένα από τα παλαιότερα φυτά που εμφανίστηκαν στη γη. Η ηλικία, της σύμφωνα με κάποιους συγγραφείς, ανέρχεται σε 140 εκατομμύρια χρόνια. Στην Ελλάδα εκτιμάται ότι καλλιεργήθηκε γύρω στα 2400 π.Χ. Η προέλευση της αμπέλου δεν είναι ξεκάθαρη. Πολλές χώρες και περιοχές φέρονται ως πρώτοι καλλιεργητές. Το πιθανότερο είναι να αναπτύχθηκε η αμπελουργία ταυτόχρονα σε πολλές χώρες της Ανατολής.

Η καλλιέργεια της αμπέλου στην Ελλάδα δεν είναι γνωστό που άρχισε. Μερικοί εκτιμούν ότι προήλθε από την Κρήτη, από την οποία διαδόθηκε στη Νάξο, τη Χίο και στη συνέχεια σε ολόκληρη τη χώρα. Άλλοι δίνουν προτεραιότητα στην Αιτωλία και τη Θράκη. Το παραπάνω υποστηρίζεται από τον Όμηρο, όπου γίνεται γνωστό ότι οι Έλληνες προμηθεύονταν τον οίνο, όπου αποτελεί παράγωγο της αμπέλου, από αυτές τις περιοχές κατά την πολιορκία της Τροίας και στην Οδύσσεια, όπου ο Οδυσσεύς μέθυσε τον Πολύφημο με θρακιώτικο οίνο. Αναφορά για την ύπαρξη της αμπέλου στην περιοχή της Θράκης γίνεται και από τον Ησίοδο. Οι Έλληνες έδιναν μεγάλη σημασία στην καλλιέργεια της αμπέλου, όπου την εκμεταλλεύτηκαν κυρίως για την παραγωγή οίνου. Για χάρη του οίνου γινόνταν πολλές γιορτές και πολλές πόλεις και τοπωνύμια έφεραν ονόματα συναφή μ' αυτόν. Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει μελετώντας τις θρησκευτικές και λαϊκές παραδόσεις. Ενδεικτικό είναι επίσης το γεγονός ότι στις χώρες όπως η Γαλλία και η Ιταλία η αμπελοκαλλιέργεια διαδόθηκε από την Ελλάδα μέσω της Μασσαλίας και της Σικελίας αντίστοιχα (Σουφλερός, 2015).

Οι σταφίδες, ένα από τα σημαντικότερα παραδοσιακά ελληνικά προϊόντα είναι τα αποξηραμένα σταφύλια των ποικιλιών χωρίς κουκούτσι. Δύο τύποι σταφίδων παράγονται στην Ελλάδα. Η σταφίδα Ζακύνθου, ή η κορινθιακή σταφίδα, που προέρχονται από το σταφύλι ποικιλίας «Black Corinth» και η σουλτανίνα, μια «λευκή» (ωχροπράσινη), οβάλ ποικιλία σταφυλιού χωρίς κουκούτσια που ονομάζεται επίσης «Σουλτανίνα».

Η «Black Corinth» καλλιεργείται στην Ελλάδα από τα χρόνια του Ομήρου (7ος ή 8ος αι. π.Χ.), ενώ καταγραφές σχετικές με το εμπόριο της υπάρχουν από τον 12ο αιώνα μ.Χ.. Τον 14ο αιώνα, η μαύρη σταφίδα πωλούνταν στην αγγλική αγορά με την ετικέτα «raisins de Corauntz» ή «σταφύλια της Κορίνθου», όπου αποτελούσε και το κύριο ελληνικό λιμάνι που γινόνταν η εξαγωγή της. Σταδιακά, το όνομα μετατράπηκε σε «σταφίδα». Ωστόσο, από τον 17ο αιώνα, το εμπόριο μετατοπίστηκε προς το Ιόνιο και ιδιαίτερα στη Ζάκυνθο, από την

οποία ονομάστηκε «Zante currant». Η καλλιέργειά της εντοπίζεται σε βόρειες και δυτικές περιοχές της Πελοποννήσου, καθώς και στη Ζάκυνθο. Θεωρείτο μοναδικό προϊόν και σημαντικό για την ελληνική οικονομία, αφού η Ελλάδα κατείχε περισσότερο από το 80% της παγκόσμιας παραγωγής, ενώ δεν παράγονται σε οποιαδήποτε άλλη χώρα της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Αυτή η ποικιλία μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο στην παραγωγή σταφίδας όσο και στην παραγωγή κρασιού.

Η σταφίδα «Σουλτανίνα» θεωρείται ότι προέρχεται από την πρώην Οθωμανική Αυτοκρατορία. Η ετυμολογία του ονόματος προέρχεται από την αραβική λέξη "sultan" και πιστεύεται ότι είναι μια αναγνώριση της εκτίμησης ή της ιδιοκτησίας ενός σουλτάνου ή της πιθανής προέλευσής της μέσα ή κοντά στην πόλη Σουλτανιέ, που βρίσκεται στην Περσία. Η καλλιέργεια στην Ελλάδα ξεκίνησε μετά τους διωγμούς των Ελλήνων της Μικράς Ασίας (1912-24), που ενισχύθηκαν από τη Συνθήκη της Λωζάνης το 1923 και την ανταλλαγή πληθυσμών μεταξύ Ελλάδας και Τουρκίας. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου η καλλιέργεια της Σουλτανίνας αναπτύχθηκε ραγδαία στην Κρήτη, όπου κατέφυγαν πολλοί έμποροι και καλλιεργητές της Σουλτανίνας. Η καλλιέργεια της σουλτανίνας άνθισε και στην περιοχή της Κορινθίας, όπου βρήκε κατάλληλο κλίμα και συνθήκες. Από εκεί η καλλιέργειά της επεκτάθηκε σε πολλές άλλες περιοχές της Ελλάδας. Η Σουλτανίνα αναφέρεται ως «three-way σταφύλι» γιατί χρησιμοποιείται ως επιτραπέζιο τρόφιμο και για την παραγωγή σταφίδας και κρασιού. Η ποικιλία εισήχθη στην Καλιφόρνια το 1872 από τον William Thompson και έγινε γρήγορα αποδεκτή από τους ντόπιους καλλιεργητές, οι οποίοι την ονόμασαν λάθος «Thompson Seedless», μια ονομασία που παρέμεινε κατά την ανάπτυξη και χρήση της στην Καλιφόρνια (Vasilopoulou & Trichopoulou, 2014).

1.2 Χαρακτηριστικά της αμπέλου

1.2.1 Προέλευση της αμπέλου

Η βοτανική ονομασία της αμπέλου αναφέρεται στην πραγματικότητα σε ποικιλίες σταφυλιού και όχι σε βοτανικές ποικιλίες, επειδή ο πολλαπλασιασμός των φυτών γίνεται με μοσχεύματα και μπορεί να έχει ασταθείς αναπαραγωγικές ιδιότητες. Το *Vitis vinifera* (κοινό αμπέλι) είναι ένα είδος ξυλώδους αμπέλου που συναντάται στην περιοχή της Μεσογείου, την κεντρική Ευρώπη και τη νοτιοδυτική Ασία. Όλες οι γνωστές ποικιλίες κρασιού ανήκουν στη ποικιλία *Vitis vinifera*, η οποία καλλιεργείται σε όλες τις μεγάλες αμπελοοινικές περιοχές

του κόσμου. Η ποικιλία της σταφίδας εξαρτάται από το είδος σταφυλιού που χρησιμοποιείται. Η κορινθιακή σταφίδα είναι ένα προϊόν της αμπέλου και ανήκει στην ποικιλία *Vitis vinifera* L., var. *Apyrena* (Vasilopoulou & Trichopoulou, 2014).

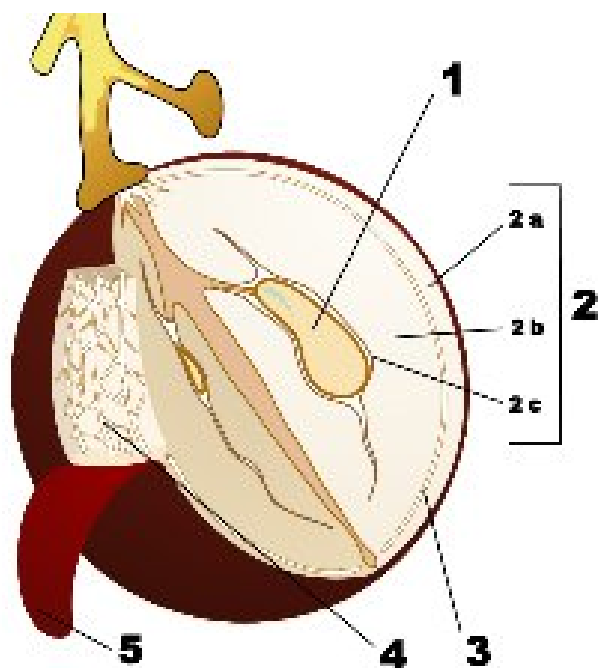
1.2.2 Ανατομία και φυσιολογία της αμπέλου

Το αμπέλι αποτελείται από το ριζικό σύστημα το οποίο είναι εκτεταμένο και εξελίσσεται σε βάθος 1–6 μέτρων, ανάλογα με το έδαφος και το υποκείμενο. Η ρίζα παίζει σημαντικό ρόλο καθώς εξασφαλίζει την απορρόφηση νερού και θρεπτικών, τη σταθεροποίηση και στήριξη, την αποθήκευση υδατανθράκων και την αλληλεπίδραση του φυτού με μικροοργανισμούς.

Ακολούθως το φυτό αποτελείται από τον κορμό, τους βλαστούς και τις κληματίδες. Ο κορμός αποτελεί το μόνιμο ξυλώδες μέρος του φυτού. Η ετήσια ανάπτυξη γίνεται μέσω των κληματίδων, όπου βρίσκονται οι βλαστοφόροι οφθαλμοί.

Επόμενο κομμάτι της αμπέλου είναι τα φύλλα. Τα φύλλα έχουν λοβωτή μορφή και χαρακτηριστική νευρώση. Η βασική λειτουργία τους είναι η φωτοσύνθεση. Τα φύλλα επιτελούν ένα σημαντικό ρόλο στην υγεία του φυτού. Αυτό καθιστά την ένταση του φωτός, τη θερμοκρασία, την υγρασία και τους ανέμους σοβαρούς παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία τους (Τσακίρης, 2017).

Τέλος, το βασικότερο τμήμα της αμπέλου είναι οι ταξιανθίες, τα άνθη και ο καρπός (ράγες). Οι ταξιανθίες βρίσκονται στους ετήσιους βλαστούς. Είναι σύνθετες και σχηματίζουν τον βόστρυχα. Η ράγα όπως φαίνεται και στη εικόνα 1.2α αποτελείται από τον φλοιό, μέρος του οποίου είναι η εφυμενίδα, η επιδερμίδα και το υπόδερμα. Ακολουθεί το περικάρπιο ή η σάρκα όπου αποτελείται από το εξωκάρπιο, το μεσοκάρπιο και το ενδοκάρπιο. Στο εξωκάρπιο υπάρχουν τα φαινολικά και οι χρωστικές του καρπού, στο μεσοκάρπιο τα σάκχαρα και τα οξέα και το ενδοκάρπιο τα κουκούτσια με έλαια και τανίνες (Σουφλερός, 2015).



Εικόνα 1.2α: Διάγραμμα τυπικής ράγας σταφυλιού: 1.Σπόρος 2.Περικάρπιο [2a.Εξωκάρπιο 2b.Μεσοκάρπιο 2c.Ενδοκάρπιο] 3.4.Αγγειώδεις δεσμίδες 5. Επιδερμίδα

1.2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα των σταφυλιών

Η ποιότητα των σταφυλιών επηρεάζεται από πλήθος παραγόντων, οι οποίοι διακρίνονται σε γενετικούς, περιβαλλοντικούς και καλλιεργητικούς. Οι γενετικοί και οι περιβαλλοντικοί παράγοντες μπορούν να χαρακτηριστούν ως σταθεροί, ενώ οι καλλιεργητικοί ως μεταβλητοί.

- **Γενετικοί παράγοντες (ποικιλία και υποκείμενο):** Η ποικιλία καθορίζει το σχήμα και το μέγεθος της ράγας, την περιεκτικότητα σε σάκχαρα, τα επίπεδα οξύτητας, το αρωματικό προφίλ και την φαινολική σύσταση. Ενώ το υποκείμενο επηρεάζει την ανθεκτικότητα στην ξηρασία, την προσαρμογή σε αλατούχα εδάφη, τον ρυθμό ανάπτυξης της ρίζας και την απορρόφηση θρεπτικών συστατικών.
- **Περιβαλλοντικοί παράγοντες (έδαφος & μικροκλίμα):** Σε ότι αφορά το έδαφος οι παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα είναι η μηχανική σύσταση, το ασβέστιο, η οργανική ουσία, το διαθέσιμο νερό και το βάθος των ριζών. Το μικροκλίμα όπως η θερμοκρασία, η ένταση του φωτός, η υγρασία και ο αερισμός αποτελούν το μικροκλίμα που επηρεάζει την ποιότητα των σταφυλιών.
- **Καλλιεργητικοί παράγοντες:** Το κλάδεμα, η άρδευση και λίπανση είναι αυτοί οι παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα των σταφυλιών. Το κλάδεμα επηρεάζει

το φορτίο της καρποφορίας, το μέγεθος των σταφυλιών και το ισοζύγιο βλάστησης-καρποφορίας. Η άρδευση έχει σημαντικό ρόλο καθώς η υπερβολική άρδευση μειώνει την ποιότητα (πιο αραιή σάρκα, μείωση των σακχάρων, αύξηση της οξύτητας). Αντίθετα η ήπια έλλειψη νερού αυξάνει την συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων και των αρωματικών ενώσεων. Σε ότι αφορά τη λίπανση, υπάρχουν θρεπτικά συστατικά που καθορίζουν την ποιότητα άμεσα, τέτοια παραδείγματα είναι το κάλιο (μεταβάλλει τη σύσταση των σακχάρων και το pH), το άζωτο (επηρεάζει τις αρωματικές ενώσεις, μπορεί να οδηγήσει σε υπερβολική βλάστηση), το μαγνήσιο (παίζει καθοριστικό ρόλο στην φωτοσύνθεση) (Σουφλερός, 2015).

1.2.4 Ο φαινολογικός κύκλος, οι ασθένειες και οι καλλιεργητικοί τύποι της αμπέλου

Ο φαινολογικός κύκλος της αμπέλου αποτελεί θεμελιώδη παράγοντα για την επιλογή ποικιλιών, τον προσδιορισμό των καλλιεργητικών επεμβάσεων και τον προγραμματισμό της συγκομιδής. Ο κύκλος περιλαμβάνει διακριτά στάδια: λήθαργος, έκπτυξη οφθαλμών, βλάστηση, ανθοφορία, καρπόδεση, ανάπτυξη καρπού και συγκομιδή.

Η άμπελος προσβάλλεται από πληθώρα παθογόνων. Αυτά τα παθογόνα μπορεί να είναι μύκητες και να προκαλούν αντίστοιχα μυκητολογικές ασθένειες όπως το ωίδιο (*Uncinula necator*) (επηρεάζει τα φύλλα, τους βλαστούς και τις ράγες, μειώνει τα σάκχαρα), ο περονόσπορος (*Plasmopara viticola*) και ο βοτρυτής (*Botrytis cinerea*) (Σουφλερός, 2015).

Η σημαντικότερη ιστορικά απειλή της αμπέλου ωστόσο είναι η φυλλοξήρα (*Daktulosphaira vitifoliae*). Η μόνη λύση για την αντιμετώπιση της είναι ο εμβολιασμός με υποκείμενα όπως το *Vitis berlandieri*, *Vitis riparia*, *Vitis rupestris*. Όμως και άλλα έντομα όπως τα τζίτζικακια, τα ακάρεα και τα ευδεμίδα προκαλούν ζημιές σε φύλλα, βλαστούς, άνθη και βότρες.

Οι βασικές εργασίες που πρέπει να γίνουν ώστε το αμπέλι να αναπτυχθεί και να αποδώσει ποιοτικούς καρπούς είναι το κλάδεμα που διακρίνεται σε χειμερινό (διαμόρφωσης και παραγωγής) και θερινό (κορυφολόγημα, ξεφύλλισμα). Η υποστύλωση είναι μία ακόμα βασική εργασία που πρέπει να γίνει και οδηγεί στα συστήματα διαμόρφωσης. Τα πιο συνηθισμένα είναι το γραμμικό (Guyot), το κυπελλοειδές, το διπλό κορδόνι Royat και το κλάδεμα κρεβατίνας (pergola) (Τσακίρης, 2017).

1.2.5 Βιωσιμότητα στην αμπελοκαλλιέργεια, κλιματική αλλαγή και βιωσιμότητα της αμπελουργίας

Η αμπελουργία αποτελεί έναν τομέα με υψηλές απαιτήσεις σε νερό, ενέργεια και φυτοπροστασία. Η σύγχρονη προσέγγιση δίνει έμφαση στη βιώσιμη διαχείριση, η οποία στοχεύει στη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος χωρίς μείωση της παραγωγικότητας. Η οικολογική διαχείριση επιδιώκει ουσιαστικά την μείωση των χημικών εισροών, την ενίσχυση της βιοποικιλότητας, τη βελτίωση της υγείας του εδάφους και την αύξηση της οργανικής ουσίας. Για αυτό τον λόγο έχουν αρχίσει να εφαρμόζονται πρακτικές για οικολογική διαχείριση, για παράδειγμα η χρήση χλωρής λίπανσης (ψυχανθή, τριφύλλι), η ενσωμάτωση κομπόστ, η ελαχιστοποίηση της βαθιάς κατεργασίας του εδάφους και η χρήση φιλικών σκευασμάτων (θειάφι, χαλκός).

Η κλιματική αλλαγή αποτελεί μια από τις σημαντικότερες προκλήσεις για την παγκόσμια αμπελουργία. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε πρωιμότερη άνθηση και επιτάχυνση της ωρίμανσης, αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των σακχάρων και τη μείωση της οξύτητας. Εκτός από τις αυξημένες θερμοκρασίες, μεταβάλλονται και οι βροχοπτώσεις με περιόδους παρατεταμένης ξηρασίας (μειωμένη παραγωγή) ή με έντονες βροχές που ευνοεί την ανάπτυξη παθογόνων ασθενειών. Η κλιματική αλλαγή έχει ευνοήσει την ανάπτυξη ακραίων καιρικών φαινομένων όπως οι παγετοί, οι καύσωνες, οι χαλαζοπτώσεις που εν δυνάμει μπορούν να καταστρέψουν των καρπό στα πρώιμα στάδια της ανάπτυξης και γενικά όλο το φυτό της αμπέλου. Εξαιτίας των παραπάνω παγκοσμίως παρατηρείται μία μετατόπιση των αμπελώνων προς μεγαλύτερα υψόμετρα, πιο βόρειες ή νότιες περιοχές και πιο δροσερά μικροκλίματα.

Τόσο η κλιματική αλλαγή και η τεχνολογική πρόοδος, αλλά και οι νέες καταναλωτικές τάσεις και η βελτίωση των ποικιλιών αλλάζουν την εικόνα της αμπελουργίας. Η ανάπτυξη νέων υποκειμένων με υψηλότερη ανθεκτικότητα σε ξηρασία και σε παθογόνα, η γενετική βελτίωση των ποικιλιών, οι ψηφιακοί αμπελώνες και η αύξηση των βιολογικών αμπελώνων με χαμηλότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις είναι μερικές από τις αλλαγές που δίνουν προοπτικές για το μέλλον της αμπελουργίας (Patidar et al., 2021).

1.3 Ελληνικό εμπόριο σταφίδας

Οι Φοίνικες και οι Αρμένιοι ξεκίνησαν το εμπόριο της σταφίδας με τους Έλληνες και τους Ρωμαίους. Οι σταφίδες εκτιμήθηκαν ιδιαίτερα από τους Έλληνες και τους Ρωμαίους, οι

οποίοι στόλιζαν τόπους λατρείας με αυτές και τις πρόσφεραν ως βραβείο σε νικητές αθλητές, ενώ οι Ρωμαίοι γιατροί συνταγογραφούσαν τις σταφίδες ως πανάκεια. Οι Φοίνικες δημιούργησαν αμπελώνες στη νότια Ισπανία και την Ελλάδα. Στους ισπανικούς αμπελώνες καλλιεργούνταν σταφίδες μοσχάτου, οι οποίες ήταν υπερμεγέθεις, με σπόρους και γεμάτη γεύση, ενώ οι αγρότες της Κορίνθου στην Ελλάδα, καλλιεργούσαν μικροσκοπικές, χωρίς κουκούτσια, πικάντικες σταφίδες που ονομάζονταν currants.

Τον 11ο αιώνα, οι σταυροφόροι ιππότες εισήγαγαν για πρώτη φορά τη σταφίδα στη Δυτική Ευρώπη, όταν επέστρεψαν στην πατρίδα τους από τη Μεσόγειο και δεν πέρασε πολύς καιρός που η σταφίδα έγινε σημαντικό μέρος της ευρωπαϊκής διατροφής. Η ενσωμάτωση στην ευρωπαϊκή κουζίνα και η αυξημένη ζήτησή τους οδήγησε στην άνοδο της τιμής τους μέχρι τον 14ο αιώνα. Υπήρξε μια ανεπιτυχής προσπάθεια επέκτασης της καλλιέργειας σταφυλιών για σταφίδα σε άλλες ευρωπαϊκές χώρες όπως η Αγγλία, η Γαλλία και η Γερμανία, αλλά τα κλίματα σε αυτές τις χώρες ήταν πολύ κρύα για να στεγνώσουν τα φρούτα. Στην Ελλάδα όμως υπήρχε το ιδανικό κλίμα και σύντομα έγινε μια από τις μεγαλύτερες αγορές σταφίδας.

Η συστηματική καλλιέργεια της μαύρης σταφίδας ξεκίνησε τον 14ο αιώνα αρχικά στη Βορειοδυτική Πελοπόννησο (Κόρινθος, Ηλεία, Αχαΐα) και αργότερα στις αρχές του 16ου αιώνα, οι Βενετοί μεταφύτευσαν τα αμπέλια της σταφίδας από την Πελοπόννησο στο Ιόνιο και συγκεκριμένα στα νησιά Ζάκυνθο και Κεφαλονιά, που βρίσκονταν υπό την κυριαρχία τους. Τα σταφύλια της Ζακύνθου έγιναν σύντομα ο «μαύρος χρυσός» του νησιού. Αποτελούσε ένα από τα πιο χαρακτηριστικά προϊόντα του νησιού και το κορυφαίο εξαγωγίμο προϊόν της Ζακύνθου στην Ευρώπη στις αρχές του 19ου αιώνα. Από την άλλη, στην Πελοπόννησο η παραγωγή σταφίδας διεκόπη απότομα λόγω της ελληνικής επανάστασης. Μετά τον πόλεμο (1830), τα αμπέλια καλλιεργήθηκαν ξανά εντατικά με σταφύλια για σταφίδα και από το δεύτερο μισό του 19ου αιώνα η κορινθιακή σταφίδα ήταν το κορυφαίο εξαγόμενο προϊόν, καλύπτοντας 50-70% των συνολικών εξαγωγών της Ελλάδας. Αξιοσημείωτο είναι ότι το 1836 η καλλιέργεια σταφίδας αντιπροσώπευε το 3% της συνολικής αμπελοκαλλιέργειας στην Ελλάδα, ενώ τα επόμενα 25 χρόνια η καλλιέργεια σταφίδας αυξήθηκε έως και 23%. Η καταστροφή των γαλλικών και ισπανικών αμπελώνων από φυλλοξήρα το 1878 ανάγκασε τους Γάλλους οиноπαραγωγούς να στραφούν στην κορινθιακή σταφίδα. Αυτό αύξησε σημαντικά τη ζήτηση για σταφίδες, ειδικά για τη σταφίδα Ηλείας, που έγινε γνωστή εκείνη την εποχή. Καθώς η παραγωγή ανέβαινε, ο νομός Ηλείας έγινε το επίκεντρο στο εμπόριο της σταφίδας και κατασκευάστηκε μια σιδηροδρομική γραμμή, έτσι ώστε οι σταφίδες να μεταφέρονται πιο γρήγορα και εύκολα, συνδέοντας τον Πύργο με το

λιμάνι του Κατάκολου. Η σιδηροδρομική γραμμή εγκαινιάστηκε στις 3 Φεβρουαρίου 1883 και ήταν η πρώτη σιδηροδρομική γραμμή που κατασκευάστηκε στην Ελλάδα. Αυτή ήταν η «χρυσή εποχή» στην οποία έγιναν πολλοί αμπελουργοί σταφίδας πλούσιοι, ενώ την περίοδο μεταξύ 1887 και 1893 η αξία της σταφίδας ξεπέρασε σημαντικά αυτή όλων των άλλων αγαθών. Οι Έλληνες καλλιεργητές, μη προσδοκώντας την ταχύτητα αυτής της επέκτασης, συνέχισαν να επεκτείνουν τους δικούς τους αμπελώνες σταφίδας από 435.000 στρέμματα το 1880 σε 670.000 το 1891. Η αυξημένη ζήτηση σταφίδας είχε τέτοιο αντίκτυπο που ακόμη και οι ελαιώνες μετατράπηκαν σε αμπελώνες.

Ωστόσο, όταν οι γαλλικοί αμπελώνες ανέκαμψαν από τη φυλλοξήρα, η γαλλική κυβέρνηση ψήφισε προστατευτικούς νόμους για τους ντόπιους αμπελώνες και καθιέρωσε αυστηρούς κανόνες για τις εισαγόμενες σταφίδες. Έτσι, η τιμή για τις σταφίδες έπεσε στο ένα έκτο του προηγούμενου διεθνούς της επιπέδου. Η κατάσταση επιδεινώθηκε περαιτέρω σε όλο τον κόσμο λόγω της οικονομικής τραπεζικής κρίσης στις αρχές της δεκαετίας του 1890, που έπληξε σοβαρά την Ελλάδα. Η Ελλάδα δεν μπόρεσε επαρκώς να διαχειριστεί την φθίνουσα ζήτηση για την εκτεταμένη παραγωγή της. Τελικά, στις αρχές του 1900 η ελληνική αγορά σταφίδας κατέρρευσε προκαλώντας ανεπανόρθωτη ζημιά στην τοπική οικονομία και κοινωνία. Περισσότερα από 350.000 άτομα από τις περιοχές παραγωγής σταφίδας στην Ελλάδα μετανάστευσαν μεταξύ 1890 και 1915, κυρίως στην Αμερική. Η κρίση της σταφίδας προκάλεσε οικονομικές και πολιτικές και κοινωνικές ταραχές. Οι αγρότες πάλεψαν για καλύτερες τιμές και απαίτησαν την καθιέρωση μονοπωλίου στο εμπόριο σταφίδας για τη σταθεροποίηση των κερδών τους. Η ελληνική κυβέρνηση προσπάθησε να ανακουφίσει την κατάσταση με παρέμβαση στην αγορά και εξέδωσε νόμο που κρατούσε στις αποθήκες της το 15% της παραγωγής σταφίδας κάθε χρόνο προκειμένου να μειωθούν οι τιμές των πρώτων υλών και να αυξηθούν οι τιμές της σταφίδας. Έτσι, ιδρύθηκε το 1899 μια «τράπεζα σταφίδας» με κεφάλαια από την κυβέρνηση και μετόχους τους παραγωγούς που ήταν υποχρεωμένοι να αποθηκεύουν ένα μέρος της σοδειάς τους. Ωστόσο, η πολύ πλούσια σοδειά του 1903 την ανάγκασε προς διάλυση, καθώς το κεφάλαιό της δεν επαρκούσε για να αγοράσει το μεγάλο πλεόνασμα.

Τότε ήρθε μια λύση από την Τράπεζα Αθηνών που αφορούσε ένα έργο για μια διεθνή «Προνομιακή Εταιρεία που Προστατεύει την Παραγωγή και το Εμπόριο στη Σταφίδα» προσελκύοντας κεφάλαια από το εξωτερικό. Μια πρώτη προσπάθεια ίδρυσης αυτού του ιδρύματος το 1903 απέτυχε, αλλά μια δεύτερη προσπάθεια το 1905 ήταν επιτυχής και η νεοϊδρυθείσα εταιρεία κατάφερε να σταθεροποιήσει την αγορά σταφίδας και τις διεθνείς τιμές της σταφίδας, αν και σε χαμηλότερο επίπεδο από ό,τι πριν από το 1893. Ωστόσο, οι

μεγάλες μειώσεις της τιμής αποφεύχθηκαν και η εμπιστοσύνη στα εμπορεύματα αποκαταστάθηκε. Η εταιρεία ήταν υποχρεωμένη να αγοράσει όλες τις σταφίδες που δεν είχαν πουληθεί στο εξωτερικό για υψηλότερες τιμές από τους καλλιεργητές. Εξαγωγή αυτών στη φυσική τους κατάσταση δεν επιτρεπόταν, για να μην αλλάξουν τις τιμές της παγκόσμιας αγοράς. Έτσι, εναλλακτικά, έπρεπε να μετατραπούν σε κρασιά, αλκοόλ ή άλλα προϊόντα εντός της χώρας. Η εταιρεία είχε το μονοπώλιο για την πώληση αλκοόλ στην Ελλάδα και δεν επιτρεπόταν σε κανέναν, σε ολόκληρη τη χώρα, να παράγει αλκοόλ από άλλα υλικά εκτός από τις σταφίδες. Επιπροσθέτως η εταιρεία ενθαρρύνθηκε να διαφημίσει τις σταφίδες σε νέες αγορές για να αυξήσει την κατανάλωση αυτού του φυσικού ελληνικού μονοπωλίου στο εξωτερικό.

Τον Αύγουστο του 1925 ιδρύθηκε ο Αυτόνομος Σταφιδικός Οργανισμός (Α.Σ.Ο.) από το ελληνικό κράτος με στόχο την προστασία της καλλιέργειας και το εμπόριο της κορινθιακής σταφίδας σε μια προσπάθεια να βρεθούν λύσεις στα προβλήματα της σταφίδας μέσω της ελληνικής αγοράς και τη βιομηχανική επεξεργασία της σταφίδας. Τον Δεκέμβριο του 1998 ο Α.Σ.Ο. μετατράπηκε στον συνεταιρισμό Σ.ΚΟ.Σ. Α.Σ.Ε. με εταίρους τα αγροτικά συνεταιριστικά σωματεία στις περιοχές όπου η σταφίδα (Κορινθιακή Σταφίδα) καλλιεργούνταν.

Η Ελλάδα είχε το μονοπώλιο της σταφίδας εντός της Ε.Ε. Ο μοναδικός ανταγωνιστής της κορινθιακής σταφίδας, που κατέχει το 70% της παγκόσμιας παραγωγής είναι η σουλτανίνα, που παράγεται στην Κρήτη, η οποία έχει το δικό της μερίδιο αγοράς καθώς είναι φθηνότερη. Το 1980 η Ελλάδα έφτασε στο αποκορύφωμα της παραγωγής των 70.000 τόνων μαύρης σταφίδας. Ωστόσο, την τελευταία δεκαετία η παραγωγή σταφίδας στην Ελλάδα μειώθηκε σταθερά από 39.000 σε 20.000 τόνους για την σταφίδα και από 37.000 έως 1.500 τόνους για τις σουλτανίνες (Vasilopoulou & Trichopoulou, 2014).

1.4 Παγκόσμια παραγωγή και κατανάλωση

Το σταφύλι αποτελεί μία από τις κυρίαρχες καλλιέργειες παγκοσμίως. Περίπου το 57% της συνολικής παραγωγής χρησιμοποιείται στην οινοποίηση, το 36% ως επιτραπέζιο σταφύλι και ένα μερίδιο 7% υποβάλλεται σε περαιτέρω επεξεργασία για την παραγωγή σταφίδας. Οι κύριες χώρες σταφιδοπαραγωγής είναι η Τουρκία, οι ΗΠΑ, η Κίνα και το Ιράν, που συμβάλλουν στο 73% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής για το 2018-2019. Η σταφίδα, η σουλτανίνα και τα currants είναι οι τρεις κατηγορίες αποξηραμένων σταφυλιών. Πιο

συγκεκριμένα, το 95% της συνολικής παραγωγής αφορά στην ποικιλία Thompson Seedless ενώ το 1,5% αντιστοιχεί στη μαύρη κορινθιακή σταφίδα, με περισσότερο από το 80% να προέρχεται από την ελληνική παραγωγή, που αντιπροσωπεύει το 3% της παγκόσμιας παραγωγής (Papadaki et al., 2021).

Σύμφωνα με τον οργανισμό αμπέλου και οίνου (ΟΙΥ) για το 2022 η παγκόσμια παραγωγή σταφίδας ήταν υψηλότερη από το 2021 κατά 7%. Οι πέντε πρώτες χώρες είναι η Τουρκία, οι ΗΠΑ, η Κίνα, το Ιράν και η Νότια Αφρική. Μαζί αυτές οι χώρες αντιπροσωπεύουν το 76% του παγκόσμιου συνόλου. Παράλληλα αυξάνεται και η παγκόσμια κατανάλωση καθώς το 2022 υπολογίζεται μεγαλύτερη κατά 4% σε σχέση με το 2021. Οι πέντε πρώτες χώρες σε κατανάλωση σταφίδας είναι οι ΗΠΑ, η Κίνα, η Τουρκία, το Ηνωμένο Βασίλειο και η Γερμανία. Συνολικά, οι δέκα μεγαλύτερες αγορές αντιπροσωπεύουν το 64% του παγκόσμιου συνόλου.

Αντίθετα, οι εξαγωγές σε παγκόσμιο επίπεδο το 2022 μειώθηκαν κατά 5% σε σχέση με το 2021. Οι τρεις πρώτοι εξαγωγείς είναι η Τουρκία, το Ιράν και το Ουζμπεκιστάν και οι τρεις πρώτοι εισαγωγείς είναι το Ηνωμένο Βασίλειο, η Γερμανία και η Ολλανδία. Συνολικά, η εξαγωγική αγορά είναι συγκεντρωμένη, με τους δέκα μεγαλύτερους εξαγωγείς να αντιπροσωπεύουν το 89% του συνόλου παγκοσμίως, ενώ οι δέκα μεγαλύτερες χώρες εισαγωγής αντιπροσωπεύουν το ήμισυ του παγκόσμιου συνόλου. Σε όλα αυτά λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι για το 2022 το 50% των σταφυλιών οδηγήθηκαν στην έκθλιψη για την παραγωγή κρασιού, γλευκών και χυμών. Το 42% χρησιμοποιήθηκαν ως επιτραπέζια σταφύλια και το 8% για την παραγωγή σταφίδας (https://www.oiv.int/sites/default/files/documents/OIV_Annual_Assessment-2023.pdf).

1.5 ΠΟΠ και ΠΓΕ σταφίδας

Ήδη από το 1992 η Ευρωπαϊκή Ένωση είχε θεσπίσει κανονισμούς οι οποίοι σχετίζονται με τα τρόφιμα Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης-ΠΟΠ και Προστατευόμενης Γεωγραφικής Ένδειξης-ΠΓΕ (2081/92). Έπειτα αντικαταστάθηκε από τον κανονισμό 510/2006. Οι ελληνικές σταφίδες έχουν χαρακτηριστεί ως εξής: δύο τύποι Κορινθιακής σταφίδας ως προϊόντα Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης (Π.Ο.Π.) και δύο ως Προστατευόμενης Γεωγραφικής Ένδειξης (ΠΓΕ):

- η Κορινθιακή σταφίδα που παράγεται στην περιοχή της Αιγιαλείας του Νομού Αχαΐας με την ονομασία «ΚΟΡΙΝΘΙΑΚΗ ΣΤΑΦΙΔΑ ΒΟΣΤΙΤΣΑ», το 1998 (Επίσημη Εφημερίδα της Ε.Ε. L202/1998).

- η Κορινθιακή σταφίδα που παράγεται στον Νομό Ζακύνθου, με την επωνυμία «ΣΤΑΦΙΔΑ ΖΑΚΥΝΘΟΥ», το 2008 (Επίσημη Εφημερίδα της Ε.Ε. L141/2008).
- η Κορινθιακή σταφίδα που παράγεται στον Νομό Ηλείας έχει αναγνωριστεί ως προϊόν Προστατευόμενης Γεωγραφικής Ένδειξης (ΠΓΕ) με την ονομασία «ΣΤΑΦΙΔΑ ΗΛΕΙΑΣ», το 2011 (Επίσημη Εφημερίδα της Ε.Ε. L122/2011).
- η σταφίδα σουλτανίνα που παράγεται στην Κρήτη έχει αναγνωριστεί ως προϊόν Προστατευόμενης Γεωγραφικής Ένδειξης (ΠΓΕ) με την ονομασία «ΣΤΑΦΙΔΑ ΣΟΥΛΤΑΝΙΝΑ ΚΡΗΤΗΣ», το 2016 (Επίσημη Εφημερίδα της Ε.Ε. L17/2016) (<https://www.minagric.gr/farmer-2/2012-02-02-07-52-07/ellinikaproionta/1271-froutalaxanika>).

1.6 Οι τύποι της ελληνικής σταφίδας

1.6.1 Κορινθιακή σταφίδα Vostizza

Η παγκοσμίου φήμης σταφίδα με την ονομασία «Vostizza» καλλιεργείται αποκλειστικά στην ημιορεινή και ορεινή περιοχή της αρχαίας πόλης του Αιγίου (το μεσαιωνικό της όνομα είναι Vostizza) από τον 12ο αιώνα. Αυτό που διαφοροποιεί τη σταφίδα Vostizza μεταξύ άλλων ποικιλιών είναι η κλίση του εδάφους των αμπελώνων και το μικροκλίμα αυτής της περιοχής. Σε σύγκριση με άλλες κορινθιακές σταφίδες, η σταφίδα Vostizza παρουσιάζεται υψηλότερη περιεκτικότητα σε ανθοκυανίνες και χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ολικές φαινολικές ουσίες και αντιοξειδωτική δράση. Το μικροκλίμα της περιοχής διαφοροποιεί τη σταφίδα Vostizza από τη σταφίδα που παράγεται σε άλλες περιοχές και σε αυτό οφείλεται η εξαιρετική φήμη της (Papadaki et al., 2021).

