



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΑΘΗΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΗΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΑΡΜΑΚΟΓΝΩΣΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

***“ΝΕΑ ΜΕΘΟΔΟΣ q NMR ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΜΕΤΡΗΣΗ
ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΑΛΚΥΛΟΡΕΖΟΡΚΙΝΟΛΩΝ ΣΤΑ
ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΣΙΤΟΥ”***



ΑΘΗΝΑ – ΜΑΡΙΑ ΤΣΙΡΙΒΑΚΟΥ
(Επιστήμονας των Υλικών)

Υπεύθυνος

κ. Προκόπιος Μαγιάτης
(Αναπληρωτής Καθηγητής)

Αθήνα 2020

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΑΘΗΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΗΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΑΡΜΑΚΟΓΝΩΣΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

*“ ΝΕΑ ΜΕΘΟΔΟΣ q NMR ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΜΕΤΡΗΣΗ
ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΑΛΚΥΛΟΡΕΖΟΡΚΙΝΟΛΩΝ ΣΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ
ΣΙΤΟΥ ”*

ΑΘΗΝΑ – ΜΑΡΙΑ ΤΣΙΡΙΒΑΚΟΥ
(Επιστήμονας των Υλικών)

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ

κ. Προκόπιος Μαγιάτης
(Αναπληρωτής Καθηγητής)

Αθήνα, 2020

Ευχαριστίες

- Ευχαριστώ τα μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής της διπλωματικής μου εργασίας, την καθηγήτρια κ. Ελένη Σκαλτσά , την καθηγήτρια κ. Ιωάννα Χήνου και τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Προκόπιο Μαγιάτη, οι οποίοι δέχτηκαν να αξιολογήσουν την παρούσα εργασία.
- Ευχαριστώ τον υπεύθυνο για αυτή τη διπλωματική εργασία, αναπληρωτή καθηγητή, κ. Προκόπιο Μαγιάτη για την ανάθεση του θέματος και τη συνεχή καθοδήγηση καθ' όλη την διάρκεια αυτής της εργασίας.
- Ευχαριστώ την ΕΔΠΠ κ. Ελένη Μέλλιου για την συμβολή της στην υλοποίηση αυτής της εργασίας, καθώς και για τη στήριξή της καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας.
- Ευχαριστώ τους καθηγητές του Τομέα Φαρμακογνωσίας και Χημείας Φυσικών Προϊόντων για τις γνώσεις που μου προσέφεραν, καθ' όλη τη διάρκεια της παρουσίας μου στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα.
- Ευχαριστώ τους υποψήφιους διδάκτορες: Παναγιώτη Διαμαντάκο, Αιμιλία Ρηγάκου, Κατερίνα Παπακωνσταντίνου και Άννια Τσολάκου για τη στήριξη και τις συμβουλές τους.
- Ευχαριστώ τους φίλους και συνεργάτες μου Νίκη Τασιάκου και Βαγγέλη Δαδιώτη για τη στήριξη τους και τις ευχάριστες στιγμές στο εργαστήριο.
- Ευχαριστώ θερμά την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την αγάπη τους και την συμπαράσταση τους.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	vii
ABSTRACT	ix
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	- 1 -
1. Το Σιτάρι	- 3 -
1.1 Η μυθολογία του Σιταριού	- 3 -
1.2 Η Ιστορία του Σιταριού.....	- 4 -
1.3 Καταγωγή και εξέλιξη του Σιταριού	- 5 -
1.4 Η καλλιέργεια του Σιταριού στον κόσμο.....	- 9 -
1.5 Η ιστορία της καλλιέργειας του Σίτου στην Ελλάδα	- 10 -
1.6 Παραδοσιακές ποικιλίες Σιταριού στην Ελλάδα.....	- 11 -
1.7 Παραδοσιακή επεξεργασία του Σίτου	- 12 -
1.8 Προϊόντα από Σιτάρι	- 13 -
1.8.1 Αλεύρι.....	- 13 -
1.8.2 Ψωμί.....	- 13 -
1.8.3 Ζυμαρικά	- 15 -
1.8.4 Ουίσκι και μπίρα	- 16 -
1.8.5 Διακόσμηση.....	- 16 -
1.8.6 Άλλα προϊόντα από την εκμετάλλευση Σίτου	- 17 -
1.9 Η διαφορετικότητα των ειδών	- 17 -
2. Βοτανική Σίτου	- 19 -
2.1 Βοτανική ταξινόμηση Σίτου.....	- 20 -
2.2 Γονιδιωματική εξέλιξη Σίτου	- 20 -
2.3 Μορφολογική περιγραφή Σίτου	- 23 -
2.3.1 Ρίζες	- 23 -
2.3.2. Στέλεχος.....	- 24 -
2.3.3 Φύλλα.....	- 24 -
2.3.4 Άνθη.....	- 25 -
2.3.5 Καρπός.....	- 26 -
2.4 Είδη και ποικιλίες – Μορφολογικές διαφορές	- 27 -
3. Φυτοχημεία Σίτου	- 29 -
3.1 Φαινολικά οξέα	- 29 -
3.2 Καροτενοειδή	- 30 -

3.3 Φλαβονοειδή.....	- 31 -
3.4 Τοκοφερόλες και Τοκοτριενόλες.....	- 31 -
3.5 Λιγνάνια.....	- 32 -
3.6 Φυτοστερόλες	- 33 -
3.7 Ρεζορκινόλες	- 34 -
3.7.1 Μέθοδοι εκχύλισης Ρεζορκινολών.....	- 36 -
3.7.2 Μέθοδοι ποσοτικοποίησης Ρεζορκινολών	- 36 -
4. Βιολογικές Δράσεις	- 39 -
4.1 Το Σιτάρι στην παραδοσιακή ιατρική.....	- 39 -
4.2 Γενικές βιολογικές δράσεις του Σίτου	- 39 -
4.3 Βιολογικές δράσεις των αλκυλορεζορκινολών του Σίτου	- 40 -
4.3.1 Απορρόφηση των αλκυλορεζορκινολών.....	- 40 -
4.3.2 Μεταβολισμός των αλκυλορεζορκινολών	- 40 -
4.3.3 Η αντιοξειδωτική δράση των αλκυλορεζορκινολών	- 41 -
4.3.4 Δράση των αλκυλορεζορκινολών σε μεμβράνες	- 41 -
4.3.5 Αντιμικροβιακή δράση των αλκυλορεζορκινολών.....	- 42 -
4.3.6 Επίδραση των αλκυλορεζορκινολών στον μεταβολισμό	- 43 -
4.3.7 Αλληλεπιδράσεις μεταξύ αλκυλορεζορκινολών και ενζύμων	- 43 -
4.3.8 Αντικαρκινική δράση των αλκυλορεζορκινολών	- 43 -
4.4 Κλινικές μελέτες με αλκυλορεζορκινόλες	- 44 -
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	- 49 -
5. Υλικά και Μέθοδοι	- 51 -
5.1 Υγρή χρωματογραφία στήλης χαμηλής πίεσης	- 51 -
5.2 Χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (Thin Layer Chromatography, TLC).....	- 51 -
5.3 Αέρια Χρωματογραφία με φασματομετρία μάζας (GC-MS).....	- 51 -
5.4 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)	- 51 -
6. Πορεία ανάλυσης	- 52 -
6.1 Δείγματα.....	- 52 -
6.2 Προσδιορισμός διαφορών σε δείγματα αλεύρων.....	- 52 -
7. Απομόνωση του δευτερογενή μεταβολίτη	- 57 -
7.1 Παρασκευαστική TLC απευθείας στο εκχύλισμα.....	- 57 -
7.2 Υγρή Χρωματογραφία Στήλης	- 58 -
7.2.1 1 ^η Προσπάθεια	- 58 -
7.2.2 2 ^η Προσπάθεια	- 60 -

7.3 Φάσματα ταυτοποίησης απομονωμένης ουσίας	- 64 -
7.3 Περιγραφή φασμάτων ¹ H NMR των ARS – Σύγκριση με τη βιβλιογραφία.....	- 68 -
8. Προσδιορισμός τρόπου εκχύλισης.....	- 72 -
8.1 Βελτιστοποίηση τρόπου εκχύλισης.....	- 74 -
9. Εφαρμογή Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (qNMR) για ποσοτικό προσδιορισμό των ARS.....	- 79 -
9.1 Εφαρμογή πρωτοκόλλου και ποσοτικός προσδιορισμός των ARS για όλα τα δείγματα αλεύρων	- 80 -
9.2 Εφαρμογή πρωτοκόλλου και ποσοτικός προσδιορισμός των ARS για διάφορους σπόρους σίτου.....	- 86 -
9.3 Εφαρμογή πρωτοκόλλου και ποσοτικός προσδιορισμός των ARS για διάφορα προϊόντα από Σίτο.....	- 90 -
9.4 Εφαρμογή πρωτοκόλλου για διάφορους άλλους σπόρους.....	- 95 -
10. Σχολιασμός Αποτελεσμάτων	- 98 -
10.1 Πλεονεκτήματα της μεθόδου qNMR σε σύγκριση με τις χρωματογραφικές μεθόδους- 98 -	
10.2 Σύγκριση μεταξύ των μελετημένων δημητριακών και άλλων κοινών σπόρων και οσπρίων.....	- 98 -
10.3 Σύγκριση μεταξύ ειδών σίτου και περιεκτικότητας σε ARS που έχουν αναφερθεί σε κόκκους σίτου και αλεύρι σε παλαιότερες μελέτες.	- 99 -
11. Συμπεράσματα	- 105 -
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	- 107 -
Παράρτημα 1.....	- 117 -

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο κύριος στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η διερεύνηση των διαφορών μεταξύ των αλεύρων από τις παραδοσιακά διατηρημένες ελληνικές ποικιλίες δημητριακών και ιδιαίτερα εκείνων του σίτου και παράλληλα η συσχέτιση αυτών των πιθανών διαφορών με βιοδραστικά φυσικά συστατικά. Σε αυτό το πλαίσιο, αναπτύχθηκε, μια νέα γρήγορη και απλή μέθοδος, για τη μέτρηση των ολικών 5-αλκυλορεζορκινολών, σε δημητριακά και συναφή τρόφιμα με τη μέθοδο της ποσοτικής φασματοσκοπίας qNMR. Διάφοροι τύποι αλευριού (λευκό ή ολικής άλεσης) που προέρχονταν από σιτάρια *Triticum dicoccum*, *T. monoccum*, *T. aestivum*, *T. durum*, *T. turgidum*, καλαμπόκι, κριθάρι, σίκαλη, βρώμη, από πιστοποιημένο παραγωγό στην Ελλάδα, χρησιμοποιήθηκαν είτε ως πρώτη ύλη είτε για την παρασκευή τελικών προϊόντων προερχόμενα από αυτά, όπως ψωμί, ζυμαρικά, νιφάδες και γκοφρέτες. Ένα μικρό μέρος του αλευριού ή του αντίστοιχου προϊόντος εκχυλίστηκε με d₆-DMSO. Το υγρό μέρος αναλύθηκε απευθείας με NMR (400 MHz). Η απλότητα του φάσματος NMR του συνολικού εκχυλίσματος και η έλλειψη αλληλεπικαλυπτόμενων κορυφών, επέτρεψαν την ανάπτυξη μιας ποσοτικής μεθόδου υψηλής απόδοσης, για τη μέτρηση των συνολικών βιοδραστικών αλκυλορεζορκινολών σε λιγότερο από 15 λεπτά. Σπόροι, αλεύρι ολικής αλέσεως και ψωμιά από παλιές ποικιλίες *T. dicoccum* και *T. monoccum* εμφάνισαν υψηλή περιεκτικότητα σε αλκυλορεζορκινολικές ενώσεις (455-1148 mg/Kg), ενώ οι ίδιες ενώσεις απουσίαζαν εντελώς από το λευκό αλεύρι και το αντίστοιχο ψωμί. Ο όρος υψηλό φαινολικό αλεύρι προτείνεται να χρησιμοποιηθεί για διάκριση μεταξύ των τύπων αλευριού.

ABSTRACT

The main target of the current work was to investigate the differences among the flours from traditionally preserved Greek varieties of cereals and especially those of wheat and in parallel to correlate those potential differences with bioactive natural ingredients. In this frame, we developed a new fast and simple method for the measurement of total 5-alkylresorcinols in cereals and related foods by qNMR. Several types of flour (white or whole grain) coming from wheat *Triticum dicoccum*, *T. monococcum*, *T. aestivum*, *T. durum*, *T. turgidum*, corn, barley, rye, oat from a certified producer in Greece were used either as raw material or for the production of bread, pasta, flakes and wafers. A small portion of the flour or the corresponding product was extracted with d₆-DMSO. The liquid part was directly analyzed by NMR (400 MHz). The simplicity of the NMR spectrum of the total extract and the lack of overlapping peaks permitted the development of a high throughput quantitative method for the measurement of total bioactive alkyresorcinols in less than 15 minutes. Grains, whole grain flours and breads from old varieties of *T. dicoccum* and *T.monococcum* showed high content in alkyresorcinols (455-1148 mg/Kg) while the same compounds were completely absent from white flour and the corresponding bread. The term high-phenolic flour is proposed to be used for discrimination among flour types.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



1. Το Σιτάρι

Η ονομασία σιτάρι, ή αλλιώς στάρι ή σίτος αφορά τα είδη του γένους *Triticum*, που ανήκουν στην οικογένεια Poaceae. Το σιτάρι αποτελεί μία από τις σημαντικότερες καλλιέργειες, καθώς είναι ένα φυτό που καλλιεργείται σε όλο τον κόσμο και παρέχει τη δεύτερη υψηλότερη θερμιδική πρόσληψη για τον άνθρωπο, μετά από το ρύζι. Επίσης, είναι το δεύτερο παγκοσμίως σε συγκομιδή δημητριακό, μετά τον αραβόσιτο. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή αλεύρου για ψωμί, ζυμαρικά, κουσκούς και άλλα τρόφιμα, καθώς και για παρασκευή ζωοτροφών, αλλά και ως πρώτη ύλη στην παρασκευή αλκοολούχων ποτών και καυσίμων. Ο φλοιός του δίνει το γνωστό πύτουρο αφού χωριστεί από τον καρπό και αλεστεί. Το σιτάρι είναι μία από τις πρώτες καλλιέργειες που πραγματοποίησε ο άνθρωπος και έχει σαφή σχέση με την εμφάνιση της γεωργίας πριν από δώδεκα χιλιετίες (Δαλιάνης, 1983; Καραμάνος, 1992; Σφήκας, 1995).



Εικόνα 1: *Triticum spelta* (Padulosi et al., 1995)

1.1 Η μυθολογία του Σιταριού

Στον αρχαίο κόσμο, τα καλλιεργούμενα φυτά θεωρούνταν ένα δώρο από τους θεούς προς τον άνθρωπο. Έτσι, οι αρχαίοι Αιγύπτιοι θεωρούσαν πως το σίτο και το κριθάρι τούς τα έδωσαν η Ίσιδα και ο Όσιρις. Ακόμα, τους απέδιδαν ευχαριστίες για τη διδασκαλία των ανθρώπων όσον αφορά τα μυστικά της καλλιέργειας (Feldman, 2000).



Εικόνα 2: Θεά Ίσιδα

Η Ίσιδα, που ήταν γυναίκα του θεού των Αιγυπτίων Όσιρι, λέγεται πως βρήκε το σιτάρι να φύεται κατά μήκος του ποταμού Νείλου σε άγρια κατάσταση και το καλλιεργήσε για πρώτη φορά (*Ιστορική Αναδρομή*, 2020). Σύμφωνα με τον Ηρόδοτο, το ψωμί των Αιγυπτίων ονομαζόταν κυλλήστη. Οι αρχαίοι Αιγύπτιοι το ζύμωναν κυρίως με τα πόδια και το χρησιμοποιούσαν αρκετές φορές ως νόμισμα (Ηρόδοτος, 2012). Επίσης, έβαζαν ψωμί μαζί με το νεκρό στις ταφές, ως τρόφιμο για το ταξίδι του στη μετά θάνατο ζωή. Ακόμα, έφτιαχναν σιταποθήκες στους τάφους, οι οποίες περιείχαν σιτάρι και άλλους σπόρους. Στα μέσα της δεκαετίας του 1800, βρετανοί αρχαιολόγοι που εξερευνούσαν τους αιγυπτιακούς τάφους βρήκαν αυτές τις σιταποθήκες και προσπάθησαν να καλλιεργήσουν τους σπόρους. Εκεί άρχισε ο μύθος του «σιταριού-μούμια». Ορισμένοι υποστήριζαν ότι οι σπόροι αυξήθηκαν και παρήγαγαν περισσότερα φυτά (Debra Spielmaker, 2020).

Όπως οι Αιγύπτιοι, έτσι και οι Ρωμαίοι απέδιδαν το δώρο των σημαντικών αυτών δημητριακών στη θεά Κέρες (Ceres), που ήταν η θεά της συγκομιδής και της γεωργίας. Η λατινική λέξη για τα δημητριακά (cereal) προέρχεται από το όνομα αυτής της θεάς (Cooper, 2015).

Αντίστοιχα, στην αρχαία ελληνική θρησκεία, το πολύτιμο σιτάρι προστατευόταν από τη θεά του. Τη θεά Δήμητρα, που το όνομά της προέρχεται από το «Δη» (δωρικό τύπο του Γη) και το «μήτηρ» και σημαίνει μητέρα γη. Είναι η θεά που χαρίζει στους ανθρώπους τους καρπούς της γης, τους καρπούς των δημητριακών, όπως

ονομάστηκαν από το δικό της όνομα, καθώς επίσης και όλο τον πλούτο της μάνας γης. Πέρασε τον περισσότερο καιρό της κάτω στη γη μαθαίνοντας στους ανθρώπους πώς να οργώνουν, πώς να θερίζουν, πώς να ποτίζουν και πώς να τρέφουν τα κατοικίδια ζώα. Στα χέρια της κρατούσε πάντα ένα δρεπάνι που συμβόλιζε τους γεμάτους στάχνα αγρούς. Από τα αρχαία κείμενα προκύπτει ότι οι Έλληνες προσέφεραν άρτους στους Θεούς, τους οποίους ονόμαζαν «Θειαγόνους άρτους» (Στεφάνου, 2018).

Για τους αρχαίους, η καλλιέργεια των σιτηρών και ο πολιτισμός είναι έννοιες αλληλένδετες. Θεωρούνταν πως η αγροτική εργασία ήταν ένα είδος ηθικού βίου. Η μορφή της Δήμητρας συντάσσεται με την Περσεφόνη ή Κόρη. Στην Αθήνα, οι Πεισιστρατίδες ευνόησαν τη λατρεία της Δήμητρας. Κάποιες από τις τελετές που αφορούσαν τις δύο θεότητες γίνονταν αποκλειστικά για τις γυναίκες. Το φθινόπωρο, τα Θεσμοφόρια διαρκούσαν τρεις μέρες που ονομάζονταν άνοδος, νηστεία και καλλιγένεια. Λίγο νωρίτερα εορτάζονταν τα Ελευσίνια Μυστήρια, τα οποία είχαν και πολιτική σημασία, αφού οι Αθηναίοι και οι σύμμαχοί τους έστελναν τους πρώτους ώριμους καρπούς. Η ίδρυσή τους συνδέεται με το μύθο της αρπαγής της Περσεφόνης από τον Πλούτωνα και το βαρύ πένθος της μητέρας της. Στις αρχές του χειμώνα, τα Αλώα απευθύνονταν τόσο στο Διόνυσο όσο και στη Δήμητρα, ενώ τα Σκίρα τελούνταν μετά το θερισμό και, όπως τα Θεσμοφόρια, ήταν αποκλειστικά γυναικεία γιορτή. Η σύνδεση των γυναικείων τελετών και του αγροτικού κύκλου οδήγησε σε πολυάριθμες ερμηνείες. Μία από αυτές ήταν ο αποκλεισμός των αντρών στο πλαίσιο των κοινωνικών και πολιτικών πρακτικών της αρχαίας πόλης. Αυτό αποτελούσε ένα πολιτικό μήνυμα στα Θεσμοφόρια, καθώς οι γυναίκες που συμπεριφέρονται ως πολίτες αντιστρέφουν ταυτόχρονα την αντρική τάξη των πραγμάτων, ενώ προωθείται η γυναικεία αλληλεγγύη και η συνεργατικότητα, καθώς και η σχέση μάνας και Κόρης στο πλαίσιο της διαμόρφωσης μιας γυναικείας ταυτότητας. Ακόμα, υπήρχε η γνώμη ότι τα φυτά που εισάγονται στη λατρεία της Δήμητρας χρησιμοποιούνται από τις γυναίκες για την αντισυλληπτική τους δράση (Vziampaka, 2011).



Εικόνα 3: θεά Δήμητρα

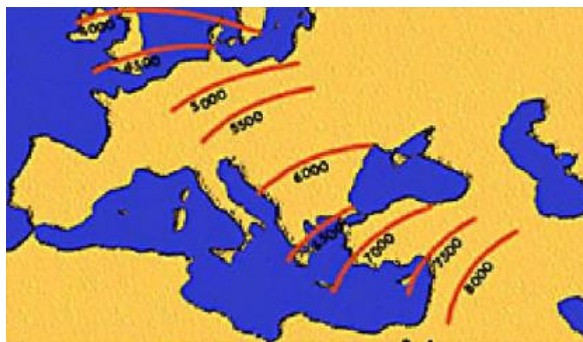
1.2 Η Ιστορία του Σιταριού

Το σιτάρι είναι ένας από τους κύριους παράγοντες που βοήθησαν στην ανάπτυξη των αστικών κοινωνιών. Ήταν από τα πρώτα φυτά που καλλιεργήθηκαν σε ευρεία κλίμακα από τα πιο αρχαία χρόνια. Αρχαιολογικές έρευνες έχουν δείξει πως καλλιεργήθηκε για πρώτη φορά στην περιοχή της Μέσης Ανατολής. Γύρω στο 9000 π.Χ. χρονολογείται η ανακάλυψη της παραγωγής αλεύρου με την άλεση των σπόρων του σιταριού μεταξύ μυλόπετρων. Το σιτάρι είναι από τα κύρια συστατικά της τροφής του ανθρώπου. Η επάρκεια σε σιτάρι ήταν όρος ζωής σε καιρούς ειρήνης και η εξασφάλισή του ήταν βασική προϋπόθεση ακόμα και για τη διεξαγωγή πολέμων. Αν η παραγωγή ή τα αποθέματα σιταριού δεν ήταν μεγάλα, δύσκολα άρχιζε ένας πόλεμος. Είτε σε πόλεμο είτε σε ειρήνη, η έλλειψη σιταριού οδηγούσε σε πείνα και λιμούς. Αργότερα, στην χώρα μας, στη διάρκεια του Β' Παγκόσμιου Πολέμου και ιδιαίτερα στα αστικά κέντρα, η πείνα από την έλλειψη ψωμιού υπήρξε μάλιστα. Πολλοί άνθρωποι πέθαναν γιατί τους έλειπε κυριολεκτικά ένα κομμάτι ψωμί. Είναι

χαρακτηριστικό ότι η Αντίσταση ξεκίνησε από τα συσσίτια που οργάνωσε το ΕΑΜ και άλλες οργανώσεις. Ενώ στη Θεσσαλία, το 1944, δόθηκε η περίφημη «μάχη της σοδειάς» από τους αγρότες και τους αντάρτες που μάζεψαν όλο το σιτάρι πριν προλάβουν να το κατασχέσουν οι Γερμανοί (Στεφάνου, 2018).

1.3 Καταγωγή και εξέλιξη του Σιταριού

Η υιοθέτηση και διάδοση της γεωργίας έχει διαμορφώσει τις ανθρώπινες κοινωνίες μέχρι σήμερα. Η δυτική γεωργία ξεκίνησε γύρω στο 10000 π.Χ. κάπου κατά μήκος της Γόνιμης Ημισελήνου της Εγγύς Ανατολής (Hillman & Davies, 1990; Arzani & Ashraf, 2017). Η ανακάλυψη της γεωργίας στη Γόνιμη Ημισέληνο και η φύση των καλλιεργειών που υιοθετήθηκαν για πρώτη φορά, μαζί με την πίεση επιλογής που ήταν αποτέλεσμα πολιτιστικών πρακτικών, είναι παράγοντες που σχετίζονται στενά με το νερό. Περιοχές που χαρακτηρίζονται από μεγάλες περιόδους ξηρασίας, όπως οι μεσογειακές σαβάνες και οι στέπες της Εγγύς Ανατολής, ευνόησαν φυτά με



Εικόνα 4: Χρονολογική εξέλιξη μετάβασης στο παραγωγικό στάδιο της Νεολιθικής εποχής κάθε περιοχής

μεγάλους ετήσιους σπόρους, που μπορούν να επιβιώσουν για μακρές ξηρές περιόδους και να βλαστήσουν όταν υπάρχουν βροχοπτώσεις (Araus et al., 2007).

Το σιτάρι καλλιεργούταν στη Μέση Ανατολή από το 10000-15000 π.Χ.. Οι τόσο μακρινές χρονολογίες που δείχνουν το πότε ξεκίνησε να υπάρχει η γεωργία, έδωσαν την αφορμή για την ονομασία της ως «μητέρα όλων των επιστημών και των τεχνών» (Ιστορική Αναδρομή, 2020).

Η γεωργία ως τέχνη πέρασε πρώτα από το συλλεκτικό στάδιο. Κατά τη διάρκεια των πρώτων σταδίων της εμφάνισης του ανθρώπινου είδους, ο άνθρωπος, ικανοποιούσε τις ανάγκες του συλλέγοντας φύλλα, καρπούς και άλλα μέρη των φυτών. Στη συνέχεια, γύρω στο 8000 π.Χ., μετά το τέλος της περιόδου των παγετώνων, στη Μέση Ανατολή έγινε το πρώτο βήμα αλλαγής. Ο άνθρωπος κατάλαβε πως συλλέγοντας σπόρους που έπεφταν στο έδαφος μπορούσε να δημιουργήσει ένα νέο φυτό, το οποίο μετά από λίγους μήνες παρήγαγε πολλαπλάσια ποσότητα σπόρων. Έτσι, ο άνθρωπος της Μέσης Ανατολής από συλλέκτης έγινε παραγωγός της τροφής του (Ιστορική Αναδρομή, 2020). Κατά τη διάρκεια της εξημέρωσης του σιταριού έγιναν πολλές διασταυρώσεις φυτών μεταξύ των διάφορων ειδών των γενών *Triticum* και *Aegilops* (φυλή *Triticeae* της υποοικογένειας *Poioideae* των αγρωστωδών). Το εξαπλοειδές μαλακό σιτάρι (*Triticum aestivum* L.) είναι το πιο σημαντικό μέλος της φυλής, η οποία συμπεριλαμβάνει επίσης εξημερωμένα διπλοειδή και τετραπλοειδή σιτάρια, καθώς και τη σίκαλη (*Secale cereale* L.) και το κριθάρι (*Hordeum vulgare* L.).

Εκτιμάται ότι οι φυλές *Triticeae* και *Poaeae* (που περιλαμβάνει είδη του γένους *Lolium*) απομακρύνθηκαν μεταξύ τους περίπου 35 εκ. χρόνια πριν, ενώ τα γένη *Hordeum* και *Secale* παρέκκλιναν από τη γενεαλογία των *Triticum/Aegilops* 11 και 7 εκ. χρόνια πριν, αντίστοιχα (Huang et al., 2002). Μεταγενέστερα γεγονότα οδήγησαν στην τετραπλοειδία του σιταριού και αργότερα στην εξαπλοειδία περίπου 8000 χρόνια πριν (Shewry, 2009).

Ο άνθρωπος προσπάθησε για πρώτη φορά να παράξει τρόφιμα στη «Νεολιθική Επανάσταση». Από τότε, η καλλιέργεια του σιταριού και ο ανθρώπινος πολιτισμός εξελίσσονται παράλληλα εδώ και τουλάχιστον 10000 χρόνια (Shewry, 2009). Μάλιστα, το πρώτο γεωργικό βιβλίο που αφορά το σιτάρι, γράφηκε σε πλάκα από πηλό με σφηνοειδή γραφή γύρω στο 1700 π.Χ. και ανακαλύφθηκε στο Ισραήλ το 1950. Στην πορεία της εξημέρωσής του, το σιτάρι έχασε την ικανότητα της διασποράς των σπόρων του (εύθραυστη ράχη) και του λήθαργου, με αποτέλεσμα η καλλιέργεια και η διατήρηση των ποικιλιών που έχουν δημιουργηθεί να εξαρτάται αποκλειστικά από τον άνθρωπο (Κορπέτης, 2017).

Η εξημέρωση του σιταριού πραγματοποιήθηκε στη λοφώδη περιοχή της ΝΔ Ασίας ανάμεσα στη λεκάνη των ποταμών Τίγρη και Ευφράτη (αρχαία Μεσοποταμία) και στα βουνά του Ιράν, της Τουρκίας, της Συρίας και της Ιορδανίας, στην περιοχή που συχνά συναντάται ως «Γόνιμη Ημισέλιος» (Fertile Crescent), όπως προαναφέρθηκε. Τα πρώτα ευρήματα των δύο ειδών καλλιεργούμενου σιταριού *Triticum monococcum* L. και *T. dicoccoides* (Korn. ex Asch. & Graebner) Schweinf. που ανακαλύφθηκαν αποθηκευμένα, χρονολογήθηκαν μεταξύ 7.500 και 6.700 π.Χ. (Κορπέτης, 2017). Σύμφωνα με τη θεωρία των κέντρων καταγωγής, που διατυπώθηκε το 1926 από το Ν. Ι. Vavilov, τα φυτά άρχισαν να καλλιεργούνται από τον άνθρωπο σε συγκεκριμένες γεωγραφικές ζώνες της γης, που ονομάζονται κέντρα καταγωγής τα οποία θεωρούνται και ως κέντρα ποικιλομορφίας. Από τα οκτώ κέντρα καταγωγής των καλλιεργούμενων φυτών, η καταγωγή των διάφορων ειδών σιταριού εντοπίζεται σε τέσσερα:

1. της Κεντρικής Ασίας (*T. aestivum* L., *T. compactum* Host, *T. sphaerococcum* PercivalJ),
2. της Εγγύς Ανατολής [*T. monococcum* L., *T. durum* Desf., *T. turgidum* L., *T. aestivum* L. χωρίς άγανα, *T. turanicum* Jakubz., *T. carthlicum* Nevski in Kom., *T. timopheevi* (Zhuk.) Zhuk., *T. macha* Dekapr. & Menabde, *T. vavilovii* (Tumanian) Jakubz.(=*T. vavilovianum*)],
3. της Μεσογείου (*T. durum* Desf., *T. dicoccum* Schrank ex Schüebler, *T. polonicum* L., *T. spelta* L.) και
4. της Αιθιοπίας (*T. durum* Desf., *T. turgidum* L., *T. dicoccum* Schrank ex Schüebler, *T. polonicum* L.) (Vavilov, 1951).



Εικόνα 5: Κέντρα καταγωγής των καλλιεργουμένων φυτών κατά N. I. Vavilov: (1) Κίνα, (2) Ινδία, (2A) Ινδο-Μαλαισία, (3) Κεντρική Ασία, (4) Εγγύς Ανατολή, (5) Μεσόγειος, (6) Αιθιοπία (Αβησσυνία), (7) Νότιο Μεξικό και Κεντρική Αμερική, (8) Νότια Αμερική (Περού-Εκουαδόρ-Βολιβία) (8α) Χιλή, και (8b) Βραζιλία-Παραγουάη (Harlan, 1971)

Περίπου μισό αιώνα αργότερα, η ορθότητα της θεωρίας του Vavilov αμφισβητήθηκε με τη θεωρία του J. Harlan, που περιέγραψε την ύπαρξη τριών συστημάτων που το καθένα αποτελείται από ένα κέντρο και ένα μη κέντρο, μεταξύ των οποίων υπήρχε αλληλεπίδραση (Harlan, 1971).



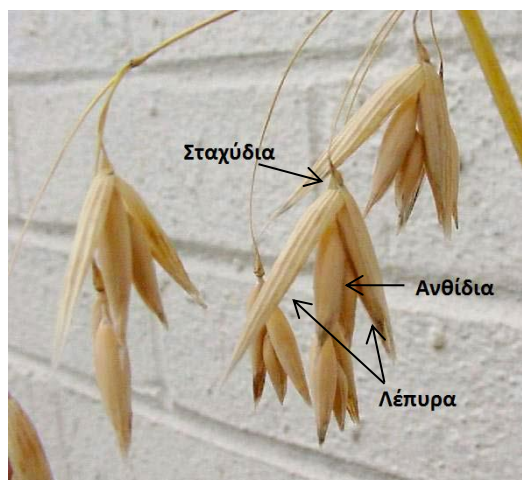
Εικόνα 6: Κέντρα και μη κέντρα καταγωγής των καλλιεργουμένων φυτών: (A1) κέντρο Εγγύς Ανατολής, (A2) μη κέντρο Αφρικής, (B1) κέντρο Βόρειας Κίνας, (B2) μη κέντρο νοτιοανατολικής Ασίας και Νότιου Ειρηνικού, (C1) κέντρο Κεντρικής Αμερικής, (C2) μη κέντρο Νότιας Αμερικής (Harlan, 1971)

Τα άγρια μονόκοκκα και δίκκοκα σιτάρια ανακαλύφθηκαν στην Τουρκία, στην Ελλάδα, στη Βουλγαρία, στη νότια Σερβία, στη νοτιοδυτική Συρία, στο νοτιοανατολικό Λίβανο, στο βόρειο Ιράκ, στο δυτικό Ιράν και στην Αρμενία και η παρουσία τους χρονολογείται πριν από το 7500 π.Χ. (Κορπέτης, 2017). Στην Ελλάδα το άγριο *T. boeoticum* συναντάται ως αυτοφυές στη Βοιωτία, στην Αργολίδα, στην Αχαΐα και σε μερικά μέρη της Θεσσαλίας (Padulosi et al., 1995). Τα πρώτα σιτάρια που άρχισαν να καλλιεργούνται μετά το 7500 π.Χ. ήταν διπλοειδή μονόκοκκα και τετραπλοειδή δίκκοκα, ενώ στον ελλαδικό χώρο ξεκίνησαν μετά το 6200 π.Χ. (Buller, 1919).

Το καλλιεργούμενο δίκκοκο σιτάρι (*T. dicoccum* Schrank ex Schüebler) αποτελούσε το κυρίαρχο σιτάρι στην Ασία, την Αφρική και την Ευρώπη από τα πρώτα χρόνια της γεωργίας. Σπέρματά του βρέθηκαν στους τάφους των πυραμίδων της Αιγύπτου, ενώ ήταν διαδεδομένο στην αρχαία Βαβυλώνα και στην Κεντρική Ευρώπη. Προήλθε από το άγριο δίκκοκο *T. dicoccoides* που απαντάται στη Νοτιοανατολική Ασία και ανακαλύφθηκε από τον Aaronsohn το 1906 στην Παλαιστίνη (Buller, 1919).

Το σιτάρι σπέλτα (*T. spelta* L.) εμφανίστηκε αργότερα σε σχέση με το μονόκοκκο και το δίκκοκο σιτάρι. Τα πρώτα ίχνη του στην κεντρική Ευρώπη χρονολογούνται στο τέλος της νεολιθικής περιόδου (2500-1700 π.Χ.) και την Εποχή του Χαλκού γίνεται ευρεία η διασπορά του στη Βόρεια Ευρώπη (Bierman & Botha, 2017). Οι πρώτες αναφορές του γίνονται στην αρχή της Χριστιανικής περιόδου. Αρχικά καλλιεργήθηκε στη νοτιοδυτική Ασία και αργότερα στην Ευρώπη (Buller, 1919).

Η διαφορετική προέλευση του ευρωπαϊκού από το ασιατικό σιτάρι σπέλτα φαίνεται από τα νεότερα ευρήματα, όπου διαπιστώνεται ότι το ευρωπαϊκό δεν προέρχεται από τους «ντυμένους» προγόνους του μαλακού σιταριού, αλλά από ανεξάρτητο ευρωπαϊκό κέντρο προέλευσης (Kohler-Schneider & Caneppele, 2009). Η συνδυασμένη διαφοροποίηση αλληλόμορφων γονιδίων του Α και Β γονιδιώματος στο ευρωπαϊκό σπέλτα υποδεικνύει τη μετάβαση από ένα τετραπλοειδές σιτάρι σε γυμνόσπερμο εξαπλοειδές σιταριού ως την προέλευση του ευρωπαϊκού σπέλτα (Blatter et al., 2004). Τα είδη *T. monococcum* L., *T. turgidum* L. ssp. *dicoccum* Schrank ex Schüebler και *T. spelta* L. θεωρούνται λοιπόν τα παλιότερα καλλιεργούμενα σιτάρια και πρόγονοι των σύγχρονα καλλιεργούμενων σιταριών. Παρουσιάζουν χαρακτηριστικά προσαρμοστικότητας σε δύσκολες περιβαλλοντικές συνθήκες και λιγότερο εύφορες περιοχές και ανταγωνίζονται ικανοποιητικά τα ζιζάνια



Εικόνα 7: Ανθη διατεταγμένα σε σταχύδια που περιλαμβάνουν ένα ή περισσότερα ανθίδια. Σταχύδια υποβασταζόμενα από δύο λέπυρα

λόγω ύψους. Ακόμη, είναι πιο ανθεκτικά στις ασθένειες από τα σύγχρονα καλλιεργούμενα σιτάρια (Bencze et al., 2020).

Τα σιτάρια χωρίς λέπυρα (γυμνόσπερμο) (Εικ. 7), ειδικά το μαλακό και το σκληρό σιτάρι, αντικατέστησαν τα σιτάρια που ήταν «ντυμένα» με λέπυρα και κυριάρχησαν στην καλλιέργεια σιταριού κατά τη διάρκεια της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας, περίπου το 100 π.Χ.. Αυτό έγινε διότι απαιτούνταν μικρότερη κατεργασία του σπόρου σε σχέση με τα «ντυμένα» σιτάρια, των οποίων τα λέπυρα δεν αποχωρίζονται από το σπόρο μετά τη συγκομιδή, καθώς και λόγω της

μεγαλύτερης απόδοσής τους. Στις αρχές του 20^{ού} αιώνα τα μόνα «ντυμένα» σιτάρια με εύθραυστη ράχη που παρέμεναν στην καλλιέργεια ήταν το μονόκοκκο σιτάρι, το δίκοκκο και το σπέλτα (Κορπέτης, 2017; Arzani & Ashraf, 2017; Petrenko et al., 2018).

1.4 Η καλλιέργεια του Σιταριού στον κόσμο

Τα σιτηρά είναι φυτά με μεγάλη προσαρμοστικότητα και έτσι καλλιεργούνται σε όλο τον κόσμο, σε όλες τις χώρες, σε όλα τα κλίματα, εκτός από τις περιοχές που είναι πολύ θερμές και πολύ υγρές (τροπικές χώρες). Πρώτο στην καλλιέργεια είναι το κοινό ή μαλακό σιτάρι και, αμέσως μετά, το σκληρό σιτάρι (Χρήστος Αυγουλάς, 2013).

Στο σύνολο των 14 δισεκατομμυρίων στρεμμάτων που καλλιεργούνται με όλα τα είδη των φυτών σε παγκόσμια κλίμακα, τα 7 δισεκατομμύρια (το 50%) καλλιεργούνται με σιτηρά. Αυτό από μόνο του υπογραμμίζει την τεράστια σημασία των σιτηρών για την παγκόσμια γεωργική οικονομία, τη διατροφή και την επιβίωση του συνόλου του πληθυσμού της γης (Χρήστος Αυγουλάς, 2013).

Διακρίνονται σε σιτηρά των εύκρατων κλιμάτων (φθινοπωρινά ή χειμωνιάτικα) που κατάγονται από ημίξηρες περιοχές της ΝΔ Ασίας και της Μέσης Ανατολής και σε σιτηρά θερμών κλιμάτων (ανοιξιάτικα) που κατάγονται από θερμές περιοχές της ΝΑ Ασίας, της Κεντρικής Αμερικής, της Κεντρικής και Τροπικής Αφρικής (Χρήστος Αυγουλάς, 2013).

Τα φθινοπωρινά ή χειμωνιάτικα σιτηρά περιλαμβάνουν το σιτάρι (μαλακό και σκληρό), το κριθάρι, τη βρώμη και τη σίκαλη, που όλα μαζί καταλαμβάνουν παγκόσμια μία έκταση 3.5 δισεκατομμυρίων στρεμμάτων, από τα οποία 2.2 δισεκατομμύρια στρέμματα το σιτάρι, 0.8 δισεκατομμύρια στρέμματα το κριθάρι, 0.3 δισεκατομμύρια στρέμματα η βρώμη και 0.2 δισεκατομμύρια στρέμματα η σίκαλη (Χρήστος Αυγουλάς, 2013).

Η παγκόσμια παραγωγή σιτηρών (χειμωνιάτικων και ανοιξιάτικων) είναι τεράστια και ξεπερνά κάθε χρόνο τους 2100 εκατομμύρια τόνους. Από την παραγωγή αυτή, 650 εκατομμύρια τόνοι είναι σήμερα η παραγωγή του σιταριού (μαλακού και σκληρού), με την τάση καλλιέργειάς του να είναι σταθερά αυξητική και την παραγωγή να υπολογίζεται σε 720 εκατομμύρια τόνους κατά το 2019-2020 (Εικ. 9).

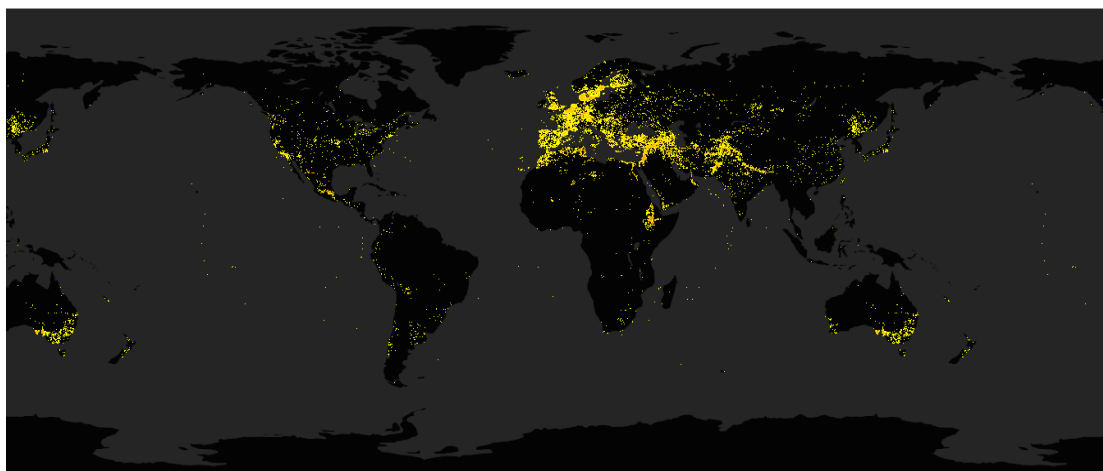
Η παραγωγή σιτηρών (πλην ρυζιού) στην Ευρωπαϊκή Ένωση κυμαίνεται κάθε χρόνο μεταξύ 265 και 270 εκατομμυρίων τόνων, από τους οποίους περίπου το 50% αφορά την παραγωγή σιταριού (Χρήστος Αυγουλάς, 2013).

Το 2017 στην Ελλάδα, το σύνολο των εκτάσεων που καλλιεργήθηκαν σε σιτηρά ήταν 8301886 στρέμματα. Από αυτά, τα 1634618 στρέμματα ήταν για το μαλακό σιτάρι και τα 4355262 στρέμματα για το σκληρό σιτάρι (Αρχή, 2017).

Οι μέσες στρεμματικές αποδόσεις των χειμωνιάτικων σιτηρών στη χώρα μας διαμορφώνονται ως εξής: μαλακό σιτάρι: 270-300 κιλά, σκληρό σιτάρι: 240-260 κιλά, κριθάρι: 230-250 κιλά, βρώμη και σίκαλη: 150 κιλά (Χρήστος Αυγουλάς, 2013).



Εικόνα 8: Συγκομιδή (Padulosi et al., 1995)



Εικόνα 9: Παγκόσμια καλλιέργεια Σίτου (*Triticum L.*, 2019)

1.5 Η ιστορία της καλλιέργειας του Σίτου στην Ελλάδα

Η ανάπτυξη της γεωργίας στον ελλαδικό χώρο, όπως προσδιορίζεται από τις αρχαιοβοτανικές έρευνες, σημειώνεται από την 7^η χιλιετία π.Χ.. Τα πρώτα σιτηρά που καλλιεργήθηκαν ήταν το μονόκοκκο (*T. monococcum* L.) (einkorn wheat), το δίκοκκο (*T. dicoccum* Schrank ex Schübler) (emmer wheat) και το *T. timopheevi* (Zhuk.) Zhuk. («ντυμένα» σιτάρια), το μαλακό (*T. aestivum* L.) και το σκληρό σιτάρι (*T. durum* Desf.) (γυμνόσπερμα σιτάρια), το δίστοιχο (*Hordeum vulgare* L var f. *distichon*) και το εξάστοιχο κριθάρι (*H. vulgare* L, f. *hexastichon*) («ντυμένο» και γυμνόσπερμο, αντίστοιχα). Αργότερα, στην Εποχή του Χαλκού (3000-1200 π.Χ.) εμφανίζονται το σιτάρι σπέλτα (*T. spelta* L.) («ντυμένο») και το κεχρί (*Panicum miliaceum* L.). Η επικράτηση των «ντυμένων» σιταριών συνεχίζεται, με κυρίαρχο είδος το μονόκοκκο σιτάρι, ιδιαίτερα σε νεολιθικές θέσεις της Βόρειας Ελλάδας (Jones et al., 2000; Βαλαμώτη, 2009).

Περίπου το 1350 π.Χ. (Υστερη Εποχή του Χαλκού) μία πυρκαγιά κατέστρεψε πολλές αποθήκες στον Άσσηρο Θεσσαλονίκης στις οποίες διατηρούνταν μεγάλες ποσότητες καρπών από καλλιέργειες. Συγκρίνοντας τα περιεχόμενα κάθε αποθήκης, έγινε σαφές ότι το μονόκοκκο σιτάρι (einkorn) και το σπέλτα (spelt), αναπτύχθηκαν μαζί ως μία μικτή καλλιέργεια που ονομαζόταν «maslin». Το δίκοκκο σιτάρι (emmer), το κριθάρι και το κεχρί καλλιεργούνταν επίσης. Και τα τρία ντυμένα με λέπυρα σιτάρια φυλάσσονταν υπό μορφή σταχυδίου. Η καλλιέργεια των ντυμένων με λέπυρα σιτηρών συνεχίζεται στην Εποχή του Σιδήρου σε διάφορες τοποθεσίες (Padulosi et al., 1995).

Κατά τη διάρκεια της κλασικής περιόδου, η σημασία τόσο του κριθαριού όσο και του ντυμένου με λέπυρα σίτου φαίνεται ότι έχει μειωθεί σημαντικά και έτσι έχουν αντικατασταθεί από τα γυμνόσπερμα σιτηρά. Ο λόγος για την παρακμή τους ήταν θέμα συζήτησης για πάνω από 50 χρόνια (Amouretti, 1986).

Καταγράφεται ένας παραλληλισμός μεταξύ της πτώσης του σπέλτα στη Γερμανία και της παρακμής του ντυμένου με λέπυρα σίτου στην Ελλάδα. Το 19^ο αιώνα το σπέλτα ήταν η κύρια καλλιέργεια αρτοποιήσιμων σιτηρών. Υπό το πρίσμα της παραδοσιακής καλλιέργειας, είχε μεγαλύτερη απόδοση από ότι το σιτάρι ψωμιού και συνεπώς άξιζε να καλλιεργηθεί, παρά το πρόβλημα της απομάκρυνσης των λέπυρων μετά τη

συγκομιδή. Με την άφιξη του εμπορικού λιπάσματος και της σύγχρονης καλλιέργειας φυτών, το σιτάρι άρτου εξελίχθηκε τόσο παραγωγικά όσο και το σπέλτα και έγινε η κύρια καλλιέργεια. Έτσι προτάθηκε μια παρόμοια οικονομική εξήγηση για την αρχαία Ελλάδα: πως κάποια μορφή γεωργικής εντατικοποίησης οδήγησε στην αύξηση της παραγωγής του γυμνόσπερμου σιταριού (Jasny, 1942).

Αντίθετα, υπάρχει και η άποψη που υποδηλώνει ότι το σιτάρι έγινε πιο σημαντικό από το κριθάρι λόγω της μείωσης της πληθυσμιακής πυκνότητας και της μικρότερης ανάγκης των αγροτών να επικεντρωθούν στις πιο αξιόπιστες αποδόσεις του κριθαριού. Όσον αφορά την αντικατάσταση του ντυμένου με λέπυρα σίτου από τα γυμνόσπερμα σιτηρά, υποδηλώνεται ότι «(...) η παραγωγή των τετραπλοειδών γυμνών σίτων σταδιακά εξελίχθηκε για να φτάσει σε επίπεδο αρκετά υψηλό, ώστε να γίνει ανώτερη στα μάτια των αγροτών, που αξιολογούν την παραγωγικότητα των δημητριακών με βάση το μέγεθος των σπόρων » (Sallares, 1991; Padulosi et al., 1995).

Οι ντυμένοι με λέπυρα σίτοι της αρχαίας Ελλάδας ήταν η τίφη (tiph), που αναγνωρίστηκε ως το *T. monococcum* L. (einkorn), καθώς και η ζέα (ζειά) ή όλυρα, που αντιστοιχούν στο *T. dicoccum* Schrank ex Schübler (emmer) ή/και το *T. spelta* L. (σπέλτα) (Jasny, 1944).

Στους ιστορικούς χρόνους που ακολουθούν, τα σιτηρά ή σιτώδη κατά το Θεόφραστο ή cerealia στα λατινικά κατά τον Πλίνιο που καλλιεργούνταν κυρίως στον ελλαδικό χώρο ήταν ο πυρός (σιτάρι) και η κριθή (κριθάρι) και δευτερευόντως η όλυρα, η τίφη, ο κέγχρος (κεχρί) και η ζειά (ή Ζέα) (Κορπέτης, 2017).

1.6 Παραδοσιακές ποικιλίες Σιταριού στην Ελλάδα

Ο Γρηγόριος Παλαιολόγος (1833) περιγράφει δύο κύρια είδη σιταριού που καλλιεργούνταν στην Ελλάδα, το Κοκκινόσιταρο ή Χονδροσίταρο ή Μαυρογένι ή Μαυραγάρι που σπέρνονταν στις πεδινές θέσεις και το Ασπροσίταρο ή Ψιλοσίταρο, το οποίο στην Αρκαδία ονομάζεται Ζουλίτσα, στη Φωκίδα Ραψάνι, στην Αττική Γραμμένι, στην Κόρινθο και στην Αχαΐα Βλαχοσίταρο και σπέρνονταν στα ψηλότερα και ορεινά μέρη. Λιγότερο σημαντικές ποικιλίες σιταριού που καλλιεργούνταν τότε ήταν, στο Αιγαίο στις υψηλές θέσεις το Κροκοδειλοσίταρο και στα χαμηλά μέρη το Φραγκοσίταρο, στην Αθήνα το Δεβέτσι (καμηλοδόντι), στον Ωρωπό ένα τρίστιχο και στρογγυλόκοκκο σιτάρι, ενώ στην Αχαΐα και την Ακαρνανία ο Γκρινιάς (Παλαιολόγος, 1835).

Αντίστοιχα, το 1914 ο Παναγιώτης Γεννάδιος καταγράφει τις ποικιλίες μαλακού σιταριού Ρουσιιά ή Ασπροσίταρο, Ψιλοσίταρο, Ζουλίτσα (Αρκαδίας), Ραψάνι (Θεσσαλίας και Φωκίδος), Γραμμένο (Αττικής), Βλαχοσίταρο (Κορινθίας, Αχαΐας), Ακανθιώτικο (Κύπρου) και τις ποικιλίες σκληρού σιταριού Δεβές, Μαυραγάρι ή Μαυρογένι (Μαυροθέρι στην Κύπρο) (Γεννάδιος, 1914).

Ο Θεοδόσιος Μελάς (1922) στη σιταρογραφία του ακολουθώντας τη μελέτη του Henry de Vilmorin (1880) περιγράφει τις ποικιλίες μαλακού σιταριού Ραψάνι και Γκρινιά, τις ποικιλίες καμπυλόσπερμου ή ημίσκληρου σιταριού Αρναούτ και Μαυραγάρι και τις ποικιλίες σκληρού σιταριού Ντεβές και Τριμήνι (Κορπέτης, 2017). Το 1929, ο Ιωάννης Παπαδάκης, Διευθυντής του Ινστιτούτου Καλλιτερεύσεως Φυτών (σήμερα Ινστιτούτο Σιτηρών), από τα μίγματα σπόρων σιταριού που καλλιεργούνταν στους ελληνικούς αγρούς διέκρινε και ξεχώρισε 87 τύπους σιταριού. Στη συνέχεια ακολουθώντας την κατάταξη που πρότεινε το 1921 ο John Percival, η οποία βασίστηκε κυρίως στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φυτών, κατέταξε και

περιέγραψε λεπτομερώς όλο το εγχώριο γενετικό υλικό σιταριού. Το γενετικό υλικό διαιρέθηκε σε τρεις ομάδες, του Μονόκοκκου, του Δίκοκκου και του Σίτου Σπέλτα. Στον πρώτο όμιλο του Μονόκοκκου Σίτου, βρήκε μόνο έναν τύπο (Καπλουτζάς). Στο δεύτερο όμιλο του Δίκοκκου Σίτου, διέκρινε τέσσερις Φυλές: του Δίκοκκου, του Πολωνικού, του Σκληρού και του Υβώδους Σίτου. Στον τρίτο όμιλο του Σίτου Σπέλτα, διέκρινε τρεις Φυλές: του Σπέλτα, του Κοινού και του Συμπαγούς Σίτου (Κορπέτης, 2017).

1.7 Παραδοσιακή επεξεργασία του Σίτου



Εικόνα 10: Ανακατασκευή της αρχαίας Αιγυπτιακής επεξεργασίας

Ο συνδυασμός αρχαιολογικών και εθνογραφικών δεδομένων δείχνει ότι εάν τα αποφλοιωμένα σιτάρια ελαφρώς υγραθούν, μπορούν να απολεπιστούν σε ένα ρηχό κονίαμα με γουδοχέρι χωρίς να συνθλιβονται οι κόκκοι. Μετά την ξήρανση, ο φλοιός διαχωρίζεται με το κοσκίνισμα από τους κόκκους και ο καθαρός κόκκος είναι στη συνέχεια έτοιμος για περαιτέρω επεξεργασία (Εικ. 10).

Έτσι, μετά τη συλλογή του σίτου από τα χωράφια, οι άνθρωποι έβαζαν τα στάχυα να στεγνώσουν σε ένα ρηχό αρχαίο κονίαμα (Εικ. 11). Εκεί έριχναν λίγο νερό στους κόκκους και στη συνέχεια τους χτυπούσαν (Bower, 1989; Padulosi et al., 1995).

