



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ**

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

**« ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΚΑΙΝΟΤΟΜΩΝ
ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΚΟΣΜΕΤΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΑ ΠΛΑΙΣΙΑ ΤΗΣ ΒΙΟΚΥΚΛΙΚΗΣ
ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ »**

Διπλωματική Εργασία

ΜΑΥΡΙΔΟΥ ΕΜΟΡΦΙΛΗ

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ:

ΚΡΟΚΙΔΑ Μ.

Αθήνα, Ιούλιος 2018

«Πάντα στο νου σου να 'χεις την Ιθάκη.
Το φθάσιμον εκεί είν' ο προορισμός σου.
Αλλά μη βιάζεις το ταξείδι διόλου.
Καλλίτερα χρόνια πολλά να διαρκέσει,
και γέρος πια ν' αράξεις στο νησί,
πλούσιος με όσα κέρδισες στον δρόμο,
μη προσδοκώντας πλούτη να σε δώσει η Ιθάκη.

Η Ιθάκη σ' έδωσε τ' ωραίο ταξείδι.
Χωρίς αυτήν δε θα 'βγαίνες στον δρόμο.
Αλλά δεν έχει να σε δώσει πια.

Κι αν πτωχική την βρεις, η Ιθάκη δε σε γέλασε.
Έτσι σοφός που έγινες, με τόση πείρα,
Ήδη θα το κατάλαβες, η Ιθάκες τι σημαίνουν.»

Κ. Π. Καβάφης

I. ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Αξιοποίηση παραπροϊόντων οινοποίησης για την ανάπτυξη βιοδραστικών εκχυλισμάτων και καινοτόμων προϊόντων κοσμετολογίας στα πλαίσια της βιοκυκλικής οικονομίας» εκπονήθηκε στη σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, στο εργαστήριο Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών, το ακαδημαϊκό έτος 2017-2018.

Σκοπός της εν λόγω εργασίας ήταν η ανάπτυξη καινοτόμων σκευασμάτων κοσμετολογίας με ενσωματωμένες βιοδραστικές ενώσεις που παρουσιάζουν έντονη αντιοξειδωτική και αντιγηραντική δράση. Για την απομόνωση των βιοδραστικών συστατικών χρησιμοποιήθηκαν απόβλητα οινοποίησης τριών διαφορετικών ποικιλιών αμπέλου, που επιλέχθηκαν βάσει της προέλευσης, της δημοτικότητάς τους στην ελληνική και παγκόσμια αγορά αλλά και του όγκου ετήσιας παραγωγής τους. Αφού αξιολογήθηκαν οι κυριότερες βιομηχανικές μέθοδοι ξήρανσης, ακολούθησε εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους και μικροκύματα, ενώ τα βέλτιστα εκχυλίσματα εγκλείστηκαν σε φυσικές μήτρες ολιγοσακχαριτών μέσω μη θερμικής, ηλεκτροϋδροδυναμικής διεργασίας για τη διατήρησή τους και ενίσχυση της δράσης τους. Οι εγκλεισμένες νανοδομές προστέθηκαν σε καλλυντικές κρέμες και αξιολογήθηκε η σταθερότητά τους *in vitro*.

Για την ολοκλήρωση της εν λόγω εργασίας, αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτριά μου, κ. Μαγδαληνή Κροκίδα για την άψογη συνεργασία, την καθοδήγηση και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Διδάκτορα Σοφία Παπαδάκη και την υποψήφια Διδάκτορα Χριστίνα Δρόσου για την πολύτιμη καθοδήγηση και την διαρκή τους υποστήριξη καθώς και για όλες τις γνώσεις που μου μετέδωσαν. Η βοήθειά τους ήταν ανεκτίμητη. Θερμά ευχαριστώ επίσης σε όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών (Στραμάρκου Μ., Καφύρα Μ. Σ. Γ., Ελένη Π., Οικονομοπούλου Β., Μπουκουβάλας Χ.) για το εξαιρετικό κλίμα στο εργαστήριο και την προθυμία τους να βοηθήσουν σε οποιοδήποτε πρόβλημα παρουσιαζόταν.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους φίλους μου και την οικογένειά μου, που με στήριζαν σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου και μου έδιναν συνεχώς κουράγιο να συνεχίσω.

Αθήνα, 2018

II. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα οινοποιεία αποτελούν ένα σημαντικό τομέα της εγχώριας και παγκόσμιας βιομηχανίας καθώς επεξεργάζονται ετησίως περίπου 30 εκατομμύρια τόνους σταφυλιών, ποσό που αντιστοιχεί στο 15% της συνολικής παραγωγής σταφυλιών. Σε Ευρωπαϊκό επίπεδο συλλέγονται ετησίως 14,5 εκατομμύρια τόνοι αποβλήτων, τα οποία περιλαμβάνουν βόστρυχους, στέμφυλα, γίγαρτα και οινολάσπη. Η αξιοποίηση αυτών προς την παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας όχι μόνο θα ευνοήσει τη μείωση του περιβαλλοντικού αντίκτυπου, αλλά και θα αποφέρει οικονομικά οφέλη, στα πλαίσια του μοντέλου της κυκλικής οικονομίας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε προσπάθεια αξιοποίησης οινολάσπης τριών διαφορετικών γηγενών ποικιλιών, για την ανάκτηση βιοδραστικών ενώσεων με ιδιαίτερη βιολογική αξία και ενσωμάτωσή τους σε καλλυντικές κρέμες προσώπου. Είναι ευρέως γνωστό ότι τα σταφύλια περιέχουν μεγάλη ποσότητα φαινολικών ενώσεων με ισχυρή αντιοξειδωτική δράση, οι οποίες μεταβιβάζονται τόσο στο τελικό προϊόν όσο και στα οινοποιητικά παραπροϊόντα, γεγονός που κατηύθυνε την έρευνα γύρω από αυτές.

Τα παραπροϊόντα από τρεις ποικιλίες, αυτών του Ξινόμαυρου, του Ασύρτικου και της Μαλαγουζιάς εκχυλίστηκαν με την πράσινη συζευγμένη μέθοδο υπερήχων και μικροκυμάτων με τη χρήση του συστήματος νερού/αιθανόλης ως διαλύτη και χρησιμοποιούμενη αναλογία στερεού προς υγρό 1:50 (g/ml). Η τεχνική της εκχύλισης εφαρμόστηκε τόσο σε νωπά όσο και σε ξηρά δείγματα οινολάσπης, με σκοπό τη μελέτη επίδρασης της ξήρανσης στην ανάκτηση του φαινολικού περιεχομένου. Οι μέθοδοι ξήρανσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η ξήρανση σε ρεύμα αέρα και η ξήρανση υπό κατάψυξη, δίνοντας τις υψηλότερες αποδόσεις εκχύλισης (g εκχυλίσματος/100 g ξηρού υλικού) για το Ξινόμαυρο, ίσες με 14,47% και 17,02%. Η αντιοξειδωτική ικανότητα μετρήθηκε ποσοτικά με τη μέθοδο μέτρησης αποικοδόμησης της ρίζας 2,2-διφαινυλο-1-πικρυλο-υδραζιλίου (DPPH) και εκφράστηκε μέσω του δείκτη IC50 (mg ξηρού στερεού/ml διαλύτη), ενώ ακολούθησε και ο ποσοτικός προσδιορισμός του φαινολικού φορτίου με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu. Την ισχυρότερη αντιοξειδωτική δράση μεταξύ νωπών και ξηρών δειγμάτων εμφάνισε η ερυθρή ποικιλία Ξινόμαυρο, με την μικρότερη τιμή IC50=0,66 mg/ml να προκύπτει από τα ξηραμένα σε ρεύμα αέρα δείγματα, τα οποία στη συνέχεια εκχυλίστηκαν με υπερήχους, ενώ η αντίστοιχη τιμή φαινολικού φορτίου ήταν ίση με 1775,0 ppm GAE, υποδεικνύοντας τη σημασία της ξήρανσης και της εκχύλισης στο ανακτώμενο βιοδραστικό περιεχόμενο.

Κατόπιν, επιλέχθηκε το βέλτιστο εκχύλισμα Ξινόμαυρου, υπό όρους αντιοξειδωτικής δράσης και φαινολικού περιεχομένου, για εγκλεισμό σε μήτρα εμπορικά διαθέσιμου υδατικού διαλύματος β-κυκλοδεξτρίνης με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής ινοποίησης. Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν από τις πειραματικές μετρήσεις ήταν 0,4 ml/h για τη β-κυκλοδεξτρίνη, 0,08 ml/h για το εκχύλισμα και επιβαλλόμενη τάση 27,1 kV. Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των νανοϊνών με τη μέθοδο της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) και της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (FTIR), μέσω των οποίων αποδείχθηκε η δημιουργία νέου συμπλόκου. Ειδικότερα, από την πρώτη ανάλυση προέκυψε ότι αυξήθηκε τόσο το σημείο υαλώδους μετάπτωσης από 38,364 °C σε 45,338 °C, όσο και το σημείο τήξης του εκχυλίσματος από 105,396°C σε 125,141 °C, ενώ από την ανάλυση FTIR για νανοΐνες κυκλοδεξτρίνης και νανοΐνες κυκλοδεξτρίνης-εκχυλίσματος, προέκυψαν κοινές, μετατοπισμένες αλλά και διαφορετικές κορυφές. Αφού αποδείχθηκε η συμπλοκοποίηση, βρέθηκε το ποσοστό εγκλεισμού ίσο με 44%. Αυτό εξηγείται από την υδροβοφική, λιπόφιλη κοιλότητα της κυκλοδεξτρίνης, η οποία σχηματίζει σταθερότερα σύμπλοκα εγκλεισμού με υδροφοβικές ουσίες.

Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν δύο δείγματα καλλυντικών κρεμών, ένα που χρησίμευσε ως δείγμα αναφοράς και ένα με την κρέμα-βάση αναμειγμένη με συμπλοκοποιημένες νανοδομές. Τα δείγματα αυτά διατηρήθηκαν στο ψυγείο (4°C) και εξετάστηκε η οργανοληπτική και φυσικοχημική σταθερότητά τους για διάστημα 20 ημερών. Από την ανάλυση pH παρουσιάστηκε μικρή πτωτική τάση για το δείγμα που περιείχε νανοΐνες, και αυτό ερμηνεύεται από την σταδιακή αποδέσμευση των βιοδραστικών, ενώ και τα δύο ήταν εντός των επιτρεπτών ορίων για εφαρμογή στο πρόσωπο (μεταξύ 4,9-5,5). Από τον οργανοληπτικό έλεγχο προέκυψε ότι και τα δύο δείγματα διατήρησαν παρόμοια οσμή, ενώ η κρέμα με τις νανοΐνες ήταν ελαφρώς πιο υδαρής στην υφή, με κιτρινωπές αποχρώσεις. Αναφορικά με το χρώμα, αυτό διατηρήθηκε σταθερό στο πέρασμα των ημερών και για τις δύο κρέμες, ενώ εντοπίστηκε διαφορά στον παράγοντα b μεταξύ τους για ίδιες χρονικές στιγμές, με μεγαλύτερη τιμή για την κρέμα με τις νανοΐνες, γεγονός που την καθιστά πιο κίτρινη και συμφωνεί με το οργανοληπτικό αποτέλεσμα. Τέλος, τα αποτελέσματα Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης (DMA) έδειξαν ότι τα δείγματα είναι κατάλληλα για πρακτική εφαρμογή στη βιομηχανία καλλυντικών.

Λέξεις κλειδιά: απόβλητα οινοποιείου, βιοδραστικά συστατικά, αντιοξειδωτική ικανότητα, φαινολικό φορτίο, εκχύλιση με υπερήχους/μικροκύματα, λυοφιλίωση, ξήρανση σε ρεύμα αέρα, ενθυλάκωση, νανοεγκλεισμός, β-κυκλοδεξτρίνη, σύγχρονη κοσμετολογία

III.ABSTRACT

Wineries, constitute an important industrial sector both at a national and international level, as they process annually about 30 million tons of grapes, which represent the 15% of the total global grape production. In Europe, the annual yield of industrial waste reaches 14.5 million tons that include stalks, grape pomace (skin and seeds) and wine lees. Their utilization towards the production of value added products, not only will reduce the negative environmental impact of the industry, but it will also create new sources of income within the circular economy model.

The present diploma thesis focuses on the utilization of wine lees from three Greek indigenous grape varieties, in order to isolate bioactive compounds with high antioxidant activity and incorporate them in cosmetic facial creams. It is widely known, that grapes contain high amounts of phenolic compounds that exhibit strong antioxidant properties, which pass to the final product as well as its by-products.

The by-products came from the varieties of Xinomavro, Assyrtiko and Malagouzia and were extracted with the novel conjugated technique of Microwave and Ultrasound Assisted Extraction. The solvent used, was a system of ethanol-water 1:1 and the ratio of solid to solvent (g/ml) was 1:50. The extraction was carried out in both fresh and dried samples, in order to explore the effect of drying on the recovery of antioxidant compounds. The drying techniques used, were air and freeze drying, with Xinomavro samples giving the highest extraction yields, 14,47% and 17,02% correspondingly. The following stage consisted of the determination of the free-radical activity, which was evaluated with the stable radical 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH•) and were indicated by the IC50 factor (mg of dried matter/ml of solvent). Finally, the total phenolic content in the extracts, was determined using the Folin-Ciocalteu method. The highest antiradical activity between fresh and dried samples was exhibited by the red variety of Xinomavro, showing the lowest IC50=0,66 mg/ml which resulted from air drying in combination with MAE/UAE techniques. The corresponding value of the phenolic content was 1775,0 ppm GAE, indicating the importance of the drying and the extraction process and their impact on the bioactive compounds recovered.

In the next stage, the optimum Xinomavro extract, in terms of antioxidant activity and total phenolic content, was selected to be encapsulated in a commercially available aqueous solution of beta-cyclodextrin matrix with the Coaxial Electrospinning technique. The conditions selected for the production of nanofibers were 0,4 ml/h for beta-cyclodextrin, 0,08 ml/h for the extract and 27,1 kV the applied voltage.

Afterwards, nanofibers were analyzed using the DCS and FT-IR methods, through which the formation of a new complex was determined. Specifically, the first analysis indicated that both T_g and T_m increased from 38,364 °C to 45,338 °C, and from 105,396°C to 125,141 °C, correspondingly. At the same time, the FT-IR analysis for the encapsulated substances in the matrix and the matrix alone showed common, shifted and new peaks, proving the formation of new bonds between the beta-cyclodextrin and the optimum extract. Following that, the encapsulation efficiency was determined with UV-Vis technique in the wavelength where the maximum absorbance occurred (213 nm) and was found to be 44%. This was due to the fact that cyclodextrin (the matrix of the two compounds) is a substance with a hydrophobic, lipophilic cavity, which forms more stable inclusion complexes with hydrophobic compounds.