1.6.2 Σταφίδες Ζακύνθου

Οι σταφίδες Ζακύνθου είναι μικρές σε μέγεθος με έντονη γεύση που καλλιεργούνται και αποξηραίνονται στο νησί της Ζακύνθου. Προέρχονται αποκλειστικά από σταφύλια *Vitis corinthia*, τα οποία αποξηραίνονται φυσικά. Η σταφίδα Ζακύνθου καλλιεργείται χωρίς άρδευση. Η εξαιρετική ποιότητα του προϊόντος είναι αποτέλεσμα των ειδικών εδαφοκλιματικών συνθηκών της περιοχής και των μεθόδων που εφαρμόζονται στην καλλιέργεια, την ξήρανση και την επεξεργασία, που συμβάλλουν στην υψηλή περιεκτικότητα του προϊόντος σε σάκχαρα και συνεπώς στην έντονη και χαρακτηριστική γλυκιά γεύση. Αυτές οι συνθήκες συμβάλλουν επίσης στη διατήρηση του μικρού μεγέθους καρπού (διάμετρος

μεταξύ 4 έως 8 mm) και αυξάνουν την περιεκτικότητα σε ανθοκυανίνες, η οποία δίνει στο τελικό προϊόν το ομοιόμορφο μαύρο μωβ χρώμα του (Papadaki et al., 2021).

1.6.3 Σταφίδα Ηλείας

Η σταφίδα Ηλείας είναι κορινθιακή σταφίδα που καλλιεργείται, συγκομίζεται και αποξηραίνεται στην οριοθετημένη γεωγραφική περιοχή του Νομού Ηλείας. Εκτός από τα φυσικά του χαρακτηριστικά (ομοιόμορφο μέγεθος καρπού, στρογγυλό σχήμα και βαθύ μαύρο χρώμα), τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που διακρίνουν τη Σταφίδα Ηλείας από άλλα είδη σταφυλιού είναι η υψηλότερη περιεκτικότητα σε σάκχαρα (τουλάχιστον 70%) και τρυγικό οξύ (τουλάχιστον 1,69%). Στο πρώτο μισό του 19ου αιώνα οι εξαγωγές οδήγησαν την περιοχή στην εξειδίκευση σε τέτοιο βαθμό που η Σταφίδα Ηλείας έγινε μονοκαλλιέργεια. Τα χαρακτηριστικά του εδάφους και του υπέδαφους (υψηλά επίπεδα σε μαυρόχρωμα και κάλιο) βοηθούν στη διάκριση από τις σταφίδες που παράγονται σε άλλες περιοχές (Papadaki et al., 2021).

1.6.4 Σουλτανίνα Κρήτης

Το χρώμα του προϊόντος ποικίλλει από ξανθό έως καφέ. Έχει γλυκιά γεύση και απαλή υφή. Περιέχει τουλάχιστον 75% σάκχαρα και η περιεκτικότητα σε υγρασία είναι μικρότερη από 16%. Λόγω των ιδιαίτερων κλιματολογικών συνθηκών στο νησί της Κρήτης η Σουλτανίνα της Κρήτης έχει πολύ χαμηλό μικροβιακό φορτίο, ενώ χαρακτηρίζεται από μη ανιχνεύσιμη ποσότητα ωχρατοξινών (Papadaki et al., 2021).

1.7 Διαδικασία παρασκευής ελληνικών ποικιλιών σταφίδας

Η κατανάλωση σταφίδας χρονολογείται από την προϊστορική εποχή. Τότε μάλλον παρατηρήθηκε ότι τα σταφύλια πήραν μια βρώσιμη αποξηραμένη μορφή αφού έπεσαν από το αμπέλι και απλώθηκαν στον ήλιο. Ακολουθώντας αυτό το παράδειγμα, τα σταφύλια πιθανότατα να αποξηραίνονταν για την εύκολη αποθήκευσή τους αλλά και για τη μεταφορά τους, οδηγώντας στην πρώιμη παραγωγή σταφίδας, καθώς παρέμεναν αναλλοίωτα κατά τους χειμερινούς μήνες και μπορούσαν να αποθηκευτούν και να μεταφερθούν πιο εύκολα. Τα βιβλία ιστορίας σημειώνουν ότι οι σταφίδες ήταν λιαστές, δηλαδή παραγόταν με ξήρανση στον ήλιο ήδη από το 1490 π.Χ. Η ξήρανση της σταφίδας είναι ως επί το πλείστον μια «τέχνη» που βασίζεται στην παρατήρηση και την εμπειρία. Οι καιρικές συνθήκες και η ημερομηνία

συγκομιδής έχουν τη μεγαλύτερη επίδραση στον χρόνο ξήρανσης. Ο χρόνος που χρειάζεται για να στεγνώσει η σταφίδα εξαρτάται από τα φυσικά χαρακτηριστικά των σταφυλιών καθώς και τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Μελέτες έχουν δείξει ότι οι μεγαλύτεροι καρποί και αυτοί με την πιο παχιά φλούδα αυξάνουν τον χρόνο ξήρανσης. Αυτό εξηγεί τις διαφορές στον χρόνο ξήρανσης στον ήλιο μεταξύ της μαύρης κορινθικής σταφίδας και της Σουλτανίνας που είναι 7 έως 10 και 14 έως 21 ημέρες αντίστοιχα. Η συγκομιδή γίνεται με το χέρι όταν τα σταφύλια αποκτήσουν το χαρακτηριστικό τους χρώμα και γλυκύτητα. Η παραγωγή σταφίδας περιλαμβάνει 3 στάδια: προεπεξεργασία (προαιρετική), ξήρανση και επεξεργασία μετά την ξήρανση. Όλα τα βήματα είναι πολύ σημαντικά για τον προσδιορισμό της ποιότητας της σταφίδας.

1.7.1 Προεπεξεργασία

Η προεπεξεργασία, αν και δεν είναι υποχρεωτική διαδικασία, είναι ένα βήμα για να διασφαλιστεί ο αυξημένος ρυθμός απομάκρυνσης του νερού κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ξήρανσης. Για να επιταχυνθεί η ξήρανση της σταφίδας, στην αρχαιότητα και κυρίως σε περιοχές της Μικράς Ασίας παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν μείγματα με ελαιόλαδο και τέφρα ξύλου. Στη σύγχρονη εποχή, η τέφρα ξύλου αντικαταστάθηκε με ανθρακικό κάλιο για τρόφιμα (K_2CO_3) και το ελαιόλαδο με ένα έλαιο ειδικής σύστασης. Σήμερα, εμπορικά χρησιμοποιείται ένας συνδυασμός ανθρακικού καλίου και αιθυλεστέρων των λιπαρών οξέα (κυρίως ελαϊκού αιθυλεστέρα). Αυτή η διαδικασία αυξάνει τον ρυθμό απώλειας νερού σε διπλάσιο έως και τριπλάσιο βαθμό, κάτι που αποτελεί σημαντικός παράγοντας σε χώρες όπου οι συνθήκες ξήρανσης είναι πολύ απρόβλεπτες. Οι μέθοδοι προεπεξεργασίας δεν εφαρμόζονται συνήθως πριν από την ξήρανση των παραδοσιακών ελληνικών σταφίδων, με εξαίρεση τη Σουλτανίνα Κρήτης η οποία μπορεί να υπόκειται ή όχι σε κάποια μέθοδο προεπεξεργασίας.

1.7.2 Ξήρανση

Κατά την ξήρανση, τα φυσικά σάκχαρα στα σταφύλια κρυσταλλώνονται, ενώ το νερό μέσα στο σταφύλι πρέπει να αφαιρεθεί εντελώς, από το εσωτερικό των κυττάρων στην εξωτερική επιφάνεια του σταφυλιού όπου μπορούν να εξατμιστούν τα σταγονίδια νερού. Ωστόσο, αυτή η διαδικασία διάχυσης είναι δύσκολη επειδή στην επιφάνεια του σταφυλιού η επιδερμίδα περιέχει κηρούς, το οποίο αποτελεί εμπόδιο για τη μετακίνηση του νερού. Επιπλέον, οι φυσικοί και χημικοί μηχανισμοί που βρίσκονται στα εξωτερικά στρώματα των

σταφυλιών είναι προσαρμοσμένοι για να αποτρέπουν την απώλεια νερού. Έτσι, η κίνηση του νερού μέσα στο σταφύλι είναι σχετικά γρήγορη, ενώ η μεταφορά μέσω της επιδερμίδας γίνεται με αργό ρυθμό.

Υπάρχουν τρεις τύποι μεθόδων ξήρανσης: ξήρανση στον ήλιο, ξήρανση υπό σκιά και μηχανική ξήρανση. Η ξήρανση στον ήλιο και η ξήρανση υπό σκιά είναι φυσικές μέθοδοι ξήρανσης. Η ξήρανση στον ήλιο είναι ανέξοδη αλλά αργή διαδικασία, ενώ υπάρχει πιθανότητα επιμολύνσεων από το περιβάλλον ή η προσβολή από έντομα ακόμα και μικροβιακή υποβάθμιση. Η διαδικασία αυτή κρατάει 2-3 εβδομάδες και γίνεται είτε τοποθετώντας τα σταφύλια σε δίσκους στο έδαφος ανάμεσα στα κλήματα είτε κρεμασμένα στα κλήματα (Dried On Vines – DOV). Οι σταφίδες ξηραίνονται πολύ πιο αργά στο κλήμα παρά στους δίσκους, καθώς οι θερμοκρασίες στο αμπέλι είναι χαμηλότερες από ότι στο έδαφος. Η ξήρανση υπό σκιά έχει αντίκτυπο στο χρώμα της παραγόμενης σταφίδας. Τα σταφύλια που έχουν αποξηρανθεί στη σκιά τείνουν να διατηρούν περισσότερη χλωροφύλλη και κατά συνέπεια πράσινο χρώμα. Τα σταφύλια που ξηράνθηκαν στο σκοτάδι παραμένουν ακόμα πιο πράσινα και πιο ανοιχτόχρωμα από τα υπόλοιπα που παρήχθησαν σε άλλες συνθήκες. Τέλος σε ότι αφορά τη μηχανική ξήρανση, αυτή ολοκληρώνεται σε ένα ασφαλέστερο και πιο ελεγχόμενο περιβάλλον ενώ το στέγνωμα είναι εγγυημένα πιο γρήγορο.

Η παραδοσιακή σταφίδα παράγεται κυρίως με ξήρανση στον ήλιο. Αυτή η φυσική διαδικασία αντιπροσωπεύει την πλειοψηφία των σταφίδων που παράγονται και καταναλώνονται. Οι παραδοσιακές ελληνικές σταφίδες αποξηραίνονται φυσικά (ήλιο ή σκιά) με εξαίρεση τη Σουλτανίνα Κρήτης, που μπορεί να στεγνώσει φυσικά ή μηχανικά. Στην τελευταία περίπτωση, τα φρέσκα σταφύλια τοποθετούνται σε ένα φούρνο υπό ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας μέχρι να μειωθεί η περιεκτικότητά τους σε υγρασία στο επιθυμητό επίπεδο <16%.

Σχετικά με τη σταφίδα Ηλείας χρησιμοποιούνται δύο μέθοδοι για την ξήρανση:

1. Άμεση έκθεση του καρπού στον ήλιο σε ειδικές επιφάνειες που ονομάζονται αλώνια που μοιάζουν με κεκλιμένες στέγες (κάθε πλευρά είναι πλάγια προς τα κάτω και υπάρχει ένα κενό μεταξύ τους).
2. Ξήρανση στη σκιά, σε ειδικά κουφώματα. Αποτελεί πιο αργή διαδικασία, αλλά παράγει σταφίδες με καλύτερο χρώμα. Τα σταφύλια τοποθετούνται σε πλαίσια που αποτελούνται από δύο μήκη ξύλου που συνδέονται με άλλα τρία ή τέσσερα κομμάτια καρφωμένα κάθετα σε αυτά. Στα κουφώματα τοποθετούνται καλάμια ή

πολύ λεπτές λωρίδες ξύλου, παράλληλα με τις κύριες πλευρές, και τα σταφύλια αποξηραίνονται πάνω τους. Αποξηραίνονται φυσικά στον αέρα.

1.7.3 Επεξεργασία μετά την ξήρανση

Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας ξήρανσης, οι σταφίδες αποστέλλονται σε εργοστάσια επεξεργασίας όπου καθαρίζονται με νερό, αφαιρούνται τυχόν ξένα αντικείμενα που μπορεί να έχουν ενσωματωθεί κατά τη διαδικασία ξήρανσης. Στελέχη και σταφίδες κακής ποιότητας αφαιρούνται επίσης. Η διαδικασία πλύσης μπορεί να προκαλέσει επανυδάτωση, επομένως ένα άλλο στάδιο ξήρανσης πραγματοποιείται μετά το πλύσιμο. Η παραγωγή μυκοτοξινών λόγω μυκήτων είναι μια από τις πιο μεγάλες ανησυχίες στην παραγωγή σταφίδας, ειδικά κατά την ξήρανση στο χωράφι και κατά την αποθήκευση σε ακατάλληλες συνθήκες. Ζεστός χώρος (20–30°C) και υψηλή υγρασία πρέπει να αποφεύγονται και οι κατάλληλες συνθήκες αέρα είναι σημαντικές για την πρόληψη της ανάπτυξης των μυκήτων. Κατά την ξήρανση λαμβάνουν χώρα αρκετές χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στο καφέ χρώμα. Μια σημαντική αντίδραση στις σταφίδες ονομάζεται αντίδραση αμαύρωσης Maillard ή μη ενζυμική αμαύρωση. Ορισμένα σάκχαρα και πρωτεΐνες αντιδρούν μαζί σε μια σύνθετη σειρά βημάτων, δημιουργώντας διακριτικές γεύσεις και καφέ χρωστικές. Μια δεύτερη αντίδραση που οδηγεί στο μαύρισμα της σταφίδας γίνεται μέσω του ενζύμου οξειδάση της πολυφαινόλης (PPO) που περιέχεται στα κύτταρα. Όταν η PPO εκτίθεται στο οξυγόνο, όπως συμβαίνει όταν τα σταφύλια στεγνώνουν και τα κύτταρα ανοίγουν, η PPO έρχεται σε επαφή με ενώσεις (κυρίως το καφταρικό οξύ στα σταφύλια) για να σχηματίσει ενώσεις καφέ χρώματος. Ο συνδυασμός αμαύρωσης Maillard και ενζυμικής αμαύρωσης είναι υπεύθυνος για την ανάπτυξη χρώματος στις σταφίδες (Papadaki et al., 2021).

1.8 Παραδοσιακές τεχνικές ξήρανσης σταφυλιών για παραγωγή σταφίδας

1.8.1 Ξήρανση στον ήλιο:

Η ξήρανση στον ήλιο αποτελεί τον πιο παλιό παραδοσιακό τρόπο ξήρανσης αγροτικών προϊόντων με χρήση ηλιακής ενέργειας. Το φυσικό ανοιχτό στέγνωμα στον ήλιο γίνεται με το άπλωμα των σταφυλιών στο ηλιακό φως άμεσα μέχρι να επιτευχθεί η απαιτούμενη

αφυδάτωση. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η απλότητα, το χαμηλό κόστος και η ξήρανση σε χαμηλή θερμοκρασία. Ωστόσο, μερικά από τα μειονεκτήματά της είναι ο υψηλός χρόνος στεγνώματος, η εξάρτηση από τις καιρικές συνθήκες, η πιθανότητα ανάπτυξης μυκήτων και μόλυνσης από έντομα, η αδυναμία ελέγχου των συνθηκών, οι επιθέσεις από πτηνά και τρωκτικά. Οι εργασίες ξήρανσης σταφυλιών διακρίνονται ως άμεσες, έμμεσες ή/και μικτές. Στον άμεσο τύπο εργασιών, μεγαλύτερα υπέρυθρα μήκη κύματος των ακτίνων του ήλιου παγιδεύονται από τα σταφύλια, και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη θέρμανση και κατά συνέπεια την ξήρανση των σταφυλιών. Ωστόσο, παράγονται κακής ποιότητας σταφίδες οι οποίες έχουν υποστεί αποχρωματισμό και απώλεια αρώματος λόγω των φωτοευαίσθητων πολυφαινολών και του ασκορβικού οξέος. Στον έμμεσο τύπο, ο αέρας θερμαίνεται πρώτα από το ηλιακό φως, το οποίο στη συνέχεια μεταδίδεται σε θάλαμο που περιέχει τα τσαμπιά των σταφυλιών. Στον μικτό τύπο, τα σταφύλια απορροφούν το ηλιακό φως σε συνδυασμό με τη διέλευση θερμού αέρα από ηλιακό συλλέκτη αέρα (Patidar et al., 2021 & Doymaz, 2012).

1.8.2 Ξήρανση υπό σκιά:

Η διαδικασία ξήρανσης υπό σκιά γίνεται με την τοποθέτηση των σταφυλιών σε σκοτεινό ανοιχτό μέρος μακριά από την έκθεση στον ήλιο σε κατάλληλη ροή αέρα που συνήθως παρέχεται από το περιβάλλον. Είναι μια εναλλακτική έμμεση μέθοδος ξήρανσης στον ήλιο με χρήση ηλιακής ενέργειας χωρίς άμεση επαφή με τις ακτίνες του ήλιου. Η κύρια πηγή ξήρανσης σε αυτή τη μέθοδο είναι ο ατμοσφαιρικός αέρας, γι' αυτό και θεωρείται φυσική μέθοδος. Είναι ευρέως δημοφιλής στην Κίνα, την Αυστραλία και την Ινδία. Αυτή η μέθοδος έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή καλύτερου χρώματος σταφίδας, κυρίως λόγω της μη άμεσης επαφής των ακτίνων του ήλιου με τα σταφύλια. Ωστόσο, τα μειονεκτήματα της είναι ο μεγάλος χρόνος ξήρανσης, η εξάρτηση από τον καιρό, οι υψηλές απαιτήσεις σε εργασία, η πιθανότητα επιμόλυνσης από πτηνά, έντομα, τρωκτικά κ.λπ. τα οποία καθιστούν τις διαδικασίες αυτές εμπορικά μη βιώσιμες (El-Sebaei et al., 2002).

1.8.3 Ξήρανση με θερμό αέρα

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί θερμό αέρα ως μέσο για να κάνει αύξηση της θερμοκρασίας στα σταφύλια και να απομακρυνθεί ταυτόχρονα η υγρασία. Η θερμοκρασία του αέρα δεν είναι σημαντική μόνο για τον ρυθμό ξήρανσης αλλά και για την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Γενικά, ο χρόνος ξήρανσης με θερμό αέρα είναι υψηλότερος. Κατά την

διαδικασία αυτή, το μέρος πιο κοντά στην επιφάνεια του καρπού στεγνώνει νωρίτερα από το εσωτερικό. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των σταφυλιών, όπως η περιεκτικότητα σε φαινολικά, ανθοκυανίνες και η αντιοξειδωτική δράση, μειώνονται επίσης κατά τη διάρκεια της ξήρανσης. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή θεωρείται καλή εναλλακτική σε σύγκριση με την ξήρανση στον ήλιο (Zemni et al., 2017).

1.8.4 Ξήρανση με μικροκύματα

Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα δημιουργούνται από το μάγνητρο και στη συνέχεια μεταβιβάζονται στα σταφύλια, με αποτέλεσμα τη δόνηση των μορίων του νερού και έτσι παράγεται θερμική ενέργεια. Αυτή η ενέργεια βοηθά στην εξάτμιση της υγρασίας που υπάρχει στα σταφύλια και έχει ως αποτέλεσμα τη γρήγορη ξήρανση. Η ξήρανση με μικροκύματα απαιτεί λιγότερο χρόνο σε σχέση με την ξήρανση με ζεστό αέρα. Επιπλέον, η ξήρανση με μικροκύματα διατηρεί υψηλότερη περιεκτικότητα σε ασκορβικό οξύ, υψηλότερο λόγο επανενυδάτωσης και τις καλές χρωματικές ιδιότητες (χρυσοκίτρινο χρώμα) σε σύγκριση με ξήρανση με θέρμανση (Tulasidas et al., 1996).

1.8.5 Ξήρανση υπό κενό

Η διαδικασία ξήρανσης, η οποία αφαιρεί τον αέρα που περιβάλλει το προϊόν μέσα σε έναν κλειστό θάλαμο από μια αντλία κενού και οδηγεί σε χαμηλότερη πίεση για τεχνητή αύξηση της διαφοράς πίεσης υδρατμών μεταξύ του προϊόντος και του περιβάλλοντος, ονομάζεται ξήρανση υπό κενό. Η αδέσμευτη υγρασία μπορεί εύκολα να αφαιρεθεί από τα ευαίσθητα στη θερμότητα τρόφιμα. Το κενό αυξάνει τη μεταφορά μάζας μεταξύ υποστρώματος και περιβάλλοντος, που διευκολύνει τη μείωση της απαίτησης σε θερμότητα και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή καλύτερης ποιότητας προϊόντων (Patidar et al., 2021).

1.8.6 Ξήρανση με υπέρυθρο φως

Η υπέρυθρη θέρμανση ή ξήρανση των τροφίμων περιλαμβάνει τη μεταφορά θερμότητας με τη βοήθεια ακτινοβολίας. Το μήκος κύματος των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων που κυμαίνεται μεταξύ 0,78 και 1.000 μm ονομάζεται υπέρυθρη ακτινοβολία. Αυτά τα μήκη κύματος εξαρτώνται από τη θερμοκρασία του θερμαντικού στοιχείου. Όταν τα κύματα πέφτουν στο πολύ υγρό τρόφιμο όπως τα σταφύλια, ορισμένα μέρη της ενέργειας απορροφούνται, ανακλούνται και μόνο ένα κλάσμα του υπέρυθρου φάσματος περνά στο

υλικό. Πρώτον, η επιφάνεια του σταφυλιού θερμαίνεται μέσω υπέρυθρων κυμάτων και στη συνέχεια λόγω διαφορά θερμοκρασίας, η θερμότητα μεταφέρεται στο εσωτερικό τους. Η θέρμανση είχε ως αποτέλεσμα την ξήρανση των σταφυλιών, κυρίως λόγω της μετανάστευσης υγρασίας στην φάση του ατμού. Πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν τα 2,63 W ως η βέλτιστη ισχύς ξήρανσης με χρήση υπέρυθρης ακτινοβολίας. Η επέκταση πέρα από αυτή τη δύναμη προκαλεί το κάψιμο της επιφάνειας των ραγών.

1.9 Πρόσφατες εξελίξεις στην τεχνολογία για την παραγωγή σταφίδας

Η ξήρανση είναι η πιο σημαντική λειτουργία στην επεξεργασία σταφυλιών για την παραγωγή σταφίδας. Αυτή η λειτουργία αντιπροσωπεύει τη συντήρηση, τον χρόνο επεξεργασίας, το κόστος λειτουργίας, την απαίτηση εργασίας και την ποιότητα του τελικού αποξηραμένου προϊόντος, δηλαδή τις σταφίδες. Έτσι, στις μέρες μας η επιλογή της μεθόδου ξήρανσης έχει γίνει μια σημαντική απόφαση λόγω της διαθεσιμότητας μιας ποικιλίας επιλογών και τον αυξανόμενο ανταγωνισμό της αγοράς. Κάθε παραδοσιακή διαδικασία ξήρανσης σταφυλιών έχει πλεονεκτήματα από τη μια και μειονεκτήματα από την άλλη. Ωστόσο, η ικανότητα να στεγνώσει ένας μεγάλος αριθμός τσαμπιών σταφυλιών είναι ακόμα ένα πρόβλημα. Επιπλέον, νέες μέθοδοι ξήρανσης έχουν αναπτυχθεί για να μπορέσει να επιλυθεί το παραπάνω πρόβλημα (Patidar et al., 2021).

1.9.1 Παλμική ξήρανση υπό κενό (PVD)

Πρόσφατα, η PVD έχει εμφανιστεί ως μια νέα τεχνική για το στέγνωμα των τροφίμων, τα οποία χρησιμοποιούν μια διαδοχική αλλαγή στην πίεση του θαλάμου ξήρανσης μεταξύ ατμοσφαιρικής πίεσης και κενού για την ενίσχυση της μεταφοράς υγρασίας. Οι παλμικές αλλαγές της πίεσης έχουν ως αποτέλεσμα τη διεύρυνση και τη διασύνδεση των μικροπórων, οι οποίοι αναγεννούν τη πορώδη δομή της φλούδας. Επιπλέον, το κενό που χρησιμοποιείται κατά την ξήρανση δημιουργεί ένα περιβάλλον με έλλειψη οξυγόνου γύρω από τα σταφύλια. Κατά συνέπεια, ενισχύεται ο ρυθμός ξήρανσης και μειώνονται οι βιοχημικές αντιδράσεις. Μελέτες για την παραγωγή σταφίδας με χρήση τεχνολογίας PVD έδειξε αύξηση στον ρυθμό ξήρανσης και, κατά συνέπεια, αποτελεσματική διάχυση της υγρασίας. Το κενό στη μέθοδο PVD αποτρέπει τις αντιδράσεις αμαύρωσης και την αλλοίωση από οξείδωση, που έχει ως αποτέλεσμα την καλή ποιότητα χρώματος και υφής της σταφίδας (Patidar et al., 2021).

1.9.2 Ξήρανση στον αέρα με τη βοήθεια μικροκυμάτων (MWD)

Η MWD έχει διερευνηθεί από πολλούς ερευνητές και έχει αποδειχθεί ότι μειώνει τον χρόνο ξήρανσης και παράγει μια αποδεκτής ποιότητας σταφίδα. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιεί τη γρήγορη ξήρανση με MW και θερμό αέρα για την αύξηση του ρυθμού στεγνώματος καθώς και την πρόληψη της υποβάθμισης της ποιότητας. Στη διαδικασία MWD των σταφυλιών, αρχικά εφαρμόζεται η θέρμανση MW, που έχει ως αποτέλεσμα τη γρήγορη αύξηση της θερμοκρασίας του εσωτερικού των σταφυλιών. Η γρήγορη απελευθέρωση ατμού προκαλεί διόγκωση, η οποία δημιουργεί πορώδη δομή, διευκολύνοντας την υψηλότερη μεταφορά υγρασίας. Ο θερμός αέρας που διέρχεται από τα σταφύλια απομακρύνει γρήγορα την υγρασία ή τους υδρατμούς που εκκρίνονται από το σταφύλιο υπό ξήρανση. Στο τελικό στάδιο της ξήρανσης, μένει η υγρασία κυρίως κοντά στο κέντρο του σταφυλιού, το οποίο μπορεί εύκολα να αφαιρεθεί χρησιμοποιώντας θέρμανση MW. Η επίδραση των MW και της ξήρανσης με θερμό αέρα έχει ως αποτέλεσμα μικρότερο χρόνο ξήρανσης μαζί με χαμηλότερες απαιτήσεις σε ενέργεια σε σύγκριση με τη συμβατική μεταφορά θερμού αέρα. Εξάλλου, η ξήρανση με τη βοήθεια MW μειώνει ή εξαλείφει την χρήση χημικών μεθόδων προεπεξεργασίας (Kassem et al., 2011).

1.9.3 Ξήρανση υπό κενό με μικροκύματα (MWVD):

Η MWVD μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για την ξήρανση των σταφυλιών. Ο συνδυασμός γρήγορης θέρμανσης της υγρασίας από τα MW και το κενό μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επίτευξη υψηλότερου ρυθμού στεγνώματος μαζί με καλύτερης ποιότητας αποξηραμένου προϊόντος. Συγκεκριμένα οι σταφίδες είχαν καλύτερη διατήρηση της διατροφικής σύνθεσης και των ποιοτικών χαρακτηριστικών τους σε σύγκριση με τις σταφίδες που παρήχθησαν με ξήρανση στον ήλιο. Συγκεκριμένα, η βιταμίνη A, η βιταμίνη C, η θειαμίνη και η ριβοφλαβίνη βρέθηκαν σε υψηλότερες περιεκτικότητες (Clary et al., 2007).

1.10 Διατροφική αξία της σταφίδας

Οι σταφίδες είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα αποξηραμένα φρούτα, συνδυάζοντας μια εύγευστη λιχουδιά με γλυκιά γεύση, λόγω της υψηλής τους συγκέντρωσης σε σάκχαρα και την υψηλή θρεπτική αξία. Οι σταφίδες μπορούν να καταναλωθούν ωμές ή μαγειρεμένες, ως

συστατικό σε διάφορες συνταγές. Οι σταφίδες έχουν συμπυκνωμένη περιεκτικότητα σε σάκχαρα που τις καθιστά πλούσια πηγή ενέργειας. Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια της κατοχής της Ελλάδας στον 2ο Παγκόσμιο Πόλεμο, πολλοί άνθρωποι επέζησαν από τον λοιμό τρώγοντας σταφίδες, μαζί με άλλα βασικά μεσογειακά προϊόντα, όπως ελαιόλαδο, ψωμί καλαμποκιού ή χυλό καλαμποκιού και χόρτα.

Οι σταφίδες είναι ένα δημοφιλές και υγιεινό σνακ, το οποίο παρέχει βασικά θρεπτικά συστατικά, διαλυτές και αδιάλυτες φυτικές ίνες και ευεργετικά για την υγεία φυτοχημικά. Οι σταφίδες αποτελούνται από ~60% κατά βάρος σάκχαρα και η γλυκύτητά τους οφείλεται στους απλούς μονοσακχαρίτες, όπως η γλυκόζη και η φρουκτόζη, καθιστώντας τους μια καλή πηγή γρήγορης ενέργειας, ενώ δεν ανιχνεύθηκε σακχαρόζη.

Οι σταφίδες είναι μια καλή πηγή διαλυτών και αδιάλυτων φυτικών ινών και συμβάλλουν στην εκπλήρωση των συστάσεων για τις διαιτητικές ίνες. Η μαννόζη είναι το κυρίαρχο σάκχαρο στις διαλυτές φυτικές ίνες. Οι αδιάλυτες ίνες περιέχουν ελαφρώς περισσότερη γλυκόζη από τα υπολείμματα μαννόζης. Η πηκτίνη (μετρούμενη ως ουρονικά οξέα) αντιπροσωπεύει πάνω από το 50% των συνολικών φυτικών ινών. Τα επίπεδα λιγνίνης είναι χαμηλά σε όλους τους τύπους σταφίδων. Οι σταφίδες παρέχουν πάνω από 5 g φρουκτάνες ανά 100 g. Οι φρουκτάνες (φρουκτοολιγοσακχαρίτες) είναι πολυμερή μορίων φρουκτόζης που σχηματίζονται από τα σάκχαρα στα σταφύλια κατά τη διαδικασία αφυδάτωσης. Οι φρουκτάνες θεωρούνται συστατικά των διαιτητικών ινών. Έτσι, η προσθήκη φρουκτανών στις συνολικές τιμές ινών της σταφίδας σχεδόν διπλασιάζει την περιεκτικότητά τους σε φυτικές ίνες. Οι σταφίδες περιέχουν 5,7 g φρουκτάνες ανά 100 g φρούτου, υψηλότερα από όλα τα φρούτα που καταναλώνονται συνήθως.

Οι σταφίδες αποτελούν εξαιρετική πηγή υδατανθράκων και θεωρείται τροφή μέτριου γλυκαιμικού δείκτη (GI), επομένως είναι ιδανικό σνακ για να παρέχει ενέργεια.

Οι σταφίδες περιέχουν πολλές απαραίτητες βιταμίνες και μέταλλα, συμπεριλαμβανομένων σίδηρο (Fe), κάλιο (K), ασβέστιο (Ca) και ορισμένες βιταμίνες του συμπλέγματος B. Οι σταφίδες, όπως και τα περισσότερα φρούτα, είναι πλούσιες σε K (310 mg ανά μερίδα, δηλαδή 9% της συνιστώμενης ημερήσιας αξίας) και χαμηλές σε νάτριο (Na), ενώ σε σύγκριση με άλλα φρούτα έχουν υψηλή περιεκτικότητα μαγνησίου (Mg) και σιδήρου (Fe). Επιπλέον, οι σταφίδες έχουν εξαιρετικά υψηλή περιεκτικότητα σε βόριο (B) (2,2 mg ανά 100 g), στοιχείο που λαμβάνεται υπόψη για την ανάπτυξη και τη διατήρηση υγιών οστών και αρθρώσεων.

Οι σταφίδες μαζί με τα σταφύλια είναι τα μόνα φρούτα που περιέχουν σημαντικά επίπεδα τρυγικού οξέος (TA), 2,0–3,5 g/100 g και 0,6–0,9 g/100 g, αντίστοιχα. Λόγω της χαμηλής διαλυτότητας του στο νερό, χάνεται μέρος του TA κατά την επεξεργασία του χυμού και του κρασιού, και έτσι τα σταφύλια και οι σταφίδες παραμένουν οι πιο σημαντικές πηγές τρυγικού οξέος στη διατροφή. Μελέτες για το τρυγικό οξύ έχουν δείξει ότι η παρουσία του στη διατροφή έχει θετικό αντίκτυπο στην υγεία του παχέος εντέρου.

Οι σταφίδες έχουν επίσης υψηλή περιεκτικότητα σε ορισμένα φυτοχημικά όπως τριτερπένια, λιπαρά οξέα, αμινοξέα, 5 υδροξυ-2-φουραλδεΐδη και φαινολικές ενώσεις κυρίως φλαβονοειδή (κερσετίνη, καμπφερόλη), ισοφλαβονοειδή (δαϊδζεΐνη, γενιστεΐνη), φαινολικά οξέα (καφταρικό, κουταρικό οξύ) και υδροξυκινναμωμικό οξύ. Σε σύγκριση με τη σόγια, που θεωρείται μια πλούσια πηγή σε δαϊδζεΐνη και γενιστεΐνη (2g/kg υγρού βάρους), οι σταφίδες Καλιφόρνιας περιέχουν ακόμη υψηλότερες τιμές, 2,25 και 1,84 mg/kg, αντίστοιχα. Συμπερασματικά, η συνδυασμένη παρουσία φαινολικών ενώσεων καθιστά τη σταφίδα πλούσια πηγή αντιοξειδωτικών και σημαντικό παράγοντα στη συνολική πρόσληψη πολυφαινολών.

Η κορινθιακή σταφίδα έχει βρεθεί ότι περιέχει αρκετά είδη φαινόλης, μεταξύ των οποίων κυριαρχούν τα βενζοϊκά οξέα. Ταυτοποιήθηκαν επίσης φαινυλοξικά οξέα και υδροξυκινναμωμικά οξέα καθώς και φλαβονοειδή. Η ολική περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες της ελληνικής σταφίδας βρέθηκε κατά μέσο όρο 191 mg ισοδυνάμων γαλλικού οξέος (GAE)/100g. Η κυρίαρχη ένωση σε όλες τις σταφίδες ήταν το βανιλικό οξύ με μέση συγκέντρωση 1,21 mg/100g σταφίδας. Καφεϊκό οξύ, γαλλικό οξύ, συριγγικό οξύ, κουμαρικό οξύ, πρωτοκατεχουϊκό οξύ, φερουλικό οξύ και κερκετίνη ήταν σε υψηλές συγκεντρώσεις. Τα αποτελέσματα της έρευνας για την ελληνική σταφίδα επισημαίνουν την κορινθιακή σταφίδα και τη σουλτανίνα ως σημαντικά, σε αντιοξειδωτικά συστατικά, τρόφιμα της μεσογειακής διατροφής (Vasilopoulou & Trichopoulou, 2014).

Πίνακας 1.10: Διατροφική αξία ανά 100 g διαφορετικών ποικιλιών σταφίδας (Vasilopoulou & Trichopoulou, 2014)

	Σταφίδα Ζακύνθου	Σουλτανίνα	Κορινθιακή Σταφίδα Vostizza
Ενέργεια (Kcal)	283	294	294
Υδατάνθρακες (g)	74.1	65	77.5
Πρωτεΐνες (g)	4.1	1.8	2.5

Λιπίδια (g)	0.3	0.4	0.4
Φυτικές ίνες (g)	6.8	7.0	6.7
Κάλιο (mg)	892	860	710
Μαγνήσιο (mg)	41	35	30
Σίδηρο (mg)	3.3	1.8	4
Ασβέστιο (mg)	86	52	10
Φώσφορος (mg)	125	Not available	180

Σύμφωνα με τους Panagoroulou et al. (2019) συνολικά οι κορινθιακές σταφίδες βρέθηκε να περιέχουν οκτώ βιταμερή από πέντε διαφορετικές βιταμίνες. Όλα τα δείγματα βρέθηκαν να περιέχουν θειαμίνη (B1), πυροφωσφορική θειαμίνη (B1), νικοτιναμίδα (B3), νικοτινικό οξύ (B3), πυριδοξαμίνη (B6) και πυριδοξίνη (B6). Επίσης κάποια δείγματα περιείχαν ριβοφλαβίνη (B2) και φολικό οξύ (B9). Με ποσοτικούς όρους κυριάρχησε η B3, ακολουθούμενη από βιταμίνες B6, B1, B2 και B9.

1.11 Σταφίδες και υγεία

Τα καρδιαγγειακά νοσήματα είναι η κύρια αιτία θανάτου στις Ηνωμένες Πολιτείες και την Ευρώπη τόσο στους άνδρες όσο και για τις γυναίκες μεταξύ όλων των φυλετικών και εθνικών ομάδων. Επιδημιολογικά και πειραματικά στοιχεία υποδεικνύουν τη θετική επίδραση των πολυφαινολών και των ταννινών για την πρόληψη των καρδιαγγειακών παθήσεων και του εγκεφαλικού. Με την κατανάλωση μιας μεσογειακού στυλ διαίτας, δηλαδή μια δίαιτα πλούσια σε δημητριακά ολικής αλέσεως και ξηρούς καρπούς, συμπεριλαμβανομένων 84 γραμμαρίων σταφίδας καθημερινά για 4 εβδομάδες μπορεί να επιφέρει μείωση στα λιπίδια του αίματος (στην χοληστερόλη).