Τα ελαφρώς βρεγμένα στάχυα πριν χτυπηθούν στο κονίαμα υφίστανται δύο αποτελέσματα. Πρώτον, κολλάνε μεταξύ τους και με αυτόν τον τρόπο τρίβονται μεταξύ τους. Ο φλοιός τους απομακρύνεται από τη ράχη του σίτου, απελευθερώνοντας τους κόκκους που παραμένουν ως επί το πλείστον άθικτοι. Δεύτερον, το νερό μαλακώνει το φλοιό και τον καθιστά εύκαμπτο, έτσι ώστε ολόκληροι οι κόκκοι να αναδύονται συχνά από το άθικτο στάχυ. Η ανάγκη ύγρανσης των σταχυών μπορεί να σχετίζεται με τη χρήση των ρηχών κονιαμάτων (Bower, 1989; Padulosi et al., 1995).

Μόλις τα στάχυα απελευθέρωναν όλους τους κόκκους, το υγρό μίγμα των φλοιών και των κόκκων έπρεπε να ξηρανθεί. Στις χώρες που είναι πολύ ζεστές αυτό πιθανόν να γινόταν εύκολα. Όμως σε χώρες που δεν ήταν τόσο ζεστές ή σε περιπτώσεις μεγάλων ποσοτήτων, η ξήρανση έπρεπε να γίνει με τεχνητή θέρμανση.

Το επόμενο βήμα είναι ο διαχωρισμός των φλοιών από τους κόκκους. Αυτό μπορεί να γίνει με συνδυασμό ζύμωσης και κοσκίνισματος (Padulosi et al., 1995).

Οι παραλλαγές αυτής της τεχνικής πρέπει να χρησιμοποιούνταν σε ολόκληρο τον αρχαίο κόσμο πριν από την έλευση του περιστροφικού μύλου.

Τα μεγέθη των εργαλείων και τα υλικά ήταν διαφορετικά: για παράδειγμα, τα κονιάματα παράγονταν από ξύλο στην Ευρώπη, ενώ στην Αίγυπτο χρησιμοποιήθηκε ασβεστόλιθος. Μόλις εφευρέθηκε ο περιστροφικός μύλος και εφαρμόστηκε μηχανοποίηση στην κατεργασία σίτου, επεκτάθηκε το εύρος των δυνατών λύσεων για



Εικόνα 11: Ανακατασκευή αρχαίας Αιγυπτιακής άλεσης (κονίαμα)

την αποφλοίωσή του (Padulosi et al., 1995).

1.8 Προϊόντα από Σιτάρι

1.8.1 Αλεύρι

Από τα δημητριακά αλλά και από άλλα αμυλούχα φυτά παράγεται το αλεύρι, μία λεπτή σκόνη, η οποία χρησιμοποιείται ως συστατικό σε διάφορα τρόφιμα. Η πιο συνήθης παραγωγή του είναι από το σιτάρι, αλλά και το καλαμπόκι, τη σίκαλη, το



Εικόνα 12: Διάφορα είδη άλευρων

κριθάρι, και το ρύζι. Παράγεται επίσης από τα όσπρια, όπως και τη σόγια, τα φιστίκια, τα αμύγδαλα και καρπούς δέντρων. Το αλεύρι ανήκει στις πρώτες ύλες, οι οποίες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ανθρώπινη διατροφή. Ο τρόπος της κατασκευής των αλεύρων κατά την

αρχαιότητα σε μεγάλο ποσοστό προσομοιάζει τις νεότερες μεθόδους, δεδομένου ότι οι περιγραφόμενοι από τους αρχαίους μύλοι αποτελούνταν από δύο θεμελιώδεις μυλόπετρες, όπως χρησιμοποιούνται και σήμερα. Τα άλευρα χωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες με διαφορετικές ποιότητες, οι οποίες διαφέρουν κατά τον τρόπο της άλεσής τους, το βαθμό κοσκινίσματος και την ποιότητα του σιταριού και των άλλων δημητριακών, από όπου προέρχονται. Τα άλευρα που προέρχονται από το σιτάρι χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, αυτή του σκληρού σίτου, αυτή του μαλακού και αυτή του ημίσκληρου. Στα παραγόμενα άλευρα από σκληρό σιτάρι υπάγεται και το σιμιγδάλι. Με την κατεργασία όλων των ποιοτήτων του σιταριού σε τελειοποιημένους μύλους παράγεται η φαρίνα, το κατεξοχήν αλεύρι της αρτοποιίας και της μακαρονοποιίας (Αλεύρι, 2020).

1.8.2 Ψωμί



Εικόνα 13: Το ψωμί παλιά

Από την αρχαιότητα ξεκινάει η ιστορία του ψωμιού στην Ευρώπη. Το πιο πιθανό είναι πως το πρώτο ψωμί που φτιάχτηκε ήταν μια εκδοχή πάστας σιτηρών, φτιαγμένης από καβουρδισμένους και αλεσμένους κόκκους δημητριακών και νερό και μπορεί να προέκυψε τυχαία κατά το μαγείρεμα ή και σκόπιμα μετά από πειραματισμό με αλεύρι ολικής άλεσης και νερό. Το πιο πιθανό είναι

να ήταν άζυμο. Λογικά, η εμφάνιση του ψωμιού με προζύμι τοποθετείται σε προϊστορικούς χρόνους, ενώ οι πρώτες μαρτυρίες εντοπίζονται στην αρχαία Αίγυπτο. Στην αρχαιότητα, η ιδέα ενός αυτοτελούς φούρνου που θα μπορούσε να προθερμανθεί, έχοντας μία πόρτα για πρόσβαση, φαίνεται να ήταν ελληνική. Στην αρχαία Ελλάδα το ψωμί ήταν από κριθάρι. Ο Σόλων είχε δηλώσει πως το ψωμί από σιτάρι θα φτιαχνόταν μόνο σε μέρες γιορτής. Τον 5^ο αι. π.Χ. στην Αθήνα υπήρχαν αρτοποιία που οι πολίτες μπορούσαν να αγοράσουν ψωμί, ενώ στη Ρώμη οι Έλληνες αρτοποιοί έκαναν την εμφάνισή τους το 2^ο αι. π.Χ., όταν η Μικρά Ασία πέρασε στη Ρωμαϊκή κυριαρχία. Η σημασία του ψωμιού στη διατροφή αντανακλάται και από το όνομα του υπόλοιπου γεύματος: *όψον* δηλαδή συνοδεία ψωμιού, όποιο κι αν ήταν το γεύμα. Κατά το Μεσαίωνα, στην Ευρώπη το ψωμί αποτελούσε όχι μόνο βασική τροφή, αλλά και μέρος του σερβίτσιου. Πιο συγκεκριμένα, ένα κομμάτι «μπαγιατίτικο» ψωμί χρησιμοποιούταν σαν απορροφητικό πιάτο, που κατά την ολοκλήρωση του γεύματος μπορούσε να φαγωθεί, να δοθεί στους φτωχούς ή να ταϊστεί στα ζώα. Μόλις το 15^ο αι. άρχισε να αντικαθίσταται από ξύλινες πιατέλες. Για πολλά χρόνια, το άσπρο ψωμί προτιμούνταν από τους πλούσιους, ενώ οι φτωχοί έτρωγαν μαύρο (ολικής άλεσης) ψωμί. Τα πράγματα αντιστράφηκαν όμως στα τέλη του 20^{ου} αι., εξαιτίας της υψηλής διατροφικής αξίας του ψωμιού ολικής άλεσης, το οποίο πλέον οι άνθρωποι προτιμούν σε σχέση με το άσπρο ψωμί. Στη σύγχρονη εποχή, η βιομηχανοποίηση του ψήσιματος του ψωμιού αποτέλεσε ένα καθοριστικό βήμα για τη δημιουργία του σύγχρονου κόσμου. Ο Otto Frederick Rohwedder θεωρείται ο πατέρας του ψωμιού σε φέτες, ο οποίος κατάφερε το 1928 να εφεύρει μια μηχανή που τεμάχιζε και τύλιγε το ψωμί σε συσκευασία. Μία άλλη σημαντική αλλαγή συνέβη το 1961, με την ανάπτυξη της μεθόδου Chorleywood, που χρησιμοποιούσε την έντονη μηχανική επεξεργασία της ζύμης για να μειώσει δραματικά την περίοδο της ζύμωσης και τον χρόνο που απαιτείται για να παραχθεί μια φραντζόλα, σε βάρος όμως της γεύσης και της θρεπτικής αξίας. Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιείται πλέον ευρέως σε μεγάλα εργοστάσια παγκοσμίως (*Φωτογραφίες Μνημες Παραδοση*, 2020).

Το ψωμί στην Ελλάδα

Το αιγυπτιακό αλεύρι στην Ελλάδα από το οποίο και ξεκίνησε το ψήσιμο του ψωμιού, το έφεραν οι Έλληνες ναυτικοί και έμποροι. Περισσότερο δημοφιλές ήταν το λευκό ψωμί και μεταξύ των πόλεων υπήρχε πολύ έντονος ανταγωνισμός για το καλύτερο ψωμί. Η Αθήνα «καμάρωνε» για τον Θεάριο, τον καλύτερο αρτοποιό της, το όνομα του οποίου βρισκόταν στα γραπτά πολλών συγγραφέων. Αρτοποιία εμφανίστηκαν κατά το 2^ο αιώνα μ.Χ.. Ανάμεσα στις πολλές ποιότητες ψωμιού που παρασκευάζονταν στην αρχαία Ελλάδα ήταν ο ζυμίτης, από αλεύρι, νερό και προζύμι, ο άζυμος, από αλεύρι και νερό, ο σμιγδαλίτης, από λεπτότατο αλεύρι προερχόμενο από καλής ποιότητας σιτάρι κ.ά.

Στο γερμανικό Μουσείο Ψωμιού που λειτουργεί στην πόλη Ουλμ, τα ωραιότερα εκθέματα είναι τέσσερα ελληνικά ειδώλια του 5^{ου} αιώνα π.Χ., προερχόμενα από τη Βοιωτία, με γυναικείες μορφές. Στα ειδώλια εικονίζεται το άλεσμα του σταριού σε γουδί, το πλάσιμο της ζύμης, το ψήσιμο του ψωμιού και οι άρτοι έτοιμοι προς πώληση και βρώση (*Φωτογραφίες Μνημες Παραδοση*, 2020).



Εικόνα 14: Βυζαντινή σφραγίδα αρτοποιείου, επιγραφή ΠΡΟΚΛΟΥ, 7^{ος}-8^{ος} αιώνας

Το ψωμί στη θρησκεία

Το ψωμί στην Ορθόδοξη Χριστιανική θρησκεία αποτελεί ένα πολύ σημαντικό στοιχείο. Στην Καινή Διαθήκη περιγράφεται το θαύμα που έκανε ο Ιησούς Χριστός, στο οποίο με πέντε άρτους και δύο ψάρια χόρτασε 5000 ανθρώπους. Επίσης ο Χριστός παρομοίαζε τον εαυτό του στους μαθητές του σαν άρτο, τον οποίον όποιος τρώει θα έχει αιώνια ζωή. Στο Μυστικό Δείπνο ο Ιησούς ευλόγησε ένα ψωμί, το έκοψε σε κομμάτια και είπε: «Λάβετε, φάγετε, αυτό είναι το σώμα μου». Μετά ευλόγησε το κρασί και έδωσε το ποτήρι του σε όλους και είπε: «Πιείτε από αυτό όλοι, αυτό είναι το αίμα μου». Έτσι σήμερα, οι χριστιανοί στη Θεία Κοινωνία μεταλαμβάνουν «Σώμα και Αίμα Χριστού». Με παρόμοιο τρόπο χρησιμοποιείται και στον Καθολικισμό. Στην προσευχή που έδωσε ο ίδιος ο Χριστός, υπάρχει αίτημα για τον άρτον τον επιούσιον. Στην εκκλησία, χωρίς άρτο, δεν είναι δυνατόν να τελεσθεί θεία λειτουργία. Ο άρτος πρέπει να είναι καλά ζυμωμένος και να έχει την σφραγίδα του σταυρού και την επιγραφή «ΙΗΣΟΥΣ ΧΡΙΣΤΟΣ ΝΙΚΑ». Ένα μέρος του άρτου χρησιμοποιείται από τον ιερέα στη Θεία Κοινωνία, και το υπόλοιπο γίνεται αντίδωρα που μοιράζονται στους πιστούς (Χ.Πάπας, 2014).

Ο *έξανατέλλων* χόρτον τοῖς κτήνεσι καὶ γλόην τῇ δουλείᾳ τῶν ἀνθρώπων τοῦ ἐξαγαγεῖν ἄρτον ἐκ τῆς γῆς· καὶ οἶνος εὐφραίνει καρδίαν ἀνθρώπου τοῦ ἰλαρῦναι πρόσωπον ἐν ἐλαίῳ, καὶ ἄρτος καρδίαν ἀνθρώπου στηρίζει (Νεόφυτου Βάμβα, 2020, ΨΑΛΜΟΣ).

1.8.3 Ζυμαρικά

Από τα πιο διαδεδομένα και προσιτά στον άνθρωπο φαγητά είναι τα ζυμαρικά. Σχεδόν κάθε χώρα έχει τη δική της μοναδική έκδοση αυτού του δημοφιλούς, φθηνού βασικού είδους τροφής.

Στη Γερμανία και την Ουγγαρία έχουν *spraetzle*, στην Ελλάδα, *μανέστρα*, στην Πολωνία, παρασκευάζουν *τσεπο-ειδή* μακαρόνια που ονομάζονται *pielegi*, ενώ οι εβραϊκές οικογένειες *Ashkenazi* φτιάχνουν ζυμαρικά *kneplach*.

Στην πραγματικότητα, το πρώτο που έρχεται στο μυαλό κάποιου όταν σκέφτεται τα ζυμαρικά είναι το ιταλικό φαγητό και οι περισσότεροι άνθρωποι πιστεύουν ότι προέρχονται από εκεί. Ενώ τα ζυμαρικά είναι, παραδοσιακά, ιταλικά, έχουν στην πραγματικότητα μία πολύ αρχαία ιστορία που καθιστά σχεδόν αδύνατο να γνωρίζουμε ποιος τα δημιούργησε πρώτος (*Ιστορία ζυμαρικών*, 2020).

Η ιστορία των ζυμαρικών είναι δύσκολο να εντοπιστεί για διάφορους λόγους. Στα ιταλικά η λέξη «ζυμαρικά» μεταφράζεται σε «πάστα» η οποία είναι μία αναφορά για τη ζύμη που φτιάχνεται από αλεύρι και νερό ή αυγά. Αυτά τα υλικά όμως υπάρχουν εδώ και αιώνες και παρασκευάζονται πολλά φαγητά από αυτά. Αυτό καθιστά δύσκολο να διαφοροποιηθούν τα ζυμαρικά από άλλα αρχαία φαγητά που παρασκευάζονται από τα ίδια αυτά συστατικά (*Ιστορία ζυμαρικών*, 2020).



Εικόνα 15: Χειροποίητα ζυμαρικά

Ο Μάρκο Πόλο θεωρείται ότι έφερε τα ζυμαρικά από την Κίνα στην Ιταλία το 1292 μ.Χ., αν και πολλοί Ιταλοί δε δέχονται αυτή την εκδοχή, αφού τα μακαρόνια παράγονταν στο Παλέρμο της Σικελίας από το 1154 μ.Χ. (Nzeim, 2014).

Ο σκληρός σίτος είναι το καλύτερο είδος σιταριού για την παραγωγή ζυμαρικών, λόγω της υψηλής του περιεκτικότητας σε γλουτένη και τη χαμηλή υγρασία. Η ζύμη σκληρού σίτου πιέζεται σε φύλλα, κόβεται σε διάφορα σχήματα και μαγειρεύεται πριν από το σερβίρισμα.

Ένα από τα πιο χαρακτηριστικά στοιχεία των ζυμαρικών είναι το πόσο λίγο έχουν αλλάξει κατά τη διάρκεια των αιώνων. Είναι ακόμα κατασκευασμένα με τα ίδια βασικά συστατικά και τις τεχνικές που είχαν από την αρχαιότητα (Ιστορία ζυμαρικών, 2020).

1.8.4 Ουίσκι και μύρα

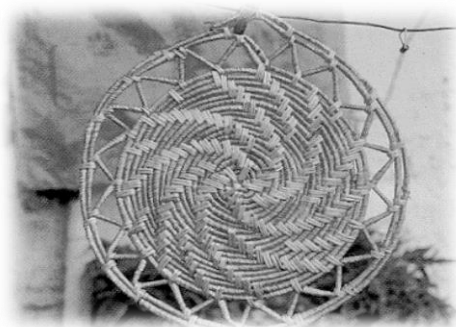
Από ιεραπόστολους μοναχούς στην Ιρλανδία παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το ουίσκι κατά τον 6^ο αιώνα. Η απόσταξη ουίσκι στα Γαελικά (Ιρλανδικά) ονομάζεται uisce breatha, που σημαίνει «νερό της ζωής». Κατοχικοί Βρετανοί στρατιώτες, το 12^ο αιώνα, μπερδεύαν την προφορά και τελικά βγήκε το «whisky» (Hampson, 2020).

Η ονομασία «ουίσκι» περιγράφει πολλά είδη. Κάθε περιοχή/χώρα που παράγει ουίσκι έχει τους δικούς της κανόνες για το ποτό αυτό έτσι ώστε να θεωρείται επίσημο. Το ουίσκι, με τον απλούστερο όρο, αποτελείται από νερό, σιτάρι και μαγιά και ωριμάζει σε δρύινα βαρέλια. Ο τρόπος που χρησιμοποιούνται και περιεργάζονται αυτά τα υλικά είναι που κάνει όλες τις διαφορετικές ποικιλίες. Με την προσθήκη λυκίσκου στα τρία υλικά που προαναφέρθηκαν γίνεται η παρασκευή μύρας (Ουίσκι, 2020). Το σιτάρι είναι σήμερα το δεύτερο πιο κοινό δημητριακό που χρησιμοποιείται στη ζυθοποιία. Το κριθάρι είναι το πιο διαδεδομένο. Οι πιο δημοφιλείς μύρες που είναι φτιαγμένες από σιτάρι είναι οι γερμανικές Weiss, Hefeweizen ή Weizenbier, για τις οποίες ο νόμος προβλέπει ότι πρέπει να περιέχουν 50% σιτάρι (Hampson, 2020).



Εικόνα 16: Ουίσκι και μύρα από Σιτάρι

1.8.5 Διακόσμηση



Εικόνα 17: Καλάθι που φτιάχτηκε από το άχυρο σιταριού einkorn (Padulosi et al., 1995)

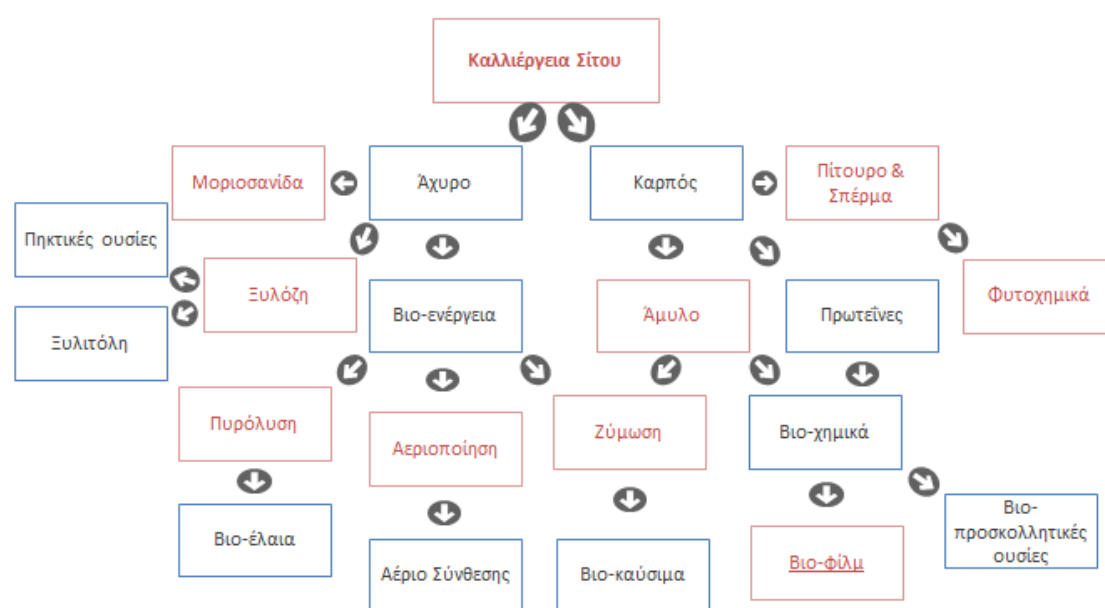
Πέρα από τα σπέρματα του σιταριού που είναι χρήσιμα για την παρασκευή τροφής, χρησιμοποιούνται και οι μίσχοι του από τους οποίους φτιάχνονται πολλά είδη διακόσμησης αλλά και χρήσιμα αντικείμενα όπως καλάθια. Η τέχνη της ύφανσης με το σιτάρι (άχυρο), είναι σχεδόν τόσο παλιά όσο και το ίδιο το σιτάρι και έχει διαδραματίσει σημαντικό ρόλο σε τελετουργίες συγκομιδής για πολλούς διαφορετικούς πολιτισμούς. Οι αρχαίοι

Αιγύπτιοι πίστευαν σε πνεύματα που ζούσαν στο σιτάρι. Με την αποθήκευση των τελευταίων σπόρων σιταριού και την ύφανσή τους σε ένα στολίδι, ο αγρότης παρείχε ένα σπίτι για το πνεύμα μέχρι την επόμενη καλλιεργητική περίοδο (Debra Spielmaker, 2020).

1.8.6 Άλλα προϊόντα από την εκμετάλλευση Σίτου

Όπως προαναφέρθηκε, ο σίτος καλλιεργείται κυρίως για την παραγωγή του καρπού του, με τον οποίο οι άνθρωποι φτιάχνουν τρόφιμα και ποτά. Όμως ο σίτος χρησιμοποιείται για την παρασκευή διάφορων άλλων προϊόντων, τα οποία παράγονται από όλα τα σημεία του φυτού και όχι μόνο από τον καρπό του.

Στην παρακάτω εικόνα (Εικ. 18) φαίνονται όλα τα προϊόντα που μπορούν να παραχθούν από το σιτάρι.



Εικόνα 18: Προϊόντα από την εκμετάλλευση του Σίτου (Xu et al., 2019)

1.9 Η διαφορετικότητα των ειδών

Μετά την εξημέρωση των φυτών από τους ανθρώπους, τα φυτά μεταβλήθηκαν δραματικά. Η συνολική γενετική αλλαγή που επιτεύχθηκε από τους αγρότες τα τελευταία 10000 χρόνια είναι τεράστια (Araus et al., 2007).

Με την ανάπτυξη της σύγχρονης επιστήμης τους τελευταίους αιώνες, οι βοτανολόγοι και οι ιστορικοί προσπάθησαν να εξηγήσουν την προέλευση των καλλιεργούμενων φυτών και την εξέλιξή τους με την εξημέρωση σε επιστημονική βάση. Τα ιστορικά, τα γλωσσικά και τα λαογραφικά είδη αποδείξεων, από μόνα τους, δεν επαρκούν για να αποκαλύψουν την προέλευση των καλλιεργούμενων φυτών αλλά χρειάζονται και οι βοτανικές, οι γενετικές και οι αρχαιολογικές μελέτες. Η προέλευση και η εξέλιξη ενός καλλιεργούμενου φυτού μπορεί να μελετηθεί καλύτερα μετά την ταυτοποίηση του άγριου προγόνου του και την τρέχουσα και προηγούμενη κατανομή αυτού του προγόνου. Αυτό μπορεί να υποδεικνύει τις αλλαγές που οδήγησαν στην εξημέρωση καθώς και στον τόπο της αρχικής καλλιέργειας. Ωστόσο, όταν δεν υπάρχει τέτοιος

άγριος πρόγονος ή εξαφανίζεται, η κατανόηση του πλήρους ιστορικού αυτού του καλλιεργούμενου φυτού είναι πολύ δύσκολη (Feldman, 2000).

2.Βοτανική Σίτου

Ο Columella (4-70 μ.Χ.) και άλλοι βοτανολόγοι της κλασσικής περιόδου, καθώς και βοτανικοί του 16^{ου} και του 17^{ου} αιώνα, διαίρεσαν τα σιτάρια σε δύο ομάδες. Η πρώτη ήταν η ομάδα *Triticum* που σε αυτή ανήκαν όλα τα γυμνόσπερμα σιτάρια και η δεύτερη ήταν η ομάδα *Zea* στην οποία συμπεριλαμβάνονταν όλα τα ντυμένα με λέπυρα σιτάρια (Percival, 2001).

Ο Carl Linnaeus, ο οποίος θεωρείται ως ο «πατέρας της σύγχρονης ταξινόμησης» (Linnaeus, 2007), το 18^ο αιώνα αναγνώρισε 5 είδη, που ήταν όλα καλλιεργούμενα και ήταν τα εξής:

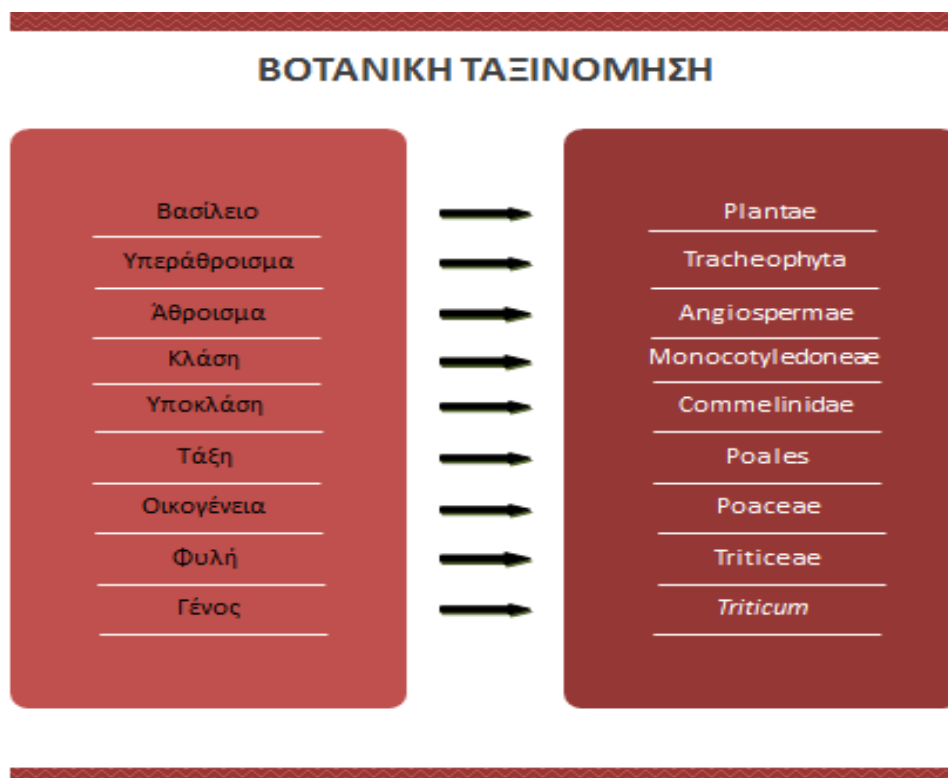
1. *T. aestivum*, ένα ανοιξιιάτικο σιτάρι με άγανα
2. *T. hybernum*, ένα χειμωνιάτικο σιτάρι χωρίς άγανα
3. *T. turgidum*, ή αλλιώς το σιτάρι Rivet
4. *T. monococcum*, ή αλλιώς το σιτάρι Einkorn

Μεταγενέστερες ταξινομήσεις περιέγραψαν και άλλα είδη καλλιεργημένου σίτου με μικρές διαφοροποιήσεις μεταξύ τους, όπως το αν είναι χειμερινά ή ανοιξιιάτικα σιτάρια. Μέχρι τα μέσα του 19^{ου} αιώνα, τα άγρια σιτάρια δεν είχαν περιγραφεί εξαιτίας της δυσκολίας που αφορούσε τη διεξαγωγή βοτανικής εξερεύνησης στην Εγγύς Ανατολή, όπου αναπτύσσονταν (Percival, 2001).

2.1 Βοτανική ταξινόμηση Σίτου

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η βοτανική ταξινόμηση του σιταριού.

Πίνακας 1: Βοτανική ταξινόμηση Σίτου (*Triticum* L., 2010)



2.2 Γονιδιωματική εξέλιξη Σίτου

Το γένος *Triticum* συμπεριλαμβάνει 7 βασικούς χρωμοσωμικούς αριθμούς. Τα είδη του ταξινομούνται σε 3 ομάδες, τα διπλοειδή ($2n = 2x = 14$ χρωμοσώματα), τα τετραπλοειδή ($2n = 4x = 28$ χρωμοσώματα) και τα εξαπλοειδή ($2n = 6x = 42$ χρωμοσώματα) σιτάρια, ανάλογα με τον αριθμό των χρωμοσωμάτων τους (Roehlman, 1987). Τα πολυπλοειδή είδη, προκύπτουν από τον υβριδισμό του γένους *Triticum* με το πολύ κοντινό γένος *Aegilops* (Redwood & Wye, 2001), όπως προαναφέρθηκε. Τα γονιδιώματα που υπάρχουν στα διάφορα είδη σιταριού είναι 4: A, B, D και G. Τα είδη *T. turgidum* (με γονιδίωμα AABB) και *T. timopheevii* (με γονιδίωμα AAGG), ανήκουν στα τετραπλοειδή και είναι πολυφυλετικά είδη. Τα 2 αυτά είδη, παίρνουν το A γονιδιόματά τους από το είδος *T. urartu*. Τα γονιδιώματα B και G σχετίζονται με το γονιδίωμα του *Ae. speltoides* (Redwood & Wye, 2001; Arzani & Ashraf, 2017).

Τα διπλοειδή καλλιεργούμενα σιτάρια φέρουν συνήθως AA γονιδίωμα, ενώ τα τετραπλοειδή AABB γονιδίωμα και τα εξαπλοειδή AABBDD γονιδίωμα.

Το *Triticum dicoccoides* ανήκει στα διπλοειδή και φέρει γονιδίωμα AB. Από αυτό προήλθε το δίκοκκο σιτάρι (emmer) (Redwood & Wye, 2001).

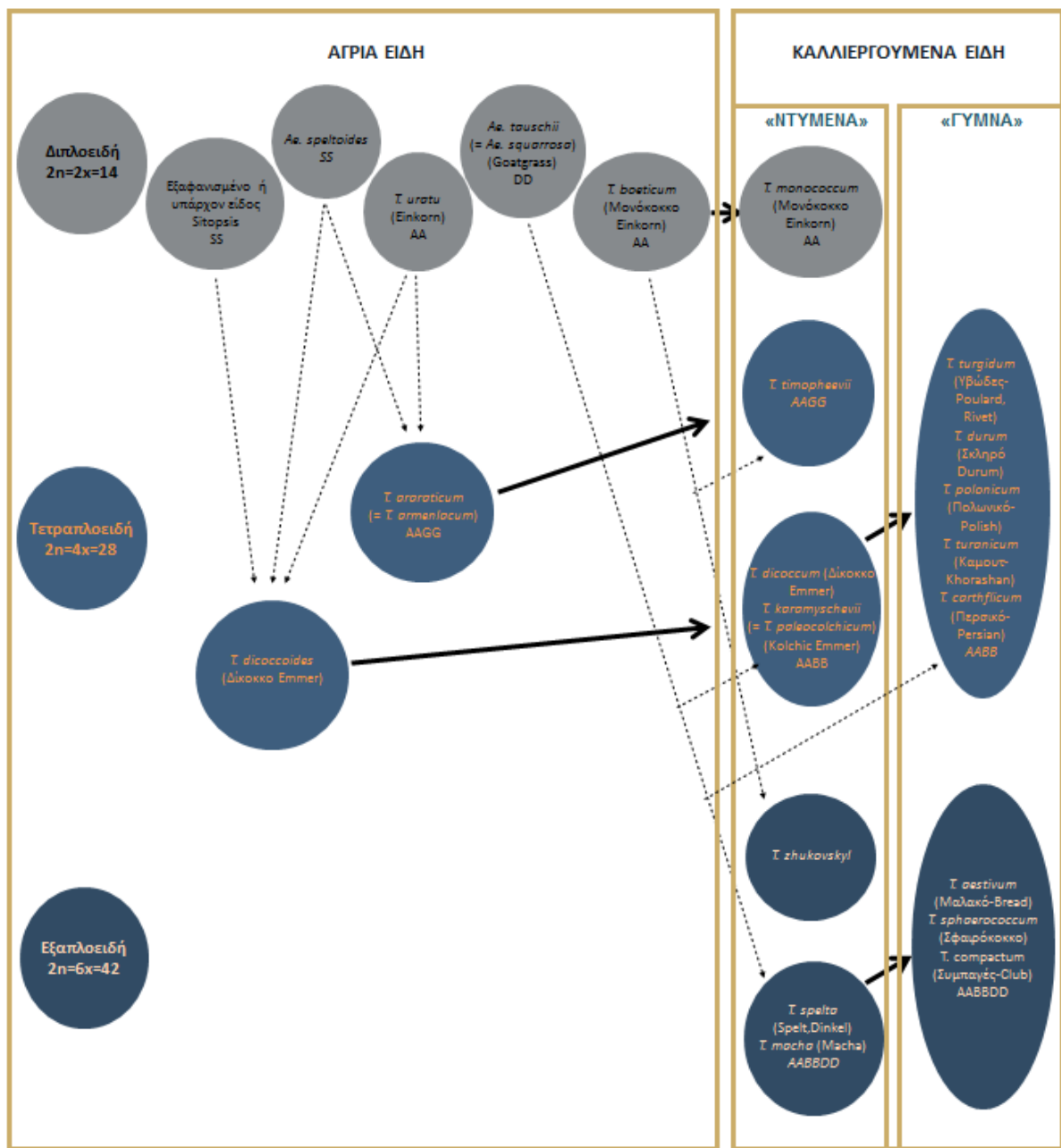
Με αντίστοιχες διασταυρώσεις δημιουργήθηκαν και τα τετραπλοειδή είδη, όπως το *T. turgidum* (AABB). Το *T. spelta*, δημιουργήθηκε από υβριδισμό που έγινε μεταξύ των ειδών *T. dicoccum* και *T. taushii*, το οποίο φέρει DD γονιδίωμα. Με τη διασταύρωση αυτή το *T. aestivum* ανήκει στα εξαπλοειδή είδη (AABBDD) (Percival, 2001).

Στην **Εικόνα 19** φαίνονται οι διασταυρώσεις που έγιναν μεταξύ των σιταριών και τα υβρίδια που δημιουργήθηκαν από αυτές τις διασταυρώσεις.

Στον παρακάτω πίνακα (**Πιν. 2**) φαίνονται τα είδη του σιταριού ανάλογα με την πολυπλοειδία τους, την κατάσταση και το είδος σταχυού, των ειδών και των υποειδών του γένους *Triticum*.

Πίνακας 2: Πολυπλοειδία, κατάσταση και είδος σταχυού των ειδών και των υποειδών του γένους *Triticum* (Redwood & Wye, 2001)

Πολυπλοειδία	Κατάσταση	Στάχυ	Είδος	Υποείδος
2x	Άγριο	«ντυμένο», εύθραστο	<i>T.</i> <i>monococcum</i>	<i>aegilopoides</i>
	Καλλιεργούμενο	«ντυμένο», μη εύθραστο	<i>T.</i> <i>monococcum</i>	<i>monococcum</i>
	Άγριο	«ντυμένο», εύθραστο	<i>T. urartu</i>	
4x	Άγριο	«ντυμένο», εύθραστο	<i>T. turgidum</i>	<i>diccoides</i>
	Καλλιεργούμενο	«ντυμένο», μη εύθραστο	<i>T. turgidum</i>	<i>diccon</i> <i>paleocolchieum</i>
		«γυμνό», μη εύθραστο	<i>T. turgidum</i>	<i>durum, turgidum,</i> <i>turanicum,</i> <i>polonicum,</i> <i>carthlicum,</i> <i>isphahanicum</i>
	Άγριο	«ντυμένο», εύθραστο	<i>T.</i> <i>timopheevii</i>	<i>armeniaeum</i>
	Καλλιεργούμενο	«ντυμένο», μη εύθραστο	<i>T.</i> <i>timopheevii</i>	<i>timopheevii</i>
6x	Καλλιεργούμενο	«ντυμένο», εύθραστο	<i>T. aestivum</i>	<i>macha, tibetanum</i>
		«ντυμένο», μερικώς εύθραστο	<i>T. aestivum</i>	<i>spelta, vavilovii,</i> <i>yunanense</i>
		«γυμνό», μη εύθραστο	<i>T. aestivum</i>	<i>aestivum,</i> <i>compactum,</i> <i>sphaerococcum,</i> <i>petropavlovskiy</i>
	Καλλιεργούμενο	«ντυμένο», μη εύθραστο	<i>T. zhukovskiy</i>	

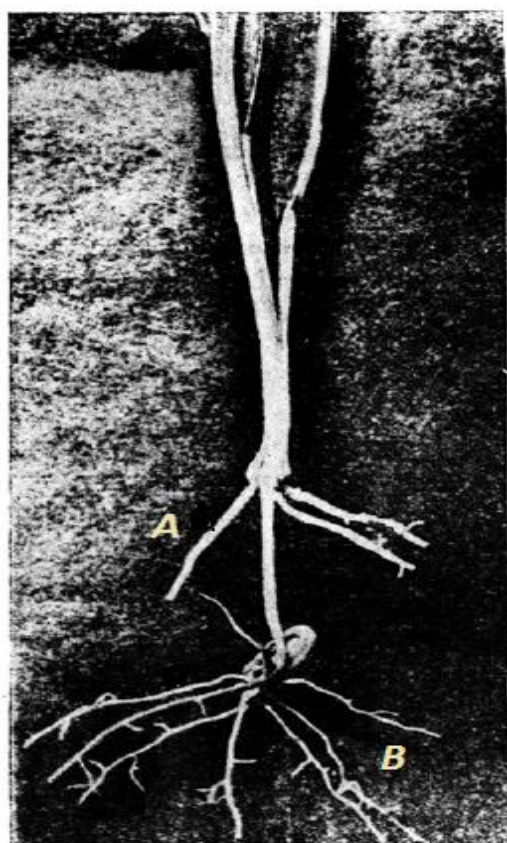


Εικόνα 19: Εξέλιξη, σύσταση γονιδιώματος και χαρακτηριστικά κόκκων των διαφόρων ειδών του γένους *Triticum* και του συμμετέχοντος σχετικού γένους *Aegilops* (Ενάγγελος Γ. Κορπέτης, 2017)

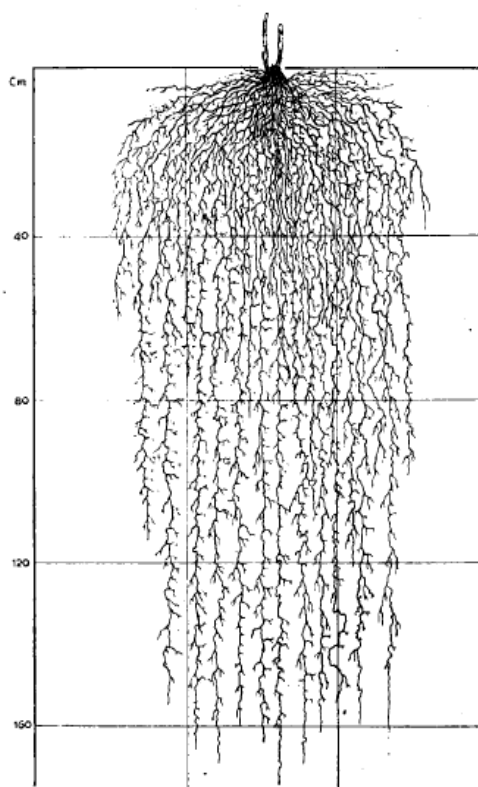
2.3 Μορφολογική περιγραφή Σίτου

2.3.1 Ρίζες

Το σιτάρι φέρει θυσσανώδες ριζικό σύστημα που αποτελείται από δύο ειδών ρίζες, τις εμβρυακές και τις μόνιμες (**Εικ. 20**). Κατά το φύτεμα εμφανίζονται πρώτες οι εμβρυακές ρίζες που είναι 3-8 και οι οποίες βγαίνουν στο βάθος σποράς. Έχουν πλευρικές διακλαδώσεις, είναι λεπτές, ισοδιαμετρικές και μερικές φορές φτάνουν σε βάθος μέχρι και ενός μέτρου. Είναι πολύ χρήσιμες για τη διατροφή του φυτού στα πρώτα στάδια ανάπτυξής του. Μόλις δημιουργηθούν οι μόνιμες ρίζες, οι εμβρυακές τις περισσότερες φορές αχρηστεύονται (Υφούλης, 1979).



Εικόνα 20: Οι ρίζες σε φυτάριο Σιταριού (A μόνιμες και B εμβρυακές)



Εικόνα 21: Πλήρες ριζικό σύστημα Σιταριού

Οι μόνιμες ρίζες (δευτερογενείς) βγαίνουν μετά από της εμβρυακές από το σταυρό. Σταυρός ονομάζεται ο κόμβος του στελέχους που βρίσκεται λίγο κάτω από την επιφάνεια του εδάφους και αποτελεί τη μεταβατική ζώνη μεταξύ στελέχους και ριζών. Συνεπώς, το βάθος στο οποίο αναπτύσσονται οι μόνιμες ρίζες δεν επηρεάζεται από το βάθος σποράς (Υφούλης, 1979). Οι ρίζες αυτές είναι παχύτερες, σκληρότερες και πιο ισχυρές από τις εμβρυακές ρίζες, εκτείνονται προς όλες τις κατευθύνσεις (πλάγια και κάτω) και φέρουν πολυάριθμα ριζικά τριχίδια. Με αυτόν τον τρόπο, το φυτό σταθεροποιείται στο έδαφος. Δεν υπάρχει κύρια ρίζα και, έτσι, ο τύπος της ρίζας του σιταριού είναι θυσσανωτός (**Εικ. 21**), όπως προαναφέρθηκε. Το βάθος των περισσότερων ριζών είναι 40-80cm, όμως μπορούν να φτάσουν και τα 2m. Η

ανάπτυξη του ριζικού συστήματος σταματά μόλις αρχίσει η άνθηση (Συμεωνίδης, 2011).

2.3.2. Στέλεχος

Το ύψος του στελέχους του σιταριού αποτελείται από ένα κενό κυκλικό σωλήνα, ο οποίος τις περισσότερες φορές κυμαίνεται από 60 έως 150cm και έχει άμεση εξάρτηση από την ηλικία, τη γονιμότητα και την υγρασία του εδάφους στο οποίο αναπτύσσεται το φυτό. Το πάχος του καλαμιού κυμαίνεται από 3 έως 10mm (Υφούλης, 1979).

Το φυτό μπορεί να έχει περισσότερα από ένα στελέχη, λόγω του αδελφώματος, όμως δεν παράγουν όλα γόνιμο στάχυ. Στις πρώτες 10 με 15 ημέρες του φυτού που έχει αποκτήσει αρκετά φύλλα, εμφανίζονται στις μασχάλες των φύλλων αυτών πλευρικοί οφθαλμοί, κάθε ένας από τους οποίους μπορεί να δώσει και ένα δευτερεύον στέλεχος που ονομάζεται αδέλφι (Todd, 1867; Γεώργιος Αθ. Παλάτος, 2006).

Από το σταυρό ξεκινούν τα πρώτα αδέρφια. Από αυτά μπορούν να σχηματιστούν και τριτεύοντα στελέχη (Todd, 1867). Ο αριθμός των αδελφιών ενός φυτού μπορεί να ξεπεράσει κατά πολύ τα 100, αν υπάρχει ελεύθερος χώρος και ευνοϊκές συνθήκες (Εικ. 22) (Υφούλης, 1979).

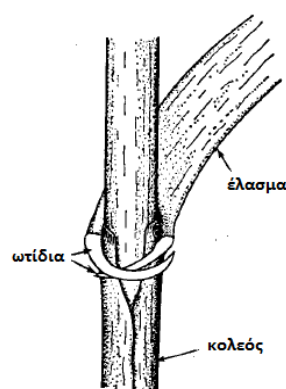
Η αδελφοποίηση του σίτου έχει πολύ σημαντική πρακτική σημασία. Όταν το έδαφος έχει αραιό φύτεμα για οποιονδήποτε λόγο (π.χ. μικρή βλαστική δύναμη, παγωνιές, αρρώστιες), τα αδέρφια, που θα δημιουργηθούν, θα αναπληρώσουν μερικώς το κακό φύτεμα. Το μειονέκτημα του αδελφώματος είναι πως όταν τα αδέρφια δεν βγουν ταυτόχρονα, αναπτύσσονται ανομοιόμορφα και ωριμάζουν σε διαφορετικό χρόνο, οπότε δημιουργούν προβλήματα κατά τη συγκομιδή (Klippart, 1859).



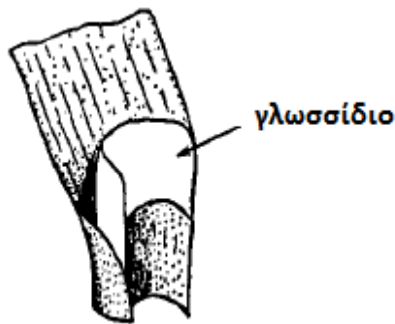
Εικόνα 22: Σιτάρι με περίπου 150 αδέρφια

2.3.3 Φύλλα

Το φύλλο αποτελείται από δύο μέρη, τον κολεό και το έλασμα (Εικ. 23), που είναι είτε λεία είτε τριχωτά. Ο κολεός περιβάλλει το στέλεχος. Στο μέρος που ο κολεός ενώνεται με τον αντίστοιχο κόμβο, υπάρχει ένας μασχαλιαίος οφθαλμός (Klippart, 1859). Όταν ο μασχαλιαίος οφθαλμός βρίσκεται κοντά στο έδαφος, μπορεί να αναπτυχθεί σε καινούργιο βλαστό, το αδέλφι (Γεώργιος Αθ. Παλάτος, 2006). Το έλασμα είναι το ανώτερο μέρος του φύλλου, είναι επίμηκες και συνήθως έχει μία κλίση προς τα δεξιά. Το έλασμα φέρει κατά μήκος τα νεύρα, τα οποία είναι οι ηθμαγγειώδεις δεσμίδες οι οποίες μαζί με μερικά επιδερμικά κύτταρα συντελούν στη στερεότητα του φύλλου. Στο μέρος που ενώνεται ο κολεός με το έλασμα υπάρχει συνήθως το γλωσσίδιο, ένα μικρό μεμβρανώδες εξάρτημα που φέρει τριχίδια (Εικ. 24). Δίπλα στο γλωσσίδιο υπάρχουν

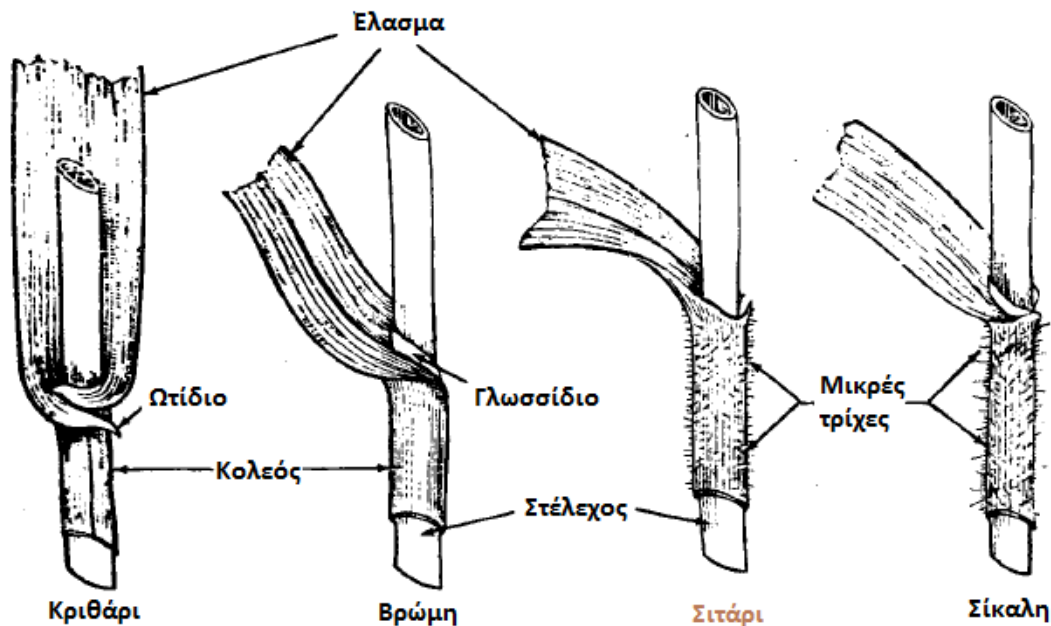


Εικόνα 23: Μέρη φύλλου Σίτου



Εικόνα 24: Το γλωσσίδιο που βρίσκεται εκεί που ενώνεται το έλασμα με τον κολεό

μερικές φορές και δύο άλλα εξαρτήματα, τα ωτίδια, που περιβάλλουν το στέλεχος και φέρουν επίσης τριχίδια (Εικ. 23) (Συμεωνίδης, 2011). Τα φύλλα φέρουν στομάτια και στις δύο επιφάνειες. Σε περιόδους ξηρασίας τα φύλλα συστρέφονται για να κλείσουν τα στομάτια και να περιορισθεί η διαπνοή. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά αποτελούν διακριτικό γνώρισμα μεταξύ του κριθαριού, της βρώμης, του σιταριού και της σίκαλης (Εικ. 25) (Υφούλης, 1979).



Εικόνα 25: Διαφοροποίηση των μικρών χειμερινών σιτηρών

2.3.4 Άνθη

Στην κορυφή του στελέχους το φυτό φέρει την ταξιανθία, η οποία φέρει σταχίδια, τα οποία είναι τοποθετημένα εναλλάξ πάνω στον κύριο αρθρωτό άξονα που λέγεται ράχη (Κορπέτης, 2017).

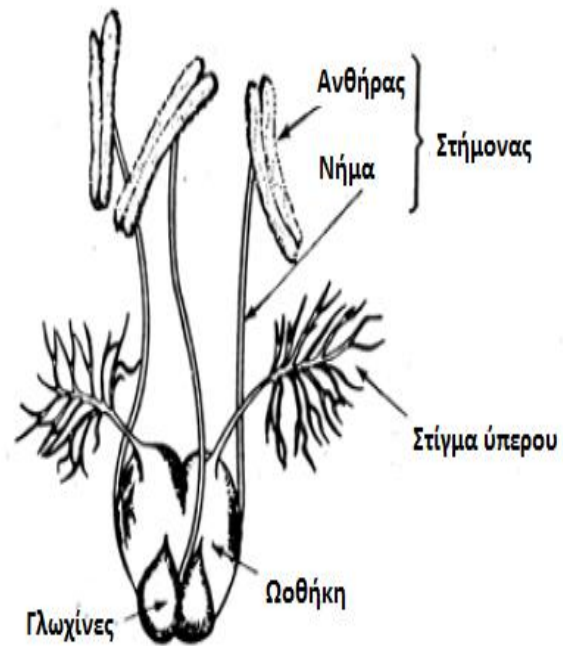
Η ταξιανθία αυτή λέγεται στάχυ (Εικ. 26). Στην Εικ. 28 φαίνεται ένα τμήμα σταχίου, στο οποίο διακρίνονται τα σταχίδια και ένα άνθος πάνω τους. Κάθε σταχίδιο περιβάλλεται από δύο λέπυρα, που είναι γνωστά ως εξωτερικά λέπυρα. Τα σταχίδια του σιταριού περιέχουν έξι και μερικές φορές επτά άνθη (Todd, 1867). Κάθε άνθος περιβάλλεται από δύο λέπυρα, που λέγονται εσωτερικά λέπυρα. Το ένα από αυτά θα σκεπάσει αργότερα τη ράχη του σπόρου και λέγεται χιτώνας, ενώ το άλλο θα σκεπάσει την κοιλιά του σπόρου και λέγεται λεπίδα. Ο χιτώνας παρουσιάζει μερικές φορές μια βελονοειδή απόφυση που λέγεται άγανο (Todd, 1867).



Εικόνα 26: Στάχυ Σίτου



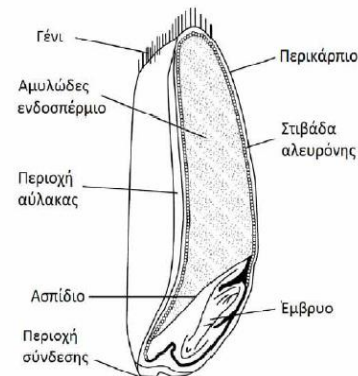
Εικόνα 28: Τμήμα σταχίου όπου διακρίνονται τα σταχίδια. Σε ένα από αυτά φαίνεται ανοικτό άνθος



Εικόνα 27: Άνθος Σιταριού

Το άνθος φέρει συνήθως τρεις στήμονες και ύπερο με μονόχωρη ωοθήκη, βραχύ στύλο και δισχιδές στίγμα. Στη βάση της ωοθήκης υπάρχουν δυο λεπτοειδείς εξογκώσεις (γλωχίνες) που διευκολύνουν το άνοιγμα των λεπύρων για βραχύ μόνο χρόνο. Τα άνθη ανοίγουν συνήθως το πρωί και μόνο εφόσον η θερμοκρασία φτάσει στους 23°C περίπου. Το άνοιγμα του άνθους υποβοηθάται από τη σπαργή των γλωχίνων (**Εικ. 27**). Το σιτάρι είναι ένα φυτό που αυτογονιμοποιείται (Klippart, 1859).

2.3.5 Καρπός



Εικόνα 29: Κατά μήκος τομή κόκκου Σίτου

Μετά την επικονίαση και μέσα σε 30-40 ώρες γίνεται η διπλή γονιμοποίηση. Στο πάνω μέρος του εμβρύου σχηματίζεται το βλαστίδιο, ενώ στο κάτω το ριζίδιο. Ο καρπός του σίτου λέγεται καρύωση (Κορπέτης, 2017). Οι αποθησαυριστικές ουσίες στα σπέρματα είναι συγκεντρωμένες στο ενδοσπέρμιο και διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: σε εκείνες που περιέχουν άζωτο (πρωτεΐνες) και βρίσκονται στους αλευρόκοκκους και σε εκείνες που δεν περιέχουν άζωτο (υδατάνθρακες, λίπη, έλαια). Οι αμυλόκοκκοι που περιέχουν κυρίως το άμυλο, είναι συγκεντρωμένοι περισσότερο προς το εσωτερικό μέρος του ενδοσπερμίου, ενώ οι

αλευρόκοκκοι προς το εξωτερικό (Υφούλης, 1979). Οι αλευρόκοκκοι είναι πιο μικροί σε μέγεθος και βρίσκονται ανάμεσα στους αμυλόκοκκους. Όταν τα διαστήματα μεταξύ των αμυλόκοκκων γεμίζουν εντελώς λόγω των αλευρόκοκκων, το ενδοσπέρμιο γίνεται σκληρό και διάφανο και η τομή του είναι υαλώδης. Η υαλώδης τομή αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό των σκληρών σιταριών. Σε διαφορετική περίπτωση, το ενδοσπέρμιο έχει αλευρώδη τομή, κατάσταση που χαρακτηρίζει τα μαλακά σιτάρια. Υπό ορισμένες συνθήκες του περιβάλλοντος τα σκληρά σιτάρια μπορεί να παράγουν ένα ποσοστό σπόρου με αλευρώδη τομή (Κορπέτης, 2017).