The produced nanofibers were added in a commercially available facial cream-basis (sample) and its physicochemical and organoleptic stability were determined in comparison with a cream-basis without nanofibers (control). The samples were kept in the fridge (4°C) and were analyzed during a period of 20 days. The pH analysis, showed a small decrease for the cream with the encapsulated substances, probably due to the gradual release of their bioactive ingredients, while both of them exhibited pH values within acceptable range for facial use (4,9-5,5). The organoleptic examination of both samples showed that they retained a stable neutral odor throughout the days, while the cream containing the nanofibers had a slightly more liquid texture and a yellowish hue. Regarding the objective color, no change was detected as for the L and a factors, in contrast to the b factor which was higher for the sample with the nanofibers, indicating a yellow tint in agreement with the organoleptic results. Finally, the DMA technique proved that the produced cream is appropriate for commercial use in the cosmetics industry.

Key words: winery waste, bioactive compounds, antioxidant activity, total phenolic content, microwave/ultrasound assisted extraction, freeze drying, air drying, nanoencapsulation, electrospinning, beta-cyclodextrin, modern cosmetology

Περιεχόμενα

I. ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	iii
II. ΠΕΡΙΛΗΨΗ	v
III. ABSTRACT	vii
IV. ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	xii
V. ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	xiii
VI. ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	xv
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΤΟ ΚΡΑΣΙ.....	1
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.2 ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΣΤΑΦΥΛΙΟΥ.....	1
1.3 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΗΣ	4
1.4 Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΚΡΑΣΙΟΥ	5
1.4.1 ΑΛΚΟΟΛΙΚΗ ΖΥΜΩΣΗ	5
1.4.2 ΜΗΛΟΓΑΛΑΚΤΙΚΗ ΖΥΜΩΣΗ (MLF).....	8
1.5 ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΥ.....	10
1.6 ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΠΡΟΣ ΜΕΛΕΤΗ.....	13
1.6.1 ΑΣΥΡΤΙΚΟ	13
1.6.2 ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑ	14
1.6.3 ΞΙΝΟΜΑΥΡΟ	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΙΑΣ	17
2.1 ΞΗΡΑΝΣΗ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ	17
2.1.1 ΓΕΝΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΣΤΗΝ ΞΗΡΑΝΣΗ	18
2.1.2 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΞΗΡΑΝΣΗΣ	20
2.1.3 ΤΥΠΟΙ ΞΗΡΑΝΤΗΡΩΝ	21
2.1.4 ΞΗΡΑΝΣΗ ΣΕ ΡΕΥΜΑ ΘΕΡΜΟΥ ΑΕΡΑ	22
2.1.5 ΞΗΡΑΝΣΗ ΥΠΟ ΚΑΤΑΨΥΞΗ – ΛΥΟΦΙΛΙΩΣΗ	24
2.2 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ.....	25
2.2.1 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ ΟΙΝΟΠΟΙΙΑΣ.....	25
2.2.2 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΣΤΕΡΕΟΥ ΜΕ ΥΓΡΟ ΔΙΑΛΥΤΗ-ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ	26
2.2.3 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗ ΑΠΟ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ (ΜΑΕ)	27
2.2.4 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗ ΑΠΟ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ (ΥΑΕ).....	28
2.3 ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΣ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ	29

2.3.1 ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	29
2.3.2 ΣΚΟΠΟΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΟΥ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ	31
2.3.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ	32
2.3.4 ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΟΣ ΜΙΚΡΟΕΓΚΛΕΙΣΜΟΣ/ΝΑΝΟΕΓΚΛΕΙΣΜΟΣ	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	34
3.1 ΞΗΡΑΝΣΗ ΣΕ ΡΕΥΜΑ ΑΕΡΑ.....	34
3.2 ΞΗΡΑΝΣΗ ΥΠΟ ΚΑΤΑΨΥΞΗ – ΛΥΟΦΙΛΙΩΣΗ	36
3.3 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗ ΑΠΟ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ/ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ	38
3.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΡΙΖΑΣ DPPH.....	41
3.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ FOLIN – CIOCALTEU	44
3.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ BRADFORD.....	45
3.7 ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΣ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΕ ΜΗΤΡΑ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΗΣ ΙΝΟΠΟΙΗΣΗΣ	46
3.8 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΪΝΩΝ	49
3.8.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ	49
3.8.2 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ – DSC.....	50
3.8.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ FOURIER ΜΕ ΑΠΟΣΒΕΝΟΥΣΑ ΟΛΙΚΗ ΑΝΑΚΛΑΣΗ	51
3.9 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ, ΕΛΕΓΧΟΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΗΣ ΚΡΕΜΑΣ.....	52
3.9.1 ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΝΑΝΟΪΝΩΝ ΣΕ ΚΡΕΜΕΣ ΠΡΟΣΩΠΟΥ	52
3.9.2 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΡΗ ΤΩΝ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ ΚΡΕΜΩΝ.....	53
3.9.3 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ ΚΡΕΜΩΝ	54
3.9.4 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (DMA).....	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	57
4.1 ΞΗΡΑΝΣΗ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ	57
4.1.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΕΛΙΚΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΜΕ ΞΗΡΑΝΣΗ ΣΕ ΡΕΥΜΑ ΘΕΡΜΟΥ ΑΕΡΑ	57
4.1.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΕΛΙΚΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΜΕ ΞΗΡΑΝΣΗ ΥΠΟ ΚΑΤΑΨΥΞΗ – ΛΥΟΦΙΛΙΩΣΗ.....	58
4.1.3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΣΕ ΡΕΥΜΑ ΘΕΡΜΟΥ ΑΕΡΑ.....	59
4.2 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗ ΑΠΟ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ/ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ	63
4.2.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΕΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΕΩΝ	63
4.3 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ	64

4.3.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΟΛΙΚΟΥ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ (TRC)	64
4.3.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ.....	67
4.3.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ	79
4.4 ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΣ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΗΣ ΙΝΟΠΟΙΗΣΗΣ	80
4.4.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ (ΕΕ%).....	80
4.4.2 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)	83
4.4.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ FOURIER ΜΕ ΑΠΟΣΒΕΝΟΥΣΑ ΟΛΙΚΗ ΑΝΑΚΛΑΣΗ	85
4.5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΡΕΜΩΝ ΠΡΟΣΩΠΟΥ.....	88
4.5.1 ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ	88
4.5.2 ΜΕΤΡΗΣΗ ΡΗ	88
4.5.3 ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ	90
4.5.4 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (DMA).....	93
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	97
5.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΜΕΤΑΞΥ ΕΡΥΘΡΩΝ ΚΑΙ ΛΕΥΚΩΝ ΠΟΙΚΙΛΙΩΝ.....	97
5.2 ΑΠΟΔΟΣΕΙΣ ΕΚΧΥΛΙΣΕΩΝ	100
5.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΑΙ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΞΥ ΛΕΥΚΩΝ ΚΑΙ ΕΡΥΘΡΩΝ ΠΟΙΚΙΛΙΩΝ.....	101
5.4 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΗΣ ΙΝΟΠΟΙΗΣΗΣ	105
5.5 ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ ΚΡΕΜΩΝ	106
5.6 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	107
VII. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΙΣΤΟΓΡΑΦΙΑ.....	108

IV. ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: ΣΥΣΤΑΣΗ ΒΟΣΤΡΥΧΩΝ ^[4]	2
ΠΙΝΑΚΑΣ 2: ΣΥΣΤΑΣΗ ΦΛΟΙΟΥ ΤΗΣ ΡΑΓΑΣ ^[4]	3
ΠΙΝΑΚΑΣ 3: ΣΥΣΤΑΣΗ ΣΑΡΚΑΣ ΤΗΣ ΡΑΓΑΣ ^[4]	3
ΠΙΝΑΚΑΣ 4: ΣΥΣΤΑΣΗ ΓΙΓΑΡΤΩΝ ΤΗΣ ΡΑΓΑΣ ^[4]	3
ΠΙΝΑΚΑΣ 5: ΣΥΣΤΑΣΗ ΟΙΝΟΛΑΣΠΗΣ ΑΠΟ ΕΡΥΘΡΗ ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΗ ^[23]	12
ΠΙΝΑΚΑΣ 6: ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΞΗΡΑΝΤΗΡΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΧΕΙΡΙΣΜΟ ΤΟΥ ΠΡΟΣ ΞΗΡΑΝΣΗ ΥΛΙΚΟΥ ^[35]	22
ΠΙΝΑΚΑΣ 7: ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ, ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ^{[51],[52],[53],[54],[55]}	30
ΠΙΝΑΚΑΣ 8: ΑΡΧΙΚΗ ΚΑΙ ΤΕΛΙΚΗ ΥΓΡΑΣΙΑ (ΕΠΙ ΥΓΡΗΣ ΒΑΣΗΣ) ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΞΗΡΑΝΣΗ ΣΕ ΡΕΥΜΑ ΑΕΡΑ	57
ΠΙΝΑΚΑΣ 9: ΑΡΧΙΚΗ ΚΑΙ ΤΕΛΙΚΗ ΥΓΡΑΣΙΑ (ΕΠΙ ΞΗΡΗΣ ΒΑΣΗΣ) ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΞΗΡΑΝΣΗ ΣΕ ΡΕΥΜΑ ΑΕΡΑ	57
ΠΙΝΑΚΑΣ 10: ΑΡΧΙΚΗ ΚΑΙ ΤΕΛΙΚΗ ΥΓΡΑΣΙΑ (ΕΠΙ ΥΓΡΗΣ ΒΑΣΗΣ) ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΞΗΡΑΝΣΗ ΥΠΟ ΚΑΤΑΨΥΞΗ	59
ΠΙΝΑΚΑΣ 11: ΑΡΧΙΚΗ ΚΑΙ ΤΕΛΙΚΗ ΥΓΡΑΣΙΑ (ΕΠΙ ΞΗΡΗΣ ΒΑΣΗΣ) ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΞΗΡΑΝΣΗ ΥΠΟ ΚΑΤΑΨΥΞΗ	59
ΠΙΝΑΚΑΣ 12: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΟΛΙΚΟΥ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΓΙΑ ΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΞΙΝΟΜΑΥΡΟΥ	64
ΠΙΝΑΚΑΣ 13: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΟΛΙΚΟΥ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΓΙΑ ΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΑΣΥΡΤΙΚΟΥ	65
ΠΙΝΑΚΑΣ 14: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΟΛΙΚΟΥ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΓΙΑ ΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑΣ	66
ΠΙΝΑΚΑΣ 15: ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΞΙΝΟΜΑΥΡΟΥ	71
ΠΙΝΑΚΑΣ 16: ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΑΣΥΡΤΙΚΟΥ	74
ΠΙΝΑΚΑΣ 17: ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΠΡΩΤΕΪΝΗΣ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΟΙΝΟΛΑΣΠΗΣ ΑΠΟ ΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ	80
ΠΙΝΑΚΑΣ 18: ΠΙΘΑΝΕΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΟΙΝΟΠΟΙΙΑΣ ΟΠΩΣ ΠΡΟΕΚΥΨΑΝ ΑΠΟ ΑΝΑΛΥΣΗ FTIR ΞΕΡΗΣ ΟΙΝΟΛΑΣΠΗΣ ^[87]	87
ΠΙΝΑΚΑΣ 19: ΤΙΜΕΣ ΜΕΤΡΟΥ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΓΙΑ ΓΩΝΙΑΚΗ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ $\Omega=0,1$ RAD/S. 95	
ΠΙΝΑΚΑΣ 20: ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΥΓΡΑΣΙΑ ΓΙΑ ΤΙΣ 3 ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ, ΟΠΩΣ ΠΡΟΚΥΠΤΕΙ ΑΠΟ ΞΗΡΑΝΣΗ ΣΕ ΡΕΥΜΑ ΑΕΡΑ ΚΑΙ ΞΗΡΑΝΣΗ ΥΠΟ ΚΑΤΑΨΥΞΗ	99
ΠΙΝΑΚΑΣ 21: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΣΕ ΙΣΟΔΥΝΑΜΑ ΓΑΛΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΚΑΙ ΤΟΥΣ ΕΞΙ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟΥΣ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΥΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΩΝ	102
ΠΙΝΑΚΑΣ 22: ΒΑΣΙΚΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΣΕ ΚΟΚΚΙΝΑ ΚΑΙ ΛΕΥΚΑ ΚΡΑΣΙΑ ^{[91],[92],[95],[96],[97],[98],[99]}	103
ΠΙΝΑΚΑΣ 23: ΔΕΙΚΤΗΣ IC50 (MG/ML) ΓΙΑ ΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΚΑΙ ΤΟΥΣ ΕΞΙ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟΥΣ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΥΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΩΝ	103
ΠΙΝΑΚΑΣ 24: ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΔΕΙΚΤΗ IC50 (MG/ML) ΚΑΙ TPC (PPM GAE) ΓΙΑ ΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ	105

V. ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΕΙΚΟΝΑ 1: ΜΕΤΑΒΟΛΙΚΟΙ ΟΔΟΙ ΤΗΣ ΑΛΚΟΟΛΙΚΗΣ ΖΥΜΩΣΗΣ ^[10]	6
ΕΙΚΟΝΑ 2: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΒΙΟΣΥΝΘΕΣΗΣ ΑΝΩΤΕΡΩΝ ΑΛΚΟΟΛΩΝ ΑΠΟ ΑΜΙΝΟΞΕΑ ΚΑΙ ΤΗΣ ΣΧΕΣΗΣ ΤΟΥΣ ΜΕ ΤΑ ΚΕΤΟΟΞΕΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΖΥΜΩΣΗ. (1) ΔΙΑΜΙΝΩΣΗ, (2) ΑΠΟΚΑΡΒΟΞΥΛΙΩΣΗ, (3) ΑΦΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ^[11]	7
ΕΙΚΟΝΑ 3: ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΜΗΛΟΓΑΛΑΚΤΙΚΗΣ ΖΥΜΩΣΗΣ ^[13]	9
ΕΙΚΟΝΑ 4: ΜΗΛΟΓΑΛΑΚΤΙΚΗ ΖΥΜΩΣΗ ^[14]	9
ΕΙΚΟΝΑ 5: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΤΗΣ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ	13
ΕΙΚΟΝΑ 6: ΑΣΥΡΤΙΚΟ ^[28]	14
ΕΙΚΟΝΑ 7: ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑ ^[29]	15
ΕΙΚΟΝΑ 8: ΞΙΝΟΜΑΥΡΟ ^[32]	16
ΕΙΚΟΝΑ 9: ΕΙΚΟΝΑ 10: ΡΥΘΜΟΣ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ- ΚΑΜΠΥΛΗ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΓΙΑ ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ^[35]	19
ΕΙΚΟΝΑ 11: ΥΓΡΑΣΙΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ-ΚΑΜΠΥΛΗ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΓΙΑ ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ^[35]	19
ΕΙΚΟΝΑ 12: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΗ ΚΑΜΠΥΛΗ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ^[35]	20
ΕΙΚΟΝΑ 13: ΞΗΡΑΝΤΗΡΑΣ ΘΑΛΑΜΟΥ ΜΕ ΡΑΦΙΑ-ΞΗΡΑΝΣΗ ΜΕ ΡΕΥΜΑ ΘΕΡΜΟΥ ΑΕΡΑ	23
ΕΙΚΟΝΑ 14: ΣΗΡΑΓΓΕΣ ΞΗΡΑΝΣΗΣ- ΞΗΡΑΝΣΗ ΜΕ ΡΕΥΜΑ ΘΕΡΜΟΥ ΑΕΡΑ	24
ΕΙΚΟΝΑ 15: ΞΗΡΑΝΤΗΡΕΣ ΜΕ ΜΕΤΑΦΟΡΙΚΗ ΤΑΙΝΙΑ-ΞΗΡΑΝΣΗ ΜΕ ΡΕΥΜΑ ΘΕΡΜΟΥ ΑΕΡΑ	24
ΕΙΚΟΝΑ 16: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΤΕΡΕΟΥ-ΥΓΡΟΥ ^[42]	26
ΕΙΚΟΝΑ 17: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΜΕ ΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΚΑΙ ΜΕ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΩΝ	28
ΕΙΚΟΝΑ 18: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΔΙΑΡΡΗΞΗΣ ΤΟΥ ΚΥΤΤΑΡΙΚΟΥ ΤΟΙΧΩΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΑΠΕΛΕΥΘΕΡΩΣΗ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ	29
ΕΙΚΟΝΑ 19: ΜΟΝΑΔΑ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΣΕ ΡΕΥΜΑ ΑΕΡΑ ΜΕ ΡΑΦΙΑ, ΠΡΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ, ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΣΑΔ	34
ΕΙΚΟΝΑ 20: ΦΟΥΡΝΟΣ ΚΕΝΟΥ ΤΗΣ GALLENKAMP	35
ΕΙΚΟΝΑ 21: 1 G ΟΙΝΟΛΑΣΠΗΣ ΞΙΝΟΜΑΥΡΟΥ, ΑΣΥΡΤΙΚΟΥ ΚΑΙ ΜΑΛΑΖΟΥΓΙΑΣ ΞΗΡΑΜΕΝΗΣ ΣΕ ΡΕΥΜΑ ΘΕΡΜΟΥ ΑΕΡΑ	36
ΕΙΚΟΝΑ 22: ΔΙΑΤΑΞΗ ΛΥΟΦΙΛΙΩΣΗΣ LEYBOLD-HERAEUS GT2 ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΣΑΔ	37
ΕΙΚΟΝΑ 23: 1 G ΛΥΟΦΙΛΙΩΜΕΝΗΣ ΟΙΝΟΛΑΣΠΗΣ ΞΙΝΟΜΑΥΡΟΥ, ΑΣΥΡΤΙΚΟΥ ΚΑΙ ΜΑΛΑΖΟΥΓΙΑΣ	38
ΕΙΚΟΝΑ 24: ΣΥΣΚΕΥΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΜΕ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ/ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ ΤΗΣ NANJING ΧΙΑΝΟΥ ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΣΑΔ	39
ΕΙΚΟΝΑ 25: ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΙΚΟΣ ΕΞΑΤΜΙΣΤΗΡΑΣ ROTAVAPOR ΤΗΣ BUCHNI ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΣΑΔ	39
ΕΙΚΟΝΑ 26: ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΟΙΝΟΛΑΣΠΗΣ ΞΙΝΟΜΑΥΡΟΥ, ΑΣΥΡΤΙΚΟΥ ΚΑΙ ΜΑΛΑΖΟΥΓΙΑΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ/ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΩΝ	41
ΕΙΚΟΝΑ 27: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΗΣ ΡΙΖΑΣ DRRH ^[66]	42
ΕΙΚΟΝΑ 28: ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ DRRH ΣΤΙΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΞΙΝΟΜΑΥΡΟΥ, ΑΣΥΡΤΙΚΟΥ ΚΑΙ ΜΑΛΑΖΟΥΓΙΑΣ (ΑΠΟ ΑΡΙΣΤΕΡΑ ΠΡΟΣ ΤΑ ΔΕΞΙΑ) ΓΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ 1C-0,0625C (ΑΠΟ ΚΑΤΩ ΠΡΟΣ ΤΑ ΠΑΝΩ)	43
ΕΙΚΟΝΑ 29: ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΠΡΩΤΕΪΝΗΣ	46
ΕΙΚΟΝΑ 30: ΣΥΣΚΕΥΗ ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΗΣ ΙΝΟΠΟΙΗΣΗΣ FLUIDNATEK LE – 10,	47
ΕΙΚΟΝΑ 31: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΗΣ ΙΝΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕ ΓΕΙΩΜΕΝΗ ΠΛΑΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΛΛΟΓΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΪΩΝ ^[70]	47
ΕΙΚΟΝΑ 32: ΔΙΑΤΑΞΗ ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΗΣ ΙΝΟΠΟΙΗΣΗΣ-ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΣ ΣΕ ΜΗΤΡΑ Β-ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΗΣ	48

ΕΙΚΟΝΑ 33: ΒΕΛΤΙΣΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΤΗΣ ΠΡΟΤΥΠΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ.....	49
ΕΙΚΟΝΑ 34: ΔΙΑΤΑΞΗ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗΣ ΘΕΡΜΟΔΟΜΕΤΡΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ PERKIN ELMER DSC 6	50
ΕΙΚΟΝΑ 35: ΝΑΝΟΪΝΕΣ ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΗΣ – ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΟΙΝΟΛΑΣΠΗΣ ΞΙΝΟΜΑΥΡΟΥ	52
ΕΙΚΟΝΑ 36: ΚΡΕΜΑ-ΒΑΣΗΣ ΧΒC (CONTROL) ΚΑΙ ΚΡΕΜΑ-ΒΑΣΗ ΜΕ ΝΑΝΟΪΝΕΣ ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΗΣ-ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΟΙΝΟΛΑΣΠΗΣ ΞΙΝΟΜΑΥΡΟΥ (SAMPLE)	53
ΕΙΚΟΝΑ 37: ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΠΕΧΑΜΕΤΡΟ MULTIPARAMETER BENCH METER, ΜΙ 180, MARTINI INSTRUMENTS	54
ΕΙΚΟΝΑ 38: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΧΡΩΜΑΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ CIELAB.....	55
ΕΙΚΟΝΑ 39: ΔΙΑΤΑΞΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ DMA PLATE-PLATE	56
ΕΙΚΟΝΑ 40: ΔΟΜΗ Β-ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΗΣ.....	82
ΕΙΚΟΝΑ 41: ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΔΙΑΣΤΑΤΗΣ ΚΑΙ ΔΙΙΣΤΑΜΕΝΗΣ ΜΟΡΦΗΣ ΣΥΝΗΘΕΣΤΕΡΑ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΩΝ ΣΥΝΤΗΡΗΤΙΚΩΝ ΣΕ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ ΣΚΕΥΑΣΜΑΤΑ.....	90

VI. ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1: ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΞΙΝΟΜΑΥΡΟΥ ΣΕ ΡΕΥΜΑ ΘΕΡΜΟΥ ΑΕΡΑ	60
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2: ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΑΣΥΡΤΙΚΟΥ ΣΕ ΡΕΥΜΑ ΘΕΡΜΟΥ ΑΕΡΑ	61
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3: ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑΣ ΣΕ ΡΕΥΜΑ ΘΕΡΜΟΥ ΑΕΡΑ	61
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4: ΑΠΟΔΟΣΕΙΣ ΕΚΧΥΛΙΣΕΩΝ ΜΕ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ/ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΙΣ 3 ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ	63
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5: ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΞΙΝΟΜΑΥΡΟΥ- ΞΗΡΑΝΣΗ ΥΠΟ ΚΑΤΑΨΥΞΗ ΚΑΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΜΑΕ/ΥΑΕ	68
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6: ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΞΙΝΟΜΑΥΡΟΥ- ΞΗΡΑΝΣΗ ΣΕ ΡΕΥΜΑ ΑΕΡΑ ΚΑΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΜΑΕ/ΥΑΕ	68
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7: ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΞΙΝΟΜΑΥΡΟΥ- ΞΗΡΑΝΣΗ ΥΠΟ ΚΑΤΑΨΥΞΗ ΚΑΙ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ	69
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8: ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΞΙΝΟΜΑΥΡΟΥ- ΞΗΡΑΝΣΗ ΣΕ ΡΕΥΜΑ ΑΕΡΑ ΚΑΙ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ	69
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9: ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΞΙΝΟΜΑΥΡΟΥ- ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΣΕ ΝΩΠΗ ΟΙΝΟΛΑΣΠΗ	70
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10: ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΞΙΝΟΜΑΥΡΟΥ- ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΜΑΕ/ΥΑΕ ΣΕ ΝΩΠΗ ΟΙΝΟΛΑΣΠΗ	70
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 11: ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΑΣΥΡΤΙΚΟΥ-ΞΗΡΑΝΣΗ ΥΠΟ ΚΑΤΑΨΥΞΗ ΚΑΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΜΑΕ/ΥΑΕ	72
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 12: ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΑΣΥΡΤΙΚΟΥ-ΞΗΡΑΝΣΗ ΣΕ ΡΕΥΜΑ ΑΕΡΑ ΚΑΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΜΑΕ/ΥΑΕ	72
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 13: ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΑΣΥΡΤΙΚΟΥ-ΞΗΡΑΝΣΗ ΥΠΟ ΚΑΤΑΨΥΞΗ ΚΑΙ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ	73
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 14: ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΑΣΥΡΤΙΚΟΥ-ΞΗΡΑΝΣΗ ΣΕ ΡΕΥΜΑ ΑΕΡΑ ΚΑΙ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ	73
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 15: ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΑΣΥΡΤΙΚΟΥ-ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΝΩΠΗΣ ΟΙΝΟΛΑΣΠΗΣ	74
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 16: ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΑΣΥΡΤΙΚΟΥ- ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΜΑΕ/ΥΑΕ ΣΕ ΝΩΠΗ ΟΙΝΟΛΑΣΠΗ	74
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 17: ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑΣ-ΞΗΡΑΝΣΗ ΥΠΟ ΚΑΤΑΨΥΞΗ ΚΑΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΜΑΕ/ΥΑΕ	75
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 18: ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΑΣΥΡΤΙΚΟΥ-ΞΗΡΑΝΣΗ ΣΕ ΡΕΥΜΑ ΑΕΡΑ ΚΑΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΜΑΕ/ΥΑΕ	76
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 19: ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑΣ-ΞΗΡΑΝΣΗ ΥΠΟ ΚΑΤΑΨΥΞΗ ΚΑΙ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ	76
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 20: ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑΣ-ΞΗΡΑΝΣΗ ΣΕ ΡΕΥΜΑ ΑΕΡΑ ΚΑΙ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ	77
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 21: ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑΣ-ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΝΩΠΗΣ ΟΙΝΟΛΑΣΠΗΣ	77
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 22: ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑΣ- ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΜΑΕ/ΥΑΕ ΣΕ ΝΩΠΗ ΟΙΝΟΛΑΣΠΗ	78
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 23: ΠΡΟΤΥΠΗ ΚΑΜΠΥΛΗ BRADFORD ΟΠΩΣ ΠΡΟΕΚΥΨΕ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΑΛΒΟΥΜΙΝΗΣ ^[81]	80
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 24: ΠΡΟΤΥΠΗ ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (213 NM)-ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ ΟΙΝΟΛΑΣΠΗΣ ΤΗΣ ΠΟΙΚΙΛΙΑΣ «ΞΙΝΟΜΑΥΡΟ»	81

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 25: ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)- ΑΝΑΛΥΣΗ ΝΑΝΟΪΝΩΝ Β-ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΗΣ	83
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 26: ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)- ΑΝΑΛΥΣΗ ΝΑΝΟΪΝΩΝ Β-ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΗΣ- ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΟΙΝΟΛΑΣΠΗΣ ΞΙΝΟΜΑΥΡΟΥ	84
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 27: ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)- ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΟΙΝΟΛΑΣΠΗΣ ΞΙΝΟΜΑΥΡΟΥ	84
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 28: FTIR ΑΝΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΤΙΣ ΝΑΝΟΪΝΕΣ ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΗΣ	85
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 29: FTIR ΑΝΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΤΙΣ ΝΑΝΟΪΝΕΣ ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΗΣ-ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΟΙΝΟΛΑΣΠΗΣ ΤΗΣ ΠΟΙΚΙΛΙΑΣ «ΞΙΝΟΜΑΥΡΟ»	86
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 30: FTIR ΑΝΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΤΟ ΑΠΟΞΗΡΑΜΕΝΟ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ ΟΙΝΟΛΑΣΠΗΣ ΤΗΣ ΠΟΙΚΙΛΙΑΣ «ΞΙΝΟΜΑΥΡΟ».....	87
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 31: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΡΗ ΜΕ ΤΟ ΧΡΟΝΟ ΓΙΑ ΤΑ ΔΥΟ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΚΡΕΜΩΝ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 4°C.....	89
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 32: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ L ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΥΟ ΚΡΕΜΕΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ, ΓΙΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ 4°C	90
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 33: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ A ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΥΟ ΚΡΕΜΕΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ, ΓΙΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ 4°C	91
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 34: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ B ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΥΟ ΚΡΕΜΕΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ, ΓΙΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ 4°C	92
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 35: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΥΟ ΚΡΕΜΕΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ, ΓΙΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ 4°C.....	92
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 36: ΜΕΤΡΟ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ (G'), ΜΕΤΡΟ ΑΠΩΛΕΙΑΣ (G'') ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΡΟ ΙΞΩΔΕΣ ΣΕ ΟΛΟ ΤΟ ΕΥΡΟΣ ΤΙΜΩΝ ΤΗΣ ΓΩΝΙΑΚΗΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΤΑ ΔΥΟ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΚΡΕΜΑΣ.....	94
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 37: ΑΡΧΙΚΗ ΥΓΡΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΕΠΙ ΥΓΡΗΣ ΒΑΣΗΣ ΟΠΩΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΗΚΕ ΜΕ ΤΙΣ ΔΥΟ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΞΗΡΑΝΣΗΣ.....	97
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 38: ΤΕΛΙΚΗ ΥΓΡΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΕΠΙ ΥΓΡΗΣ ΒΑΣΗΣ ΟΠΩΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΗΚΕ ΜΕ ΤΙΣ ΔΥΟ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΞΗΡΑΝΣΗΣ.....	98
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 39: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΞΙΝΟΜΑΥΡΟΥ, ΑΣΥΡΤΙΚΟΥ ΚΑΙ ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑΣ ΟΠΩΣ ΠΡΟΕΚΥΨΕ ΑΠΟ ΤΗΝ ΞΗΡΑΝΣΗ ΣΕ ΡΕΥΜΑ ΑΕΡΑ.....	100
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 40: ΑΠΟΔΟΣΕΙΣ ΕΚΧΥΛΙΣΕΩΝ ΜΕ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ/ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΞΙΝΟΜΑΥΡΟΥ, ΑΣΥΡΤΙΚΟΥ ΚΑΙ ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑΣ.....	101

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΤΟ ΚΡΑΣΙ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το κρασί αποτελεί αλκοολούχο ποτό που παράγεται από την αλκοολική ζύμωση του χυμού των σταφυλιών (γλεύκος), κατά την οποία τα σάκχαρα μετατρέπονται σε αλκοόλη από τους ήδη υπάρχοντες στη φλούδα ή προστιθέμενους εμπορικούς ζυμομύκητες.