Υπολογίζεται ότι 20,8 εκατομμύρια άνθρωποι στις Ηνωμένες Πολιτείες και 48 εκατομμύρια στην Ευρώπη έχουν διαβήτη. Επίσης αυξημένα είναι και τα ποσοστά του σακχαρώδη διαβήτη τύπου 2 σε παιδιά και εφήβους. Συνολικά, ο κίνδυνος θανάτου μεταξύ των ατόμων με διαβήτη είναι περίπου διπλάσιος σε σχέση με άτομα χωρίς διαβήτη σε παρόμοια ηλικία. Ο διαβήτης επίσης αυξάνει τον κίνδυνο καρδιακών παθήσεων και οι επιπλοκές περιλαμβάνουν βλάβη στον αμφιβληστροειδή, τα νεφρά και τα περιφερικά νεύρα. Ο έλεγχος των επιπέδων γλυκόζης στο αίμα και η διατήρηση αυτών πιο κοντά στις φυσιολογικές τιμές μειώνει τον κίνδυνο ασθένειας και θανάτου από τις επιπλοκές. Οι

υδατάνθρακες έχουν τη μεγαλύτερη άμεση επίδραση στα επίπεδα γλυκόζης στο αίμα, και ελέγχοντας την ποσότητα των υδατανθράκων που καταναλώνονται ανά γεύμα μπορεί να γίνει διαχείριση του διαβήτη μέσω της διατροφής. Η επίδραση της κατανάλωσης σταφίδας στο σωματικό βάρος (μαζί με άλλα αποξηραμένα φρούτα) έδειξε ότι τα άτομα που καταναλώνουν περισσότερα από 20 g αποξηραμένα φρούτα την ημέρα είχαν μεγαλύτερο ισοζύγιο ενέργειας από αυτά που δεν το έκαναν, αλλά είχαν και χαμηλότερο μέσο σωματικό βάρος, δείκτη μάζας-σώματος και περιφέρεια μέσης. Επιπλέον, οι σταφίδες προάγουν τον κορεσμό επηρεάζοντας τα επίπεδα των ορμονών που ρυθμίζουν την όρεξη.

Τρόφιμα με χαμηλό γλυκαιμικό δείκτη μπορεί να βοηθήσουν στη μείωση του κίνδυνου για την εμφάνιση του διαβήτη και είναι χρήσιμα στη διαχείριση του. Οι σταφίδες έχουν χαμηλό γλυκαιμικό δείκτη και η παρουσία ορισμένων πολυφαινολών μειώνει αυτή την τιμή ακόμη περισσότερο. Επιπλέον, σε άλλες έρευνες φάνηκε ότι κατά τη διάρκεια της έντονης άσκησης, οι σταφίδες μπορούν να προστατεύσουν από βλάβες στο DNA (Williamson & Carughi, 2010).

2. Σκοπός της μελέτης

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη της κορινθιακής σταφίδας. Πραγματοποιήθηκε σύγκριση σε δείγματα που αφορούσαν διαφορετική περιοχή και διαφορετικό υψόμετρο.

Στα δείγματα πραγματοποιήθηκαν φυσικοχημικές αναλύσεις όπως ο προσδιορισμός του pH, της ογκομετρούμενης οξύτητας, των συνολικών σακχάρων και των ολικών διαλυμένων στερεών. Επίσης προσδιορίστηκαν τα ολικά φαινολικά και η αντιοξειδωτική ικανότητα μέσω της δέσμευσης της ρίζας DPPH. Τέλος, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των πτητικών ενώσεων με μικροεκχύλιση δια στερεάς φάσης υπερκείμενου χώρου και αέρια χρωματογραφία- φασματοσκοπία μάζας.

Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν υποβλήθηκαν σε στατιστική επεξεργασία με την Ανάλυση Διακύμανσης ANOVA και MANOVA με σκοπό τον έλεγχο της σημαντικότητας των παραμέτρων και διαφοροποίησης αυτών με βάση την περιοχή και το υψόμετρο.

3. Πειραματικό Μέρος

3.1 Δείγματα

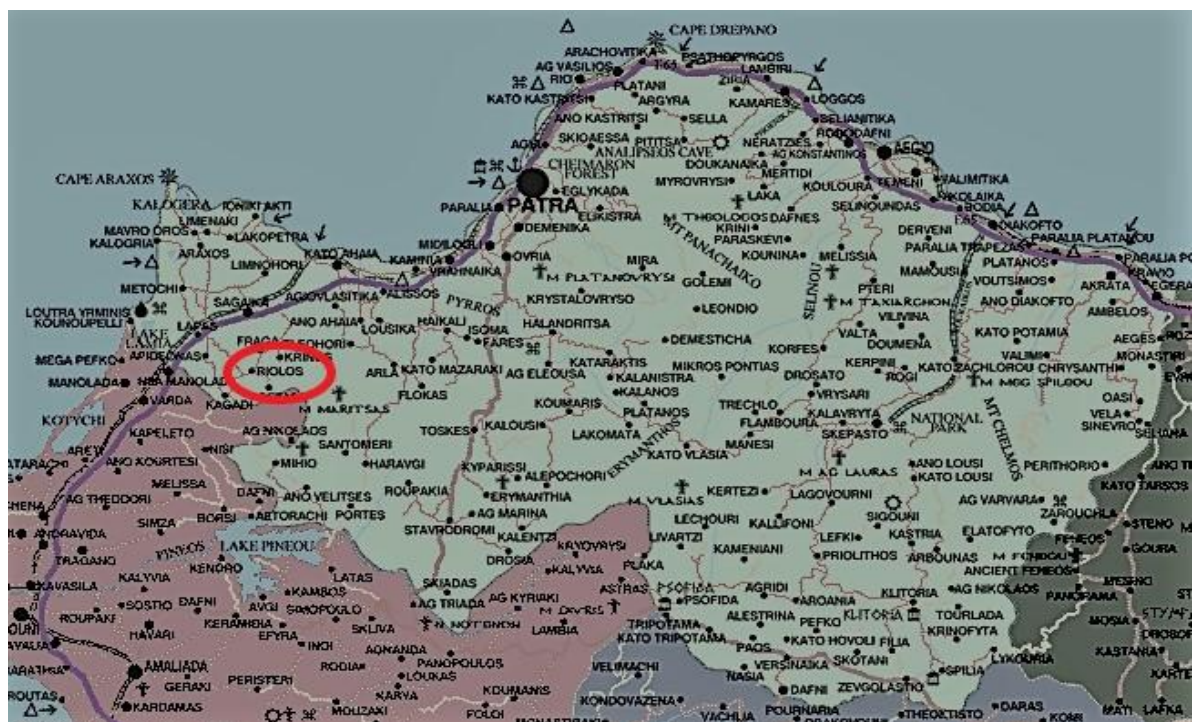
Συνολικά 29 δείγματα κορινθιακής σταφίδας συλλέχθηκαν από διάφορες περιοχές της Πελοποννήσου και την Ζάκυνθο και αποστάλθηκαν στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων από τον κ. Βάιο Καραθάνο. Τα δείγματα της σταφίδας παράχθηκαν την περίοδο του Σεπτεμβρίου-Οκτωβρίου του 2020. Αυτά τα δείγματα προερχόταν από τους νομούς Αχαΐας, Μεσσηνίας και Κορινθίας και την Ζάκυνθο. Επιπλέον, μπορούν να διακριθούν με βάση το υψόμετρο από το οποίο συλλέχθηκαν. Καθώς στον νομό Αχαΐας οι σταφίδες προήλθαν από αμπέλια που βρισκόταν στα 100μ υψόμετρο και στον νομό Κορινθίας διακρίνονταν δύο υψόμετρα, στα 280μ και στα 530μ.



Εικόνα 3.1α: Χάρτης με τις περιοχές τις από τις οποίες προέρχονται τα δείγματα Το 1 αντιστοιχεί στο νομό Ζακύνθου, το 2 στον νομό Αχαΐας, το 3 στο νομό Κορινθίας και το 4 στο νομό Μεσσηνίας



Εικόνα 3.1β: Χάρτης του νομού Κορινθίας. Η Α κυκλωμένη περιοχή αντιστοιχεί στα 280μ υψόμετρο και η Β στα 530μ.



Εικόνα 3.1γ: Χάρτης του νομού Αχαΐας. Η κυκλωμένη περιοχή αντιστοιχεί στα 100μ υψόμετρο.

Πίνακας 3.1α: Δείγματα σταφίδας με βάση την περιοχή προέλευσης.

Περιοχή	Αριθμός δειγμάτων
Ζάκυνθος	6
Αχαΐας	7
Κόρινθος	13
Μεσσηνία	3

Πίνακας 3.1β: Δείγματα σταφίδας με βάση το υψόμετρο καλλιέργειας.

Υψόμετρο	Αριθμός δειγμάτων
100μ	7
280μ	9
530μ	4

3.2 Προσδιορισμός pH

Για τον προσδιορισμό του pH, πολτοποιημένο δείγμα σταφίδας ίσο με 5 g αραιώθηκε σε 10 mL απεσταγμένου νερού και δημιουργήθηκε αιώρημα σταφίδας. Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού πεχαμέτρου (μοντέλου HD 345, Delta OHM, Italy) μέσω εμβάπτισης του ηλεκτροδίου του πεχαμέτρου στο αιώρημα.

3.3 Προσδιορισμός ολικών διαλυμένα στερεά (TDS)

Για τη μέτρηση των ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό πεχαμέτρο / αγωγιμόμετρο, (Delta OHM (Italy), μοντέλου HD 345), με την εμβάπτιση ηλεκτροδίου και τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε mg/100g σταφίδας. Η μέτρηση αυτή πραγματοποιήθηκε σε αιώρημα 5 g πολτοποιημένης σταφίδας σε 10 mL απεσταγμένου νερού.

3.4 Προσδιορισμός ολικών σακχάρων (TSS)

Για τον προσδιορισμό των ολικών σακχάρων (TSS) χρησιμοποιήθηκε ειδικό διαθλασίμετρο χειρός (μοντέλο Hanna instruments, refractometer RB 32, UK). Σε φυγοκεντρικό σωλήνα ζυγίστηκαν 5 g πολτοποιημένου δείγματος και ομογενοποιήθηκαν με 10 mL απεσταγμένου νερού (dH₂O). Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ανάδευση του αιωρήματος και σταγόνες απαλλαγμένες από οποιοδήποτε στερεό υπόλειμμα, τοποθετήθηκαν στην επιφάνεια του πρίσματος του διαθλασίμετρου και σημειώθηκε η ένδειξη που παρατηρήθηκε στη βαθμονομημένη κλίμακα του οργάνου. Τα αποτελέσματα μετρήθηκαν σε βαθμούς Brix και έπειτα έγινε υπολογισμός των σακχάρων μέσω αυτής της τιμής.

3.5 Προσδιορισμός ολικής ογκομετρούμενης οξύτητας

Για τον προσδιορισμό της ολικής ογκομετρούμενης οξύτητας 4 g πολτοποιημένου σε multi-mixer δείγματος σταφίδας προστέθηκαν σε φυγοκεντρικό σωλήνα με 20 mL απεσταγμένου νερού. Το μείγμα αναδεύτηκε καλά με τη βοήθεια Vortex και φυγοκεντρήθηκε (Biofuge primo R, μοντέλου Heraeus, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) στους 4°C και στις 4000 στροφές για 20 λεπτά. 5 mL από το υπερκείμενο διάλυμα τιτλοδοτήθηκαν με 0,1N NaOH (sodium hydroxide, pellets for analysis, Merck, Germany) και δείκτη φαινολοφθαλεΐνη. Η ολική οξύτητα εκφράστηκε σε g τρυγικού οξέος/100g σταφίδας. Για τον προσδιορισμό της τιτλοδοτούμενης οξύτητας χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση:

$$\% \text{οξύτητα} = \frac{N \times 75 \times V}{1000 \times w} \times 100$$

Όπου,

N= η κανονικότητα του διαλύματος τιτλοδότησης (0,1 N NaOH)

V = ο όγκος του NaOH (mL)

75 = το ισοδύναμο βάρος του τρυγικού οξέος (mg)

W = μάζα δείγματος (g)

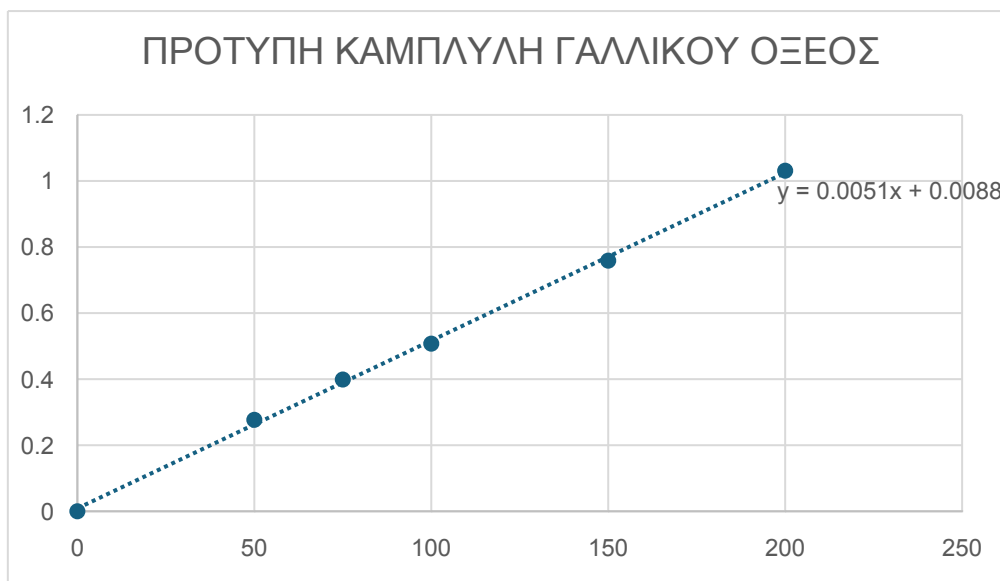
1000 = συντελεστής μετατροπής mg σε g

3.6 Προετοιμασία εκχυλισμάτων σταφίδας για τον προσδιορισμό ολικών φαινολικών και αντιοξειδωτικής ικανότητας της σταφίδας

Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα οξινισμένης μεθανόλης (CH_3OH , methanol for analysis, Merck, Germany) 80%, με 0,1% HCl και απεσταγμένο νερό (dH_2O). Για την προετοιμασία των εκχυλισμάτων των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ολικών φαινολικών συστατικών και της αντιοξειδωτικής ικανότητας ζυγίστηκαν 2 g δείγματος, αφού πρώτα πολτοποιήθηκαν σε multi-mixer, και ομογενοποιήθηκαν με 8 mL οξινισμένου διαλύματος $\text{MeOH} / \text{H}_2\text{O}$ 80% σε φυγοκεντρικό σωλήνα. Ακολούθησε ισχυρή ανάδευση και έπειτα το μείγμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια το διάλυμα φυγοκεντρήθηκε (Biofuge primo R, Heraeus, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) σε θερμοκρασία δωματίου στις 3000 στροφές για 15 min. Το υπερκείμενο διάλυμα συλλέχθηκε και προστέθηκαν στο ίζημα που παρέμεινε στον φυγοκεντρικό σωλήνα άλλα 5 mL διαλύτη και επαναλήφθηκε η παραπάνω διαδικασία. Το υπερκείμενο διάλυμα που συλλέχθηκε και από τις δύο φυγοκεντρήσεις ενώθηκε και φυλάχθηκε στην κατάψυξη ώστε να χρησιμοποιηθεί για αναλύσεις.

3.6.1 Προσδιορισμός ολικών φαινολικών της σταφίδας

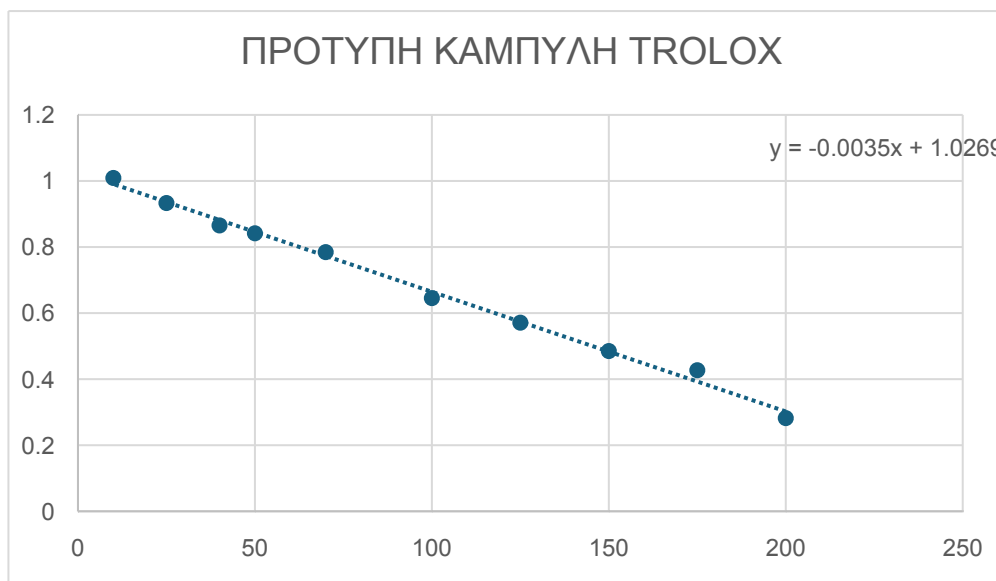
Για τον προσδιορισμό των φαινολικών συστατικών, σε ογκομετρική φιάλη των 5 mL προστέθηκαν 2,3 mL απεσταγμένου νερού (dH_2O), 0,2 mL μεθανολικού εκχυλίσματος και 0,25 mL αντιδραστήριου Folin - Ciocalteu (Folin Ciocalteu's phenol, Merck, Germany). Τα δείγματα έμειναν στο σκοτάδι για 3 λεπτά. Μετά το πέρας των 3 λεπτών προστέθηκε 0,5 mL ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3 , Sodium carbonate anhydrous for analysis, Merck, Germany) 20% w/v και ο όγκος συμπληρώθηκε μέχρι τα 5 mL με απεσταγμένο νερό. Τα διαλύματα παρέμειναν για 2 h σε σκοτεινό μέρος. Μετά το πέρας των 2 h μετρήθηκε η απορρόφηση στα 725 nm σε φασματοφωτόμετρο (Infinite M Nano, Tecan, Switzerland) έναντι τυφλού διαλύματος. Το μεθανολικό εκχύλισμα που χρησιμοποιήθηκε προέκυψε από αραιώση μεθανολικού εκχυλίσματος με αναλογία 1/5 με απεσταγμένο νερό. Ο υπολογισμός των ολικών φαινολικών συστατικών έγινε με τη βοήθεια πρότυπης καμπύλης αναφοράς γαλλικού οξέος (Gallic acid for synthesis, Merck, Germany) σε συγκεντρώσεις από 50-200 ppm (Σχήμα 3.6α). Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως ισοδύναμα γαλλικού οξέος σε mg /100 g δείγματος.



Σχήμα 3.6α: Πρότυπη καμπύλη αναφοράς γαλλικού οξέος για τον προσδιορισμό των ολικών φαινολικών συστατικών.

3.6.2 Προσδιορισμός αντιοξειδωτικής ικανότητας της σταφίδας μέσω της ικανότητας δέσμευσης της ρίζας DPPH

Για τον υπολογισμό της αντιοξειδωτικής ικανότητας τοποθετήθηκαν σε πλαστική κυψελίδα των 5 mL, 0,1 mL του μεθανολικού εκχυλίσματος της σταφίδας και 2,9 mL διαλύματος DPPH (1,1- Diphenyl-2-picrylhydrazyl Free Radical, TCI, Japan) συγκέντρωσης 0,1 mM σε μεθανόλη. Τα δείγματα παρέμειναν σε σκοτεινό μέρος για 30 min και ακολούθησε μέτρηση της απορρόφησης στα 517 nm έναντι τυφλού δείγματος μεθανόλης. Ο υπολογισμός της αντιοξειδωτικής δράσης έγινε με τον σχηματισμό πρότυπης καμπύλης αναφοράς Trolox ((+)-6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethyl-chromane-2-carboxylic acid, ALDRICH, Switzerland) σε συγκεντρώσεις από 10-200 ppm (Σχήμα 3.6β). Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως ισοδύναμα Trolox σε mg/100 g δείγματος.



Σχήμα 3.6β: Πρότυπη καμπύλη αναφοράς TROLOX για τον προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής ικανότητας μέσω της ρίζας DPPH

3.7 Προσδιορισμός αρωματικού προφίλ με μικροεκχύλιση στερεάς φάσης υπερκείμενου χώρου και αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας

3.7.1 Προετοιμασία δειγμάτων

Δείγμα σταφίδας πολτοποιήθηκε σε multi-mixer. Σε φιαλίδιο των 20 mL τοποθετήθηκαν 3 g πολτοποιημένης σταφίδας και 20 mL εσωτερικού προτύπου 4-μεθυλο-2- πεντανόλη (for analysis, Merck, Germany) τελικής συγκέντρωσης 21,5 ppb. Κατόπιν, το φιαλίδιο σφραγίστηκε αεροστεγώς με διάτρητο πώμα αλουμινίου το οποίο είχε διάφραγμα πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE)/σιλικόνης.

3.7.2 Μικροεκχύλιση στερεάς φάση υπερκείμενου χώρου

Το δείγμα που προετοιμάστηκε τοποθετήθηκε σε θερμοστατούμενο υδατόλουτρο στους 45°C για 20 min ώστε να επέλθει εξισορρόπηση της θερμοκρασίας και στη συνέχεια εισήχθη ίνα Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS) 50/30μm (Supelco, Bellefonte, PA, USA), εντός του φιαλιδίου. Μετά το πέρας των 20min, με τη βοήθεια ειδικού

εμβόλου έγινε έκθεση της ίνας στον υπερκείμενο χώρο (headspace) του φιαλιδίου με το δείγμα σε σταθερό ύψος και παρέμεινε για άλλα 20 min. Έπειτα από 20 min, η ίνα επαναφέρθηκε εντός της σύριγγας κι εισήχθη αμέσως στο θάλαμο εξαέρωσης (injection port) του αέριου χρωματογράφου, όπου κι παρέμεινε για 15 min στον εγχυτή προκειμένου να εκροφηθούν πλήρως όλες οι πτητικές ενώσεις που είχαν προσροφηθεί από την ίνα. Οι παραπάνω συνθήκες επιλέχθηκαν έπειτα από δοκιμές για την επιλογή των βέλτιστων συνθηκών.

3.7.3 Προσδιορισμός πτητικών ενώσεων με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας

Για τον προσδιορισμό των πτητικών ενώσεων με αέρια χρωματογραφία- φασματοσκοπία μάζας οι συνθήκες ήταν οι ακόλουθες:

Όργανο: Αέριος χρωματογράφος Agilent, μοντέλου 7890A (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) συζευγμένο με φασματόμετρο μάζας Agilent, μοντέλου 5973C

Στήλη: Τριχοειδής στήλη Agilent DB-5MS (5% Phenyl-methylpolysiloxane, 60m×0.320mm×1.00μm, Agilent Santa Clara, USA)

Φέρον αέριο: Ήλιο με ροή 1,5 mL/min

Θύρα έγχυσης: Λειτουργία split (λόγος split=2:1) στους 260°C

Θερμοκρασία Φούρνου: Αρχικά παρέμεινε στους 40°C για 3 λεπτά, έπειτα αυξήθηκε στους 70 °C με ρυθμό 10°C/min, ακολούθησε αύξηση στους 140°C με ρυθμό 5°C/min, τέλος με ρυθμό 10°C/min ανέβηκε η θερμοκρασία στους 260°C όπου και διατηρήθηκε για 3 λεπτά.

Θερμοκρασία στην γραμμή μεταφοράς: 270°C

Εύρος σάρωσης μαζών: 29–350 m/z.

Θερμοκρασία θάλαμο ιονισμού: 230°C

Θερμοκρασία τετραπόλου: 150°C

Για την ταυτοποίηση των πτητικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκε η βιβλιοθήκη Wiley Library (Wiley, 7-NIST 05, J. Wiley & Sons Ltd, West Sussex, England) και αυτή πραγματοποιήθηκε μέσω της σύγκριση των χρόνων κατακράτησης των εκλουόμενων ενώσεων με εκείνες της βιβλιοθήκης και με τον υπολογισμό των σχετικών δεικτών χρόνου

κατακράτησης (RT). Για την ταυτοποίηση μέσω του χρόνου κατακράτησης χρησιμοποιήθηκε πρότυπου μείγμα αλκανίων (C8-C20) (Fluka, Buchs, Switzerland).

Για τον ποιοτικό προσδιορισμό των πτητικών ενώσεων εξήχθησαν συμπεράσματα από τα αποτελέσματα της χρωματογραφικής ανάλυσης σε συνδυασμό με αυτά της φασματογραφίας μάζας που προέκυψαν, και κρατώντας μόνο τις ενώσεις για τις οποίες εμφανίζεται ποσοστό συμφωνίας μεγαλύτερο από 75% (Qualification>75). Κατά την διαδικασία της ταυτοποίησης δεν λήφθηκαν υπόψη ενώσεις που περιείχαν σιλάνια, σιλοξάνια και παράγωγα αυτών καθώς και ενώσεις που οφείλονται στο υλικό της ίνας. Ένα ακόμα βήμα για την ταυτοποίηση των πτητικών ενώσεων αποτέλεσε, ο υπολογισμός του δείκτη Kovats βάσει των πειραματικών δεδομένων (Klex, Kovats Index experimentally determined data), ο οποίος συγκρίθηκε με τον δείκτη Kovats των βιβλιογραφικών δεδομένων (Kilit, Kovats Index literature data). Οι ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν και κρατήθηκαν ήταν αυτές που διέφεραν έως 20 το πολύ μονάδες λαμβάνοντας υπόψη τις ίδιες χρωματογραφικές συνθήκες κατά τις οποίες έλαβε χώρα η ανάλυση.

Για τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των πτητικών ενώσεων που ανιχνεύτηκαν στα δείγματα της σταφίδας αξιοποιήθηκε το εσωτερικό πρότυπο γνωστής συγκέντρωσης.

3.8 Προσδιορισμός μετάλλων με ICP-MS

Η ανάλυση για τον προσδιορισμό των μετάλλων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο MC Analysis Center Ltd, Λευκωσία (Κύπρος). Για τον προσδιορισμό των μετάλλων στα δείγματα σταφίδας 0.5000 ± 0.0500 g ομογενοποιημένης σταφίδας τοποθετήθηκαν στα ειδικά δοχεία του microwave (Ethos Easy, Milestone). Ακολουθως προστέθηκαν 5 ml πυκνού νιτρικού οξέος (HNO_3 67-69% superpure, Carlo Erba) και 1 ml υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2 30% for analysis, Supelco). Τα δοχεία τοποθετήθηκαν στο microwave και ακολούθησε η διαδικασία της χώνευσης σύμφωνα με το πρόγραμμα του πίνακα (Πίνακας 3.8α).

Πίνακας 3.8α: Πρόγραμμα microwave

t (min)	W	T2 (°C)
20	1800	210
15	1800	210
0		

Στη συνέχεια αφού παρέμειναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι να επέλθει εξισορρόπηση στη θερμοκρασία τους, ανοίχτηκαν προσεκτικά και μεταφέρθηκε το περιεχόμενο τους σε ογκομετρικές φιάλες των 20ml. Συμπληρώθηκαν μέχρι τη χαραγή με

υπερκάθαρο νερό (18.2 MΩ.cm, Purelab classic, ELGA) . Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε περαιτέρω αραιώση (1/10) με υπερκάθαρο νερό και τα διαλύματα μετρήθηκαν στο ICP-MS (NexION 1000 , Perkin Elmer). Οι παράμετροι λειτουργίας του οργάνου παρατίθενται στον Πίνακα 3.8β

Πίνακας 3.8β: Παράμετροι οργάνου ICP-MS (Perkin Elmer – NexION 1000)

Parameter	Value
Nebulizer Gas flow	1.01 L/min
Aux. gas flow	1.2 L/min
ICP RF power	1600 W
Plasma gas flow	15 L/min
Sample flush	35 s
Read Delay	15s
Wash	45s

Οι καμπύλες βαθμονόμησης για τα στοιχεία Ca, K, Mg, Na, P, Zn, Cu έγιναν από 100-2000 ppb και για τα υπόλοιπα από 0,1-50ppb. Σε KED mode: P, Cu, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ti, Sr, Si, Sn και τα υπόλοιπα σε std mode. Οι καμπύλες βαθμονόμησης των στοιχείων φαίνονται στο Πίνακα 3.8γ.

Πίνακας 3.8γ: Καμπύλες βαθμονόμησης

Στοιχείο	Εξίσωση	R ²
Na23	y=76143x	0.999994
Ca43	y=126x	0.999391
Zn66	y=28227x	0.999980
Mg24	y=81x	0.999997
K39	y=117x	0.999995
P31	y=3x	0.999995
Cu63	y=8256x	0.999923
Li7	y=238x	0.997582
Be9	y=75x	0.996801
Mo98	y=441x	0.997002
Sb121	y=553x	0.996896
Ti49	y=1x	0.992255
Sr88	y=65x	0.975404
Sn118	y=63x	0.997628
V51	y=27x	0.996551
Cr52	y=37x	0.996376
Mn55	y=13x	0.993667
Co59	y=103x	0.996913
Ni60	y=30x	0.995435
Fe56	y=115x	0.995485

3.9 Στατιστική επεξεργασία αποτελεσμάτων

Για κάθε προσδιορισμό πραγματοποιήθηκαν δύο επαναλήψεις για κάθε δείγμα και από αυτές υπολογίστηκε ο μέσος όρος.

Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του λογισμικού στατιστικού πακέτου SPSS έκδοση 25.0 Statistics (IBM, Armonk, NY, USA). Η σύγκριση των μέσων όρων των τιμών που μετρήθηκαν πραγματοποιήθηκε με μονόδρομη ανάλυση της διακύμανσης (one-way ANOVA) και του τεστ πολλαπλής εμβέλειας Duncan, το οποίο εξετάζει τις διαφορές των μέσων όρων. Βάσει του ελέγχου διακύμανσης (two-way ANOVA) διαπιστώθηκε αν η τιμή p είναι μικρότερη ή μεγαλύτερη του 0,05. Στην περίπτωση που $p > 0,05$ ισχύει η μηδενική υπόθεση, δηλαδή ότι οι μέσοι όροι είναι όλοι ίσοι μεταξύ τους και κατά συνέπεια δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, ενώ στην περίπτωση που $p < 0,05$ ισχύει η εναλλακτική υπόθεση, δηλαδή ότι οι μέσοι όροι για τον συγκεκριμένο παράγοντα δεν είναι όλοι ίσοι μεταξύ τους και κατά συνέπεια υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές. Επιπλέον, εφαρμόστηκε πολυπαραμετρική ανάλυση διακύμανσης (MANOVA) και ανάλυση γραμμικής διάκρισης (LDA).

Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως μέσος όρος $\pm$ τυπική απόκλιση (S.D = Standard Deviation).

3.9.1 Πολυπαραμετρική ανάλυση διακύμανσης (MANOVA)

Η πολυμεταβλητή ανάλυση διακύμανσης (MANOVA) είναι απλώς μια ανάλυση ANOVA με διάφορες εξαρτημένες μεταβλητές. Δηλαδή, ενώ η ανάλυση ANOVA εξετάζει τις διαφορές στους μέσους όρους μεταξύ δύο ή περισσότερων ομάδων, η ανάλυση MANOVA εξετάζει για διαφορές σε 2 ή περισσότερα διανύσματα μέσων όρων.

Η τεχνική της πολυμεταβλητής Ανάλυσης της Διακύμανσης (Multivariate Analysis Of Variance-MANOVA) χρησιμοποιείται όταν σε ένα πειραματικό σχέδιο μελετούμε την επίδραση δύο ή περισσότερων κατηγορικών μεταβλητών, που εδώ έχουν την έννοια των παραγόντων, σε ένα πλήθος ποσοτικών μεταβλητών. Οι κατηγορικές μεταβλητές νοούνται ως ανεξάρτητες μεταβλητές και οι ποσοτικές ως εξαρτημένες. Στην πραγματικότητα η ανάλυση της MANOVA αποτελεί προέκταση της απλής ανάλυσης της διακύμανσης (Analysis Of Variance-ANOVA) κατά την οποία μία μόνο μεταβλητή λαμβάνεται υπόψη σε συγκεκριμένο πειραματικό σχέδιο. Η MANOVA ελέγχει διαφορές μεταξύ των διανυσμάτων των μέσων όρων, δηλαδή ταυτόχρονα όλων των εξαρτημένων μεταβλητών σε όλα τα επίπεδα

των παραγόντων, χρησιμοποιώντας ως βάση τη μήτρα διακυμάνσεων-συνδιακυμάνσεων. Οι παράγοντες του σχεδίου μπορεί να είναι διασταυρωτικοί ή ιεραρχικοί, επιλέξιμοι ή τυχαίοι. Σε γενικότερο πλαίσιο ακολουθεί τα παρακάτω βήματα υπολογισμών:

- Δημιουργεί μία νέα εξαρτημένη μεταβλητή, τη χαρακτηριζόμενη κανονιστική μεταβλητή συντίθεται από το γραμμικό συνδυασμό όλων των εξαρτημένων με τέτοιο τρόπο ώστε να μεγιστοποιεί τη διαφορά απόκρισης αυτής μεταξύ των ομάδων (κατηγοριών) των ανεξάρτητων μεταβλητών και στη συνέχεια μια δεύτερη κανονιστική μεταβλητή λιγότερη σημαντική κοκ.
- Ελέγχει αν η νέα μεταβλητή διαφέρει στατιστικά σημαντικά μεταξύ των ανεξάρτητων ομάδων

Στη συνέχεια εφαρμόζονται κάποια κριτήρια τα οποία ελέγχουν την ύπαρξη στατιστικά σημαντικών διαφορών των χαρακτηριστικών ριζών των εξαρτημένων μεταβλητών στα διάφορα επίπεδα των ανεξάρτητων μεταβλητών όπως:

- Έλεγχος Λ του Wilks: Όταν οι συνθήκες είναι «κανονικές», είναι ο πρώτος που επιλέγεται καθώς έχει τη δυνατότητα να ανιχνεύει αν υπάρχουν διαφορές σε όλες τις χαρακτηριστικές ρίζες και προσεγγίζεται με το κριτήριο της κατανομής F. Η διασπορά των τιμών μεταξύ των ομάδων είναι μεγαλύτερη όταν παίρνει μικρότερες τιμές. Όταν υπάρχει μικρός αριθμός παρατηρήσεων του πειράματος, όταν υπάρχουν άνισες παρατηρήσεις στα συνδυασμένα επίπεδα και αδυναμία συμμόρφωσης με τις προϋποθέσεις εφαρμογής της μεθόδου, τότε δεν προτείνεται η χρήση αυτού του κριτηρίου αλλά η χρήση του ίχνους V του Pillai.
- Ίχνος V του Pillai: Μπορεί να ανιχνεύει επίσης διαφορές σε όλες τις χαρακτηριστικές ρίζες, αλλά όταν το δειγματοληπτικό μέγεθος είναι σχετικά μικρό, το μέγεθος των επαναλήψεων διαφέρει στα κελιά και σε έλλειψη ομοιογένειας των συνδιακυμάνσεων.

Όταν είναι επιθυμητός ο έλεγχος της σημαντικότητας των δεδομένων χρησιμοποιείται η κατανομή F. Για τιμές $F > 0.05$ παράγονται στατιστικά σημαντικές πληροφορίες και είναι δυνατός ο ορισμός της πρώτης διακριτικής συνάρτησης με βάση τη σχέση:

$$Z1 = W11X1 + w12x2 + \dots + W1pXp$$

όπου w_{ij} είναι η στάθμιση της j μεταβλητής στην i διαχωριστική συνάρτηση.

Τα w_{ij} υπολογίζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να μεγιστοποιείται η ποσότητα:

$$\lambda_1 = \frac{SS \text{ between group of } Z_1}{SS \text{ within group of } Z_1}$$

που ονομάζεται Wilk's Lambda.

Ο αριθμός των συναρτήσεων που απαιτούνται για τον όσο το δυνατό καλύτερο διαχωρισμό των ομάδων προκύπτει από τη σημαντικότητα της παρακάτω σχέσης:

$$X^2 = [n - 1 - (p + G)/2] \sum_{k=r}^K \ln(1 + \lambda_k)$$

όπου λ_k είναι η ιδιοτιμή της k διαχωριστικής συνάρτησης, n το μέγεθος του δείγματος, p το πλήθος των αρχικών μεταβλητών και G το πλήθος των ομάδων.

Τέλος για την κατάταξη μίας παρατήρησης σε ένα πληθυσμό π_j το ποσοστό ορθής κατάταξης για μία παρατήρηση x σε μια ομάδα j δίνεται από τον τύπο:

$$d_{ji} = (\mu_j - \mu_i)' \sum_{x=1}^{-1} x - 1/2 (\mu_j - \mu_i)' \sum_{x=1}^{-1} (\mu_j - \mu_i)$$

3.9.2 Ανάλυση Γραμμικής Διάκρισης

Η Ανάλυση Γραμμικής Διάκρισης (LDA) είναι μια μέθοδος μετασχηματισμού δεδομένων που ανήκουν σε κατηγορίες (κλάσεις), με σκοπό (α) τον καλύτερο διαχωρισμό των κλάσεων και ταυτόχρονα (β) την ελάττωση της διαστατικότητας των δεδομένων.