2.4 Είδη και ποικιλίες – Μορφολογικές διαφορές

1. Σιτάρι μονόκοκκο (*Triticum monococcum*, **Εικ. 30Α**): Τα φυτά του είδους αυτού μοιάζουν με χορτάρια. Αδελφώνουν πλούσια. Τα στελέχη είναι κοντά και λεπτά. Τα στάχια φέρουν άγανα. Κάθε σταχίδιο έχει τρία άνθη, αλλά τελικά παράγει ένα μόνο σπόρο. Κατά τον αλωνισμό τα εσωτερικά λέπυρα δε χωρίζουν από τον σπόρο, δηλαδή είναι «ντυμένο» (Κορπέτης, 2017).
2. Σιτάρι δίκοκκο (*Triticum dicoccum*, **Εικ. 30Β**): Τα στάχια φέρουν άγανα. Κάθε σταχίδιο παράγει δύο κόκκους και για αυτό το λόγο λέγεται δίκοκκο. Είναι σιτάρι «ντυμένο» (Υφούλης, 1979).
3. Σιτάρι σκληρό (*Triticum durum*, **Εικ. 30Γ**): Τα φυτά του σκληρού σιταριού είναι συνήθως ψηλά. Οι περισσότερες ποικιλίες φέρουν άγανα. Τα στάχια είναι πυκνά και πεπλατυσμένα. Κάθε σταχίδιο παράγει 2-4 σπέρματα. Το χρώμα των σπερμάτων είναι κιτρινωπό. Το ενδοσπέρμιο έχει τομή σκληρή και υαλώδη. Κατά τον αλωνισμό τα λέπυρα ξεχωρίζουν από τους σπέρματα (Υφούλης, 1979).
4. Σιτάρι πολωνικό (*Triticum polonicum*, **Εικ. 30Δ**): Μοιάζει πολύ με το σκληρό σιτάρι. Έχει λέπυρα πολύ μακριά και σχισμένα φύλλα, στάχια και σπέρματα μεγάλα σε μέγεθος (Κορπέτης, 2017).



Εικόνα 30: Στάχια Σίτου διαφόρων ειδών
Α) *Triticum monococcum*, Β) *T. dicoccum*, Γ) *T. durum*, Δ) *T. polonicum*, Ε) *T. turgidum*

5. Σιτάρι υβώδες (*Triticum turgidum*, **Εικ. 30Δ**): Μοιάζει με το σκληρό σιτάρι. Είναι το υψηλότερο σχεδόν από όλα τα σιτάρια. Το στέλεχος του είναι γεμάτο και για αυτό το λόγο αντέχει στο πλάγιασμα. Με το βάρος των σταχιών τα στελέχη λυγίζουν και παίρνουν το σχήμα του λαιμού του κύκνου. Τα στάχια μερικών ποικιλιών διακλαδίζονται και παίρνουν το σχήμα τσαμπιού σταφυλιού, οπότε το σιτάρι λέγεται «τσαμπάτο». Τα σπέρματα είναι κοντόχοντρα, με μία καμπούρα στη ράχη, για αυτό το λόγο λέγεται υβώδες (Κορπέτης, 2017).
6. Σιτάρι Σπέλτα (*Triticum spelta*, **Εικ. 31Α**): Χαρακτηρίζεται από την εύθραυστη ράχη του σταχιού, η οποία σπάζει κατά τον αλωνισμό και κομμάτια της παραμένουν με τον σπόρο. Είναι «ντυμένο» σιτάρι (Υφούλης, 1979).
7. Σιτάρι κοινό (*Triticum aestivum*, **Εικ. 31Β**): Είναι το πιο διαδεδομένο σιτάρι σε όλο τον κόσμο, γιατί παρουσιάζει μεγάλη προσαρμοστικότητα. Το ύψος του στελέχους και η αντοχή του παρουσιάζουν μεγάλη παραλλακτικότητα. Τα στάχια είναι είτε με άγανα, είτε χωρίς άγανα και συνήθως λεπτύνονται προς την κορυφή. Κάθε σταχίδιο σχηματίζει 3-4 σπόρους. Οι σπόροι του έχουν αλευρώδη τομή (Υφούλης, 1979).



Εικόνα 31: Στάχια Σίτου των ειδών: Α) *T. spelta*, Β) *T. aestivum*, Γ) *T. compactum* και Δ) *T. sphaerococcum*

8. Σιτάρι συμπαγές (*Triticum compactum*, **Εικ. 31Γ**): Μοιάζει με το κοινό σιτάρι. Έχει στέλεχος κοντό και σκληρό και στάχια κοντά και πυκνά (Κορπέτης, 2017).
9. Σιτάρι σφαιρόκοκκο (*Triticum sphaerococcum*, **Εικ. 31Δ**): Μοιάζει με το προηγούμενο είδος. Τα σπέρματά του είναι κοντά και στρογγυλά (Υφούλης, 1979).

3. Φυτοχημεία Σίτου

Το σιτάρι είναι από τις κύριες πηγές για την παραγωγή τροφής ανθρώπων και ζώων και αποτελεί βασικό στοιχείο στη διατροφή τους. Σχεδόν στην καθημερινότητά του ο άνθρωπος τρέφεται με προϊόντα τα οποία έχουν ως α' ύλη το σιτάρι. Έτσι λοιπόν, έχουν διεξαχθεί διάφορες φυτοχημικές μελέτες και έρευνες ώστε να βρεθούν τα χημικά στοιχεία και οι χημικές ενώσεις οι οποίες υπάρχουν σε αυτό το φυτό.

Από τις μελέτες που έχουν γίνει για τη φυτοχημική ανάλυση του σίτου, έχει βρεθεί ότι οι δευτερογενείς μεταβολίτες δεν κατανέμονται ομοιόμορφα σε όλο το φυτό. Ο καρπός και τα λέπυρα περιέχουν την υψηλότερη συγκέντρωση σε βιοδραστικά μόρια (Luthria et al., 2015).

Οι δευτερογενείς μεταβολίτες που έχουν απομονωθεί από τα είδη *Triticum spp.* ανήκουν στις κατηγορίες των: φαινολικών οξέων, των καροτενοειδών, των φλαβονοειδών, των τοκοφερολών και τοκοτριενολών, των λιγνανίων, των φυτοστερολών και των ρεζορκινολών.

Παρακάτω φαίνονται οι σκελετοί των βασικών δευτερογενών μεταβολιτών που έχουν βρεθεί και απομονωθεί από το γένος *Triticum*. και κάποια πιο συγκεκριμένα παραδείγματα.

3.1 Φαινολικά οξέα

Τα φαινολικά οξέα στο σιτάρι συνήθως, στη μεγαλύτερη ποσότητά τους, βρίσκονται στα λέπυρα (Thompson, 1994). Στον Πίνακα 3 φαίνεται ο βασικός σκελετός των φαινολικών οξέων και τα κυριότερα από αυτά που έχουν εντοπιστεί και ταυτοποιηθεί στο σιτάρι.

Πίνακας 3: Ο βασικός σκελετός των φαινολικών οξέων και κάποια παραδείγματα από αυτά που υπάρχουν μέσα στο γένος *Triticum spp.* (L. Liu, 2009; Mattila et al., 2005; Serpen et al., 2008)

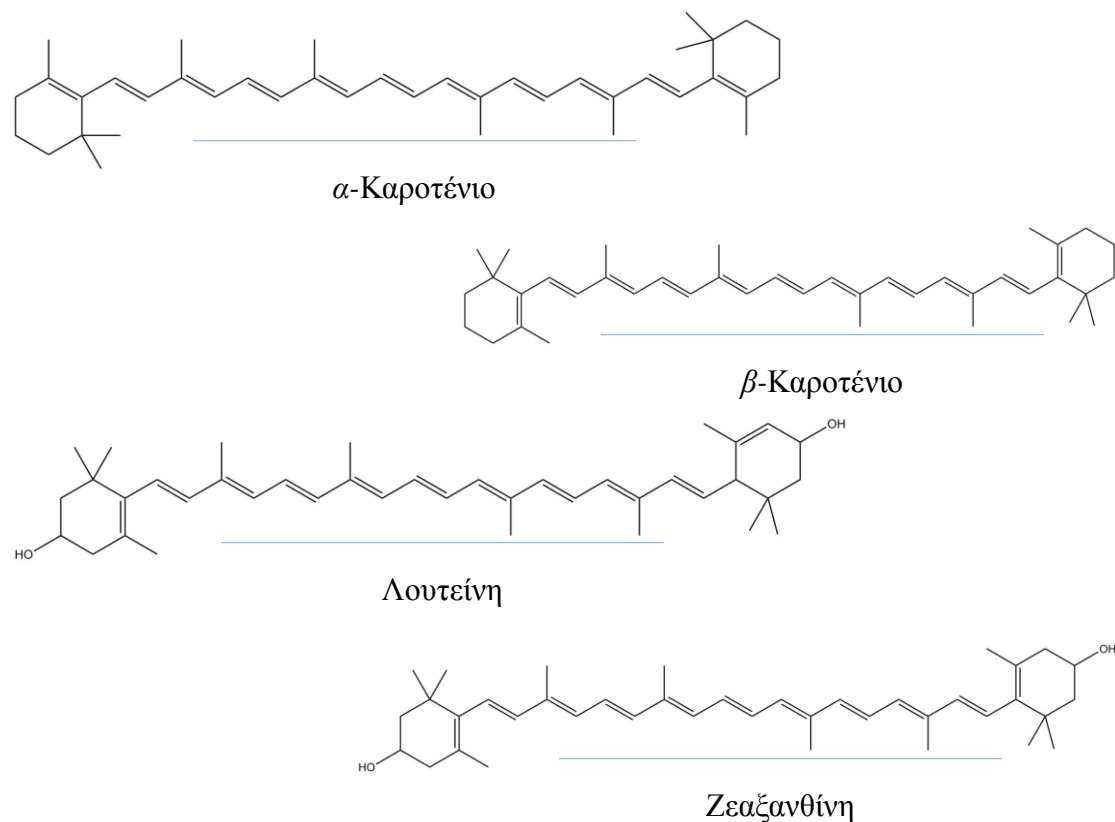
R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	X	Common name
H	H	H	H	a	Κιναμωμικό οξύ
-OH	H	H	H	a	<i>o</i> -Κουμαρικό οξύ
H	H	-OH	H	a	<i>p</i> -Κουμαρικό οξύ
H	-OH	H	H	a	<i>m</i> -Κουμαρικό οξύ
H	-OCH ₃	-OH	H	a	Φερουλικό οξύ
H	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	a	Σιναπικό οξύ
H	-OH	-OH	H	a	Καφεϊκό οξύ
H	H	H	H	b	Βενζοϊκό οξύ
-OH	H	H	H	b	Σαλικυλικό οξύ
H	H	-OH	H	b	<i>p</i> -Υδροξυβενζοϊκό οξύ
H	-OCH ₃	-OH	H	b	Βανιλλικό οξύ

H	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	b	Συριγλικό οξύ
H	-OH	-OH	H	b	Πρωτοκατεχικό οξύ
-OH	H	H	-OH	b	Γεντισικό οξύ
-OH	-OH	-OH	-OH	b	Γαλλικό οξύ
H	-OCH ₃	-OCH ₃	H	b	3,4-διμεθοξυβενζοϊκό οξύ
H	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	c	Συριγκαλδεύδη
H	-OCH ₃	-OH	H	c	Βανιλίνη

3.2 Καροτενοειδή

Η συγκέντρωση των καροτενοειδών στο σιτάρι είναι αρκετά μικρή. Παρ' όλα αυτά, το σιτάρι μπορεί να είναι μία πηγή για την παροχή καροτενοειδών, αφού είναι ένα προϊόν το οποίο βρίσκεται σε μεγάλο βαθμό στην καθημερινή διατροφή. Το α -Καροτένιο, το β -Καροτένιο, η Λουτεΐνη και η Ζεαξανθίνη, είναι από τα κυριότερα καροτένια που βρίσκονται στο σιτάρι (Chen et al., 2013; Thompson, 1994).

Στην **Εικόνα 32** φαίνονται τα βασικά καροτενοειδή που υπάρχουν στο γένος *Triticum spp.*



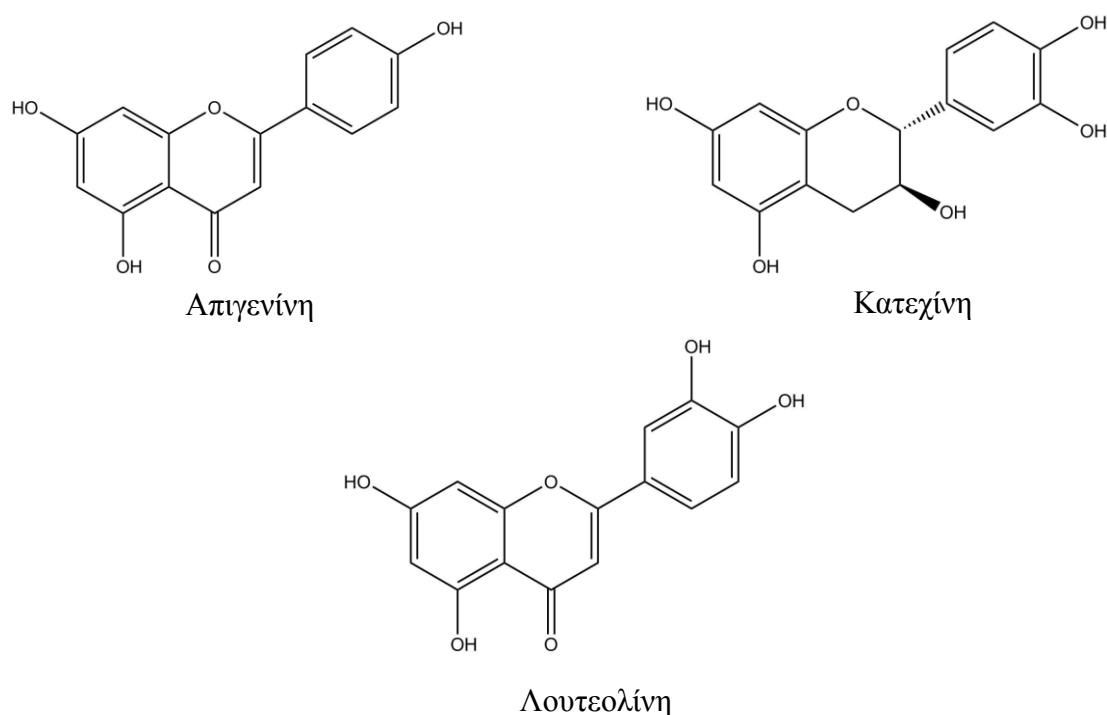
Εικόνα 32: Βασικά καροτενοειδή που υπάρχουν στο Σίτο (Chen et al., 2013; Thompson, 1994)

3.3 Φλαβονοειδή

Τα φλαβονοειδή απαντώνται συνήθως ως γλυκοσυλιωμένες ή εστεροποιημένες μορφές.

Το μεγαλύτερο μέρος της περιεκτικότητας σε φλαβονοειδή εντοπίζεται στο περίβλημα του σπόρου του σιταριού (Okarter & Liu, 2010; Belobrajdic & Bird, 2013), ενώ πλούσια σε φλαβόνες είναι και τα φύλλα του σίτου (Wojakowska & Perkowski, 2013).

Στην **Εικόνα 33** φαίνονται μερικά από τα κυριότερα φλαβονοειδή που έχουν βρεθεί στο σίτο.



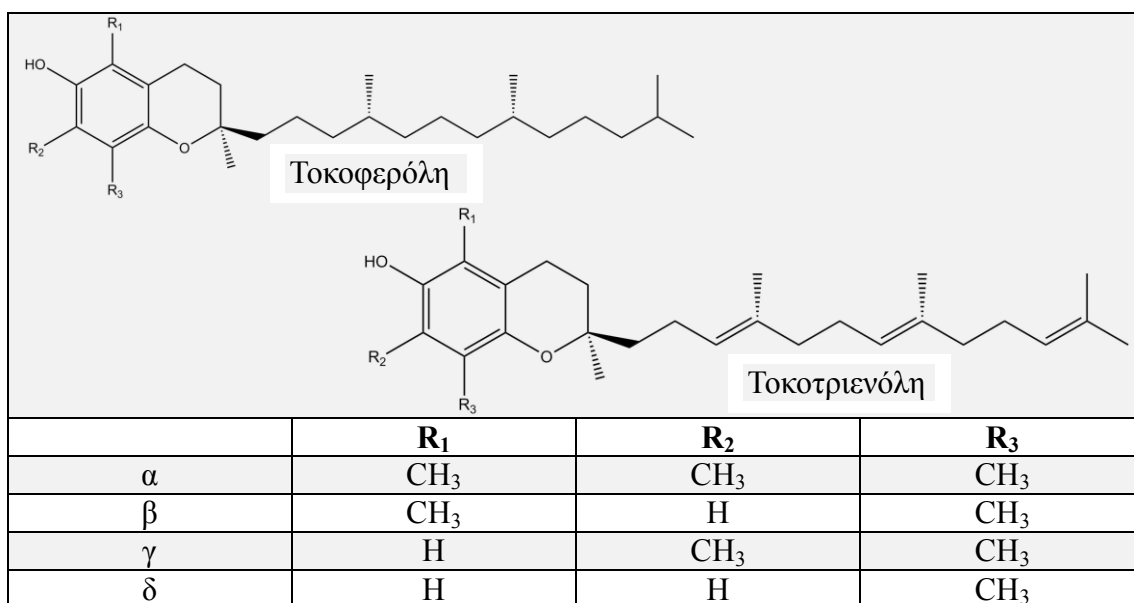
Εικόνα 33: Μερικά από τα κύρια φλαβονοειδή του Σίτου (Wojakowska & Perkowski, 2013; Okarter & Liu, 2010; Serpen et al., 2008)

3.4 Τοκοφερόλες και Τοκοτριενόλες

Το σιτάρι είναι πλούσιο σε Βιταμίνη E, η οποία βρίσκεται στη φύση με 8 διαφορετικές μορφές: 4 Τοκοφερόλες και 4 Τοκοτριενόλες. Το σιτάρι έχει περισσότερες Τοκοφερόλες και μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Βιταμίνη E από τα άλλα δημητριακά. Το σπέρμα του σιταριού είναι η μεγαλύτερη πηγή σε Βιταμίνη E (L. Liu, 2009).

Στον **Πίνακα 4** φαίνονται οι δομές των Τοκοφερολών και των Τοκοτριενολών που υπάρχουν στο σιτάρι.

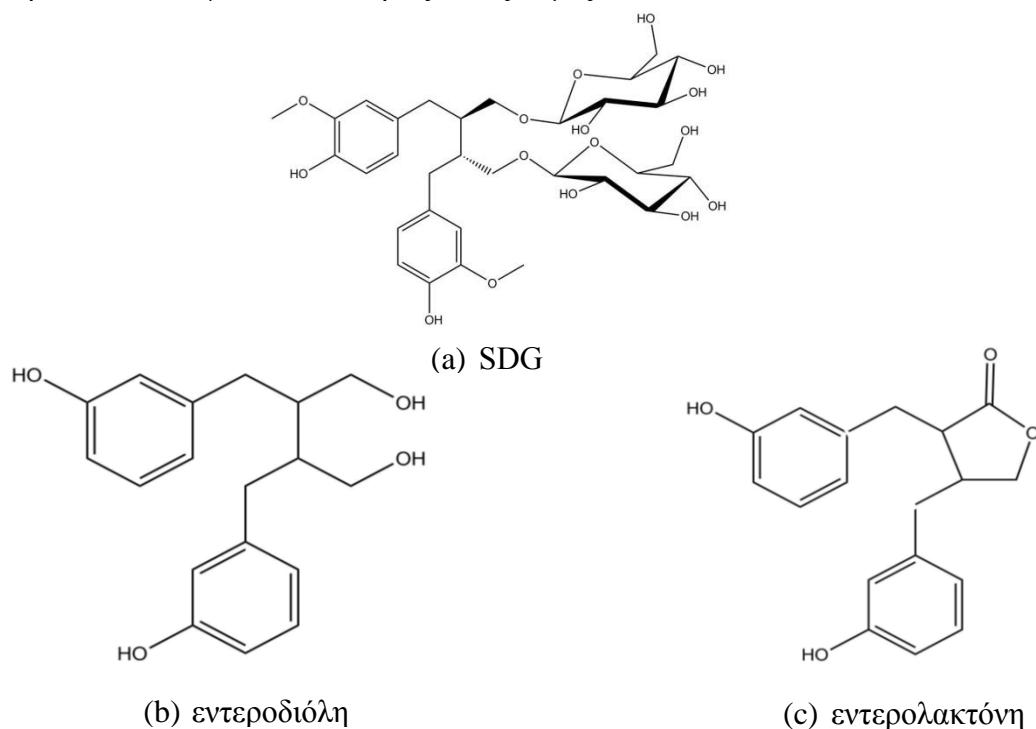
Πίνακας 4: Δομή Βιταμίνης E: Τοκοφερόλες και Τοκοτριενόλες (Okarter & Liu, 2010; Luthria et al., 2015; L. Liu, 2009; Hammann et al., 2019)



3.5 Λιγνάνια

Το κυριότερο λιγνάνιο στα λέπυρα του σίτου είναι ο διγλυκοσίδης της σεκοϊσολαρικεζινόλης (SDG). Όταν η SDG καταναλωθεί, μετατρέπεται από τη μικροχλωρίδα σε δύο μεταβολίτες: την εντεροδιόλη και την εντερολακτόνη (L. Liu, 2009).

Στην **Εικόνα 34** φαίνονται οι τρεις αυτές δομές.

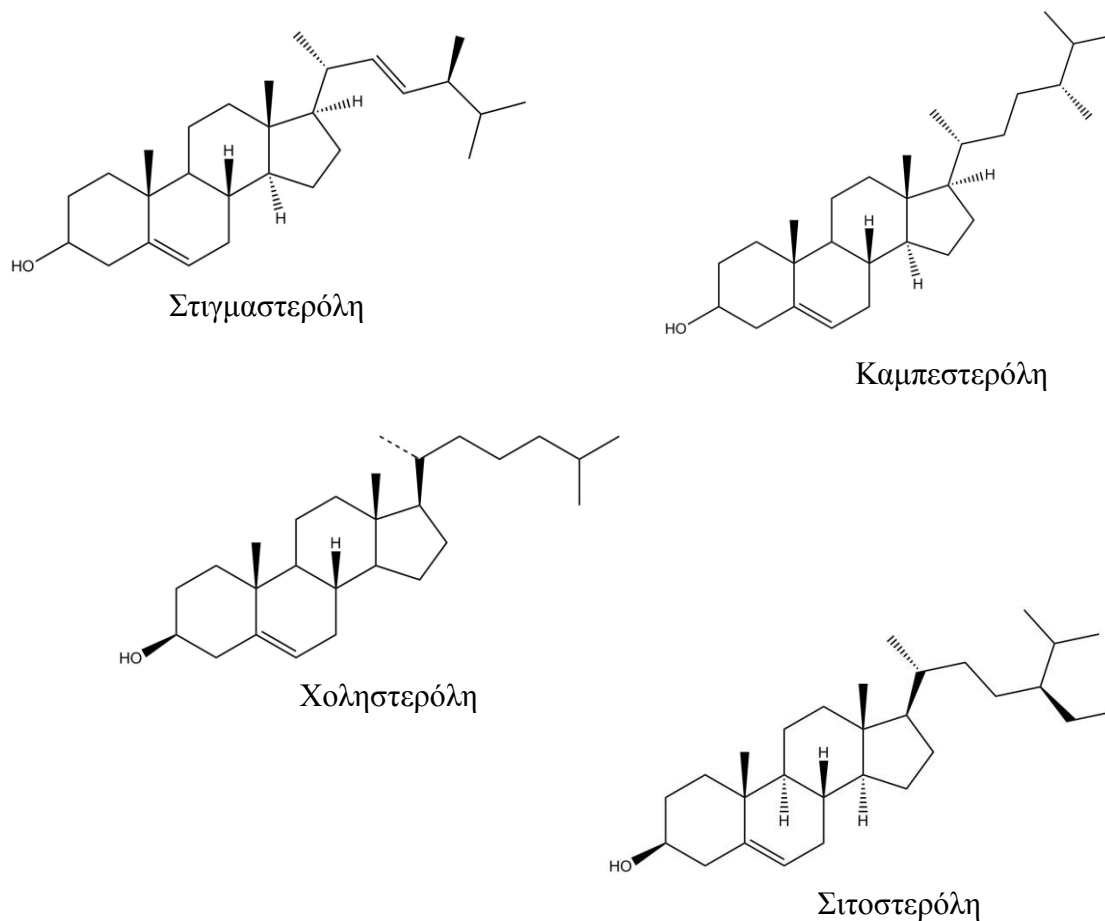


Εικόνα 34: Δομές λιγνανίων: (a) SDG, (b) εντεροδιόλη, (c) εντερολακτόνη (Liu, 2009; Luthria et al., 2015)

3.6 Φυτοστερόλες

Οι στερόλες εμφανίζονται στο σιτάρι κυρίως ως ελεύθερες στερόλες και στερυλεστέρες (L. Liu, 2009), εστεροποιημένες σε λιπαρά οξέα και στο φερουλικό οξύ και ως στερυλ γλυκοζίτες (Hammann et al., 2019).

Στην **Εικόνα 35** φαίνονται κάποιες από τις φυτοστερόλες που υπάρχουν στο σιτάρι.



Εικόνα 35: Βασικές φυτοστερόλες στο σιτάρι (Liu, 2009; Luthria et al., 2015; Belobrajdic & Bird, 2013; Hammann et al., 2019)

3.7 Ρεζορκινόλες

Οι ρεζορκινόλες (ARs) είναι χημικές ενώσεις που προέρχονται από την ομάδα της διυδροξυ φαινόλης και είναι το 1,3-ισομερές της βενζοδιόλης. (G.W.Wieringa, 1967; Evans et al., 1973; K.Sedlet, M. Mathias, 1984). Μετά από πολλές έρευνες, αυτός ο τύπος ρεζορκινολών, αναφέρεται συνήθως ως αλκυλορεζορκινόλες των δημητριακών. Διαπιστώθηκε ότι είναι μείγματα κορεσμένων και ακόρεστων, ομολόγων (με έναν ή δύο διπλούς δεσμούς), με πλευρικές αλυσίδες άνθρακα με 13 έως 29 άτομα (G.W.Wieringa, 1967; Arkadiusz Kozubek, 1984; Arkadiusz Kozubek, 1987), για αυτό το λόγο είναι αδιάλυτες στο νερό. Οι ακόρεστες αλκυλορεζορκινόλες έχουν συνήθως διπλούς δεσμούς στις θέσεις C-8, C-11 και C-14, που είναι παρόμοια με τα ακόρεστα λιπαρά οξέα C18 (Arkadiusz Kozubek & Tyman, 1999). Ορισμένες αλκυλορεζορκινόλες βρέθηκαν να έχουν μια κετο ή υδροξυ ομάδα υποκατεστημένη στην αλκυλική αλυσίδα (Arkadiusz Kozubek & Tyman, 1999; Seitz, 1992; Kiya et al., 2003). Τα ομόλογα αλκυλορεζορκινόλης τείνουν να ονομάζονται από το μήκος της αλυσίδας και τον βαθμό ακορεστότητάς τους, παρόμοια με τον τρόπο με τον οποίο ονομάζονται τα λιπαρά οξέα. Έτσι, μια αλκυλορεζορκινόλη με κορεσμένη αλυσίδα δεκαεπτά ανθράκων αναφέρεται ως C17: 0 και μια αλκυλορεζορκινόλη με δεκαεπτά άνθρακες και ένα διπλό δεσμό στην αλυσίδα αλκυλίου αναφέρεται ως C17: 1 (A. Kozubek, 1980; Verdeal, K.; Lorenz, 1977).

Κατά κύριο λόγο βρίσκονται στο περίβλημα του σπέρματος και για αυτό το λόγο είναι σε πολύ μικρές ποσότητες ή λείπουν εντελώς από τα καθαρισμένα σπέρματα (Ross et al., 2003). Σε μικρότερη ποσότητα υπάρχουν στη στιβάδα αλευρώνης, ενώ σε σχετικά μικρή αλλά ανιχνεύσιμη ποσότητα υπάρχουν και στο ενδοσπέρμιο (L. Liu, 2009).

Οι πέντε ομάδες στις οποίες χωρίζονται οι ρεζορκινόλες οι οποίες υπάρχουν στο σιτάρι είναι οι (Ross et al., 2003; L. Liu, 2009):

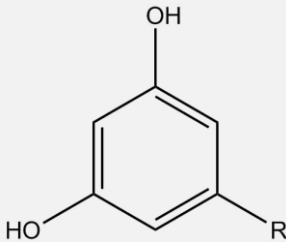
- 5-n-Αλκυλορεζορκινόλες,
- 5-Αλκενυλορεζορκινόλες,
- 5-Οξοαλκυλορεζορκινόλες,
- 5-Οξοαλκενυλορεζορκινόλες, και
- 5-Υδροξυαλκενυλορεζορκινόλες

Γενικά, η συνολική περιεκτικότητα σε αλκυλορεζορκινόλες στα δημητριακά είναι υψηλότερη στη σίκαλη, αμέσως μετά έρχεται το σιτάρι και πολύ χαμηλή έως και καθόλου σε άλλα δημητριακά όπως η βρώμη, το κριθάρι και το καλαμπόκι (A. Kozubek, 1980; Verdeal, K.; Lorenz, 1977; L. Liu, 2009).

Εκτός από την οικογένεια Poaceae, διάφορα είδη ρεζορκινολών υπάρχουν και σε πολλές άλλες οικογένειες όπως: Anacardiaceae, Myristicaceae, Iridaceae, Araceae, Asteraceae, Fabaceae. Ακόμα, έχουν εντοπιστεί σε μύκητες, βακτήρια και φύκη (Arkadiusz Kozubek & Tyman, 1999).

Στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 5**) φαίνεται ο σκελετός των ρεζορκινολών και οι δομές τους που υπάρχουν στο σιτάρι.

Πίνακας 5: Ρεζορκινολόνες που έχουν απομονωθεί από το σιτάρι (Ross et al., 2004; L. Liu, 2009)

			
Παράγωγα Αλκυλορεζορκινολών (R)		Μοριακό Βάρος	Ισομερή (θέση δ.δ.)
5-n-Αλκυλορεζορκινολές			
C17:0	5-n-Heptadecylresorcinol	348	-
C19:0	5-n-Nonadecanylresorcinol	376	-
C21:0	5-n-Heneicosylresorcinol	404	-
C23:0	5-n-Tricosylresorcinol	432	-
C25:0	5-n-Pentacosylresorcinol	460	-
5-Αλκενυλορεζορκινόλες			
C17:1	5-(Heptadecenyl)-resorcinol	346	8Z, 10Z, 12Z
C19:1	5-(Nonadecenyl)-resorcinol	374	10Z, 12Z, 14Z
C21:1	5-(Heneicosenyl)-resorcinol	402	12Z, 14Z, 16Z
C23:1	5-(Tricosenyl)-resorcinol	430	14Z, 16Z, 18Z
C25:1	5-(Pentacosenyl)-resorcinol	458	16Z, 18Z, 20Z
C19:2	5-(Nona-10Z,13Z-decadienyl)-resorcinol	372	-
C21:2	5-(Henei-12Z,15Z-cosadienyl)-resorcinol	400	-
C23:2	5-(Tri-14Z,17Z-cosadienyl)-resorcinol	428	-
C25:2	5-(Penta-16Z,19Z-cosadienyl)-resorcinol	456	-
5-Οξοαλκυλορεζορκινόλες			
C19:Oxo	5-(2-Oxononadecanyl)-resorcinol	390	-
C21:Oxo	5-(2-Oxoheneicosanyl)-resorcinol	418	-
C23:Oxo	5-(2-Oxotricosanyl)-resorcinol	446	-
C25:Oxo	5-(2-Oxopentacosanyl)-resorcinol	474	-
5-Οξοαλκενυλορεζορκινόλες			
C19:1,Oxo	5-(2-Oxononadecenyl)-resorcinol	388	10Z, 12Z, 14Z
C21:1,Oxo	5-(2-Oxoheneicosenyl)-resorcinol	416	12Z, 14Z, 16Z
C23:1,Oxo	5-(2-Oxotricosenyl)-resorcinol	444	14Z, 16Z, 18Z
C25:1,Oxo	5-(2-Oxopentacosenyl)-resorcinol	472	16Z, 18Z, 20Z
C19:2,Oxo	5-(2-Oxo,10Z,13Z-nonadecadienyl)-resorcinol	386	-
C21:2,Oxo	5-(2-Oxo,12Z,15Z-heneicosenyl)-resorcinol	414	-
C23:2,Oxo	5-(2-Oxo,14Z,17Z-tricosadienyl)-resorcinol	442	-
C25:2,Oxo	5-(2-Oxo,16Z,19Z-pentacosadienyl)-resorcinol	470	-
5-Υδροξυαλκενυλορεζορκινόλες			

C19:1,Hydroxy	5-(2-Hydroxynonadecenyl)-resorcinol	390	10Z, 12Z, 14Z
C21:1,Hydroxy	5-(2-Hydroxyheneicosenyl)-resorcinol	418	12Z, 14Z, 16Z
C21:1,Hydroxy	5-(4-Hydroxyheneicosenyl)-resorcinol	418	12Z, 14Z, 16Z
C23:1,Hydroxy	5-(4-Hydroxytricosenyl)-resorcinol	446	14Z, 16Z, 18Z
C25:2,Hydroxy	5-(4-Hydroxypentacosenyl)-resorcinol	474	16Z, 18Z, 20Z
C21:2,Hydroxy	5-(4-Hydroxy,12Z,15Z-heneicosenyl)-resorcinol	416	-
C23:2,Hydroxy	5-(4-Hydroxy,14Z,17Z-tricosadienyl)-resorcinol	444	-

3.7.1 Μέθοδοι εκχύλισης Ρεζορκινολών

Η διαδικασία της εκχύλισης αποτελεί ένα πολύ σημαντικό πρώτο βήμα για να επιτευχθεί η παραλαβή των ρεζορκινολών. Έχουν διεξαχθεί διάφορες μελέτες στις οποίες συμπεριλαμβάνονται διάφοροι τρόποι εκχύλισης όπως κλασσικές μέθοδοι εκχύλισης και πράσινες τεχνικές.

Μερικοί από τους τρόπους εκχύλισης των ρεζορκινολών είναι:

- **Κλασσικές μέθοδοι εκχύλισης**
 - Εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες (διχλωρομεθάνιο, χλωροφόρμιο, μεθανόλη, ακετόνη, προπανόλη κ.α.). Στη συνέχεια ακολουθεί η διαδικασία της σαπωνοποίησης και η παραλαβή του φαινολικού κλάσματος με αιθέρα.
 - Εκχύλιση με συσκευή Soxhlet με χρήση διαλυτών αυξανόμενης πολικότητας.

Αυτές οι μέθοδοι εκχύλισης είναι χρονοβόρες εφόσον προϋποθέτουν ως πρώτο στάδιο τη διαδικασία της εκχύλισης, η οποία μπορεί να διαρκέσει από αρκετές ώρες έως λίγες μέρες (μία με δύο), καθώς και επιπλέον στάδια για την παραλαβή του φαινολικού κλάσματος.

- **Πράσινες μέθοδοι εκχύλισης**
 - Εκχύλιση με χρήση υπερκρίσιμου CO₂ (SFE) (Arkadiusz Kozubek & Dey, 2006; Arkadiusz Kozubek & Tyman, 1999)

Αυτή η μέθοδος εκχύλισης είναι επίσης χρονοβόρα λόγω του ότι χρειάζεται συνδιάλυτη και η παραλαβή των κλασμάτων γίνεται σε μεγάλα χρονικά διαστήματα.

3.7.2 Μέθοδοι ποσοτικοποίησης Ρεζορκινολών

Η διαδικασία της ποσοτικοποίησης των ρεζορκινολών είναι ιδιαίτερα σημαντική εφόσον αυτές αποτελούν πολύ σημαντικούς δευτερογενείς μεταβολίτες με πλήθος σημαντικών βιολογικών δράσεων. Έτσι, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι για τη

μέτρησή τους, οι οποίες είναι οι εξής:

- **Χρωματομετρική μέθοδος ποσοτικοποίησης με το αντιδραστήριο Fast Blue:**

Αυτή η μέθοδος βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης του συμπλόκου, στα 520nm, που δημιουργείται μεταξύ των 5-*n*-αλκυλορεζορκινολών με το αντιδραστήριο Fast Blue B. Το σύμπλοκο παίρνει ένα μωβ χρώμα, ενώ άλλες φαινολικές ενώσεις δίνουν χρώματα από κόκκινο έως πορτοκαλί. Το αντιδραστήριο αυτό έχει μεγάλη εκλεκτικότητα ως προς τις 5-*n*-αλκυλορεζορκινόλες. Για την ποσοτικοποίηση δημιουργείται καμπύλη αναφοράς με πρότυπες ρεζορκινόλες. Η διάρκεια αυτής της μεθόδου για την ποσοτικοποίηση των ARS είναι από 15 λεπτά έως 4 ώρες (Rikard Landberg, Andersson, et al., 2009; Sampietro et al., 2009; Mariola Kulawinek, Anna Jaromin, 2008).

- **Ποσοτικοποίηση με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας (GC-MS):**

Η στήλη που χρησιμοποιείται είναι τύπου DB-5 ενώ η ταυτοποίηση και η ποσοτικοποίηση των ρεζορκινολών γίνεται με βάση πρότυπες ουσίες (Ross, A. B. et al., 2003; Ross et al., 2001; Rikard L. A., et al., 2009).

- **Ποσοτικοποίηση με τη χρήση υψηλής πίεσης υγρής χρωματογραφίας (HPLC):**

Η στήλη που χρησιμοποιείται είναι αντίστροφης φάσης, C18, ενώ η κινητή φάση αποτελείται από νερό και μεθανόλη και σπάνια από μεθανόλη και ένα ρυθμιστικό φωσφορικό διάλυμα (Mattila et al., 2005). Η ανίχνευση γίνεται με ανιχνευτή DAD, ενώ η ταυτοποίηση και η ποσοτικοποίηση των ρεζορκινολών γίνεται με βάση πρότυπες ουσίες (Knödler et al., 2010; Kochhar, 2009).

- **Ποσοτικοποίηση με τη χρήση έξτρα υψηλής πίεσης υγρής χρωματογραφίας (UHPLC):**

Μία πιο εξελιγμένη μέθοδος είναι η UHPLC που έχει βασιστεί στην αρχή της HPLC. Όπως και πριν η στήλη που χρησιμοποιείται είναι αντίστροφης φάσης, C18, ενώ η κινητή φάση αποτελείται από μεθανόλη, νερό και οξικό αμμώνιο. Η ανίχνευση γίνεται και σε αυτή την περίπτωση με ανιχνευτή DAD. Η ταυτοποίηση και η ποσοτικοποίηση των ρεζορκινολών γίνεται με τη χρήση πρότυπων ουσιών (Ross, 2012).

- **Ποσοτικοποίηση με τη χρήση υγρής χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας (LC-MS):**

Υπάρχουν δύο μελέτες στις οποίες η ποσοτικοποίηση των ρεζορκινολών έχει γίνει με τη μέθοδο LC-MS. Και στις δύο αυτές μελέτες ο ιονισμός είναι θετικός. Στην μία ο αναλυτής μάζας είναι τριπλό τετράπολο (Triple Quadrupole) συζευγμένος με την πηγή ιονισμού που είναι ο ηλεκτροψεκασμός (ESI). Στη δεύτερη, ο αναλυτής μάζας είναι η παγίδα ιόντων (ion trap) συζευγμένη με πηγή ιονισμού που είναι ο χημικός

ιονισμός υπό ατμοσφαιρική πίεση (APCI). Η ταυτοποίηση και η ποσοτικοποίηση των ρεζορκινολών και στις δύο μελέτες έγινε με τη χρήση πρότυπων ουσιών (Knödler et al., 2010; J. Liu et al., 2018).

Για όλες τις παραπάνω μεθόδους ποσοτικοποίησης των ARS, η διάρκεια κυμαίνεται από 15 λεπτά έως 90 λεπτά.

4. Βιολογικές Δράσεις

Το σιτάρι είναι ένα δημητριακό το οποίο καλλιεργείται σε ολόκληρο τον κόσμο και καταναλώνεται ως ένα βασικό τρόφιμο σε πολλές χώρες. Τα τελευταία χρόνια, τα προϊόντα διατροφής ολικής αλέσεως είναι πιο περιζήτητα από αυτά που παράγονται από εξευγενισμένο αλεύρι σιτηρών. Αυτό συμβαίνει γιατί έχει βρεθεί πως μειώνουν την πιθανότητα εμφάνισης χρόνιων ασθενειών, όπως τον διαβήτη τύπου II, καρδιαγγειακές παθήσεις και κάποια είδη καρκίνου. Αυτά τα οφέλη της υγείας έχουν αποδοθεί στους δευτερογενείς μεταβολίτες που υπάρχουν σε αυτό (Q. Liu et al., 2010; R. H. Liu, 2007). Πολλά από τα οφέλη τους προέρχονται και από την συνέργεια των δευτερογενών αυτών μεταβολιτών όπως είναι οι βιταμίνες, τα φαινολικά οξέα, τα καροτενοειδή, οι τοκοφερόλες, οι αλκυλορεζορκινόλες κ.α (Luthria et al., 2015).

4.1 Το Σιτάρι στην παραδοσιακή ιατρική

Ανάλογα με την περιοχή στην οποία βρίσκεται το σιτάρι, υπάρχουν πολλές αναφορές για τη χρησιμότητά του στην παραδοσιακή ιατρική. Στην Τουρκία, χρησιμοποιούν τα σπέρματα του *Triticum vulgare* L. πολτοποιημένα ως κομπρέσα για τη θεραπεία αποστήματος, ενώ τα σπέρματα του *Triticum aestivum* L. πολτοποιημένα ως κομπρέσα, τα χρησιμοποιούν για κατάγματα, εξαρθρώσεις, διαστρέμματα και τραυματισμούς. (Paksoy et al., 2016). Οι θρυμματισμένοι σπόροι βράζονται για να προετοιμάσουν τον πολτό και εφαρμόζονται στο μέρος όπου χρειάζεται (Savran et al., 2017; Sezik et al., 2001). Αντίστοιχα ο Francesc Bolòs (1773–1844) Ισπανός φαρμακοποιός και φυσιολόγος, αναφέρει πως το *Triticum aestivum* L. χρησιμοποιείται ως μαλακτικό και ως τονωτικό (Gras et al., 2017). Ακόμα, το *Triticum aestivum* L., χρησιμοποιείται στην Ινδία για την αντιμετώπιση της λευκόρροιας. Τα σπέρματα εμποτίζονται στο νερό για πέντε ημέρες και το νερό αντικαθίσταται κάθε μέρα με καινούργιο. Στη συνέχεια, τα σπέρματα αλέθονται και το ίζημα που έχει δημιουργηθεί ξηραίνεται στον ήλιο και ονομάζεται Talkhira. Κόβεται σε μικρά κομμάτια και λαμβάνεται κάθε πρωί, με ένα ποτήρι νερό, με άδειο στομάχι για ένα μήνα (Bhatia et al., 2015). Τέλος, το *Triticum aestivum* L. στο Πακιστάν, χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση της διάρροιας σε βοοειδή. Τα σπέρματα κονιοποιούνται και δίνεται για 3 μέρες από το στόμα 100gr (Mussarat et al., 2014).

4.2 Γενικές βιολογικές δράσεις του Σίτου

Στο σιτάρι έχουν βρεθεί τέσσερις οξυφυτοστερόλες, η στιγμαστ-4-εν-6β-ολ-3-όνη, η στιγμαστ-4,22-διεν-6β-ολ-3-όνη, η στιγμαστ-5-εν-3β-ολ-7-όνη και η στιγμαστ-5,22-διεν-3β-ολ-7-όνη. Οι τρεις τελευταίες, σε δοκιμές που έγιναν στα καρκινικά κύτταρα HCT-116 και HT-119, που είναι για τον καρκίνο του παχέως εντέρου, έδειξαν σημαντική αντιπολλαπλασιαστική δράση.

Οι φυτοστερόλες, έχουν πολλές ωφέλιμες δράσεις ακόμα, όπως η μείωση της χοληστερίνης, κυτταροτοξική δράση in vitro, αντι-αθηροσκληρωτική δράση και αντιφλεγμονώδη δράση. Είναι γνωστό πως το σιτάρι είναι πλούσια πηγή πολλών στερολών, είτε ως ελεύθερες, είτε ως συζευγμένες, είτε στην οξειδωμένη τους μορφή (Zhu et al., 2015).

Ένας άλλος πολύ σημαντικός παράγοντας στις βιολογικές ιδιότητες του σίτου, είναι η

πλούσια ύπαρξη φαινολικών οξέων. Μεταξύ των διαφορετικών αντιοξειδωτικών που υπάρχουν στο σιτάρι, οι φαινολικές ενώσεις φαίνεται να είναι από τις πιο σημαντικές για την προσφορά τους στις ευεργετικές τους ιδιότητες στην υγεία. Οι φαινολικές ενώσεις στο σίτο βρίσκονται είτε σε ελεύθερη μορφή, είτε δεσμευμένες διαλυτές. Το *p*-κουμαρικό οξύ, το φερουλικό οξύ και το βανιλικό οξύ, είναι από τα πιο κύρια ελεύθερης μορφής φαινολικά, ενώ βρίσκονται και άλλα όπως το καφεϊκό, το συριγγικό κ.α. Η ύπαρξη των φαινολικών αυτών οξέων στο σιτάρι, του έχει δώσει μία αντιοξειδωτική δράση έναντι των ελευθέρων ριζών ABTS (2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid) και DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl). Ο γενότυπος του σίτου, το περιβάλλον και ο τύπος στον οποίο θα αναπτυχθεί, φαίνεται να παίζουν σημαντικό ρόλο για την περιεκτικότητά του στους δευτερογενείς αυτούς μεταβολίτες, συνεπώς και στο μέγεθος της αντιοξειδωτικής του δράσης (Mrofu et al., 2006).

4.3 Βιολογικές δράσεις των αλκυλορεζορκινολών του Σίτου

Οι ρεζορκινόλες είναι χημικές ενώσεις οι οποίες ανήκουν στα φαινολικά λιπίδια. Είναι δευτερογενείς μεταβολίτες οι οποίοι δημιουργούνται τόσο από φυτά όσο και από ζώα, μύκητες και βακτήρια. Αυτοί οι οργανισμοί τις δημιουργούν κατά τη διάρκεια της φυσιολογικής τους ανάπτυξης, αλλά και σε καταστάσεις άγχους, όπως στη μόλυνση, στη UV ακτινοβολία κ.α. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές έρευνες πάνω στα φαινολικά λιπίδια, κυρίως στις ρεζορκινόλες και στις αλκυλορεζορκινόλες, ώστε να βρεθούν οι βιολογικές τους δράσεις. Οι Kozubek Tyman (1997), ήταν από τους πρώτους που έκαναν μία ανασκόπηση στην οποία παρείχαν μία ολοκληρωμένη περιγραφή με τις τότε μεθόδους για την απομόνωση, την ανάλυση, την περιγραφή της δομής, την σύνθεση και τις βιολογικές δράσεις των ρεζορκινολών (Arkadiusz Kozubek & Tyman, 1999; Stasiuk & Kozubek, 2010).

4.3.1 Απορρόφηση των αλκυλορεζορκινολών

Οι αλκυλορεζορκινόλες φαίνεται να απορροφώνται από ποντίκια, χοίρους και ανθρώπους. Το ποσοστό της απορρόφησης όμως διαφέρει ανάμεσα στα ζώα και στον άνθρωπο. Για παράδειγμα, σε μια μελέτη ειλεοστομίας χοίρων, το 79% από τις αλκυλορεζορκινόλες που τους είχαν δοθεί είχε εξαφανιστεί στο λεπτό έντερο. Αντίστοιχα, σε μία μελέτη ειλεοστομίας σε ανθρώπους, φάνηκε πως η απορρόφηση ήταν 60%. Σε αυτή τη μελέτη, οι αλκυλορεζορκινόλες με μεγάλη άλκυλο αλυσίδα, φάνηκε να απορροφώνται σε μικρότερο ποσοστό από αυτές με μεγαλύτερη άλκυλο αλυσίδα. Αυτό δεν παρατηρήθηκε στη μελέτη των χοίρων. Οι μελέτες αυτές υποδεικνύουν πως, οι αλκυλορεζορκινόλες απορροφώνται στο άνω έντερο μέσω του λεμφικού συστήματος (Ross, Kamal-, et al., 2004).

4.3.2 Μεταβολισμός των αλκυλορεζορκινολών

Σε αρουραίους οι αλκυλορεζορκινόλες, βρέθηκαν να απορροφούνται ταχέως και πλήρως μετά τη λήψη από το στόμα και σχεδόν να εξαφανίζονται από το πλάσμα. Περίπου το 90% μιας ραδιοεπισημασμένης δόσης, βρέθηκε στα ούρα εντός 24 ωρών (Lynch et al., 2002). Οι Kim και Matthews, ταυτοποίησαν μεταβολίτες ρεσορκινόλης σε αρουραίους, είτε ως γλυκουρονίδιο,θειικό άλας, είτε ως συζυγή γλυκουρονιδίου και θειικού άλατος (Kim & Matthews, 1987). Οι ARs ανακτήθηκαν ανέπαφες μόνο από ανθρώπινα ούρα μετά από αποσύζευξη, υποδηλώνοντας ότι οι ARs συζευγνύονται επίσης με ομάδες γλυκουρονιδίου και / ή θειικών ως μέρος του

μεταβολισμού τους από ανθρώπους (Ross et al., 2003; Ross, Kamal-, et al., 2004). Η βιοσυσσωρευση ρεζορκινολών, θεωρείται αμελητέα. Από μία δόση ραδιοεπισημασμένης C21:0 AR που δόθηκε σε αρουραίους, μόνο ένα αμελητέο ποσοστό (<0.1%) βρέθηκε στα όργανα και στους ιστούς. Παρόλα αυτά, η συνεχής σίτιση των AR σε αρουραίους οδηγεί σε συσσωρευση των ARs σε λιπώδεις ιστούς και σε κύτταρα του αίματος (Ross, Chen, et al., 2004). Οι ARs θα μπορούσαν επίσης να ενσωματωθούν στις μεμβράνες των λιπιδίων ή να συνδεθούν με πρωτεΐνες από τη στιγμή που η επώαση πλάσματος που περιέχει AR με νερό θα μπορούσε να αυξήσει την ανάκτηση των ARs στο πλάσμα (Linko et al., 2002).

4.3.3 Η αντιοξειδωτική δράση των αλκυλορεζορκινολών

Υπάρχουν πολλοί ισχυρισμοί πως οι ARs έχουν αντιοξειδωτική δράση *in vitro* από τη στιγμή που υπάρχουν δύο υδροξυλομάδες σε *meta* θέση στο φαινολικό δακτύλιο. Παρόλα αυτά, οι ARs σε σύγκριση με την *a*-τοκοφερόλη, έχουν πολύ πιο μικρή αντιοξειδωτική δράση σε *in vitro* πειράματα (Kamal-Eldin et al., 2001). Διάφορες μελέτες για την αντιοξειδωτική δράση των ρεζορκινολών σε σύγκριση με την ύπαρξη δύο υδροξυλομάδων σε θέσεις *meta*, *ortho* ή *para*, έδειξαν πως οι ρεζορκινόλες έχουν αμελητέα αντιοξειδωτική δράση σε σχέση με την κατεχόλη και την υδροκινόνη (Alanko J., Riutta A., Mucha I., Vapaalato H., 1993; Arts et al., 2003). Αντίστοιχα, η ρεζορκινόλες συμπεριφέρονται διαφορετικά από άλλες διυδροξυφαινόλες για άλλες δραστηριότητες όπως ο σχηματισμός προσταγλανδίνης και λευκοτριενίου. Ενώ η κατεχόλη και η υδροκινόνη διεγείρουν την παραγωγή, οι ρεζορκινόλες δεν έχουν καμία επίδραση ή αναστέλλουν το σχηματισμό τους σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, υποδεικνύοντας έτσι πως οι ARs είναι απίθανο να έχουν αντιοξειδωτική δράση (Alanko J., Riutta A., Mucha I., Vapaalato H., 1993). Οι ARs μπορούν όμως να μετατραπούν σε τρι-υδροξυ-αλκυλοβενζένια σε αλκαλικές συνθήκες και με την παρουσία Cu^{+2} και O_2 (Singh et al., 1995; Ross, Kamal-, et al., 2004). Μια τέτοια ένωση θα μπορούσε να είναι ένα ισχυρό αντιοξειδωτικό, αν και τα τριυδροξυβενζόλια είναι γνωστό ότι παράγουν υπεροξείδιο (Ross, Kamal-, et al., 2004).

Όταν η αντιοξειδωτική δράση των ARs άρχισε να μελετάται σε μεμβράνες, διαπιστώθηκε πως οι ARs έχουν μεγαλύτερη δράση από ότι οι ρεζορκινόλες, πράγμα το οποίο δείχνει πως η άλκυλο αλυσίδα παίζει σημαντικό ρόλο (A. Kozubek & Nienartowicz, 1995; Ross, Kamal-, et al., 2004). Την πιο μεγάλη αντιοξειδωτική δράση την έχει η αλκυλορεζορκινόλη με 15 άτομα άνθρακα στην άλκυλο αλυσίδα της (C15:0). Παρόλα αυτά, η αντιοξειδωτική της δράση, είναι μόνο σε συγκεντρώσεις των μM , που είναι πολύ μικρή ποσότητα για έναν κανονικό οργανισμό.

Επειδή οι ARs έχουν την ικανότητα να εισαχθούν σε μεμβράνες και να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου με τα γειτονικά φωσφολιπίδια, ενδέχεται να επηρεάσουν τη δομή αυτών των μεμβρανών και όπως και τις επιδράσεις των δεσμευμένων στις μεμβράνες αντιοξειδωτικών (Hładyszowski et al., 1998). Αυτό μπορεί να εξηγήσει τη σχέση μεταξύ της αύξησης του μήκους της αλυσίδας των AR και της αύξησης της αντιοξειδωτικής τους δράσης.

Φαίνεται λοιπόν, πως οι ARs δεν είναι αποτελεσματικές ως αντιοξειδωτικά, αλλά μπορούν να ρυθμίσουν τις αντιδράσεις οξειδωσης όταν δοκιμάζεται η οξείδωση των λιπιδίων στις μεμβράνες (Ross, Kamal-, et al., 2004).

4.3.4 Δράση των αλκυλορεζορκινολών σε μεμβράνες

Οι ARs μπορούν να ενσωματωθούν σε βιολογικές μεμβράνες, όπως μεμβράνες φωσφολιπιδίων, και μπορούν να σχηματίσουν μεμβράνες μίας στιβάδας (Arkadiusz

Kozubek, 1987). Ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους, οι ARs μπορούν να αυξήσουν ή να αναστείλουν τη δραστηριότητα ορισμένων ενζύμων που συνδέονται με τη μεμβράνη, όπως αυτή της ακετυλοχολινεστεράσης της οποίας τη δράση αναστέλλουν σε πολύ μικρό βαθμό. Αυτό πιστεύεται ότι οφείλεται στην επίδρασή τους στην κινητικότητα των φωσφολιπιδίων της μεμβράνης (Arkadiusz Kozubek & Nietubyc, 1992).