Τεχνικά, όλα τα φρούτα μπορούν να παράγουν κρασί, όμως η πλέον συνηθισμένη και ποιοτικότερη πηγή είναι αυτή των σταφυλιών. Αυτά, χωρίζονται κατά βάση σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τα οινοποιήσιμα και τα επιτραπέζια σταφύλια. Τα πρώτα είναι πιο μικρά σε μέγεθος για την καλύτερη συγκέντρωση των αρωμάτων και γεύσεων στο σταφυλοχυμό και τελικώς στο κρασί, έχουν παχύτερη φλούδα, περισσότερα κουκούτσια και διαθέσιμα σάκχαρα, όπως επίσης και χαμηλότερες στρεμματικές αποδόσεις.

1.2 ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΣΤΑΦΥΛΙΟΥ

Το αμπέλι, ή κλήμα είναι ένα αγγειόσπερμο φυτό, ανήκει στην τάξη των Ραμνωδών (Rhamnales) και στην οικογένεια των Αμπελοειδών (Vitaceae), με πολλές ποικιλίες που καλλιεργούνται κυρίως στις εύκρατες περιοχές της γης.

Στην οικογένεια των Αμπελοειδών ανήκουν 16 γένη και περίπου 770 είδη. Μόνο όμως το γένος *Vitis* ενδιαφέρει τους αμπελοκαλλιεργητές. Σε αυτό υπάγονται τα δύο υπογένη, **Euvinis** και **Muscandinia**. Στο πρώτο ανήκει «η άμπελος η οινοφόρος» ή αλλιώς **Vitis Vinifera**, που αποτελεί το κυριότερο Ευρωασιατικό είδος, όπως επίσης και διάφορα αυτόχθονα είδη της βορείου Αμερικής, μεταξύ των οποίων τα *Vitis Berlandieri*, *Vitis Rupestris* και *Vitis Riparia*. Τα είδη αυτά έχουν αξία κυρίως για την αντοχή τους στις προσβολές της φυλλοξήρας, ενός παρασίτου του αμπελιού που επιτίθεται στις ρίζες του καθώς και σε άλλες ασθένειες όπως ο περονόσπορος και το ωίδιο. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ευρέως ως υποκείμενα, πάνω στα οποία εμβολιάζονται τα κλήματα **Vitis Vinifera**. Στο υπογένος **Muscandinia** περιλαμβάνονται τα είδη *Vitis Rotundifolia*, *Vitis Munsoniana* και *Vitis Popenoei*.^{[1],[2]}

Το σταφύλι, κυρίως από το είδος *Vitis Vinifera*, αποτελεί την πρώτη ύλη για την παραγωγή κρασιού σε παγκόσμια κλίμακα, λόγω του γεγονότος ότι η περιοχή προέλευσής του ταυτίζεται με την περιοχή που γέννησε και ανέπτυξε την αμπελοκαλλιέργεια και παραγωγή οίνου.^[3]

Κάθε βότρυς (τσαμπί) απαρτίζεται από δύο κύρια μέρη:

- Τους **βόστρυχους** (τσάμπουρα) σε ποσοστό 3-6% κ.β.

Είναι τα ξυλώδη μέρη του σταφυλιού, των οποίων ο ρόλος έγκειται στη συγκράτηση του φυτού και τη διοχέτευση θρεπτικών συστατικών που παράγονται στις ρίζες, προς

τον κορμό και τα φύλλα του κλήματος. Στα αρχικά στάδια της ζωής του κλήματος, οι βόστρυχοι αποτελούνται κυρίως από νερό, ενώ στη συνέχεια το ποσοστό του νερού μειώνεται καθώς ξεκινά η ξυλοποίηση του ιστού. Τα τμήματα εκτός των ξυλωδών ιστών αποτελούνται από κυτταρίνη, τανίνες, νερό και ανόργανα (κυρίως άλατα καλίου), ενώ σε μικροποσότητες ανιχνεύονται σάκχαρα και οργανικά οξέα. [4]

- Τις **ράγες**, οποίες περιλαμβάνουν το **φλοιό**, το **σάρκωμα** και τα **γίγαρτα** (κουκούτσια), σε ποσοστό 94-97% κ.β.

Ο **φλοιός** του σταφυλιού περιβάλλεται από δύο αδιάβροχα στρώματα, το εσωτερικό το οποίο θωρακίζει το φυτό αναφορικά με την είσοδο και έξοδο νερού, και το εξωτερικό που είναι υπεύθυνο για την απομάκρυνση νερού και τη συγκράτηση μικροοργανισμών. Οι ενώσεις που απαντώνται στο φλοιό είναι τερπενικές, αλκοόλες, εστέρες, ανώτερες αλκοόλες και πτητικά παράγωγα φαινολών όπως επίσης και πρόδρομες ενώσεις που με τη ζύμωση και παλαίωση μετασχηματίζονται σε ενώσεις αρώματος.

Το **σάρκωμα**, το οποίο αποτελεί το μεγαλύτερο ποσοστό του φλοιού, περιέχει σάκχαρα, οργανικά οξέα, ανόργανα άλατα κ.ά., ενώ στις περιπτώσεις ερυθρών ποικιλιών υπάρχουν και χρωστικές. Σε κάθε σταφύλι υπάρχουν κατά βάση 4 **γίγαρτα** (λιγότερα σε περιπτώσεις ατελούς γονιμοποίησης), τα οποία περιέχουν πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, κρυστάλλους οξαλικού ασβεστίου, δεψικές ύλες και γιγαρτέλαιο. Κατά την επεξεργασία των σταφυλιών είναι ιδιαίτερα σημαντικό τα γίγαρτα να παραμείνουν ανέπαφα, καθώς το γιγαρτέλαιο και οι δεψικές ύλες μπορούν να δώσουν δυσάρεστη και στυφή γεύση στο τελικό προϊόν. [5]

Τα συστατικά στα επιμέρους τμήματα κάθε βότρυος και οι περιεκτικότητές τους αναφέρονται συγκεντρωτικά στους πίνακες που ακολουθούν.

Πίνακας 1: Σύσταση βοστρύχων [4]

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ (% κ.β.)
Νερό	70-80
Ξυλώδεις Ουσίες	15
Τανίνες	2-4
Ρητίνες	1
Αζωτούχες Ενώσεις	1-2
Ανόργανα Συστατικά	2-3
Οργανικά Οξέα	1-2
Σάκχαρα	1

Πίνακας 2: Σύσταση φλοιού της ράγας^[4]

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ (% κ.β.)
Νερό	75-80
Τανίνες	1-2
Όξινες Ενώσεις	1-1,5
Ανόργανες Ενώσεις	1,5-2
Αζωτούχες Ενώσεις	1,5-2
Οργανικά Οξέα	1-2
Λοιπές Ουσίες	10-15

Πίνακας 3: Σύσταση σάρκας της ράγας^[4]

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ (% κ.β.)
Νερό	65-80
Σάκχαρα	10-30
Οργανικά Οξέα	5-6
Ανόργανες Ενώσεις	
Αζωτούχες Ενώσεις	
Πηκτικές Ύλες	
Αρωματικές Ουσίες	

Πίνακας 4: Σύσταση γιγάρτων της ράγας^[4]

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ (% κ.β.)
Νερό	25-45
Υδρογονάνθρακες	34-36
Ελαιώδεις Ουσίες	13-20
Τανίνες	4-6
Αζωτούχες Ενώσεις	4-6,5
Ανόργανες Ουσίες	2-4
Λιπαρά Οξέα	1

1.3 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΗΣ

Η οινοποίηση είναι μια σύνθετη διαδικασία που διαφοροποιείται ανάλογα με την προσέγγιση που θέλει να ακολουθήσει ο οινοποιός ως προς τον βαθμό που θα επέμβει και θα ελέγξει κάθε στάδιο της αλλά και το είδος του τελικού προϊόντος (λευκό, ερυθρό, πορτοκαλί, ροζέ, ξηρό, γλυκό, βιολογικής/βιοδυναμικής καλλιέργειας). Η διαδικασία ωστόσο ανεξαρτήτως προσέγγισης και είδους ξεκινά με τη συγκομιδή των σταφυλιών.

Μετά την **συγκομιδή**, τα σταφύλια οδηγούνται στο χώρο της οινοποίησης, όπου θα γίνει **διαλογή** και ελαφριά ψύξη ώστε να αποφευχθεί ανεπιθύμητη ετεροχρονισμένη ζύμωση κάτω από μη ελεγχόμενες συνθήκες. Ακολουθεί ο **απορραγισμός** με τον οποίο απομακρύνονται τα κοτσάνια, και κατόπιν η **σύνθλιψη** σε μηχανήματα που ασκούν ελαφριά μηχανική καταπόνηση, με σκοπό να διαρρηχθεί ο φλοιός και να απελευθερωθούν οι χυμοί του σταφυλιού με τα γίγαρτα να μένουν ανέπαφα.

Σε επόμενο στάδιο, γίνεται η επεξεργασία του σταφυλοχυμού στο **πιεστήριο**, κατά την οποία διαχωρίζονται τα υγρά από τα στερεά συστατικά και όπως και στη διαδικασία της σύνθλιψης, τα κουκούτσια πρέπει να παραμείνουν άθικτα. Ο χυμός που εξάγεται από την πρώτη εφαρμογή πίεσης έχει μεγάλη διαφορά ως προς τη γέυση και την υφή συγκριτικά με τις επόμενες, επομένως είναι στην ευχέρεια του οινοποιού να επιλέξει πόσες πιέσεις θα πραγματοποιήσει, καθώς και ποια κλάσματα θα αξιοποιήσει. Στην περίπτωση των λευκών κρασιών, το στάδιο της πίεσης συμβαίνει πριν την έναρξη της ζύμωσης, ενώ για τα ερυθρά συμβαίνει μετά.

Στη συνέχεια, υπάρχει μια σειρά **διορθώσεων** που είναι επιτρεπτές από τη νομοθεσία, οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν πριν, κατά τη διάρκεια ή και μετά τη ζύμωση. Οι διορθώσεις αυτές αφορούν στην προσθήκη φυσικών σακχάρων στο σταφυλοχυμό ώστε μετά τη ζύμωση να αυξηθεί η τελική ποσότητα του αλκοόλ, και τη διόρθωση της οξύτητας (αύξηση με προσθήκη τρυγικού οξέος/μείωση με εξουδετέρωση).

Αναφορικά με τις ζυμώσεις, το βασικότερο είδος που λαμβάνει χώρα κατά την οινοποίηση είναι η **αλκοολική ζύμωση**, με βάση την οποία γίνεται μετατροπή των σακχάρων του γλεύκους σε αλκοόλη και διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) με τη συνεργιστική δράση ζυμομυκήτων (έναρξη σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 5°C). Η ζύμωση αυτή διακόπτεται εάν καταναλωθούν τα διαθέσιμα σάκχαρα, είτε αν εξαντληθούν τα θρεπτικά συστατικά που χρειάζονται οι ζύμες για να δράσουν ή όταν η θερμοκρασία υπερβεί τους 35°C. Η διακοπή της ζύμωσης μπορεί να συμβεί και τεχνητά από τον οινοπαραγωγό, όταν παράγεται ημίξηρο/ ημίγλυκο κρασί με περισσότερα περιεχόμενα σάκχαρα, με αφαίρεση ή θανάτωση των ζυμών.

Ένα ακόμα είδος ζύμωσης, που συνήθως πραγματοποιείται μετά την αλκοολική ζύμωση, είναι η **μηλογαλακτική (MLF)**, με τη βοήθεια των γαλακτικών οξέων. Στην

προκειμένη περίπτωση, το ιδιαίτερα όξινο μηλικό οξύ που περιέχουν τα σταφύλια και με τη σειρά του ο σταφυλοχυμός, μετατρέπεται στα ηπιότερα γαλακτικά οξέα, με αποτέλεσμα τη μείωση της οξύτητας και την απόδοση αρωμάτων και γεύσεων βουτύρου.

Μετά τις ζυμώσεις στον οινοποιητή, προκύπτει ίζημα που αποτελείται από νεκρές ζύμες και ίχνη σταφυλιού (οινολάσπες), οι οποίες καθιζάνουν σε δύο φάσεις. Οι παχιές οινολάσπες (gross lees) δημιουργούνται μέσα σε λίγες ώρες μετά το πέρας της ζύμωσης, ενώ οι φίνες οινολάσπες (fine lees) βυθίζονται αργότερα. Οι τελευταίες δύναται να απομακρυνθούν αμέσως, ενώ άλλοτε αφήνονται σε επαφή με το κρασί κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης πριν από την εμφιάλωση προκειμένου να δώσουν αρώματα, γεύσεις και πλουσιότερη υφή στο κρασί. Αφουγκραζόμενοι την επιθυμία των καταναλωτών να είναι τα κρασιά εντελώς διαυγή, οι οινοπαραγωγοί προβαίνουν σε τεχνικές **διαύγασης**, που θα δώσουν το επιθυμητό αποτέλεσμα. Μερικές από αυτές είναι το **φιλτράρισμα**, η **καθίζηση** και το **κολλάρισμα**.

Πριν το τελικό στάδιο της συσκευασίας, ορισμένα κρασιά επωφελούνται από περαιτέρω ωρίμανση σε δρύινα βαρέλια ή δεξαμενές λόγω της φύσης τους, ενώ άλλα που καταναλώνονται πιο φρέσκα, όχι.

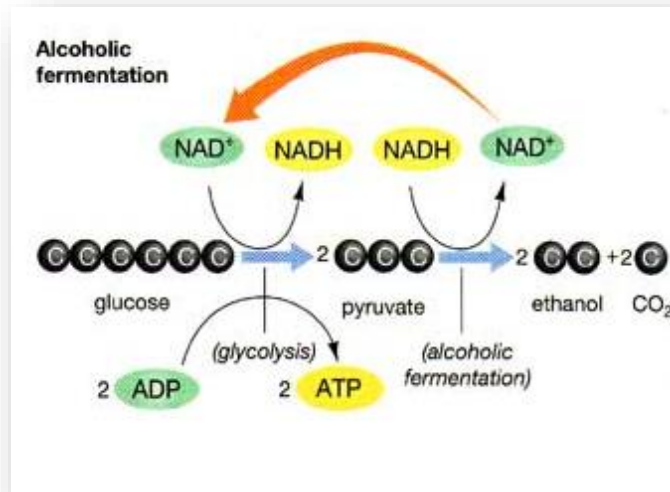
Ακόμα, οι παραγωγοί πρέπει να **σταθεροποιήσουν** το κρασί ως προς το τρυγικό οξύ, μικροβιολογικούς παράγοντες και τελικά, ως προς το οξυγόνο, ώστε αυτό να «αλλάζει» μέσα στο μπουκάλι με αργό και προβλέψιμο τρόπο.