Η κεντρική ιδέα της LDA είναι ο μετασχηματισμός των δεδομένων με τέτοιο τρόπο ώστε να μεγιστοποιηθεί η απόσταση μεταξύ των κλάσεων (δηλαδή οι κλάσεις να είναι απομακρυσμένες) και ταυτόχρονα να ελαχιστοποιηθεί η διασπορά εντός των κλάσεων (δηλαδή τα δεδομένα κάθε κλάσης να είναι συγκεντρωμένα γύρω από τη μέση τιμή τους)

Για την επίτευξη της καλύτερης διαχωριστικότητας, τα δεδομένα κατά το μετασχηματισμό τους προβάλλονται σε χώρο μικρότερης διάστασης από τον αρχικό, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται το πλήθος των διαστάσεών τους (δηλαδή των μεταβλητών από τις οποίες αποτελούνται), έτσι ώστε στη συνέχεια η ταξινόμηση νέων δεδομένων να είναι ευχερέστερη και ακριβέστερη. Για να εφαρμοστεί η LDA, τα δεδομένα πρέπει να είναι αριθμητικά με συνεχείς τιμές και να ανήκουν σε δύο ή περισσότερες γνωστές εκ των προτέρων κατηγορίες (κλάσεις). Συχνά τα δεδομένα δύο ή περισσότερων κατηγοριών δεν είναι εύκολα γραμμικώς διαχωρίσιμα, ενώ μπορεί να αποτελούνται από πολλές μεταβλητές, από τις οποίες να μην είναι εύκολο να βρεθούν εκείνες που διαχωρίζουν καλύτερα τις κατηγορίες. Ο σκοπός της LDA είναι να επιτύχουμε καλό διαχωρισμό μεταξύ των κατηγοριών

(κλάσεων), με ταυτόχρονη ελάττωση διαστάσεων (μεταβλητών από τις οποίες αποτελούνται τα δεδομένα).

Ένα κριτήριο καλού διαχωρισμού μεταξύ κλάσεων (κριτήριο Fisher) είναι:

- η απόσταση μεταξύ των κλάσεων να μεγιστοποιείται (δηλαδή οι μέσες τιμές των κλάσεων να είναι απομακρυσμένες μεταξύ τους), και ταυτόχρονα
- η διασπορά εντός κάθε κλάσης να ελαχιστοποιείται (δηλαδή κάθε κλάση να είναι συγκεντρωμένη γύρω από τη μέση τιμή της).

Συγκεκριμένα, το κριτήριο Fisher είναι ο λόγος των δύο παραπάνω μεγεθών, το οποίο όταν μεγιστοποιείται θεωρούμε ότι οι κλάσεις είναι καλύτερα διαχωρισμένες. Σύμφωνα με την LDA, για την αύξηση της διαχωριστικότητας μεταξύ των κλάσεων (έτσι ώστε η επικάλυψη μεταξύ τους να είναι η μικρότερη δυνατή), πρέπει να βρεθεί κατάλληλη διεύθυνση προβολής των δεδομένων έτσι ώστε να μεγιστοποιηθεί το κριτήριο Fisher (δηλαδή ο λόγος της απόστασης μεταξύ των κλάσεων προς τη συνολική διασπορά εντός κάθε κλάσης).

4. Αποτελέσματα- Συζήτηση:

4.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της σταφίδας

4.1.1 pH

Στους πίνακες 4.1.α και 4.1.β παρουσιάζονται ανά περιοχή και ανά υψόμετρο αντίστοιχα οι τιμές pH των δειγμάτων σταφίδας. Οι διαφορετικοί εκθέτες (a, b) στις στήλες εκφράζουν τις τιμές που είναι στατιστικά σημαντικές όπως προκύπτει από την εφαρμογή της ANOVA ($p < 0.05$).

Πίνακας 4.1 α: Τιμές pH των δειγμάτων σταφίδας με βάση την περιοχή.

	pH
Ζάκυνθος	3,78±0,08 ^a
Αχαΐα	3,63±0,13 ^a
Κόρινθος	3,92±0,19 ^a
Μεσσηνία	3,80±0,14 ^a

^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

Πίνακας 4.1 β: Τιμές pH των δειγμάτων σταφίδας με βάση το υψόμετρο.

	pH
100m	3,63±0,13 ^a
280m	3,91±0,22 ^a
530m	3,94±0,08 ^a

^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

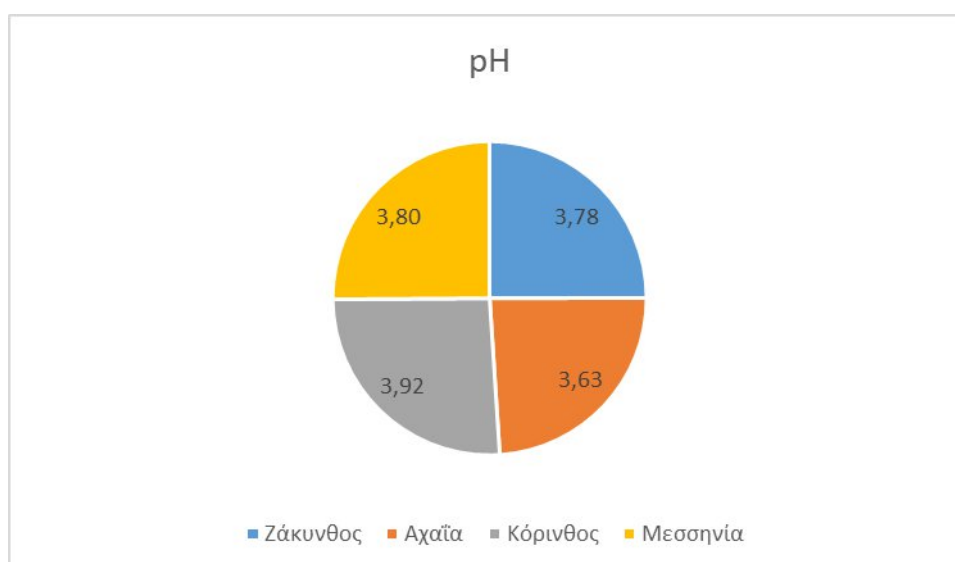
Οι τιμές pH των δειγμάτων όπως φαίνεται και από τους πίνακες δεν εμφάνισαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών περιοχών. Οι τιμές pH όλων των δειγμάτων κυμάνθηκαν από 3,6-3,9. Η μικρότερη τιμή pH παρατηρήθηκε τα δείγματα που προερχόταν από την Αχαΐα (3,63±0,13). Παράλληλα η μεγαλύτερη τιμή παρατηρήθηκε στις σταφίδες που προερχόταν από την Κόρινθο (3,92±0,19). Για τις τιμές των δειγμάτων που προερχόταν από τη Ζάκυνθο και τη Μεσσηνία παρατηρήθηκαν παρόμοιες τιμές (3,78±0,08 και 3,80±0,14 αντίστοιχα).

Αντίθετα σε ότι αφορά το υψόμετρο, η μεγαλύτερη τιμή για το pH παρατηρήθηκε στο μεγαλύτερο υψόμετρο, τα 530μ. ($3,94 \pm 0,08$), η οποία τιμή παρατηρήθηκε και σε χαμηλότερο υψόμετρο, τα 280μ. ($3,91 \pm 0,22$). Επιπλέον, στα 100μ. η τιμή του pH ήταν αρκετά χαμηλότερη σε σχέση με τα άλλα δύο υψόμετρα ($3,63 \pm 0,13$). Οι τιμές pH με βάση το υψόμετρο δεν έχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

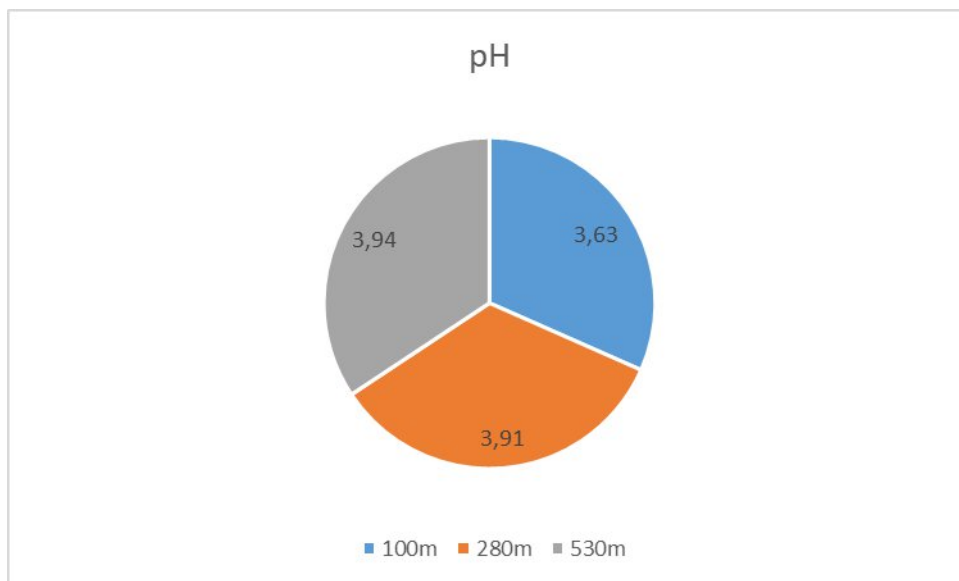
Τα βιβλιογραφικά δεδομένα για το pH δίνουν παρόμοια δεδομένα με αυτά της παρούσας μελέτης. Σύμφωνα με τους Ghrairi et al. (2013) στις σταφίδες προερχόμενες από την Τυνησία και από διάφορες ποικιλίες το pH ήταν από 3,41 έως 3,96, κάτι που παρατηρείται και στα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης. Σύμφωνα με τους Truong et al. (2020) σταφίδες Thompson, που ανήκουν στο ίδιο είδος με τις ελληνικές σταφίδες που παράγονται στην περιοχή της Πελοποννήσου και του Ιονίου Πελάγους, έδωσαν επίσης αποτελέσματα που κυμαίνονταν από 3,7 έως 4,1. Η έρευνα των Truong et al. (2020) πραγματοποιήθηκε με σταφίδες που προέρχονταν από την Χιλή.

Επιπλέον, οι Wang et al. (2017) σε σταφίδες Thompson παρατήρησαν επίσης ότι το pH ήταν από 3,1-3,6. Οι Shabir et al. (2024) ανέφεραν επιπλέον ότι το pH σε σταφίδες που παρήχθησαν στο Πακιστάν και με διαφορετικές μεθόδους προεπεξεργασίας ήταν 4-4,2.

Άξιο αναφοράς αποτελεί το γεγονός ότι σύμφωνα με τους Patidar et al. (2021) το pH επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό και από τη μέθοδο ξήρανσης που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των δειγμάτων σταφίδας.



Σχήμα 4.1α: Το pH των δειγμάτων σταφίδας με βάση την περιοχή.



Σχήμα 4.1β: Το pH των δειγμάτων σταφίδας με βάση το υψόμετρο.

4.1.2 Σάκχαρα

Στους πίνακες 4.1.γ και 4.1.δ παρουσιάζονται ανά περιοχή και ανά υψόμετρο αντίστοιχα η περιεκτικότητα των σακχάρων των δειγμάτων σταφίδας. Οι διαφορετικοί εκθέτες (α, β) στις στήλες εκφράζουν τις τιμές που είναι στατιστικά σημαντικές όπως προκύπτει από την εφαρμογή της ANOVA ($p < 0.05$).

Οι τιμές ανά περιοχή κυμάνθηκαν από 49,5-62,3 g/100g. Η μικρότερη τιμή παρατηρήθηκε στα δείγματα που προερχόνταν από τη Μεσσηνία ($49,54 \pm 1,91$ g/100g). Η διαφορά στα σάκχαρα στις σταφίδες Μεσσηνίας σε σχέση με αυτές που προέρχονται από τις υπόλοιπες περιοχές θεωρείται στατιστικά σημαντική. Παράλληλα, η μεγαλύτερη τιμή παρατηρήθηκε στις σταφίδες που προερχόταν από τη Ζάκυνθο ($62,31 \pm 2,67$ g/100g). Για τις τιμές των δειγμάτων που προερχόταν από την Αχαΐα και την Κόρινθο παρατηρήθηκαν παρόμοιες τιμές ($57,51 \pm 3,36$ g/100g και $56,51 \pm 2,03$ g/100g αντίστοιχα).

Πίνακας 4.1 γ: Περιεκτικότητα σακχάρων των δειγμάτων σταφίδας με βάση την περιοχή.

	Σάκχαρα (g/100g)
Ζάκυνθος	62,31±2,67 ^a
Αχαΐα	57,51±3,36 ^a
Κόρινθος	56,51±2,03 ^a
Μεσσηνία	49,54±1,91 ^b

^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

Πίνακας 4.1 δ: Περιεκτικότητα σακχάρων των δειγμάτων σταφίδας με βάση το υψόμετρο.

	Σάκχαρα (g/100g)
100m	57,50±3,36 ^a
280m	56,16±2,30 ^a
530m	57,31±1,07 ^a

^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

Αντίθετα σε ότι αφορά το υψόμετρο, όλα τα δείγματα και από τα τρία υψόμετρα είχαν παρόμοιες τιμές. Συγκεκριμένα, για τα 100μ. τα σάκχαρα ήταν 57,50±3,36 g/100g, για τα 280μ. ήταν 56,16±2,30 g/100g και για τα 530μ. 57,31±1,07 g/100g.

Σε ότι αφορά τα βιβλιογραφικά δεδομένα υπάρχουν πολλές αναφορές για την περιεκτικότητα των σακχάρων. Σύμφωνα με τους Papadaki et al. (2021) η περιεκτικότητα της Κορινθιακής σταφίδας είναι περίπου 62 g/100g, κάτι το οποίο φαίνεται και στην παρούσα μελέτη. Κάτι αντίστοιχο αναφέρεται και από τους Vasiloroulou & Trichoroulou (2014) όπου πρότειναν ότι η περιεκτικότητα των σακχάρων στην σταφίδα είναι ίση με 60 g/100g.

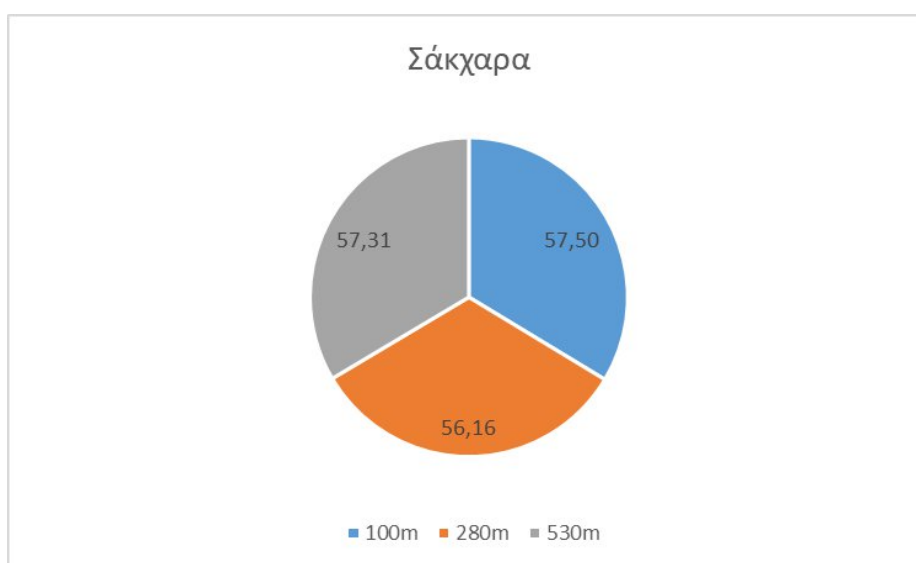
Αναλυτικότερα οι Nikolidaki et al. (2017) αξιολόγησαν την περιεκτικότητα σε σάκχαρα σε σχέση με το έτος καλλιέργειας και το υψόμετρο της καλλιεργητικής περιοχής. Στα αποτελέσματα φάνηκε ότι η γλυκόζη και η φρουκτόζη είναι τα κυρίαρχα σάκχαρα της κορινθιακής σταφίδας σε σχεδόν ίσες ποσότητες, ενώ η σακχαρόζη και η μαλτόζη βρίσκονται σε σημαντικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Τα συνολικά σάκχαρα στην μελέτη των Nikolidaki et al. (2017) βρέθηκαν ίσα με 66 g/100g και μάλιστα η διαφορά μεταξύ των διαφορετικών υψομέτρων δεν ήταν στατιστικά σημαντική. Κάτι ανάλογο παρατηρείται και στα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.1.δ. Γενικά στη

βιβλιογραφία η επίδραση του υψομέτρου στα μακροσυστατικά των γεωργικών προϊόντων έχει αξιολογηθεί κυρίως σε σχέση με τα νωπά προϊόντα. Στην περίπτωση της παραγωγής σταφίδας οι διεργασίες μετά τη συγκομιδή, δηλαδή η ξήρανση, επηρεάζουν την τελική περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά του προϊόντος. Αυτό γίνεται μέσω αντιδράσεων Maillard ή άλλων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Παρόλα αυτά οι παραλλαγές αυτές μπορεί να μην θεωρηθούν αξιοσημείωτες για τον χαρακτηρισμό του προϊόντος.

Σύμφωνα με τους Ghrairi et al. (2013) οι υδατάνθρακες, δηλαδή η φρουκτόζη και γλυκόζη, στις σταφίδες ήταν 65-75 g/100g, ανάλογα με την τοποθεσία στη Τυνησία από την οποία προέρχονταν και την ποικιλία της σταφίδας. Παρόμοια αποτελέσματα έδειξαν και οι Truong et al. (2020) για τις σταφίδες Thompson.



Σχήμα 4.1γ: Περιεκτικότητα σακχάρων των δειγμάτων σταφίδας με βάση την περιοχή.



Σχήμα 4.1δ: Περιεκτικότητα σακχάρων των δειγμάτων σταφίδας με βάση το υψόμετρο.

4.1.3 TDS

Στους πίνακες 4.1.ε και 4.1.στ παρουσιάζονται ανά περιοχή και ανά υψόμετρο αντίστοιχα οι τιμές των ολικών διαλυμένων στερεών των δειγμάτων σταφίδας. Οι διαφορετικοί εκθέτες (a, b) στις στήλες εκφράζουν τις τιμές που είναι στατιστικά σημαντικές όπως προκύπτει από την εφαρμογή της ANOVA ($p < 0.05$).

Πίνακας 4.1 ε: Ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) σε δείγματα σταφίδας με βάση την περιοχή.

	TDS (mg/100g)
Ζάκυνθος	162,69±14,47 ^a
Αχαΐα	157,86±9,08 ^a
Κόρινθος	132,75±17,69 ^a
Μεσσηνία	148,21±13,34 ^a

^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

Πίνακας 4.1 στ: Ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) σε δείγματα σταφίδας με βάση το υψόμετρο.

	TDS (mg/100g)
100m	157,86±9,08 ^a
280m	140,95±12,69 ^b
530m	114,31±12,94 ^c

^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

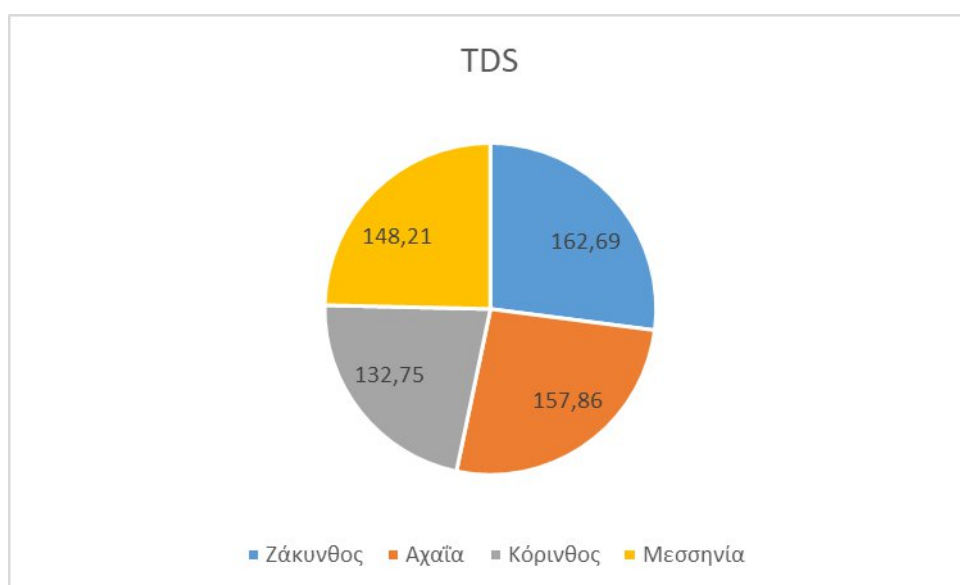
Οι τιμές ανά περιοχή κυμάνθηκαν από 133-163 mg/100g. Η μικρότερη τιμή παρατηρήθηκε στα δείγματα που προερχόνταν από την Κόρινθο (132,75±17,69 mg/100g). Η μεγαλύτερη τιμή παρατηρήθηκε στις σταφίδες που προερχόταν από τη Ζάκυνθο (162,69±14,47 mg/100g). Τα δείγματα που προερχόταν από την Αχαΐα είχαν τιμή 157,86±9,08 mg/100g και αυτά που προερχόταν από την Μεσσηνία είχαν τιμή 148,21±13,34 mg/100g. Οι τιμές TDS των δειγμάτων από διαφορετικές περιοχές δεν παρουσίασαν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

Σε ότι αφορά το υψόμετρο, στα δείγματα παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές. Συγκεκριμένα, για τα 100μ. η τιμή ήταν 157,86±9,08 mg/100g, για τα 280μ.

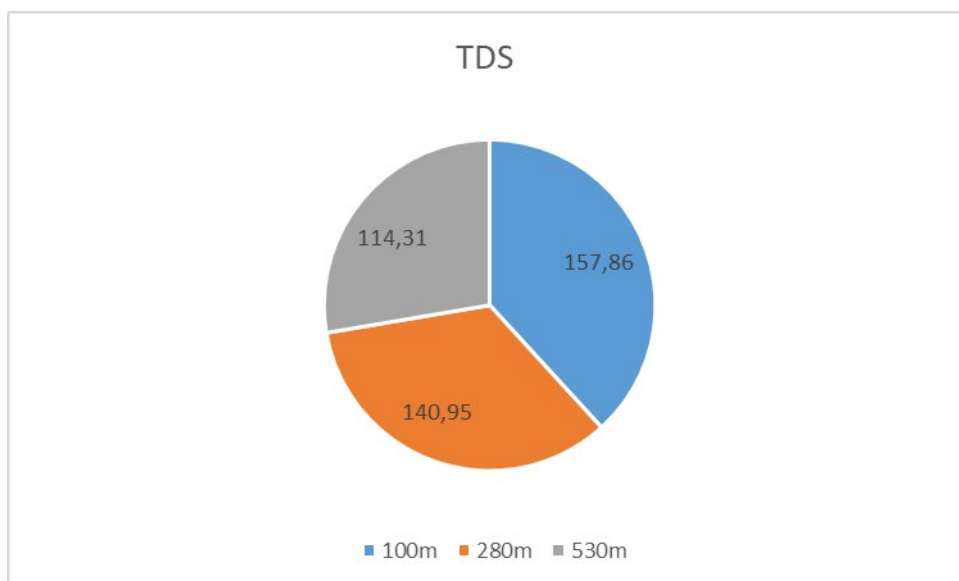
140,16±12,69 mg/100g και για τα 530μ. 114,31±12,94 mg/100g. Συνεπώς, είναι ασφαλές να αναφερθεί ότι το υψόμετρο παίζει ρόλο στην περιεκτικότητα των ολικών διαλυμένων στερεών.

Για τα TDS δεν υπάρχουν πολλά βιβλιογραφικά δεδομένα. Όμως, σύμφωνα με τους Shimizu-Marín et al. (2024) τα TDS ήταν 100-200 mg/100g για σταφίδες οι οποίες μελετήθηκαν στο Σάο Πάολο, κάτι που επίσης συνάδει με τα πειραματικά αποτελέσματα της συγκεκριμένης εργασίας. Στην μελέτη των Shimizu-Marín et al. (2024) χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές μέθοδοι προεπεξεργασίας.

Οι Shabir et al. (2024) ανέφεραν ότι τα TDS 290-680 mg/100g σε σταφίδες που παρήχθησαν στο Πακιστάν με διαφορετικές μεθόδους προεπεξεργασίας και ξήρανσης. Ωστόσο, τα αποτελέσματα της μελέτης των Shabir et al. (2024) και της παρούσας μελέτης μπορούν να συγκριθούν καθώς και στις δύο περιπτώσεις η ξήρανση στον ήλιο, ήταν αυτή που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή σταφίδας.



Σχήμα 4.1ε: Ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) των δειγμάτων σταφίδας με βάση την περιοχή.



Σχήμα 4.1στ: Ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) των δειγμάτων σταφίδας με βάση το υψόμετρο.

4.1.4 Οξύτητα

Στους πίνακες 4.1.ζ και 4.1.η παρουσιάζονται ανά περιοχή και ανά υψόμετρο αντίστοιχα οι τιμές της οξύτητας των δειγμάτων σταφίδας. Οι διαφορετικοί εκθέτες (a, b) στις στήλες εκφράζουν τις τιμές που είναι στατιστικά σημαντικές όπως προκύπτει από την εφαρμογή της ANOVA ($p < 0.05$).

Πίνακας 4.1 ζ: Τιμές οξύτητας εκφρασμένες σε τρυγικό οξύ των δειγμάτων σταφίδας με βάση την περιοχή.

	Οξύτητα (% σε τρυγικό)
Ζάκυνθος	0,138±0,018 ^b
Αχαΐα	0,129±0,011 ^b
Κόρινθος	0,148±0,012 ^a
Μεσσηνία	0,130±0,017 ^b

^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

Πίνακας 4.1 η: Τιμές οξύτητας εκφρασμένες σε τρυγικό οξύ των δειγμάτων σταφίδας με βάση το υψόμετρο.

	Οξύτητα (% σε τρυγικό)
100m	0,129±0,011 ^a
280m	0,144±0,013 ^b
530m	0,157±0,011 ^b

^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

Η οξύτητα στα δείγματα σταφίδας ανάλογα με την περιοχή προέλευσής τους κυμάνθηκε από 0,13-0,15% σε τρυγικό. Τα δείγματα της Κορίνθου είχαν στατιστικά σημαντική διαφορά με τα δείγματα των άλλων περιοχών. Η τιμή της ήταν 0,148±0,012%. Τα δείγματα της Ζακύνθου είχαν οξύτητα 0,138±0,018%. Οι χαμηλότερες τιμές παρατηρήθηκαν στα δείγματα από την Αχαΐα και τη Μεσσηνία με τιμές 0,129±0,011% και 0,130±0,017%, οι οποίες ήταν παραπλήσιες.

Η οξύτητα στα δείγματα σταφίδας ανάλογα με το υψόμετρο είχαν επίσης στατιστική διαφορά κυρίως μεταξύ των 100μ και των άλλων 2 υψομέτρων. Οι τιμές της οξύτητας ήταν 0,13-0,16% σε τρυγικό. Τα δείγματα που καλλιεργήθηκαν στα 100μ είχαν τη χαμηλότερη τιμή (0,129±0,011%). Τα δείγματα με την υψηλότερη οξύτητα ήταν και αυτά που προήλθαν από υψηλότερο υψόμετρο, τα 530μ. (0,157±0,011%). Τέλος, οι σταφίδες που συλλέχθηκαν από τα 280μ. είχαν μια ενδιάμεση τιμή (0,144±0,013%). Με βάση τα παραπάνω εξάγεται το συμπέρασμα ότι στο χαμηλό υψόμετρο η οξύτητα κυμαίνεται σε μικρότερες τιμές οι οποίες είναι και στατιστικά σημαντικές.

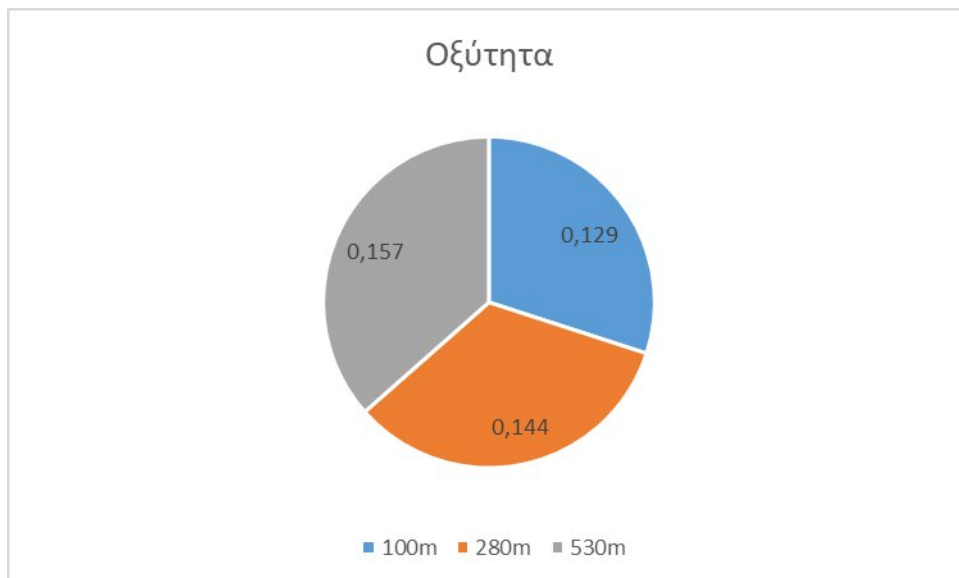
Οι Truong et al. (2020) μελετώντας διαφορετικές ποικιλίες από τη Χιλή διαπίστωσαν ότι η οξύτητα κυμαινόταν από 0,15-0,26%. Οι τιμές αυτές συμφωνούν με τις τιμές που παρουσιάζονται στην παρούσα μελέτη. Από την άλλη, οι Alvarez et al. (2020), μέτρησαν οξύτητα μεταξύ των τιμών 1,5-3% σε σταφίδες Thompson (ίδιο είδος με τις κορινθιακές σταφίδες). Αυτές οι τιμές προέκυψαν συγκρίνοντας διαφορετικές μεθόδους προεπεξεργασίας πριν την ξήρανση των σταφυλιών και τη μετατροπή τους σε σταφίδα. Σε κάποιες περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε και χρήση θέρμανσης κάτι το οποίο όταν συμβαίνει για παρατεταμένο χρόνο υποβαθμίζει την ποιότητα του τροφίμου.

Οι Wang et al. (2017) χρησιμοποιώντας νέες μεθόδους ξήρανσης βρήκαν οξύτητα 0,6-1,5%. Σε αυτή την περίπτωση προκύπτουν τιμές οι οποίες δεν είναι συμβαδίζουσες με αυτές

της παρούσας μελέτης. Αυτό συμβαίνει γιατί, όπως τονίστηκε και παραπάνω, τόσο η μέθοδος προεπεξεργασίας, όσο και η μέθοδος ξήρανσης διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο τελικό προϊόν κατά συνέπεια και στα αποτελέσματα των αναλύσεων. Αυτό διαπίστωσαν και οι Patidar et al. (2021), οι οποίοι συγκρίνοντας διάφορες μεθόδους ξήρανσης, παρατήρησαν ότι οι τιμές της οξύτητας επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό.



Σχήμα 4.1ζ: Τιμές οξύτητας εκφρασμένες σε τρυγικό οξύ των δειγμάτων σταφίδας με βάση την περιοχή.



Σχήμα 4.1η: Τιμές οξύτητας εκφρασμένες σε τρυγικό οξύ των δειγμάτων σταφίδας με βάση το υψόμετρο.

4.2 Φαινολικό περιεχόμενο και αντιοξειδωτική ικανότητα σταφίδας

4.2.1 Ολικό φαινολικό περιεχόμενο δειγμάτων σταφίδας

Ο προσδιορισμός του συνολικού φαινολικού περιεχομένου πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο Folin-Ciocalteu, η οποία αποτελεί μια μέθοδος αποτίμησης της αντιοξειδωτικής δράσης και χρησιμοποιείται για την μέτρηση των ολικών φαινολικών συστατικών σε διάφορα τρόφιμα. Πρόκειται για μια φωτομετρική μέθοδο που βασίζεται στην οξείδωση των φαινολικών ενώσεων από το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Αυτό, αποτελείται από ένα σύμπλοκο φωσφομολυβδαινικού ($H_3PMo_{12}O_{40}$, κίτρινου χρώματος) και φωσφοβολφραμικού οξέος ($H_3PW_{12}O_{40}$, άχρωμο).

Κατά την οξείδωση των φαινολών, το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu ανάγεται προς μίγμα κυανών οξειδίων του μολυβδαινίου (Mo_8O_{23}) και του βολφραμίου (W_8O_{23}). Δηλαδή, πραγματοποιείται μια οξειδοαναγωγική αντίδραση κατά την οποία τα φαινολικά δρουν ως δότες ηλεκτρονίων και οξειδώνονται, ενώ το σύμπλοκο Folin-Ciocalteu δρα σαν δέκτης ηλεκτρονίων και ανάγεται. Το κυανό χρώμα που δημιουργείται κατά την αντίδραση αυτή παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση περίπου στα 725 nm και είναι ανάλογο της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων. Η αλκαλικότητα ρυθμίζεται με διάλυμα ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3). Οι μετρήσεις της απορρόφησης πρέπει να γίνονται σε σταθερό χρόνο για όλα τα δείγματα, καθώς το παραγόμενο χρώμα εξελίσσεται με τον χρόνο.

Στους πίνακες 4.2.α και 4.2.β παρουσιάζονται ανά περιοχή και ανά υψόμετρο αντίστοιχα τα συνολικά αποτελέσματα των φωτομετρικών αναλύσεων. Οι διαφορετικοί εκθέτες (a, b) στις στήλες εκφράζουν τις τιμές που είναι στατιστικά σημαντικές όπως προκύπτει από την εφαρμογή της ANOVA ($p < 0.05$).

Πίνακας 4.2α: Ολικό φαινολικό περιεχόμενο εκφρασμένο σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος δειγμάτων σταφίδας με βάση την περιοχή. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε mg γαλλικού οξέος ανα 100g σταφίδας (mg GAE/100g).

	FOLLIN (mgGAE/100g)
Ζάκυνθος	225,13±42,53 ^a
Αχαΐας	238,98±21,98 ^a
Κόρινθος	235,43±33,70 ^a
Μεσσηνία	230,86±23,88 ^a

^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

Πίνακας 4.2β: Ολικό φαινολικό περιεχόμενο εκφρασμένο σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος δειγμάτων σταφίδας με βάση την περιοχή. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε mg γαλλικού οξέος ανα 100g σταφίδας (mg GAE/100g).

	FOLLIN (mgGAE/100g)
100m	238,98±21,98 ^a
280m	236,11±30,76 ^a
530m	233,91±44,88 ^a

^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο των δειγμάτων σταφίδας κυμάνθηκαν μεταξύ 225-239 mg GAE/100g για τις διαφορετικές περιοχές. Η χαμηλότερη τιμή παρατηρείται στα δείγματα της Ζακύνθου (225,13±42,53 mgGAE/100g). Ενώ, η μεγαλύτερη τιμή παρατηρήθηκε στις σταφίδες που προήλθαν από την Αχαΐα (238,98±21,98). Οι τιμές για τις σταφίδες που προερχόταν από την Κόρινθο και την Μεσσηνία ήταν αντίστοιχα 235,43±33,70 mg GAE/100g και 230,86±23,88 mg GAE/100g.

Σε ότι αφορά το υψόμετρο οι τιμές ήταν 234-239 mgGAE/100g. Στα 100μ το ολικό φαινολικό περιεχόμενο ήταν 238,98±21,98 mg GAE/100g, στα 280μ ήταν 236,11±30,76 mgGAE/100g και στα 530μ 233,91±44,88 mg GAE/100g. Παρατηρώντας τις τιμές διαπιστώνεται ότι με την αύξηση του υψομέτρου υπάρχει και μία αύξηση στο ολικό φαινολικό περιεχόμενο.

Γενικά το ολικό φαινολικό περιεχόμενο δεν εμφάνισε στατιστικά σημαντικές διαφορές είτε μεταξύ των περιοχών είτε με βάση το υψόμετρο.

Σύμφωνα με τους Chiou et al. (2007) η περιεκτικότητα των σταφίδων σε φαινολικό περιεχόμενο διέφερε από περιοχή σε περιοχή. Στη μελέτη τους οι Chiou et al. (2007) διαπίστωσαν ότι οι σταφίδες που προερχόταν από την Κόρινθο είχαν 184mg GAE/100 g. Επιπλέον, η περιεκτικότητα για τις σταφίδες που προέρχονταν από τη Ζάκυνθο είχαν 211mg GAE/100 g. Οι τιμές που παρατηρούνται κατά τον προσδιορισμό Folin-Ciocalteu στην παρούσα μελέτη θα μπορούσαν να θεωρηθούν αρκετά υψηλές, καθώς αυτός ο προσδιορισμός είναι μάλλον όχι τόσο εξειδικευμένος επειδή ενώσεις όπως τα αρωματικά αμινοξέα μετέχουν στις μετρήσεις, οδηγώντας σε υπερεκτίμηση της συνολικής

περιεκτικότητας σε φαινολικές ενώσεις. Παρόλα αυτά οι τιμές δεν έχουν μεγάλη απόκλιση από τα δεδομένα της μελέτης των Chiou et al. (2007).

Οι Qin et al. (2020) χρησιμοποίησαν διαφορετικές μεθόδους ξήρανσης και διαφορετικά είδη σταφίδας, προσδιόρισαν την περιεκτικότητα σε φαινολικές ενώσεις. Τα αποτελέσματα για τις μαύρες σταφίδες που παράγονται με ξήρανση στον ήλιο (χαρακτηριστικός τρόπος παραγωγής της ελληνικής σταφίδας) έδωσαν αποτέλεσμα ίσο με 220,5mg GAE/100 g. Τα αποτελέσματα των Qin et al. (2020) είναι αντίστοιχα με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης όπως φαίνεται και από τους πίνακες 4.2α και 4.2β.