Οι ARs μπορούν να προκαλέσουν αλλαγές διαπερατότητας στα ερυθροκύτταρα, με διαφορές επιδράσεων ανάλογα με τη συγκέντρωση, το μήκος της αλυσίδας και την τροποποίηση της πλευρικής αλυσίδας. Το μήκος της πλευρικής αλυσίδας είναι αντιστρόφως ανάλογο με την αιμολυτική δράση. Οι μονοακόρεστες ARs προκαλούν μεγαλύτερη αλλαγή στη διαπερατότητα των μεμβρανών από τις κορεσμένες ARs, και σε συγκέντρωση 15 μM , θα μπορούσαν να προκαλέσουν λύση των ερυθροκυττάρων (A. Kozubek, 1980). Οι μεμβράνες των ARs είναι σε θέση να παγιδεύσουν υδατικά διαλύματα και να ενσωματώσουν άλλα λιπόφιλα συστατικά όπως η χοληστερόλη και τα λιπαρά οξέα στη μεμβράνη (Przeworska et al., 2001). Επίσης, μπορούν να προκαλέσουν διαρροή ιόντων καλίου από τα ερυθροκύτταρα και να αυξήσουν τη διαπερατότητα της μεμβράνης των ερυθροκυττάρων για μικρού μεγέθους μη ηλεκτρολύτες. Αξίζει να σημειωθεί πως η επίδραση των ARs στο εξωκυττάριο υγρό και μέσα στο κύτταρο δεν είναι η ίδια. Για παράδειγμα τα ίδια ομόλογα που έχουν αιμολυτική δράση στο εξωκυττάριο υγρό, δεν έχουν την ίδια δράση όταν εισαχθούν μέσα στα κύτταρα (Ross, Kamal-, et al., 2004; Arkadiusz Kozubek & Tyman, 1999; Stasiuk & Kozubek, 2010).

4.3.5 Αντιμικροβιακή δράση των αλκυλορεζορκινολών

Έχει αποδειχθεί ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις ARs έχουν αντιβακτηριακή και αντιμυκητιασική δράση, καθώς και την ικανότητα να σκοτώνουν ορισμένα μαλάκια (Arkadiusz Kozubek & Tyman, 1999). Οι ARs είναι δραστικές έναντι θετικών gram βακτηρίων, αλλά έχουν μικρή ή καθόλου δραστικότητα έναντι αρνητικών gram βακτηρίων (Himejima & Kubo, 1991). Σε μελέτες της αντιβακτηριακής δράσης των ARs με διαφορετικούς βαθμούς ακορεστότητας της αλειφατικής αλυσίδας τους, έδειξε πως έχουν χαρακτηριστική ισχυρή δράση προς το *Streptococcus mutans*, ένα βακτήριο υπεύθυνο για την περιοδοντίτιδα, και το *Propionibacterium*, ένα βακτήριο που προκαλεί την ακμή (Himejima & Kubo, 1991).

Σε μελέτες που έχουν γίνει σε δημητριακά που έχουν αλκυλορεζορκινόλες για τη δημιουργία μούχλας στο ψωμί, βρέθηκε πως οι 5-*n*-πενταδεκυλο-ρεζορκινολικές ενώσεις, και πιο συγκεκριμένα οι 5-*n*-αλκυλορεζορκινόλες, ανέστειλαν σημαντικά την ανάπτυξη των *Aspergillus parasiticus*, *Aspergillus versicolor*, *Penicillium chrysogenum*, και *Penicillium roqueforte* μυκητών (Reiss, 1989).

Το γεγονός ότι οι ARs είναι μη τοξικές για τα ζώα (για παράδειγμα, είναι ανεκτές από αρουραίους με από του στόματος πρόσληψη 5 g/kg) μαζί με τα πειραματικά δεδομένα, έχουν οδηγήσει στην εφαρμογή αυτών των ενώσεων ως βασικών συστατικών σε φαρμακευτικά και καλλυντικά σκευάσματα. Αυτά τα σκευάσματα είναι συνήθως για τη θεραπεία λοιμώξεων του στόματος και των ούλων, αντιμυκητιασικά υγρά, σκευάσματα κατά της ακμής και λοσιόν για τα μαλλιά (Biskup et al., 2015; Ross, Kamal-, et al., 2004; Arkadiusz Kozubek & Tyman, 1999; Stasiuk & Kozubek, 2010).

4.3.6 Επίδραση των αλκυλορεζορκινολών στον μεταβολισμό

Μερικές μελέτες έχουν δείξει πως οι ARs είναι πιθανό να έχουν ανασταλτική δράση στα ένζυμα του μεταβολισμού. ARs (C15:0) που έχουν απομονωθεί από δημητριακά, δείχνουν να αναστέλλουν την glycerol-3-phosphate αφυδρογονάση (GPDH), που είναι το κύριο ένζυμο για την σύνθεση της τριακυλογλυκερόλης. Πιο συγκεκριμένα η C15:0 αλκυλορεζορκινόλη, έδειξε IC₅₀ σε συγκεντρώσεις των 4.1–4.5 μM. Αντίστοιχα, ARs που είχαν απομονωθεί από σιτάρι και σίκαλη, έδειξαν IC₅₀ σε συγκεντρώσεις 3.8–6.4 μM (Tsuge et al., 1992; Arkadiusz Kozubek, 1997). Όπως και σε πολλές βιολογικές δράσεις των ARs, το μήκος της αλκυλο αλυσίδας τους, επηρεάζει τη ανασταλτική τους δράση. Οι ARs με αλκυλο αλυσίδες με 17 άτομα άνθρακα και 19 αντίστοιχα (C17:0, C19:0), έχουν την καλύτερη ανασταλτική δράση (Arkadiusz Kozubek, 1997).

Ακόμα, οι ARs είναι ικανές να αναστείλουν τη συσσώρευση τριγλυκεριδίων σε καλλιεργημένα κύτταρα 3T3-L1, υποδεικνύοντας έτσι ότι μπορούν να αναστείλουν τη σύνθεση τριγλυκεριδίων *in vivo*. Φάνηκε σε μελέτες πως μία σύνθεση από ARs από σιτάρι και ARs από σίκαλη, έδειξαν IC₅₀ σε συγκεντρώσεις 5–10 μM (Ozubek, 2004).

Σε έρευνά τους οι Parker και Sontag, έδειξαν πως οι ARs αναστέλλουν τον μεταβολισμό της γ-τοκοφερόλης σε κύτταρα HepG2 *in vitro*. Με αυτόν τον τρόπο συμπεράναν πως οι ARs είναι πολύ πιθανόν να αναστέλλουν όλα τα ένζυμα που παίζουν ρόλο στον μεταβολισμό της γ-τοκοφερόλης *in vivo* (Parker, 2002).

4.3.7 Αλληλεπιδράσεις μεταξύ αλκυλορεζορκινολών και ενζύμων

Εξαιτίας της υδρόφοβης φύσης τους, οι ARs είναι σε θέση να δεσμεύονται με ορισμένες πρωτεΐνες, κυρίως αυτές που έχουν μεγάλες υδρόφοβες περιοχές, όπως η αλβουμίνη, επηρεάζοντας τις ιδιότητές τους. Η τρυψίνη μπορεί να δεσμευτεί από τις ARs, έχοντας ως αποτέλεσμα τη μειωμένη δράση της πρωτεάσης. Αυτή η ιδιότητά τους, επιβεβαιώθηκε από πειράματα που έδειξαν πως έχουν την ικανότητά να επηρεάζουν την ενδογενή ένταση φθορισμού των υπολειμμάτων τρυπτοφάνης σε πρωτεΐνες όπως η ερυθροκυτταρική σπεκτρίνη, τις πρωτεΐνες των φωτοσυστημάτων και τη τρυψίνη (Arkadiusz Kozubek & Tyman, 1999; Ross, Kamal-, et al., 2004).

Οι ARs με μονή στιβάδα, είναι επίσης σε θέση να δεσμεύουν πρωτεΐνες πιο πολύ από τα φωσφολιπίδια (Ross, Kamal-, et al., 2004). Τη μεγαλύτερη ικανότητα δέσμευσης την εμφάνισε η αλκυλορεζορκινόλη με 19 άτομα άνθρακα στην αλκυλο αλυσίδα της (C19:0) και ήταν σημαντικά ισχυρότερη από αυτή που παρατηρήθηκε για ορισμένα φωσφολιπίδια όπως η φωσφατιδιχολίνη ή η φωσφατιδιγλυκερόλη (Arkadiusz Kozubek & Tyman, 1999).

Τέλος, η φαινολική φύση των ARs (C₁₅-C₂₇) υποδεικνύει τη πιθανότητα της αντικατάστασής τους από μόρια όπως η ουμπικινόνη ή η πλαστοκινόνη, σε ενδιάμεσες διαδικασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων και πρωτονίων. Τα δεδομένα που αφορούν την αναστολή των NADH εξαρτώμενων ενζυμών από ARs, υποδεικνύουν πως τα συγκεκριμένα μόρια μπορεί να συναγωνίζονται το NAD⁺ στη διαδικασία μεταφοράς πρωτονίων (Arkadiusz Kozubek, 1997; Arkadiusz Kozubek & Tyman, 1999).

4.3.8 Αντικαρκινική δράση των αλκυλορεζορκινολών

Έχει διαπιστωθεί ότι οι ARs μειώνουν τη μεταλλαξιογόνο δράση από τέσσερα μεταλλαξιογόνα πρότυπα που εξετάστηκαν στις δοκιμές Ames (μια δοκιμή για τον προσδιορισμό της μεταλλαξιογόνου δράσης των χημικών με την παρατήρηση εάν

προκαλούν μεταλλάξεις σε δείγματα βακτηρίων). Το αποτέλεσμα από ARs που προέρχονταν από δημητριακά, ήταν πολύ ισχυρό στην περίπτωση των μεταλλαξιογόνων έμμεσης δράσης, του βενζο-*α*-πυρενίου και του 2- αμινοφθορενίου. Στην περίπτωση των μεταλλαξιογόνων άμεσης δράσης, της νταουνορουβικίνης και του μεθανοσουλφονικού μεθυλεστέρα, η μείωση της μεταλλαξιογόνου δράσης από τις ARs ήταν μικρότερη αλλά εξακολουθεί να είναι αισθητή. Στο τεστ ανταλλαγών μεταξύ αδερφών χρωματίδων (SCEs), με καλλιεργημένα *in vitro* προερχόμενα από ανθρώπινο αίμα λεμφοκύτταρα, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της συχνότητας των SCEs που προκλήθηκε από βενζο-*α*-πυρένιο παρουσία ARs. (Gąsiorowski et al., 1996).

Αργότερα, οι Gąsiorowski et al., απέδωσαν την αντικαρκινική δράση των ARs στην ικανότητα αύξησης της απόπτωσης σε γονιδιοτοξικά κατεστραμμένα κύτταρα (Gąsiorowski et al., 2001). Το μήκος της άλκυλο αλυσίδας φαίνεται να είναι σημαντικό για την κυτταροτοξικότητα των ARs έναντι των καρκινικών κυτταρικών σειρών *in vitro* (Munehisa Arisawa, Kazunobu Ohmura, 1989) και την αναστολή του σχηματισμού του καρκίνου, με μικρότερες άλκυλο αλυσίδες των ARs (C15:0 και C17:0). Οι ARs με αυτές τις άλκυλο αλυσίδες φαίνεται να είναι οι πιο αποτελεσματικές. (Kiya et al., 2003). Τα μέτρια επίπεδα ARs (5-20 μ M) δεν φαίνεται να είναι τοξικά για υγιή κύτταρα HepG2 ή 3T3-L1 *in vitro* (Ross, Chen, et al., 2004; Ross, Kamal-, et al., 2004; Stasiuk & Kozubek, 2010).

Ακόμα, έχουν γίνει πολλές έρευνες για την αντικαρκινική δράση των ARs για διάφορους τύπους καρκίνων. Σε KB γραμμές κυττάρων, οι ARs C7:0-C17:0 έδειξαν ED₅₀ 1.1-5.0 μ g/mL (3.8-24 μ mol) (Munehisa Arisawa, Kazunobu Ohmura, 1989). Σε σειρά κυττάρων BT-20 για τον καρκίνο του μαστού και HeLa κύτταρα καρκινώματος του επιθηλίου του τραχήλου της μήτρας, οι ARs C15:0, C15:1, C15:2 και C15:3, έδειξαν ED₅₀ 5.4-19.5 μ mol (Kubo et al., 1993). Τέλος, έγινε μελέτη για την αναστολή πρόωρης επαγωγής αντιγόνου από τον ιό Epstein-Barr από TPA και βρέθηκε πως οι ARs C17:0-C25:0 έδειξαν IC₅₀ 16 nM (500 x TPA συγκέντρωση). Η ανασταλτική δράση των ARs μειώνεται με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας (Kiya et al., 2003).

4.4 Κλινικές μελέτες με αλκυλορεζορκινόλες

Λόγω της πληθώρας των βιολογικών και φαρμακολογικών ιδιοτήτων των ARs, οι έρευνες ακολουθήθηκαν από κλινικές μελέτες για την αντιμετώπιση διάφορων προβλημάτων υγείας. Μερικές από τις κλινικές μελέτες που έχουν διεξαχθεί με βάση τις ARs φαίνονται παρακάτω.

1. *Απόκριση της δόσης των βιολογικών δεικτών ολικής άλεσης: ARs στο ανθρώπινο πλάσμα και οι μεταβολίτες τους στα ούρα σε σχέση με την πρόσληψη.*

Σε αυτή τη μελέτη, 16 ασθενείς πήραν νιφάδες πίτουρου σίκαλης που περιείχαν 11, 22 και 24 mg από ολικές ARs, 3 φορές ημερησίως. Αυτή τη δοσολογία την έπαιρναν για περιόδους μίας εβδομάδας οι οποίες διαχωρίζονταν από περιόδους μίας εβδομάδας στην οποία δεν λάμβαναν τη συγκεκριμένη διατροφή. Δείγματα αίματος συλλέγονταν στην αρχή και στο τέλος κάθε εβδομάδας. Δείγματα ούρων 24ώρου, συλλέγονταν κατά την έναρξη και κατά το τέλος κάθε περιόδου θεραπείας.

Οι συγκεντρώσεις στο πλάσμα των ARs και η ημερήσια απέκκριση 2

μεταβολιτών τους (DHBA και DHPPA) στα ούρα αυξήθηκαν με την αύξηση της δόσης τους. Η ανάκτηση μεταβολιτών σε δείγματα ούρων 24ώρου μειώθηκε με την αύξηση των δόσεων από περίπου 90% σε περίπου 45% στο εύρος που δοκιμάστηκε.

Σε αυτή τη μελέτη φάνηκε πως, τόσο οι συγκεντρώσεις των ARs στο πλάσμα όσο και οι μεταβολίτες στα δείγματα ούρων 24ώρου, έδειξαν μια σχέση δόσης-απόκρισης με την αυξημένη πρόσληψη ARs, η οποία υποστηρίζει έντονα την υπόθεση ότι οι ARs και οι μεταβολίτες τους μπορεί να είναι χρήσιμα ως βιοδείκτες της πρόσληψης σίτου και σίκαλης ολικής αλέσεως (R. Landberg et al., 2009).

2. *Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ARs στο πλάσμα σε γυναίκες μετά την εμμηνόπαυση στη Δανία.*

Σε αυτή τη μελέτη, πήραν μέρος 360 γυναίκες. Η διαίτα που ακολούθησαν, ήταν ανάλογη με τις διατροφικές τους συνήθειες, ενώ η σχέση μεταξύ ειδών διατροφής που περιέχουν ARs με είδη διατροφής που δεν περιέχουν, μελετήθηκε με ανάλυση μοντέλων συνδιακύμανσης.

Σε αυτή την έρευνα, φάνηκε πως η συγκέντρωση των ARs στο πλάσμα των ασθενών, επηρεάστηκε κυρίως από την πρόσληψη ψωμιού από δημητριακά (R. Landberg et al., 2011).

3. *Συγκεντρώσεις ARs στο πλάσμα, βιοδείκτες πρόσληψης σίτου και σίκαλης ολικής άλεσης, υπό την αιγίδα της προοπτικής Ευρωπαϊκής έρευνας στο καρκίνο και τη διατροφή (EPIC).*

Σε αυτή τη μελέτη συμμετείχαν 2845 άτομα (48% άντρες και 52% γυναίκες), από 10 Ευρωπαϊκές χώρες. Η μέση ηλικία τους ήταν τα 59 έτη.

Η διαίτα που ακολούθησαν οι συμμετέχοντες ήταν ανάλογη με τις καθημερινές τους διατροφικές συνήθειες.

Φάνηκε πως τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ARs στο πλάσμα, την είχαν οι συμμετέχοντες από την Σκανδιναβία και την Κεντρική Ευρώπη, ενώ τις χαμηλότερες οι συμμετέχοντες από τις Μεσογειακές χώρες (Kyro et al., 2014).

4. *Οι ARs στο πλάσμα ως βιοδείκτες της πρόσληψης προϊόντων ολικής άλεσης, σχετίζονται με το χαμηλό δείκτη μάζας σώματος (ΔΜΣ) σε ηλικιωμένους.*

Σε αυτή τη διπλή-τυφλή τυχαιοποιημένη ελεγχόμενη μελέτη, οι συμμετέχοντες ήταν 407 (166 άντρες και 241 γυναίκες). Ο μέσος όρος της ηλικίας τους ήταν 68.3 ± 5.6 χρόνια, ενώ ο μέσος όρος της σωματικής τους διάπλασης ήταν 27.5 ± 1.2 kg/m². Κατά προσέγγιση, το 71% των συμμετεχόντων ήταν πάνω από το φυσιολογικό βάρος ή ήταν παχύσαρκοι, ενώ το 5% είχε διαγνωστεί με διαβήτη, τον οποίο τον σταθεροποιούσαν με φαρμακευτική αγωγή.

Η καθημερινή διαίτα που ακολούθησαν οι ασθενείς, ήταν ανάλογη με τις διατροφικές τους συνήθειες.

Για την έρευνα χρησιμοποιήθηκαν μετρήσεις αίματος και σωματικής διάπλασης έπειτα από 6 και 12 μήνες.

Διαπιστώθηκε πως δεν υπάρχει σχέση μεταξύ των ARs του πλάσματος και της γλυκόζης και της ινσουλίνης. Ακόμα φάνηκε πως, η κατανάλωση προϊόντων ολικής άλεσης, είναι αντιστρόφως ανάλογη με το δείκτη μάζας σώματος (Ma et al., 2012).

5. *Μεταβολίτες ARs στο πλάσμα, βιοδείκτης πρόσληψης σίτου και σίκαλης ολικής άλεσης και κίνδυνος ισχαιμικού εγκεφαλικού επεισοδίου: μελέτη περίπτωσης.*
Ο σκοπός αυτής της μελέτης ήταν να εντοπίσουν στο πλάσμα έναν μεταβολίτη των ARs, το DHPPA. Σε αυτή τη μελέτη πήραν μέρος 990 άτομα που είχαν περάσει ένα επεισόδιο ισχαιμικού εγκεφαλικού με μέσο όρο ηλικίας τα 61 έτη. Έγινε υπολογισμός της αναλογίας πιθανοτήτων για την σχέση μεταξύ συγκέντρωσης του DHPPA στο πλάσμα και του κινδύνου εμφάνισης ισχαιμικού εγκεφαλικού επεισοδίου με τη χρήση στατιστικών μοντέλων. Φάνηκε πως όσο πιο υψηλή είναι η συγκέντρωση του μεταβολίτη DHPPA στο πλάσμα, τόσο μικρότερος είναι ο κίνδυνος ισχαιμικού εγκεφαλικού επεισοδίου (Taoping Sun, et al., 2019).
6. *Η διατροφή πλούσια σε σιτηρά ολικής άλεσης μειώνει το σωματικό βάρος και τη συστηματική φλεγμονή χαμηλού βαθμού χωρίς να προκαλεί σημαντικές αλλαγές στο μικροβίωμα του εντέρου: μια τυχαίοποιημένη διασταυρούμενη δοκιμή.*
Σε αυτή τη μελέτη πήραν μέρος 60 ενήλικες που είχαν κίνδυνο να αναπτύξουν μεταβολικό σύνδρομο. Υπήρχαν δύο περίοδοι διατροφικής παρέμβασης 8 εβδομάδων που περιελάμβαναν δίαιτα ολικής αλέσεως και δίαιτα εξευγενισμένων σιτηρών, διαχωρισμένες από μία περίοδο ≥ 6 εβδομάδων κατά την οποία δεν τηρούσαν τη συγκεκριμένη διατροφή. Φάνηκε πως σε σύγκριση με τη δίαιτα εξευγενισμένων κόκκων, η δίαιτα ολικής άλεσης δεν άλλαξε την ευαισθησία στην ινσουλίνη και το μικροβίωμα του εντέρου, αλλά μείωσε το σωματικό βάρος και τη συστηματική φλεγμονή (Munch Roager et al., 2019).
7. *ARs πλάσματος, βιοδείκτες πρόσληψης σίτου και σίκαλης ολικής άλεσης και η επίπτωση στον καρκίνο του παχέος εντέρου.*
Η σχέση μεταξύ των ARs, των βιοδεικτών του σίτου και της σίκαλης ολικής άλεσης και τον καρκίνο του παχέος εντέρου μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας προγνωστικά δείγματα πλάσματος από ασθενείς που είχαν καρκίνο του παχέος εντέρου και από υγιή άτομα. Πήραν μέρος 1372 ασθενείς με περιστατικά καρκίνου του παχέος εντέρου, στους οποίους λήφθηκε υπόψη και η χώρα στην οποία ζούσαν. Διαπιστώθηκε πως η υψηλή συγκέντρωση ARs στο πλάσμα συσχετίστηκε με χαμηλότερη συχνότητα εμφάνισης του καρκίνου του παχέος εντέρου. Όμως, μια αντίστροφη συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων των ολικών ARs στο πλάσμα και του καρκίνου του παχέος εντέρου βρέθηκε για τους συμμετέχοντες από την Σκανδιναβία. Ωστόσο, η συνολική συγκέντρωση των ARs στο πλάσμα δεν συσχετίστηκε με τον συνολικό καρκίνο του παχέος εντέρου, τον καρκίνο του εγγύς κόλον ή τον καρκίνο του ορθού. Οι συγκεντρώσεις των ARs στο πλάσμα συσχετίστηκαν με τον καρκίνο του παχέος εντέρου και του περιφερικού τμήματός του μόνο στην Κεντρική Ευρώπη και τη Σκανδιναβία (Kyte et al., 2013).
8. *Μειωμένη σεροτονίνη πλάσματος και άλλες αλλαγές στους μεταβολίτες σε υγιείς ενήλικες μετά την κατανάλωση ολικής άλεσης σίκαλης: μια μη στοχευμένη μελέτη μεταβολισμού.*
Σε αυτή τη μελέτη πήραν μέρος 15 άνθρωποι (6 άντρες και 9 γυναίκες) οι

οποίοι είχαν γαστρεντερικά προβλήματα μετά την πρόσληψη προϊόντων σιτηρών, ιδιαίτερα ψωμί από σίκαλη.

Η δίαιτά τους συμπεριλάμβανε ψωμί σίκαλης ολικής άλεσης ή λευκό ψωμί σίτου το οποίο ήταν εμπλουτισμένο με πίτουρο σίκαλης το οποίο είχε υποστεί ζύμωση. Αυτή τη δίαιτα την ακολουθούσαν για δύο περιόδους 4 εβδομάδων. Στη συνέχεια για 4 εβδομάδες έκαναν κατανάλωση λευκού ψωμιού σίτου.

Τα δείγματα πλάσματος συλλέγονταν μετά από νηστεία και ήταν στο τέλος κάθε περιόδου.

Φάνηκε πως η πρόσληψη σίκαλης ολικής άλεσης, μειώνει τη σεροτονίνη πλάσματος σε υγιείς ενήλικες σε σύγκριση με τον εξευγενισμένο σίτο (Keski-Rahkonen et al., 2019).

9. *Η διατροφή ολικής άλεσης μειώνει ελαφρώς τους καρδιαγγειακούς κινδύνους σε παχύσαρκους / υπέρβαρους ενήλικες: συστηματική ανασκόπηση και μετα-ανάλυση.*

Έγινε βιβλιογραφική έρευνα πάνω σε τυχαιοποιημένες κλινικές μελέτες, οι οποίες επιλέχτηκαν με βάση συγκεκριμένα κριτήρια:

- ο χρόνος παρέμβασης να έχει διάρκεια περισσότερο από 2 εβδομάδες
- να είναι τυχαιοποιημένη ελεγχόμενη μελέτη
- να υπάρχει αξιολόγηση καρδιαγγειακών αποτελεσμάτων σε παχύσαρκους / υπέρβαρους ενήλικες ($BMI \geq 24 \text{ kg/m}^2$)
- να έχουν υπολογισθεί τουλάχιστον ένα από τα ακόλουθα δευτερεύοντα αποτελέσματα: βάρος, πίεση αίματος, δείκτης μάζας σώματος, περιφέρεια μέσης και χοληστερόλη.

Αυτή η μελέτη δείχνει ότι η κατανάλωση τροφής ολικής άλεσης μπορεί να μειώσει ελαφρώς το σωματικό βάρος και τους καρδιαγγειακούς κινδύνους σε παχύσαρκο / υπέρβαρο πληθυσμό (Wang et al., 2020).

10. *Μεταβολίτες πλάσματος ARs ως βιοδείκτες για την πρόσληψη ολικής άλεσης και τη σύνδεσή τους με τον καρκίνο του προστάτη: Μια Σουηδική Ένθετη Περιπτώσιολογική Μελέτη.*

Σε αυτή τη μελέτη πήραν μέρος 1.016 ασθενείς με καρκίνο του προστάτη. Η σχέση μεταξύ των μεταβολιτών στο πλάσμα και του καρκίνου του προστάτη έγινε με στατιστικά μοντέλα.

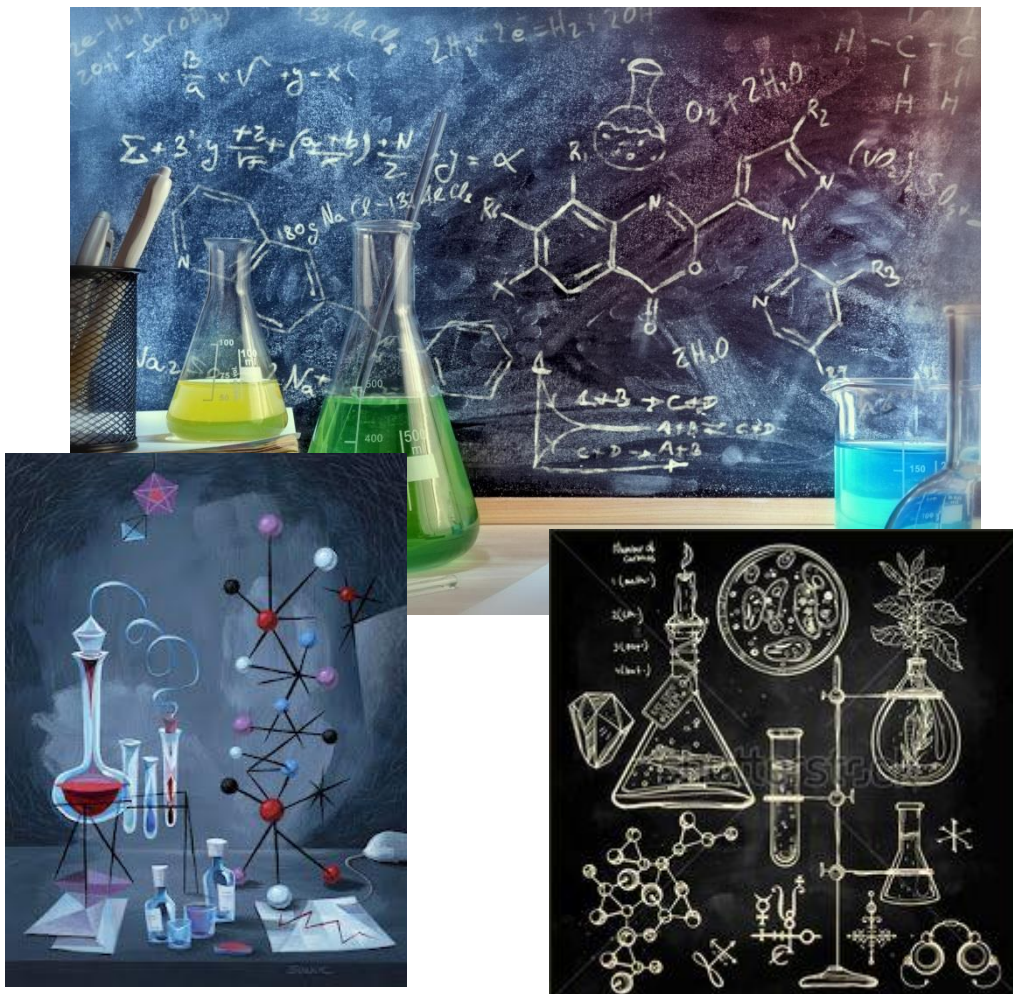
Δεν υπήρχε καμία συγκεκριμένη δίαιτα, αλλά οι ασθενείς ακολουθούσαν τις καθημερινές τους διατροφικές συνήθειες.

Στα αποτελέσματα φάνηκε πως υπάρχει σχέση μεταξύ των υψηλών συγκεντρώσεων ARs στο πλάσμα και την εμφάνιση του καρκίνου του προστάτη. Χρειάζονται όμως περαιτέρω μελέτες για τη σαφή εικόνα της σχέσης αυτής (Drake et al., 2014).

Εκτός από τις κλινικές μελέτες που αναφέρθηκαν περιληπτικά παραπάνω, έχουν διεξαχθεί κι άλλες για την καλύτερη εικόνα των φαρμακολογικών δράσεων των ARs στον ανθρώπινο οργανισμό. Αυτές αφορούν κυρίως τη βιοδιαθεσιμότητά τους στο πλάσμα και τα ούρα και την πιθανή χρήση τους ως βιοδείκτες όσον αφορά την κατανάλωση προϊόντων ολικής άλεσης (R. Landberg et al., 2013; Montonen et al., 2010; Rikard Landberg, Kamal-Eldin, et al., 2009). Ακόμα σε μία κλινική μελέτη που διεξήχθη για την εύρεση των επιπέδων των ARs στο πλάσμα και την επίπτωσή τους στον καρκίνο του ενδομητρίου, δε φάνηκε καμία σημαντική σχέση μεταξύ αυτών των δύο (Olsen et al., 2010). Οι κλινικές αυτές μελέτες δείχνουν τον προστατευτικό ρόλο

που έχουν οι ARs στον ανθρώπινο οργανισμό.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



5. Υλικά και Μέθοδοι

5.1 Υγρή χρωματογραφία στήλης χαμηλής πίεσης

Έγινε προσπάθεια απομόνωσης των ρεζορκινολών από το εκχύλισμα του σίτου με χρήση υγρής χρωματογραφίας στήλης χαμηλής πίεσης. Ως στατική φάση χρησιμοποιήθηκε γέλη πυριτίου (Silica gel) POLYGOPREP 60-30 CN. Το σύστημα διαλυτών που χρησιμοποιήθηκε ως κινητή φάση ήταν κυκλοεξάνιο:οξικός αιθυλεστέρας (CHex:EtOAc) σε αναλογίες 95:5, 90:10, 85:15 και 80:20.

5.2 Χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (Thin Layer Chromatography, TLC)

Η συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιήθηκε για δοκιμασία απομόνωσης των ρεζορκινολών από εκχύλισμα σίτου. Χρησιμοποιήθηκαν πλάκες αλουμινίου με επίστρωση πυριτίου (Silica gel 60 RP-18 F₂₅₄-Merck). Το σύστημα διαλυτών που χρησιμοποιήθηκε ως κινητή φάση ήταν 80% κυκλοεξάνιο (CHex), 20% οξικός αιθυλεστέρας (EtOAc) και 1% οξικού οξέος. Η παρατήρηση των κηλίδων έγινε με εξέταση υπό λυχνία με υπεριώδες φως (254 nm) και με κάψιμο της πλάκας με διάλυμα θειικής βανιλίνης.

5.3 Αέρια Χρωματογραφία με φασματομετρία μάζας (GC-MS)

Τα χρωματογραφήματα για τον ποιοτικό προσδιορισμό των ρεζορκινολών ελήφθησαν σε συσκευή GC Agilent Technologies 7820A με στήλη HP-5 MS (DB-5) 30m x 0.25mm, πάχος μεμβράνης 0.25μm, πρόγραμμα θερμοκρασίας 60°C (5min) σε 280°C με ρυθμό 3°C/min και ροή 1 mL/min, συζευγμένη με συσκευή MS Agilent Technologies 5977B.

5.4 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)

Η εύρεση της δομής των ρεζορκινολών που απομονώθηκαν και ο ποσοτικός προσδιορισμός τους στο εκχύλισμα όλων των δειγμάτων, επετεύχθησαν με τη χρήση φασματοσκοπίας NMR σε συσκευή Bruker DRX 400 MHz (ΕΚΠΑ).

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό ελήφθησαν φάσματα μίας διάστασης ¹H-NMR.

Χαρακτηριστικά, 16 σαρώσεις (scans) συλλέχθηκαν σε 32K σημεία δεδομένων επάνω σε ένα φασματικό πλάτος 0-12 ppm με μία καθυστέρηση χαλάρωσης (relaxation delay) των 10 δευτερολέπτων. Πριν το μετασχηματισμό Fourier, εφαρμόστηκε ένας παράγοντας εκθετικής βαρύτητας αντίστοιχος με μία γραμμή εύρους των 0.3 Hz. Το φάσμα διορθώθηκε ως προς τη φάση του και ολοκληρώθηκε αυτόματα χρησιμοποιώντας το λογισμικό TopSpin (Bruker). Ακριβής ολοκλήρωση γίνεται χειρονακτικά για τις επιλεγμένες κορυφές.

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι: d₆-DMSO, CDCl₃, d₆-Acetone, Pyr-d₅ και CD₃OD. Το πρωτόκολλο εκχύλισης οριστικοποιήθηκε με τη χρήση του διαλύτη d₆-DMSO.

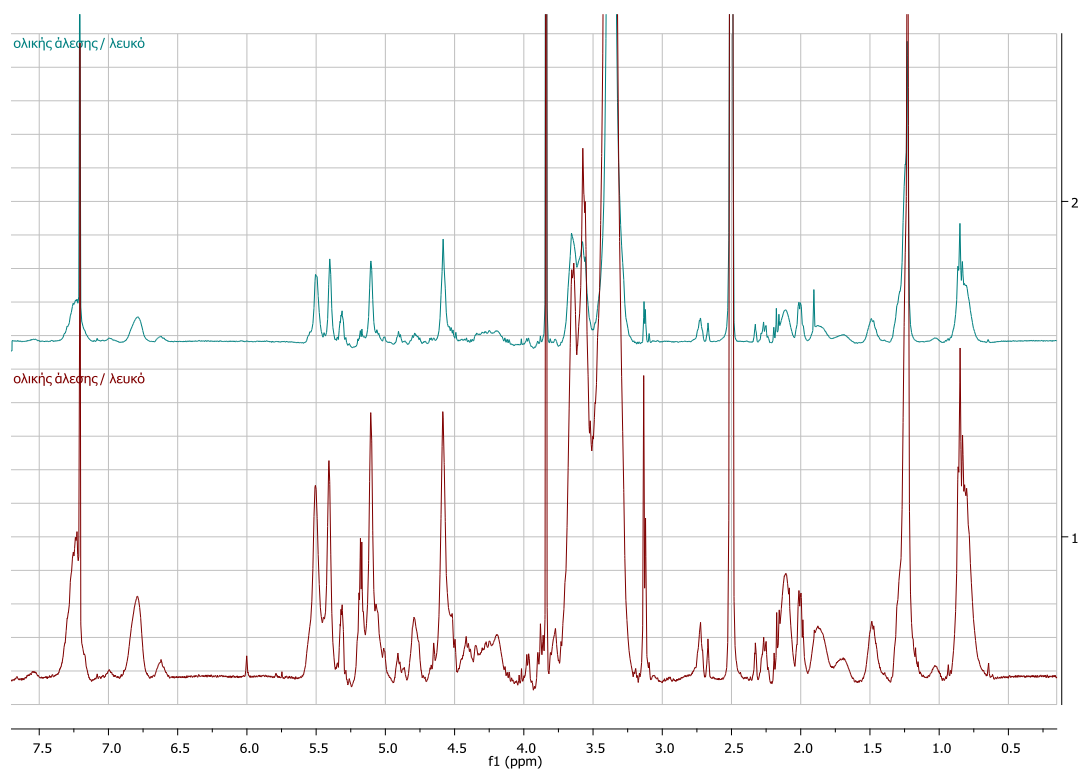
6. Πορεία ανάλυσης

6.1 Δείγματα

Διάφορα δείγματα άλευρων (άσπρα και ολικής άλεσης), που προήλθαν από διαφορετικά είδη σίτου, *Triticum dicoccum* (ZEA[®]), *T. monococcum*, *T. aestivum*, *T. durum*, *T. turgidum*, ή από άλλα δημητριακά, *Zea mays* (καλαμπόκι), *Hordeum vulgare* (κριθάρι), *Secale cereale* (σίκαλη), *Avena sativa* (βρώμη), καθώς και σπόροι των παραπάνω φυτών και μεταποιημένων προϊόντων, (ψωμί, μακαρόνια, νιφάδες, γκοφρέτες) και σπόροι από τα φυτά *Lens culinaris*, *Lathyrus chymenum*, *Phaseolus vulgaris*, *Cicer arietinum*, *Linum usitatissimum*, *Fagopyrum esculentum*, παρελήφθησαν από τον πιστοποιημένο παραγωγό στην Ελλάδα, Φάρμα Αντωνόπουλου στο Δίλοφο (Περιφερειακή ενότητα Λάρισας). Όλα τα φυτά καλλιεργήθηκαν στην ίδια τοποθεσία και τον ίδιο χρόνο για να μειωθούν οι επιπτώσεις της τοποθεσίας και των κλιματικών παραγόντων.

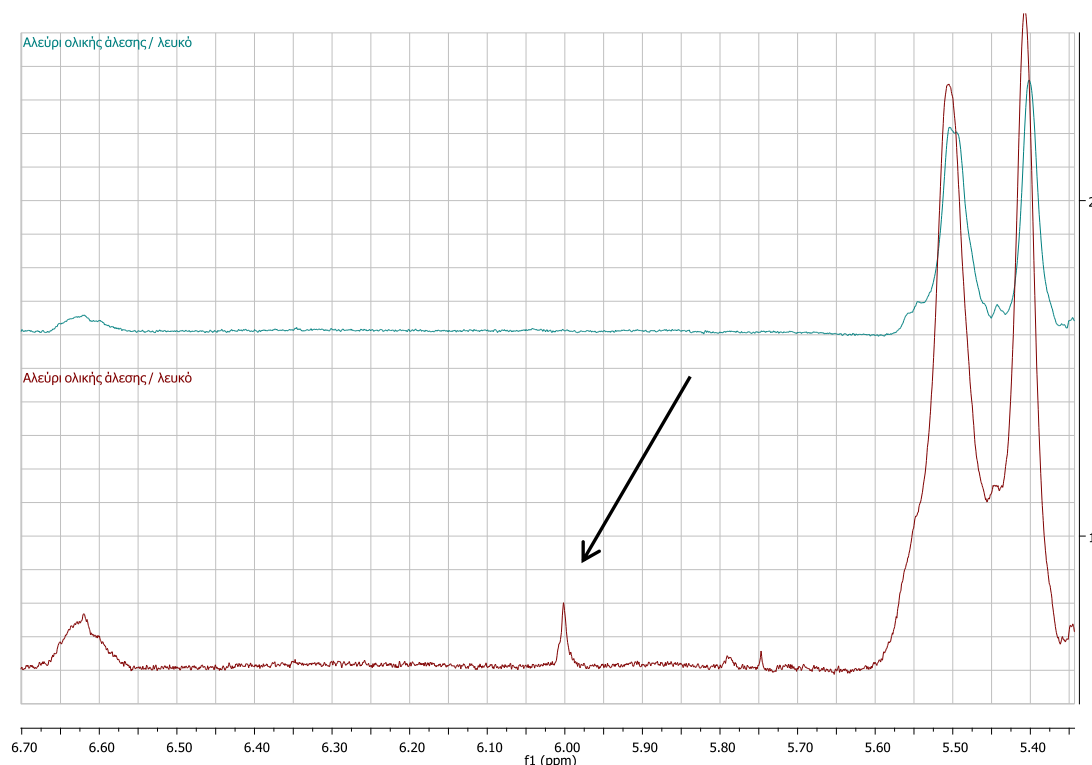
6.2 Προσδιορισμός διαφορών σε δείγματα αλεύρων

Για τη γρήγορη παρατήρηση διαφορών σε δείγματα αλευριού, αλεύρι εμπορίου λευκό για όλες τις χρήσεις (Αλλατίνη) και αλεύρι ολικής (Αλλατίνη), βάρους 0,3g, εκχυλίστηκαν με 1mL d₆-DMSO και αναδεύτηκαν για 10 λεπτά σε συσκευή vortex. Παραλήφθηκε το υπερκείμενο υγρό και ετοιμάστηκε απευθείας για τη λήψη φάσματος ¹H NMR. Τα φάσματα που ελήφθησαν παρατίθενται παρακάτω.



Εικόνα 36: Φάσμα ¹H NMR σε d₆-DMSO από αλεύρι ολικής άλεσης (κόκκινο) και λευκό αλεύρι (πράσινο)

Παρατηρήθηκε πως τα δύο φάσματα διαφέρουν στην περιοχή των 6.0 ppm, που στο αλεύρι ολικής άλεσης φαίνεται να υπάρχει μία απλή κορυφή, ενώ στο λευκό αλεύρι αυτή η κορυφή δεν υπάρχει.



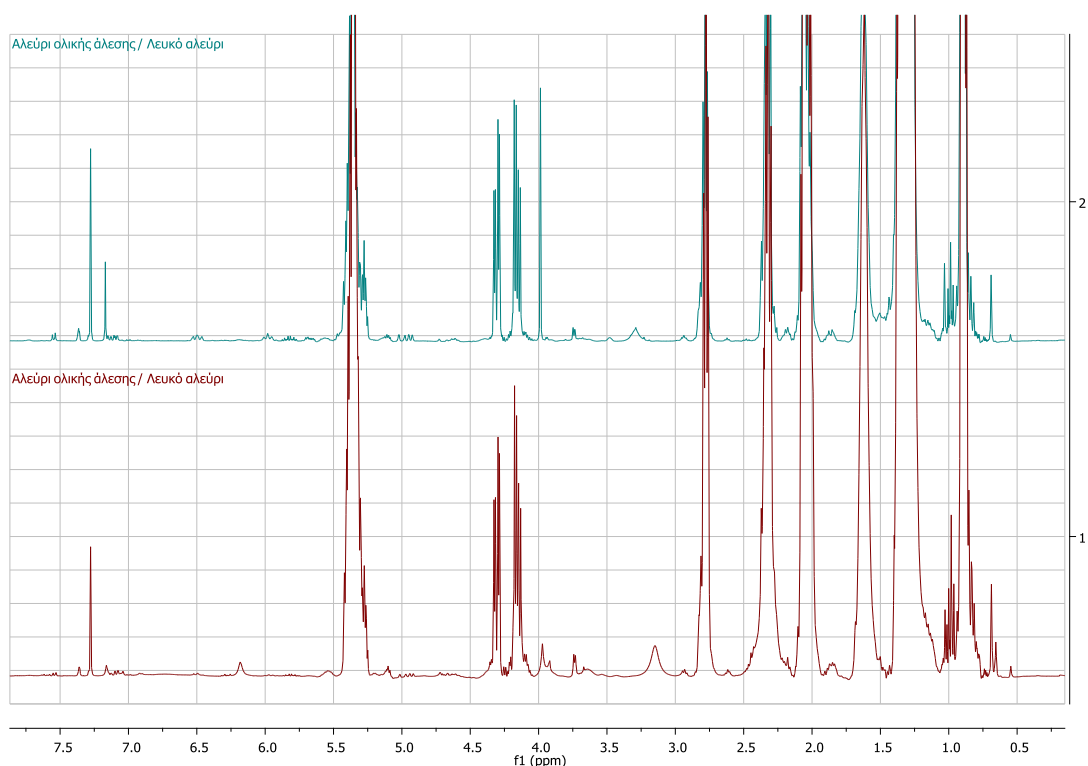
Εικόνα 37: Μεγένθυση της Εικ. 36 στην περιοχή των 6 ppm

Στη συνέχεια, για την επιβεβαίωση της διαφοράς που εντοπίστηκε στην εκχύλιση με το d_6 -DMSO, σε 10g των ίδιων δειγμάτων αλεύρων, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με 30mL CH_2Cl_2 , για 20min στους υπέρηχους. Στη συνέχεια, το εκχύλισμα διήλθε από διηθητικό χαρτί και ηθμό por 4, ώστε να κατακρατηθούν τυχόν υπολείμματα σκόνης. Το εκχύλισμα συλλέχθηκε και ο διαλύτης απομακρύνθηκε με εξάτμιση και συμπύκνωση μέχρι ξηρού σε περιστροφικό εξάτμιστή με αντλία κενού. Αφού

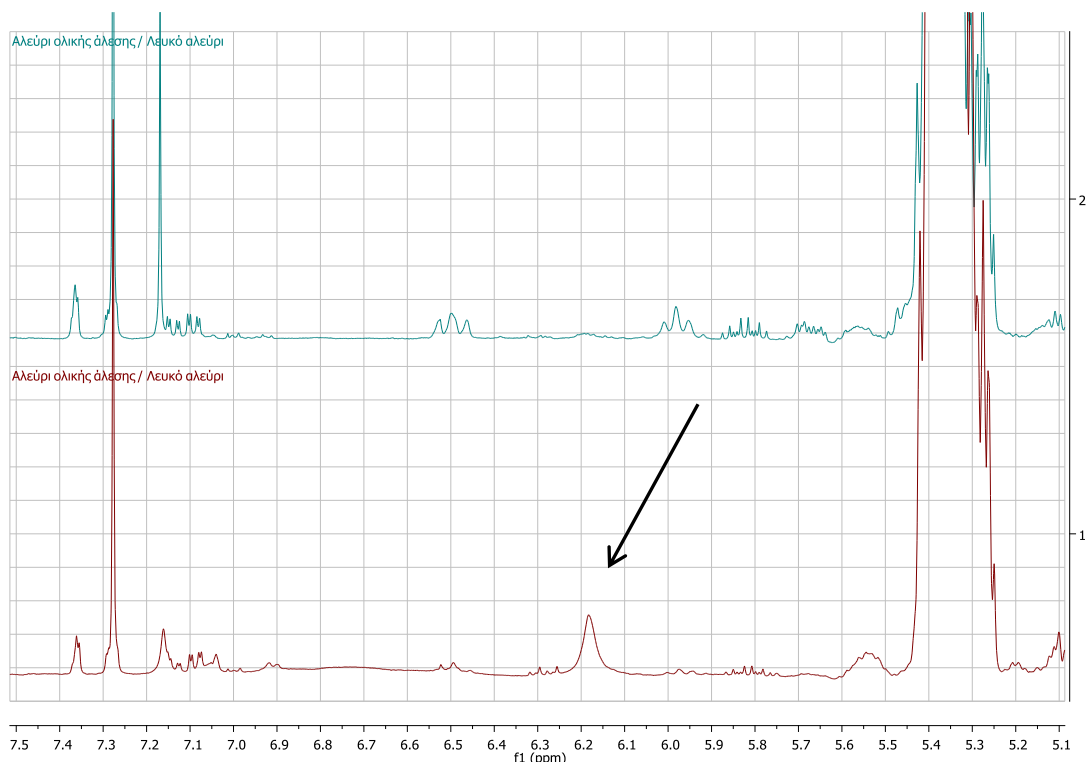


Εικόνα 38: Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC), σε σύστημα 80/20 c -Hex/EtOAc. Αριστερά εκχύλισμα από αλεύρι ολικής άλεσης, δεξιά εκχύλισμα από λευκό αλεύρι

παραλήφθηκε σε ξηρή μορφή το εκχύλισμα, πραγματοποιήθηκε χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC) κανονικής φάσης. Η TLC παρατηρήθηκε σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV). Φάνηκαν δύο ζώνες οι οποίες απορροφούσαν στο UV και παρατηρήθηκε πως και στα δύο εκχυλίσματα υπήρχε μεγάλη ποσότητα λίπους. Ύστερα, η TLC ψεκάστηκε με διάλυμα θειικής βανιλίνης και πραγματοποιήθηκε καύση. Παρατηρήθηκε πως στο εκχύλισμα από το αλεύρι ολικής άλεσης υπήρχε μία ουσία που με την καύση έδινε ένα πολύ έντονο κόκκινο χρώμα, ενώ αντίθετα στο εκχύλισμα από το λευκό αλεύρι, αυτή η ουσία φαίνεται να μην υπάρχει καθόλου. Στα ξηρά εκχυλίσματα από τα οποία πραγματοποιήθηκε η χρωματογραφία λεπτής στιβάδας, προστέθηκαν 700μL CDCl_3 και πραγματοποιήθηκε η λήψη φασμάτων ^1H NMR τα οποία φαίνονται παρακάτω.



Εικόνα 39: Φάσμα ^1H NMR σε CDCl_3 από αλεύρι ολικής άλεσης (κόκκινο) και λευκό αλεύρι (πράσινο)



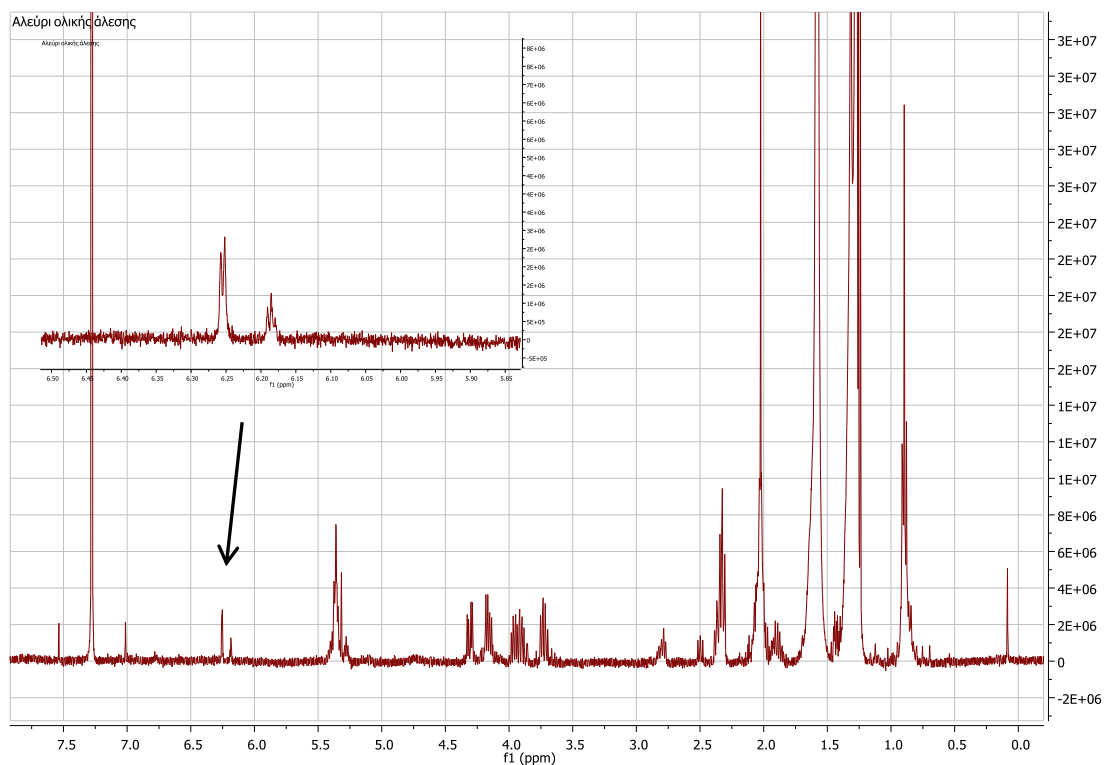
Εικόνα 40: Μεγένθυση της Εικ. 39 στην περιοχή των 6 ppm

Διαπιστώθηκε πως τα φάσματα των εκχυλισμάτων σε CDCl_3 , διαφέρουν μεταξύ τους στην περιοχή των 6.18 ppm, στην οποία το αλεύρι ολικής άλεσης εμφανίζει μία πλατιά απλή κορυφή ενώ στο λευκό αλεύρι αυτή η κορυφή απουσιάζει.

Συνολικά, από τη μελέτη των φασμάτων, παρατηρήθηκε η ύπαρξη μίας απλής κορυφής στην περιοχή των 6.2-6.0 ppm, η οποία όπως προαναφέρθηκε υπάρχει στο αλεύρι ολικής άλεσης ενώ απουσιάζει από το λευκό αλεύρι. Η μετατόπισή της οφείλεται στη χρήση διαφορετικών δευτεριωμένων διαλυτών (d_6 -DMSO και CDCl_3).

Για την απομάκρυνση μίας τουλάχιστον μεγάλης ποσότητας του λίπους και για τη λήψη καλύτερου φάσματος, σε 10g αλεύρι ολικής άλεσης πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με 30mL CH_2Cl_2 και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε απολίπανση με την παρακάτω διαδικασία.

Στο ξηρό εκχύλισμα που παραλήφθηκε, προστέθηκαν 20mL c-Hex το οποίο μεταφέρθηκε σε falcon των 50mL και ανακινήθηκε με συσκευή vortex για 1 min. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 25mL ACN, και ανακινήθηκαν εκ νέου με συσκευή vortex για 1min. Ύστερα, πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρηση για 5min στις 4.000 στροφές. Έγινε παραλαβή της φάσης του ACN, η οποία συμπυκνώθηκε μέχρι ξηρού. Αφού παραλήφθηκε το εκχύλισμα σε ξηρή μορφή, προστέθηκαν 700μL CDCl_3 και ετοιμάστηκε για φάσμα ^1H NMR, το οποίο φαίνεται παρακάτω.



Εικόνα 41: Φάσμα ^1H NMR σε CDCl_3 σε αλεύρι ολικής άλεσης ύστερα από απολίπανση

Η παρατήρηση που έγινε είναι πως υπάρχει ακόμα αρκετή ποσότητα λίπους, η οποία όμως δεν παρεμπόδισε τις κορυφές που υπάρχουν στην περιοχή των 6.0 ppm να εμφανιστούν και να φανεί πως αντιστοιχούν σε μία διπλή και μία τριπλή κορυφή.

Μετά από μελέτη των φασμάτων και της χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας έγιναν οι εξής διαπιστώσεις:

- το αλεύρι ολικής άλεσης και το λευκό αλεύρι διαφέρουν ως προς τις κορυφές στην περιοχή των 6 ppm στο φάσμα ^1H NMR,
- το λίπος αλλοιώνει τις κορυφές του φάσματος,
- καθώς και στη χρωματογραφία λεπτής στιβάδας, η εμφάνιση μίας ουσίας με έντονη κόκκινη χρώση ύστερα από τον ψεκάσμο με διάλυμα θειικής βανιλίνης και καύσης στο αλεύρι ολικής άλεσης.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν προσπάθειες για την απομόνωση της συγκεκριμένης ουσίας.