Τελικό στάδιο κάθε οινοποίησης είναι η **εμφιάλωση**, όπου οι οινοπαραγωγοί έχουν στη διάθεση τους πληθώρα εναλλακτικών τόσο αναφορικά με τις φιάλες (γυάλινες/πλαστικές) όσο και το είδος των πωμάτων (φυσικός φελλός/συνθετικός φελλός/βιδωτό πώμα)^[6].

1.4 Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΚΡΑΣΙΟΥ

1.4.1 ΑΛΚΟΟΛΙΚΗ ΖΥΜΩΣΗ

Ο χυμός των σταφυλιών είναι πλούσιος σε γλυκόζη που μπορεί να φτάσει μέχρι τα 250 g/l^[7], η οποία λειτουργεί ως υπόστρωμα για τους ζυμομύκητες, που την καταναλώνουν παράγοντας ATP (τριφωσφορική αδενοσίνη). Το ATP λειτουργεί ως αποθήκη χημικής ενέργειας για τα κύτταρα, με την οποία θα τροφοδοτηθούν οι περισσότερες χημικές και βιολογικές τους δράσεις. Ο καταβολισμός της γλυκόζης προς 2 μόρια ATP και 2 μόρια πυροσταφυλικού οξέος καλείται **γλυκόλυση** (γλυκός +λύσις) και πραγματοποιείται στο κυτταρόπλασμα. Η γλυκόλυση ακολουθεί μια πορεία εννέα αντιδράσεων, έως ότου από ένα μόριο γλυκόζης να παραχθούν δύο μόρια πυροσταφυλικού, ενώ ταυτόχρονα λαμβάνει χώρα η αναγωγή του συνενζύμου NAD σε NADH⁺. Το πυροσταφυλικό οξειδώνεται με τη σειρά του προς ακεταλδεΐδη, η οποία προσλαμβάνοντας το H⁺ του συνενζύμου, ανάγεται προς αλκοόλη (Εικόνα 1).



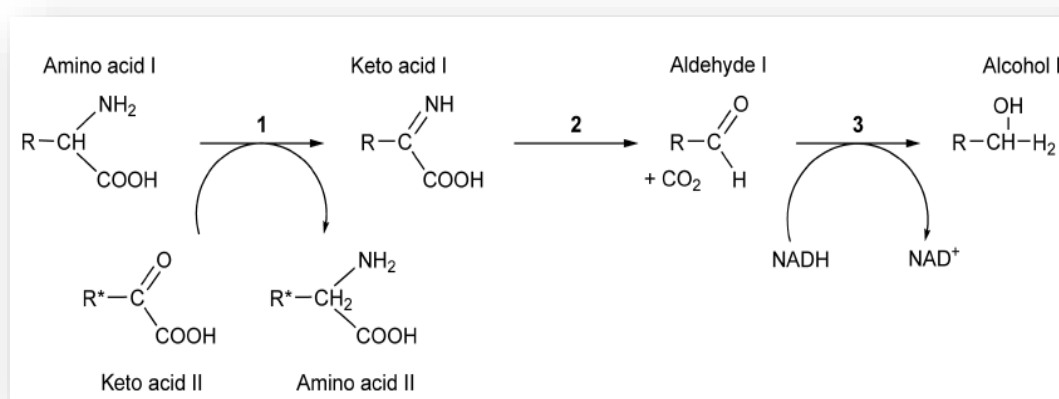
Εικόνα 1: Μεταβολικοί οδοί της αλκοολικής ζύμωσης^[10]

Πέρα από τα κύρια προϊόντα της ζύμωσης, η αποικοδόμηση των σακχάρων από τους ζυμομύκητες παράγει πλήθος δευτερευόντων προϊόντων όπως η γλυκερίνη, το οξικό οξύ, το γαλακτικό οξύ, το ηλεκτρικό οξύ και η 2,3-βουτανοδιόλη^{[8],[9]}. Στη συνέχεια αναφέρονται κάποια από τα βασικότερα προϊόντα της αλκοολικής ζύμωσης^[11].

- **Αιθανόλη και CO₂.** Η αιθανόλη είναι το κυριότερο προϊόν της αλκοολικής ζύμωσης και μπορεί να φτάσει τους 12-14% v/v σε συνθήκες φυσικής ζύμωσης. Η σύνθεση ενός αλκοολικού βαθμού (1% v/v) απαιτεί 16,5-17 g υποστρώματος (γλυκόζης ή φρουκτόζης)/L. Μετρώντας κατά βάρος, το δεύτερο βασικότερο προϊόν της αλκοολικής ζύμωσης είναι το **διοξείδιο του άνθρακα**, το οποίο παράγεται σε ποσοότητες 0,4-0,5 g/g σακχάρου.
- **Γλυκερίνη.** Είναι μια πολύ-υδρόξυ ένωση, η οποία μπορεί να συσσωρευτεί σε μεγάλες ποσοότητες μέσα στα κύτταρα ενός ζυμομύκητα, χωρίς τοξικές ή παρεμποδιστικές δράσεις. Η παραγωγή της συνήθως, είναι αποτέλεσμα εφαρμογής έντονου οσμωτικού στρες στα κύτταρα των ζυμών και αποβάλλεται από το κυτόπλασμα μέσω διάχυσης, όταν ξεπεράσει κάποιες τιμές. Παράγεται σε ποσοότητες 5-11 g/L ανάλογα με το στέλεχος της ζύμης που χρησιμοποιείται και τις συνθήκες ζύμωσης και παίζει σημαντική ρόλο στη συντήρηση της οξειδοαναγωγικής ισορροπίας (NAD⁺ /NADH)
- **Οργανικά Οξέα.** Κατά την αλκοολική ζύμωση παράγονται περισσότερα από 100 οργανικά οξέα, όπως το **τρυγικό, οξικό, μηλικό, ηλεκτρικό οξύ** κ.ά. Τα οξέα αυτά έχουν σημαντική επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του κρασιού, ενώ παράλληλα βελτιώνουν την μικροβιολογική και φυσικοχημική σταθερότητά του. Μεγάλος αριθμός των οργανικών οξέων είναι λιπαρά οξέα που έχουν παραχθεί από τις ζύμες, ως συστατικά των μεμβρανών τους. Ενδεικτικά αναφέρεται το **παλμιτικό, παλμιτελαϊκό, στεατικό και ολεϊκό οξύ**, ενώ υπάρχουν και οξέα με

μικρότερες ανθρακικές αλυσίδες (**καπροϊκό, καπρυλικό, καπρικό**) τα οποία προσφέρονται για τη σύνθεση εστέρων κατά τη ζύμωση.

- **Λοιπές Ενώσεις.** Άλλες ενώσεις που συναντώνται στο κρασί ως προϊόντα της αλκοολικής ζύμωσης είναι **ανώτερες αλκοόλες**, όπως η 1-προπανόλη, η ισοβουτανόλη, αμυλικές αλκοόλες, η φαινυλαιθανόλη κ.ά. σε συγκεντρώσεις μεταξύ 50-300 mg/L. Αυτές προκύπτουν από α) διαμίνωση, μεταφορά δηλαδή μιας αμινομάδας από μια ένωση (συνήθως αμινοξύ) σε μια άλλη (συνήθως κετοξύ), β) αποκαρβοξυλίωση υπό την επίδραση οικογένειας ενζύμων (αποκαρβοξυλάσες) και γ) οξειδώσεις οργανικών μορίων από ενζυμικές ουσίες που δρουν καταλυτικά σε βιολογικά συστήματα (αφυδρογονάσες) όπως φαίνεται παρακάτω (Εικόνα 2).



Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση βιοσύνθεσης ανώτερων αλκοολών από αμινοξέα και της σχέσης τους με τα κετοξέα κατά τη ζύμωση. (1) Διαμίνωση, (2) Αποκαρβοξυλίωση, (3) Αφυδρογόνωση^[11]

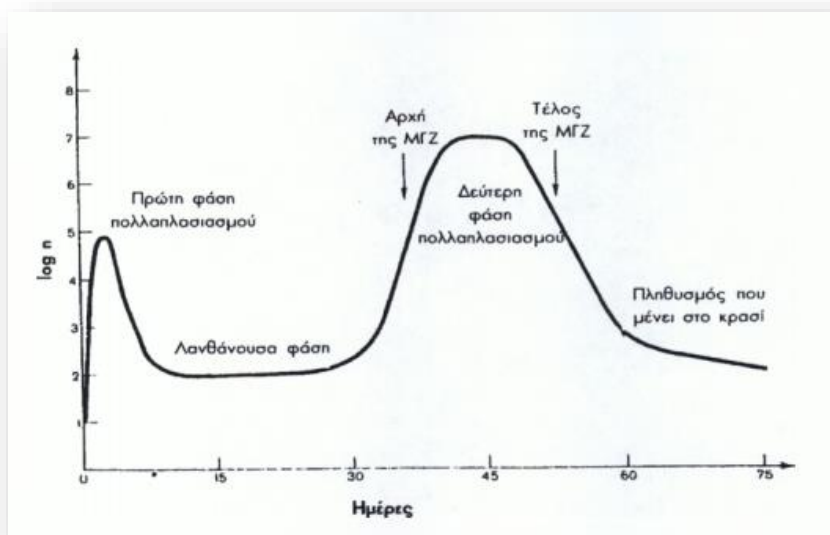
Μια ακόμη ευρεία ομάδα ενώσεων, που επηρεάζει τον οργανοληπτικό χαρακτήρα του κρασιού είναι οι **εστέρες**, που αποτελούν παράγωγα των ανωτέρων αλκοολών και σχηματίζονται με τη συνεργιστική δράση συνενζύμων.

Τέλος, στο τελικό προϊόν, σημαντική είναι η παρουσία των **θειωδών ενώσεων**. Το **διοξείδιο του θείου (SO₂)** παράγεται από τους ζυμομύκητες σε μικρές ποσότητες, 10-30 mg/L, ενώ ορισμένα στελέχη μπορούν να παράξουν μέχρι και 100 mg/L, ανάλογα και με τη σύσταση του μέσου στο οποίο αναπτύσσονται. Ακόμη προστίθεται στο κρασί επιπλέον ποσότητα, φέροντας αντιοξειδωτική και αντισηπτική δράση κατά μικροβίων και ενζύμων^[12]. Το **υδρόθειο (H₂S)** παράγεται σε πολύ μικρότερες ποσότητες της τάξεως του 1 mg/L είτε από φυσικά υποστρώματα είτε από τεχνητά (πρόσθετο SO₂), ενώ άλλα **δευτερεύοντα σουλφίδια** (διμεθυλοσουλφίδιο, διαιθυλοσουλφίδιο) παράγονται σε ποσότητες μερικών μg στο λίτρο.

1.4.2 ΜΗΛΟΓΑΛΑΚΤΙΚΗ ΖΥΜΩΣΗ (MLF)

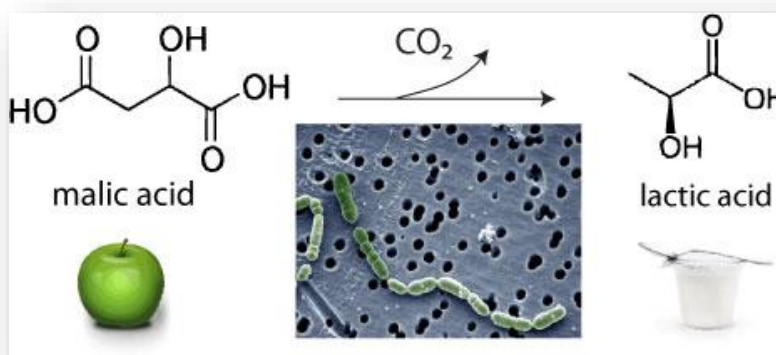
Συνήθως, μετά το τέλος της αλκοολικής, έπεται η **μηλογαλακτική ζύμωση** (κατά περιπτώσεις μπορούν να συμβούν παράλληλα), κατά την οποία μετατρέπεται το L-μηλικό οξύ προς L-γαλακτικό και διοξείδιο του άνθρακα, υπό την επίδραση μικροοργανισμών με κυριότερο το ένζυμο **Oenococcus oeni**. Το τελευταίο εμφανίζει ανθεκτικότητα σε υψηλές τιμές pH (<3,5), υψηλή περιεκτικότητα σε αλκοόλη (> 10% vol.), όπως και σε υψηλά επίπεδα διοξειδίου του θείου (50 mg/L), ενώ σε πιο ακραίες συνθήκες συνεισφέρουν στελέχη του γένους **Lactobacillus**, **Leuconostoc** και **Pediococcus**[4]. Για κάθε γραμμάριο μηλικού οξέος που μεταβολίζεται, παράγονται 0,67 g γαλακτικού οξέος και 0,33 g διοξειδίου του άνθρακα ενώ παράλληλα, τα βακτήρια που είναι υπεύθυνα για τη ζύμωση αυτή μπορούν να διασπάσουν 0,3-2 g υπολειμματικών σακχάρων/L προς το σχηματισμό 100 mg D-γαλακτικού οξέος/L, επιφέροντας αλλαγές στη φυσικοχημεία και τον οργανοληπτικό χαρακτήρα του τελικού προϊόντος^[11].

Η εξέλιξη της εν λόγω διεργασίας εξαρτάται σημαντικά από τον πολλαπλασιασμό των γαλακτικών βακτηρίων. Η ανάπτυξη του βακτηριακού πληθυσμού συντελείται σε δύο διαδοχικούς κύκλους. Ο πρώτος αρχίζει από τις πρώτες στιγμές της οινοποίησης και συμβαδίζει με την ανάπτυξη των ζυμών. Ο σχηματισμός της αλκοόλης όμως, παρεμποδίζει τον πολλαπλασιασμό τους για χρονικό διάστημα που κυμαίνεται από μερικές ημέρες μέχρι μερικές εβδομάδες. Η περίοδος αυτή αποτελεί τη λανθάνουσα φάση, στη διάρκεια της οποίας τα βακτήρια επιχειρούν να προσαρμοστούν στις νέες συνθήκες. Μετέπειτα, αρχίζει εκ νέου ο πολλαπλασιασμός τους, σηματοδοτώντας τον δεύτερο κύκλο της ανάπτυξής τους. Όταν ο αριθμός τους φτάσει σε ένα ορισμένο μέγεθος ($10^6/cm^3$), τότε μόνο ξεκινά η μηλογαλακτική ζύμωση, η εξέλιξη της οποίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί (Εικόνα 3) ^[13].