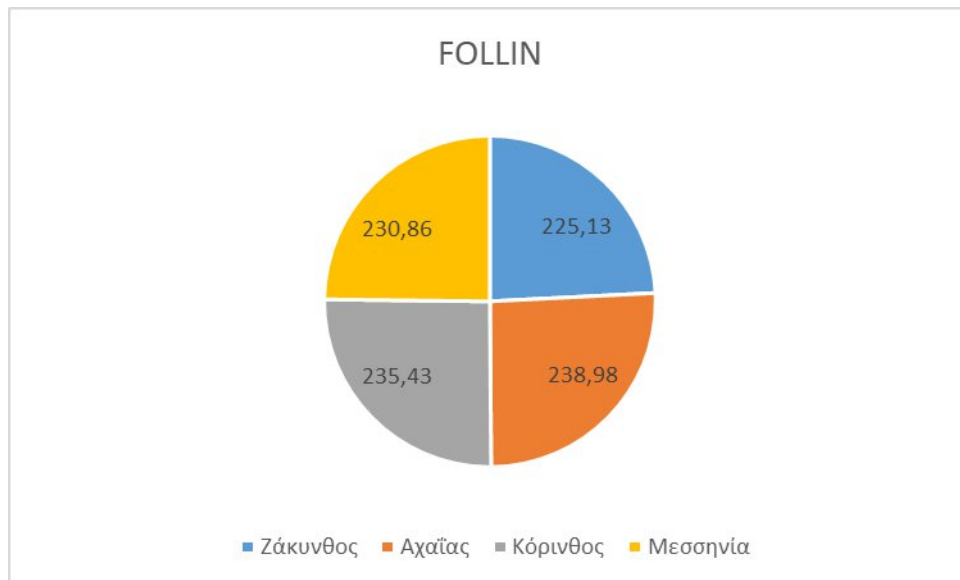
Οι Carranza-Concha et al. (2011) συγκρίνοντας διαφορετικές μεθόδους προεπεξεργασίας και ξήρανσης σε σταφίδες Thompson προερχόμενες από τη Βαλένθια και εμπορικές σταφίδες διαπίστωσαν πως η περιεκτικότητα σε φαινολικές ενώσεις ήταν 251-602 mg GAE/100 g. Οι τιμές αυτές είναι υψηλότερες σε σχέση με αυτές της παρούσας μελέτης. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι οι συνθήκες ξήρανσης ήταν πιο έντονες και έτσι οδήγησαν σε χαμηλότερες τιμές.

Οι Shabir et al. (2024) χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους προεπεξεργασίας και ξήρανσης σε σταφίδες, μέτρησαν την περιεκτικότητα φαινολικών ενώσεων ίση με 300-350 mg GAE/100 g. Οι Fabani et al. (2017) μελετώντας διαφορετικές ποικιλίες σταφυλιών και σταφίδας κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η περιεκτικότητά τους σε φαινολικές ενώσεις ήταν 136-201 mg GAE/100 g. Οι τιμές αυτές δεν έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης όμως, όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο προσδιορισμός αυτός μπορεί να δώσει μεγαλύτερα αποτελέσματα και δεν θεωρείται τόσο εξειδικευμένος.

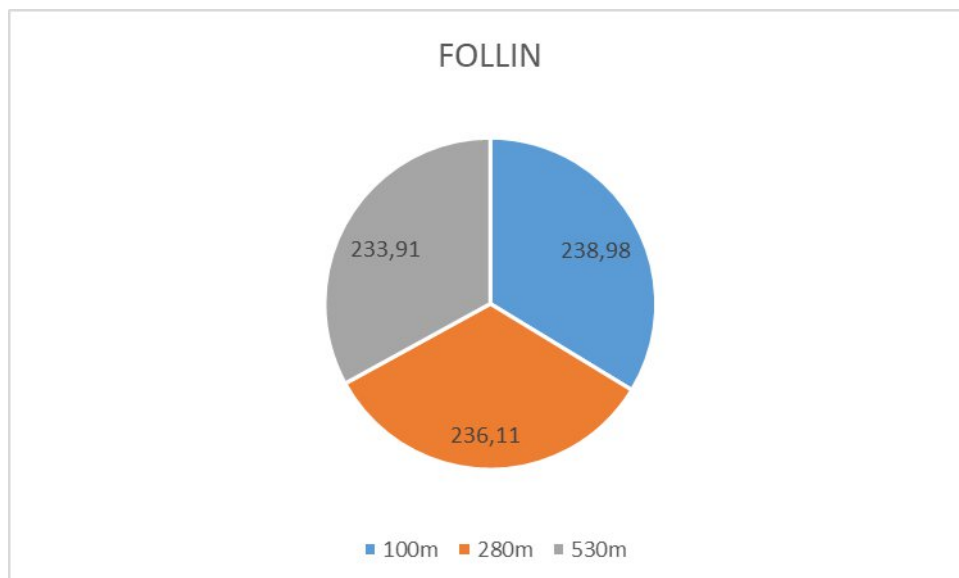
Οι Jeszka-Skowron et al. (2017) μελέτησαν στην Πολωνία διάφορα αποξηραμένα φρούτα μεταξύ αυτών και σταφίδες. Το συμπέρασμα που εξήγαγαν ήταν ότι οι σταφίδες έχουν 190 mg GAE/100 g φαινολικό περιεχόμενο. Οι Ouchemoukh et al. (2012) χρησιμοποιώντας διάφορα αποξηραμένα φρούτα από την Αλγερία και με χρήση διαφόρων διαλυτών, κατέληξαν ότι τα ολικά φαινολικά κυμάνθηκαν μεταξύ 650-1180 mg GAE/100 g. Αυτές οι τιμές είναι κατά πολύ υψηλότερες σε σχέση τόσο με τα υπόλοιπα βιβλιογραφικά δεδομένα, όσο και με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους πίνακες 4.2.α και 4.2.β.

Όπως φαίνεται από όλα τα παραπάνω δεδομένα υπάρχουν πολλές βιβλιογραφικές αναφορές και πολλές μελέτες σχετικά με την περιεκτικότητα των ολικών φαινολικών σε σταφίδες. Κάποιες από αυτές συνάδουν και κάποιες από αυτές έχουν σημαντική διαφορά με τα αποτελέσματα που προέκυψαν σε αυτή την έρευνα. Αυτό το φαινόμενο θα μπορούσε

να οφείλεται σύμφωνα με τους Ouchemoukh et al. (2012) στις διαφορετικές ποικιλίες σταφίδας, στις διαφορετικές περιόδους συλλογής και παραγωγής, στα διαφορετικά γονιδιώματα των φυτών και στην περιεκτικότητα υγρασίας. Επιπλέον, σε πειραματικό επίπεδο ανέφεραν ότι σημαντικό ρόλο παίζει η μέθοδος εκχύλισης των φαινολικών ενώσεων και οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται.



Σχήμα 4.2α: Ολικό φαινολικό περιεχόμενο δειγμάτων σταφίδας με βάση την περιοχή.



Σχήμα 4.2β: Ολικό φαινολικό περιεχόμενο δειγμάτων σταφίδας με βάση το υψόμετρο.

4.2.2 Ικανότητας δέσμευσης της ρίζας DPPH

Ο προσδιορισμός της αντιοξειδωτικής δράσης έγινε με τη μέθοδο DPPH. Η DPPH είναι μία σταθερή ρίζα που χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό για την αποτίμηση της δέσμευσης ελευθέρων ριζών, δηλαδή της αντιοξειδωτικής ικανότητας. Το DPPH ανάγεται προς υδραζίνη όταν αντιδρά με δότες υδρογόνου, όπως είναι τα αντιοξειδωτικά, και αποχρωματίζεται. Πιο συγκεκριμένα, από πορφυρό χρώμα μετατρέπεται σε υποκίτρινο. Δηλαδή, η μέθοδος DPPH βασίζεται στην αναστολή της δράσης της ελεύθερης ρίζας DPPH (μωβ χρώμα) με προσθήκη σε αυτήν ενός ηλεκτρονίου από κάποιο αντιοξειδωτικό. Έτσι, σχηματίζεται το ηλεκτρονιακά ουδέτερο μόριο DPPH που έχει κίτρινο χρώμα. Η μέγιστη απορρόφηση της ρίζας είναι στα 517nm.

Στους πίνακες 4.2.γ και 4.2.δ παρουσιάζονται ανά περιοχή και ανά υψόμετρο αντίστοιχα τα συνολικά αποτελέσματα των φωτομετρικών αναλύσεων. Οι διαφορετικοί εκθέτες (a, b) στις στήλες εκφράζουν τις τιμές που είναι στατιστικά σημαντικές όπως προκύπτει από την εφαρμογή της ANOVA ($p < 0.05$).

Πίνακας 4.2γ: Ικανότητα δέσμευσης της ρίζας DPPH (εκφρασμένη σε Trolox) των δειγμάτων σταφίδας με βάση την περιοχή.

	DPPH (mgTrolox/100g)
Ζάκυνθος	91,23±5,85 ^a
Αχαΐα	98,35±10,78 ^a
Κόρινθος	97,50±9,23 ^a
Μεσσηνία	96,37±3,00 ^a

^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

Πίνακας 4.2δ: Ικανότητα δέσμευσης της ρίζας DPPH (εκφρασμένη σε Trolox) των δειγμάτων σταφίδας με βάση την περιοχή.

	DPPH (mgTrolox/100g)
100m	98,35±10,78 ^a
280m	94,09±5,80 ^a
530m	105,18±11,72 ^a

^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

Σε ότι αφορά την αντιοξειδωτική ικανότητα μέσω της ικανότητας δέσμευσης της ρίζας DPPH οι σταφίδες που προέρχονταν από τη Ζάκυνθο είχαν τη χαμηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα ($91,23 \pm 5,85$ mg Trolox/100g). Αντίθετα, η υψηλότερη παρατηρήθηκε στα δείγματα από την Αχαΐα με $98,35 \pm 10,78$ mg Trolox/100g. Ενώ, πολύ κοντινές τιμές παρατηρήθηκαν στις σταφίδες που προέρχονταν από την Κόρινθο ($97,50 \pm 9,23$ mg Trolox/100g) και τη Μεσσηνία ($96,37 \pm 3,00$ mg Trolox/100g).

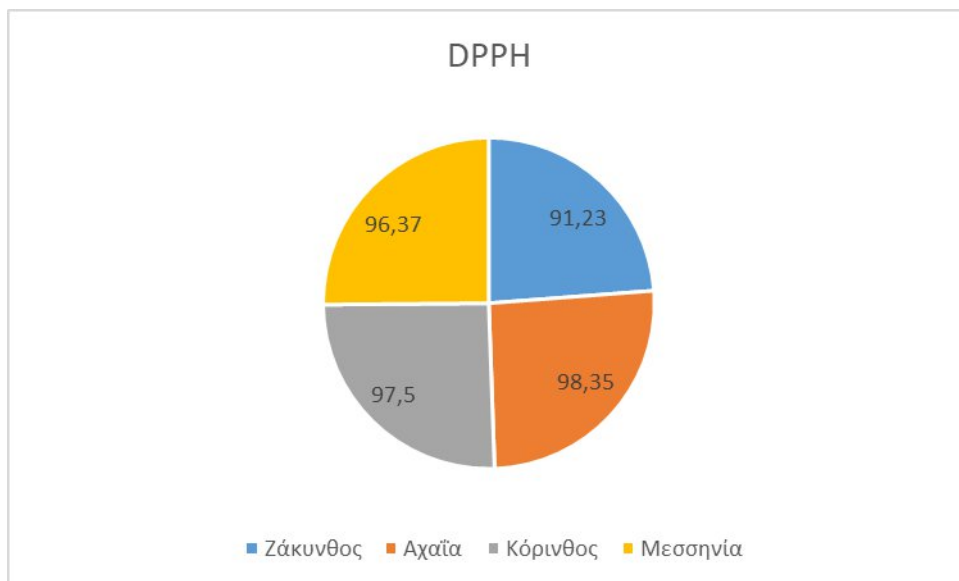
Στο υψόμετρο η χαμηλότερη τιμή για την αντιοξειδωτική ικανότητα της σταφίδας βρέθηκε στα δείγματα που συλλέχθηκαν στα 280m ($94,09 \pm 5,80$ mg Trolox/100g). Η υψηλότερη τιμή παρατηρήθηκε στα 530m ($105,18 \pm 11,72$ mg Trolox/100g). Τέλος στα 100m τα αντιοξειδωτικά ήταν $98,35 \pm 10,78$ mg Trolox/100g.

Οι τιμές της ικανότητας δέσμευσης της ρίζας DPPH στα δείγματα σταφίδας με βάση την περιοχή αλλά και το υψόμετρο δεν παρουσίασαν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

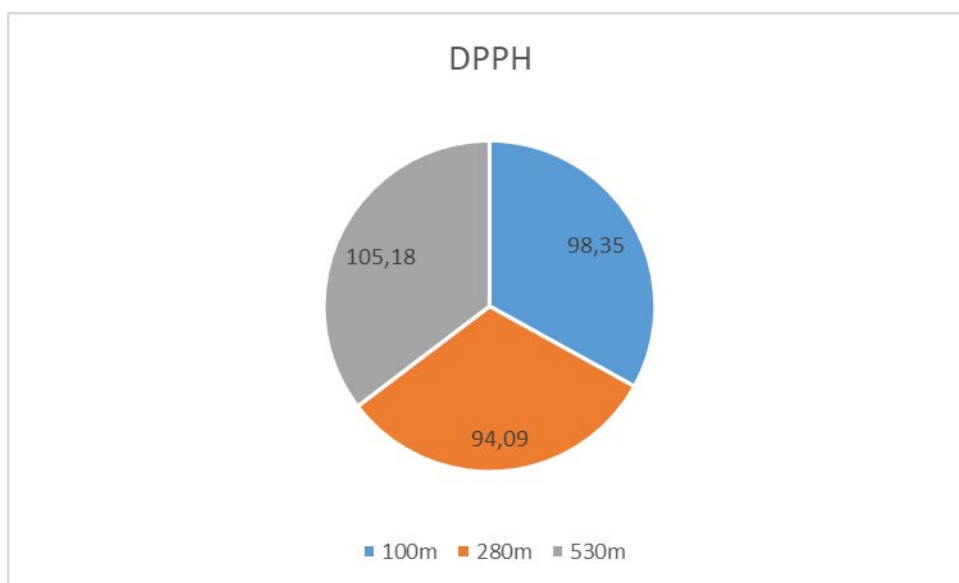
Σε ότι αφορά τη βιβλιογραφία οι Carranza-Concha et al. (2011) συγκρίνοντας διαφορετικές μεθόδους προεπεξεργασίας και ξήρανσης σε σταφίδες Thompson προερχόμενες από τη Βαλένθια και παρατήρησαν ένα εύρος τιμών της τάξεως 114-223 mg Trolox/100g. Οι τιμές αυτές είναι λίγο πιο υψηλές σε σχέση με αυτές που προέκυψαν στην παρούσα μελέτη. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι οι συνθήκες ξήρανσης ήταν διαφορετικές και ενδεχομένως πιο έντονες σε σχέση με τα δείγματα των Carranza-Concha et al. (2011), ώστε να επιτευχθεί το μικρότερο δυνατό ποσοστό σε υγρασία (μεγαλύτερη διάρκεια ζωής του τροφίμου) και έτσι οδήγησαν σε χαμηλότερες τιμές αντιοξειδωτικής ικανότητας.

Οι Jeszka-Skowron et al. (2017) μελέτησαν διάφορα αποξηραμένα φρούτα μεταξύ αυτών και σταφίδες. Το συμπέρασμα που εξήγαγαν ήταν ότι οι σταφίδες είχαν μία αντιοξειδωτική δράση ίση 94 mg Trolox GAE/100 g. Η τιμή αυτή φαίνεται πως συμπίπτει με τα αποτελέσματα που προέκυψαν στην παρούσα μελέτη και συγκεκριμένα με την τιμή που προέκυψε για το υψόμετρο των 280m.

Γενικά στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετά δεδομένα που αφορούν τα αντιοξειδωτικά και συγκεκριμένα τη δέσμευση της ρίζας DPPH και τα αποτελέσματα εκφράζονται με διαφορετικό τρόπο. Οι Chiou et al. (2007) εξέφρασαν τα αποτελέσματα που είχαν για την Κορινθιακή σταφίδα με τον δείκτη EC_{50} . Ενώ, οι Ouchemoukh et al. (2012) ως ποσοστό μείωσης της ρίζας DPPH, κάνοντας τη σύγκριση δύσκολη.



Σχήμα 4.2γ: Ικανότητα δέσμευσης της ρίζας DPPH των δειγμάτων σταφίδας με βάση την περιοχή.



Σχήμα 4.2δ: Ικανότητα δέσμευσης της ρίζας DPPH των δειγμάτων σταφίδας με βάση ο υψόμετρο.

4.3 Ημιποσοτικός προσδιορισμός πτητικών ενώσεων

Στους πίνακες 4.3.α και 4.3.β παρουσιάζονται ανά περιοχή και ανά υψόμετρο αντίστοιχα τα ημιποσοτικά αποτελέσματα των πτητικών ενώσεων. Επιπλέον, παρακάτω παρουσιάζονται και χρωματογραφήματα που αφορούν την κάθε περιοχή και υψόμετρο.

Επιπλέον, στις εικόνες 4.3.α – 4.3.δ παρουσιάζονται ενδεικτικά χρωματογραφήματα GC/MS από κάθε περιοχή στις εικόνες 4.3.ε – 4.3.ζ αντίστοιχα χρωματογραφήματα από κάθε υψόμετρο.

Πίνακας 4.3α: Ημιποσοτικός προσδιορισμός (μg/kg) πτητικών ενώσεων δειγμάτων σταφίδας με βάση την περιοχή.

	RI _{exp}	RI _{lit}	Ζάκυνθος	Αχαΐα	Κόρινθος	Μεσσηνία
Αλκοόλες						
Αιθανόλη	<700	-	139,38±32,06 ^a	207,93±39,23 ^b	170,96±23,06 ^a	162,02±26,40 ^a
3-μεθυλο βουτανόλη-1	732	731	7,91±4,43 ^a	4,59±4,33 ^a	5,99±6,34 ^a	11,18±9,80 ^a
2-αιθυλο εξανόλη-1	1030	1028	6,31±1,98 ^a	4,70±5,60 ^a	4,25±3,91 ^a	4,43±4,98 ^a
Υποσύνολο			153,60±22,93	217,22±28,19	181,20±17,14	177,63±20,22
Οξέα						
Οξικό οξύ	<700	-	18,36±17,35 ^a	-	77,58±44,41 ^a	39,00±23,08 ^a
Υποσύνολο			18,36±17,35	-	77,58±44,41	39,00±23,08
Κετόνες						
Ακετοΐνη	709	710	70,64±12,87 ^a	85,86±26,28 ^a	100,50±23,04 ^a	80,33±15,93 ^b
διυδρο-2(3H)- φουρανόνη	917	917	5,81±5,13 ^a	-	5,40±4,77 ^a	-
Διυδροκαρβόνη	1218	1213	4,14±2,62 ^a	7,18±5,63 ^a	3,97±2,60 ^a	6,79±1,62 ^a
Καρβόνη	1266	1262	21,54±9,72 ^a	24,87±12,99 ^a	20,13±7,88 ^a	22,95±12,38 ^a
Υποσύνολο			102,13±8,89	117,91±21,11	130,00±14,4	110,07±14,31
Εστέρες						
Οξικός Αιθυλεστέρας	<700	-	9,84±6,59 ^a	118,60±112,18 ^a	14,43±10,36 ^a	21,27±19,94 ^a
Βουτυρικός μεθυλεστέρας	720	735	7,34±3,69 ^a	6,92±3,12 ^a	5,80±4,79 ^a	8,71±0,63 ^b
Εξανικός μεθυλεστέρας	922	923,2	-	-	12,53±14,35 ^a	11,94±11,57 ^a
Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας	1193	1195	-	3,69±4,16 ^a	2,22±2,71 ^a	4,31±1,02 ^a
Εννεανικός μεθυλεστέρας	1222	1227,3	-	5,02±4,93 ^a	9,16±7,10 ^b	9,31±2,40 ^b
Υποσύνολο			17,17±7,55	134,23±64,79	44,14±9,17	55,54±11,53
Αλδεΐδες						
Εξανάλη	801	801	36,31±9,81 ^a	32,48±6,12 ^a	35,65±8,81 ^a	32,80±6,40 ^a
Φουρφουράλη	840	835	9,88±7,19 ^a	-	-	-
3-μεθυλο βουτανάλη	<700		4,55±2,40 ^a	1,86±2,39 ^a	8,01±12,07 ^a	4,57±0,13 ^a
Οκτανάλη	1005	1005	4,77±4,14 ^a	4,50±4,72 ^a	-	-
Εννεανάλη	1108	1107	13,20±6,50 ^a	20,41±17,28 ^a	17,57±7,15 ^a	19,06±10,47 ^a
Δεκανάλη	1210	1209	5,44±2,80 ^a	-	4,64±4,85 ^a	8,11±3,09 ^a
Σαφρανάλη	1221	1201	5,83±1,32 ^a	-	-	-
Υποσύνολο			79,98±6,1	59,25±11,02	65,87±9,97	64,54±7,31
Υδρογονάνθρακες						
Νονάνιο	900	900	21,58±6,93 ^a	20,02±13,59 ^a	18,63±9,10 ^a	19,81±17,95 ^a

Δεκάνιο	1000	1000	22,97±8,60 ^a	16,28±11,40 ^a	17,58±11,25 ^a	25,21±3,67 ^a
Ενδεκάνιο	1100	1100	3,00±1,50 ^a	-	1,76±1,76 ^a	2,40±2,09 ^a
Δωδεκάνιο	1199	1200	37,17±25,74 ^a	46,29±40,79 ^a	41,38±20,97 ^a	50,68±25,10 ^a
Υποσύνολο			21,58±16,19	82,59±21,45	79,34±14,74	98,10±17,98
Τερπένια- Τερπενοειδή						
α-Πινένιο	946	943	-	23,66±25,70 ^a	11,81±14,89 ^a	3,46±0,12 ^a
Σαβινένιο	984	975	-	20,49±21,95 ^a	12,02±14,33 ^a	12,76±16,83 ^a
Λεμονένιο	10442	1041	14,67±9,56 ^a	40,85±27,02 ^a	27,30±17,31 ^a	28,76±23,83 ^a
Ευκαλυπτόλη	1050	1044	5,15±7,81 ^a	5,65±4,03 ^a	28,85±35,61 ^a	7,62±0,73 ^a
Κυμένιο	1038	1041	4,22±3,09 ^a	13,72±9,45 ^a	9,03±6,66 ^a	10,70±9,33 ^a
α-τερπινολένιο	1103	1090	6,31±2,57 ^a	11,13±8,55 ^a	7,71±4,00 ^a	10,57±8,19 ^a
Trans- καρυοφυλλένιο	1465	1451	2,86±2,57 ^a	-	2,59±3,40 ^a	-
α-κουρκουμένιο	1501	1500	4,71±4,20 ^a	6,64±7,17 ^a	4,88±3,01 ^a	9,01±3,22 ^a
Υποσύνολο			37,92±6,21	122,14±18,72	103,92±17,22	82,88±12,05
Φουράνια						
2-πεντυλο φουράνιο	994	989	10,15±4,32 ^a	7,19±7,72 ^a	11,11±10,10 ^a	6,77±6,01 ^a
Υποσύνολο			10,15±4,32	7,19±7,72	11,11±10,10	6,77±6,01
ΣΥΝΟΛΟ			430,75±14,83	733,34±35,69	682,05±22,99	627,76±17,33

^{a,b,...}: Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε σειρά δηλώνουν στατιστικές σημαντικές διαφορές (p<0,05)

- : Δεν Ανιχνεύτηκε

RI_{exp}: Δείκτης Κονας βάσει των πειραματικών δεδομένων

RI_{lit} : Δείκτης Κονας βάσει των βιβλιογραφικών δεδομένων (NIST 05., J. Wiley & Sons Ltd., West Sussex, England)

Πίνακας 4.3β: Ημιποσοτικός προσδιορισμός (μg/kg) πτητικών ενώσεων δειγμάτων σταφίδας με βάση το υψόμετρο.

	RI _{exp}	RI _{lit}	100m	280m	530m
Αλκοόλες					
Αιθανόλη	<700		207,93±39,23 ^a	173,81±22,59 ^a	164,55±26,21 ^a
3-μεθυλο βουτανόλη-1	732	731	4,59±4,33 ^a	5,78±5,94 ^a	6,48±8,13 ^a
2-αιθυλο εξανόλη-1	1030	1028	4,70±5,60 ^a	3,84±4,22 ^a	5,17±3,46 ^a
Υποσύνολο			217,22±28,19	183,43±16,78	176,20±19,56
Οξέα					
Οξικό οξύ	<700		-	63,15±38,80 ^a	110,05±42,93 ^a
Υποσύνολο			-	63,15±38,80	110,05±42,93
Κετόνες					
Ακετοΐνη	709	710	85,86±26,28 ^a	104,82±16,61 ^a	90,77±34,72 ^a
διυδρο-2(3H)- φουρανόνη	917	917	-	4,96±5,05 ^a	6,38±4,59 ^a
Διυδροκαρβόνη	1218	1213	7,18±5,63 ^a	4,46±2,16 ^a	2,87±3,52 ^a
Καρβόνη	1266	1262	24,87±12,99 ^a	21,09±8,55 ^a	17,96±6,65 ^a
Υποσύνολο			117,91±21,11	135,33±11,24	117,98±20,68
Εστέρες					
Οξικός Αιθυλεστέρας	<700		118,60±112,1	12,92±10,52 ^a	17,81±10,58 ^a

			8 ^a		
Βουτυρικός μεθυλεστέρας	720	735	6,92±3,12 ^a	5,24±5,00 ^a	7,07±4,72 ^a
Εξανικός μεθυλεστέρας	922	923,2	-	12,85±16,61 ^a	11,82±9,30 ^a
Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας	1193	1195	3,69±4,16 ^a	2,71±2,88 ^a	1,10±2,20 ^a
Εννεανικός μεθυλεστέρας	1222	1227,3	5,02±4,93 ^a	9,73±7,89 ^a	7,90±5,69 ^a
Υποσύνολο			134,23±64,90	43,45±10,98	45,70±8,03
Αλδεΐδες					
Εξανάλη	801	801	32,48±6,12 ^a	34,10±7,86 ^a	39,14±11,05 ^a
Φουρφουράλη	840	835	-	-	-
3-μεθυλ-βουτανάλη	<700		1,86±2,39 ^a	9,33±14,39 ^a	5,06±3,73 ^a
Οκτανάλη	1005	1005	4,50±4,72 ^a	-	-
Εννεανάλη	1108	1107	20,41±17,28 ^a	18,04±7,54 ^a	16,52±7,14 ^a
Δεκανάλη	1210	1209	-	4,23±5,30 ^a	5,59±4,17 ^a
Σαφρανάλη	1221	1201	-	-	-
Υποσύνολο			59,25±11,02	65,70±10,86	66,31±8,25
Υδρογονάνθρακες					
Νονάνιο	900	900	20,02±13,59 ^a	17,49±10,22 ^a	21,19±6,30 ^a
Δεκάνιο	1000	1000	16,28±11,40 ^a	15,81±12,33 ^a	21,55±8,40 ^a
Ενδεκάνιο	1100	1100	-	1,37±1,70 ^a	2,62±1,80 ^a
Δωδεκάνιο	1200	1200	46,29±40,79 ^a	44,36±22,55 ^a	34,69±17,79 ^a
Υποσύνολο			82,59±31,45	79,03±16,00	80,05±11,97
Τερπένια- Τερπενοειδή					
α-Πινένιο	946	943	23,66±25,70 ^a	13,64±16,20 ^a	7,68±12,40 ^a
Σαβινένιο	984	975	20,49±21,95 ^a	13,37±15,64 ^a	8,99±12,30 ^a
Λεμονένιο	1044	1041	40,85±27,02 ^a	29,64±19,35 ^a	22,01±12,10 ^a
Ευκαλυπτόλη	1050	1044	5,65±4,03 ^a	32,28±36,32 ^a	21,12±37,95 ^a
Κυμένιο	1038	1041	13,72±9,45 ^a	9,93±7,39 ^a	6,99±4,88 ^a
α-τερπινολένιο	1103	1090	11,13±8,55 ^a	8,19±4,56 ^a	6,66±2,53 ^a
Trans-καρυοφυλλένιο	1465	1451	-	1,18±2,47 ^a	5,77±3,25 ^a
α-κουρκουμένιο	1501	1500	6,64±7,17 ^a	4,63±2,83 ^a	5,43±3,77 ^a
Υποσύνολο			122,14±18,72	112,86±18,09	83,65±16,68
Φουράνια					
2-πεντυλο φουράνιο	994	989	7,19±7,72 ^a	10,17±10,91 ^a	13,24±9,06 ^a
Υποσύνολο			7,19±7,72	10,17±10,91	13,24±9,06
ΣΥΝΟΛΟ			740,53±34,09	693,12±20,19	693,18±21,68

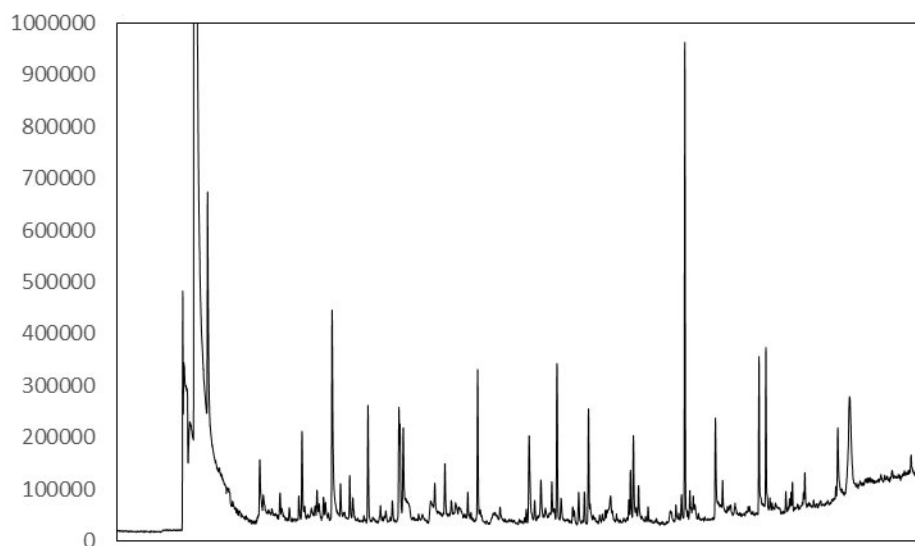
^{a,b,...}: Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε σειρά δηλώνουν στατιστικές σημαντικές διαφορές (p<0,05)

- : Δεν Ανιχνεύτηκε

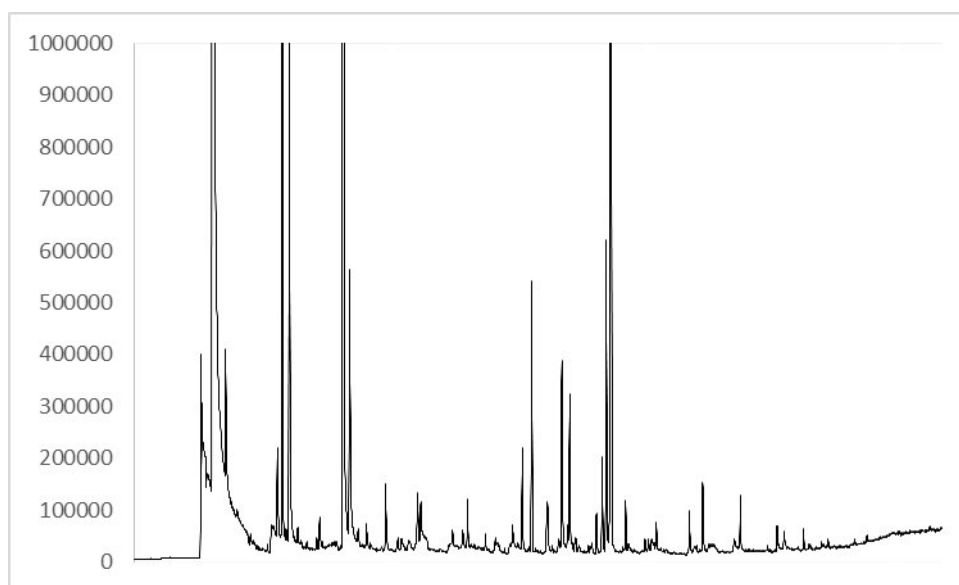
RI_{exp}: Δείκτης Kovats βάσει των πειραματικών δεδομένων

RI_{lit}: Δείκτης Kovats βάσει των βιβλιογραφικών δεδομένων (NIST 05., J. Wiley & Sons Ltd.,

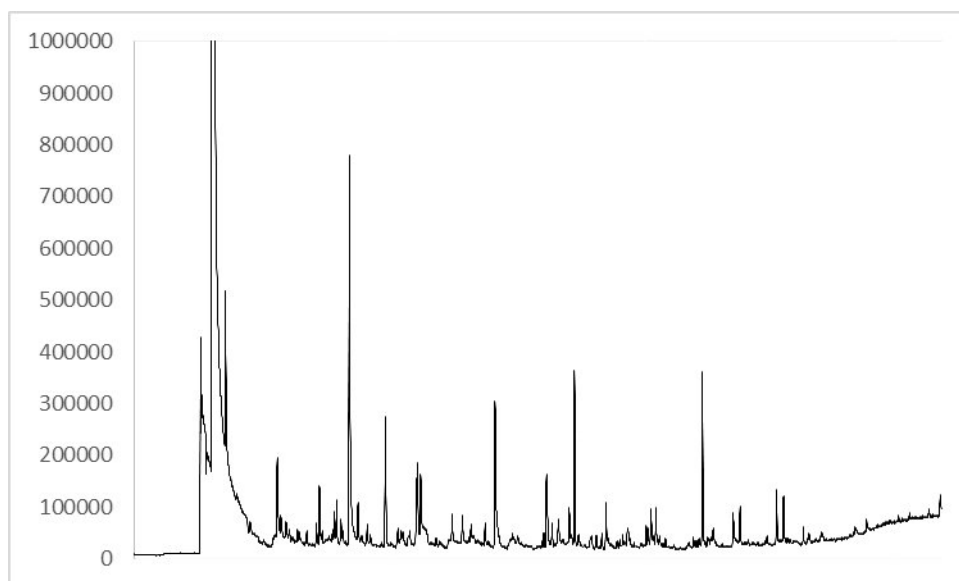
West Sussex, England)



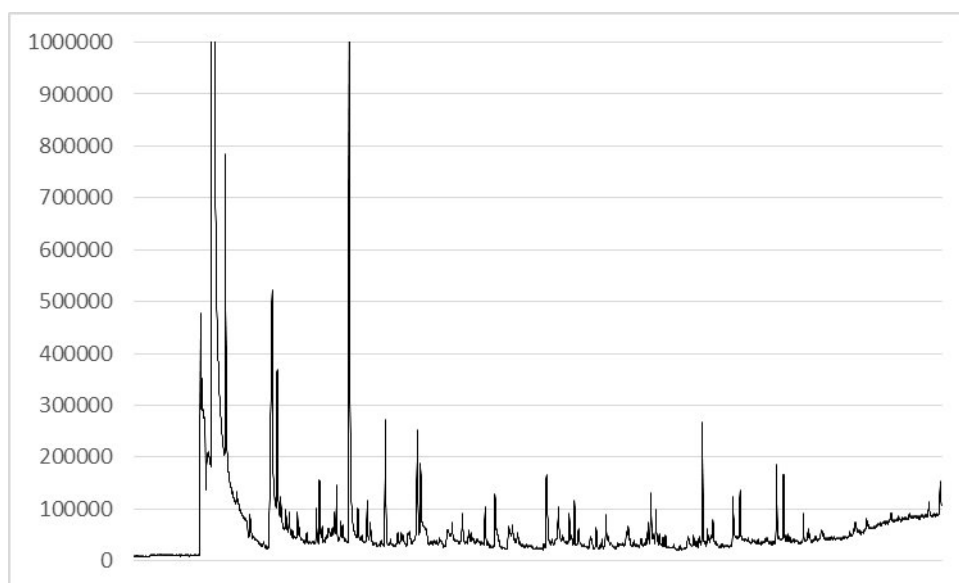
Εικόνα 4.3α: Χρωματογράφημα Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματοσκοπίας Μάζας (SPME/GC-MS) από δείγμα σταφίδας που προέρχεται από τη Ζάκυνθο.



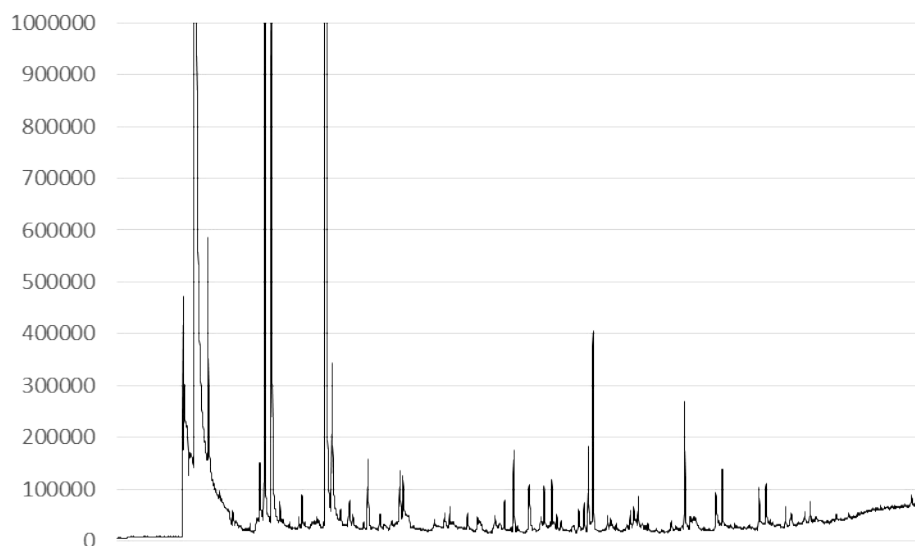
Εικόνα 4.3β: Χρωματογράφημα Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματοσκοπίας Μάζας (SPME/GC-MS) από δείγμα σταφίδας που προέρχεται από την Αχαΐα.