7. Απομόνωση του δευτερογενή μεταβολίτη

7.1 Παρασκευαστική TLC απευθείας στο εκχύλισμα

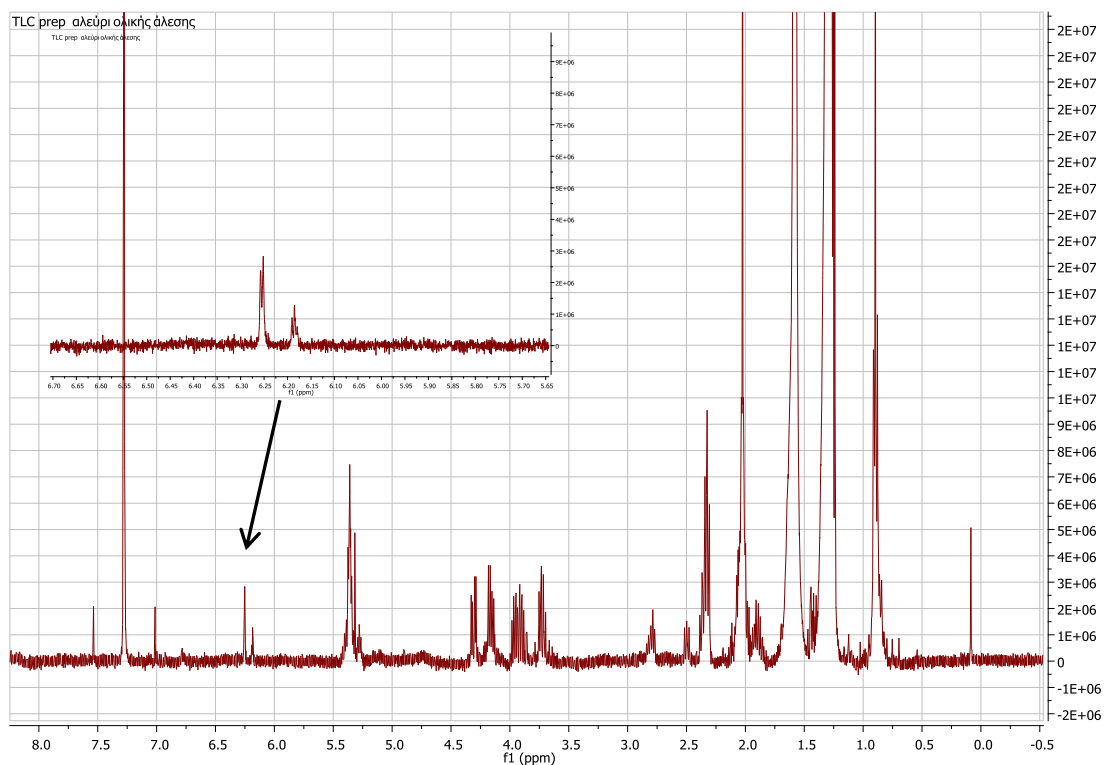
Για την απομόνωση του δευτερογενή μεταβολίτη που αναφέρθηκε παραπάνω, έγινε μία αρχική προσπάθεια παρασκευαστικής TLC κανονικής φάσης, με ολικό ξηρό εκχύλισμα 28.2 mg από αλεύρι ολικής άλεσης εμπορίου (Αλλατίνη), στο οποίο είχε πρώτα γίνει απολίπανση. Η ανάπτυξη έγινε με σύστημα διαλυτών 70/30 κυκλοεξάνιο/οξικό αιθυλεστέρα (c-Hex/EtOAc). Μόλις έγινε η ανάπτυξη της πλάκας, εντοπίστηκε η ζώνη της ουσίας, η οποία παραλήφθηκε με ξύσιμο. Για τον διαχωρισμό της silica από την ουσία, έγινε εκχύλιση με 20 mL CH₂Cl₂ στους υπέρηχους για 15 min. Στη συνέχεια το εκχύλισμα διήλθε από ηθμό με por 4 για την κατακράτηση της silica και τέλος εξατμίστηκε υπό κενό χρησιμοποιώντας περιστροφικό εξατμιστή και συμπυκνώθηκε μέχρι ξηρού σε αντλία κενού. Ακόμα, πραγματοποιήθηκαν TLC σε σύστημα 80/20 c-Hex/EtOAc για τη σύγκριση του εκχυλίσματος πριν και μετά τη διαδικασία της απολίπανσης. Η σύγκρισή τους φαίνεται στην **Εικ. 42**.



Εικόνα 42: TLC για σύγκριση εκχυλισμάτων από αλεύρι ολικής άλεσης πριν και μετά την απολίπανση (αριστερά μετά, δεξιά πριν)

Φαίνεται πως μετά την απολίπανση η ουσία υπάρχει όπως πριν και το λίπος έχει μειωθεί σε σημαντικό βαθμό αλλά δεν έχει εξαφανιστεί.

Τέλος, έγινε η προετοιμασία για τη λήψη φάσματος ¹H NMR σε CDCl₃ από το εκχύλισμα της ζώνης της παρασκευαστικής TLC και λήφθηκε το παρακάτω φάσμα.



Εικόνα 43: Φάσμα ^1H NMR σε CDCl_3 , από την preparative TLC της ζώνης της ουσίας από αλεύρι ολικής άλεσης

Στο παραπάνω φάσμα φάνηκαν ξεκάθαρα η διπλή (d) και η τριπλή (t) κορυφή της ουσίας, όπως είχε φανεί στο φάσμα ^1H NMR που είχε ληφθεί σε ολόκληρο το εκχύλισμα με CDCl_3 . Εντούτοις, εξακολουθεί να υπάρχει αρκετό ακόμα λίπος.

7.2 Υγρή Χρωματογραφία Στήλης

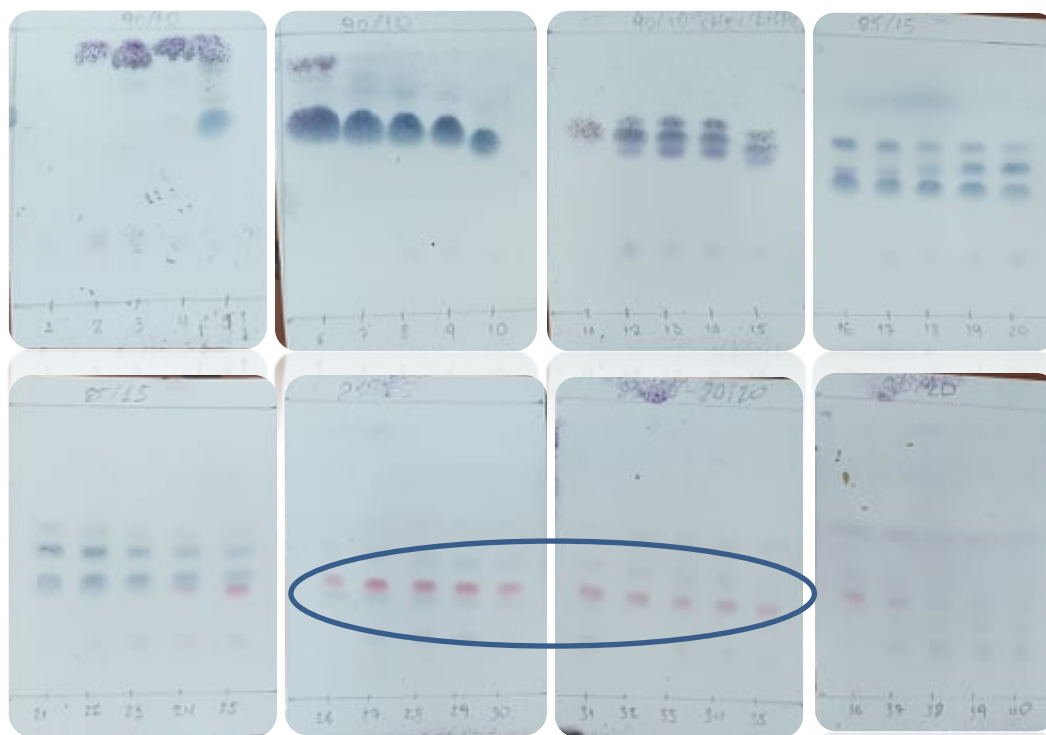
7.2.1 1^η Προσπάθεια

Όπως αναφέρθηκε, ένα από τα προβλήματα που αντιμετωπίστηκαν για την απομόνωση της ουσίας ήταν η μεγάλη ποσότητα του λίπους. Έτσι, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση από 100g από αλεύρι ολικής άλεσης (Αλλατίνη) σε 300 mL CH_2Cl_2 στους υπέρηχους για 20 min. Αφού το εκχύλισμα εξατμίστηκε και ξηράνθηκε στην αντλία κενού, ετοιμάστηκε για τη πραγματοποίησης υγρής χρωματογραφίας στήλης (LC) κανονικής φάσης με διαλύτη έκλουσης καθαρό κυκλοεξάνιο (c-Hex) για την απομάκρυνση του λίπους και την απομόνωση του μεταβολίτη.

Επιλέχθηκε στήλη με διάμετρο 2.5 cm. Η στήλη πληρώθηκε με 30g silica gel κανονικής φάσης. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν 982.4 mg από τα 1.7515 g του εκχυλίσματος. Τα συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν για έκλουση ήταν 100% c-Hex, 95/5 c-Hex/EtOAc, 90/10 c-Hex/EtOAc, 85/15 c-Hex/EtOAc, 80/10 c-Hex/EtOAc και 75/15 c-Hex/EtOAc. Ο όγκος του κάθε συστήματος ήταν 200 mL.

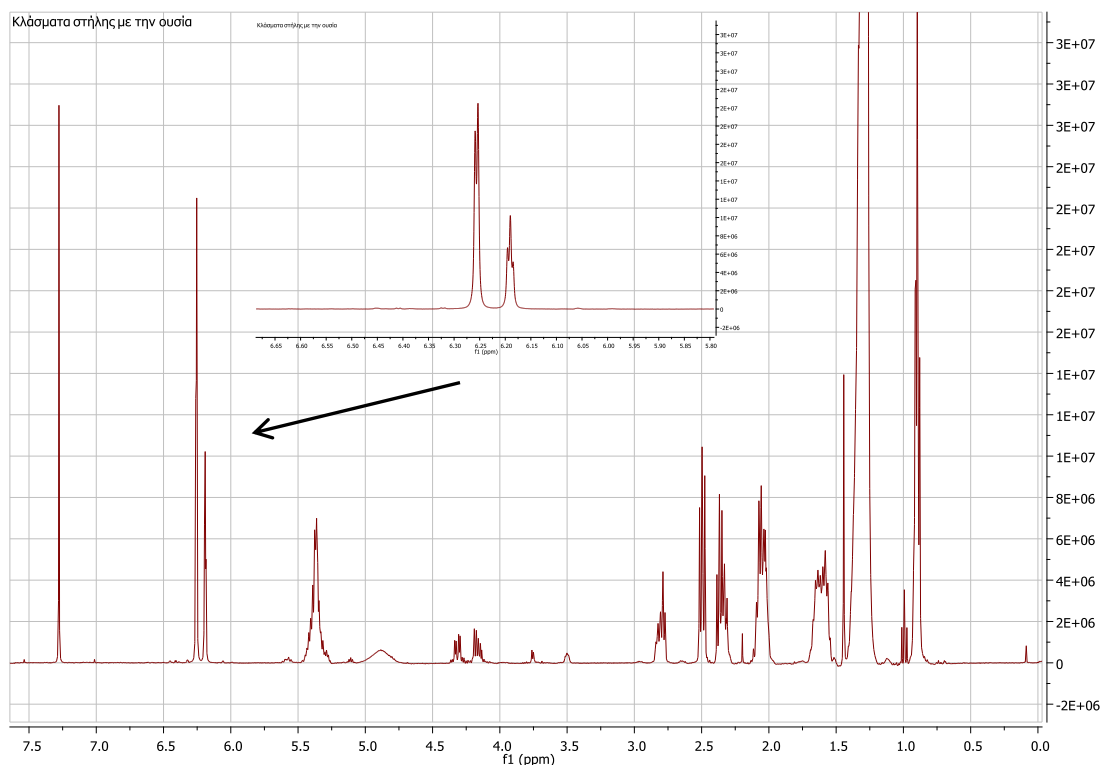
Συλλέχθηκαν κλάσματα όγκου 10 mL το καθένα, τα οποία παρακολουθήθηκαν με TLC κανονικής φάσης με σύστημα c-Hex/EtOAc 80:20. Τα αποτελέσματα παρατίθενται παρακάτω.

Τα κλάσματα που έχουν επισημανθεί στην **Εικ. 44**, είναι αυτά που περιείχαν την ουσία, τα οποία εκλούσθηκαν στα συστήματα 85/15 και 80/20 CHex/EtOAc. Έτσι, τα κλάσματα 26-35 συνενώθηκαν, εξατμίστηκαν και ξηράθηκαν σε αντλία κενού.



Εικόνα 44: TLC στήλης σε σύστημα 80/20 c-Hex/EtOAc

Τέλος, πραγματοποιήθηκε λήψη φάσματος ^1H NMR σε CDCl_3 το οποίο φαίνεται παρακάτω.



Εικόνα 45: Φάσμα ^1H NMR από τα κλάσματα της στήλης που περιείχαν την ουσία σε CDCl_3

Διαπιστώθηκε πως παρά την ύπαρξη ποσότητας λίπους στο κλάσμα της καθαρής ουσίας, οι κορυφές αντιστοιχούν σε αυτές που παρατηρήθηκαν στο ολικό εκχύλισμα, κυρίως στην περιοχή των 6.0ppm.

7.2.2 2^η Προσπάθεια

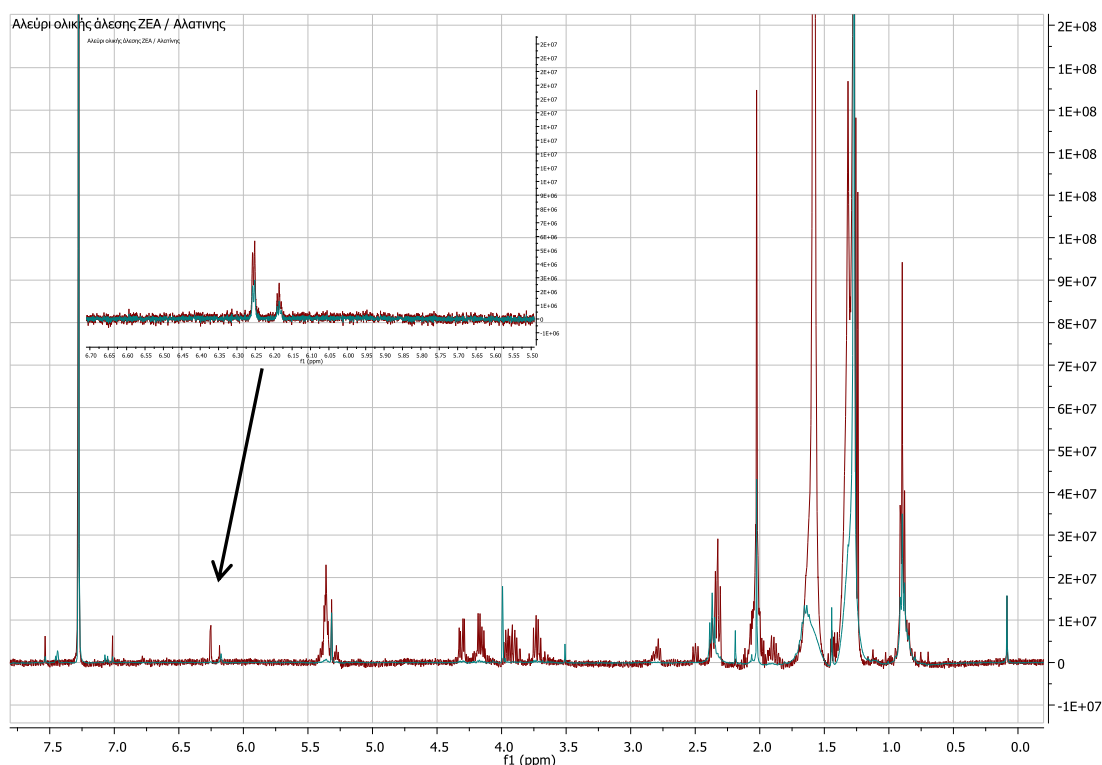
Για μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα, χρειαζόταν μεγαλύτερη ποσότητα της ουσίας στο εκχύλισμα. Έτσι πραγματοποιήθηκε εκχύλιση σε αλεύρι ολικής άλεσης από δίκοκκο σιτάρι (ZEA[®]), ώστε να συγκρίνουμε την περιεκτικότητά του στην ουσία σε σχέση με το αλεύρι ολικής άλεσης (Αλλατίνη). Πραγματοποιήθηκε χρωματογραφία



Εικόνα 46: TLC για σύγκριση εκχυλισμάτων από αλεύρι ολικής άλεσης Αλλατίνης (Δεξιά) και αλεύρι ολικής άλεσης από δίκοκκο σιτάρι ZEA[®] (Αριστερά)

λεπτής στιβάδας (TLC) για το αλεύρι ολικής άλεσης από δίκοκκο σιτάρι (ZEA[®]) και για το αλεύρι ολικής άλεσης (Αλλατίνη). Η TLC φαίνεται στην παραπάνω εικόνα (Εικ.46).

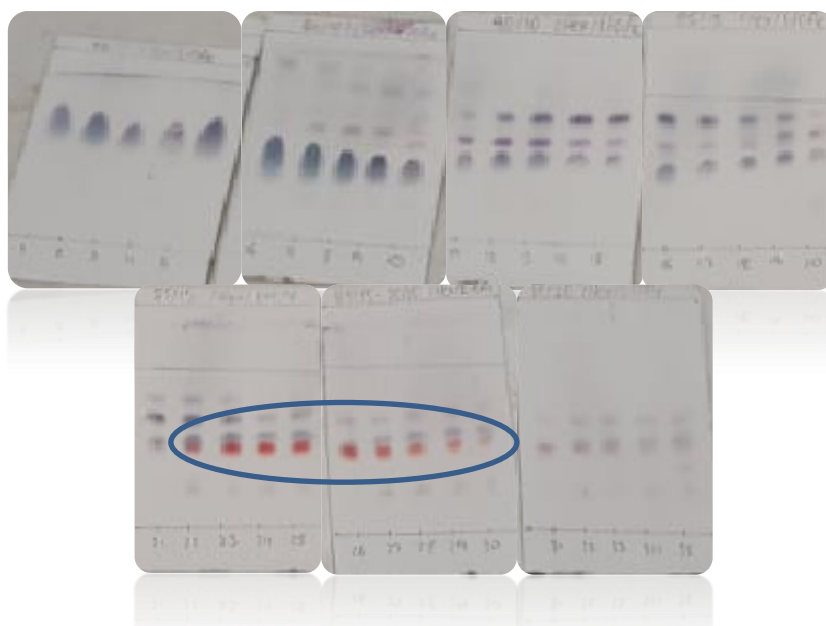
Παρατηρήθηκε πως η κόκκινη χρώση της ουσίας, ύστερα από ψεκάσμο με διάλυμα θειικής βανιλίνης και καύση της TLC, είναι πολύ πιο έντονη για το αλεύρι ολικής άλεσης από δίκοκκο σιτάρι (ZEA[®]). Έτσι πραγματοποιήθηκε λήψη φάσματος ¹H NMR για τα δύο εκχυλίσματα για περαιτέρω σύγκριση.



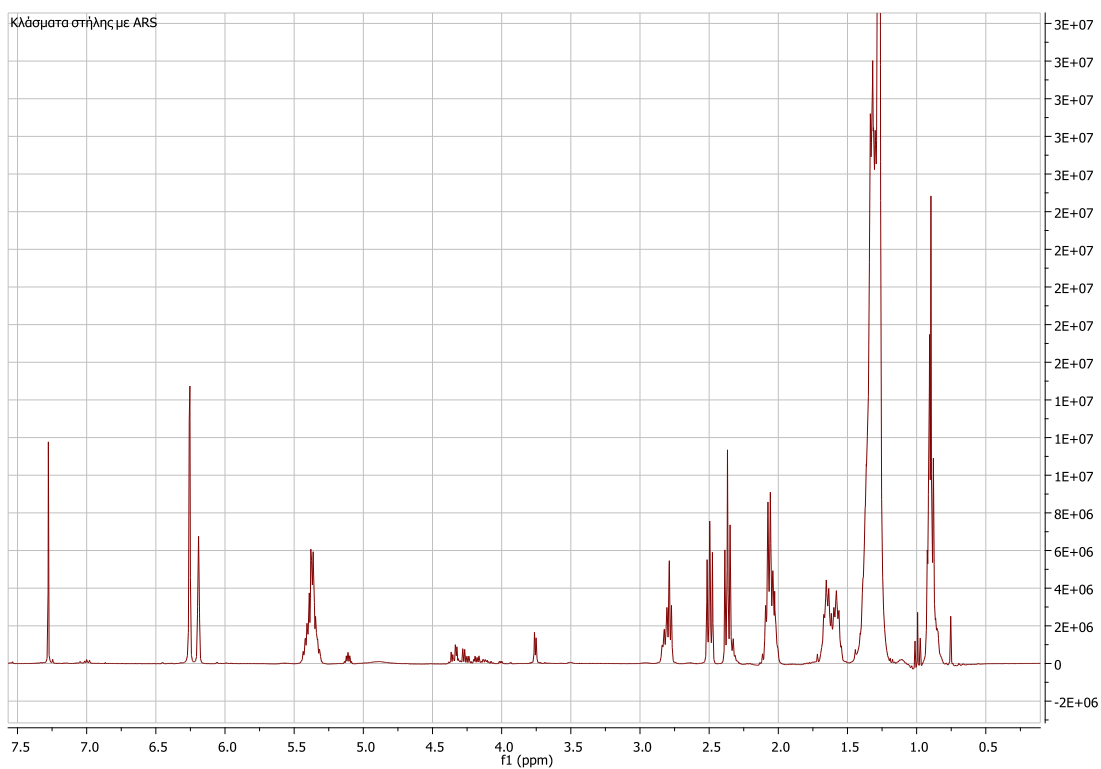
Εικόνα 47: Φάσμα ¹H NMR σε CDCl₃ για σύγκριση ποσότητας ουσίας σε αλεύρι ολικής άλεσης ZEA[®] (κόκκινη γραμμή) και αλεύρι ολικής άλεσης Αλλατίνης (πράσινη γραμμή)

Φάνηκε πως στην περιοχή των 6.0 ppm, το αλεύρι ολικής άλεσης από δίκοκκο σιτάρι (ZEA[®]) υπερिσχύει ως προς την ποσότητα του συγκεκριμένου δευτερογενή μεταβολίτη. Έτσι, επιλέχθηκε αυτό το δείγμα αλευριού για την πραγματοποίηση της Υγρής Χρωματογραφίας Στήλης (LC).

Έτσι, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση σε 100 g από αλεύρι ολικής άλεσης από δίκοκκο σιτάρι (ZEA[®]) με 300 mL CH₂Cl₂ με τον ίδιο τρόπο που έγινε και στην πρώτη προσπάθεια απομόνωσης με υγρή χρωματογραφία στήλης. Το ξηρό εκχύλισμα που παραλήφθηκε ήταν 1.428g, εκ των οποίων χρησιμοποιήθηκαν τα 818.2mg, τα οποία εναποτέθηκαν στη στήλη. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η ίδια με την προηγούμενη. Τα κλάσματα που περιείχαν την ουσία ήταν τα 22-30, τα οποία εκλούσθηκαν στο σύστημα 85/15 c-Hex/EtOAc. Τα κλάσματα συνενώθηκαν, εξατμίστηκαν σε αντλία κενού μέχρι ξηρού. Στη συνέχεια έγινε λήψη φάσματος ¹H NMR σε CDCl₃.



Εικόνα 48: TLC στήλης σε σύστημα 80/20 c-Hex/EtOAc



Εικόνα 49: Φάσμα ^1H NMR σε CDCl_3 των κλασμάτων από τη στήλη που περιείχαν την ουσία

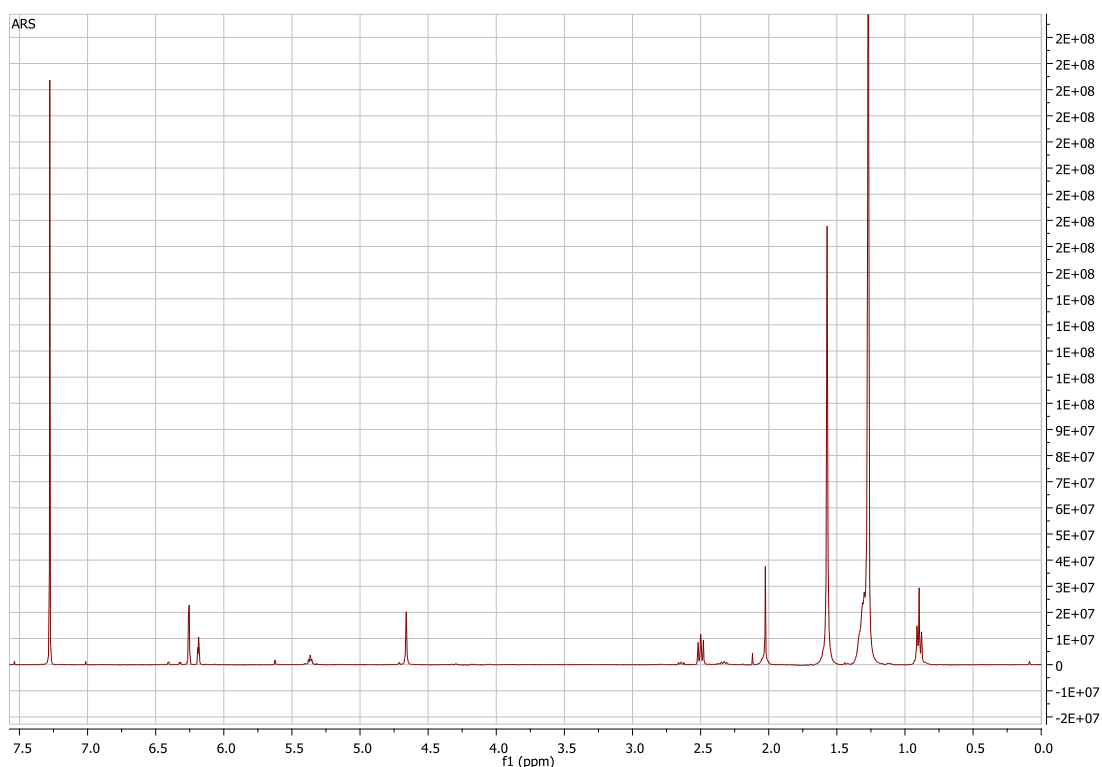
Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε παρασκευαστική TLC σε σύστημα 80/20/1 c-Hex/EtOAc/Acetic Acid, όπου η ουσία παρατηρήθηκε σε $R_f = 0.33$. Ακολούθησε η ίδια διαδικασία για την απομάκρυνση της silica και την παραλαβή της ουσίας. Στο τέλος παρελήφθησαν 1.7 mg στερεής ουσίας στα οποία έγινε προετοιμασία για λήψη φάσματος.



Εικόνα 50: Παρασκευαστική TLC κανονικής φάσης για την απομόνωση της ουσίας από τα κλάσματα της στήλης

Ύστερα από τη λήψη φάσματος ^1H NMR διαπιστώθηκε πως, με τη βοήθεια της επεξεργασίας που προαναφέρθηκε, τα λίπη είχαν απομακρυνθεί στο μεγαλύτερο ποσοστό τους και η ουσία ήταν σχεδόν καθαρή.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το φάσμα ^1H NMR, αντιστοιχεί σε 5-n-αλκυλορεζορκινόλες (Zhu et al., 2012).

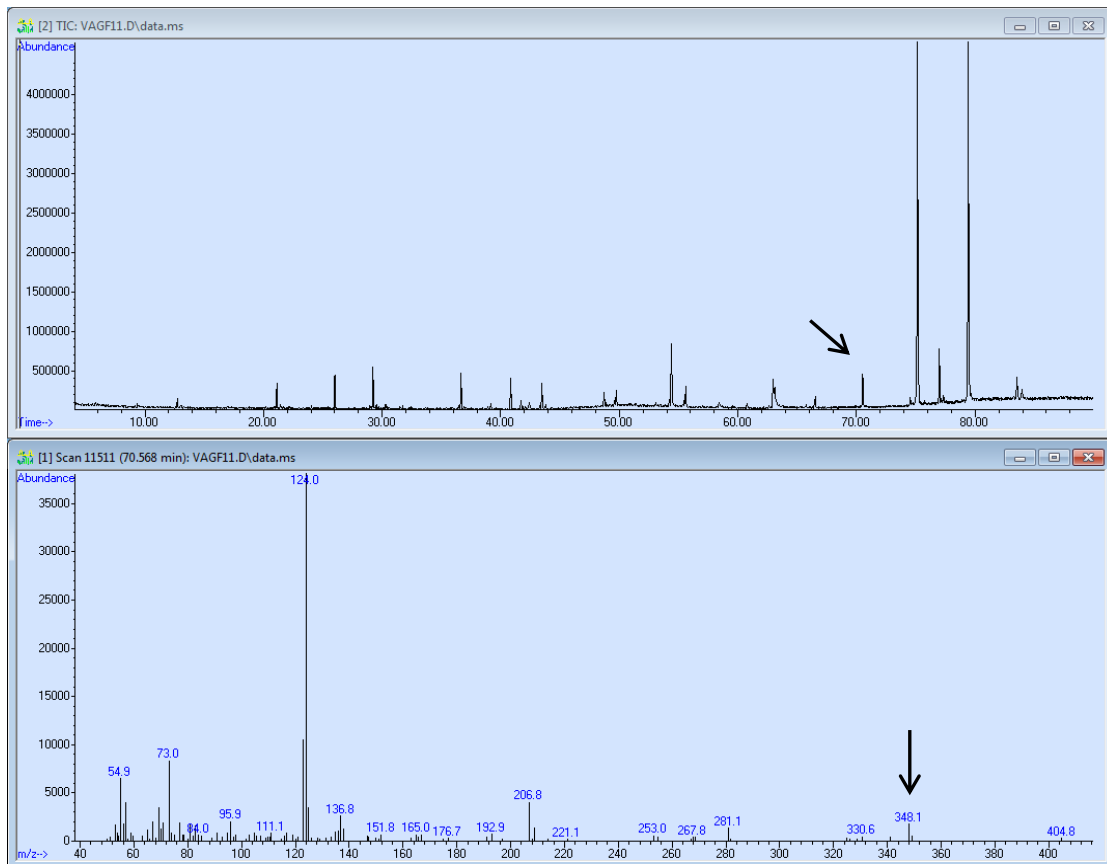


Εικόνα 51: Φάσμα ^1H NMR ARS σε CDCl_3

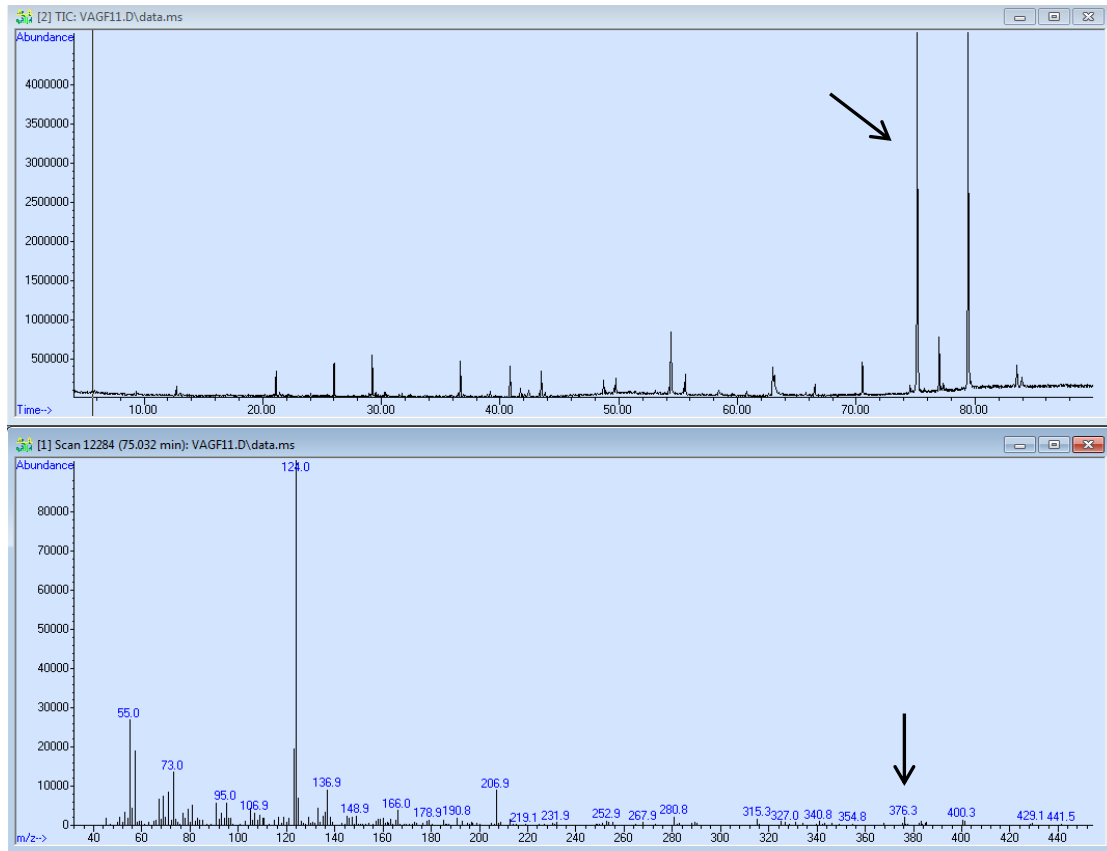
Έτσι, πραγματοποιήθηκαν άλλες φασματοσκοπικές μέθοδοι για την πλήρη ταυτοποίηση της ουσίας.

7.3 Φάσματα ταυτοποίησης απομονωμένης ουσίας

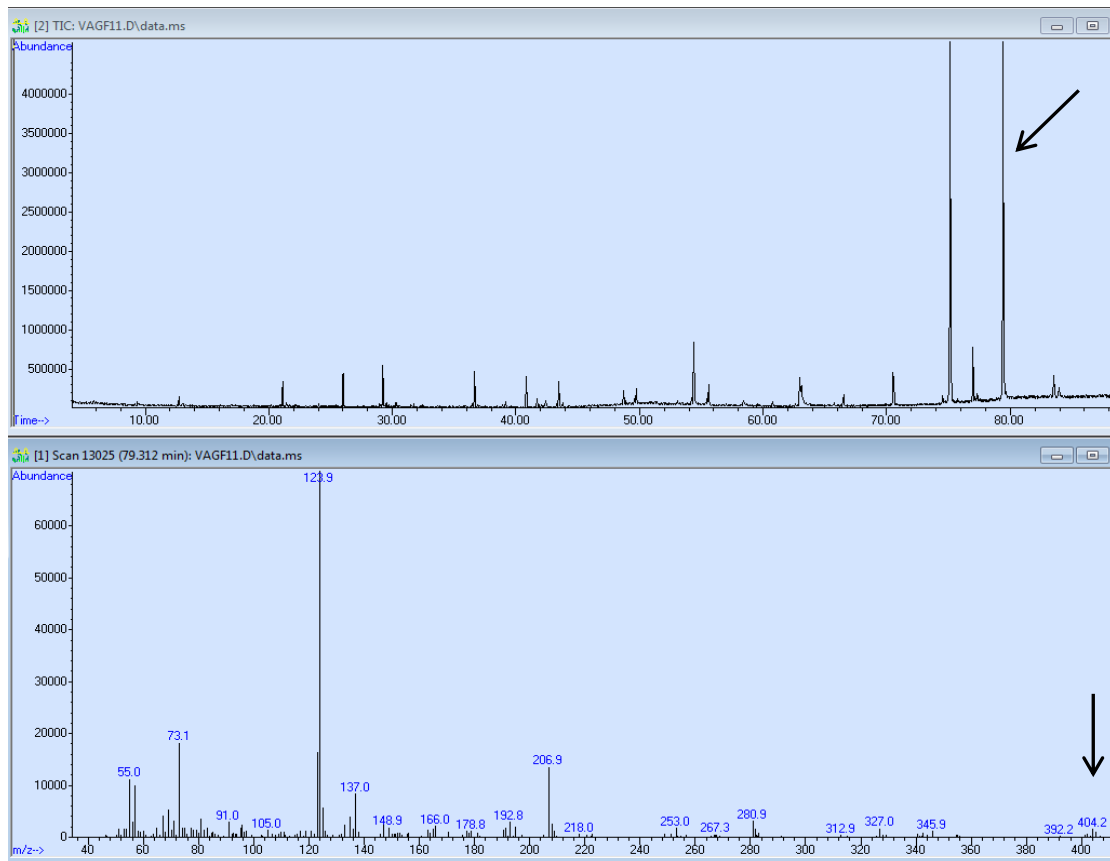
Το δείγμα της ουσίας διήλθε από GC-MS για την περαιτέρω αποσαφήνιση της δομής. Μετά από μελέτη αυτών, παρατηρήθηκε πως πρόκειται για μείγμα 5-n-αλκυλορεζορκινολών. Παρατίθενται τα χρωματογραφήματα και τα φάσματα που παραλήφθηκαν με τη βοήθεια του GC-MS.



Εικόνα 52: GC-MS για τη αλκυλορεζορκινόλη με 17 άτομα C στην άλκυλο- αλυσίδα

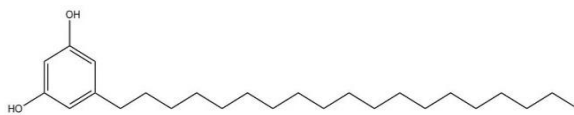


Εικόνα 53: GC-MS για την αλκυλορεζορκινόλη με 19 άτομα C στην άλκυλο- αλυσίδα

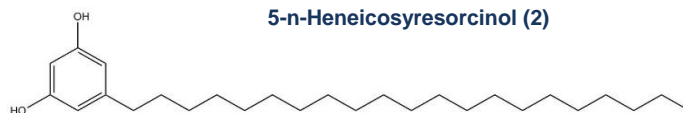


Εικόνα 54: GC-MS για την αλκυλορεζορκινόλη με 21 άτομα C στην άλκυλο- αλυσίδα

Παρατηρούνται τα μοριακά βάρη των αλκυλορεζορκινολών, τα οποία είναι 348 για την αλκυλορεζορκινόλη που έχει 17 άτομα C στην άλκυλο- αλυσίδα (C17:0), 376 για την άλκυλορεζορκινόλη που έχει 19 άτομα C στην άλκυλο- αλυσίδα (C19:0) και 404 αντίστοιχα για την άλκυλορεζορκινόλη που έχει 21 άτομα C στην άλκυλο- αλυσίδα (C21:0). Ακόμα φαίνεται πως οι δύο αλκυλορεζορκινόλες που υπάρχουν σε μεγάλη ποσότητα είναι οι C19:0 και C21:0.



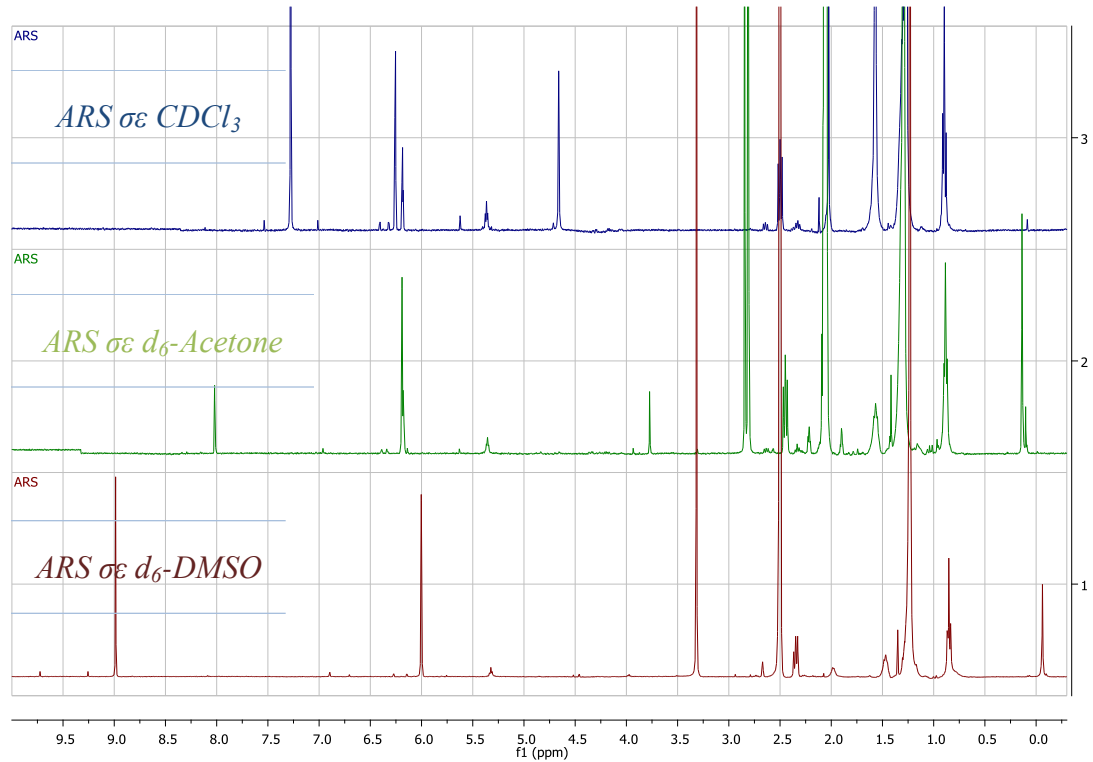
5-n-Nonadecylresorcinol (1)



5-n-Heneicosyresorcinol (2)

Εικόνα 55: Δομές των δύο κύριων αλκυλορεζορκινολών που υπάρχουν στο δείγμα

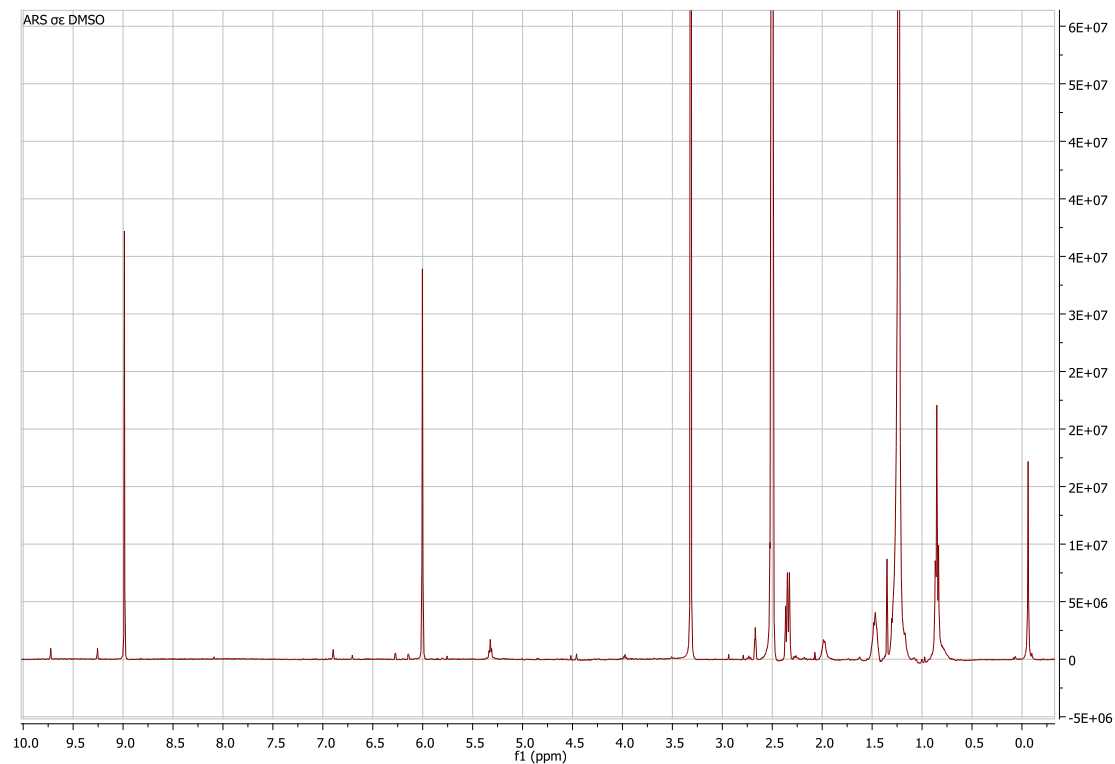
Εκτός από τα φάσματα που ελήφθησαν με GC-MS, η ουσία προετοιμάστηκε για τη λήψη φασμάτων ^1H NMR με διάφορους δευτεριωμένους διαλύτες (d_6 -Acetone, CDCl_3 και DMSO).



Εικόνα 56: Φάσμα ^1H NMR για τις ARS σε διάφορους δευτεριωμένους διαλύτες (με μπλε CDCl_3 , με πράσινο d_6 -Acetone και με κόκκινο d_6 -DMSO)

7.3 Περιγραφή φασμάτων ^1H NMR των ARS – Σύγκριση με τη βιβλιογραφία

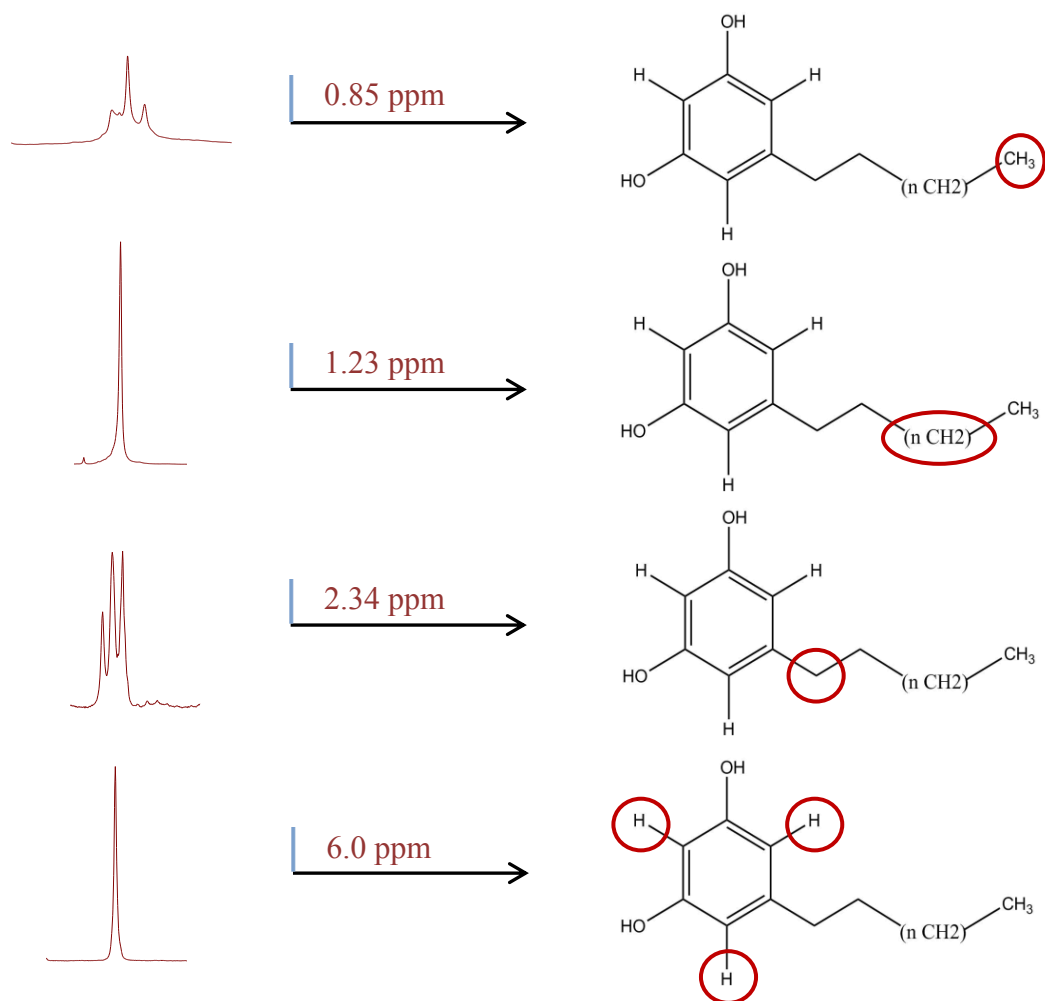
Η αποσαφήνιση της δομής έγινε με βάση τα φάσματα ^1H NMR της ουσίας στους διάφορους δευτεριωμένους διαλύτες, στα οποία έγινε και η σύγκρισή τους με τη βιβλιογραφία.



Εικόνα 57: Απόδοση δομής ARS σε φάσμα ^1H NMR με DMSO

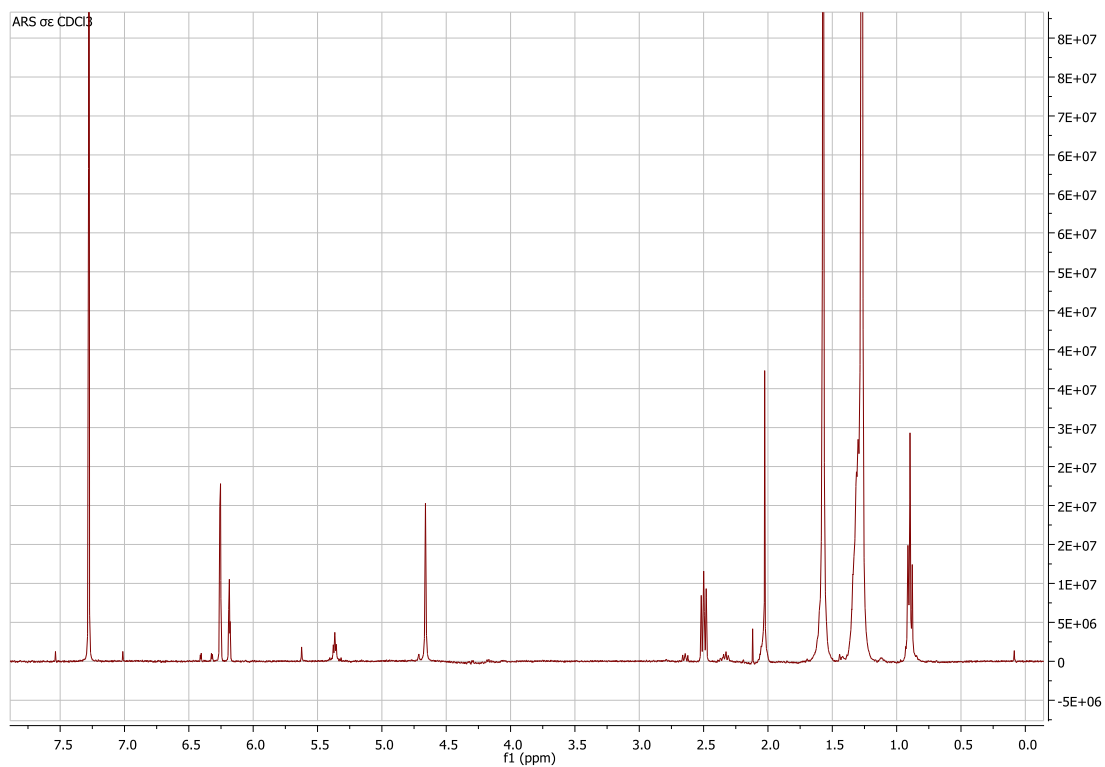
Περιγραφή φάσματος

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ 9.0 (OH, s), 6.0 (3H, s, H-2/4/6), 2.34 (2H, t, J = 7.43 Hz, H-1), 1.47 (2H, t, J = 6.71 Hz, H-2), 1.23 (34H, s, από H-3 έως H-14), και 0.85 (3H, t, J = 7.5 Hz, H-15).



Εικόνα 58: Οι κυριότερες κορυφές των ARS και σε ποια πρωτόνια αντιστοιχούν στο φάσμα ^1H NMR σε d_6 -DMSO

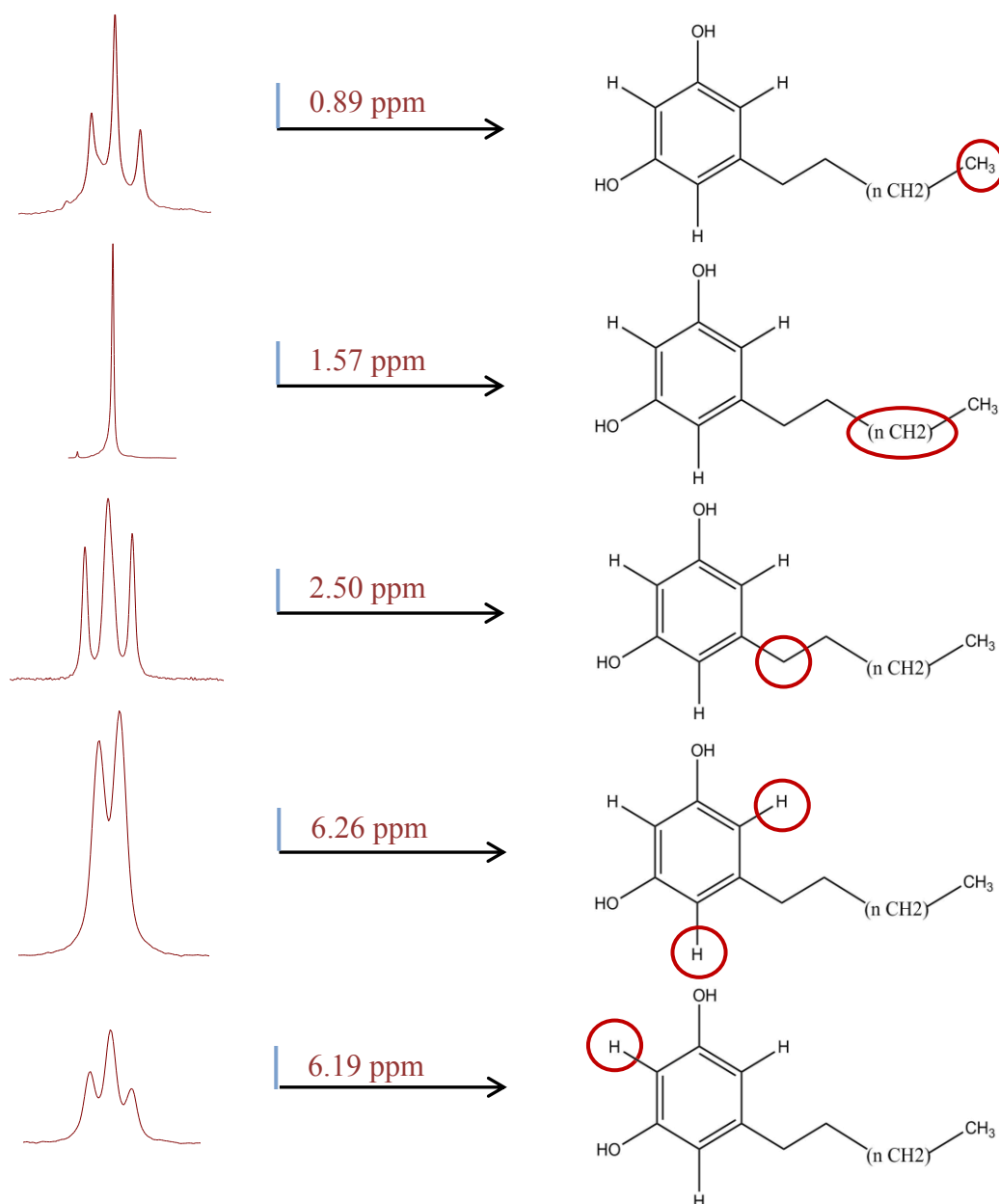
Αντίθετα με τη βιβλιογραφία (Yang et al., 2009), η οποία παρουσιάζει πως σε λήψη φάσματος των αλκυλορεζορκινολών σε d_6 -DMSO εμφανίζονται μία διπλή κορυφή στα 6.14 ppm (d, 2H, $J= 2.2$ Hz) και μία τριπλή κορυφή στα 6.09 ppm (t, 1H, $J= 2.2$ Hz), στην παρούσα μελέτη εμφανίζεται στα 6.0 ppm μία απλή κορυφή (3H, s, H-2/4/6).