Εικόνα 3: Εξέλιξη της μηλογαλακτικής ζύμωσης^[13]

Αποτέλεσμα της ζύμωσης αυτής είναι η μείωση της ολικής οξύτητας του κρασιού, αφού ένα δικαρβονικό οξύ μετατρέπεται σε μονοκαρβονικό (Εικόνα 4), η βελτίωση των αρωμάτων και η σταθεροποίηση από βακτηριακή προσβολή μετά την εμφιάλωση^[11]. Πέρα από την κύρια βιομετατροπή, παράγονται ως παραπροϊόντα ακεταλδεΐδη, ακετοΐνη, 2,3 διμεθυλο-1 βουτανόλη και ισοβουτανόλη από ομοζυμωτικά βακτήρια, ενώ από ετεροζυμωτικά σχηματίζονται επιπλέον αλκοόλες όπως αιθανόλη, προπανόλη, ισοπροπανόλη, εξανόλη και οκτανόλη^{[11],[13]}.



Εικόνα 4: Μηλογαλακτική ζύμωση^[14]

Η παρουσία του μηλικού οξέος στο κρασί δίνει αρώματα και γεύσεις πράσινων, άγουρων φρούτων και μια ανεπιθύμητη τραχύτητα, σε αντίθεση με αυτή του

γαλακτικού οξέος, που παραπέμπει σε ώριμα φρούτα και άνθη. Η μηλογαλακτική ζύμωση θα πρέπει να λαμβάνει χώρα μετά τις διεργασίες διαύγασης και σταθεροποίησης και πριν το κρασί εμφιαλωθεί και η εξέλιξή της εξαρτάται σημαντικά από το ρυθμό ανάπτυξης των γαλακτικών βακτηρίων^[15]. Παρά τα εμφανή πλεονεκτήματά της, πρέπει να αναφερθεί ότι δεν συνίσταται για κάθε είδος και στυλ κρασιού. Εκτός αυτού, όταν διενεργείται κάτω από μη ελεγχόμενες συνθήκες μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τον οργανοληπτικό χαρακτήρα του κρασιού μέσα από παραγόμενες ενώσεις όπως οξικό οξύ και διάφορα πτητικά φαινολικά ή να θέσει σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία, παράγοντας επιβλαβείς για τον οργανισμό ενώσεις όπως καρβαμιδικό αιθυλεστέρα και βιογενείς αμίνες^[4].

1.5 ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΥ

Η καλλιέργεια των σταφυλιών αποτελεί μια από τις μεγαλύτερες καλλιέργειες φρούτων παγκοσμίως, με ετήσια παραγωγή περισσότερη από 60 εκατομμύρια τόνους^[16]. Από αυτή την ποσότητα, ένα ποσοστό καταλήγει στο τελικό προϊόν (κρασί) και το υπόλοιπο εντάσσεται στα απόβλητα του οινοποιείου.

Η σημασία αξιοποίησης των αποβλήτων αυτών φαίνεται εκ πρώτης όψεως από τον όγκο τους, ο οποίος αγγίζει κατά περιπτώσεις μέχρι και το 20% των παραγόμενων σταφυλιών^[17] και με μια δεύτερη, πιο επιστημονική προσέγγιση, από τη σύστασή τους, που όπως έχει διαπιστωθεί εμφανίζει ομοιότητες με αυτή του κρασιού. Επομένως, στα απόβλητα οινοποιίας αναμένεται να βρεθούν φαινολικά οξέα, στυλβενοειδή, φλαβονοειδή, ανθοκυάνες, φλαβονοειδή μονομερή (κατεχίνες) και πολυμερή φλαβονολών (προανθοκυανιδίνες)^{[18],[19]}.

Η σύσταση των εν λόγω παραπροϊόντων εξαρτάται τόσο από το στάδιο του κύκλου παραγωγής όσο και από την ποικιλία σταφυλιού απ' την οποία προέρχονται. Αναφορικά με το πρώτο κριτήριο, μπορούν να διακριθούν σε υπολείμματα που προκύπτουν:

- **Μετά τη συγκομιδή.** Μετά τις εργασίες στο αμπέλι (κλάδεμα, τρύγος) μένει πίσω μεγάλος όγκος αναξιοποίητης πρώτης ύλης, αποτελούμενος από βλαστούς, φύλλα και κληματίδες. Οι βλαστοί χαρακτηρίζονται από την παρουσία λιγνίνης σε ποσοστό 20% επί ξηρής βάσης, η οποία εάν υδρολυθεί δύναται να δώσει φαινόλες, αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες και οξέα. Τα φύλλα, παρά το γεγονός ότι είναι πλούσια σε βιοδραστικές ενώσεις, συνήθως μένουν αναξιοποίητα, ενώ οι κληματίδες (κλαδιά) της αμπέλου αποτελούν πηγή χαρτοπολτού, αιθανόλης, μεθανόλης, καύσιμης βιομάζας, βιοτασιενεργών κ.ά.^[20]

- **Μετά τον απορραγισμό και τη σύνθλιψη.** Τα στάδια του απορραγισμού και της σύνθλιψης έχουν ως αποτέλεσμα την απομόνωση των βοστρύχων των σταφυλιών, ενός ακόμη τμήματος των στερεών αποβλήτων της οινοποίησης. Καθώς αποτελούνται σε μεγάλο βαθμό από ξυλώδεις ιστούς, προσφέρονται για βιομηχανικές διεργασίες βιομετατροπής λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε λιγνίνη, κυτταρίνη και ημικυτταρίνη, ενώ σε σύγκριση με άλλες πηγές λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας περιέχουν επιπλέον και συμπυκνωμένες τανίνες με τη μορφή προανθοκυανιδών^[21].
- **Μετά το πιεστήριο.** Τα κουκούτσια (γίγαρτα) αποτελούν πηγή πρωτεϊνών και υδατανθράκων, ενώ κατακτούν όλο και περισσότερο έδαφος στην αγορά ως ένα ιδιαίτερο μαγειρικό λάδι λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε ακόρεστα λιπαρά οξέα (λινελαϊκό οξύ 72-76% w/w), συνεισφέροντας στην καρδιαγγειακή υγεία και τη διατήρηση της χοληστερίνης σε χαμηλά επίπεδα. Η σάρκα των σταφυλιών που διαχωρίζεται από τον κύριο όγκο του κρασιού μαζί με τα γίγαρτα έχει χρησιμοποιηθεί ως ζωτροφή, ωστόσο τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες για ταυτοποίηση και απομόνωση βιοδραστικών ενώσεων όπως φλαβανόλες και ανθοκυάνες^[22].
- **Υπολείμματα μετά τη ζύμωση.** Ένα ακόμη στερεό απόβλητο της διαδικασίας οινοποίησης είναι η οινολάσπη. Σύμφωνα με τον Κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 479/2008, «οινολάσπη» ορίζεται ως (α) το υπόλειμμα που συσσωρεύεται στα δοχεία τα οποία περιέχουν οίνο, μετά τη ζύμωση, κατά την αποθήκευση ή μετά από επιτρεπόμενη επεξεργασία, (β) το υπόλειμμα της διήθησης ή της φυγοκέντρωσης του προϊόντος που αναφέρεται στο στοιχείο (α), (γ) το υπόλειμμα που συσσωρεύεται στα δοχεία τα οποία περιέχουν γλεύκος σταφυλιών, κατά την αποθήκευση ή μετά από επιτρεπόμενη επεξεργασία και (δ) το υπόλειμμα της διήθησης ή της φυγοκέντρωσης του προϊόντος που αναφέρεται στο στοιχείο (γ). **(Καν. ΕΚ 479/2008)**. Είναι πλούσια σε β-γλυκάνες, λόγω των ζυμομυκήτων που απέμειναν από τη ζύμωση, όπως επίσης και σε τρυγικό οξύ και αιθανόλη. Η ποσοστιαία αναλογία των επιμέρους συστατικών της ποικίλει ανάλογα με τη χημική σύσταση του οίνου απ' τον οποίο προήλθε, καθώς και την περίοδο εκβλάστησης των αμπελώνων. Η οινολάσπη εμφανίζει πληθώρα εφαρμογών, αφού με επεξεργασία μπορούν να προκύψουν πολλά προϊόντα προστιθέμενης αξίας όπως αιθανόλη και τρυγικό οξύ, αλλά και φαινολικές ενώσεις (γαλλικό οξύ) που έχουν προέλθει από ενζυμική υδρόλυση και μετατροπή πολυφαινόλων. Ακολουθεί μια ενδεικτική σύσταση οινολάσπης που έχει προέλθει από ερυθρή ποικιλία^[23].

Πίνακας 5: Σύσταση οινολάσπης από ερυθρή οينوποίηση^[23]

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΗ
Υδατάνθρακες (% w/v)	5,6
Ινώδεις ουσίες (% w/w)	-
Τέφρα (% w/w)	-
Άζωτο (mg/L)	413
Αμμωνιακό άζωτο (mg/L)	31,8
Φώσφορος (mg/L)	48,5
Στερεά (g/L)	85,0
COD (g/L)	102,6
BOD (g/L)	70,3

Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 5, το οργανικό φορτίο των αποβλήτων είναι ιδιαίτερα υψηλό και καθώς δεν βιοαποικοδομείται εύκολα, δεν θεωρείται οικολογικά συνετό αυτά να απορρίπτονται ακατέργαστα στο περιβάλλον ή να οδηγούνται προς κομποστοποίηση. Ακόμη, οι υψηλές συγκεντρώσεις των περιεχόμενων φαινολικών ενώσεων οδηγούν στην εμφάνιση βιοτοξικών φαινομένων που είναι ικανά να υποβαθμίσουν το φυσικό περιβάλλον^[24].

Η αξιοποίηση των παραπροϊόντων, υποπροϊόντων ή αποβλήτων οينوποιίας κρίνεται σημαντική όχι μόνο για οικολογικούς αλλά και για οικονομικούς λόγους, αφού μπορεί να συνεισφέρει στην παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας (νέα συστατικά τροφίμων, συμπληρώματα διατροφής, φαρμακευτικά και καλλυντικά είδη)^[25] στα πλαίσια του οικονομικού μοντέλου της κυκλικής οικονομίας.

Η έννοια της κυκλικής οικονομίας έρχεται να ανταποκριθεί στις απαιτήσεις της σύγχρονης κοινωνίας για αιφόρο ανάπτυξη, ανατρέποντας το ήδη υπάρχον γραμμικό μοντέλο, με βάση το οποίο κάθε προϊόν φτάνει αναπόφευκτα στο «τέλος της ωφέλιμης ζωής» του. Συνεπώς, η μετάβαση σε μια κυκλική οικονομία προϋποθέτει επανεστίαση της προσέγγισης των επιχειρήσεων απέναντι στη γραμμική παραγωγή, αλλά και διάθεση κεφαλαίων από την πλευρά δημόσιων και διεθνών κοινωνικών φορέων^[26].



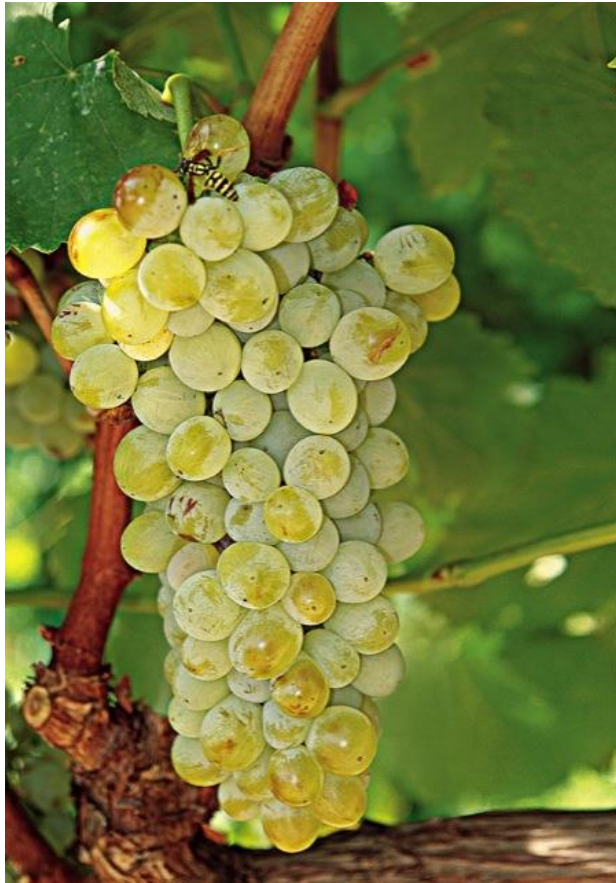
Εικόνα 5: Σχηματική απεικόνιση του μοντέλου της κυκλικής οικονομίας

1.6 ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΠΡΟΣ ΜΕΛΕΤΗ

1.6.1 ΑΣΥΡΤΙΚΟ

Αποτελεί μια από τις σπουδαιότερες και πιο διαδεδομένες ελληνικές ποικιλίες, με καταγωγή το νησί της Σαντορίνης. Πρόκειται για μια σπάνια λευκή ποικιλία που δύναται να δώσει ξηρά και γλυκά κρασιά (Vinsanto), με τα πρώτα να επικρατούν, ενώ χαρακτηρίζεται από υψηλές οξύτητες και έντονη ορυκτότητα.

Το Ασύρτικο κυριαρχεί στον οίνο με Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης (ΠΟΠ) Σαντορίνης και δίνει κρασιά με γεμάτο σώμα, έντονη οξύτητα, μεταλλικό χαρακτήρα και ήπια αρώματα φρούτων. Εστιάζει κατά βάση στη δομή, το εκχύλισμα και τον γευστικό όγκο και λιγότερο στον αρωματικό χαρακτήρα και έχει την ικανότητα να προσαρμόζεται σε διαφορετικά εδάφη και κλίματα. Για το λόγο αυτό, έχει φυτευθεί στις περισσότερες ελληνικές αμπελουργικές ζώνες, από γειτονικά νησιά του Αιγαίου μέχρι και τη Μακεδονία. Σε αυτές τις περιοχές ωστόσο, το Ασύρτικο, παρά το γεγονός



Εικόνα 6: Ασύρτικο^[28]

ότι διατηρεί την υψηλή του οξύτητα, παρουσιάζει εντονότερα πρωτογενή αρώματα φρούτων που είναι διακριτά τόσο με την όσφρηση όσο και με τη γεύση.

Αναφορικά με το γλυκό κρασί, τα σταφύλια συλλέγονται όψιμα και «λιάζονται» για αρκετές ημέρες με αποτέλεσμα τη συμπύκνωση των σακχάρων και των αρωμάτων. Μετά την πολυετή ωρίμανση σε βαρέλια δρυός, θα αποδώσουν κρασιά με έντονα αρώματα, δομή και πολυπλοκότητα που επιδέχονται περεταίρω παλαίωση στη φιάλη.