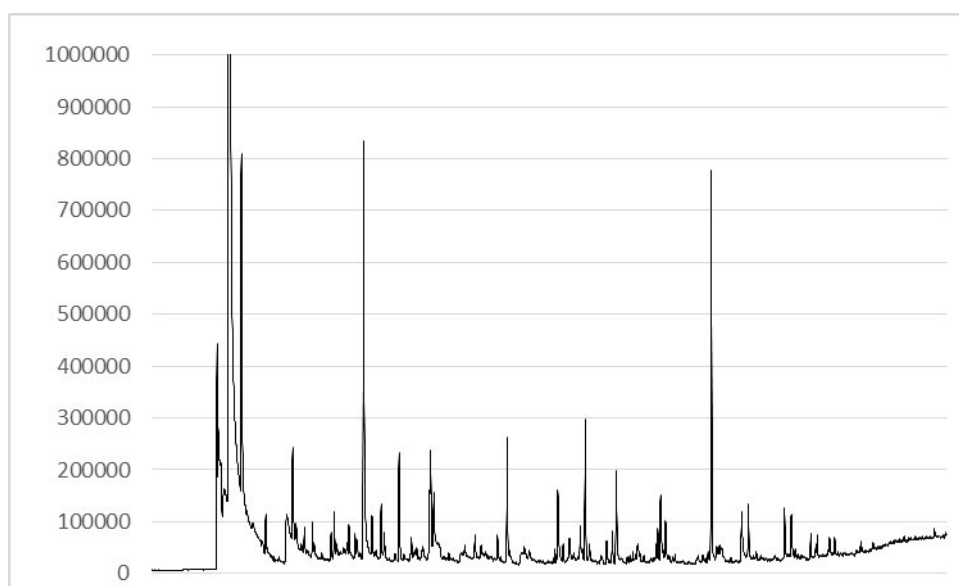
Εικόνα 4.3γ: Χρωματογράφημα Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματοσκοπίας Μάζας (SPME/GC-MS) από δείγμα σταφίδας που προέρχεται από τη Μεσσηνία.



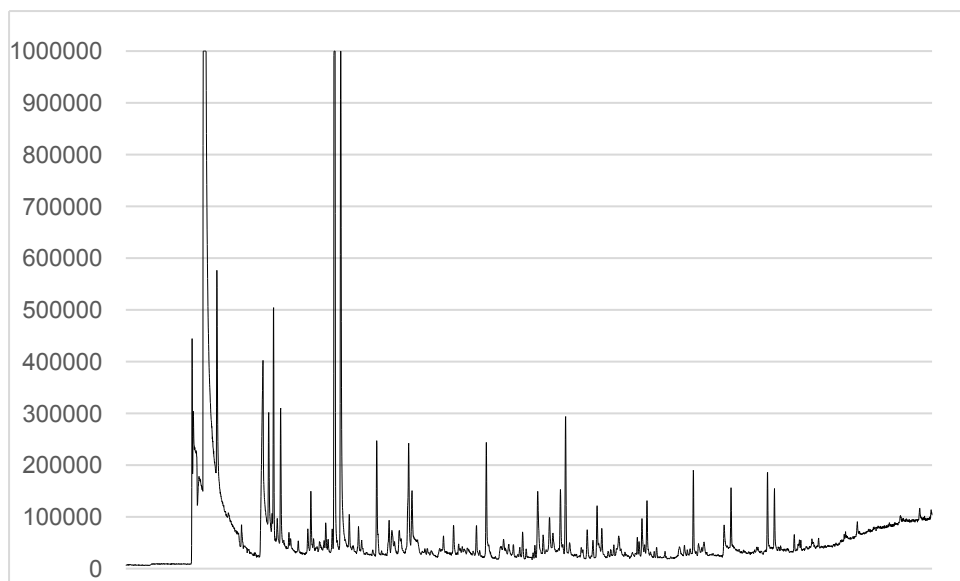
Εικόνα 4.3δ: Χρωματογράφημα Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματοσκοπίας Μάζας (SPME/GC-MS) από δείγμα σταφίδας που προέρχεται από την Κόρινθο.



Εικόνα 4.3ε: Χρωματογράφημα Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματοσκοπίας Μάζας (SPME/GC-MS) από δείγμα σταφίδας που προέρχεται από 100μ υψόμετρο και από την περιοχή της Αχαΐας.



Εικόνα 4.3ζ: Χρωματογράφημα Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματοσκοπίας Μάζας (SPME/GC-MS) από δείγμα σταφίδας που προέρχεται από 280μ. υψόμετρο και την περιοχή της Κορίνθου.



Εικόνα 4.3η: Χρωματογράφημα Αέριας Χρωματογραφίας-Φασματοσκοπίας Μάζας (SPME/GC-MS) από δείγμα σταφίδας που προέρχεται από 530μ. υψόμετρο και την περιοχή της Κορίνθου.

4.3.1 Αλκοόλες

Στους πίνακες 4.3γ και 4.3δ παρουσιάζονται ανά περιοχή και ανά υψόμετρο αντίστοιχα οι ποσότητες των αλκοολών των δειγμάτων σταφίδας. Οι διαφορετικοί εκθέτες (a, b) στις στήλες εκφράζουν τις τιμές που είναι στατιστικά σημαντικές όπως προκύπτει από την εφαρμογή της ANOVA ($p < 0.05$).

Πίνακας 4.3 γ: Ημιποσοτικός προσδιορισμός αλκοολών (μg/kg) στα δείγματα σταφίδας με βάση την περιοχή.

Αλκοόλες				
	Ζάκυνθος	Αχαΐα	Κόρινθος	Μεσσηνία
Αιθανόλη	139,38±32,06 _a	207,93±39,23 ^b	170,96±23,06 _a	162,02±26,40 ^a
3-μεθυλο βουτανόλη-1	7,91±4,43 ^a	4,59±4,33 ^a	5,99±6,34 ^a	11,18±9,80 ^a
2-αιθυλο εξανόλη-1	6,31±1,98 ^a	4,70±5,60 ^a	4,25±3,91 ^a	4,43±4,98 ^a
Υποσύνολο	153,60±22,93	217,22±28,19	181,20±17,14	177,63±20,22

^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

Πίνακας 4.3 δ: Ημιποσοτικός προσδιορισμός αλκοολών (σε $\mu\text{g/kg}$) στα δείγματα σταφίδας με βάση το υψόμετρο.

Αλκοόλες			
	100m	280m	530m
Αιθανόλη	207,93 $\pm$ 39,23 ^a	173,81 $\pm$ 22,59 ^a	164,55 $\pm$ 26,21 ^a
3-μεθυλο βουτανόλη-1	4,59 $\pm$ 4,33 ^a	5,78 $\pm$ 5,94 ^a	6,48 $\pm$ 8,13 ^a
2-αιθυλο εξανόλη-1	4,70 $\pm$ 5,60 ^a	3,84 $\pm$ 4,22 ^a	5,17 $\pm$ 3,46 ^a
Υποσύνολο	217,22$\pm$28,19	183,43$\pm$16,78	176,20$\pm$19,56

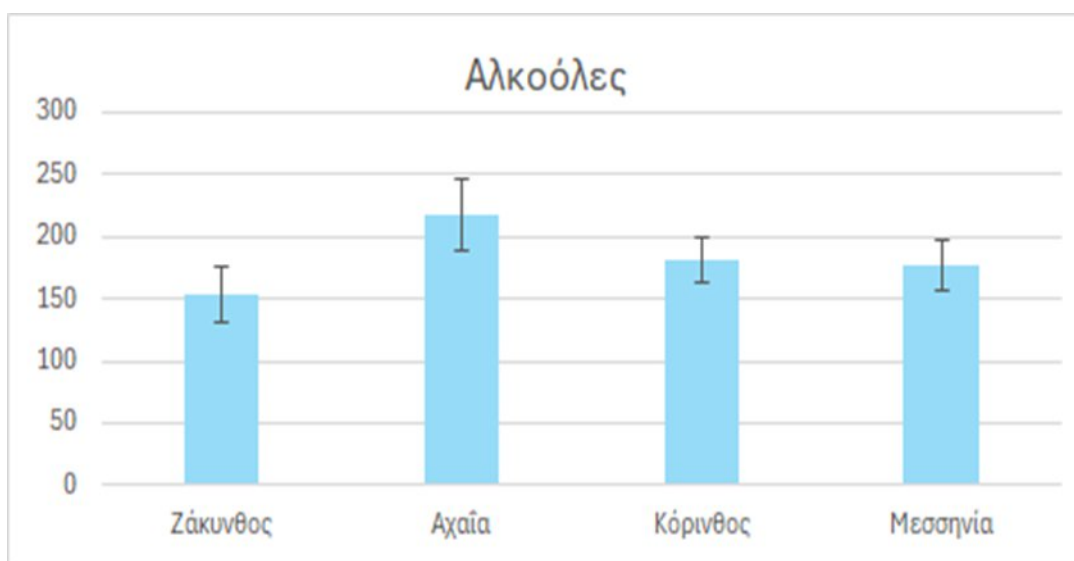
^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

Οι αλκοόλες που συναντώνται σε όλα τα δείγματα των σταφίδων που αναλύθηκαν ήταν τρεις, η αιθανόλη, η 3-μεθυλο-βουτανόλη-1 και η 2-αιθυλο-εξανόλη-1. Η αιθανόλη σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται πως είχε τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, στην περιοχή της Αχαΐας η συγκέντρωσή της ήταν 207,93 $\pm$ 39,23 $\mu\text{g/kg}$. Οι σταφίδες που προέρχονταν από την περιοχή της Κορίνθου και της Μεσσηνίας είχαν συγκέντρωση 170,96 $\pm$ 23,06 $\mu\text{g/kg}$ και 162,02 $\pm$ 26,40 $\mu\text{g/kg}$, αντίστοιχα. Η μικρότερη συγκέντρωση παρατηρήθηκε στις σταφίδες που προέρχονταν από τη Ζάκυνθο (139,38 $\pm$ 32,06 $\mu\text{g/kg}$). Υψομετρικά, η μεγαλύτερη συγκέντρωση βρέθηκε στο χαμηλότερο υψόμετρο τα 100μ., ενώ η μικρότερη στο υψηλότερο, δηλαδή των 530μ.

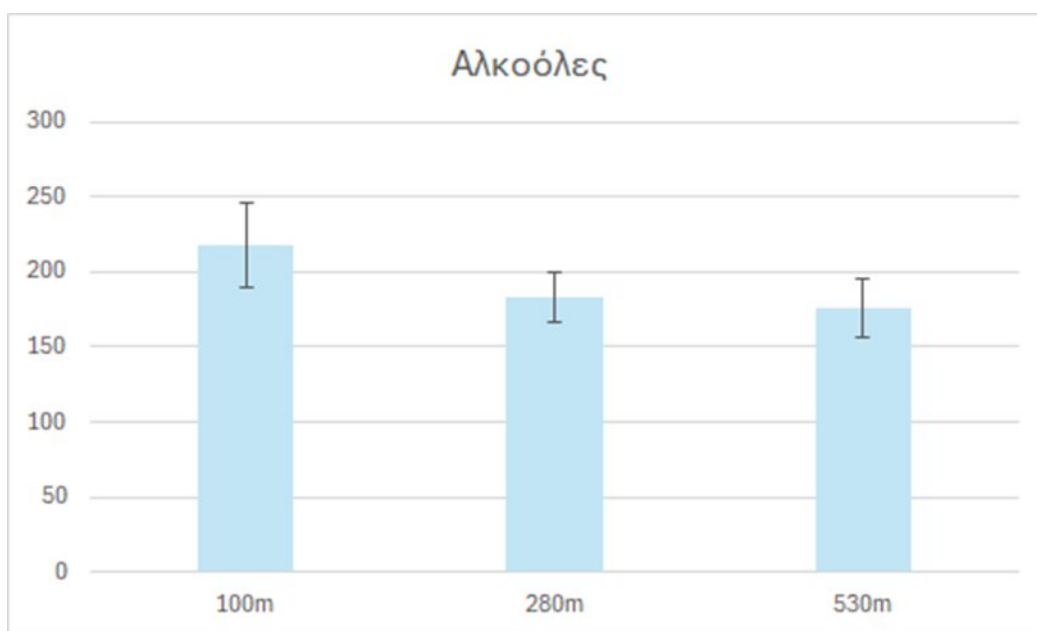
Οι άλλες δύο αλκοόλες βρίσκονται σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις (4,6-11 $\mu\text{g/kg}$). Η μεγαλύτερη συγκέντρωση της 3-μεθυλο βουτανόλης -1 παρατηρήθηκε στις σταφίδες της Μεσσηνίας (11,18 $\pm$ 9,80 $\mu\text{g/kg}$) και τη μικρότερη συγκέντρωση είχαν αυτές της Αχαΐας (4,59 $\pm$ 4,33 $\mu\text{g/kg}$). Σε ότι αφορά το υψόμετρο παρατηρήθηκε μια ανοδική πορεία της συγκέντρωσής της. Στα 100μ είχε μια συγκέντρωση ίση με 4,59 $\pm$ 4,33 $\mu\text{g/kg}$ και στο υψηλότερο σημείο, τα 530μ, 6,48 $\pm$ 8,13 $\mu\text{g/kg}$. Η 2-αιθυλο εξανόλη-1 είχε παρόμοιες τιμές σε όλες τις περιοχές, με λίγο υψηλότερη τιμή να παρατηρείται στην περιοχή της Ζακύνθου (6,31 $\pm$ 1,98 $\mu\text{g/kg}$). Υψομετρικά υπήρχαν οι ίδιες παρατηρήσεις με τη χαμηλότερη τιμή να παρατηρείται στα 280μ (3,84 $\pm$ 4,22 $\mu\text{g/kg}$) και η υψηλότερη στο 530μ (5,17 $\pm$ 3,46 $\mu\text{g/kg}$).

Στη βιβλιογραφία η αναφορά στις αλκοόλες είναι εκτενείς, καθώς παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στο άρωμα των σταφίδων. Η αιθανόλη σύμφωνα με τους Fabani et al. (2017) είναι μία αλκοόλη που προέρχεται από το σταφύλι και η συγκέντρωσή της ποικίλει ανάλογα με τον τρόπο ξήρανσης, συσκευασίας και συντήρησης. Υπάρχουν και περιπτώσεις στις οποίες δεν ανιχνεύεται καθόλου όπως στην περίπτωση της μελέτης των Chen et al. (2022).

Η 3-μεθυλο βουτανόλη-1 είναι μία αλκοόλη που σύμφωνα με τους Javed et al. (2024) προέρχεται από την αυτοξείδωση των λιπαρών οξέων. Σύμφωνα με τους Wang et al. (2015) μπορεί να βρεθεί στις σταφίδες και σε ελεύθερη και σε δεσμευμένη μορφή. Η 2-αιθυλο εξανόλη-1 σύμφωνα με τους Fabani et al. (2017) συναντάται στο σταφύλι πριν την ξήρανση σε μεγάλες ποσότητες ενώ μετά από αυτής μειώνεται δραστικά. Οι Wang et al. (2015) σε διάφορα δείγματα προσδιόρισαν συγκεντρώσεις από $3,57 \pm 0,05$ ppb έως $10,4 \pm 4,8$ ppb στη δεσμευμένη της μορφή. Τα παραπάνω αποτελέσματα ήταν παρόμοια με αυτά της παρούσας μελέτης.



Σχήμα 4.3α: Περιεκτικότητα αλκοολών στα δείγματα σταφίδας με βάση την περιοχή.



Σχήμα 4.3β: Περιεκτικότητα αλκοολών στα δείγματα σταφίδας με βάση το υψόμετρο.

4.3.2 Οξέα

Το μοναδικό οξύ που συναντάται είναι το οξικό οξύ. Στην περιοχή της Αχαΐας δεν ανιχνεύτηκε καθόλου, ενώ στις υπόλοιπες περιοχές ανιχνεύθηκε σε διάφορες συγκεντρώσεις. Στη Ζάκυνθο ήταν $18,36 \pm 17,35$ ppb, στην Κόρινθο $77,58 \pm 44,41$ ppb και στη Μεσσηνία $39,00 \pm 23,08$ ppb. Υψομετρικά παρατηρήθηκε ότι στα 100μ. δεν ανιχνεύτηκε καθόλου ενώ με την αύξηση του υψομέτρου υπήρχε μία αύξηση της συγκέντρωσής του ($63,15 \pm 38,80$ ppb, στα 280μ και $110,05 \pm 42,93$ ppb, στα 530μ).

Σύμφωνα με τους Fabani et al. (2017) το οξικό οξύ είναι μία ένωση που βρίσκεται στις σταφίδες και δίνει άρωμα ξυδιού. Η προέλευσή του είναι η διαδικασία της γλυκόλυσης που γίνεται κατά την αποθήκευση των σταφίδων. Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξαν οι Javed et al. (2024). Σύμφωνα με τους Chen et al. (2022) η συγκέντρωση του οξικού οξέος ήταν πολύ υψηλή στις σταφίδες και αυξήθηκε με τη χρήση της θέρμανσης ως μέθοδος ξήρανσης.

4.3.3 Κετόνες

Στους πίνακες 4.3ε και 4.3στ παρουσιάζονται ανά περιοχή και ανά υψόμετρο αντίστοιχα οι ποσότητες των κετονών των δειγμάτων σταφίδας. Οι διαφορετικοί εκθέτες (a, b) στις στήλες εκφράζουν τις τιμές που είναι στατιστικά σημαντικές όπως προκύπτει από την εφαρμογή της ANOVA ($p < 0.05$).

Πίνακας 4.3 ε: Ημιποσοτικός προσδιορισμός κετονών (μg/kg) στα δείγματα σταφίδας με βάση την περιοχή.

Κετόνες				
	Ζάκυνθος	Αχαΐα	Κόρινθος	Μεσσηνία
Ακετοΐνη	$70,64 \pm 12,87^a$	$85,86 \pm 26,28^a$	$100,50 \pm 23,04^a$	$80,33 \pm 15,93^b$
διυδρο-2(3H)- φουρανόνη	$5,81 \pm 5,13^a$	-	$5,40 \pm 4,77^a$	-
Διυδροκαρβόννη	$4,14 \pm 2,62^a$	$7,18 \pm 5,63^a$	$3,97 \pm 2,60^a$	$6,79 \pm 1,62^a$
Καρβόννη	$21,54 \pm 9,72^a$	$24,87 \pm 12,99^a$	$20,13 \pm 7,88^a$	$22,95 \pm 12,38^a$
Υποσύνολο	$102,13 \pm 8,89$	$117,91 \pm 21,11$	$130,00 \pm 14,4$	$110,07 \pm 14,31$

^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

Πίνακας 4.3 στ: Ημιποσοτικός προσδιορισμός κετονών (μg/kg) στα δείγματα σταφίδας με βάση το υψόμετρο.

Κετόνες			
	100m	280m	530m
Ακετοΐνη	85,86±26,28 ^a	104,82±16,61 ^a	90,77±34,72 ^a
διυδρο-2(3H)-φουρανόνη	-	4,96±5,05 ^a	6,38±4,59 ^a
Διυδροκαρβόνη	7,18±5,63 ^a	4,46±2,16 ^a	2,87±3,52 ^a
Καρβόνη	24,87±12,99 ^a	21,09±8,55 ^a	17,96±6,65 ^a
Υποσύνολο	117,91±21,11	135,33±11,24	117,98±20,68

^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

Οι κετόνες που βρέθηκαν στα δείγματα ήταν η ακετοΐνη, η διυδρο-2(3H)-φουρανόνη, διυδροκαρβόνη και η καρβόνη. Οι σταφίδες που προέρχονταν από τη Μεσσηνία και την Αχαΐα είχαν παρόμοιες συγκεντρώσεις ακετοΐνης, η μεγαλύτερη συγκέντρωση παρατηρήθηκε σε αυτές που προερχόταν από την Κόρινθο (100,50±23,04 ppb) και η μικρότερη σε αυτές της Ζακύνθου (70,64±12,87 ppb). Σε ότι αφορά το υψόμετρο δεν υπήρχαν στατιστικές διαφορές ανάμεσα στα τρία διαφορετικά υψόμετρα.

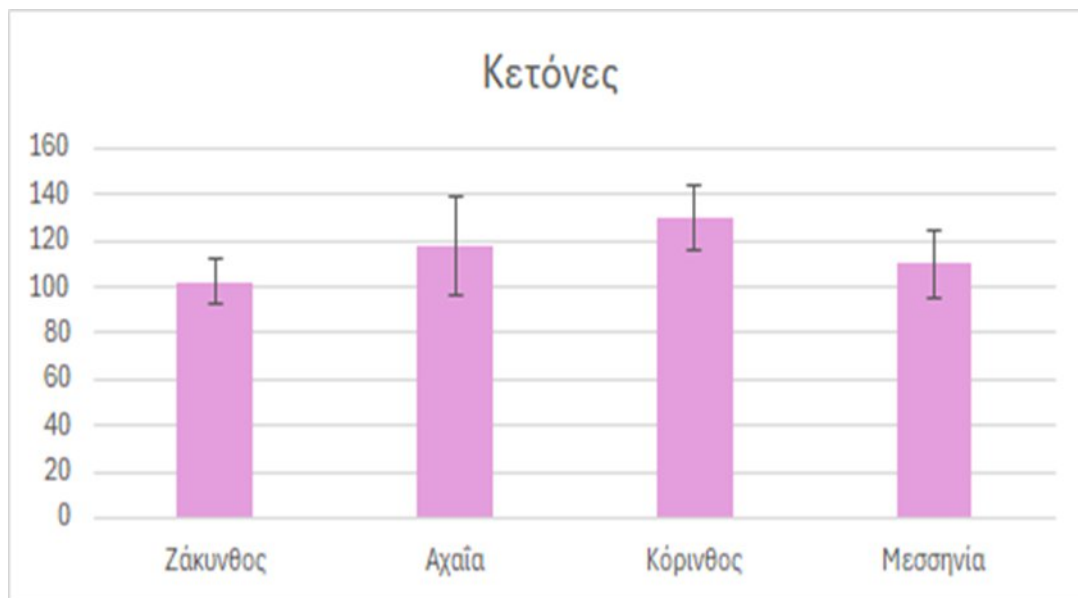
Η διυδρο-2(3H)-φουρανόνη παρουσίασε ίδιες συγκεντρώσεις στα δείγματα των περιοχών της Κορίνθου και της Ζακύνθου και δεν ανιχνεύτηκε στις περιοχές της Αχαΐας και της Μεσσηνίας. Παρόμοια ήταν η εικόνα με βάση το υψόμετρο. Στα 100μ απουσίαζε, ενώ στα 280μ και τα 530μ ήταν σε μικρές και ίδιες συγκεντρώσεις.

Η διυδροκαρβόνη είχε την ίδια τάση με την διυδρο-2(3H)-φουρανόνη με τη διαφορά ότι στην περιοχή της Αχαΐας και της Μεσσηνίας ανιχνεύθηκε σε παρόμοιες συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από αυτές των άλλων δύο περιοχών. Κάτι αντίστοιχο παρατηρήθηκε και στα δείγματα διαφορετικών υψομέτρων όπου η συγκέντρωσή της στα 100μ ήταν μεγαλύτερη (7,18±5,63 ppb). Η καρβόνη κυμαινόταν στις ίδιες συγκεντρώσεις για όλες τις περιοχές, ενώ είχε μία μη στατιστικά σημαντική μείωση με την αύξηση του υψομέτρου.

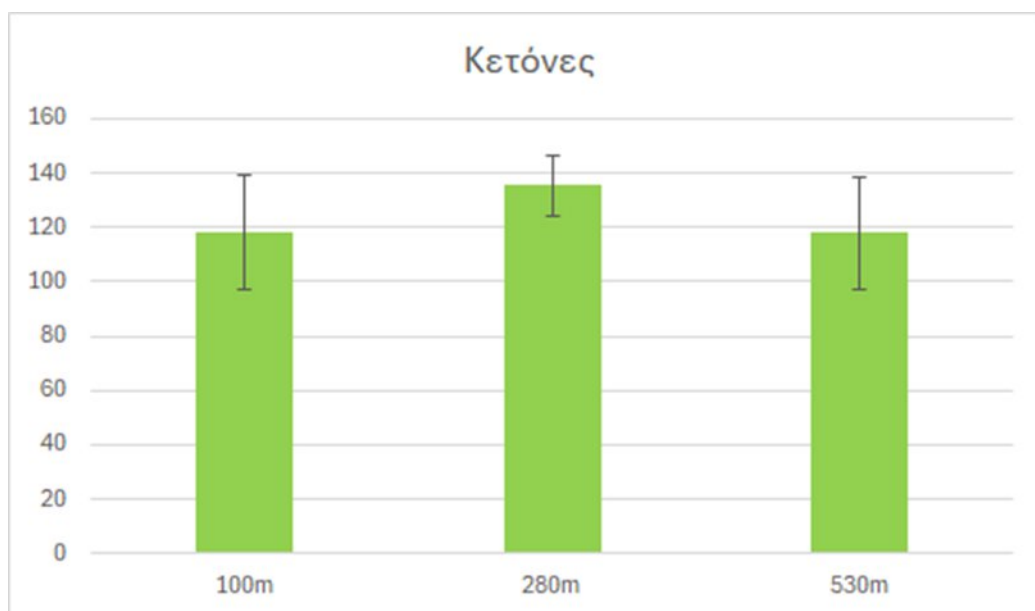
Σύμφωνα με τους Fabani et al. (2017) η ακετοΐνη είναι μία ένωση που ανιχνεύτηκε στις σταφίδες και η προέλευσή της ήταν από τα σταφύλια. Οι Wang et al. (2015) υπολόγισαν την συγκέντρωση της ακετοΐνης σε ελεύθερη μορφή. Τα αποτελέσματά τους ήταν παρόμοια με αυτά της παρούσας μελέτης (20,9 ± 4,0 ppb, 29,1 ± 0,2 ppb, 15,8 ± 14,8 ppb).

Η διυδρο-2(3H)-φουρανόνη σύμφωνα με τους Wang et al. (2015) προέρχεται από την οξείδωση φουρφουράλης. Παρόλα αυτά δεν υπάρχουν περισσότερα βιβλιογραφικά

δεδομένα που να σχετίζονται με την ύπαρξή της στις σταφίδες. Παρόμοια είναι τα συμπεράσματα που καταλήγουν για την διυδροκαρβόνη, δηλαδή ότι η διυδροκαρβόνη είναι αποτέλεσμα της αναγωγής της καρβόνης αυτό εξηγεί και τα αποτελέσματα που προέκυψαν, καθώς και οι δύο ενώσεις παρουσίασαν την ίδια τάση όπως ήδη έχει αναφερθεί.



Σχήμα 4.3γ: Περιεκτικότητα κετονών στα δείγματα σταφίδας με βάση την περιοχή.



Σχήμα 4.3δ: Περιεκτικότητα κετονών στα δείγματα σταφίδας με βάση το υψόμετρο.

4.3.4 Εστέρες

Στους πίνακες 4.3ζ και 4.3η παρουσιάζονται ανά περιοχή και ανά υψόμετρο αντίστοιχα οι ποσότητες των εστέρων των δειγμάτων σταφίδας. Οι διαφορετικοί εκθέτες (a, b) στις στήλες εκφράζουν τις τιμές που είναι στατιστικά σημαντικές όπως προκύπτει από την εφαρμογή της ANOVA ($p < 0.05$).

Πίνακας 4.3 ζ: Ημιποσοτικός προσδιορισμός εστέρων (μg/kg) στα δείγματα σταφίδας με βάση την περιοχή.

Εστέρες				
	Ζάκυνθος	Αχαΐα	Κόρινθος	Μεσσηνία
Οξικός Αιθυλεστέρας	9,84±6,59 ^a	118,60±112,18 ^a	14,43±10,36 ^a	21,27±19,94 ^a
Βουτυρικός μεθυλεστέρας	7,34±3,69 ^a	6,92±3,12 ^a	5,80±4,79 ^a	8,71±0,63 ^b
Εξανικός μεθυλεστέρας	-	-	12,53±14,35 ^a	11,94±11,57 ^a
Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας	-	3,69±4,16 ^a	2,22±2,71 ^a	4,31±1,02 ^a
Εννεανικός μεθυλεστέρας	-	5,02±4,93 ^a	9,16±7,10 ^b	9,31±2,40 ^b
Υποσύνολο	17,17±7,55	134,23±64,79	44,14±9,17	55,54±11,53

^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

Πίνακας 4.3η: Ημιποσοτικός προσδιορισμός εστέρων (μg/kg) στα δείγματα σταφίδας με βάση το υψόμετρο.

Εστέρες			
	100m	280m	530m
Οξικός Αιθυλεστέρας	118,60±112,18 ^a	12,92±10,52 ^a	17,81±10,58 ^a
Βουτυρικός μεθυλεστέρας	6,92±3,12 ^a	5,24±5,00 ^a	7,07±4,72 ^a
Εξανικός μεθυλεστέρας	-	12,85±16,61 ^a	11,82±9,30 ^a
Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας	3,69±4,16 ^a	2,71±2,88 ^a	1,10±2,20 ^a
Εννεανικός μεθυλεστέρας	5,02±4,93 ^a	9,73±7,89 ^a	7,90±5,69 ^a
Υποσύνολο	134,23±64,90	43,45±10,98	45,70±8,03

^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

Οι εστέρες που ταυτοποιήθηκαν στα δείγματα ήταν ο οξικός αιθυλεστέρας, ο βουτυρικός μεθυλεστέρας, ο εξανικός μεθυλεστέρας, ο οκτανοϊκός αιθυλεστέρας και ο εννεανικός

μεθυλεστέρας. Ο οξικός αιθυλεστέρας βρέθηκε σε μεγάλη συγκέντρωση στα δείγματα από την περιοχή της Αχαΐας ($118,60 \pm 112,18$ ppb). Ενώ στα δείγματα των άλλων περιοχών ήταν σημαντικά χαμηλότερη η συγκέντρωσή του. Όσον αφορά το υψόμετρο τα δείγματα που προερχόταν από το χαμηλότερο υψόμετρο ήταν και αυτά με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση οξικού αιθυλεστέρα.

Ο βουτυρικός μεθυλεστέρας δεν έδωσε στατιστικά σημαντικές διαφορές τόσο στα δείγματα που προέρχονταν από διαφορετικές περιοχές, όσο και στα δείγματα που προερχόταν από διαφορετικά υψόμετρα.

Αντίθετα, ο εξανικός μεθυλεστέρας δεν ανιχνεύτηκε στα δείγματα που προερχόταν από την Αχαΐα και τη Ζάκυνθο και η συγκέντρωσή του στις άλλες 2 περιοχές ήταν χαμηλή ($12,53 \pm 14,35$ ppb για την Κόρινθο και $11,94 \pm 11,57$ ppb για τη Μεσσηνία). Στα δείγματα σταφίδων που προέρχονταν από τα 100μ. υψόμετρο δεν βρέθηκε ποσότητα εξανικού μεθυλεστέρα, ενώ στα δείγματα των άλλων δύο υψομέτρων η συγκέντρωσή του ήταν $12,85 \pm 16,61$ ppb για τα 280μ. και $11,82 \pm 9,30$ ppb για τα 530μ.

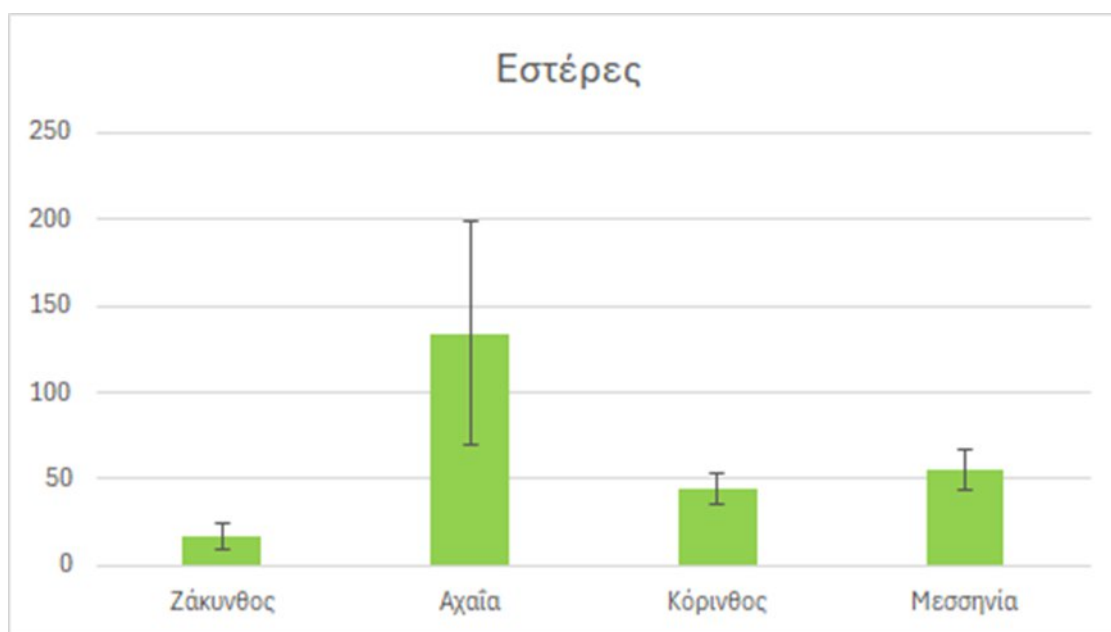
Ο οκτανοϊκός αιθυλεστέρας συναντάται σε μικρές συγκεντρώσεις σε όλα τα δείγματα εκτός από αυτά που προέρχονταν από τη Ζάκυνθο. Επίσης, σε μικρές συγκεντρώσεις υπήρχε και στα δείγματα που αναλύθηκαν με βάση το υψόμετρο.

Ο εννεανικός μεθυλεστέρας κυμαίνονταν στο ίδιο μοτίβο, δεν ανιχνεύθηκε στα δείγματα της Ζακύνθου. Επιπλέον, παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στα δείγματα που προερχόταν από την Αχαΐα ($5,02 \pm 4,93$ ppb) και σε αυτά που προερχόταν από την Κόρινθο και τη Μεσσηνία ($9,16 \pm 7,10$ ppb και $9,31 \pm 2,40$ ppb). Αντίθετα, στα δείγματα και από τα τρία υψόμετρα βρέθηκε ποσότητα εννεανικού μεθυλεστέρα χωρίς να υπάρχει στατιστική διαφορά μεταξύ των δειγμάτων από διαφορετικό υψόμετρο.

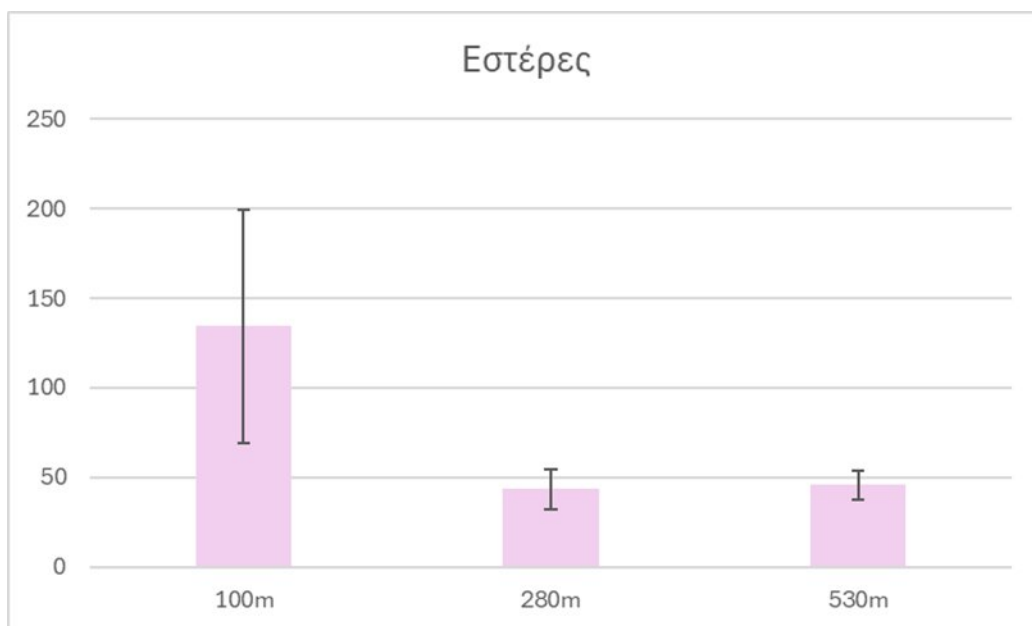
Σύμφωνα με τους Fabani et al. (2017) ο οξικός αιθυλεστέρας είναι ένας εστέρας που ανιχνεύθηκε στις σταφίδες και προήλθε από τη διαδικασία της γλυκόλυσης που πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης των σταφίδων. Οι Chen et al. (2022) παρατήρησαν ότι κατά τη διάρκεια της ξήρανσης υπήρξε αύξηση στις συγκεντρώσεις οξικού αιθυλεστέρα. Οι Wang et al. (2015) μελέτησαν την περιεκτικότητα σε διάφορες αρωματικές ενώσεις και μεταξύ αυτών των ενώσεων ήταν και ο οξικός αιθυλεστέρας, όπου βρισκόταν σε ελεύθερη μορφή και ανέφεραν ότι έπαιζε βασικό ρόλο στη διαμόρφωση του αρώματος των σταφίδων.

Ο βουτυρικός μεθυλεστέρας σύμφωνα με τους Chen et al. (2022) ανιχνεύτηκε στις σταφίδες σε μικρές ποσότητες και τα αποτελέσματα ήταν σε συμφωνία με αυτά της παρούσας μελέτης. Οι ίδιοι υποστήριξαν ότι προερχόταν από τα σταφύλια όπου βρισκόταν σε μεγαλύτερες ποσότητες πριν την ξήρανση τους. Οι Chen et al. (2022) ανέφεραν επιπλέον ότι ο εξανικός μεθυλεστέρας προερχόταν και αυτός από τα σταφύλια και μάλιστα η ποσότητα του παρέμενε σταθερή κατά τη διαδικασία της ξήρανσης.

Σύμφωνα με τους Fabani et al. (2017) ο οκτανοϊκός αιθυλεστέρας είναι μια ένωση που προερχόταν από την οξείδωση των λιπαρών οξέων, είναι υπεύθυνος για το φρουτώδες άρωμα και σχηματίζεται μέσω α-οξείδωσης, β-οξείδωσης ή ενζυμικής διάσπασης ακόρεστων λιπαρών οξέων, τα οποία συνήθως παράγονται μέσω αυτοοξείδωσης. Οι Wang et al. (2015) ανέφεραν ότι ο εστέρας αυτός ανιχνεύτηκε σε μικρές ποσότητες σε ελεύθερη μορφή. Τέλος, σύμφωνα με τους Fabani et al. (2017) ο εννεανικός μεθυλεστέρας προερχόταν επίσης, από την οξείδωση των λιπαρών οξέων και δίνει φρουτώδες άρωμα στις σταφίδες.