Εικόνα 59: Απόδοση δομής ARS σε φάσμα ¹H NMR με CDCl₃

Περιγραφή φάσματος

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.26 (2H, d, J = 2.3Hz, H-4/6), 6.19 (1H, t, J = 2.1Hz, H-2), 2.50 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-1), 1.57 (34H, s, από H-3 έως H-14), και 0.89 (3H, t, J = 7.0 Hz, H-15).



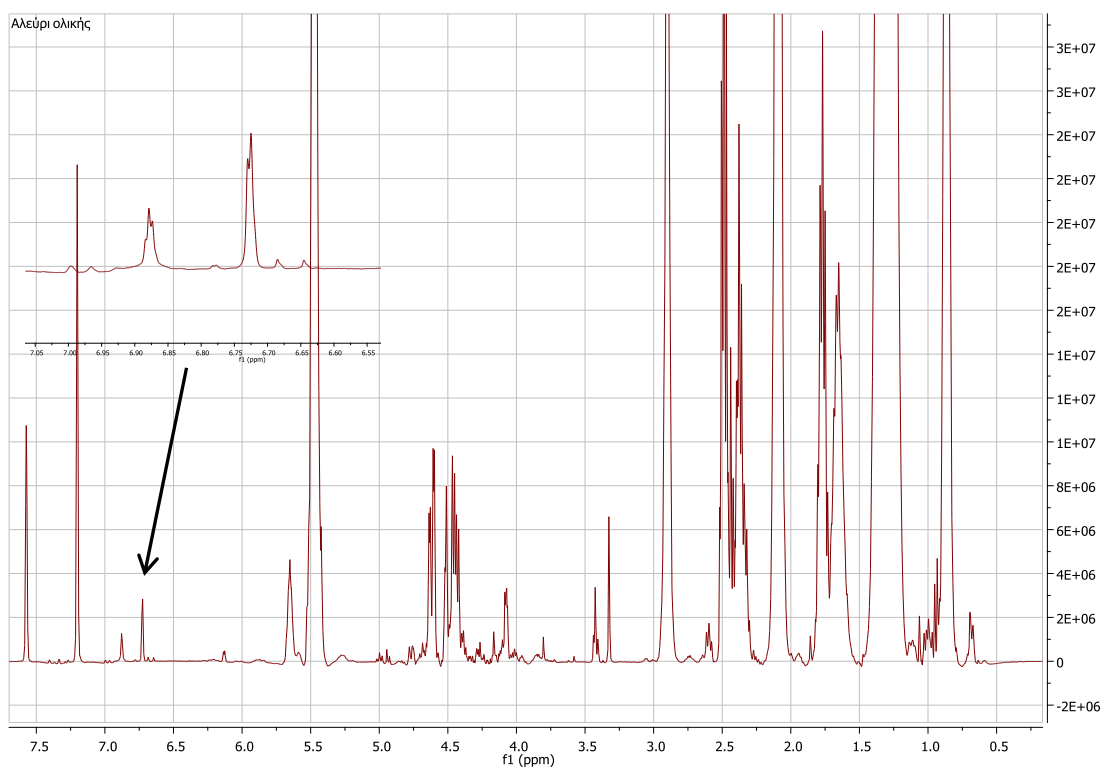
Εικόνα 60: Οι κυριότερες κορυφές των ARS και σε ποια πρωτόνια αντιστοιχούν στο φάσμα ^1H NMR σε CDCl_3

Αντίθετα με τη βιβλιογραφία (Iwatsuki et al., 2003) η οποία παρουσιάζει πως, σε λήψη φάσματος των αλκυλορεζορκινολών σε CDCl_3 , εμφανίζεται μία απλή κορυφή στα 6.17 ppm (1H, s, H-2,) και μία ακόμα απλή κορυφή στα 6.24 ppm (2H, s, H-4/6), στην παρούσα μελέτη εμφανίζεται στα 6.26 ppm μία διπλή κορυφή (2H, d, $J = 2.30\text{Hz}$, H-4/6) και μία τριπλή κορυφή στα 6.19 ppm (1H, t, $J = 2.15\text{Hz}$, H-2).

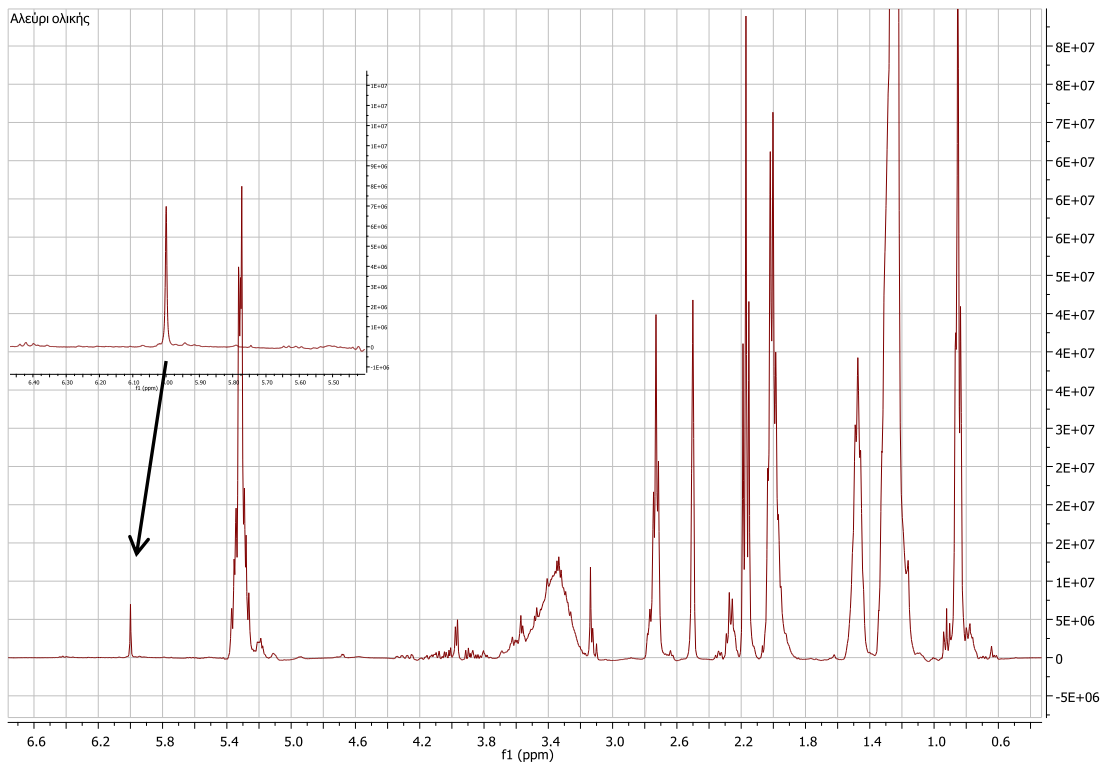
Παρόλα αυτά, στη βιβλιογραφία (Zhu et al., 2012), που το φάσμα της ουσίας έχει ληφθεί σε $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$, δίνει μία διπλή κορυφή στα 6.14 (2H, d, $J = 2.2\text{ Hz}$, H-4/6) και μία τριπλή κορυφή στα 6.07 (1H, t, $J = 2.2\text{ Hz}$, H-2), όπως εμφανίζονται ελαφρώς μετατοπισμένες και στην παρούσα μελέτη.

8. Προσδιορισμός τρόπου εκχύλισης

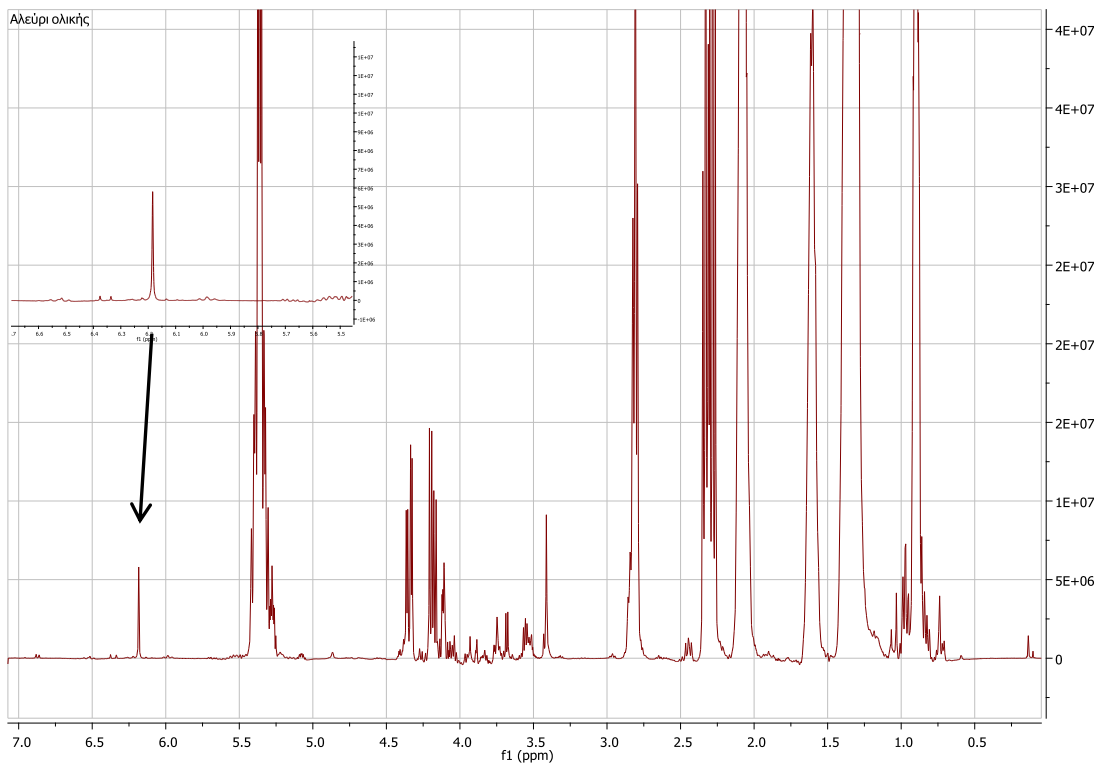
Αφού ο δευτερογενής μεταβολίτης ταυτοποιήθηκε, πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις με τον τρόπο που αναφέρθηκε προηγουμένως (βλ. 6.2 Προσδιορισμός διαφορών σε δείγματα αλεύρων) και λήφθηκαν φάσματα ^1H NMR σε διάφορους δευτεριωμένους διαλύτες για την εύρεση του κατάλληλου δευτεριωμένου διαλύτη.



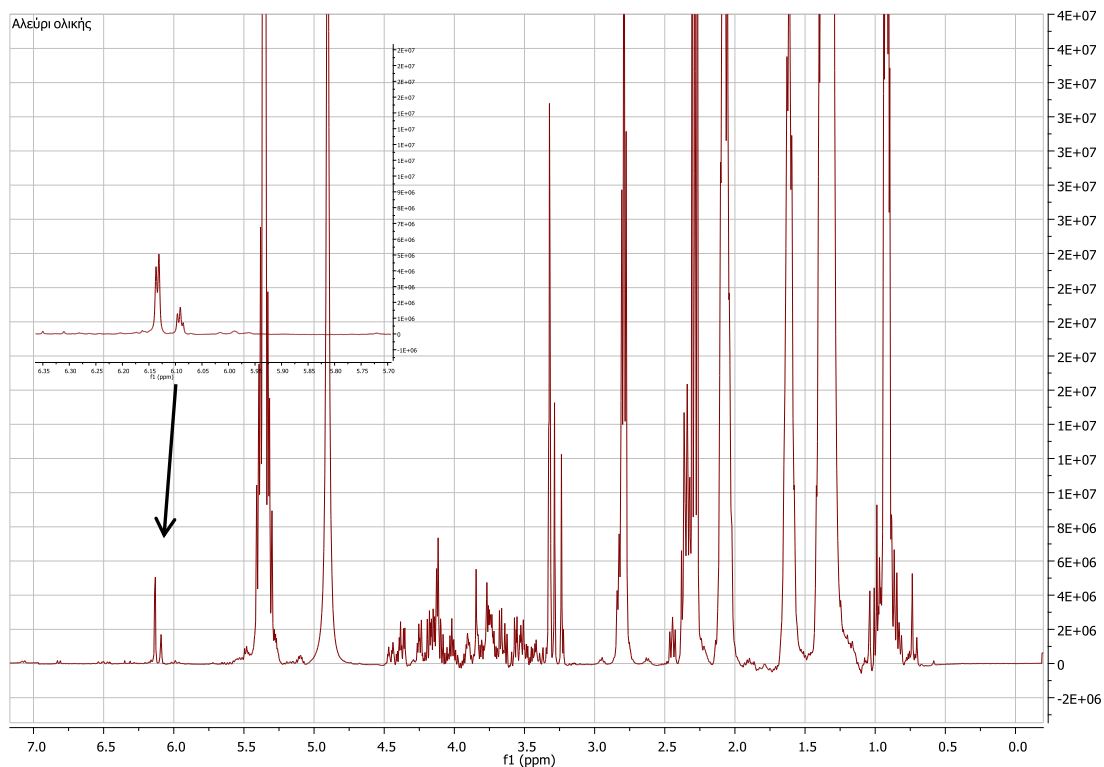
Εικόνα 61: Φάσμα ^1H NMR σε Pyridine- d_5 από αλεύρι ολικής άλεσης



Εικόνα 62: Φάσμα ^1H NMR σε $\text{d}_6\text{-DMSO}$ από αλεύρι ολικής άλεσης



Εικόνα 63: Φάσμα ^1H NMR σε $\text{d}_6\text{-Acetone}$ από αλεύρι ολικής άλεσης



Εικόνα 64: Φάσμα ^1H NMR σε CD_3OD από αλεύρι ολικής άλεσης

Ύστερα από τη μελέτη και παρατήρηση των φασμάτων σε διάφορους δευτεριωμένους διαλύτες, παρατηρήθηκε πως οι πιο ευδιάκριτες κορυφές στην περιοχή των 6.0 ppm, φαίνονται στα φάσματα που έχουν ληφθεί σε $\text{d}_6\text{-DMSO}$ και $\text{d}_6\text{-Acetone}$, που παρουσιάζεται ως μία οξεία απλή κορυφή.

Λόγω του ότι όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως (βλ. 6.2 Προσδιορισμός διαφορών σε δείγματα αλεύρων), έχει γίνει απευθείας εκχύλιση του αλευριού σε $\text{d}_6\text{-DMSO}$, έγινε προσπάθεια απευθείας εκχύλισης αλεύρων με $\text{d}_6\text{-Acetone}$.

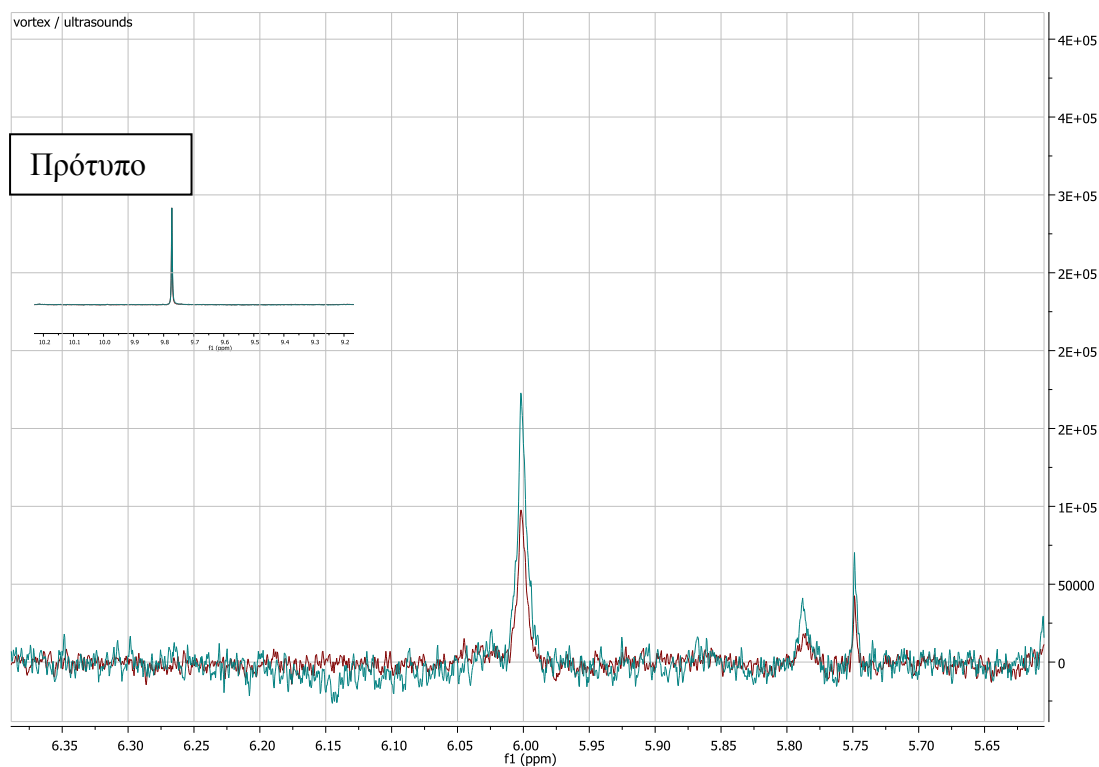
Παρόλα αυτά, λόγω των διάφορων δυσκολιών που παρουσίασε αυτός ο τρόπος εκχύλισης (πολύ γρήγορη εξάτμιση του διαλύτη, μεγαλύτερη παραλαβή ποσότητας λίπους καθώς και μικρότερη απόδοση του συγκεκριμένου δευτερογενούς μεταβολίτη), επιλέχθηκε να βελτιστοποιηθεί ο τρόπος εκχύλισης με το $\text{d}_6\text{-DMSO}$.

8.1 Βελτιστοποίηση τρόπου εκχύλισης

Για την βελτιστοποίηση του τρόπου εκχύλισης, ζυγίστηκαν σε δύο vials 0,33g αλεύρι από *T. dicocum* (ZEA[®]) στα οποία προστέθηκαν από 1mL $\text{d}_6\text{-DMSO}$ αντίστοιχα.

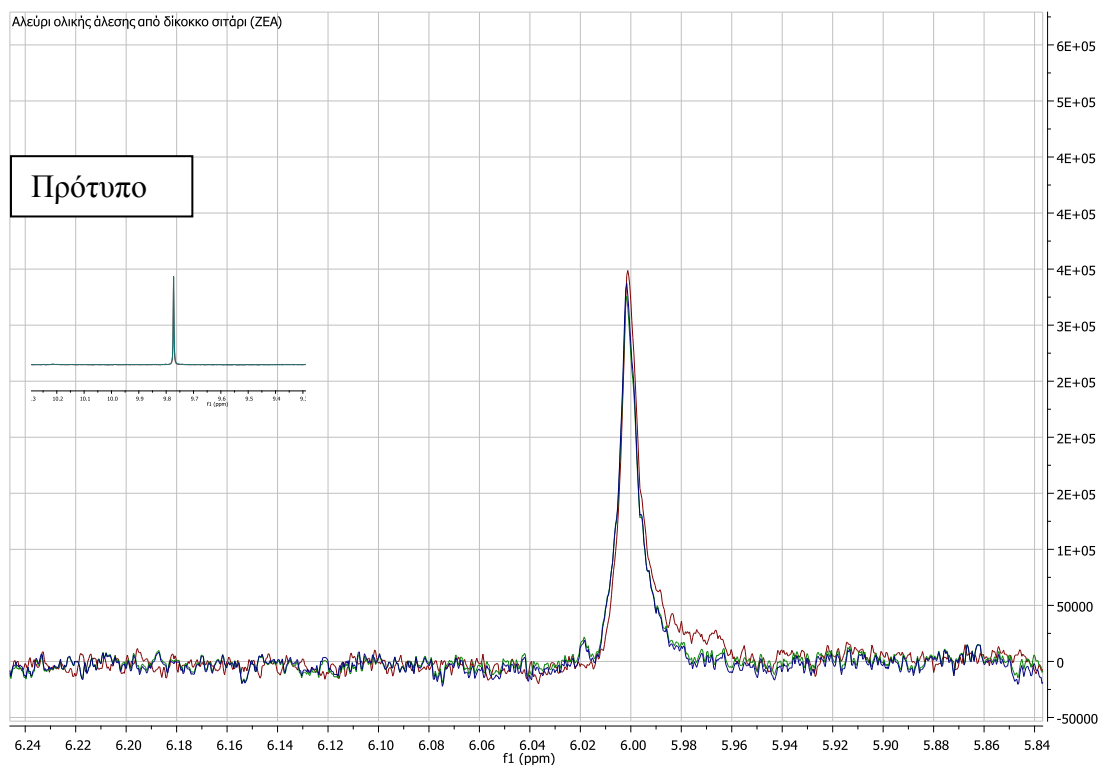
- Το ένα δείγμα εναποτέθηκε σε συσκευή vortex για ανάδευση για 1.5min, φυγοκεντρήθηκε για 5min σε 4.000 στροφές και παραλήφθηκε το υπερκείμενο για απευθείας λήψη φάσματος ^1H NMR.
- Το δεύτερο δείγμα, εναποτέθηκε στους υπέρηχους για 5min και ύστερα φυγοκεντρήθηκε για άλλα 5min σε 4.000 στροφές και παραλήφθηκε το υπερκείμενο για απευθείας λήψη φάσματος ^1H NMR.

Φάνηκε πως με τους υπέρηχους γίνεται καλύτερα η εκχύλιση και παραλαμβάνεται μεγαλύτερη ποσότητα του δευτερογενή μεταβολίτη, σε αντίθεση με την εκχύλιση που πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της συσκευής vortex, όπως παρατηρείται και στην παρακάτω εικόνα (Εικ. 65).



Εικόνα 65: Σύγκριση εκχυλίσεων σε αλεύρι ολικής άλεσης από δίκοκκο σιτάρι (ZEA[®]) με τη βοήθεια της συσκευής vortex (κόκκινη γραμμή) και των υπέρηχων (πράσινη γραμμή) μέσω φασάτων ¹H NMR

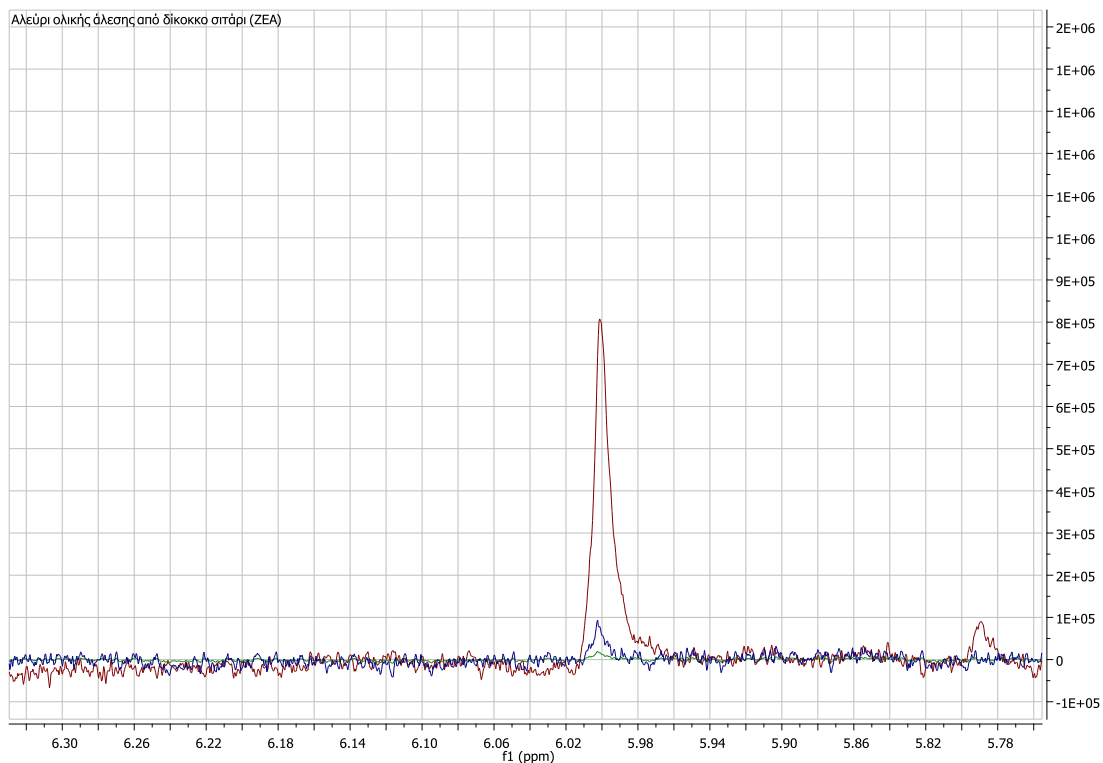
Στη συνέχεια, για τον έλεγχο επαναληψιμότητας της εκχύλισης με αυτόν τον τρόπο, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση δύο ανεξάρτητες φορές στο αλεύρι ολικής άλεσης από δίκοκκο σιτάρι (ZEA[®]) με τον ίδιο τρόπο, ώστε να συγκριθούν τα αποτελέσματα και να φανεί τυχόν διαφορά τους.



Εικόνα 66: Φάσμα ^1H NMR σε d_6 -DMSO για αλεύρι ολικής άλεσης από δίκκοκο σιτάρι (ZEA[®]), τρεις φορές με τον ίδιο τρόπο εκχύλισης για την πιστοποίηση παραλαβής ίδιου ποσοστού συγκέντρωσης της ουσίας

Φάνηκε πως τα εκχυλίσματα ήταν τα ίδια χωρίς καμία διαφοροποίηση και πως η ποσότητα παραλαβής της ουσίας που ανακτήθηκε ήταν η ίδια.

Τέλος, για την μέτρηση του ποσοστού ανάκτησης της ουσίας από το αλεύρι, πραγματοποιήθηκε η ίδια εκχύλιση σε δείγμα αλευριού ολικής άλεσης από δίκκοκο σιτάρι (ZEA[®]), τρεις φορές διαδοχικά.



Εικόνα 67: Φάσμα ^1H NMR σε αλεύρι ολικής άλεσης από δίκκοκο σιτάρι (ZEA[®]), τρεις φορές για την επαλήθευση της ολικής παραλαβής της ουσίας (κόκκινη γραμμή 1^η φορά εκχύλισης, μπλε γραμμή 2^η φορά εκχύλισης, πράσινη γραμμή 3^η φορά εκχύλισης)

Η ανάκτηση που επιτεύχθηκε μετά από μία εκχύλιση ήταν $> 95\%$. Η ακρίβεια προσδιορίστηκε με ανάλυση τριών επαναλήψεων τριών τυχαίων δειγμάτων την ίδια ημέρα και σε τρεις διαφορετικές ημέρες και το % RSD βρέθηκε να είναι $< 10\%$. LOQ = 15 μg σε δείγμα ή 45 mg / Kg (S / N > 10) και LOD = 10 μg ανά δείγμα ή 30 mg / Kg (S / N > 3).

Με αυτόν τον τρόπο, οριστικοποιήθηκε το πρωτόκολλο εκχύλισης το οποίο είναι:



Εικόνα 68: Οριστικοποιημένο πρωτόκολλο εκχύλισης

Αφού οριστικοποιήθηκε το πρωτόκολλο εκχύλισης, στη συνέχεια έγινε προσπάθεια προσδιορισμού του τρόπου ποσοτικοποίησης του δευτερογενή μεταβολίτη στα δείγματα.

9. Εφαρμογή Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (qNMR) για ποσοτικό προσδιορισμό των ARS

Στα εκχυλίσματα των διαφορετικών συγκεντρώσεων των ARS, που παραλήφθησαν με βάση το πρωτόκολλο εκχύλισης, από τα διάφορα δείγματα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα $^1\text{H-NMR}$ ώστε να επιτευχθεί ο ποσοτικός τους προσδιορισμός.

Ως εσωτερικό πρότυπο (IS) χρησιμοποιήθηκε η συριγγαλδεΐδη (4-υδροξυ-3,5-διμεθοξυβενζαλδεΐδη), αφ' ενός γιατί δεν υπάρχει στο σιτάρι και αφετέρου γιατί το σήμα που δίνει το πρωτόνιο της αλδεΐδης της στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$, βρίσκεται σε περιοχή που δεν επικαλύπτει κανένα σήμα της ουσίας που μελετήθηκε (9.81 ppm). Το διάλυμα συριγγαλδεΐδης που χρησιμοποιήθηκε, είχε συγκέντρωση 0.5 mg/mL σε d_6 -DMSO και για τις ανάγκες της ποσοτικοποίησης σε κάθε δείγμα που αναλύθηκε, έγινε προσθήκη 1 mL από αυτό το διάλυμα.

Βάση της αναλογίας της ολοκλήρωσης της κορυφής των ARS, σε σχέση με αυτή του εσωτερικού προτύπου, καθίσταται δυνατή η ποσοτική τους μέτρηση.

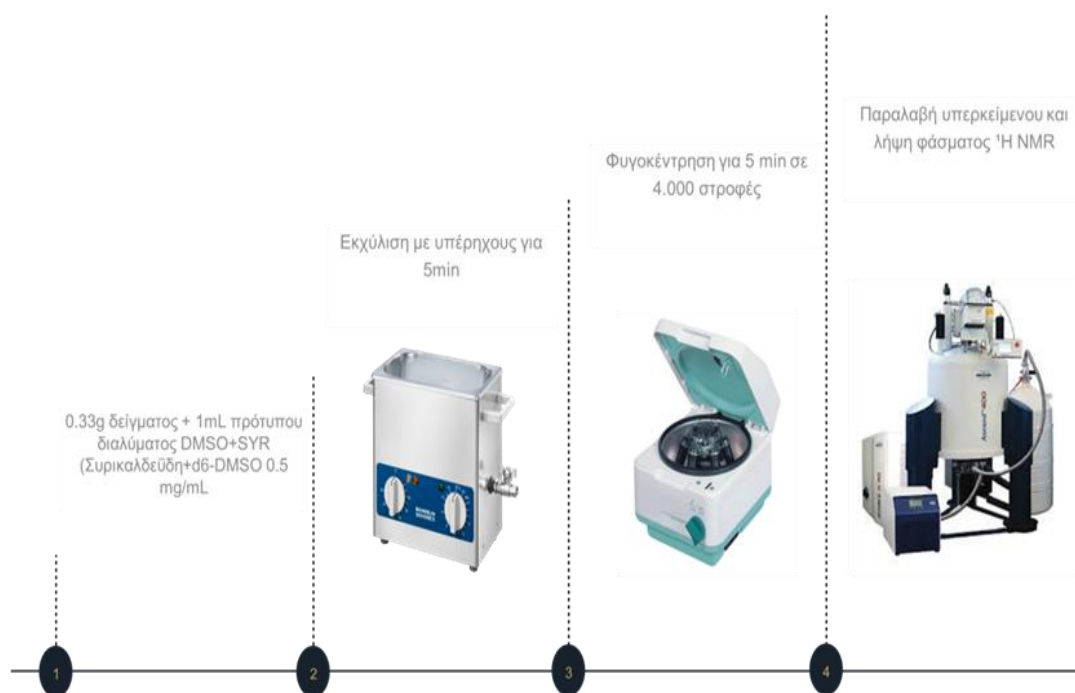
Οι αναλύσεις των δειγμάτων, έγιναν με το πρωτόκολλο ανάλυσης με την τεχνική του NMR όπως περιγράφηκε παραπάνω (βλ. 8.1 Βελτιστοποίηση τρόπου εκχύλισης, **Εικ. 68**).

Στη συνέχεια ακολούθησε η λήψη των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$, η ολοκλήρωση της κορυφής των ARS και ο υπολογισμός της αναλογίας τους σε σχέση με την ολοκλήρωση της κορυφής του εσωτερικού προτύπου.

Πιο αναλυτικά, υπολογίστηκε η ολοκλήρωση της κορυφής του πρωτονίου των ARS, μετά την ταυτοποίησή του, στα 6.0 ppm ως προς την κορυφή του αλδεΐδικού πρωτονίου της συριγγαλδεΐδης στα 9.81 ppm. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε αναγωγή της ολοκλήρωσης των κορυφών σε ποσότητα που μετράται σε mg ουσίας ανά Kg δείγματος (mg/Kg).

Αφού βρέθηκε το πρωτόκολλο εκχύλισης και απομονώθηκε η ουσία, πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις για όλα τα αλεύρια που προέρχονται από διαφορετικούς σπόρους σιταριών με την παραπάνω μέθοδο. Το πρωτόκολλο της εκχύλισης μαζί με τη ποσοτικοποίηση της ουσίας φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (**Εικ. 69**).

Πρωτόκολλο εκχύλισης

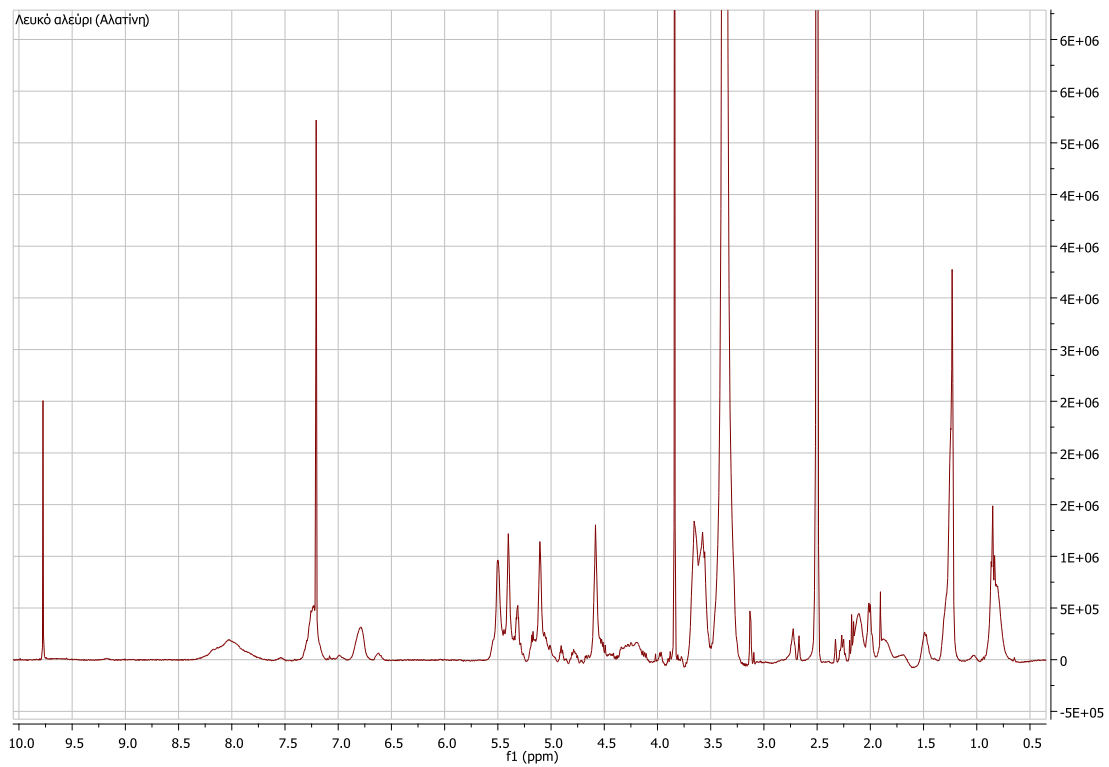


Εικόνα 69: Οριστικοποιημένο πρωτόκολλο εκχύλισης για τη ποσοτικοποίηση των ARS

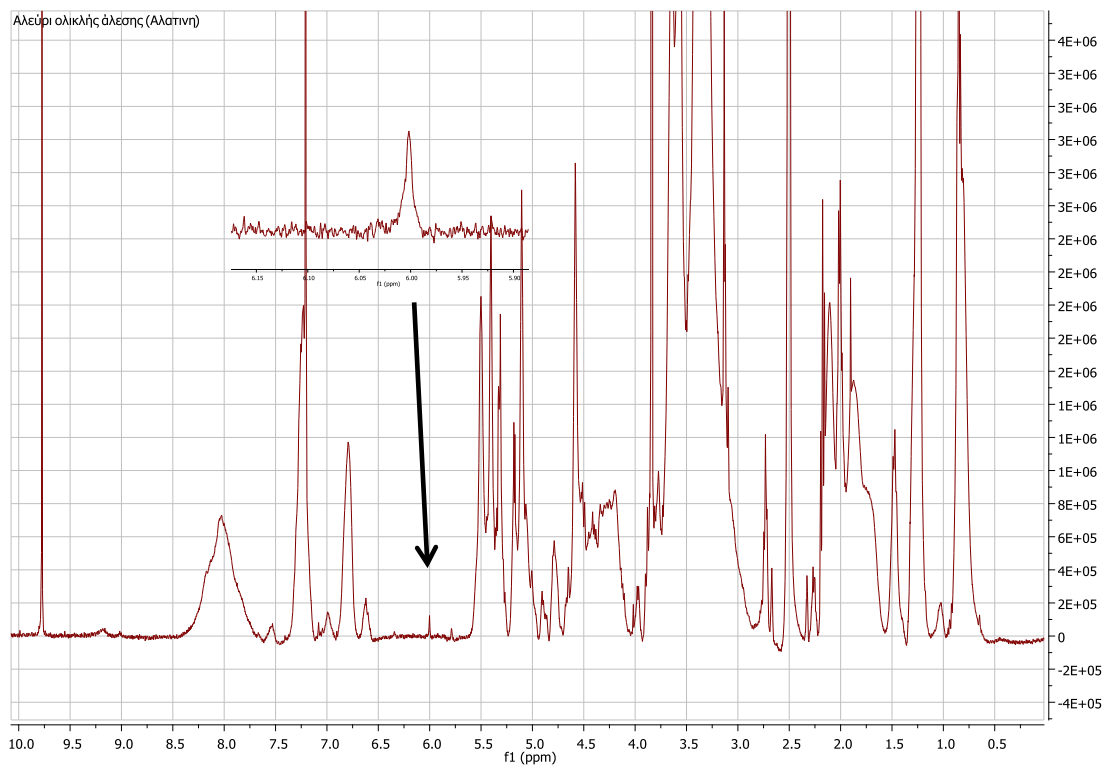
9.1 Εφαρμογή πρωτοκόλλου και ποσοτικός προσδιορισμός των ARS για όλα τα δείγματα αλεύρων

Σε 0,33 g δείγματος προστέθηκε 1 mL πρότυπου διαλύματος. Έγινε εκχύλιση στους υπέρηχους για 5 min και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρηση σε 4.000 στροφές για άλλα 5 min. Παραλήφθηκε το υπερκείμενο και ετοιμάστηκε για τη λήψη φάσματος ¹H NMR.

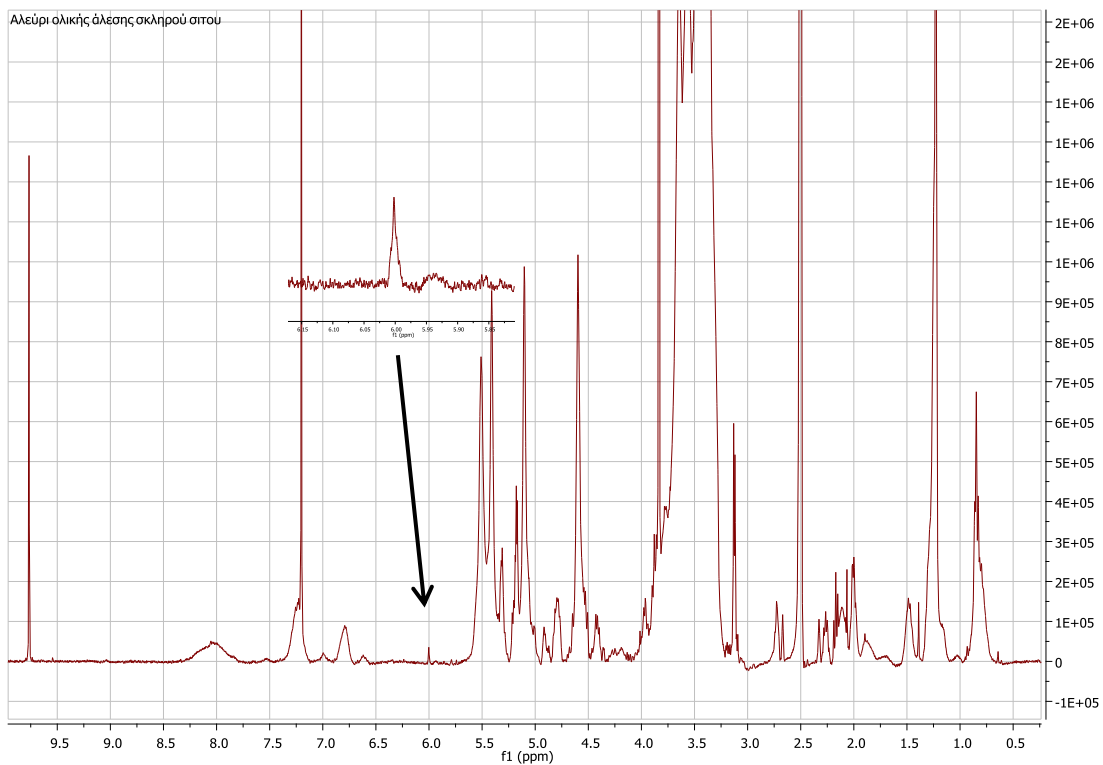
Παρακάτω παρατίθενται όλα τα φάσματα που πάρθηκαν από όλα τα δείγματα αλεύρων σίτου, που παρελήφθησαν ύστερα από την εφαρμογή του πρωτοκόλλου με το πρότυπο διάλυμα.



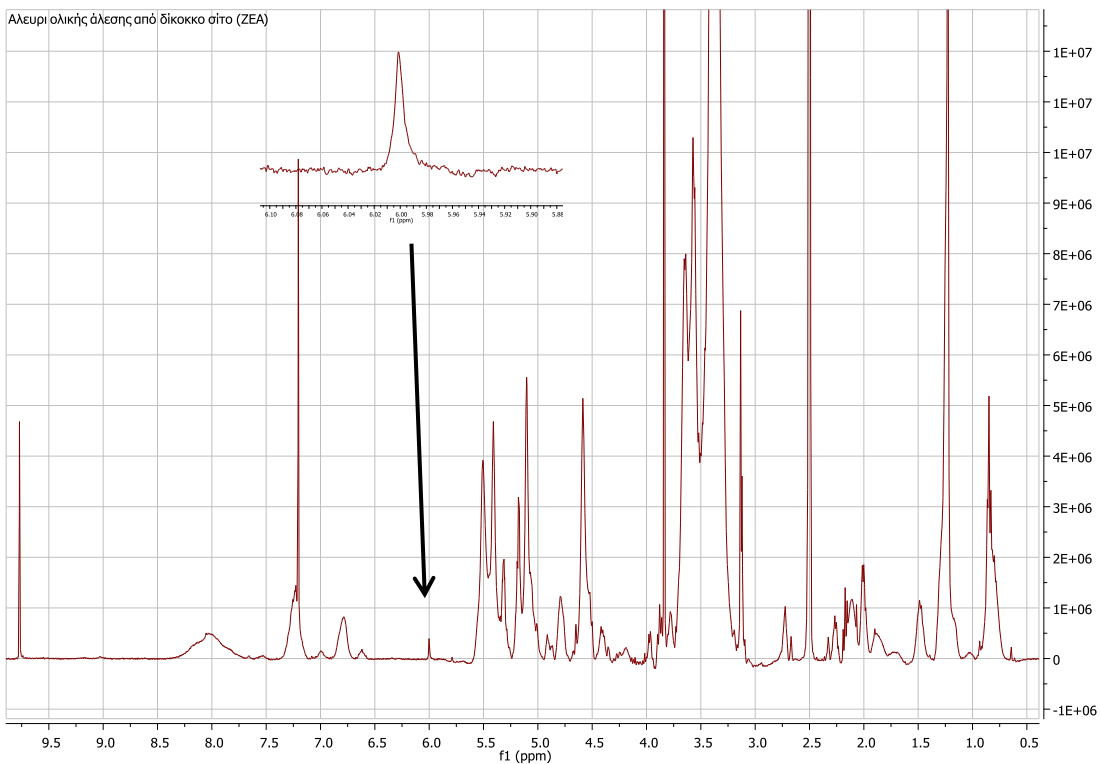
Εικόνα 70: Φάσμα ^1H NMR από εκχύλιση σε λευκό αλεύρι σίτου (Αλλατίνη)



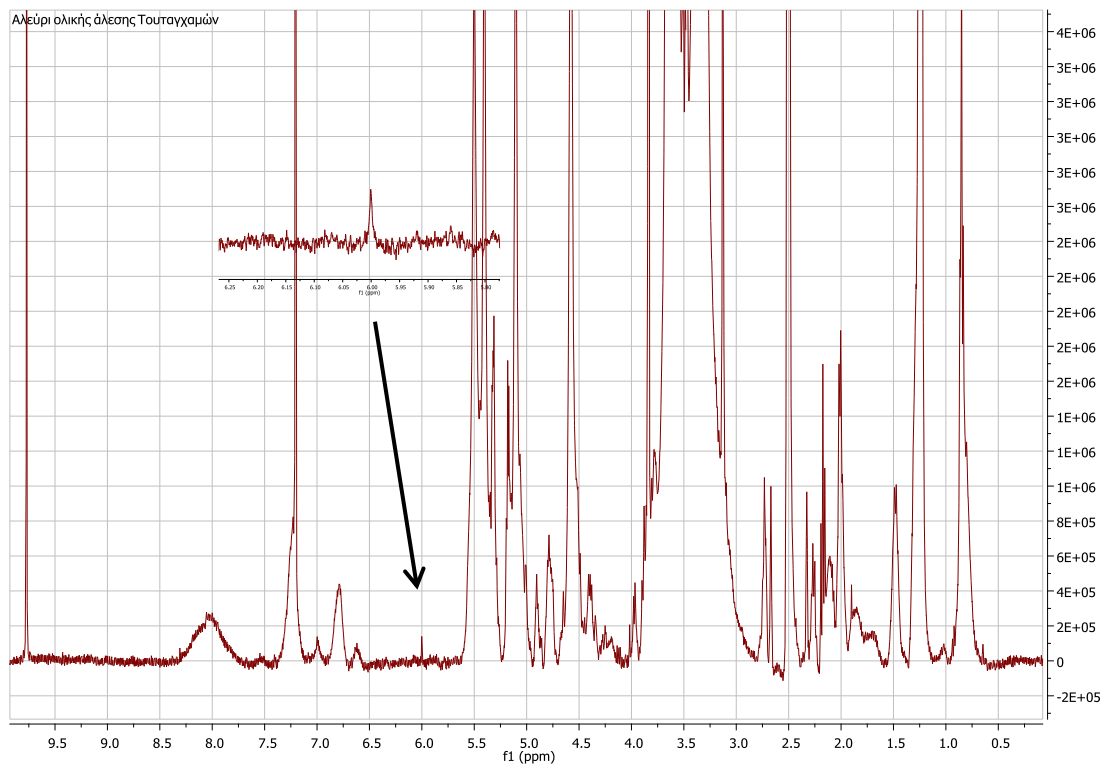
Εικόνα 71: Φάσμα ^1H NMR από εκχύλιση σε αλεύρι ολικής άλεσης (Αλλατίνη)



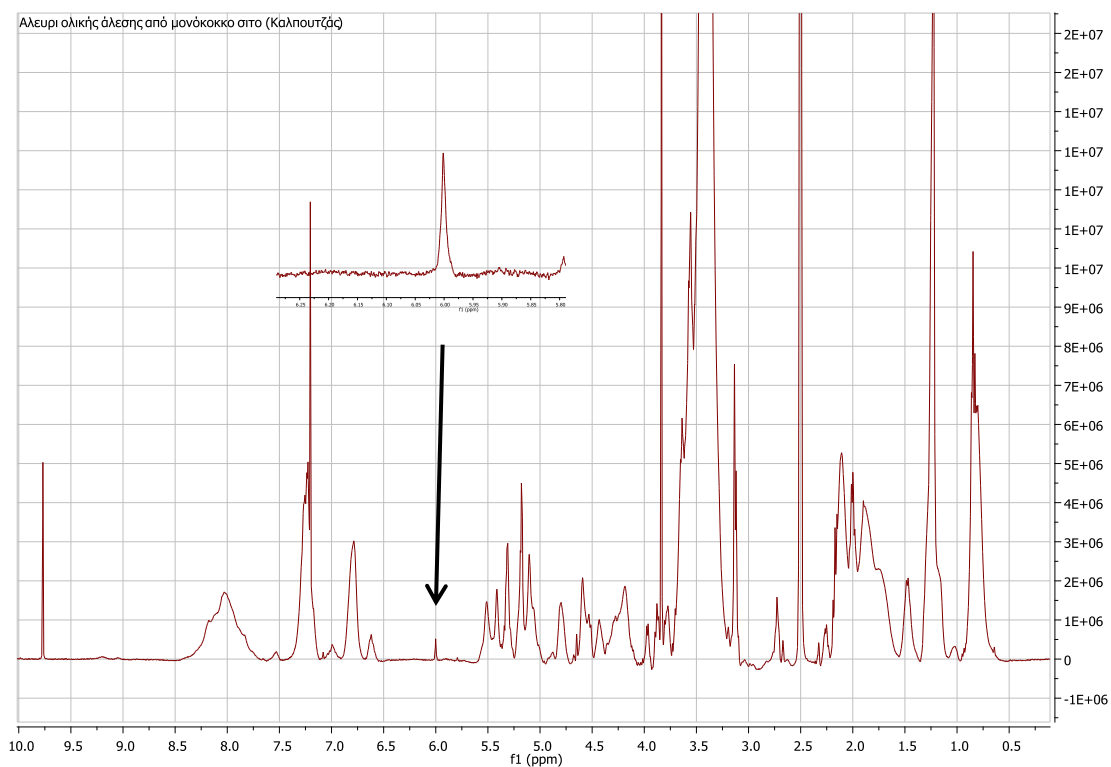
Εικόνα 72: Φάσμα ^1H NMR από εκχύλιση σε αλεύρι ολικής άλεσης σκληρού σίτου (*T. durum*)



Εικόνα 73: Φάσμα ^1H NMR από εκχύλιση σε αλεύρι ολικής άλεσης από δίκκοκο σιτάρι (ZEA[®]) (*T. dicoccum*)



Εικόνα 74: Φάσμα ^1H NMR από εκχύλιση σε αλεύρι ολικής άλεσης σίτου από *T. turgidum*



Εικόνα 75: Φάσμα ^1H NMR από εκχύλιση σε αλεύρι μονόκοκκου σίτου Καλπουτζάς (*T. monococcum*)

Στον παρακάτω πίνακα (Πιν. 6) φαίνεται η συγκέντρωση των ARS στα δείγματα αλεύρων από σίτο. Η ποσοτική μέτρηση πραγματοποιήθηκε ύστερα από προσεκτική ολοκλήρωση της κορυφής της ουσίας σε σύγκριση με τη αλδεϋδική κορυφή της συριγγαλδεΐδης. Για την επαλήθευση της διαδικασίας, οι μετρήσεις έγιναν εις τριπλούν σε όλα τα δείγματα. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των ARS σε mmol/Kg έγινε με τον τύπο:

$$C = [(I_{ARS}/3) \times \text{mmol I.S.}] / M_{\text{δείγματος}}$$

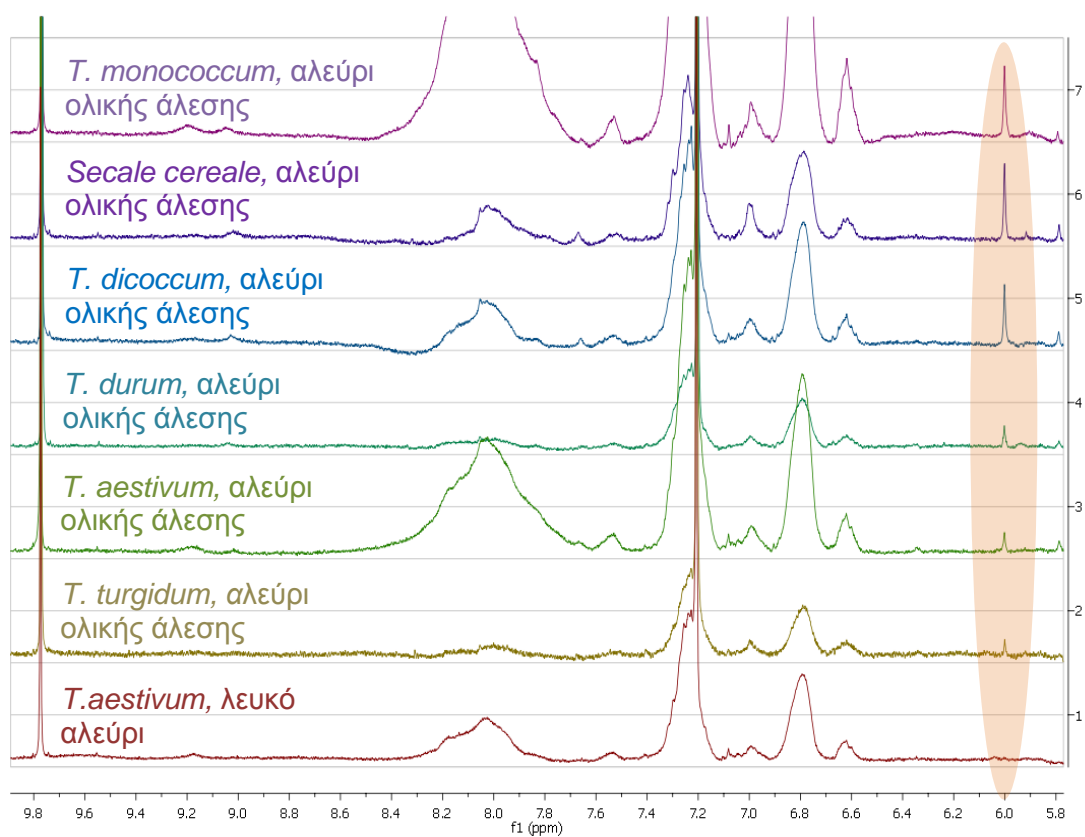
όπου

- $M_{\text{δείγματος}} = 330 \text{ mg}$ και
- $\text{mmol I.S.} = 0.5 \text{ mg} / MW_{\text{συριγγαλδεΐδης}} = 0.00275$

Για να εκφραστεί η συγκέντρωση των ARS σε mg/Kg, χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος του Μοριακού Βάρους των κύριων αλκυλορεζορκινολών C19 (m/z 376) και C21 (m/z 404).