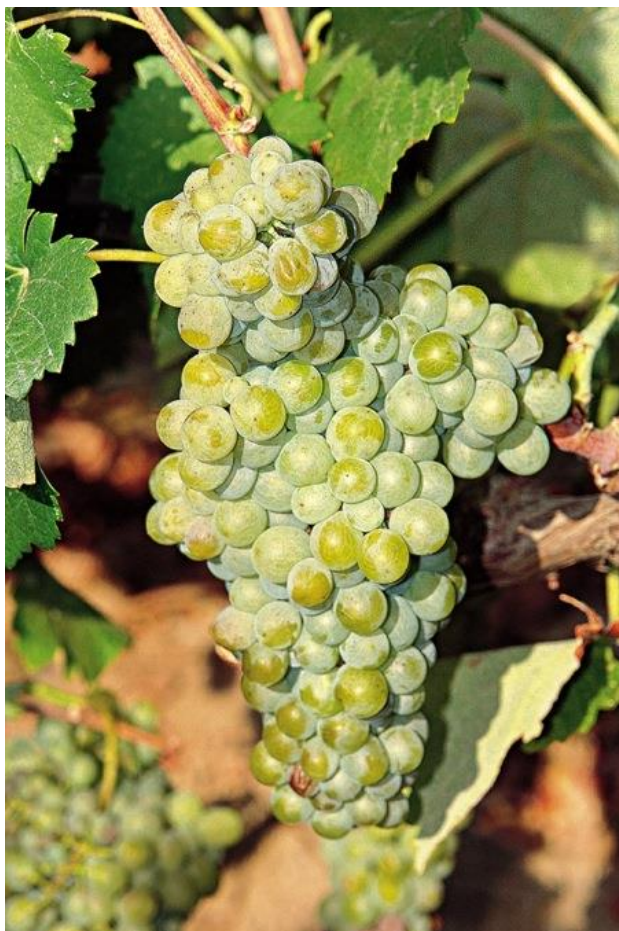
Το 2014, έγινε απόπειρα για παραγωγή της ποικιλίας στην Αυστραλία, καθιστώντας το Ασύρτικο την πρώτη ελληνική ποικιλία που φυτεύτηκε εκτός

Ελλάδας σε εμπορική κλίμακα, ενώ η Νότιος Αφρική αναμένεται να ακολουθήσει^[27].

1.6.2 ΜΑΛΑΓΟΥΖΙΑ

Μέχρι και το 1970, επρόκειτο για μια σχεδόν εξαφανισμένη ελληνική ποικιλία και γνωστή από ελάχιστους οινοπαραγωγούς. Μετά από επίμονες προσπάθειες και εργασία πανεπιστημιακών καθηγητών, αμπελουργών και οιολόγων κατάφερε όχι μόνο να διασωθεί αλλά και να επικρατήσει στον ελληνικό αμπελώνα, παρακινώντας τους παραγωγούς να στραφούν προς τις γηγενείς ποικιλίες και να ανακαλύψουν την αναξιοποίητη δυναμική τους.

Τα κρασιά προερχόμενα από το σταφύλι της Μαλαγουζιάς έχουν απαλό κιτρινοπράσινο χρώμα με ιδιαίτερα έντονη μύτη, όπου ανιχνεύονται αρώματα



Εικόνα 7: Μαλαγουζιά^[29]

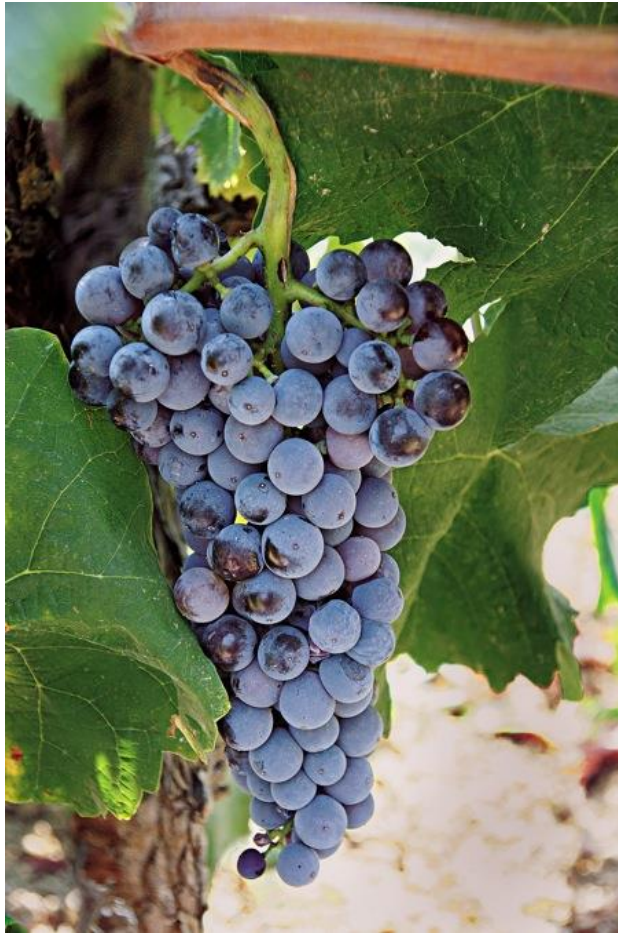
ροδάκινου, λουλουδιών και πράσινης πιπεριάς. Τα επίπεδα της αλκοόλης είναι μέτρια ενώ η οξύτητα υψηλή, συνθέτοντας ένα ισορροπημένο και καλώς δομημένο ξηρό ή γλυκό κρασί. Τόπος καταγωγής της εν λόγω ποικιλίας θεωρείται η δυτική πλευρά της κεντρικής Ελλάδας και συγκεκριμένα η Αιτωλοακαρνανία, ενώ σήμερα έχει εξαπλωθεί σε διάφορες αμπελουργικές ζώνες της χώρας.

Καθώς αποτελεί μια εξαιρετικά αρωματική ποικιλία, δίνεται ιδιαίτερη έμφαση κατά την περίοδο του τρύγου, ώστε τα επίπεδα της αλκοόλης να βρίσκονται μεταξύ 12,5% και 13,5% ώστε να αποδοθούν στο μέγιστο τα αρώματα και ο χαρακτήρας του κρασιού.

Αναφορικά με την ξηρή Μαλαγουζιά, μπορεί να εξελιχθεί στη φιάλη για 4 ή περισσότερα χρόνια, ενώ τα γλυκά κρασιά προερχόμενα από τη Μαλαγουζιά μπορούν να παλαιώσουν μέχρι και επτά. Σε ορισμένες περιπτώσεις, συναντάται η παλαίωση σε βαρέλι, ενώ η πλειοψηφία των παραγωγών επιλέγει την άμεση εμπορική της διάθεση^[27].

1.6.3 ΞΙΝΟΜΑΥΡΟ

Πρόκειται για ποικιλία αμπέλου της Κεντροδυτικής Μακεδονίας με κύρια κέντρα καλλιέργειας την αμπελουργική ζώνη της Νάουσας (Νομός Ημαθίας), Αμυνταίου, Γουμένισσας, Σιάτιστας, Βελβεντού και Ραψάνης^[30]



Εικόνα 8: Ξινόμαυρο^[32]

Το όνομα της ποικιλίας αυτής θεωρείται απόλυτα περιγραφικό, καθώς δίνει έμφαση στην όξινη γεύση της και το μαυροκόκκινο χρώμα των ραγών της, ενώ θεωρείται μια από τις πιο απαιτητικές ποικιλίες του χαρτογραφημένου ελληνικού αμπελώνα. Μετρίως ασβεστώδη εδάφη, καλή αποστράγγιση, αφθονία σε κάλιο, προσεγμένη πυκνότητα φύτευσης, καλή διαχείριση του «φυλλικού τείχους» και προσεκτική επιλογή του κλώνου που θα φυτευτεί είναι μερικά από τα σημεία που θεωρούνται καθοριστικά εκτός του οινοποιείου, ενώ ιδιαιτερότητες συναντώνται και κατά την οινοποίηση και την παλαίωση.

Το Ξινόμαυρο χαρακτηρίζεται ως μια πολυδυναμική ποικιλία, αφού

παράγει μια μεγάλη γκάμα κρασιών, τα οποία μπορεί να είναι κόκκινα, ροζέ ή “blancs de noirs”, ξηρά, ημίξηρα ή ημίγλυκα, ήσυχα ή αφρώδη. Το χρώμα του ποικίλει από ρουμπινί μέχρι βαθύ βιολετί, ενώ στα τυπικά αρώματα περιλαμβάνονται αυτά της ντομάτας, ελιάς, δαμάσκηνου, καπνού και φραγκοστάφυλου. Προσφέρεται για μακρόχρονη παλαίωση, λόγω του έντονα τανικού του χαρακτήρα και της πολυπλοκότητας που εξελίσσεται τόσο στο βαρέλι όσο και στη φιάλη^[31].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΙΑΣ

2.1 ΞΗΡΑΝΣΗ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ

Η ξήρανση των στερεών είναι μια διεργασία που αποσκοπεί στην απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του περιεχόμενου νερού ή άλλου υγρού της πρώτης ύλης, ώστε πρακτικά να σταματούν οι μικροβιακές δράσεις που λαμβάνουν χώρα σε συνήθεις τιμές ενεργότητας (0,2-0,8). Πέραν της συντήρησης, η ξήρανση μπορεί να έχει επιπλέον στόχους, όπως τη μείωση του όγκου που διευκολύνει την μεταφορά και αποθήκευση.

Το νερό ή τα άλλα υγρά μπορούν να απομακρυνθούν από τα στερεά μηχανικά με πρέσες ή φυγόκεντρες ή μέσω θερμικής κατεργασίας (εξάτμιση). Εν γένει, η μηχανικές κατεργασίες είναι πιο οικονομικές γ' αυτό συνίσταται η κατά το δυνατόν μεγαλύτερη απομάκρυνση υγρασίας μέσω αυτών, πριν την εισαγωγή της πρώτης ύλης σε θερμαινόμενο ξηραντήρα.

Η **ξηράνση (drying)** αποτελεί έναν σχετικό όρο που εκφράζει τη μείωση του περιεχόμενου υγρού από μια αρχική τιμή σε μια αποδεκτή τελική τιμή. Διαφέρει από τη **συμπύκνωση (concentration)** ως προς το τελικό περιεχόμενο υγρού στην πρώτη ύλη, το οποίο είναι χαμηλότερο στην περίπτωση της ξήρανσης. Αντί του όρου ξήρανση πολλές φορές χρησιμοποιείται και ο όρος **αφυδάτωση (dehydration)**, αν και ο όρος αυτός αντιστοιχεί καλύτερα σε πλήρη απομάκρυνση νερού/υγρού.

Τα στερεά που πρόκειται να ξηραθούν μπορεί να βρίσκονται σε διαφορετικές μορφές (νιφάδες, κόκκοι, κρύσταλλοι, σκόνη, πλάκες, συνεχή φύλλα) και να φέρουν πολύ διαφορετικές ιδιότητες. Το υγρό που πρόκειται να εξατμιστεί μπορεί να βρίσκεται στην επιφάνεια του στερεού, όπως κατά την ξήρανση στερεών κρυστάλλων, εξ' ολοκλήρου στο εσωτερικό του στερεού όπως κατά την απομάκρυνση διαλύτη από ένα φύλλο πολυμερούς, ή εν μέρει έξω και εν μέρει στο εσωτερικό. Το ξηραμένο προϊόν ενδέχεται να υποστεί έντονη θερμική κατεργασία ή να απαιτεί προσεκτική επεξεργασία σε χαμηλές ή μέτριες θερμοκρασίες λόγω ευαίσθητων, μη θερμοάντοχων περιεχόμενων συστατικών. Ακόμη μια ειδοποιός διαφορά είναι η τροφοδοσία του ξηραντήρα που χρησιμοποιείται (υγρή, αέρια, κλίνες). Κατά συνέπεια, στην αγορά διατίθενται πολλά είδη ξηραντήρων τα οποία παρουσιάζουν διαφορές τόσο ως προς τον τρόπο με τον οποίο κινούνται τα στερεά μέσα στη ζώνη ξήρανσης, όσο και στον τρόπο με τον οποίο μεταφέρεται η θερμότητα.

Συνεπώς, η ξήρανση είναι μια σύνθετη διεργασία που περιλαμβάνει τη σταδιακή μεταφορά μάζας και θερμότητας, όπως επίσης και διάφορες φυσικοχημικές μεταβολές, οι οποίες ενδέχεται να προκαλέσουν αλλαγές στην ποιότητα του προϊόντος. Στις φυσικές μεταβολές περιλαμβάνεται η συρρίκνωση και η κρυστάλλωση, ενώ οι χημικές αφορούν αντιδράσεις που οδηγούν σε αλλαγές στο χρώμα, την υφή και την οσμή (κατά κύριο λόγο) του στερεού προϊόντος^{[33],[34]}.

2.1.1 ΓΕΝΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΣΤΗΝ ΞΗΡΑΝΣΗ

Εξετάζοντας την περίπτωση ξήρανσης στερεού/ημιστερεού κατά την επαφή του με αέριο δεδομένης θερμοκρασίας και υγρασίας, εντοπίζεται μια χαρακτηριστική συμπεριφορά που μπορεί να περιγράψει την εν λόγω διεργασία.

Αμέσως μετά την πρώτη επαφή του υλικού με το μέσο ξήρανσης, η θερμοκρασία του πρώτου μεταβάλλεται μέχρι να φτάσει σε σταθερή τιμή. Η θερμοκρασία του υλικού και κατά συνέπεια ο ρυθμός ξήρανσης αυτού, μπορεί να αυξηθεί ή να μειωθεί μέχρι να επιτευχθούν σταθερές συνθήκες, κατά τις οποίες η θερμοκρασία της επιφάνειας του υλικού είναι η θερμοκρασία υγρού βολβού του μέσου ξήρανσης. Στο εσωτερικό του υλικού όμως, υπάρχει καθυστέρηση στη μεταφορά μάζας και θερμότητας, επομένως οι θερμοκρασίες των επιμέρους σημείων αργούν να εξισωθούν με τη θερμοκρασία υγρού βολβού. Η περίοδος κατά την οποία η μεταφορά υγρασίας προς την επιφάνεια του υλικού είναι ταχύτερη από την εξάτμιση από την επιφάνειά του, καλείται **περίοδος σταθερού ρυθμού ξήρανσης (constant-rate drying period)**. Το βραδύτερο και κατά συνέπεια ελέγχον στάδιο της διεργασίας είναι ο ρυθμός εξάτμισης του νερού από την επιφάνεια του υλικού προς τον περιβάλλοντα χώρο, ενώ η επιφάνειά του είναι κορεσμένη με νερό.