Σχήμα 4.3ε: Περιεκτικότητα εστέρων στα δείγματα σταφίδας με βάση την περιοχή.



Σχήμα 4.3στ: Περιεκτικότητα εστέρων στα δείγματα σταφίδας με βάση το υψόμετρο.

4.3.5 Αλδεϋδες

Στους πίνακες 4.3θ και 4.3ι παρουσιάζονται ανά περιοχή και ανά υψόμετρο αντίστοιχα οι ποσότητες των αλδεϋδων των δειγμάτων σταφίδας. Οι διαφορετικοί εκθέτες (a, b) στις στήλες εκφράζουν τις τιμές που είναι στατιστικά σημαντικές όπως προκύπτει από την εφαρμογή της ANOVA ($p < 0.05$).

Πίνακας 4.3θ: Ημιοσοτικός προσδιορισμός αλδεϋδών (μg/kg) στα δείγματα σταφίδας με βάση την περιοχή.

Αλδεϋδες				
	Ζάκυνθος	Αχαΐα	Κόρινθος	Μεσσηνία
Εξανάλη	36,31±9,81 ^a	32,48±6,12 ^a	35,65±8,81 ^a	32,80±6,40 ^a
Φουρφουράλη	9,88±7,19 ^a	-	-	-
3-μεθυλο βουτανάλη	4,55±2,40 ^a	1,86±2,39 ^a	8,01±12,07 ^a	4,57±0,13 ^a
Οκτανάλη	4,77±4,14 ^a	4,50±4,72 ^a	-	-
Εννεανάλη	13,20±6,50 ^a	20,41±17,28 ^a	17,57±7,15 ^a	19,06±10,47 ^a
Δεκανάλη	5,44±2,80 ^a	-	4,64±4,85 ^a	8,11±3,09 ^a
Σαφρανάλη	5,83±1,32 ^a	-	-	-
Υποσύνολο	79,98±6,1	59,25±11,02	65,87±9,97	64,54±7,31

^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

Πίνακας 4.3η: Ημιποσοτικός προσδιορισμός αλδεϋδών (μg/kg) στα δείγματα σταφίδας με βάση το υψόμετρο.

Αλδεϋδες			
	100m	280m	530m
Εξανάλη	32,48±6,12 ^a	34,10±7,86 ^a	39,14±11,05 ^a
Φουρφουράλη	-	-	-
3-μεθυλ-βουτανάλη	1,86±2,39 ^a	9,33±14,39 ^a	5,06±3,73 ^a
Οκτανάλη	4,50±4,72 ^a	-	-
Εννεανάλη	20,41±17,28 ^a	18,04±7,54 ^a	16,52±7,14 ^a
Δεκανάλη	-	4,23±5,30 ^a	5,59±4,17 ^a
Σαφρανάλη	-	-	-
Υποσύνολο	59,25±11,02	65,70±10,86	66,31±8,25

^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

Οι αλδεϋδες που ανιχνεύτηκαν στα δείγματα σταφίδας ήταν η εξαναλδεϋδη, η φουρφουράλη, η 3-μεθυλο βουτανάλη, η οκτανάλη, η εννεανάλη, η δεκανάλη και η σαφρανάλη.

Με βάση τον γεωγραφικό διαχωρισμό προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα. Η εξαναλδεϋδη ανιχνεύτηκε σε όλες τις περιοχές σε παρόμοιες ποσότητες. Κάτι παρόμοιο συνέβη με την 3-μεθυλο, βουτανάλη και την εννεανάλη. Η δεκανάλη ανιχνεύτηκε σε όλες τις περιοχές εκτός από τα δείγματα της Αχαΐας. Η οκτανάλη ανιχνεύτηκε μόνο στα δείγματα σταφίδας από την Αχαΐα και την Ζάκυνθο. Ενώ, μόνο στα δείγματα από τη Ζάκυνθο ανιχνεύτηκαν η φουρφουράλη (9,88±7,19 ppb) και η σαφρανάλη (5,83±1,32 ppb). Συμπερασματικά, στην περιοχή της Ζακύνθου ανιχνεύτηκαν 7 αλδεϋδες, στην περιοχή της Αχαΐας ανιχνεύτηκαν 4 αλδεϋδες και στην περιοχή της Μεσσηνίας και της Κορίνθου επίσης 4 αλδεϋδες σε παρόμοιες συγκεντρώσεις.

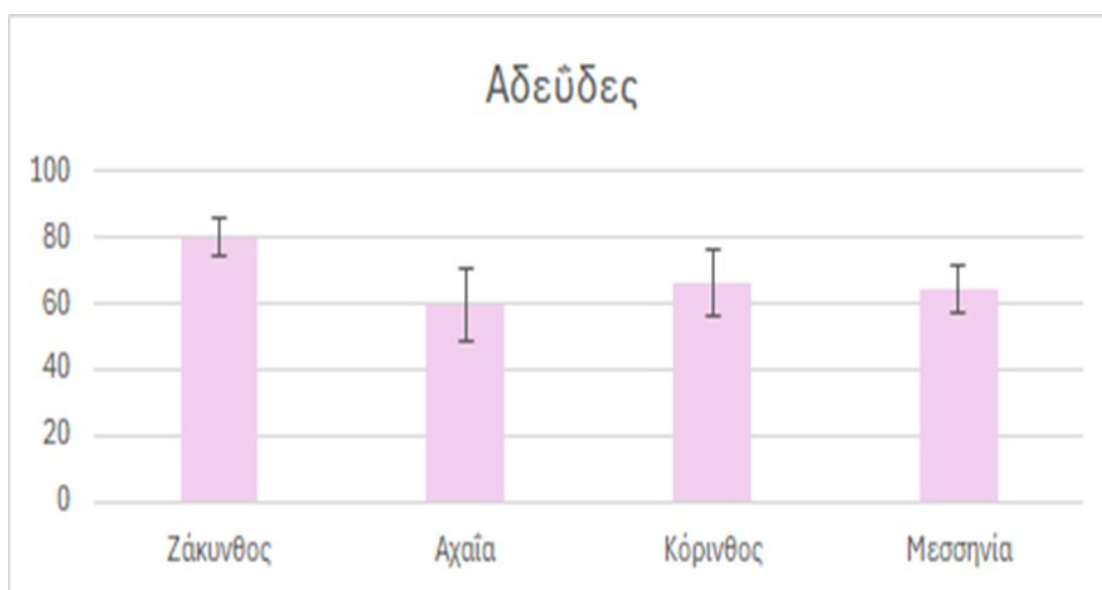
Με βάση τον υψομετρικό διαχωρισμό η εικόνα ήταν διαφορετική καθώς ανιχνεύτηκαν 5 αλδεϋδες συνολικά. Η φουρφουράλη και σαφρανάλη δεν ανιχνεύτηκαν καθόλου. Παράλληλα, η εξαναλδεϋδη ανιχνεύτηκε σε όλα τα υψόμετρα σε παρόμοιες ποσότητες, όπως και η 3-μεθυλ-βουτανάλη και η εννεανάλη. Η οκτανάλη ανιχνεύτηκε στα δείγματα που προερχόταν από τα 100μ. (4,50±4,72 ppb). Η δεκανάλη, από την άλλη πλευρά, ανιχνεύτηκε στα δείγματα που προερχόταν από τα 280μ. (4,23±5,30 ppb) και τα 530μ. (5,59±4,17 ppb).

Οι αλδεϋδες σύμφωνα με τους Wang et al. (2015) ανιχνεύονται σε ελεύθερη μορφή. Η εξανάλη ή εξαναλδεϋδη είναι μία από τις βασικές ενώσεις που προσδίδουν το χαρακτηριστικό άρωμα της σταφίδας. Οι Wang et al. (2015) προσδιόρισαν την συγκέντρωση

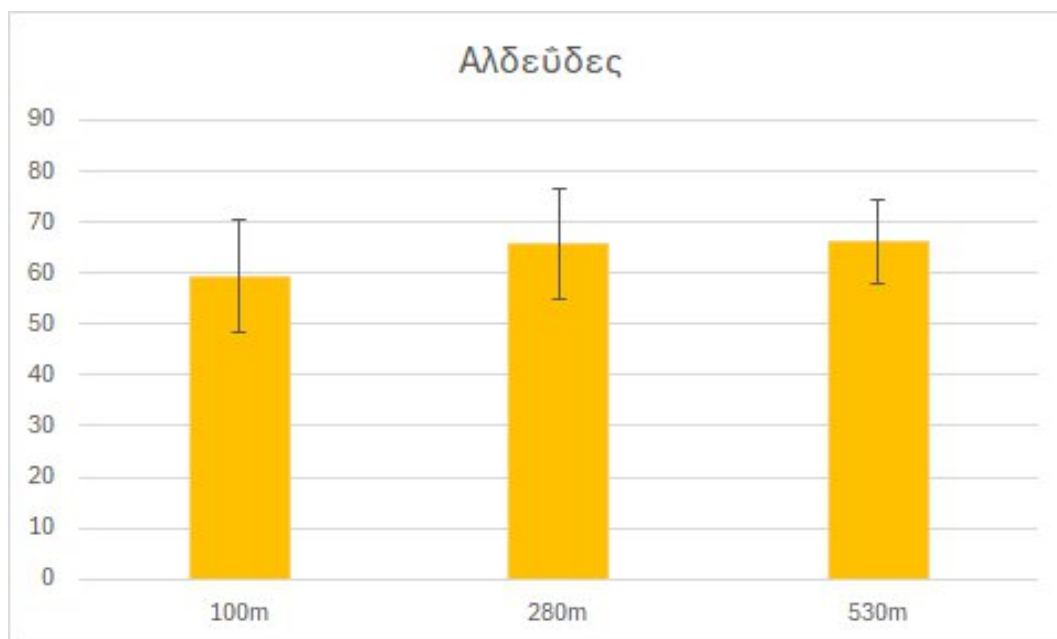
της στα 28.1 ± 2.4 ppb. Ενώ, οι Fabani et al. (2017) υποστήριξαν ότι προέρχονταν από την οξείδωση των λιπαρών οξέων.

Η φουρφουράλη σύμφωνα με τους Chen et al. (2022) είναι ένωση που βρέθηκε και στα σταφύλια και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στις σταφίδες. Οι Wang et al. (2015) υποστήριξαν ότι η φουρφουράλη παράγεται από την αφυδάτωση των σακχάρων υπό όξινες συνθήκες. Αυτό μπορεί να εξηγήσει και το γεγονός της ύπαρξής της μόνο στα δείγματα που προέρχονται από τη Ζάκυνθο καθώς έχουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε σάκχαρο.

Η 3-μεθυλο βουτανάλη σύμφωνα με τους Javed et al. (2024) προήλθε από την οξείδωση των λιπαρών οξέων. Επιπλέον, οι Chen et al. (2022) έδειξαν ότι η 3-μεθυλο βουτανάλη ήταν μία ένωση που βρέθηκε και στα σταφύλια πριν την ξήρανση τους προς σταφίδες. Η οκτανάλη και η δεκανάλη σύμφωνα με τους Fabani et al. (2017) προερχόταν από την οξείδωση των λιπαρών οξέων και συγκεκριμένα του ελαϊκού οξέος. Η εννεανάλη προερχόταν επίσης από την οξείδωση λιπαρών οξέων. Οι Chen et al. (2022) υποστήριξαν ότι η εννεανάλη και η σαφρανάλη ήταν ένωση που υπήρχε στα σταφύλια πριν την ξήρανση και βρέθηκε σε ανάλογες συγκεντρώσεις και στις σταφίδες.



Σχήμα 4.3ζ: Περιεκτικότητα αλδεϋδών στα δείγματα σταφίδας με βάση την περιοχή.



Σχήμα 4.3η: Περιεκτικότητα αλδεϋδών στα δείγματα σταφίδας με βάση το υψόμετρο.

4.3.6 Τερπένια-Τερπενοειδή

Στους πίνακες 4.3ια και 4.3ιβ παρουσιάζονται ανά περιοχή και ανά υψόμετρο αντίστοιχα οι ποσότητες των τερπενίων-τερπενοειδών των δειγμάτων σταφίδας. Οι διαφορετικοί εκθέτες (a, b) στις στήλες εκφράζουν τις τιμές που είναι στατιστικά σημαντικές όπως προκύπτει από την εφαρμογή της ANOVA ($p < 0.05$).

Πίνακας 4.3ια: Ημιποσοτικός προσδιορισμός τερπενίων-τερπενοειδών (μg/kg) στα δείγματα σταφίδας με βάση την περιοχή.

Τερπένια- Τερπενοειδή				
	Ζάκυνθος	Αχαΐα	Κόρινθος	Μεσσηνία
α-Πινένιο	-	23,66±25,70 ^a	11,81±14,89 ^a	3,46±0,12 ^a
Σαβινένιο	-	20,49±21,95 ^a	12,02±14,33 ^a	12,76±16,83 ^a
Λεμονένιο	14,67±9,56 ^a	40,85±27,02 ^a	27,30±17,31 ^a	28,76±23,83 ^a
Ευκαλυπτόλη	5,15±7,81 ^a	5,65±4,03 ^a	28,85±35,61 ^a	7,62±0,73 ^a
Κυμένιο	4,22±3,09 ^a	13,72±9,45 ^a	9,03±6,66 ^a	10,70±9,33 ^a
α-τερπινολένιο	6,31±2,57 ^a	11,13±8,55 ^a	7,71±4,00 ^a	10,57±8,19 ^a
Trans-καρφοφυλλένιο	2,86±2,57 ^a	-	2,59±3,40 ^a	-
α-κουρκουμένιο	4,71±4,20 ^a	6,64±7,17 ^a	4,88±3,01 ^a	9,01±3,22 ^a
Υποσύνολο	37,92±6,21	122,14±18,72	103,92±17,22	82,88±12,05

^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

Πίνακας 4.3ιβ: Ημιποσοτικός προσδιορισμός τερπενίων-τερπενοειδών (μg/kg) στα δείγματα σταφίδας με βάση το υψόμετρο.

Τερπένια- Τερπενοειδή			
	100m	280m	530m
α-Πινένιο	23,66±25,70 ^a	13,64±16,20 ^a	7,68±12,40 ^a
Σαβινένιο	20,49±21,95 ^a	13,37±15,64 ^a	8,99±12,30 ^a
Λεμονένιο	40,85±27,02 ^a	29,64±19,35 ^a	22,01±12,10 ^a
Ευκαλυπτόλη	5,65±4,03 ^a	32,28±36,32 ^a	21,12±37,95 ^a
Κυμένιο	13,72±9,45 ^a	9,93±7,39 ^a	6,99±4,88 ^a
α-τερπινολένιο	11,13±8,55 ^a	8,19±4,56 ^a	6,66±2,53 ^a
Trans-καρυοφυλλένιο	-	1,18±2,47 ^a	5,77±3,25 ^a
α-κουρκουμένιο	6,64±7,17 ^a	4,63±2,83 ^a	5,43±3,77 ^a
Υποσύνολο	122,14±18,72	112,86±18,09	83,65±16,68

^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

Τα τερπένια και τα τερπενοειδή που βρέθηκαν στις σταφίδες ήταν το α-πινένιο, το σαβινένιο, το λεμονένιο, η ευκαλυπτόλη, το κυμένιο, το α-τερπινολένιο το trans-καρυοφυλλένιο και το α-κουρκουμένιο.

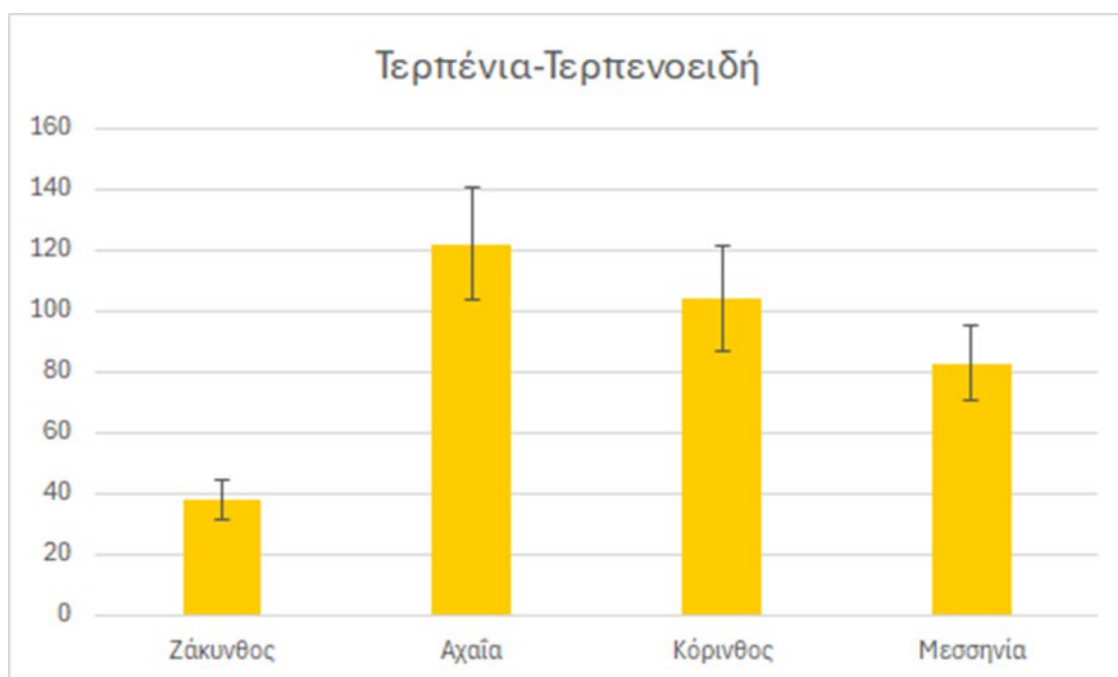
Με βάση τον γεωγραφικό διαχωρισμό, στις σταφίδες που προέρχονταν από τη Ζάκυνθο δεν ανιχνεύτηκαν το α-πινένιο και το σαβινένιο και παρατηρούνται οι μικρότερες ποσότητες σε όλα τα τερπένια και τερπενοειδή με εξαίρεση το trans-καρυοφυλλένιο. Οι σταφίδες που προερχόταν από την Αχαΐα είχαν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε όλα τα τερπένια και τερπενοειδή, όμως δεν ανιχνεύτηκε ποσότητα από το trans-καρυοφυλλένιο. Το trans-καρυοφυλλένιο ανιχνεύτηκε επιπλέον μόνο στις σταφίδες που προερχόταν από τη Κόρινθο σε παρόμοιες συγκεντρώσεις με αυτές των σταφίδων από την Ζάκυνθο (2,59±3,40 ppb Κόρινθος, 2,86±2,57 ppb Ζάκυνθος). Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι η ευκαλυπτόλη παρατηρήθηκε σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στις σταφίδες που προέρχονται από την Κόρινθο (28,85±35,61 ppb). Τέλος, παρατηρήθηκε ότι το προφίλ των τερπενίων και τερπενοειδών στις σταφίδες τις Μεσσηνίας ήταν παρόμοιο με αυτό της Αχαΐας με εξαίρεση το α-πινένιο που προσδιορίστηκε σε μικρότερη συγκέντρωση (23,66±25,70 ppb Αχαΐα, 3,46±0,12 ppb Μεσσηνία).

Με βάση τον υψομετρικό διαχωρισμό μπορεί να παρατηρηθεί ότι στις σταφίδες που προερχόταν από τα 100μ. το προφίλ των τερπενίων και των τερπενοειδών είναι πιο έντονο. Όμως η ευκαλυπτόλη ανιχνεύτηκε σε μικρότερη ποσότητα σε σχέση με τα άλλα υψόμετρα

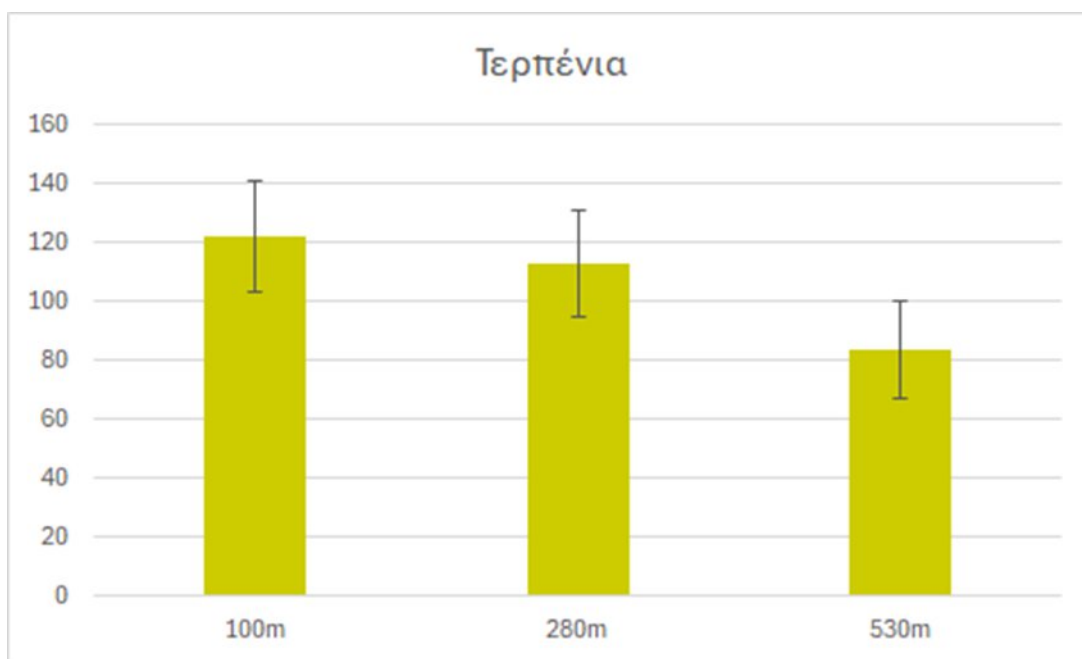
($5,65 \pm 4,03$ ppb 100μ., $32,28 \pm 36,32$ ppb 280μ., $21,12 \pm 37,95$ ppb 530μ.). Επιπλέον, το trans-καρυοφυλλένιο δεν ανιχνεύτηκε καθόλου στα 100μ., ενώ η συγκέντρωσή του στα άλλα υψόμετρα ήταν μικρή ($1,18 \pm 2,47$ ppb 280μ., $5,77 \pm 3,25$ ppb 530μ.). Το προφίλ των τερπενίων και τερπενοειδών για τα άλλα υψόμετρα ήταν παρόμοιο.

Το α-πινένιο σύμφωνα με τους Javed et al. (2024) είναι ένα τερπένιο που συναντάται στις σταφίδες. Το λεμονένιο σύμφωνα με τους Fabani et al. (2017) αποτελεί μία ένωση όπου υπάρχει και στα σταφύλια και παραμένει και μετά την επεξεργασία τους για την παραγωγή της σταφίδας. Οι Javed et al. (2024) υποστήριξαν ότι η συγκέντρωσή του επηρεάζεται από το κλίμα και συγκεκριμένα την υγρασία. Οι μεγάλες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν στην περιοχή με τα υψηλότερα ποσοστά υγρασίας. Κάτι παρόμοιο παρατηρήθηκε και για τους υδρογονάνθρακες.

Οι Fabani et al. (2017) ανέφεραν ότι το κυμένιο είναι μία γλυκοζιωμένη μορφή πτητικής οργανικής ένωσης και προσφέρει στο άρωμα των σταφυλιών και της σταφίδας μέσω της υδρόλυσης του. Οι Wang et al. (2015) προσδιόρισαν το κυμένιο σε συγκεντρώσεις 15-16 ppb, κάτι που συμφωνεί με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης στις σταφίδες που προέρχονταν από την Αχαΐα και σε υψόμετρο 100μ να έχουν παρόμοια αποτελέσματα. Οι Fabani et al. (2017) ανέφεραν ότι το α-τερπινολένιο είναι μία δεσμευμένη μορφή πτητικής ένωσης που συναντάται στις σταφίδες.



Σχήμα 4.30: Περιεκτικότητα τερπενίων-τερπενοειδών στα δείγματα σταφίδας με βάση την περιοχή.



Σχήμα 4.3ι: Περιεκτικότητα τερπενίων-τερπενοειδών στα δείγματα σταφίδας με βάση το υψόμετρο.

4.3.7 Φουράνια

Το 2-πεντυλο-φουράνιο ήταν το μοναδικό φουράνιο που ανιχνεύτηκε στις σταφίδες. Η συγκεκριμένη ένωση ανιχνεύτηκε σε όλες τις περιοχές σε παρόμοιες συγκεντρώσεις, με μεγαλύτερη αυτή των δειγμάτων που προερχόταν από την Κόρινθο ($11,11 \pm 10,10$ ppb). Παρόμοιο αποτέλεσμα παρατηρήθηκε και για τα διαφορετικά υψόμετρα με υψηλότερη τιμή αυτή των δειγμάτων που προερχόταν από τα 530μ. υψόμετρο ($13,24 \pm 9,06$ ppb).

Σύμφωνα με τους Fabani et al. (2017) το 2-πεντυλο-φουράνιο είναι μια ένωση που προέρχεται από την οξείδωση του λινολεϊκού οξέος και η συγκέντρωσή του εξαρτάται από τον χρόνο αποθήκευσης των σταφίδων. Ενώ, παρατηρείται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά την αρχή της αποθήκευσής τους. Οι Wang et al. (2015) προσδιόρισαν στις σταφίδες την συγκέντρωση του 2-πεντυλο-φουρανίου ίση με $9,99 \pm 0,16$, $16,1 \pm 0,5$, $18,6 \pm 0,2$ ppb σε διαφορετικά δείγματα, κάτι που συμφωνεί με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης.

4.4 Περιεκτικότητα μετάλλων

Στους πίνακες 4.4α και 4.4β παρουσιάζονται ανά περιοχή και ανά υψόμετρο αντίστοιχα οι ποσότητες των τερπενίων-τερπενοειδών των δειγμάτων σταφίδας. Οι διαφορετικοί εκθέτες (a, b) στις στήλες εκφράζουν τις τιμές που είναι στατιστικά σημαντικές όπως προκύπτει από την εφαρμογή της ANOVA ($p < 0.05$).

Πίνακας 4.4α: Περιεκτικότητα μετάλλων στα δείγματα σταφίδας με βάση την περιοχή σε ppm.

	Ζάκυνθος	Αχαΐα	Κόρινθος	Μεσσηνία
Na	77,01±30,97 ^a	4,82±5,57 ^b	-	11,14±10,70 ^b
Ca	1015,60±470,29 ^a	1134,41±355,89 ^a	1172,01±30,91 ^a	1033,14±486,54 ^a
Zn	0,34±0,35 ^a	0,22±0,23 ^a	0,17±0,18 ^a	0,13±0,23 ^a
Mg	355,61±110,63 ^a	379,63±6,73 ^a	348,60±65,86 ^a	277,24±71,69 ^a
K	8786,49±3752,67 ^a	9436,03±3327,59 ^a	7902,81±3027,00 ^a	5502,89±815,80 ^a
P	791,45±234,87 ^a	681,64±171,43 ^a	630,45±117,94 ^a	548,50±137,29 ^a
Cu	4,09±2,08 ^a	6,17±3,35 ^b	3,01±1,11 ^a	2,38±0,99 ^c
Li	2,34±1,62 ^a	3,03±2,41 ^a	2,05±1,28 ^a	1,71±0,43 ^a
Mo	2,63±1,34 ^a	7,07±6,23 ^a	6,13±5,62 ^a	7,04±2,93 ^a
Sb	0,08±0,07 ^a	0,07±0,05 ^a	0,16±0,02 ^a	0,02±0,02 ^a
Ti	0,53±0,70 ^a	1,36±2,33 ^a	5,14±9,72 ^a	-
Sr	8,74±4,06 ^a	10,82±4,30 ^a	10,57±4,34 ^a	7,17±4,69 ^a
V	0,16±0,07 ^a	0,11±0,13 ^a	0,11±0,06 ^a	0,09±0,12 ^a
Cr	0,24±0,06 ^a	0,20±0,06 ^a	0,21±0,09 ^a	0,21±0,03 ^a
Mn	5,72±4,35 ^a	9,03±5,34 ^a	9,84±3,97 ^a	6,35±2,93 ^a
Fe	25,42±8,82 ^a	32,36±25,69 ^a	26,81±4,75 ^a	18,18±3,19 ^a
Co	0,04±0,01 ^a	0,05±0,04 ^a	0,03±0,01 ^a	0,03±0,01 ^a
Ni	0,21±0,07 ^a	0,23±0,14 ^a	0,20±0,05 ^a	0,23±0,12 ^a

^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

Τα μέταλλα που ανιχνεύθηκαν στις σταφίδες ήταν 18, όπως φαίνεται και στους πίνακες 4.4α και 4.4β. Τα μέταλλα αυτά ήταν τα Na, Ca, Zn, Mg, K, P, Cu, Li, Mo, Sb, Ti, Sr, V, Cr, Mn, Fe, Co, και Ni.

Πίνακας 4.4β: Περιεκτικότητα μετάλλων στα δείγματα σταφίδας με βάση το υψόμετρο σε ppm .

	100m	280m	530m
Na	4,82±5,57 ^a	-	-
Ca	1134,41±355,89 ^a	1117,89±355,93 ^a	1293,80±267,63 ^a
Zn	0,22±0,23 ^a	0,18±0,19 ^a	0,14±0,16 ^a
Mg	379,63±36,73 ^a	343,20±66,76 ^a	360,75±71,98 ^a
K	9436,03±3327,59 ^a	8272,16±3533,89 ^a	7071,77±1420,71 ^a
P	681,64±171,43 ^a	644,58±130,77 ^a	598,66±89,94 ^a
Cu	6,17±3,35 ^a	3,02±1,16 ^b	2,98±1,16 ^b
Li	3,03±2,41 ^a	1,78±0,93 ^a	2,67±1,88 ^a
Mo	7,07±6,23 ^a	4,81±2,90 ^a	9,10±9,33 ^a
Sb	0,07±0,05 ^a	0,21±0,25 ^a	0,05±0,01 ^a
Ti	1,36±2,33 ^a	3,26±5,75 ^a	9,384±15,97 ^a
Sr	10,82±4,30 ^a	9,85±3,13 ^a	12,18±6,66 ^a
V	0,11±0,13 ^a	0,12±0,07 ^a	0,07±0,03 ^a
Cr	0,20±0,06 ^a	0,23±0,10 ^a	0,18±0,04 ^a
Mn	9,03±5,34 ^a	10,52±4,22 ^a	8,33±3,34 ^a
Fe	32,36±25,69 ^a	26,68±5,65 ^a	27,09±2,25 ^a
Co	0,05±0,04 ^a	0,03±0,02 ^a	0,03±0,01 ^a
Ni	0,23±0,14 ^a	0,20±0,05 ^a	0,20±0,05 ^a

^{a,b,...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

Με βάση τον γεωγραφικό διαχωρισμό το νάτριο (Na) και ο χαλκός (Cu) είχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές. Σε ότι αφορούσε το Na, οι σταφίδες που προέρχονταν από την Ζάκυνθο είχαν σημαντικά μεγαλύτερη συγκέντρωση σε σχέση με τις σταφίδες των άλλων περιοχών (77,01±30,97 ppm). Οι σταφίδες που προέρχονταν από τις περιοχές της Αχαΐας και της Μεσσηνίας είχαν σημαντικά μικρότερες συγκεντρώσεις (4,82±5,57 ppm και 11,14±10,70 ppm αντίστοιχα). Παράλληλα, στις σταφίδες που προερχόταν από την Κόρινθο το Na δεν ανιχνεύτηκε καθόλου.

Ο Cu επίσης ήταν ένα από τα μέταλλα που παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές. Οι σταφίδες που προερχόταν από την περιοχή της Μεσσηνίας είχαν τη μικρότερη συγκέντρωση σε Cu (2,38±0,99 ppm). Ακολούθως, οι σταφίδες που προέρχονταν από την Κόρινθο και τη Ζάκυνθο είχαν λίγο μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (3,01±1,11 ppm και 4,09±2,08 ppm αντίστοιχα). Παράλληλα τη μεγαλύτερη συγκέντρωση είχαν οι σταφίδες που προέρχονταν από την Αχαΐα (6,17±3,35 ppm).

Παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στην περιεκτικότητα του Ti. Η σημαντική διαφορά που παρατηρήθηκε σε αυτό το μέταλλο ήταν ότι στην περιοχή της Μεσσηνίας δεν ανιχνεύτηκε στα δείγματα σταφίδας.

Η συγκέντρωση των μετάλλων στα δείγματα που προέρχονταν από την Ζάκυνθο είχε την ακόλουθη σειρά: K>Ca>P>Mg>Na>Fe>Sr>Cu>Mo>Li>Mn>Ti>Zn>Cr>Ni>V>Sb>Co.

Στα δείγματα που προέρχονταν από την Αχαΐα είχαν την ακόλουθη σειρά: K>Ca>P>Mg>Fe>Sr>Mo>Cu>Na>Li>Mn>Ti>Ni>Zn>Cr>V>Sb>Co.

Στα δείγματα που προέρχονταν από την Κόρινθο είχαν την ακόλουθη σειρά: K>Ca>P>Mg>Fe>Sr>Mo>Cu>Li> Mn>Ti>Cr>Ni>Zn>Sb>V>Co.

Και τέλος, στα δείγματα που προέρχονταν από την Μεσσηνία είχαν την ακόλουθη σειρά: K>Ca>P>Mg>Fe>Na >Sr>Mo>Cu>Li> Mn>Cr>Ni>Zn>V>Co>Sb.

Σε ότι αφορά την υψομετρική διάκριση μεταξύ των δειγμάτων σταφίδας η περιεκτικότητα των μετάλλων ακολουθεί την ίδια τάση. Το Na ήταν το μέταλλο που είχε σημαντική διαφορά καθώς ανιχνεύτηκε μόνο στα 100 μ. ($4,82 \pm 5,57$ ppm). Ο Cu στα δείγματα που προερχόταν από τα υψόμετρα των 280μ. και των 530μ. είχε παρόμοιες τιμές ($3,02 \pm 1,16$ ppm και $2,98 \pm 1,16$ ppm αντίστοιχα).

Η συγκέντρωση των μετάλλων στα δείγματα που προέρχονταν από τα 100μ. υψόμετρο είχαν την ακόλουθη σειρά: K>Ca>P>Mg>Fe>Sr>Mo>Cu>Na>Li> Mn>Ti>Ni>Zn>Cr>V>Sb>Co.

Αντίστοιχα στα δείγματα που προέρχονταν από τα 280μ. υψόμετρο ήταν: K>Ca>P>Mg>Fe>Sr>Mo>Cu>Li> Mn>Cr>Sb>Ni>Zn>V>Co.

Και τέλος, στα δείγματα που προέρχονταν από τα 530μ. υψόμετρο ήταν: K>Ca>P>Mg>Fe>Sr>Mo>Cu>Li>Ti >Mn>Cr>Ni>Zn>V>Sb>Co.

Σύμφωνα με τον Carranza-Concha, (2012) τα μέταλλα K, Ca, P, Mg συναντώνται στις εμπορικές σταφίδες και η συγκέντρωσή τους ποικίλει ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής της σταφίδας. Συγκεκριμένα ο Carranza-Concha (2012) προσδιόρισε τη συγκέντρωση των ανωτέρω μετάλλων και ήταν ίση με 7860-10380 ppm για το K, 202-950 ppm για το Ca, 330-1890 ppm για τον P και 220-440 ppm για το Mg. Αυτές οι τιμές είναι σύμφωνες και με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης. Παράλληλα, οι Patidar et al. (2021) ανέφεραν ότι η ύπαρξη υψηλών συγκεντρώσεων ορισμένων μετάλλων (K, Na) οφειλόταν, στο έδαφος των αμπέλων από όπου προήλθαν τα σταφύλια, αλλά και στη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για την προεξεργασία και την ξήρανση σταφυλιών.

Οι Fang et al. (2010) ανέλυσαν σταφίδες από την Κίνα για την ύπαρξη μετάλλων και ανακάλυψαν μεταξύ άλλων τα μέταλλα Cr (0.303–0.698 ppm), Cu (3.70–7.37 ppm), Fe (46.6–70.3 ppm), Mn (3.99–6.32 ppm), Ni (0.125–0.243 ppm), V (0.035–0.052 ppm). Παρόμοια ήταν και τα αποτελέσματα τις παρούσας μελέτης όπως φαίνεται και στους Πίνακες 4.5α και 4.5β. Η ύπαρξη μετάλλων όπως ο Cu και ο Zn στις σταφίδες σύμφωνα με τους Fang et al. (2010) οφείλεται τόσο σε περιβαλλοντικούς, όσο και σε ανθρωπογενείς παράγοντες. Πιο συγκεκριμένα, ανέφεραν ότι η μόλυνση του περιβάλλοντος σε συνδιασμό με τις καιρικές συνθήκες έπαιξαν σημαντικό ρόλο στη μεταφορά κάποιων από αυτά τα μέταλλα στους αμπελώνες. Επιπλέον, ανέφεραν ότι ο χαλκός προερχόταν από λιπάσματα που χρησιμοποιήθηκαν στους αμπελώνες για προστασία των φυτών έναντι των μυκήτων.

Οι Jeszka-Skowron et al. (2017) ανέφεραν την ύπαρξη των μετάλλων Ni (0,02-0,24 ppm), Mn (2,03-5,39 ppm) και Cu (3,98-14,20 ppm) στις σταφίδες. Παρόμοια ήταν και η εικόνα των αποτελεσμάτων για αυτά τα μέταλλα στη συγκεκριμένη μελέτη.

Σύμφωνα με τον Sankaranarayanan, (2024) το Ti είναι ένα μέταλλο που δεν υπήρχε στα τρόφιμα φυσιικά. Σε διάφορα τρόφιμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο με την μορφή του διοξειδίου του τιτανίου (E171). Επιπλέον, ανέφερε ότι το τιτάνιο μπορεί να εισέλθει σε κάποιους ξηρούς καρπούς και φρούτα μέσω του εδάφους.