Πίνακας 6: Συγκέντρωση ολικών αλκυλορεζορκινολών σε αλεύρια σίτου (ND: δεν ανιχνεύτηκε)

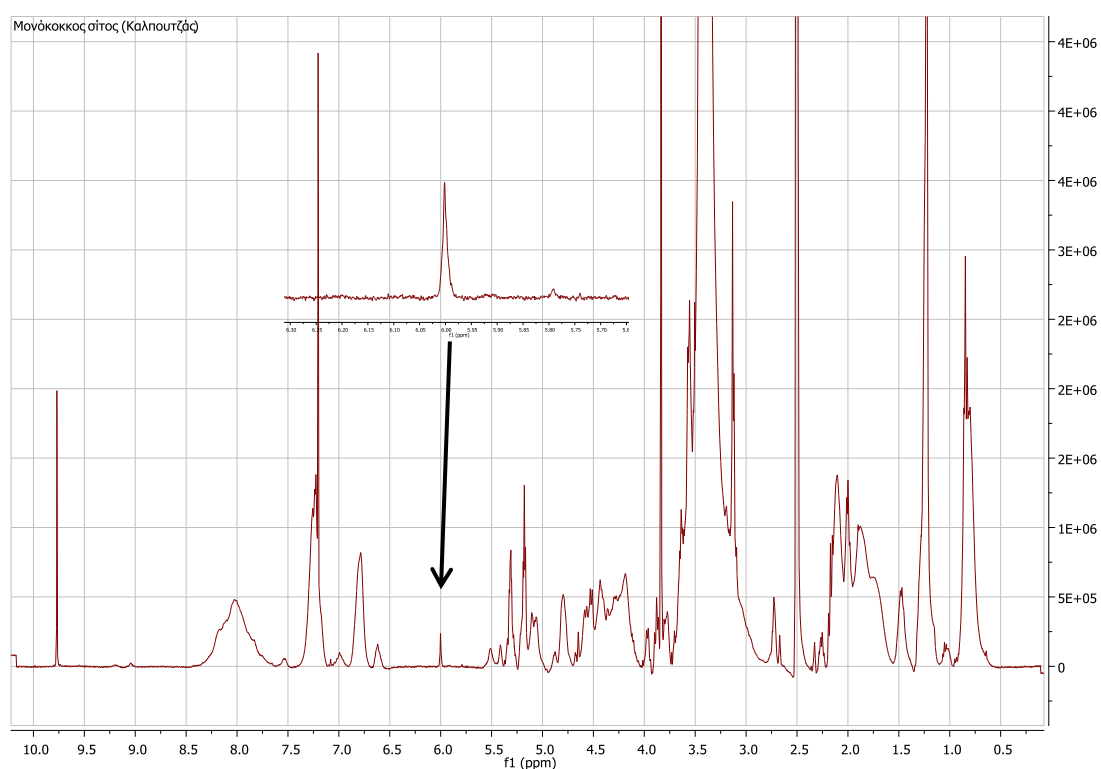
Δείγμα	ARS (mg/Kg)	ARS (mmol/Kg)
<i>T. monococtum</i> , αλεύρι ολικής άλεσης	638±32	1.64±0.08
<i>T. dicoctum</i> , αλεύρι ολικής άλεσης	510±30	1.31±0.07
<i>T. durum</i> , αλεύρι ολικής άλεσης	191±6	0.49±0.02
<i>T. aestivum</i> , αλεύρι ολικής άλεσης	121±5	0.33±0.01
<i>T. turgidum</i> , αλεύρι ολικής άλεσης	63±3	0.16±0.01
<i>T. aestivum</i> , λευκό αλεύρι	ND	ND



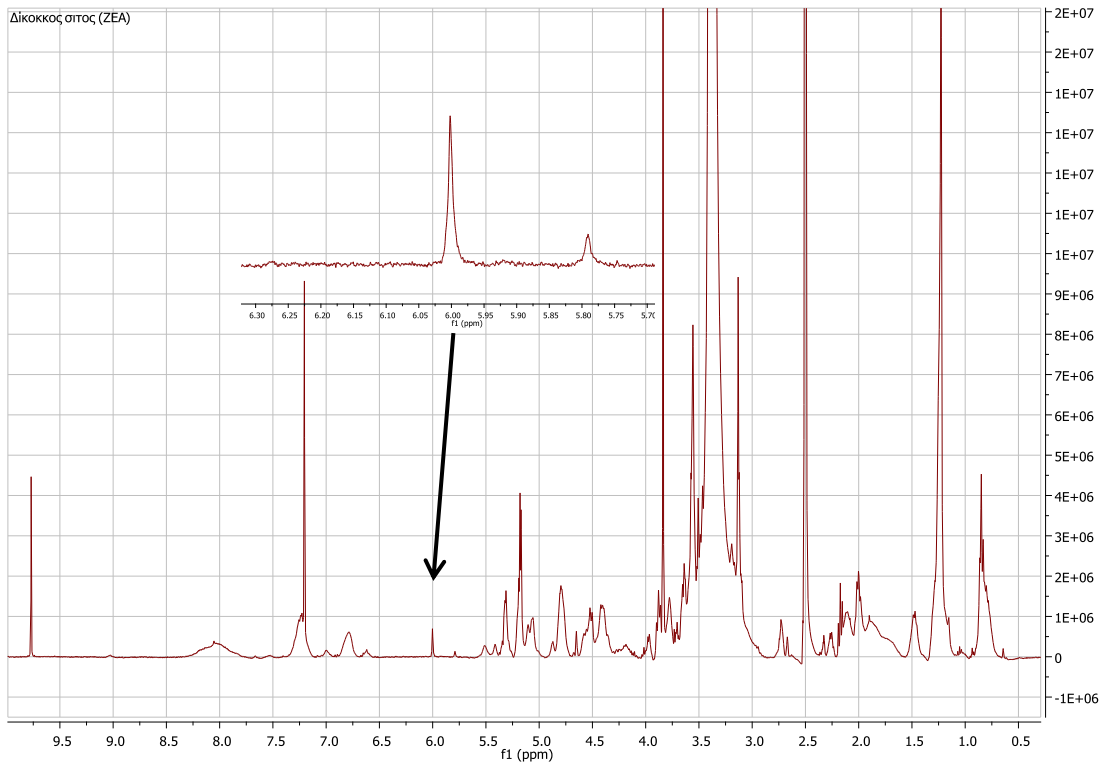
Εικόνα 76: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ σε $\text{d}_6\text{-DMSO}$ για εκχυλίσματα αλεύρων για σύγκριση συγκέντρωσης των ARS

9.2 Εφαρμογή πρωτοκόλλου και ποσοτικός προσδιορισμός των ARS για διάφορους σπόρους σίτου

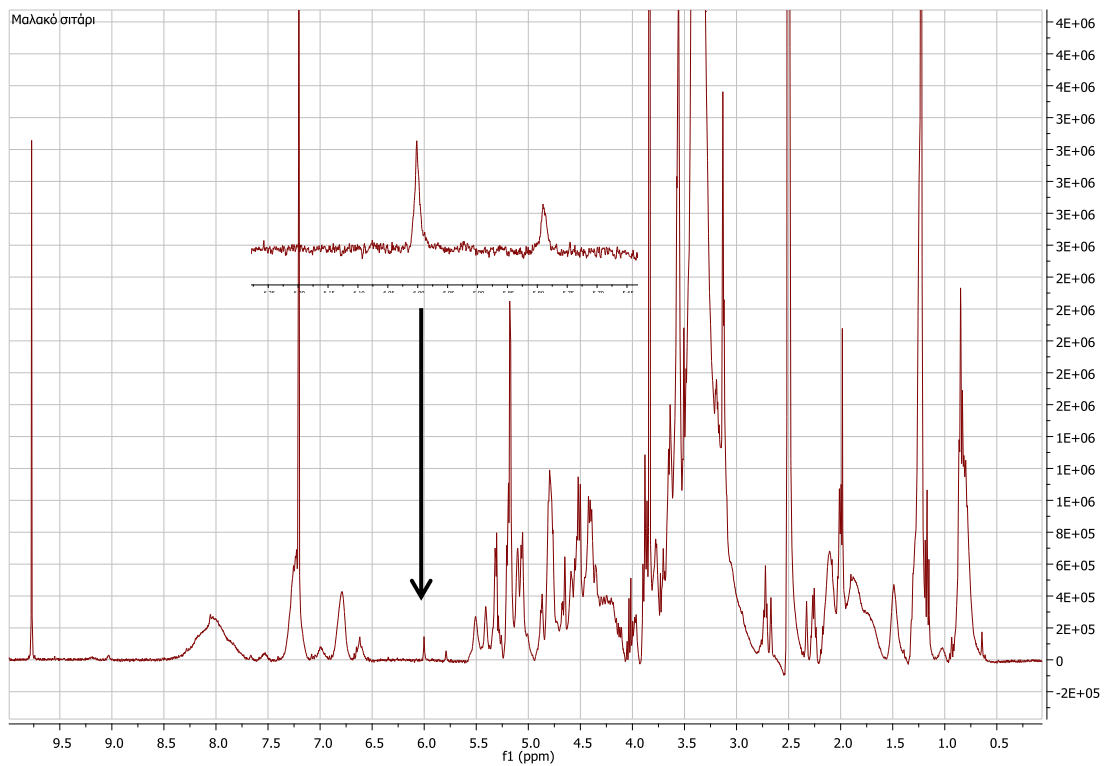
Αφού αναλύθηκαν τα δείγματα αλεύρων από διάφορους σπόρους σίτου, με τον ίδιο τρόπο αναλύθηκαν και οι σπόροι, ύστερα από δια χειρός κονιοποίησης σε γουδί εργαστηρίου. Τέλος, έγινε λήψη των παρακάτω φασμάτων για την ποσοτικοποίηση των ARS.



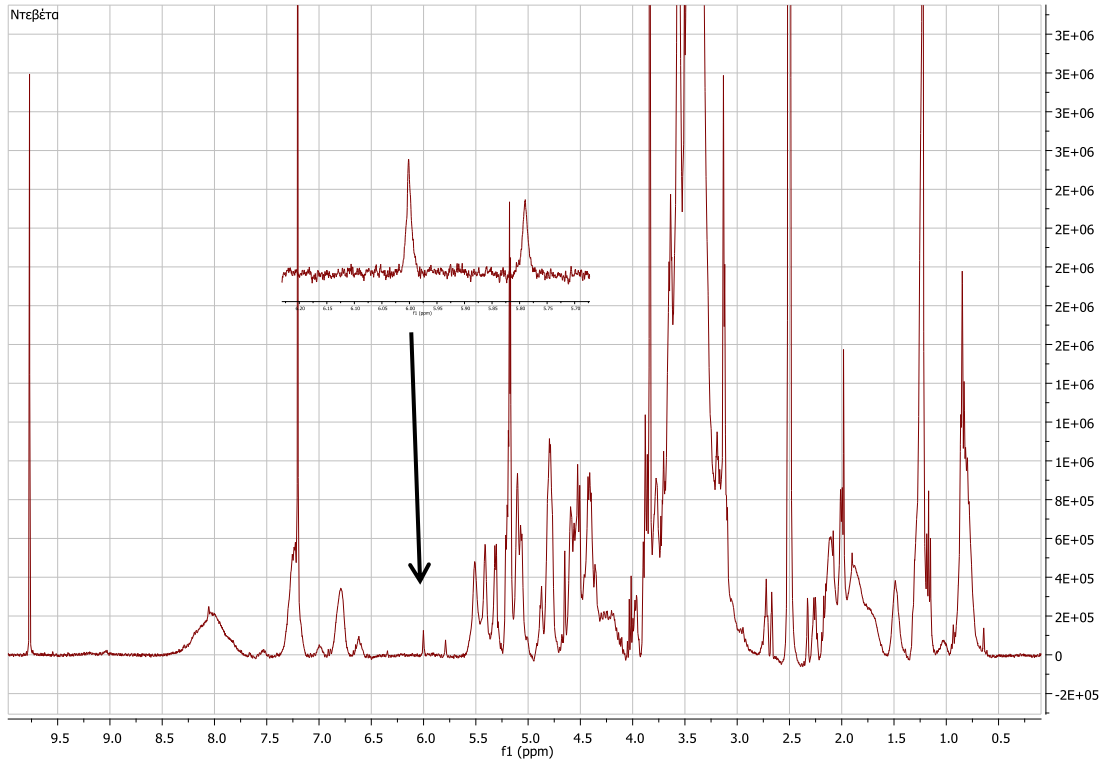
Εικόνα 77: Φάσμα ¹H NMR από εκχύλιση σε μονόκοκκο σίτο Καλπουτζιάς (*T. monococcum*)



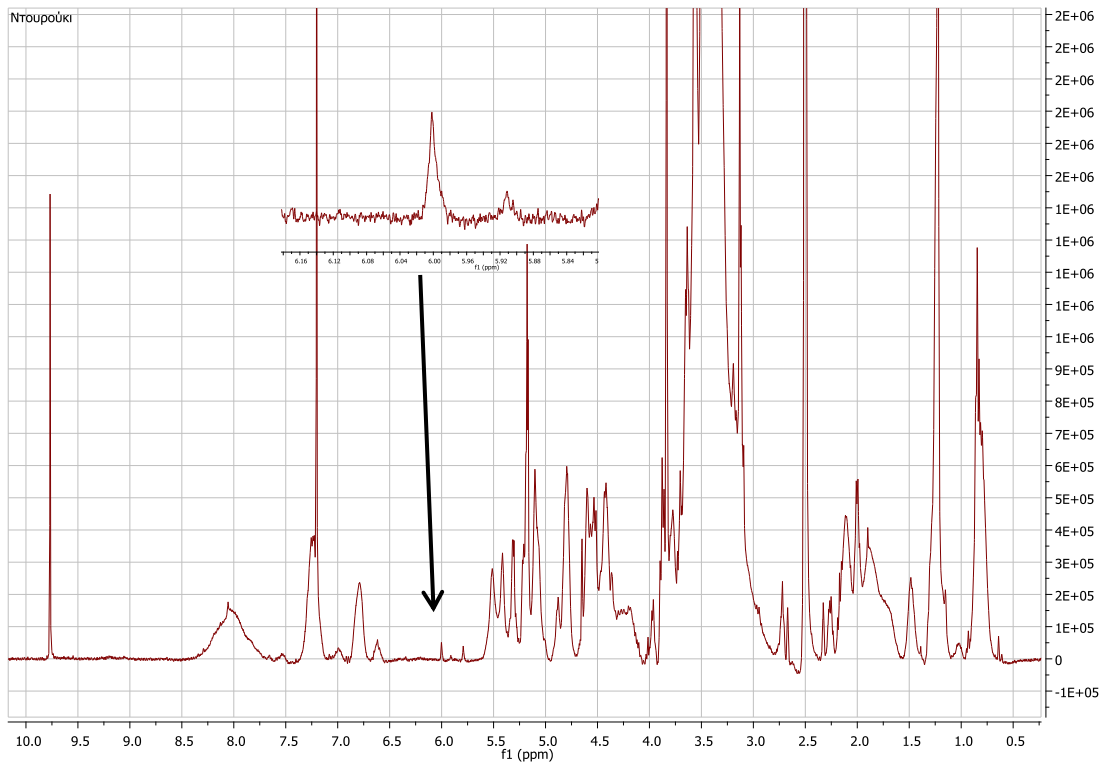
Εικόνα 78: Φάσμα ^1H NMR από εκχύλιση σε δίκοκκο σίτο ZEA[®] (*T. dicocum*)



Εικόνα 79: Φάσμα ^1H NMR από εκχύλιση σε μαλακό σιτάρι (*T. aestivum*)



Εικόνα 80: Φάσμα ^1H NMR από εκχύλιση σε σκληρό σίτο, ποικιλίας Ντεβέτα (*T. durum*)

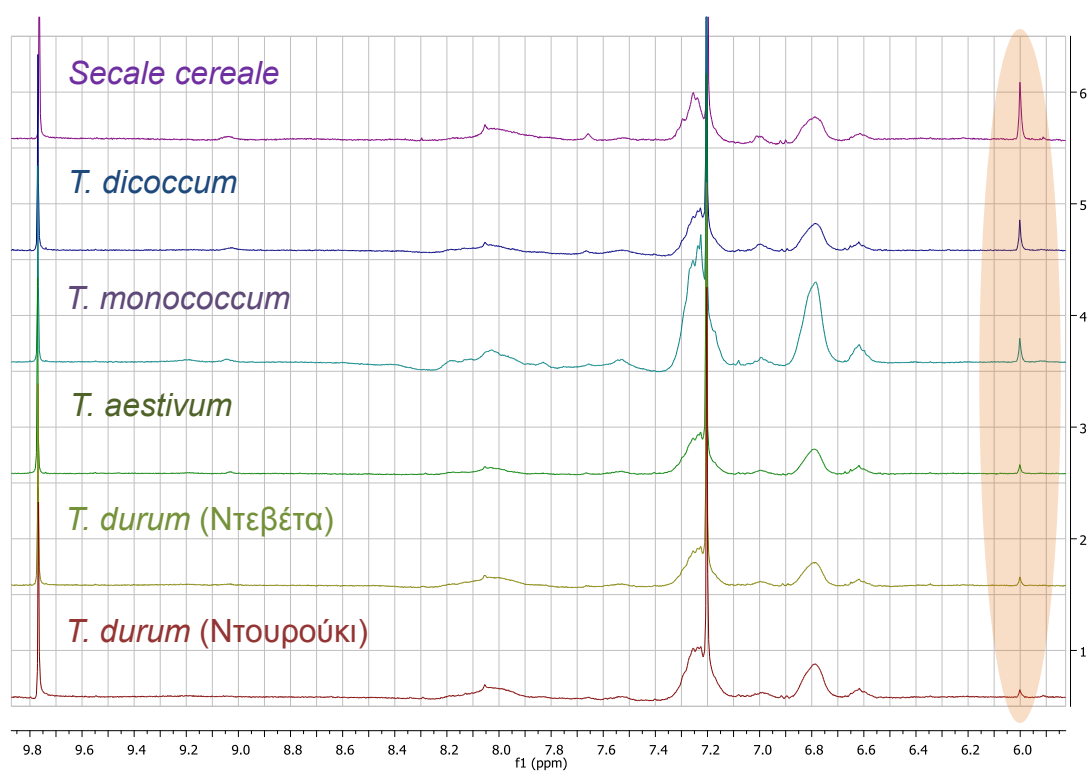


Εικόνα 81: Φάσμα ^1H NMR από εκχύλιση σε σκληρό σίτο, ποικιλίας Ντουρούκι (*T. durum*)

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ARS σε mg/Kg και σε mmol/Kg, έγινε με τον ίδιο τρόπο που αναφέρθηκε παραπάνω (βλ. 9.1 Εφαρμογή πρωτοκόλλου και ποσοτικός προσδιορισμός των ARS για όλα τα δείγματα αλεύρων). Οι τιμές των ολικών ARS στους σπόρους σίτου φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίν. 7).

Πίνακας 7: Συγκέντρωση ολικών αλκυλορεζορκινολών σε σπόρους σίτου

Δείγμα	ARS (mg/Kg)	ARS (mmol/Kg)
<i>T. dicoccum</i>	1148±58	2.95±0.15
<i>T. monococcum</i>	925±74	2.37±0.19
<i>T. aestivum</i>	255±23	0.65±0.06
<i>T. durum</i> (cv.deveta)	255±12	0.65±0.03
<i>T. durum</i> (cv.dourouki)	191±4	0.49±0.01

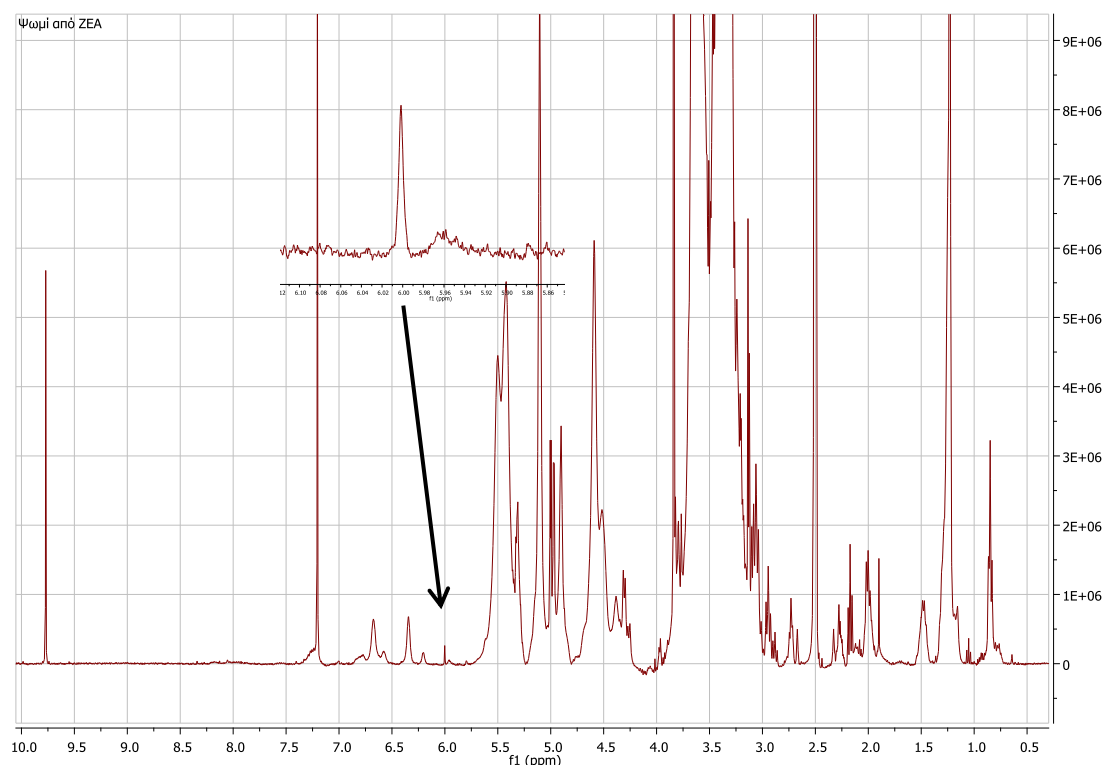


Εικόνα 82: Φάσματα ¹H-NMR σε d₆-DMSO για εκχυλίσματα σπόρων για σύγκριση συγκέντρωσης των ARS

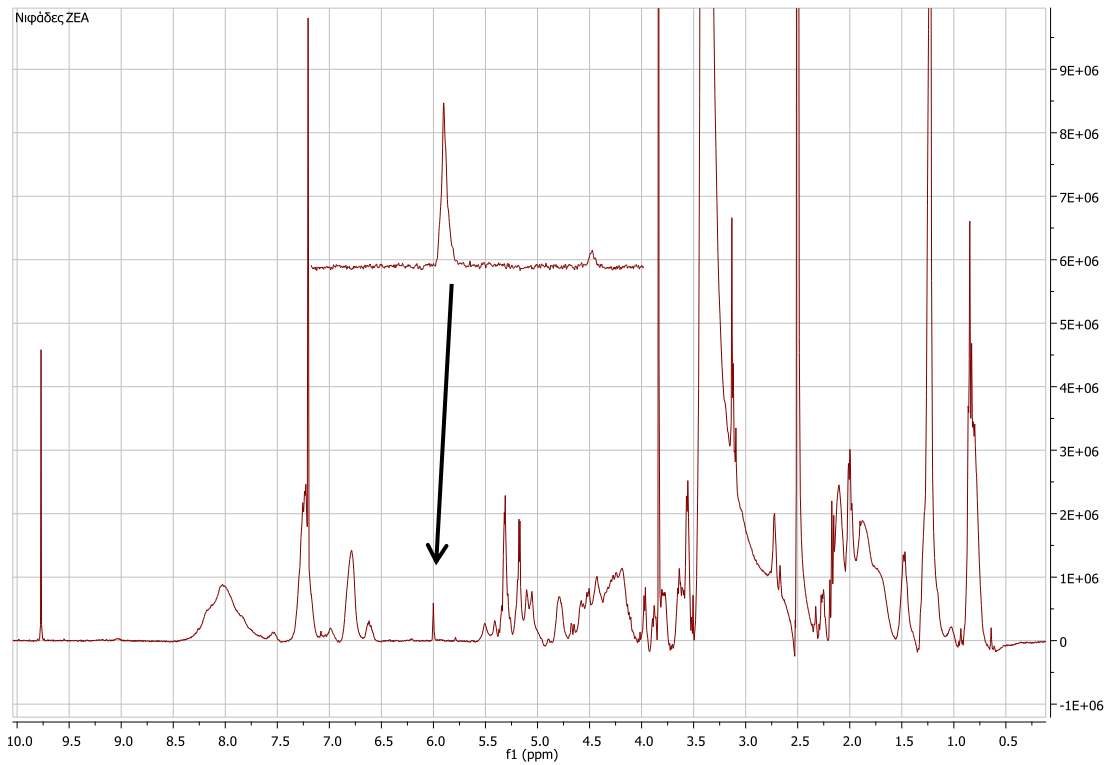
9.3 Εφαρμογή πρωτοκόλλου και ποσοτικός προσδιορισμός των ARS για διάφορα προϊόντα από Σίτο

Αφού αναλύθηκαν τα δείγματα αλεύρων από διάφορους σπόρους σίτου και οι διάφοροι σπόροι σίτου, με τον ίδιο τρόπο αναλύθηκαν και τα διάφορα προϊόντα που έχουν παραχθεί από σίτο, ύστερα από δια χειρός κονιοποίησης τους σε γουδί εργαστηρίου. Το ψωμί λόγω του ότι είναι νωπό προϊόν, πριν την ανάλυσή του, τοποθετήθηκε στο φούρνο στους 60°C και στη συνέχεια σε αντλία κενού, έως ότου σταθεροποιηθεί το βάρος του.

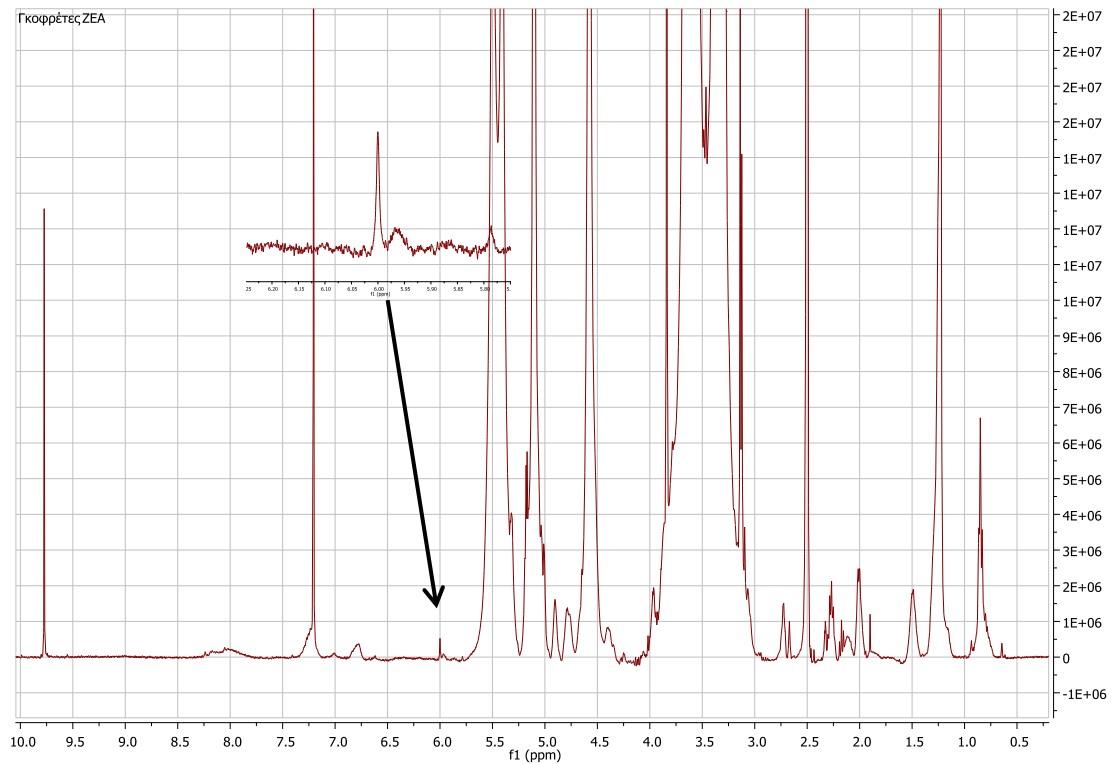
Τέλος, έγινε λήψη των παρακάτω φασμάτων για την ποσοτικοποίηση των ARS.



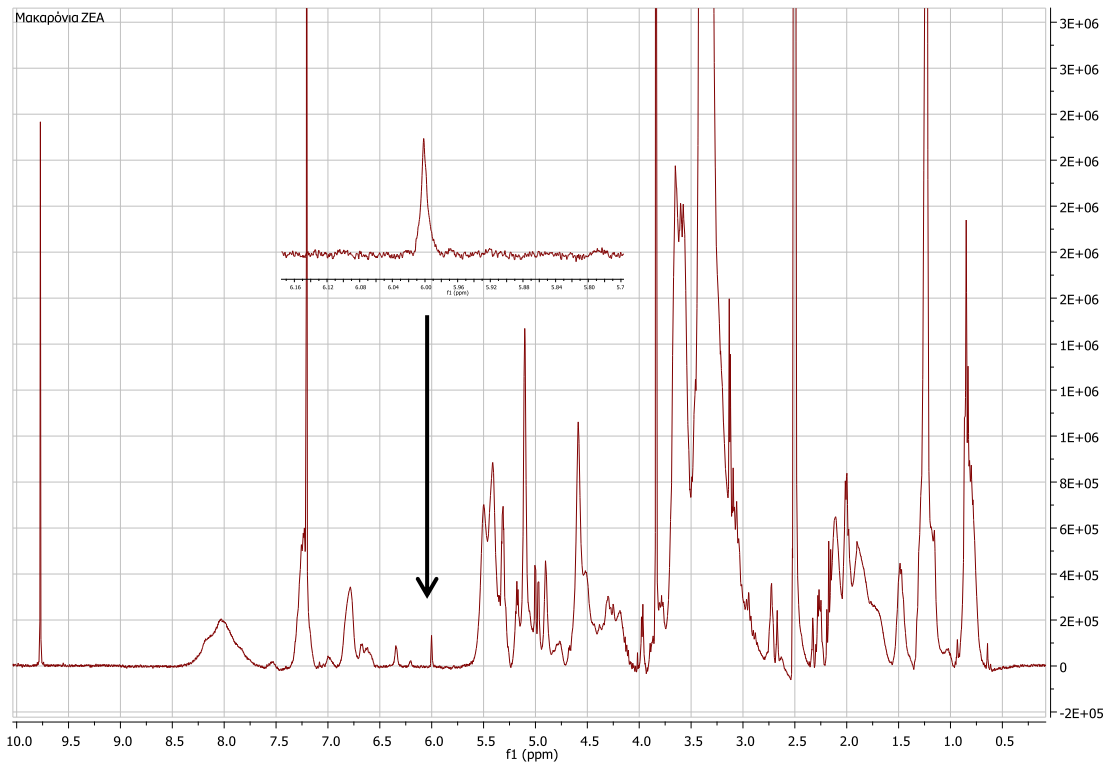
Εικόνα 83: Φάσμα ¹H NMR από εκχύλιση σε ψωμί φτιαγμένο από αλεύρι ολικής άλεσης δίκοκκου σίτου (*T. dicoccum*, ZEA)



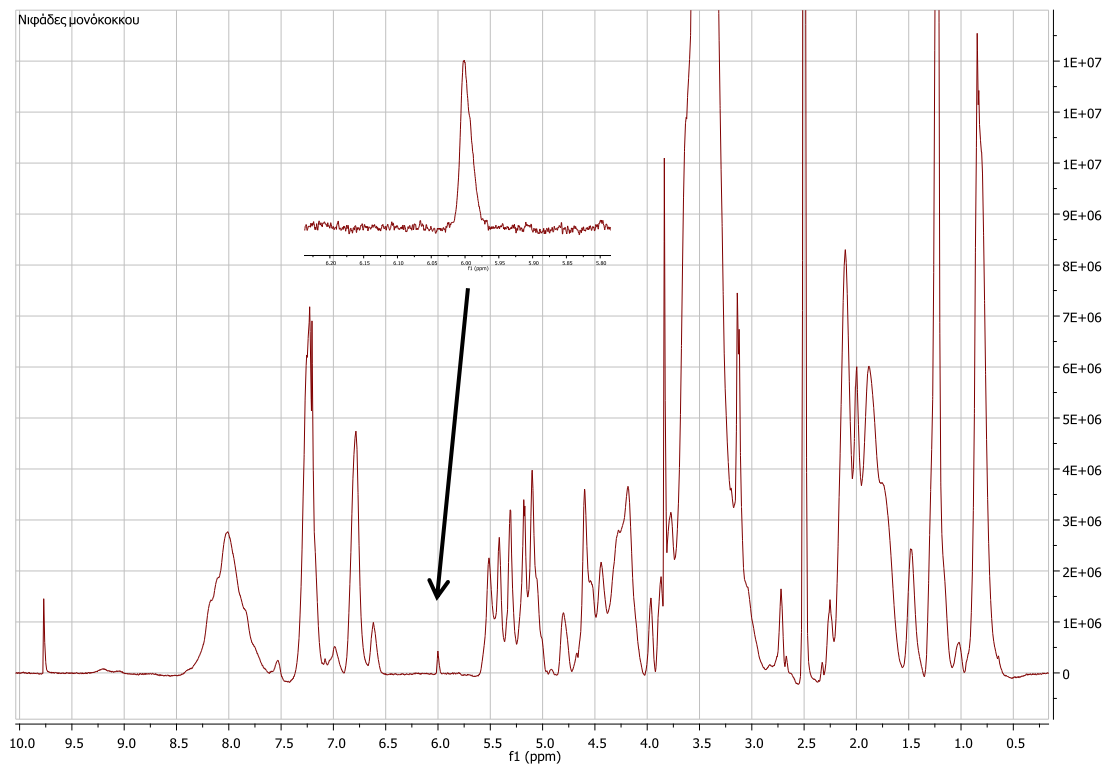
Εικόνα 84: Φάσμα ^1H NMR από εκχύλιση σε νιράδες φτιαγμένες από δίκκοκο σίτο (*T. dicocum*, ZEA)



Εικόνα 85: Φάσμα ^1H NMR από εκχύλιση σε γκοφρέτες φτιαγμένες από δίκκοκο σίτο (*T. dicocum*, ZEA)



Εικόνα 86: Φάσμα ^1H NMR από εκχύλιση σε μακαρόνια φτιαγμένα από δίκκοκο σίτο (*T. dicocum*, ZEA®)

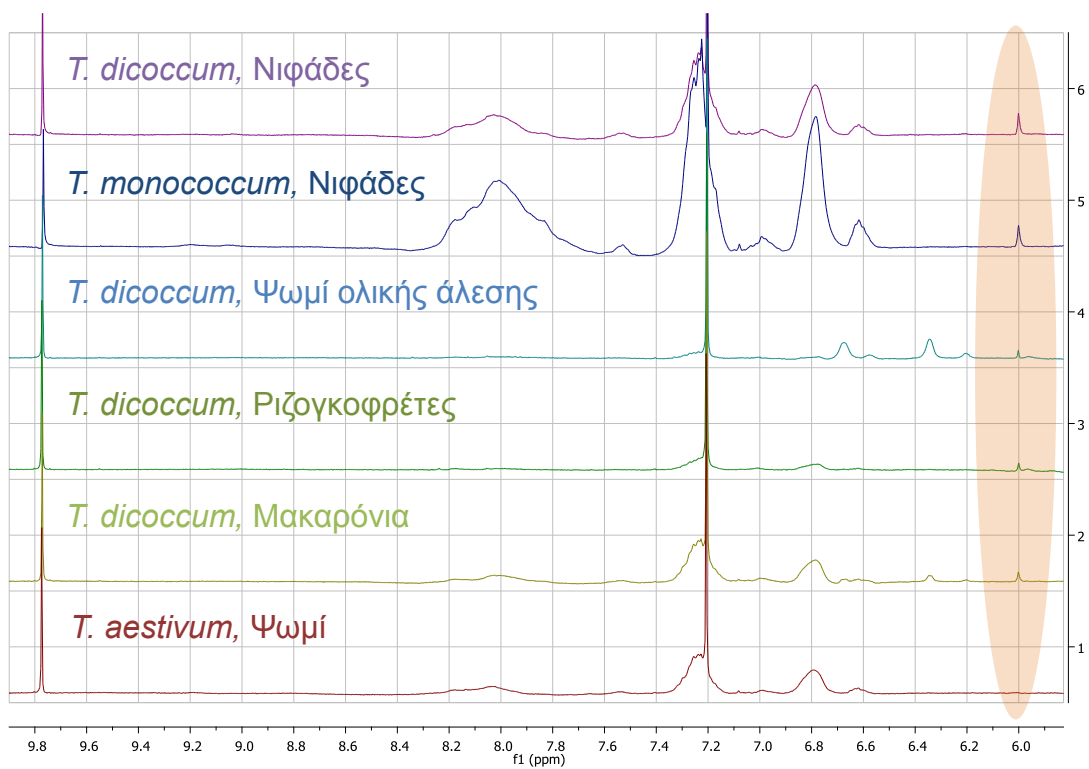


Εικόνα 87: Φάσμα ^1H NMR από εκχύλιση σε νιφάδες φτιαγμένες από μονόκοκκο σίτο (*T. monococcum*)

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ARS σε mg/Kg και σε mmol/Kg, έγινε με τον ίδιο τρόπο που αναφέρθηκε παραπάνω (βλ. 9.1 Εφαρμογή πρωτοκόλλου και ποσοτικός προσδιορισμός των ARS για όλα τα δείγματα αλεύρων). Οι τιμές των ολικών ARS στα προϊόντα σίτου φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (**Πίν. 8**).

Πίνακας 8: Συγκέντρωση ολικών αλκυλορεζορκινολών σε προϊόντα σίτου (ND: δεν ανιχνεύτηκε)

Δείγμα	ARS (mg/Kg)	ARS (mmol/Kg)
<i>T. dicoccum</i> , Ψωμί από ολικής άλεσης αλεύρι	455±32	1.17±0.08
<i>T. dicoccum</i> , Νιφάδες	1090±54	2.79±0.14
<i>T. dicoccum</i> , Γκοφρέτες	351±14	0.9±0.04
<i>T. dicoccum</i> , Μακαρόνια	330±10	0.85±0.03
<i>T. monococtum</i> , Νιφάδες	1084±97	2.78±0.25
<i>T. aestivum</i> Ψωμί από λευκό αλεύρι	ND	ND



Εικόνα 88: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ σε $\text{d}_6\text{-DMSO}$ για εκχυλίσματα προϊόντων διαφόρων ειδών σίτου για σύγκριση συγκέντρωσης των ARS

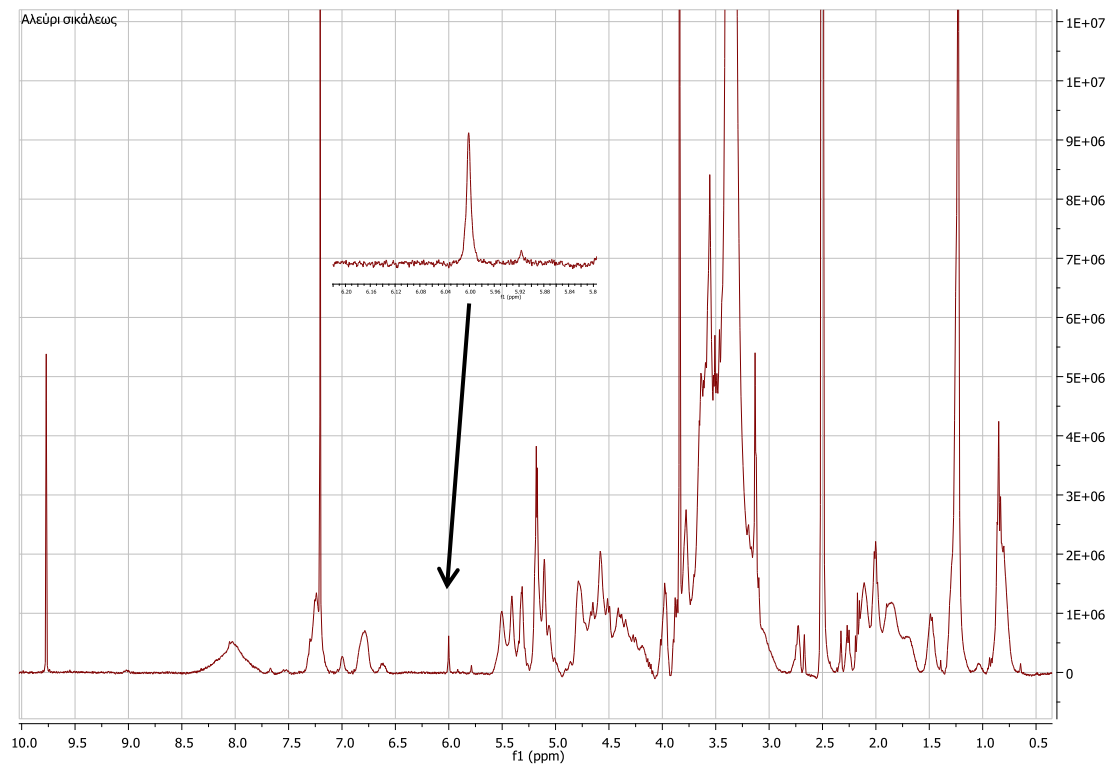
9.4 Εφαρμογή πρωτοκόλλου για διάφορους άλλους σπόρους

Το πρωτόκολλο εφαρμόστηκε και σε όλα τα δείγματα εκτός σίτου (άλευρα από άλλα δημητριακά, *Zea mays* (καλαμπόκι), *Hordeum vulgare* (κριθάρι), *Secale cereale* (σίκαλη), *Avena sativa* (βρώμη), καθώς και σε σπόρους των παραπάνω φυτών και μεταποιημένων προϊόντων, (ψωμί, μακαρόνια, νιφάδες, γκοφρέτες) και σπόρους από τα φυτά *Lens culinaris*, *Lathyrus clymenum*, *Phaseolus vulgaris*, *Cicer arietinum*, *Linum usitatissimum*, *Fagopyrum esculentum*).

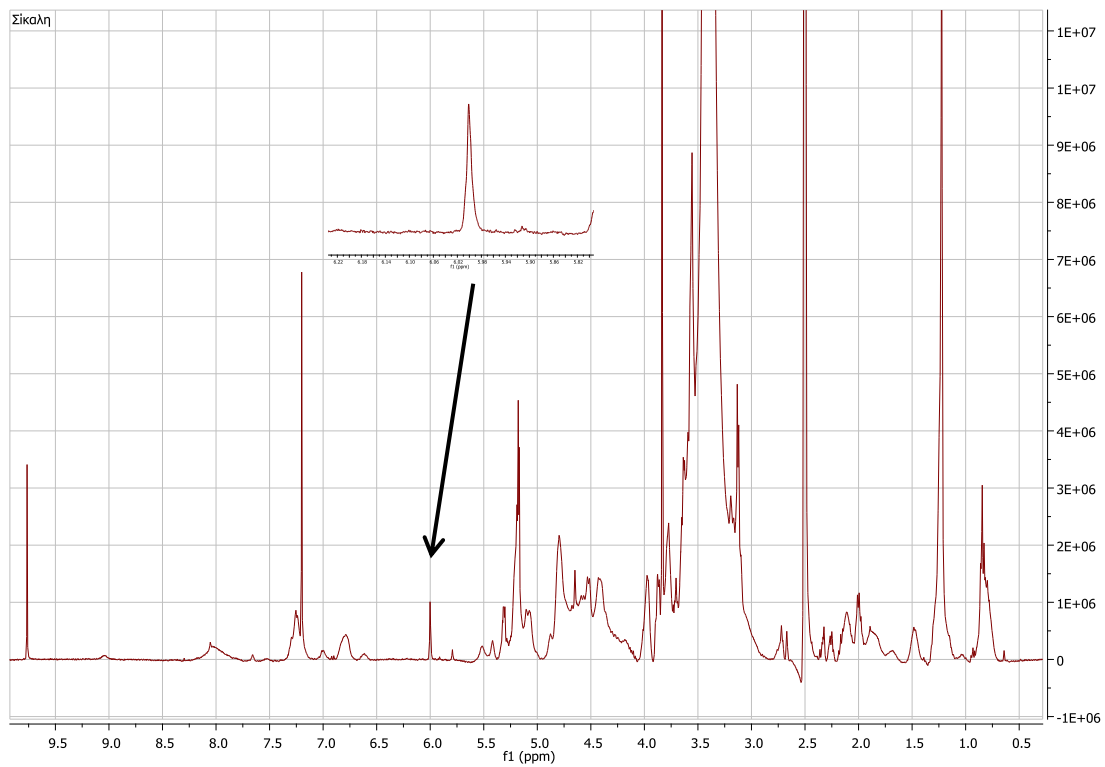
Στα αποτελέσματα διαπιστώθηκε πως, μόνο η σίκαλη (*Secale cereale*) περιείχε ARS όπως φαίνεται στα παρακάτω φάσματα, ενώ όλα τα άλλα δείγματα δεν περιείχαν ARS.

Τα φάσματα των υπόλοιπων δειγμάτων φαίνονται στο παράρτημα 1 (βλ.

Παράρτημα 1).



Εικόνα 89: Φάσμα ^1H NMR από εκχύλιση σε αλεύρι σικάλεως ολικής άλεσης (*Secale cereale*)



Εικόνα 90: Φάσμα ^1H NMR από εκχύλιση σε σπόρους σικάλεως (*Secale cereale*)

10. Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

10.1 Πλεονεκτήματα της μεθόδου qNMR σε σύγκριση με τις χρωματογραφικές μεθόδους

Οι αλκυλορεζορκινόλες (ARS), έχουν προηγουμένως ερευνηθεί και ποσοτικοποιηθεί σε διάφορα προϊόντα σιταριού, κυρίως με χρονοβόρες χρωματογραφικές μεθόδους και διαδικασίες εκχύλισης ή προ-επεξεργασίας (Ross, A. B. et al., 2003; Yan Chen, Alastair B. Ross, 2004; Mattila et al., 2005; Mariola Kulawinek, Anna Jaromin, 2008; Annica A. A. Andersson et al., 2008; Ampì et al., 2008; Rikard Landberg, Afaf Kamal-Eldin, 2006; Zhu et al., 2012; J. Liu et al., 2018; Kochhar, 2009; Rikard Landberg, Andersson, et al., 2009; Ross, 2012; Knödler et al., 2010; Meija et al., 2013; Sampietro et al., 2013). Ανάλογα με το αναλυθέν υλικό (αλεύρι, κόκκους, ψωμί ή ζυμαρικά) και την αναλυτική μέθοδο (υγρή ή αέρια χρωματογραφία ή χρωματομετρία), έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετές μέθοδοι εκχύλισης, συνήθως με οξικό αιθυλεστέρα, ακετόνη, θερμή προπανόλη, προπανόλη / νερό, ενώ οι χρόνοι εκχύλισης κυμαίνονται από 3 έως 48 ώρες και ακολουθούνται από διάφορα στάδια διήθησης, εξάτμισης και αραιώσης ή παραγωγοποίησης. Σε όλες τις περιπτώσεις πρέπει να χρησιμοποιούνται εξωτερικά πρότυπα ενός ή περισσότερων ARS. Οι υπάρχουσες χρωματογραφικές μέθοδοι (GC-MS, HPLC-UV / DAD ή LC-MS) δίνουν πολύ καλά αποτελέσματα, αλλά ο χρόνος ανάλυσης κυμαίνεται από 15 λεπτά έως 90 λεπτά, ενώ οι χρωματομετρικές μέθοδοι απαιτούν από 15 λεπτά έως 4 ώρες.

Η νέα αναπτυγμένη μέθοδος που παρουσιάζεται στην παρούσα εργασία, είναι η πρώτη που επιτρέπει τον επιλεκτικό και υψηλό ποσοτικό προσδιορισμό των ARS σε σπέρματα, αλεύρια και τρόφιμα σε λιγότερο από 15 λεπτά ανά δείγμα, συμπεριλαμβανομένου του χρόνου διεξαγωγής και ανάλυσης. Επιπλέον, τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα είναι:

1. Δεν υπάρχει ανάγκη για πρότυπα
2. Δεν υπάρχει ανάγκη για παραγωγοποίηση
3. Σύντομος χρόνος εκχύλισης σε λουτρό υπερήχων (5 λεπτά)
4. Πολύ απλή διαδικασία διαχωρισμού του διαλύματος για ανάλυση με φυγοκέντρωση
5. Επαρκές όριο αντίχενωσης και ακρίβειας.

Ο μόνος περιορισμός είναι ότι η τρέχουσα μέθοδος δεν μπορεί να διακρίνει το μήκος της πλευρικής αλυσίδας, η οποία σε ορισμένες περιπτώσεις είναι χρήσιμη για τη διαφοροποίηση της σίκαλης από το σιτάρι (Ross, A. B. et al., 2003)(Yan Chen, Alastair B. Ross, 2004).

10.2 Σύγκριση μεταξύ των μελετημένων δημητριακών και άλλων κοινών σπόρων και οσπρίων

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι ARS βρέθηκαν μόνο σε σιτάρι και σίκαλη και όχι σε άλλα δημητριακά. Πράγματι, η ανάλυση των σπόρων των μελετημένων δημητριακών καθώς και πολλών άλλων κοινώς χρησιμοποιούμενων οσπρίων και σπόρων, επιβεβαίωσε ότι η κύρια διατροφική πηγή των ARS είναι μόνο το σιτάρι και

η σίκαλη. Ειδικά για τους μεσογειακούς πληθυσμούς, το σιτάρι πρέπει να θεωρείται ως η κύρια διατροφική πηγή, δεδομένου ότι η σίκαλη καταναλώνεται σε μικρότερο βαθμό. Μέχρι τα μέσα του 20^{ου} αιώνα, το κύριο αλεύρι που χρησιμοποιούνταν για την παρασκευή ψωμιού, ήταν το αλεύρι ολικής αλέσεως και κατά συνέπεια, η παραδοσιακή μεσογειακή διατροφή θα πρέπει να θεωρείται ως δίαιτα πολύ πλούσια σε ARS. Στις σύγχρονες μέρες, η μαζική χρήση λευκού (εξευγενισμένου) αλευριού από το *T. aestivum*, έχει μειώσει σημαντικά τη διατροφική πρόσληψη των ARS στους μεσογειακούς πληθυσμούς.

10.3 Σύγκριση μεταξύ ειδών σίτου και περιεκτικότητας σε ARS που έχουν αναφερθεί σε κόκκους σίτου και αλεύρι σε παλαιότερες μελέτες.

Στην παρούσα εργασία διαπιστώθηκε πως, η τοπική παραδοσιακή ποικιλία του *T. monococcum* (γνωστή ως «Καπλουτζάς») έδωσε την υψηλότερη περιεκτικότητα σε ARS σε αλεύρι ολικής αλέσεως, ακόμη και από το αντίστοιχο αλεύρι σίκαλης. Φάνηκε μικρή διαφορά σε σύγκριση με το *T. dicoccum*, ενώ υπήρξαν μεγάλες διαφορές με τα σιτάρια *T. durum*, *T. aestivum* και *T. turgidum*. Είναι ενδιαφέρον ότι η ανάλυση των κόκκων έδειξε πως, το *T. dicoccum* παρουσίασε την υψηλότερη περιεκτικότητα σε ARS (> 1000 mg / Kg) κοντά με το *T. monococcum*, αλλά και πάλι πολύ διαφορετικό από τα *T. aestivum* και *T. durum*. Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται εδώ συμφωνούν με προηγούμενες αναλύσεις (Ross, A. B. et al., 2003; Mattila et al., 2005; Kochhar, 2009), σχετικά με το αλεύρι ολικής αλέσεως και το εξευγενισμένο λευκό αλεύρι. Προηγούμενες μελέτες έδειξαν επίσης ότι ο ίδιος ο σπόρος των *T. monococcum* και *T. dicoccum*, είναι πλουσιότερος από τους *T. aestivum* και *T. durum*, αλλά εδώ η συγκέντρωση στις τοπικές ποικιλίες του *T. monococcum* (925 mg / Kg) και του *T. dicoccum* (1148 mg / Kg) βρέθηκε ότι ήταν πολύ υψηλότερες σε ARS από ό,τι είχε αναφερθεί προηγουμένως από τη Γερμανία και την Ουγγαρία (391-819 mg / Kg) (Ross, A. B. et al., 2003; Annica A. A. Andersson et al., 2008; Ross, 2012) και επίσης **από όλους τους άλλους κόκκους σίτου που έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα**, με εξαίρεση το *T. timophevi*. Ένας συγκριτικός κατάλογος όλων των προηγούμενων μελετών στις οποίες έχουν μετρηθεί τα επίπεδα των ARS σε κόκκους και προϊόντα σιταριού παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα (Πίν 9).