4.5 Διαφοροποίηση των δειγμάτων

Πέρα από την ANOVA εφαρμόστηκε η πολυμεταβλητή ανάλυση διακύμανσης MANOVA. Τα αποτελέσματα (Pillai's trace, Wilks' λ) δείχνουν ότι οι ομάδες παραμέτρων των φυσικοχημικών και των πτητικών σε ότι αφορούσε την διαφοροποίηση ανά περιοχή ήταν στατιστικά σημαντικές ($p < 0,05$). Κάτι ανάλογο συνέβει και με την διάκριση με το υψόμετρο, όπου μόνο οι φυσικοχημικές παράμετροι είχαν σημαντικά στατιστικές διαφορές ($p < 0,05$).

Πίνακας 4.5α: Πολυμεταβλητή ανάλυση δεδομένων διακύμανσης όλων των παραμέτρων που δοκιμάστηκαν, μεμονωμένων και συνδυασμών. Αφορά τα δείγματα που διαχωρίστηκαν με βάση την περιοχή.

Tested parameter	Pillai's trace	F	p<0,05	W' lambda	F	p<0,05	Significant parameters (p < 0,05)	
φυσικοχημικές παράμετροι	1,476	3,551	0,000	0,086	4,363	0,000	1	3
πτητικά	2,929	4,981	0,007	0,000	10,537	0,018	7	11
πτητικά-φυσικοχημικές	2,831	2,007	0,129	0,000	1,083	0,547	8	14
μέταλλα	2,763	2,323	0,135	0,000	1,754	0,285	1	3
πτητικά-μέταλλα-φυσικοχημικές παράμετροι	3,021	3,251	0,095	0,000	1,421	0,362	9	17

Πίνακας 4.5β: Πολυμεταβλητή ανάλυση δεδομένων διακύμανσης όλων των παραμέτρων που δοκιμάστηκαν, μεμονωμένων και συνδυασμών. Αφορά τα δείγματα που διαχωρίστηκαν με βάση το υψόμετρο.

Tested parameter	Pillai's trace	F	p<0,05	W' lambda	F	p<0,05	Significant parameters (p < 0,05)	
φυσικοχημικές παράμετροι	1,301	4,032	0,001	0,098	4,394	0,001	1	2
πτητικά	1,833	1,288	0,452	0,001	2,487	0,328	6	8
πτητικά-φυσικοχημικές	1,790	1,004	0,577	0,002	1,251	0,542	7	10
μέταλλα	1,952	1,357	0,378	0,005	1,789	0,465	1	3
πτητικά-μέταλλα-φυσικοχημικές παράμετροι	1,685	1,958	0,158	0,001	1,985	0,435	8	13

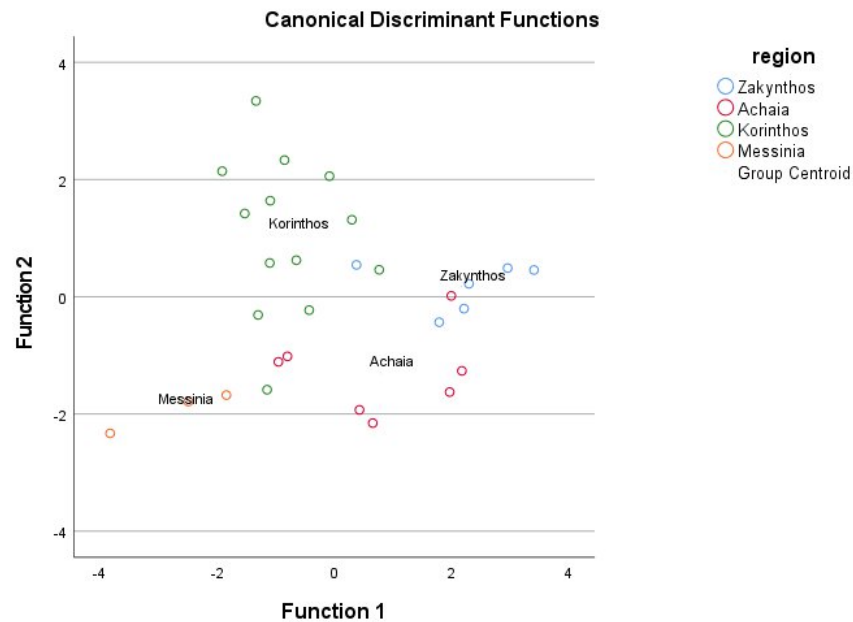
Πίνακας 4.5γ: Αποτελέσματα LDA (eigenvalues, explained variance, canonical correlation, Wilks' lambda, X², df και p για κάθε παράμετρο και τα ποσοστά ταξινόμησης που προέκυψαν χρησιμοποιώντας τις αρχικές και διασταυρωμένες μεθόδους επικύρωσης (μεμονωμένα και σε συνδυασμούς). Αφορά τα δείγματα που διαχωρίστηκαν με βάση την περιοχή.

Tested parameter	Discriminant function	Eigenvalue	Variance %	Cumulative %	Can. Correlation	Wilks' lambda	X ²	df	p<0.05	Original (%)	Cross validation (%)
Φυσικοχημικές παράμετροι	1,00	2,523a	61,5	61,5	0,846	0,105	53,979	12	0,000	84,8	69,0
	2,00	1,512a	36,8	98,3	0,776	0,372	23,752	6	0,001		
	3,00	0,071a	1,7	100,0	0,257	0,934	1,646	2	0,439		
πτητικά	1,00	64,295a	90,3	90,3	0,992	0,001	139,250	33	0,000	96,6	79,3
	2,00	5,993a	8,4	98,7	0,926	0,073	53,583	20	0,000		
	3,00	0,952a	1,3	100,0	0,698	0,512	13,713	9	0,139		
πτητικά-φυσικοχημικές	1,00	98,915a	88,6	88,6	0,995	0,000	155,394	45	0,000	84,8	69,0
	2,00	9,428a	8,4	97,1	0,951	0,022	70,214	28	0,000		
	3,00	3,267a	2,9	100	0,875	0,234	26,840	13	0,013		
μέταλλα	1,00	8,610a	67,3	67,3	0,935	0,022	91,66	18	0,000	82,0	59,3
	2,00	3,612a	28,0	95,3	0,791	0,184	14,39	10	0,005		
	3,00	0,607a	4,7	100,0	0,623	0,466	4,11	4	0,125		
Μέταλλα-πτητικά-φυσικοχημικές παράμετροι	1,00	150,266a	72,0	72,0	0,970	0,002	231,84	52	0,001	82,0	60,5
	2,00	20,890a	15,2	90,2	0,86	0,065	116,09	21	0,025		
	3,00	10,523a	9,2	100,0	0,787	0,247	59,72	12	0,234		

Πίνακας 4.5δ: Αποτελέσματα LDA (eigenvalues, explained variance, canonical correlation, Wilks' lambda, X2, df και p για κάθε παράμετρο και τα ποσοστά ταξινόμησης που προέκυψαν χρησιμοποιώντας τις αρχικές και διασταυρωμένες μεθόδους επικύρωσης (μεμονωμένα και σε συνδυασμούς). Αφορά τα δείγματα που διαχωρίστηκαν με βάση το υψόμετρο.

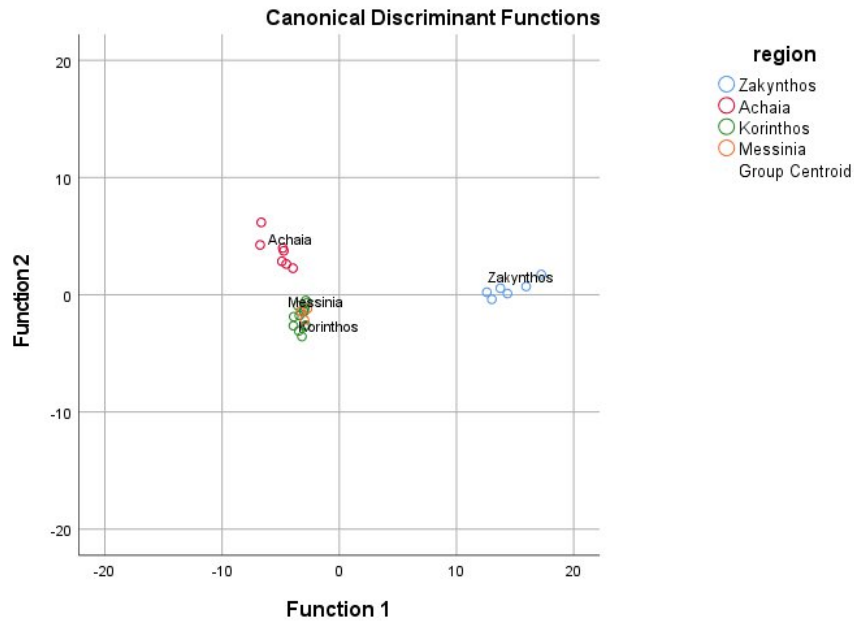
Tested parameter	Discriminant function	Eigenvalue	Variance %	Cumulative %	Can. Correlation	Wilks' lambda	X2	df	p<0.05	Original (%)	Cross validation (%)
Φυσικοχημικές παράμετροι	1,00	3,634a	95,3	95,3	0,886	0,183	27,186	6	0,000	74,7	65,0
	2,00	0,180a	4,7	100,0	0,391	0,847	2,650	2	0,266		
πτητικά	1,00	8,257a	88,2	88,2	0,944	0,051	41,589	14	0,000	67,3	60,0
	2,00	1,107a	11,8	100,0	0,725	0,475	10,434	6	0,108		
πτητικά-φυσικοχημικές	1,00	11,012a	87,4	87,4	0,957	0,032	42,986	20	0,02	71,0	60,0
	2,00	1,593a	12,6	100,0	0,784	0,386	11,912	9	0,218		
μέταλλα	1,00	7,557a	86,9	86,90	0,942	0,051	31,052	14	0,000	60,0	55,3
	2,00	1,176a	13,1	100,0	0,721	0,433	7,633	8	0,125		
Μέταλλα-πτητικά-φυσικοχημικοί παράμετροι	1,00	14,626a	85,4	85,4	0,972	0,006	51,845	28	0,002	60,0	55,3
	2,00	2,309a	14,6	100,0	0,867	0,065	16,091	17	0,201		

Σε ότι αφορούσε τα αποτελέσματα της MANOVA και της LDA, τα δείγματα που διαχωριζόταν με βάση την περιοχή είχαν ποσοστό ορθής ταξινόμησης ήταν 84,8% και έπεφτε στο 69,0% με τη μέθοδο ενδοεπικύρωσης για τις φυσικοχημικές παραμέτρους. Τα ποσοστά αυτά ήταν σχετικά ικανοποιητικά για τη διαφοροποίηση των δειγμάτων της σταφίδας με βάση την περιοχή (Σχήμα 4.5α).



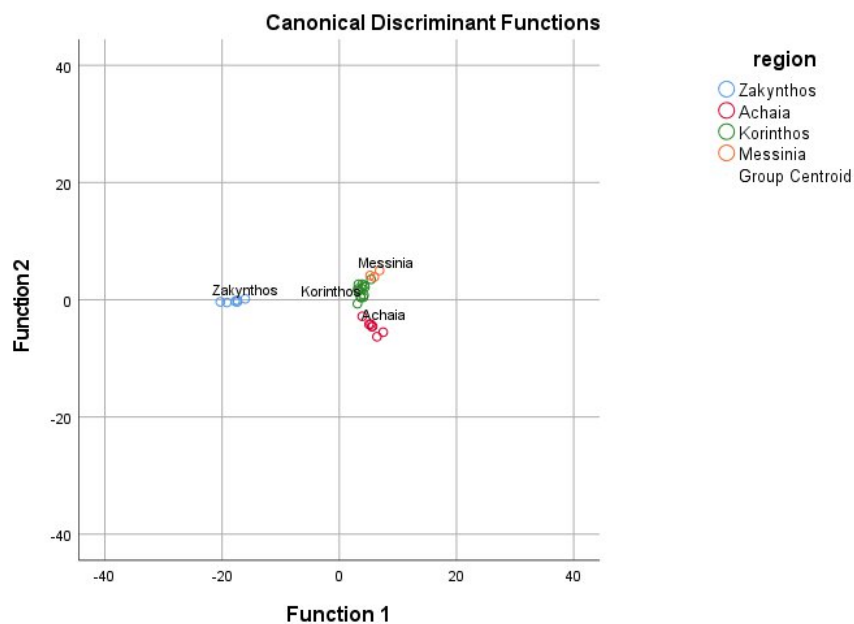
Σχήμα 4.5α: Ταξινόμηση σταφίδων διαφορετικών περιοχών με βάση τις φυσικοχημικές παραμέτρους.

Για τις πτητικές ενώσεις το ποσοστό ορθής ταξινόμησης ήταν 96,6% και έπεφτε στο 79,3% με τη μέθοδο ενδοεπικύρωσης. Αυτά τα αποτελέσματα ήταν αρκετά ικανοποιητικά και αυτό σημαίνει ότι το πτητικό προφίλ των σταφίδων καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από την περιοχή την οποία προερχόταν (Σχήμα 4.5β). Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.5β τα δείγματα από τη Ζάκυνθο και την Αχαΐα διαφοροποιήθηκαν αρκετά ικανοποιητικά από τα δείγματα της Μεσσηνίας και της Κορίνθου.



Σχήμα 4.5β: Ταξινόμηση σταφίδων διαφορετικών περιοχών με βάση τις πτητικές ενώσεις.

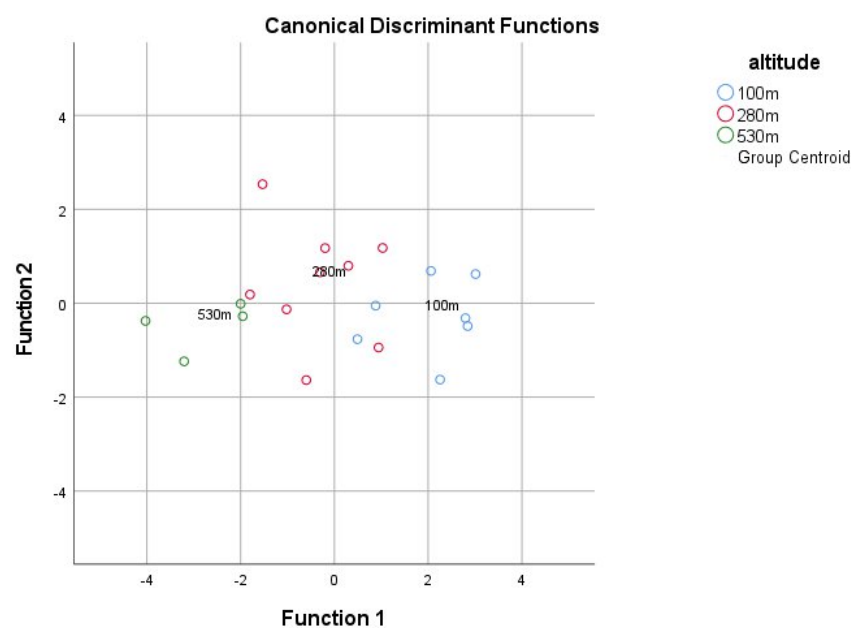
Ο συνδυασμός των πτητικών ενώσεων και των φυσικοχημικών παραμέτρων είχαν ποσοστό ορθής ταξινόμησης 84,8% και έπεφτε στο 69,0% με τη μέθοδο ενδοεπικύρωσης. Τα παραπάνω ποσοστά ήταν ικανοποιητικά και όπως φαίνεται στο σχήμα 4.5γ τα δείγματα από τη Ζάκυνθο και την Αχαΐα διαφοροποιήθηκαν αρκετά ικανοποιητικά από τα δείγματα της Μεσσηνίας και της Κορίνθου, τα οποία έχουν σε μικρότερο βαθμό διαφοροποίηση.



Σχήμα 4.5γ: Ταξινόμηση σταφίδων διαφορετικών περιοχών με βάση τον συνδυασμό των πτητικών ενώσεων και των φυσικοχημικών παραμέτρων.

Σε ότι αφορούσε τα μέταλλα τα ποσοστά ήταν 82,0% (ορθής ταξινόμησης) και έπεσε στο 59,3% με τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Ο συνδυασμός όλων των παραμέτρων έδωσε αντίστοιχα 82,0% και 60,5%. Τα ποσοστά από την μέθοδο ορθής ταξινόμησης ήταν ικανοποιητικά, ωστόσο τα ποσοστά έπεφταν αρκετά με τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης.

Τα δείγματα που διαχωρίστηκαν με βάση το υψόμετρο είχαν ποσοστό ορθής ταξινόμησης 74,7% και 65,0% με τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης για τις φυσικοχημικές παραμέτρους (Σχήμα 4.5δ). Αυτά τα ποσοστά ήταν κάπως ικανοποιητικά. Αυτό σήμαινε ότι τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των σταφίδων καθοριζόταν από το υψόμετρο από το οποίο προερχόταν τα δείγματα της σταφίδας.



Σχήμα 4.5δ: Ταξινόμηση σταφίδων διαφορετικών υψομέτρων με βάση τις φυσικοχημικές παραμέτρους.

Για τις πτητικές ενώσεις το ποσοστό ορθής ταξινόμησης ήταν 67,3% και έπεφτε στο 60,0% με τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης και για τον συνδυασμό πτητικών ενώσεων και φυσικοχημικών παραμέτρων ήταν 71,0% και 60,0% αντίστοιχα. Τα παραπάνω ποσοστά δεν ήταν αρκετά ικανοποιητικά και αυτό δικαιολογείται και από το γεγονός ότι δεν υπήρχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές σε πολλές παραμέτρους.

Σε ότι αφορούσε τα μέταλλα τα ποσοστά ήταν 60,0% και έπεφτε στο 55,3% με τη μέθοδο cross-validation και με το συνδυασμό όλων των παραμέτρων ήταν 60,0% και έπεφτε στο 55,3% με τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Τόσο τα ποσοστά από τη μέθοδο ορθής

ταξινόμησης όσο και τα ποσοστά από τη μέθοδο ενδοεπικύρωσης δεν ήταν τόσο ικανοποιητικά.

5. Συμπεράσματα

Η βιβλιογραφία που αφορά τις μελέτες της σταφίδας είναι εκτενής, ωστόσο το κύριο σημείο σύγκρισης των δειγμάτων δεν είναι η γεωγραφική ή υψομετρική προσέγγιση αλλά οι διάφοροι τρόποι επεξεργασίας των σταφυλιών προς παραγωγή σταφίδας και η επίδραση που έχουν αυτοί στο τελικό προϊόν. Ωστόσο κάποια συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν για τα δείγματα της σταφίδας που μελετήθηκαν και ήταν τα εξής:

- Οι τιμές pH όλων των δειγμάτων κυμάνθηκαν από 3,6-3,9 ανεξαρτήτως περιοχής και υψομέτρου. Οι τιμές αυτές ήταν απόλυτα φυσιολογικές σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές πηγές που βρέθηκαν. Η υψηλότερη τιμή παρατηρήθηκε στα δείγματα που προερχόταν από την Κορίνθου και τα 530μ. υψόμετρο.
- Οι τιμές των σακχάρων κυμάνθηκαν από 49,5-62,3 g/100g. Κάτι που επίσης συνάδει με τα βιβλιογραφικά δεδομένα που συλλέχθηκαν. Όλα τα δείγματα είχαν παρόμοια τιμή σακχάρων, ωστόσο αυτά της Μεσσηνίας είχαν χαρακτηριστικά χαμηλή τιμή, ενώ η υψηλότερη τιμή παρατηρήθηκε σε αυτά που προερχόταν από τη Ζάκυνθο. Σε ότι αφορούσε το υψόμετρο δεν υπήρχε κάποια τιμή που να ξεχωρίζει σημαντικά.
- Οι τιμές των ολικών διαλυτών στερεών ανά περιοχή κυμάνθηκαν από 114-163 mg/100g. Με τις μικρότερες τιμές να παρατηρούνται σε υψηλότερα υψόμετρα κάτι το οποίο είναι αντίθετο από την τάση που παρατηρήθηκε στο pH και στην οξύτητα. Η Κόρινθος είχε τη μικρότερη τιμή σε ολικά διαλυτά στερεά, ενώ τη μεγαλύτερη η Ζάκυνθος.
- Η οξύτητα στα δείγματα διαφορετικών περιοχών είχε την ίδια τάση με το pH, δηλαδή οι υψηλότερες τιμές παρατηρήθηκαν στα δείγματα τα Κορίνθου και των 530μ..
- Η περιεκτικότητα σε φαινολικές ενώσεις ήταν παρόμοια σε όλα τα δείγματα. Όμοια ήταν τα αποτελέσματα για την αποτίμηση της αντιοξειδωτική δράσης μέσω της ικανότητας δέσμευσης της ρίζας DPPH.
- Με τη χρήση της αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μάζας ανιχνεύθηκαν 36 πτητικές ενώσεις οι οποίες είχαν ως κύρια πηγή τους την πρώτη ύλη ή ήταν αποτέλεσμα των διεργασιών για την παραγωγή της σταφίδας. Η κύρια ομάδα ενώσεων ήταν τα τερπένια με κύρια ένωση αυτή του λεμονένιου. Δεν ανιχνεύθηκαν όλες οι ενώσεις σε όλα τα δείγματα σταφίδας. Στα δείγματα σταφίδας, με βάση την περιοχή το μεγαλύτερο μέρος των εστέρων δεν ανιχνεύθηκε όπως και κάποια τερπένια, καθιστώντας την κύρια ομάδα ενώσεων τις αλδεΐδες. Η σαφρανάλη ήταν μία ένωση που παρατηρήθηκε μόνο στα δείγματα της Ζακύνθου. Στα δείγματα της

Αχαΐας δεν παρατηρήθηκε η ύπαρξη οξέων ενώ οι αλδεΐδες ήταν η ομάδα ενώσεων που υπήρχε σε μικρότερη συγκέντρωση σε σχέση με τις άλλες ομάδες ενώσεων. Στα δείγματα τις Κορίνθου ανιχνεύτηκαν και οι 33 ενώσεις από τις συνολικά 36 που βρέθηκαν στα δείγματα σταφίδας από τις άλλες περιοχές. Έντονη ήταν, και σε αυτή την περίπτωση, η απουσία αλδεΐδων. Στα δείγματα της Μεσσηνίας ανιχνεύτηκαν 31 ενώσεις και η πλειοψηφία αυτών ήταν οι αλδεΐδες. Στα δείγματα με διαφορετικά υψόμετρα δεν υπήρχαν σημαντικές διαφορές.

- Σε ότι αφορά τα μέταλλα, 18 ήταν αυτά που ανιχνεύθηκαν και μελετήθηκαν. Στα δείγματα της Κορίνθου δεν ανιχνεύτηκε το Na και στα δείγματα της Μεσσηνίας το Ti. Το Na επίσης ανιχνεύτηκε στα δείγματα που προερχόταν από τα 280μ. και τα 530μ. Ενώ, στατιστικά σημαντική διαφορά παρατηρήθηκε στην συγκέντρωση του χαλκού.

Η τάση που παρατηρήθηκε στα φυσικοχημικά δεδομένα ήταν πως η αύξηση του pH οδήγησε σε μικρότερες ποσότητες ολικών διαλυτών στερεών και οξύτητας σε όλα τα δείγματα ανεξαρτήτως περιοχής και υψομέτρου. Τα σάκχαρα παρέμειναν ανεπηρέαστα. Τα αντιοξειδωτικά και οι φαινόλες ήταν σε υψηλές συγκεντρώσεις κάτι που δείχνει τον σημαντικό ρόλο που έχει η σταφίδα στην καθημερινή διατροφή των ανθρώπων.

Οι πτητικές ενώσεις είχαν αρκετές διαφοροποιήσεις ωστόσο δεν μπορούσε να γίνει εκτενής αναφορά στους λόγους που οφείλονταν αυτές οι διαφοροποιήσεις καθώς η πλειοψηφία της βιβλιογραφίας συγκρίνει τις διαφορετικές μεθόδους προεπεξεργασίας και ξήρανσης της σταφίδας και όχι την επίδραση των συνθηκών ανάπτυξης της πρώτης ύλης. Ωστόσο, όπως φάνηκε, πολλές από τις ενώσεις που συναντώνται στις σταφίδες προερχόταν από την πρώτη ύλη ή ήταν παράγωγα ενώσεων της πρώτης ύλης.

Τα μέταλλα δεν είχαν επίσης σημαντικές διαφοροποιήσεις σε ότι αφορούσε το υψόμετρο ή την περιοχή. Ωστόσο, η ύπαρξη κάποιων μετάλλων μπορεί να δώσει στοιχεία για το περιβάλλον που καλλιεργήθηκαν τα σταφύλια που αποτέλεσαν την πρώτη ύλη, τον τρόπο που παράχθηκαν τα δείγματα σταφίδας καθώς και τη χρήση ή μη κάποιων λιπασμάτων.

Συνολικά, παρατηρήθηκε ότι στα δείγματα που προερχόταν από την περιοχή της Ζακύνθου δεν υπήρχαν στατιστικές διαφορές με τα δείγματα των άλλων περιοχών. Ωστόσο, τα σάκχαρα και τα ολικά διαλυτά στερεά ήταν περισσότερα από τις άλλες περιοχές, τα φαινορικά και η αντιοξειδωτική ικανότητα ήταν χαμηλότερες από τα υπόλοιπα δείγματα. Επιπλέον, στις πτητικές ενώσεις όλες οι ομάδες ενώσεων ήταν σε πολύ χαμηλότερες τιμές, για τα δείγματα της Ζακύνθου, σε σχέση με τα δείγματα των υπόλοιπων περιοχών, με εξαίρεση τις αλδεΐδες που ήταν πολύ υψηλότερες. Τέλος το Na ήταν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις

σε σχέση με τα δείγματα των άλλων περιοχών. Σύμφωνα με τις αρχές, αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η σταφίδα από την Ζάκυνθος προέρχεται από διαφορετικό υποκείμενο. Συνεπώς έχει και διαφορετικά χαρακτηριστικά. Τα δείγματα από την Ζάκυνθο είχαν και οπτικά διαφορές κάτι που ενισχύει τον παραπάνω ισχυρισμό.

Τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης MANOVA έδειξαν ότι συνδυασμοί αναλυτικών παραμέτρων στους οποίους συμμετείχαν τα πτητικά συστατικά, τα φυσικοχημικά και τα μέταλλα δεν δίνουν τόσο ικανοποιητικά αποτελέσματα ώστε να διαχωριστούν τα δείγματα με βάση τις περιοχές και το υψόμετρο. Ωστόσο μόνο με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και τις πτητικές ενώσεις μπορεί να υπάρξει μία διαφοροποίηση για τα δείγματα που προερχόταν από διαφορετική περιοχή. Παρόλα αυτά, αυτό δεν ίσχυε για τα δείγματα που προέρχονταν από διαφορετικό υψόμετρο. Σε αυτά δείγματα το μόνο που είχε σημαντική διαφοροποίηση ήταν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Από τα παραπάνω, φαίνεται ότι τα δείγματα που προερχόταν από διαφορετικές περιοχές και υψόμετρα είχαν κάποιες διαφοροποιήσεις, ωστόσο, δεν ήταν όλες αρκετά σημαντικές στατιστικά. Ενδεχομένως να υπήρχε μία καλύτερη διαφοροποίηση εάν τα δείγματα ήταν περισσότερα. Επιπλέον, από τα σχήματα αποδεικνύονταν και ο ισχυρισμός που αφορούσε τα δείγματα της Ζακύνθου.

Τέλος, με βάση τα παραπάνω θα ήταν σημαντικό η ανάλυση και τεχνολογία να μην επικεντρώνεται μόνο στις μελέτες για τους τρόπους επεξεργασίας των πρώτων υλών, αλλά και στις ίδιες τις πρώτες ύλες. Μπορεί για τα σταφύλια, εξαιτίας της τεχνολογίας παραγωγής οίνου να έχουν γίνει πολλές μελέτες, παρόλα αυτά θα πρέπει στο μέλλον γίνουν μελέτες που αφορούν το σταφύλι ως πρώτη ύλη όχι μόνο για την παραγωγή κρασιού αλλά και άλλων προϊόντων όπως η σταφίδα. Αυτό θα ανοίξει την έρευνα για όλες τις ποικιλίες σταφυλιού, όχι μόνο τις οινοπαραγωγικές, ώστε να υπάρξουν δεδομένα για όλα εκείνα τα στοιχεία που επηρεάζουν το προφίλ του σταφυλιού και της σταφίδας όπως είναι το κλίμα, το έδαφος, το υψόμετρο και περιοχή.

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

- Alvarez, L., Urrutia, P., Olivares, A., Flores, A., Bhandari, B., Truong, T., & Almonacid, S. (2020). Impact of thermal pretreatment on crystallization of Thompson raisins. *Food Chemistry*, 317, 126381. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126381>
- Carranza-Concha, J. (2012). Effects of drying and pretreatment on the nutritional and functional quality of raisins. *Food and Bioproducts Processing*.
- Chen, K., Hu, Y., Chen, L., Zhang, J., Qiao, H., Li, W., Zhang, K., & Fang, Y. (2022). Role of dehydration temperature on flavonoids composition and free-form volatile profile of raisins during the drying process. *Food Chemistry*, 374, 131747. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131747>
- Chiou, A., Karathanos, V., Mylona, A., Salta, F., Preventi, F., & Andrikopoulos, N. (2007). Currants (*Vitis vinifera* L.) content of simple phenolics and antioxidant activity. *Food Chemistry*, 102(2), 516–522. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.06.009>
- Clary, C.D., Mejia-Meza, E., Wang, S. and Petrucci, V.E. (2007), Improving Grape Quality Using Microwave Vacuum Drying Associated with Temperature Control. *Journal of Food Science*, 72: E023-E028. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2006.00234.x>
- Doymaz, İ. (2012). Sun drying of seedless and seeded grapes. *Journal of Food Science and Technology*, 49(2), 214–220. <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0272-9>
- El-Sebaei, A. A., Aboul-Enein, S., Ramadan, M. R. I., & El-Gohary, H. G. (2002). Experimental investigation of an indirect type natural convection solar dryer. *Energy Conversion and Management*, 43(16), 2251–2266. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(01\)00152-2](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00152-2)
- Esmaili, M., Sotudeh-Gharebagh, R., Cronin, K., Mousavi, M. A. E., & Rezazadeh, G. (2007). Grape Drying: A Review. *Food Reviews International*, 23(3), 257–280. <https://doi.org/10.1080/87559120701418335>

- Fabani, M. P., Baroni, M. V., Luna, L., Lingua, M. S., Monferran, M. V., Paños, H., Tapia, A., Wunderlin, D. A., & Feresin, G. E. (2017). Changes in the phenolic profile of Argentinean fresh grapes during production of sun-dried raisins. *Journal of Food Composition and Analysis*, 58, 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2017.01.006>
- Fang, Y. L., Zhang, A., Wang, H., Li, H., Zhang, Z. W., Chen, S. X., & Luan, L. Y. (2010). Health risk assessment of trace elements in Chinese raisins produced in Xinjiang province. *Food Control*, 21(5), 732–739. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2009.10.018>
- Ghraiiri, F., Lahouar, L., Amira, E. A., Brahmi, F., Ferchichi, A., Achour, L., & Said, S. (2013). Physicochemical composition of different varieties of raisins (*Vitis vinifera* L.) from Tunisia. *Industrial Crops and Products*, 43, 73–77. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.07.008>
- Javed, H. U., Liu, Y., Hao, J., Hayat, F., & Hasan, M. (2024). Aromatic Perspectives: An In-Depth review on Extracting, influencing Factors, and the origins of raisin aromas. *Food Chemistry: X*, 22, 101285. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2024.101285>
- Javed, H. U., Wang, D., Shi, Y., Wu, G.-F., Xie, H., Pan, Y.-Q., & Duan, C.-Q. (2018). Changes of free-form volatile compounds in pre-treated raisins with different packaging materials during storage. *Food Research International*, 107, 649–659. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.03.019>
- Jeszka-Skowron, M., Zgoła-Grześkowiak, A., Stanisław, E., & Waśkiewicz, A. (2017). Potential health benefits and quality of dried fruits: Goji fruits, cranberries and raisins. *Food Chemistry*, 221, 228–236. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.049>
- Kassem, A. S., Shokr, A. Z., El-Mahdy, A. R., Aboukarima, A. M., & Hamed, E. Y. (2011). Comparison of drying characteristics of Thompson seedless grapes using combined microwave oven and hot air drying. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 10(1), 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2010.05.001>
- Nikolidaki, E. K., Chiou, A., Christea, M., Gkegka, A. P., Karvelas, M., & Karathanos, V. T. (2017). Sun dried Corinthian currant (*Vitis Vinifera* L., var. Apyrena) simple sugar profile and

macronutrient characterization. *Food Chemistry*, 221, 365–372.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.070>

Ouchemoukh, S., Hachoud, S., Boudraham, H., Mokrani, A., & Louaileche, H. (2012). Antioxidant activities of some dried fruits consumed in Algeria. *LWT - Food Science and Technology*, 49(2), 329–332. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.07.022>

Panagopoulou, E. A., Chiou, A., & Karathanos, V. T. (2019). Water-soluble vitamin content of sun-dried Corinthian raisins (*VITIS VINIFERA* L., var. Apyrena). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 99(12), 5327–5333. <https://doi.org/10.1002/jsfa.9771>

Papadaki, A., Kachrimanidou, V., Lappa, I. K., Eriotou, E., Sidirokastritis, N., Kampioti, A., & Kopsahelis, N. (2021). Mediterranean Raisins/Currants as Traditional Superfoods: Processing, Health Benefits, Food Applications and Future Trends within the Bio-Economy Era. *Applied Sciences*, 11(4), 1605. <https://doi.org/10.3390/app11041605>

Patidar, A., Vishwakarma, S., & Meena, D. (2021). Traditional and recent development of pretreatment and drying process of grapes during raisin production: A review of novel pretreatment and drying methods of grapes. *Food Frontiers*, 2(1), 46–61. <https://doi.org/10.1002/fft2.64>

Qin, L., Wang, H., Zhang, W., Pan, M., Xie, H., & Guo, X. (2020). Effects of different drying methods on phenolic substances and antioxidant activities of seedless raisins. *LWT*, 131, 109807. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109807>

Sankaranarayanan Prarthanaa (2024). Rapid Detection of Titanium Dioxide in Food Products using X-Ray Fluorescence Spectroscopy. <https://doi.org/10.7275/55331>

Shabir, M., Bari, B., Ali, N., Nisa, Z., Singh, R., & Abul Farah, M. (2024). Impact of olive oil and potassium carbonate pretreatment on physico-chemical properties of sun-dried Sundar Khani raisins (*Vitis vinifera* L.). *Journal of King Saud University - Science*, 36(10), 103465. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2024.103465>

- Shimizu-Marin, V. D., Nishiyama-Hortense, Y. P., Olivati, C., Gonçalves, A. C., Garcia-Santos, M. D. S. L., Janzantti, N. S., Taboga, S. R., & Lago-Vanzela, E. S. (2024). Natural pre-treatment in raisins production: Effects on quality during storage. *Journal of Stored Products Research*, 107, 102342. <https://doi.org/10.1016/j.jspr.2024.102342>
- Truong, T., Dahal, D., Urrutia, P., Alvarez, L., Almonacid, S., & Bhandari, B. (2020). Crystallisation and glass transition behaviour of Chilean raisins in relation to their sugar compositions. *Food Chemistry*, 311, 125929. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125929>
- TULASIDAS, T.N., RAGHAVAN, G.S.V. and NORRIS, E.R. (1996), EFFECTS of DIPPING and WASHING PRE-TREATMENTS ON MICROWAVE DRYING of GRAPES. *Journal of Food Process Engineering*, 19: 15-24. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4530.1996.tb00378.x>
- Vasilopoulou, E., & Trichopoulou, A. (2014). Greek raisins: A traditional nutritious delicacy. *Journal of Berry Research*, 4(3), 117–125. <https://doi.org/10.3233/JBR-140074>
- Wang, D., Cai, J., Zhu, B.-Q., Wu, G.-F., Duan, C.-Q., Chen, G., & Shi, Y. (2015). Study of free and glycosidically bound volatile compounds in air-dried raisins from three seedless grape varieties using HS-SPME with GC-MS. *Food Chemistry*, 177, 346–353. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.01.018>
- Wang, J., Mu, W.-S., Fang, X.-M., Mujumdar, A. S., Yang, X.-H., Xue, L.-Y., Xie, L., Xiao, H.-W., Gao, Z.-J., & Zhang, Q. (2017). Pulsed vacuum drying of Thompson seedless grape: Effects of berry ripeness on physicochemical properties and drying characteristic. *Food and Bioprocess Processing*, 106, 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2017.09.003>
- Williamson, G., & Carughi, A. (2010). Polyphenol content and health benefits of raisins. *Nutrition Research*, 30(8), 511–519. <https://doi.org/10.1016/j.nutres.2010.07.005>
- Xarchoulakos, D. C. (2023). Natural radionuclides in Greek raisins. *Journal of Food Composition and Analysis*, 117, 105142. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105142>
- Zemni, H., Sghaier, A., Khiari, R. et al. Physicochemical, Phytochemical and Mycological Characteristics of Italia Muscat Raisins Obtained Using Different Pre-treatments and Drying

Techniques. Food Bioprocess Technol 10, 479–490 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11947-016-1837-4>

Ελληνική Βιβλιογραφία

Αργύρης Τσακίρης (2017), Οινολογία, από το σταφύλι στο κρασί, Δ' Έκδοση, Εκδόσεις Ψυχάλου, πρώτη έκδοση Αθήνα, 1998

Ευάγγελος Ηρ. Σουφλερός (2015), Οινολογία επιστήμη και τεχνολογία, Γ Έκδοση, Έκδοση Θεσσαλονίκη, 2015

Βιβλιογραφία Διαδικτύου

International Organisation of Vine and Wine, Annual Assessment of the World Vine and Wine Sector in 2022 <https://www.oiv.int/>. Πρόσβαση Αύγουστος 2025.

International Organisation of Vine and Wine, 2019 Statistical Report on World Vitiviniculture <https://www.oiv.int/>. Πρόσβαση Αύγουστος 2025.

Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, <https://www.minagric.gr/for-citizen-2/pop-pge>. Πρόσβαση Αύγουστος 2025.

Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, <https://www.minagric.gr/for-farmer-2/crop-production/ampeli/1062-apojiramenistafida>. Πρόσβαση Αύγουστος 2025.