Πίνακας 9: Συγκριτικός κατάλογος προηγούμενων μελετών μέτρησης των επιπέδων των ARS σε κόκκους και προϊόντα σιταριού

Προϊόν	<i>Triticum spp.</i>	Περιοχή	Ποσότητα ARs (mg/kg)	Βιβλιογραφία
Αλεύρι ολικής άλεσης			759	
Λευκό αλεύρι			47	
Οργανικό λευκό αλεύρι	<i>Triticum spp.</i>	Φιλανδία	44	(Mattila et al., 2005)
Πίτουρο			3225	
Ψωμί από λευκό αλεύρι			nd	
Ζυμαρικά			48	
Σπέρματα	<i>T. durum</i>		687	
	<i>T. aestivum</i>		909	
	<i>T. spelta</i>		819	
	<i>T. timophevi</i>		1480	
	<i>T. compactum</i>		1090	
	<i>T. ispahanicum</i>		982	
	<i>T. polonicum</i>		951	
	<i>T. paleocolchicum</i>	Γαλλία, Γερμανία, Ηνωμένο Βασίλειο	916	
	<i>T. carthlicum</i>		876	
	<i>T. sphaerococcum</i>		862	
	<i>T. dicoccum</i>		819	
	<i>T. dicoccoides</i>		787	
	<i>T. orientale</i>		691	
<i>T. araraticum</i>		599		
<i>T. turanicum</i>		200		
Εμπορικό πίτουρο			2672	(Ross, A. B. et al., 2003)
Δημητριακά με βάση το πίτουρο σίτου			1784	
Εμπορικά μπισκότα σίτου			558	
Εμπορικό αλεύρι ολικής άλεσης	<i>Triticum spp.</i>	Ουψάλα, Σουηδία	550	
Εμπορικό ψωμί σιταριού ολικής αλέσεως			222	
Εμπορικά κράκερς σίτου ολικής αλέσεως			179	
Εμπορικό ψωμί ολικής άλεσης			142	
Εμπορικά			58	

παξιμάδια ολικής άλεσης				
Εμπορικά μπισκότα διαίτης			57	
Εμπορικό λευκό αλεύρι			nd	
Εμπορικό λευκό ψωμί			nd	
Εξευγενισμένο σιτάρι	<i>Triticum spp.</i>	Ηνωμένες Πολιτείες	20.9 (13.8)	
σημιγδάλι	<i>T. durum</i>	Ηνωμένες Πολιτείες	71.3 (4.4)	
Σπέρματα	<i>T. durum</i>	Ηνωμένες Πολιτείες	444.2 (55.8)	
Σπέρματα	<i>T. monococcum</i>	Γερμανία	391	
Σπέρματα	<i>T. turanicum</i>	Γερμανία	255.5	
Νιφάδες και πίτουρο από εξευγενισμένο σίτο		Γαλλία	100.7	
Λευκό ψωμί		Ηνωμένες Πολιτείες	19.8	
Λευκό ψωμί		Γαλλία	28	
Tortilla από εξευγενισμένο σίτο		Ηνωμένες Πολιτείες	13.6	
Κράκερς από εξευγενισμένο σίτο		Ηνωμένες Πολιτείες	16.8	
Λευκό ψωμί του τοστ		Ιταλία	34.2	(Ross, 2012)
Ψωμί ολικής άλεσης	<i>Triticum spp.</i>	Ηνωμένες Πολιτείες	277.5	
Ψωμάκι ολικής άλεσης		Ηνωμένες Πολιτείες	467	
Ψωμί του τοστ ολικής άλεσης		Ιταλία	193	
Ψωμί του τοστ ολικής άλεσης		Γαλλία	192.8	
Ζυμαρικά από εξευγενισμένο σίτο		Ηνωμένες Πολιτείες	44	
Ζυμαρικά από εξευγενισμένο σίτο (κατέργαστα)		Ηνωμένες Πολιτείες	53.5	
Ζυμαρικά από εξευγενισμένο		Ηνωμένες Πολιτείες	58	

σίτο (μαγειρεμένα)				
Ζυμαρικά από εξευγενισμένο σίτο		Ιταλία	49.5	
Ζυμαρικά ολικής άλεσης		Ιταλία	201.2	
Ζυμαρικά ολικής άλεσης		Ηνωμένες Πολιτείες	237.5	
Ζυμαρικά ολικής άλεσης (ακατέργαστα)		Ηνωμένες Πολιτείες	348.9	
Ζυμαρικά ολικής άλεσης (μαγειρεμένα)		Ηνωμένες Πολιτείες	380.3	
Ζυμαρικά ολικής άλεσης		Ολλανδία	383.1	
Ζυμαρικά ολικής άλεσης		Ιταλία	214.2	
Σπέρματα	<i>T. durum</i>	Αυστρία	251-475	(Rikard Landberg, Afaf Kamal-Eldin, 2006)
		Γαλλία	447-467	
		Καζακστάν	488-618	
		Ρωσία	483	
		Ισπανία	401-526	
		Σουηδία	407-490	
Εμπορικά ζυμαρικά		Σουηδία	215-270	
Σπέρματα	<i>T. aestivum spring</i>	Γερμανία	663-862	(Knödler et al., 2010)
	<i>T. aestivum winter</i>		591-1077	
	<i>T. durum spring</i>	Αυστρία	430-797	
	<i>T. durum winter</i>		554-675	
Σπέρματα	<i>T. aestivum winter</i>	Σουηδία	432-634	(Yan Chen, Alastair B.Ross, 2004)
	<i>T. aestivum spring</i>		227-353	
Πίτουρο	<i>T. aestivum</i>		2211 ± 605	
Λευκό αλεύρι	<i>T. aestivum</i>		nd	
Εμπορικό λευκό ψωμί			24,7-26.8	
Εμπορικό λευκό ψωμί με σπόρους	<i>Triticum spp.</i>	Λετονία	26,4-27.7	(Meija et al., 2013)
Εμπορικό λευκό ψωμί		Φιλανδία	24.9-30,8	
Σίτος ολικής άλεσης	<i>T. aestivum</i>	Πολωνία	586-943	(Mariola Kulawinek, Anna Jaromin, 2008)
Αλεσμένο σιτάρι			565-879	(Mariola Kulawinek,

ολικής άλεσης				Anna Jaromin, 2008)
Πίτουρο			2388- 3186	
Εμπορικό αλεύρι ολικής άλεσης			258-269	
Εμπορικά δημητριακά από σίτο	<i>Triticum spp.</i>		131-671	
Εμπορικό μαλακό ψωμί			0-23	
Ψωμί	<i>T. spelta</i>		390	
Ψωμί ολικής άλεσης	<i>Triticum spp.</i>		140-497	
Σπερματα	<i>T. spelta</i>	Ουγγαρία	427-605	(Annica A. A. Andersson, Afaf Kamal-Eldin, Anna Fras, 2008)
	<i>T. durum</i>		327-399	
	<i>T.monococcum</i>		399-595	
	<i>T.dicoccum</i>		444-581	
	<i>T. aestivum spring</i>		341-416	
	<i>T. aestivum winter</i>		340-410	
Σπέρματα	<i>T. durum</i>	Ουγγαρία	370 ± 100- 452 ± 138	(Rikard Landberg, Andersson, et al., 2009)
	<i>T. aestivum spring</i>		494 ± 79 - 536 ± 111	
	<i>T. aestivum winter</i>		500 ± 114 - 655 ± 142	
Σπέρματα	<i>T. aestivum winter</i>	Σουηδία	600	(Gohil et al., 1988)
Πίτουρο	<i>T. aestivum</i>	Κίνα	697-1732	(J. Liu et al., 2018)
Λευκό αλεύρι	<i>T. spelta</i>	Κίνα	31.8	
Οργανικό λευκό αλεύρι		Κίνα	26.3	
Λευκό αλεύρι		Κίνα	29.9-34.7	
Λευκό αλεύρι		Σουηδία	13.5-27.6	
Σημιγδάλι		Κίνα	46.6	
Καφέ αλεύρι		Κίνα	98.1- 215.6	
Αλεύρι ολικής άλεσης	<i>Triticum spp.</i>	Κίνα	285.4- 660.3	
Οργανικό αλεύρι ολικής άλεσης		Κίνα	488.9	(Kochhar, 2009)
Αλεύρι ολικής άλεσης		India	138.4- 345.5	
Αλεύρι ολικής άλεσης		Κίνα	555.5	
Σπέρματα	<i>T. spelta</i>	Κίνα	455.3	
Αλεύρι	<i>T. spelta</i>	Σουηδία	507.3	
Ζυμαρικά ολικής άλεσης		Κίνα	40.8	

Ζυμαρικά ολικής άλεσης	<i>Triticum spp.</i>	Ιταλία	313.7- 340.5
Ζυμαρικά ολικής άλεσης		Ηνωμένο Βασίλειο	422.8- 608.5

11. Συμπεράσματα

Τα ληφθέντα εκχυλίσματα αλεύρων, σπόρων καθώς και μεταποιημένων προϊόντων αυτών, χρησιμοποιώντας d_6 -DMSO, καταγράφηκαν απευθείας με $^1\text{H-NMR}$ χωρίς άλλη επεξεργασία. Τα φάσματα συγκρίθηκαν και μία απλή κορυφή παρατηρήθηκε στα 6.0 ppm που ήταν πολύ χαρακτηριστική μόνο για δείγματα σίτου και σίκαλης. Η κορυφή αυτή σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ανήκει στις ARS. Αυτή η χαρακτηριστική κορυφή δεν παρατηρήθηκε σε κανένα άλλο είδος μεταξύ αυτών που μελετήθηκαν. Μία παρατήρηση που αξίζει να αναφερθεί είναι ότι δεν εμφανίστηκε στα φάσματα των εξευγενισμένων (λευκών) αλεύρων.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για τους κόκκους *T. dicoccum* και το γεγονός ότι αυτό το είδος γίνεται πλέον δημοφιλές για την κατανάλωση, ήταν ο κύριος παράγοντας για τη μελέτη της ύπαρξης και της περιεκτικότητάς του σε ARS, κατά την παραγωγή ψωμιού, νιφάδων, γκοφρετών και ζυμαρικών. Είναι ενδιαφέρον ότι όλα τα προϊόντα περιείχαν σημαντική ποσότητα ARS (Πιν. 8, βλ. 9.3 Εφαρμογή πρωτοκόλλου και ποσοτικός προσδιορισμός των ARS για διάφορα προϊόντα από Σίτο). Οι νιφάδες που χρειάζονται την ελάχιστη επεξεργασία παρασκευής, όπως αναμενόταν, έδειξαν την υψηλότερη συγκέντρωση σε ARS. Το ψωμί διατήρησε την πλειονότητα των ARS κατά το ψήσιμο, σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες που δείχνουν ότι η μεγαλύτερη ποσότητα των ARS καταστρέφεται κατά το ψήσιμο. Στην πραγματικότητα, η εκχύλιση με DMSO και οι μέθοδοι ανάλυσης, επέτρεψαν πιθανώς να ξεπεραστούν προβλήματα προηγούμενων μεθόδων όπου η αλληλεπίδραση με το άμυλο εμπόδιζε την ανάλυση.

Εν κατακλείδι, οι ακυλορεζορκινόλες αποτελούν μία κατηγορία σημαντικών βιοδραστικών ουσιών, οι οποίες υπάρχουν στο αλεύρι σίτου και στα προϊόντα με βάση το σιτάρι, που βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες σε παλιές ποικιλίες σίτου και σχεδόν απουσιάζουν από τα κοινά λευκά αλεύρια που χρησιμοποιούνται για τη μαζική παραγωγή ψωμιού σήμερα. Η συγκέντρωσή τους μπορεί να μετρηθεί πολύ εύκολα με το qNMR, επιτρέποντας την ανάλυση υψηλής απόδοσης του αλευριού και των συναφών προϊόντων. Αν και οι ARS διαθέτουν σημαντικές ιδιότητες για την προστασία της υγείας, η παρουσία τους σε προϊόντα σιταριού (ειδικά στο αλεύρι και το ψωμί) δεν έχει ακόμη αναγνωριστεί ευρέως ως δείκτης ποιότητας από την αγορά. Για το λόγο αυτό θα ήταν χρήσιμη η διάκριση των διάφορων σίτων και κατ' επέκταση των προϊόντων που παράγονται από το σιτάρι (αλεύρι, ψωμί, νιφάδες, ζυμαρικά κ.ά.) με βάση την περιεκτικότητά τους σε ARS. Προτείνουμε τη χρήση του όρου υψηλό φαινολικό σίτο / αλεύρι / ψωμί κ.ά. για τη διάκριση των τύπων τους σε πλούσια ή μη σε ARS.

BIBΛIOΓΡΑΦΙΑ

- A. Kozubek, R. A. D. (1980). Permeability changes of erythrocytes and liposomes by 5-(n-alk(en)yl) resorcinols from rye. *Biochimica Et Biophysica Acta*, 603, 220–227.
- Alanko J., Riutta A., Mucha I., Vapaalato H., M.-K. T. (1993). Modulation of arachidonic acid metabolism by phenols: relation to positions of hydroxyl groups and peroxy radical scavenging properties. *Free Radical Biology & Medicine*, 14(III), 19–25.
- Amouretti, M. (1986). *Le pain et l'huile dans la Grèce antique De l'aire au moulin*. 67.
- Ampi, A. N. N. A. A. L., Andersson, A. N. A. M. A., Ldin, A. F. A. F. K. A., Ebruers, K. U. R. T. G., Ourtin, C. H. M. C., & Oros, D. A. B. (2008). Phytochemicals and Dietary Fiber Components in Rye Varieties in the HEALTHGRAIN Diversity Screen. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 9758–9766.
- Annica A. A. Andersson, Afaf Kamal-Eldin, Anna Fras, D. B. & P. A. (2008). Alkylresorcinols in Wheat Varieties in the HEALTHGRAIN Diversity Screen. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 9722–9725.
- Araus, J. L., Ferrio, J. P., Buxó, R., & Voltas, J. (2007). The historical perspective of dryland agriculture: Lessons learned from 10 000 years of wheat cultivation. *Journal of Experimental Botany*, 58(2), 131–145.
<https://doi.org/10.1093/jxb/erl133>
- Arts, M. J. T. J., Dallinga, J. S., Voss, H.-P., Haenen, G. R. M. M., & Bast, A. (2003). Analytical, Nutritional and Clinical Methods Section A critical appraisal of the use of the antioxidant capacity (TEAC) assay in defining optimal antioxidant structures. *Food Chemistry*, 80, 409–414.
- Arzani, A., & Ashraf, M. (2017). *Cultivated Ancient Wheats (Triticum spp.): A Potential Source of Health-Beneficial Food Products*. 16(Figure 1), 477–488.
<https://doi.org/10.1111/1541-4337.12262>
- Belobrajdic, D. P., & Bird, A. R. (2013). The potential role of phytochemicals in wholegrain cereals for the prevention of type-2 diabetes. *Nutrition Journal*, 12(1), 1–12. <https://doi.org/10.1186/1475-2891-12-62>
- Bencze, S., Mak, M., Aranyos, T. J., Hertelendy, P., Bosi, S., Negri, L., & Drexler, D. (2020). Re-Introduction of Ancient Wheat Cultivars into Organic Agriculture — Emmer and Einkorn Cultivation Experiences under Marginal Conditions. *Sustainability*, 12(1584).
- Bhatia, H., Pal Sharma, Y., Manhas, R. K., & Kumar, K. (2015). Traditional phytotherapies for the treatment of menstrual disorders in district Udhampur, J&K, India. *Journal of Ethnopharmacology*, 160, 202–210.
<https://doi.org/10.1016/j.jep.2014.11.041>
- Bierman, A., & Botha, A.-M. (2017). A Review of Genome Sequencing in the Largest Cereal Genome, <i>Triticum aestivum</i> L. *Agricultural Sciences*, 08(02), 194–207. <https://doi.org/10.4236/as.2017.82014>
- Biskup, I., Mizerska, A., & Fecka, I. (2015). *Alkilofenole pochodzenia naturalnego – właściwości i perspektywy wykorzystania ich w leczeniu*. 16, 37–44.
- Blatter, R. H. E., Jacomet, S., & Schlumbaum, A. (2004). About the origin of European spelt (*Triticum spelta* L.): Allelic differentiation of the HMW Glutenin B1-1 and A1-2 subunit genes. *Theoretical and Applied Genetics*, 108(2), 360–367. <https://doi.org/10.1007/s00122-003-1441-7>
- Bower, M. (1989). *Cereal Pollen Dispersal : A Pilot Study*. 1967, 236–241.

- Buller, A. H. R. (1919). Essays on wheat. *Society*.
- Chen, Y., Dunford, N. T., & Goad, C. (2013). Phytochemical composition of extracts from wheat grain fractions obtained by tangential abrasive dehulling. *LWT - Food Science and Technology*, *54*(2), 353–359. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.07.007>
- Cooper, R. (2015). Re-discovering ancient wheat varieties as functional foods. *Journal of Traditional and Complementary Medicine*, *5*(3), 138–143. <https://doi.org/10.1016/j.jtcme.2015.02.004>
- Debra Spielmaker. (2020). *lessonplan_print @ www.agclassroom.org*. https://www.agclassroom.org/nebraska/matrix/lessonplan_print.cfm?lpid=532&fbclid=IwAR2VEnlK_aFPJCPgc6lyGYIvPkh9ubieO0oY-4jhvjKKjFOCCfKpd3_v6Fs
- Drake, I., Sonestedt, E., Gullberg, B., Bjartell, A., Olsson, H., Adlercreutz, H., Tikkanen, M. J., Wirfält, E., & Wallström, P. (2014). Plasma alkylresorcinol metabolites as biomarkers for whole-grain intake and their association with prostate cancer: A Swedish nested case-control study. *Cancer Epidemiology Biomarkers and Prevention*, *23*(1), 73–83. <https://doi.org/10.1158/1055-9965.EPI-13-0878>
- Evans, L. E., Dedio, W., & Hill, R. D. (1973). *Variability in the alkylresorcinol content of rye grain*. *34*, 485–489.
- Feldman. (2000). *Theorigncultivatedwheat-Feldman2000text*.
- G.W.Wieringa. (1967). *On the occurrence of growth inhibiting substances in rye*. 41–48.
- Gąsiorowski, K., Brokos, B., Kulma, A., Ogorzałek, A., & Skórkowska, K. (2001). Impact of four antimutagens on apoptosis in genotoxically damaged lymphocytes in vitro. *Cellular and Molecular Biology Letters*, *6*(3), 649–675.
- Gąsiorowski, K., Szyba, K., Brokos, B., & Kozubek, A. (1996). Antimutagenic activity of alkylresorcinols from cereal grains. *Cancer Letters*, *106*(1), 109–115. [https://doi.org/10.1016/0304-3835\(96\)04294-2](https://doi.org/10.1016/0304-3835(96)04294-2)
- Gohil, S., Pettersson, D., & Salomonsson, A. (1988). Analysis of Alkyl- and Alkenylresorcinols in Triticale ., *Journal of Science and Food Agriculture*, *45*, 43–52.
- Gras, A., Garnatje, T., Ibáñez, N., López-Pujol, J., Nualart, N., & Vallès, J. (2017). Medicinal plant uses and names from the herbarium of Francesc Bolòs (1773–1844). *Journal of Ethnopharmacology*, *204*(November 2016), 142–168. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2017.04.002>
- Hammann, S., Korf, A., Bull, I. D., Hayen, H., & Cramp, L. J. E. (2019). Lipid profiling and analytical discrimination of seven cereals using high temperature gas chromatography coupled to high resolution quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Food Chemistry*, *282*(December 2018), 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.12.109>
- Hampson, T. (2020). *beerandbar.gr*. <https://beerandbar.gr/a-british-perspective-of-wheat-beer/>
- Harlan, J. R. (1971). Origins: Centers and Noncenters. *Science*, *174*(4008), 468–474. <http://science.sciencemag.org/content/174/4008/468.abstract>
- Hillman, G. C., & Davies, M. S. (1990). barley under primitive cultivation AND. *Darwin*, 39–78.
- Himejima, M., & Kubo, I. (1991). Antibacterial Agents from the Cashew Anacardium occidentale (Anacardiaceae) Nut Shell Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *39*(2), 418–421. <https://doi.org/10.1021/jf00002a039>

- Hładyszowski, J., Zubik, L., & Kozubek, A. (1998). Quantum mechanical and experimental oxidation studies of pentadecylresorcinol, olivetol, orcinol and resorcinol. *Free Radical Research*, 28(4), 359–368. <https://doi.org/10.3109/10715769809070804>
- Huang, S., Sirikhachornkit, A., Su, X., Faris, J., Gill, B., Haselkorn, R., & Gornicki, P. (2002). Genes encoding plastid acetyl-CoA carboxylase and 3-phosphoglycerate kinase of the Triticum/Aegilops complex and the evolutionary history of polyploid wheat. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 99(12), 8133–8138. <https://doi.org/10.1073/pnas.072223799>
- Iwatsuki, K., Akihisa, T., Tokuda, H., Ukiya, M., Higashihara, H., Mukainaka, T., Iizuka, M., Hayashi, Y., Kimura, Y., & Nishino, H. (2003). Sterol Ferulates, Sterols, and 5-Alk(en)ylresorcinols from Wheat, Rye, and Corn Bran Oils and Their Inhibitory Effects on Epstein-Barr Virus Activation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(23), 6683–6688. <https://doi.org/10.1021/jf030371+>
- Jasny, N. (1942). *Competition Among Grains in Classical Antiquity Author (s): N. Jasny Source: The American Historical Review, Vol. 47, No. 4 (Jul., 1942), pp. 747-764 Published by: Oxford University Press on behalf of the American Historical Association Stabl. 47(4), 747–764.*
- Jasny, N. (1944). *The wheats of classical antiquity.* (Issue 3).
- Jones, G., Valamoti, S., & Charles, M. (2000). *Vegetation History and Archaeobotany Early crop diversity: a 'new 'glume wheat from northern Greece.* 133–146.
- K.Sedlet, M. Mathias, L. L. (1984). Growth-depressing effects of 5-n-Pentadecylresorcinol: A Model for Cereal Alkylresorcinol. *Cereal Chemistry*, 61(3), 239–241.
- Kamal-Eldin, A., Pours, A., Eliasson, C., & Åman, P. (2001). Alkylresorcinols as antioxidants: Hydrogen donation and peroxy radical-scavenging effects. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81(3), 353–356. [https://doi.org/10.1002/1097-0010\(200102\)81:3<353::AID-JSFA826>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1097-0010(200102)81:3<353::AID-JSFA826>3.0.CO;2-X)
- Keski-Rahkonen, P., Kolehmainen, M., Lappi, J., Micard, V., Jokkala, J., Rosa-Sibakov, N., Pihlajamäki, J., Kirjavainen, P. V., Mykkänen, H., Poutanen, K., Gunter, M. J., Scalbert, A., & Hanhineva, K. (2019). Decreased plasma serotonin and other metabolite changes in healthy adults after consumption of wholegrain rye: An untargeted metabolomics study. *American Journal of Clinical Nutrition*, 109(6), 1630–1639. <https://doi.org/10.1093/ajcn/nqy394>
- Kim, Y. C., & Matthews, H. B. (1987). Comparative metabolism and excretion of resorcinol in male and female F344 rats. *Toxicological Sciences*, 9(3), 409–414. <https://doi.org/10.1093/toxsci/9.3.409>
- Kiya, M. O. U., Igashihara, H. I. H., Ukainaka, T. E. M., Izuka, M. A. I., Ayashi, Y. O. H., Imura, Y. U. K., & Ishino, H. O. N. (2003). Sterol Ferulates, Sterols, and 5-Alk(en)ylresorcinols from Wheat, Rye, and Corn Bran Oils and Their Inhibitory Effects on Epstein – Barr Virus Activation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(23), 5–10.
- Klippart, J. H. (1859). *The Wheat Plant: Its Origin, Culture, Growth, Development, Composition, Varieties, Diseases, Etc., Etc. : Together with a Few Remarks on Indian Corn, Its Culture, Etc John.*
- Knödler, M., Most, M., Schieber, A., & Carle, R. (2010). A novel approach to authenticity control of whole grain durum wheat (Triticum durum Desf .) flour and pasta, based on analysis of alkylresorcinol composition. *Food Chemistry*,

- 118(1), 177–181. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.04.080>
- Kochhar, A. B. R. & S. (2009). Rapid and Sensitive Analysis of Alkylresorcinols from Cereal Grains and Products Using HPLC - Coularray-Based Electrochemical Detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 5187–5193. <https://doi.org/10.1021/jf900239t>
- Kohler-Schneider, M., & Caneppele, A. (2009). Late Neolithic agriculture in eastern Austria: Archaeobotanical results from sites of the Baden and Jevišovice cultures (3600-2800 b.c.). *Vegetation History and Archaeobotany*, 18(1), 61–74. <https://doi.org/10.1007/s00334-007-0129-3>
- Kozubek, A., & Nienartowicz, B. (1995). Cereal grain resorcinolic lipids inhibit H₂O₂-induced peroxidation of biological membranes. In *Acta biochimica Polonica* (Vol. 42, Issue 3, pp. 309–315). https://doi.org/10.18388/abp.1995_4589
- Kozubek, Arkadiusz. (1984). Thin-layer chromatographic mapping of 5-n-alk(en)ylresorcinol homologues from cereal grains. *Journal of Chromatography*, 295, 304–307.
- Kozubek, Arkadiusz. (1987). The effect of 5-n-alk(en)ylresorcinols on membranes, I. Characterization of the permeability increase induced by 5-(n-heptadecenyl)resorcinol. *Acta Biochimica Polonica*, 34, 357–367.
- Kozubek, Arkadiusz. (1997). Long-chain orcinol homologs from cereal bran are effective inhibitors of glycerophosphate dehydrogenase. *Cellular & Molecular Biology Letters*, 2(December), 411–419.
- Kozubek, Arkadiusz, & Dey, E. S. (2006). Isolation of Alkylresorcinols : Classical and Supercritical CO Extraction Methods. In *Modern Extraction Techniques* (pp. 51–61).
- Kozubek, Arkadiusz, & Nietubyc, M. (1992). Modulation of the activities of membrane Enzymes by cereal grain resorcinolic lipids. *Zeitschrift Fur Naturforschung - Section C Journal of Biosciences*, 47(1–2), 41–46. <https://doi.org/10.1515/znc-1992-1-208>
- Kozubek, Arkadiusz, & Tyman, J. H. P. (1999). Resorcinolic Lipids , the Natural Non-isoprenoid Phenolic Amphiphiles and Their Biological Activity. *Chemical Reviews*, 99(1), 2–5. <https://doi.org/10.1021/cr970464o>
- Kubo, I., Ochi, M., Vieira, P. C., & Komatsu, S. (1993). Antitumor Agents from the Cashew (*Anacardium occidentale*) Apple Juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41(6), 1012–1015. <https://doi.org/10.1021/jf00030a035>
- Kyro, C., Olsen, A., Bueno-De-Mesquita, H. B., Skeie, G., Loft, S., Åman, P., Leenders, M., Dik, V. K., Siersema, P. D., Pischon, T., Christensen, J., Overvad, K., Boutron-Ruault, M. C., Fagherazzi, G., Cottet, V., Kühn, T., Chang-Claude, J., Boeing, H., Trichopoulou, A., ... Landberg, R. (2014). Plasma alkylresorcinol concentrations, biomarkers of whole-grain wheat and rye intake, in the European Prospective Investigation into Cancer and Nutrition (EPIC) cohort. *British Journal of Nutrition*, 111(10), 1881–1890. <https://doi.org/10.1017/S0007114513004388>
- Kyrø, C., Olsen, A., Landberg, R., Skeie, G., Loft, S., Åman, P., Leenders, M., Dik, V. K., Siersema, P. D., Pischon, T., Christensen, J., Overvad, K., Boutron-Ruault, M. C., Fagherazzi, G., Cottet, V., Kühn, T., Chang-Claude, J., Boeing, H., Trichopoulou, A., ... Bueno-De-Mesquita, H. B. (2013). Plasma alkylresorcinols, biomarkers of whole-grain wheat and rye intake, and incidence of colorectal cancer. *Journal of the National Cancer Institute*, 106(1), 1–9. <https://doi.org/10.1093/jnci/djt352>

- Landberg, R., Åman, P., Friberg, L. E., Vessby, B., Adlercreutz, H., & Kamal-Eldin, A. (2009). Dose response of whole-grain biomarkers: Alkylresorcinols in human plasma and their metabolites in urine in relation to intake (American Journal of Clinical Nutrition (2009) 89, (290-296)). *American Journal of Clinical Nutrition*, 89(5), 1478. <https://doi.org/10.3945/ajcn.2009.27667>
- Landberg, R., Åman, P., Hallmans, G., & Johansson, I. (2013). Long-term reproducibility of plasma alkylresorcinols as biomarkers of whole-grain wheat and rye intake within Northern Sweden Health and Disease Study Cohort. *European Journal of Clinical Nutrition*, 67(3), 259–263. <https://doi.org/10.1038/ejcn.2013.10>
- Landberg, R., Kamal-Eldin, A., Åman, P., Christensen, J., Overvad, K., Tjønneland, A., & Olsen, A. (2011). Determinants of plasma alkylresorcinol concentration in Danish post-menopausal women. *European Journal of Clinical Nutrition*, 65(1), 94–101. <https://doi.org/10.1038/ejcn.2010.193>
- Landberg, Rikard, Andersson, A. A. M., Åman, P., & Kamal-eldin, A. (2009). Comparison of GC and colorimetry for the determination of alkylresorcinol homologues in cereal grains and products. *Food Chemistry*, 113(4), 1363–1369. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.08.072>
- Landberg, Rikard, Kamal-Eldin, A., Andersson, S.-O., Johansson, J.-E., Zhang, J.-X., Hallmans, G., & Åman, P. (2009). Reproducibility of Plasma Alkylresorcinols during a 6-Week Rye Intervention Study in Men with Prostate Cancer. *The Journal of Nutrition*, 139(5), 975–980. <https://doi.org/10.3945/jn.108.099952>
- Linko, A. M., Parikka, K., Wähälä, K., & Adlercreutz, H. (2002). Gas chromatographic-mass spectrometric method for the determination of alkylresorcinols in human plasma. *Analytical Biochemistry*, 308(2), 307–313. [https://doi.org/10.1016/S0003-2697\(02\)00226-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2697(02)00226-9)
- Linnaeus, C. (2007). Taxonomy : What ' s in a Name ? Doesn ' t a Rose by Any Other Name Smell as Sweet ? *Croatian Medical Journal*, 48(2), 268–270.
- Liu, J., Hao, Y., Wang, Z., Ni, F., Wang, Y., Gong, L., Sun, B., & Wang, J. (2018). Identification , quantification and anti-inflammatory activity of 5-n-alkylresorcinols from 21 different wheat varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(35), 9241–9247. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b02911>
- Liu, L. (2009). Phytochemical and pharmacological perspectives of wheat grain and lupin seed. *Southern Cross University*.
- Liu, Q., Qiu, Y., & Beta, T. (2010). Comparison of antioxidant activities of different colored wheat grains and analysis of phenolic compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(16), 9235–9241. <https://doi.org/10.1021/jf101700s>
- Liu, R. H. (2007). Whole grain phytochemicals and health. *Journal of Cereal Science*, 46(3), 207–219. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2007.06.010>
- Luthria, D. L., Lu, Y., & John, K. M. M. (2015). Bioactive phytochemicals in wheat: Extraction, analysis, processing, and functional properties. *Journal of Functional Foods*, 18, 910–925. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.01.001>
- Lynch, B. S., Delzell, E. S., & Bechtel, D. H. (2002). Toxicology review and risk assessment of resorcinol: Thyroid effects. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 36(2), 198–210. <https://doi.org/10.1006/rtp.2002.1585>
- Ma, J., Ross, A. B., Shea, M. K., Bruce, S. J., Jacques, P. F., Saltzman, E., Lichtenstein, A. H., Booth, S. L., & McKeown, N. M. (2012). Plasma Alkylresorcinols, Biomarkers of Whole-Grain Intake, Are Related to Lower BMI in Older Adults. *The Journal of Nutrition*, 142(10), 1859–1864.

- <https://doi.org/10.3945/jn.112.163253>
- Mariola Kulawinek, Anna Jaromin, A. K. & R. Z. (2008). Alkylresorcinols in Selected Polish Rye and Wheat Cereals and Whole-Grain Cereal Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 7236–7242.
- Mattila, P., Pihlava, J. M., & Hellström, J. (2005). Contents of phenolic acids, alkyl- and alkenylresorcinols, and avenanthramides in commercial grain products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(21), 8290–8295. <https://doi.org/10.1021/jf051437z>
- Meija, L., Samaletdin, A., Koskela, A., Lejnieks, A., Lietuviētis, V., & Adlercreutz, H. (2013). Alkylresorcinols in Latvian and Finnish breads. *Integrated Journal of Food Sciences and Nutrition*, 64(1), 117–121. <https://doi.org/10.3109/09637486.2012.706599>
- Montonen, J., Landberg, R., Kamal-Eldin, A., Åman, P., Knueppel, S., Boeing, H., & Pischon, T. (2010). Reliability of fasting plasma alkylresorcinol concentrations measured 4 months apart. *European Journal of Clinical Nutrition*, 64(7), 698–703. <https://doi.org/10.1038/ejcn.2010.71>
- Mpofu, A., Sapirstein, H. D., & Beta, T. (2006). Genotype and environmental variation in phenolic content, phenolic acid composition, and antioxidant activity of hard spring wheat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(4), 1265–1270. <https://doi.org/10.1021/jf052683d>
- Munch Roager, H., Vogt, J. K., Kristensen, M., Hansen, L. B. S., Ibrügger, S., Maerkedahl, R. B., Bahl, M. I., Lind, M. V., Nielsen, R. L., Frøkiaer, H., Gøbel, R. J., Landberg, R., Ross, A. B., Brix, S., Holck, J., Meyer, A. S., Sparholt, M. H., Christensen, A. F., Carvalho, V., ... Licht, T. R. (2019). Whole grain-rich diet reduces body weight and systemic low-grade inflammation without inducing major changes of the gut microbiome: A randomised cross-over trial. *Gut Microbiota*, 68(1), 83–93. <https://doi.org/10.1136/gutjnl-2017-314786>
- Munehisa Arisawa, Kazunobu Ohmura, A. K. and N. M. (1989). A cytotoxic constituent of *Lysimachia japonica* THUNB. (Primulaceae) and the structure-activity relationships of related compounds. *Chemical Pharmaceutical Bulletin*, 9(37), 2431–2434. <http://www.mendeley.com/research/geology-volcanic-history-eruptive-style-yakedake-volcano-group-central-japan/>
- Mussarat, S., Amber, R., Tariq, A., Adnan, M., AbdElsalam, N. M., Ullah, R., & Bibi, R. (2014). Ethnopharmacological assessment of medicinal plants used against livestock infections by the people living around Indus river. *BioMed Research International*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/616858>
- Nzeim, T. (2014). *i-istoria-ton-zymarikon @ www.mydiatrofi.gr*. <https://www.mydiatrofi.gr/trofi/trofima/amyloyxa/i-istoria-ton-zymarikon>
- Okarter, N., & Liu, R. H. (2010). Health benefits of whole grain phytochemicals. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50(3), 193–208. <https://doi.org/10.1080/10408390802248734>
- Olsen, A., Landberg, R., Åman, P., Kamal-Eldin, A., Christensen, J., Johnsen, N. F., Overvad, K., & Tjønneland, A. (2010). Plasma levels of alkylresorcinols and incidence of endometrial cancer. *European Journal of Cancer Prevention*, 19(1), 73–77. <https://doi.org/10.1097/CEJ.0b013e328333d12a>
- Ozubek, A. R. K. (2004). Inhibitory Effect of Natural Phenolic Lipids upon NAD-Dependent Dehydrogenases and on Triglyceride Accumulation in 3T3-L1 Cells in Culture. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 246–250.
- Padulosi, S., Hammer, K., & and J. Heller. (1995). *Proceedings of the First International Workshop on Hulled Wheats 21-22 July 1995 Castelvechio*

- Pascoli, Tuscany, Italy* (Issue July).
- Paksoy, M. Y., Selvi, S., & Savran, A. (2016). Ethnopharmacological survey of medicinal plants in Ulukışla (Niğde-Turkey). *Journal of Herbal Medicine*, 6(1), 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.hermed.2015.04.003>
- Parker, T. J. S. & R. S. (2002). Cytochrome P450 ω -Hydroxylase Pathway of Tocopherol Catabolism. *Journal of Biological Chemistry*, 277(28), 25290–25296. <https://doi.org/10.1074/jbc.M201466200>
- Percival, J. (2001). *THE Wheat Taxonomy : the legacy of* (Issue 3).
- Petrenko, V., Sheiko, T., Khudolii, L., & Bondar, V. (2018). Evaluation of three wheat species commonly used in organic Cropping systems, considering selected technological parameters for ethanol production. 451–456. <https://doi.org/10.22616/ERDev2018.17.N030>
- Poehlman, J. M. (1987). *Breeding Field Crops*.
- Przeworska, E., Gubernator, J., & Kozubek, A. (2001). Formation of liposomes by resorcinolic lipids, single-chain phenolic amphiphiles from *Anacardium occidentale* L. *Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes*, 1513(1), 75–81. [https://doi.org/10.1016/S0005-2736\(01\)00346-7](https://doi.org/10.1016/S0005-2736(01)00346-7)
- Redwood, T. L., & Wye, R. (2001). Triticum Species (Wheat). In *Encyclopedia of Genetics* (pp. 2060–2068). <https://doi.org/10.1006/rwgn.2001.1672>
- Reiss, J. (1989). Influence of alkylresorcinols from rye and related compounds on the growth of food-borne molds. In *Cereal Chemistry* (Vol. 66, Issue 6, pp. 491–493).
- Rikard Landberg, Afaf Kamal-Eldin, R. A. & P. A. (2006). Alkylresorcinol Content and Homologue Composition in Durum Wheat (*Triticum durum*) Kernels and Pasta Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 3012–3014. <https://doi.org/10.1021/jf0530805>
- Ross, A. B., Shepherd, M. J., Schüpphaus, M., Sinclair, V., Alfaro, B., & Kamal-Eldin, A., & Aman, P. (2003). Alkylresorcinols in Cereals and Cereal Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 4111–4118.
- Ross, A. B. (2012). Analysis of Alkylresorcinols in Cereal Grains and Products Using Ultrahigh-Pressure Liquid Chromatography with Fluorescence, Ultraviolet, and CoulArray Electrochemical Detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 8954–8962. <https://doi.org/10.1021/jf301332q>
- Ross, A. B., Chen, Y., Frank, J., Swanson, J. E., Parker, R. S., Kozubek, A., Lundh, T., Vessby, B., Åman, P., & Kamal-Eldin, A. (2004). Cereal Alkylresorcinols Elevate γ -Tocopherol Levels in Rats and Inhibit γ -Tocopherol Metabolism In Vitro. *The Journal of Nutrition*, 134(3), 506–510. <https://doi.org/10.1093/jn/134.3.506>
- Ross, A. B., Kamal-, Eldin, Afaf, & Aman. (2004). Dietary Alkylresorcinols: Absorption, Bioactivities, and Possible Use. *Per Nutrition Reviews Agricultural & Environmental Science Database Pg*, 62(3), 81–95. <https://doi.org/10.1301/nr.2004.mar.81>
- Ross, A. B., Kamal-Eldin, A., Jung, C., Shepherd, M. J., & Åman, P. (2001). Gas chromatographic analysis of alkylresorcinols in rye (*Secale cereale* L) grains. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81(14), 1405–1411. <https://doi.org/10.1002/jsfa.956>
- Ross, A. B., Kamal-eldin, A., Lundin, E. A., & Zhang, J. (2003). Cereal Alkylresorcinols Are Absorbed by Humans. *Public Health*, 1(March), 2222–2224.
- Sallares, R. (1991). *Forest History Society*. 17(3), 90–92.

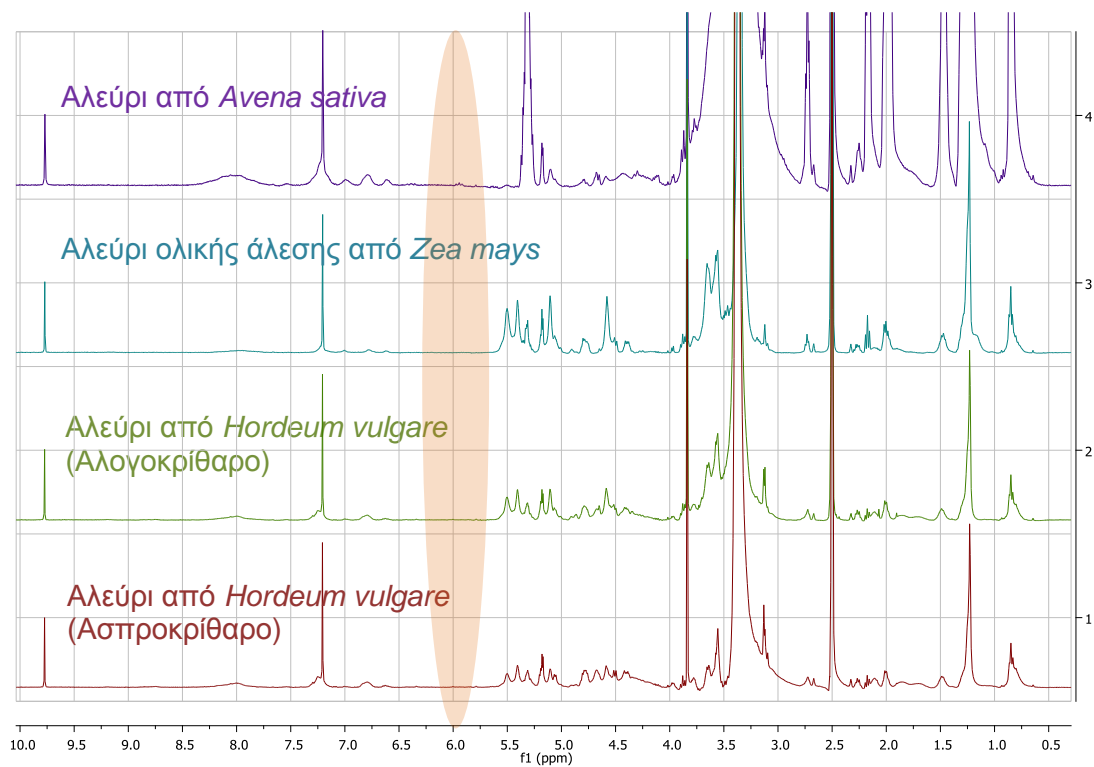
- Sampietro, D. A., Jimenez, C. M., Belizán, M. M., Vattuone, M. A., & Catalán, C. A. N. (2013). Development and validation of a micromethod for fast quantification of 5-n-alkylresorcinols in grains and whole grain products. *Food Chemistry*, *141*(4), 3546–3551. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.06.069>
- Sampietro, D. A., Vattuone, M. A., & Catalán, C. A. N. (2009). A new colorimetric method for determination of alkylresorcinols in ground and whole-cereal grains using the diazonium salt Fast Blue RR. *Food Chemistry*, *115*(3), 1170–1174. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.12.086>
- Savran, A., Yavuz, M., & Yavuz, M. (2017). Ethnopharmacological survey of medicinal plants in Karaisalı and its surrounding (Adana-Turkey). *Journal of Herbal Medicine*, *8*, 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.hermed.2017.04.002>
- Seitz, L. M. (1992). Identification of 5-(2-Oxoalkyl)resorcinols and 5-(2-Oxoalkenyl)resorcinols in Wheat and Rye Grains. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *40*(9), 1541–1546.
- Sezik, E., Yeşilada, E., Honda, G., Takaishi, Y., Takeda, Y., & Tanaka, T. (2001). Traditional medicine in Turkey X. Folk medicine in Central Anatolia. *Journal of Ethnopharmacology*, *75*(2–3), 95–115. [https://doi.org/10.1016/S0378-8741\(00\)00399-8](https://doi.org/10.1016/S0378-8741(00)00399-8)
- Shewry, P. R. (2009). Wheat. *Journal of Experimental Botany*, *60*(6), 1537–1553. <https://doi.org/10.1093/jxb/erp058>
- Singh, U. S., Scannell, R. T., An, H., Carter, B. J., & Hecht, S. M. (1995). DNA Cleavage by Di- and Trihydroxyalkylbenzenes. *JACs*, *117*(51), 12691–12699.
- Stasiuk, M., & Kozubek, A. (2010). Biological activity of phenolic lipids. *Cellular and Molecular Life Sciences*, *67*(6), 841–860. <https://doi.org/10.1007/s00018-009-0193-1>
- Taoping Sun, Yanwei Zhang, Hao Huang, Xiaoqian Wang, Li Zhou, Shuzhen Li, Suli Huang, Changhui Xie, Ying Wen, Yalun Zhu, Xiaoli Hu, Liangkai Chen, Peiyun Li, Sijing Chen, Wei Yang, Wei Bao, Frank B Hu, J. C. and L. L. (2019). Plasma alkylresorcinol metabolite, a biomarker of whole-grain wheat and rye intake, and risk of ischemic stroke: A case-control study. *American Journal of Clinical Nutrition*, *109*, 1–7. <https://doi.org/10.1093/ajcn/nqz083>
- Thompson, U. L. (1994). Antioxidants and Hormone-Mediated Health Benefits of Whole Grains. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *34*(5–6), 473–497. <https://doi.org/10.1080/10408399409527676>
- Todd, S. E. dwards. (1867). *The American Wheat Culturist: A Practical Treatise on the Culture of Wheat, Embracing a Brief History and Botanical Description of Wheat, with Full Practical Details for Selecting Seed, Producing New Varieties, and Cultivating on Different Kinds of Soil.*
- Triticum L.* (2019). [Www.Gbif.Org](https://www.gbif.org/species/2706388). <https://www.gbif.org/species/2706388>
- Tsuge, N., Mizokami, M., Imai, S., Shimazu, A., & Seto, H. (1992). Adipostatins A and B, new inhibitors of Glycerol-3-phosphate dehydrogenase. *The Journal of Antibiotics*, *June*, 886–891.
- Vavilov. (1951). *Vavilov1951.Pdf*.
- Verdeal, K.; Lorenz, K. (1977). Alkylresorcinols in wheat, rye and triticale. *Cereal Chemistry*, *54*(3), 475–483.
- vziampaka. (2011). <https://www.archaiologia.gr/blog/issue/>.
<https://www.archaiologia.gr/blog/issue/oi-θεότητες-του-σιταριού-δήμητρα-και-π/?fbclid=IwAR2E52EKOAmTmqZocAFNawuuyepDXR1-W84k8Qmq-GqLL6emTKaSzL4Wr0>
- Wang, W., Li, J., Chen, X., Yu, M., Pan, Q., & Guo, L. (2020). Whole grain food diet

- slightly reduces cardiovascular risks in obese/overweight adults: A systematic review and meta-Analysis. *BMC Cardiovascular Disorders*, 20(1), 1–11.
<https://doi.org/10.1186/s12872-020-01337-z>
- Wojakowska, A., & Perkowski, J. (2013). *Structural characterization of flavonoid glycosides from leaves of wheat (Triticum aestivum L.) using LC / MS / MS profiling of the target compounds*. September 2012, 329–339.
<https://doi.org/10.1002/jms.3160>
- Xu, Y., Sun, X. S., & Wang, D. (2019). Wheat. In *Integrated Processing Technologies for Food and Agricultural By-Products*. Elsevier Inc.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814138-0.00001-0>
- Yan Chen, Alastair B. Ross, P. A. & A. K.-E. (2004). Alkylresorcinols as Markers of Whole Grain Wheat and Rye in Cereal Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 8242–8246. <https://doi.org/10.1021/jf049726v>
- Yang, C., Yang, L., & Yang, L. (2009). Ultrasound-assisted Wittig reaction and synthesis of 5-alkyl- and 5-alkenyl-resorcinols. *Journal of Chemical Research*, 183–185.
- Zhu, Y., Soroka, D. N., & Sang, S. (2012). Synthesis and inhibitory activities against colon cancer cell growth and proteasome of alkylresorcinols. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(35), 8624–8631.
<https://doi.org/10.1021/jf302872a>
- Zhu, Y., Soroka, D., & Sang, S. (2015). Oxyphytosterols as active ingredients in wheat bran suppress human colon cancer cell growth: Identification, chemical synthesis, and biological evaluation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(8), 2267–2276. <https://doi.org/10.1021/jf506361r>
- Αλεύρι. (2020). <https://foodandcreate.wordpress.com/>.
<https://foodandcreate.wordpress.com/about-food/αλεύρι/>
- Αρχή, Ε. Σ. (2017). - @ www.statistics.gr. <https://www.statistics.gr/el/statistics/-/publication/SPG06/>
- Βαλαμώτη, Σ.-Μ. (2009). *Η αρχαιοβοτανική έρευνα της διατροφής στην προϊστορική Ελλάδα. 2009*, 1–19.
- Γεννάδιος, Π. Γ. (1914). *Λεξικόν Φυτολογικόν.pdf*.
- Γεώργιος Αθ. Παλάτος, Ι. Κ. (2006). « χειμερινα σιτηρα και ψυχανθη » (pp. 21–31).
- Δαλιάνης, Κ. (1983). *Δαλιάνης Κ., (1983), «Χειμερινά Σιτηρά» , Οργανισμός Εκδόσεως Διδακτικών Βιβλίων , Αθήνα .*
- Ηρόδοτος. (2012). *ΗΡΟΔΟΤΟΣ Ιστορίαι (2.77.1-2.81.2)*. <http://www.greek-language.gr>. http://www.greek-language.gr/digitalResources/ancient_greek/library/browse.html
- Ιστορία ζυμαρικών*. (2020). <https://Simposio.News>. <https://simposio.news/istoria-ton-zymarikon/>
- Ιστορική Αναδρομή*. (2020). <https://sites.google.com/site/tecnologosgewponos/perigraphe>
- Καραμάνος, Α. (1992). *Καραμάνος Α., (1992), «Τα σιτηρά των Εύκρατων Κλιμάτων» , Ανωτάτη Γεωπονική Σχολή Αθηνών , Αθήνα .*
- Κορπέτης, Ε. Γ. (2017). *Αξιολόγηση δώδεκα τοπικών ποικιλιών μαλακού σιταριού (Triticum aestivum L.) σε δύο περιβαλλοντικές συνθήκες Institutional* (pp. 21–25).
- Νεόφυτου Βάμβα. (2020). *Η Αγία Γραφή*.
<http://www.newlife4you.gr/readbible.asp?b=19&c=104&v=2&s=12&ver=0&book=%D8%E1%EB%EC%EF%DF%104:2&l=0&ebook=Psa%20104.2>
- Ούισκι. (2020). *dailyarticle.gr*. <http://dailyarticle.gr/2011/11/23/ουίσκι-πράγματα-που-πρέπει-να-ξέρεις/>

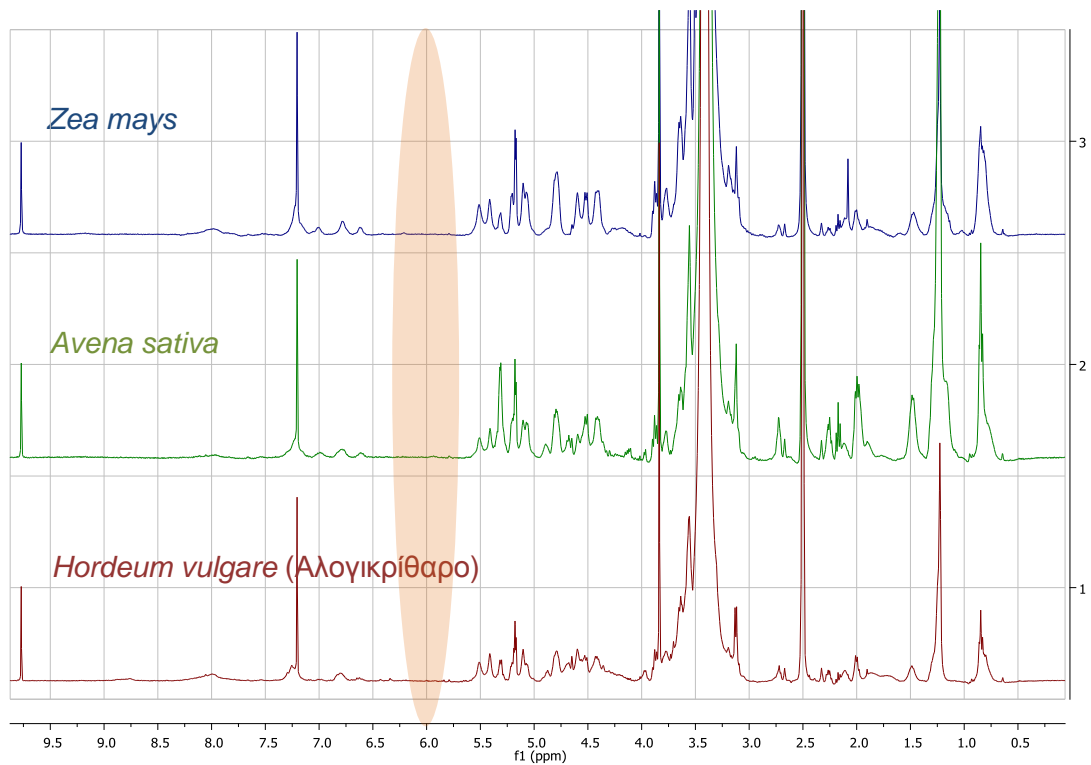
- Παλαιολόγος, Γ. (1835). *Γεωργική και Οικιακή Οικονομία.pdf*.
- Στεφάνου, Ν. (2018). *Το αλευρι*. 1–20.
- Συμεωνίδης, Κ. Ι. (2011). *ΣΥΜΒΟΛΗ ΣΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΟΜΙΑΣ ΣΙΤΗΡΩΝ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΜΕ ΑΓΡΟΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ*.
- Σφήκας, Α. (1995). *Σφήκας Α ., (1995), «Ειδική Γεωργία Ι . Σιτηρά , Ψυχανθή και Χορτοδοτικά Φυτά» , Α . Π . Θ ., Εκδόσεις : Υπηρεσία Δημοσιευμάτων , Θεσσαλονίκη*.
- Υφούλης, Κ. (1979). *Φυτά μεγάλης καλλιέργειας* (pp. 9–23).
- Φωτογραφίες Μνημες Παραδοση*. (2020). https://www.tilestwra.com/h-istoria-tou-psomiou-stin-ellada-mesa-apo-spanio-fotografiko-iliko/?fbclid=IwAR3EVk4id5nPk-AXoVghTWXok9Z28Nzt-HsJo9uLw-IsGdFHBaJ0Xa4Kc_c
- Χ.Πάπας. (2014). *Η ιστορία του ψωμιού σε αρχαία Αίγυπτο και αρχαία-νεότερη Ελλάδα*. 2014. <https://www.slideshare.net/xpapas/ss-31074423?fbclid=IwAR1fr2KMY0Af2oZd5x-0lIr30wkDix66fooYZCOW5gBKPh5YAFzZF141-nk>
- Χρήστος Αυγουλάς. (2013). *sithra-ta-pio-shmantika-fyta-ston-kosmo @ www.paragogi.net*. <http://www.paragogi.net/1291/sithra-ta-pio-shmantika-fyta-ston-kosmo>

Παράρτημα 1

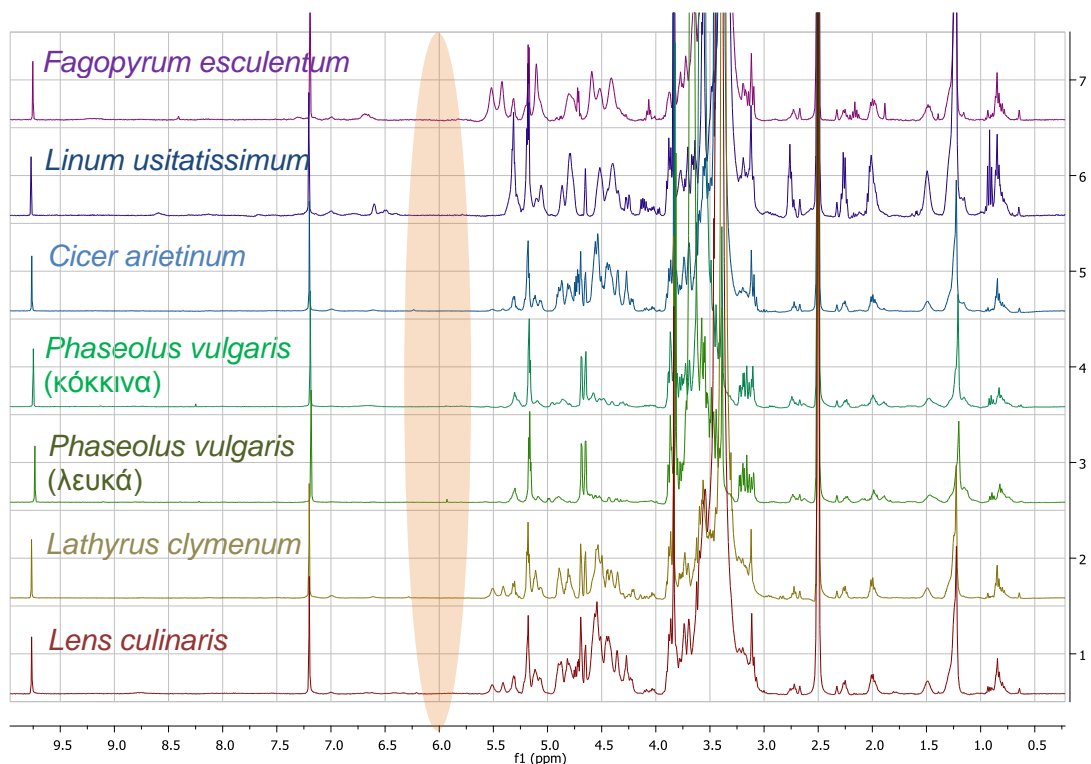
Παρακάτω παρατίθενται τα φάσματα των υπόλοιπων δειγμάτων όπως αναφέρθηκε προηγουμένως (βλ. 9.4 Εφαρμογή πρωτοκόλλου για διάφορους άλλους σπόρους).



Εικόνα 91: Φάσμα ^1H NMR σε d_6 -DMSO σε αλεύρια από διάφορους άλλους σπόρους δημητριακών χωρίς ARS



Εικόνα 92: : Φάσμα ^1H NMR σε d_6 -DMSO από διάφορους άλλους σπόρους δημητριακών χωρίς ARS



Εικόνα 93: Φάσμα ^1H NMR σε d_6 -DMSO από διάφορους άλλους σπόρους χωρίς ARS