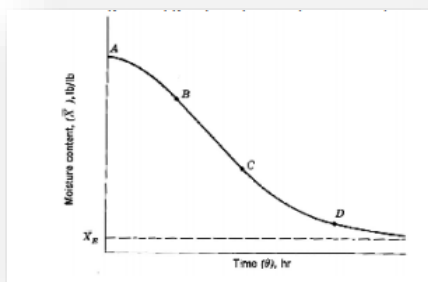
Η προηγούμενη περίοδος τελειώνει όταν το υλικό αποκτήσει μια **κρίσιμη υγρασία (critical moisture content)**, η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε υλικό. Μετέπειτα, η επιφανειακή θερμοκρασία του αυξάνει τείνοντας στη θερμοκρασία ξηρού βολβού του αέρα, ενώ ο ρυθμός ξήρανσης ελαττώνεται. Εδώ, η μεταφορά υγρασίας προς την επιφάνεια του υλικού είναι το ελέγχον στάδιο και η επιφάνειά του δεν είναι πλέον κορεσμένη σε νερό. Η περίοδος αυτή καλείται **περίοδος ελαττούμενου ρυθμού ξήρανσης (falling-rate drying period)** και είναι η μεγαλύτερη σε διάρκεια, παρά το γεγονός ότι η αφαιρούμενη υγρασία είναι πολύ μικρότερη συγκριτικά.

Ο ρυθμός της ξήρανσης τείνει στο μηδέν όταν η υγρασία της πρώτης ύλης λάβει την τιμή της υγρασίας ισορροπίας (\bar{X}_E , **equilibrium moisture content**). Στις εικόνες που ακολουθούν (Εικόνα 9 & Εικόνα 10) απεικονίζονται δύο τυπικές **καμπύλες ξήρανσης (drying curves)** για σταθερές συνθήκες ξήρανσης όπως είναι η θερμοκρασία του μέσου θέρμανσης, η παροχή και η υγρασία του.

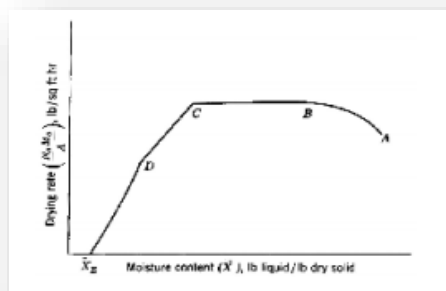
Η περίοδος ξήρανσης του τμήματος AB (και στις δύο εικόνες), είναι η αρχική μεταβατική περίοδος κατά την οποία το υλικό τείνει προς τις σταθερές συνθήκες. Το τμήμα BC αντιπροσωπεύει την περίοδο σταθερού ρυθμού ξήρανσης, όπου ολόκληρη η εξωτερική επιφάνεια του στερεού είναι κορεσμένη με νερό. Η ξήρανση επιτελείται με τη μετάβαση υδρατμού από την επιφάνεια του υγρού, μέσω ενός υμενίου αέρα, προς την κύρια μάζα του ρεύματος θερμού αέρα. Η κινούσα δύναμη που προκαλεί την κίνηση των υδρατμών είναι η διαφορά τάσης των υδρατμών μεταξύ της επιφάνειας και της κύριας μάζας του αέρα.

Η ξήρανση συνεχίζει με σταθερό ρυθμό, ενώ η μάζα που απομακρύνεται από την επιφάνεια του υλικού αποκαθίσταται συνεχώς από την εσωτερική υγρασία που κινείται προς τα έξω. Στα στερεά υλικά με μεγάλα διάκενα, η κίνηση ελέγχεται από

την επιφανειακή τάση και τις βαρυτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μέσα στο στερεό υλικό. Σε στερεά με ινώδη ή άμορφη δομή, η κίνηση του υγρού γίνεται με διάχυση διαμέσου του στερεού.



Εικόνα 11: Υγρασία συναρτήσει του χρόνου-Καμπύλη ξήρανσης για σταθερές συνθήκες ξήρανσης^[35]



Εικόνα 9: Εικόνα 10: Ρυθμός ξήρανσης συναρτήσει της υγρασίας- Καμπύλη ξήρανσης για σταθερές συνθήκες ξήρανσης^[35]

Στο σημείο C, το υλικό έχει φτάσει στην κρίσιμη υγρασία του. Εδώ, το ποσοστό της περιεχόμενης υγρασίας στο στερεό είναι οριακά αρκετό για να εφοδιάσει με υγρό την ελεύθερη επιφάνεια.

Το τμήμα CD αντιστοιχεί στην **πρώτη περίοδο του μειούμενου ρυθμού ξήρανσης (first falling-rate period)**, όπου το ποσοστό υγρού στην επιφάνεια του υλικού συνεχώς μειώνεται, καθώς ο ρυθμός της κίνησης του υγρού προς την επιφάνεια είναι μικρότερος από το ρυθμό απομάκρυνσής του από το αέριο ρεύμα. Εν τέλει, στο σημείο D δεν υπάρχει πλέον σημαντικό ποσοστό της επιφάνειας που να είναι κορεσμένο με υγρό, ενώ το μικρό τμήμα που παραμένει κορεσμένο, ξηραίνεται με μετάδοση θερμότητας από το θερμό ρεύμα αέρα με συναγωγή.

Για ποσοστά υγρασίας μικρότερα απ' αυτά του σημείου D, η ξήρανση λαμβάνει χώρα αποκλειστικά στο εσωτερικό του στερεού και καθώς το ποσοστό υγρασίας συνεχίζει να μειώνεται, η απόσταση για τη διάχυση της θερμότητας και τη μεταφορά της μάζας μεγαλώνει. Τελικά, η κινούσα δύναμη (διαφορά συγκεντρώσεων) ελαττώνεται μέχρις ότου η υγρασία λάβει την κρίσιμη τιμή της και συνεπώς δεν υπάρχει περαιτέρω ξήρανση. Η υγρασία ισορροπίας επιτυγχάνεται όταν η τάση ατμών πάνω από το στερεό είναι ίση με την μερική πίεση των υδρατμών στο ρεύμα αέρα. Αυτή η περίοδος καλείται **δεύτερη περίοδος μειούμενου ρυθμού ξήρανσης (second falling-rate period)**^[35].

Ορισμένα υλικά εμφανίζουν μια, δύο ή και τρεις περιόδους μειούμενου ρυθμού ξήρανσης. Αυτό αποδίδεται στη διαφορετική συμπεριφορά υγροσκοπικών και μη υγροσκοπικών υλικών. Σύμφωνα με αυτή τη θεώρηση, μη υγροσκοπικά υλικά είναι εκείνα στα οποία η μερική πίεση του νερού στο υλικό είναι ίση με την τάση ατμών του νερού και εμφανίζουν μία μόνο περίοδο ελαττούμενου ρυθμού ξήρανσης. Υγροσκοπικά είναι τα υλικά στα οποία η μερική πίεση του νερού στο υλικό γίνεται

χαμηλότερη από την τάση ατμών του νερού σε ορισμένη τιμή υγρασίας. Αυτά τα υλικά εμφανίζουν δυο ή και τρεις περιόδους ελαττούμενου ρυθμού ξήρανσης^[34].

2.1.2 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΞΗΡΑΝΣΗΣ

Η εξίσωση που περιγράφει το φαινόμενο της ξήρανσης είναι σχετικά απλή, γεγονός που διευκολύνει το σχεδιασμό ενός ξηραντήρα, κατά τον οποίο απαιτούνται επαναληπτικοί υπολογισμοί με τη χρήση της και περιγράφεται παρακάτω:

$$-\frac{dX}{dt} = K(X - X_e) \quad (2.1)$$

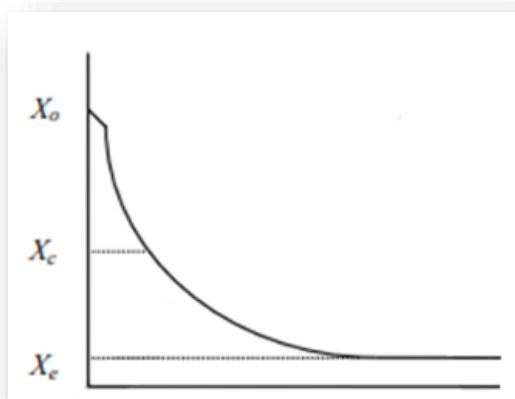
Με αριθμητική ολοκλήρωση προκύπτει:

$$X = X_e + (X_0 - X_e) \exp(-Kt) \quad (2.2)$$

Όπου K η σταθερά της ξήρανσης (s^{-1}) που περιγράφει την κινητική της διεργασίας. Η σταθερά αυτή εξαρτάται από τις μεταβλητές της διεργασίας στην ξήρανση με ρεύμα αέρα με βάση τη σχέση:

$$K = k_o x_o^{k_1} T^{k_2} u^{k_3} a_w^{k_4} \quad (2.3)$$

Όπου x_o χαρακτηριστικό μέγεθος δείγματος (m), T η θερμοκρασία του αέρα (K), u η ταχύτητα του αέρα (m/s) και a_w η ενεργότητα του νερού. Η εκθετική καμπύλη υγρασίας χρόνου (Εικόνα 11) αποτελεί την χαρακτηριστική καμπύλη του φαινομένου.



Εικόνα 12: Χαρακτηριστική καμπύλη ξήρανσης^[35]

Εδώ X_0 η αρχική υγρασία του υλικού που ξηραίνεται, X_c η κρίσιμη υγρασία του στερεού και X_e η υγρασία ισορροπίας μετά το τέλος της διεργασίας (5-10%), όλες εκφρασμένες σε κιλά υγρασίας ανά κιλό ξηρού στερεού (kg H₂O/kg ξ.στ.)

Η καμπύλη αυτή (Εικόνα 11) μπορεί να χαραχθεί από πειραματικά δεδομένα ξήρανσης με βάση τον τύπο:

$$X = \frac{m - m_{\xi,στ.}}{m_{\xi,στ.}} \quad (2.4)$$

όπου X η υγρασία του στερεού (kg H₂O/kg ξ.στ.) και m η μάζα του δείγματος (kg) την εκάστοτε χρονική στιγμή, $m_{\xi,στ.}$ η μάζα του ξηρού στερεού (kg), δηλαδή η μάζα του δείγματος στο πέρας της ξήρανσης^[36].

2.1.3 ΤΥΠΟΙ ΞΗΡΑΝΤΗΡΩΝ

Οι ξηραντήρες που έχουν αναπτυχθεί κατά καιρούς για χρήση στη βιομηχανία διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τον τρόπο με τον οποίο διαχειρίζονται το υλικό. Γι' αυτό το λόγο σε κάθε βιομηχανία χρησιμοποιούνται διαφορετικοί τύποι, ανάλογα με τις ανάγκες και τις απαιτήσεις.

Δύο μεγάλες κατηγορίες στις οποίες εμπίπτουν οι ξηραντήρες με βάση την αρχή λειτουργίας τους είναι οι **αδιαβατικοί** (adiabatic) ή **άμεσοι (direct)** και **μη αδιαβατικοί (nonadiabatic)** ή **έμμεσοι (indirect)**. Ορισμένες μονάδες ωστόσο, συνδυάζουν αδιαβατική και μη αδιαβατική ξήρανση και καλούνται άμεσοι-έμμεσοι ξηραντήρες.

Στους αδιαβατικούς η θερμότητα εξάτμισης της υγρασίας παρέχεται από το ρεύμα αέρα, το οποίο ταυτόχρονα απάγει τις ποσότητες που εξατμίζονται κάθε στιγμή. Επομένως, η θερμοκρασία του υλικού παραμένει κατά προσέγγιση ίση με τη θερμοκρασία υγρού βολβού. Στους μη αδιαβατικούς η θερμότητα εξάτμισης παρέχεται με ακτινοβολία ή με αγωγή, καθώς το υλικό έρχεται σε επαφή με επιφάνεια θέρμανσης. Εδώ η θερμοκρασία του υλικού αυξάνει και οι υδρατμοί που σχηματίζονται, απομακρύνονται με κενό ή με κάποιο αέριο.

Οι αδιαβατικοί ξηραντήρες κατηγοριοποιούνται περεταίρω σε ξηραντήρες **με ρεύμα αέρα** και ξηραντήρες **με αιώρηση σταγονιδίων του υλικού σε ρεύμα αέρα**. Στους πρώτους, η πρώτη ύλη μπορεί να βρίσκεται ακίνητη πάνω σε ράφια (**ξηραντήρες θαλάμου, ξηραντήρες σήραγγας**), ή να μετακινείται συνεχώς (**ξηραντήρες με μεταφορική ταινία, περιστρεφόμενοι ξηραντήρες**). Στους ξηραντήρες με αιώρηση σταγονιδίων ανήκουν οι **ξηραντήρες ψεκασμού, πνευματικής μεταφοράς** και ξηραντήρες **ρευστοστερεάς κλίνης**.

Οι βασικότεροι μη αδιαβατικοί ξηραντήρες αποτελούνται από τους **ξηραντήρες τυμπάνου, κενού και θαλάμους ξήρανσης υπό κατάψυξη** (που ανήκουν και αυτοί στους ξηραντήρες κενού)^[37].

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 6) αναγράφονται ενδεικτικά διάφοροι τύποι ξηραντήρων, που επιλέγονται για χρήση ανάλογα με τη φύση της διαθέσιμης πρώτης ύλης.

Πίνακας 6: Κατηγορίες ξηραντήρων με βάση το χειρισμό του προς ξήρανση υλικού^[35]

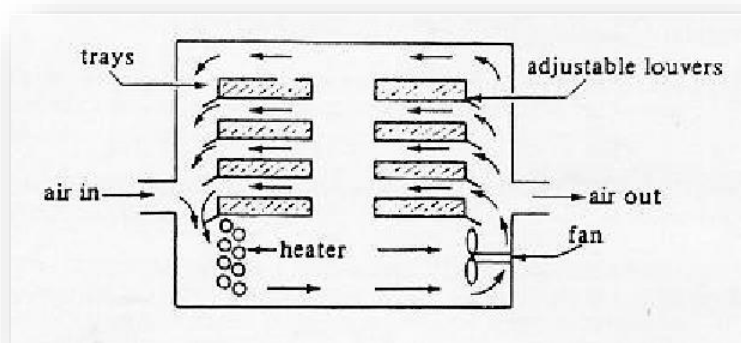
ΤΥΠΟΙ ΥΛΙΚΩΝ	ΞΗΡΑΝΤΗΡΕΣ
Υλικά σε μορφή φύλλων ή υλικά μεταφερόμενα με ταινία ή δίσκους	Α. Ασυνεχούς λειτουργίας (batch) <ol style="list-style-type: none"> 1. Ατμόσφαιρας (atmospheric) 2. Κενού (vacuum) Β. Συνεχούς λειτουργίας (continuous) <ol style="list-style-type: none"> 1. Σήραγγας (tunnel)
Κοκκώδη υλικά	Α. Περιστροφικοί (rotary) <ol style="list-style-type: none"> 1. Τυπικοί (standard) 2. Roto-Louvre Β. Τουρμπίνας (turbo) Γ. Μεταφορικής ταινίας (conveyor) Δ. Φίλτρου (filter)
Υλικά σε συνεχή φύλλα	Α. Κυλινδρικοί (cylinder) Β. Festoon
Πάστες και υλικά μεγάλου ιξώδους	Α. Ανάμιξης (agitator) <ol style="list-style-type: none"> 1. Ατμόσφαιρας (atmospheric) 2. Κενού (vacuum)
Υλικά σε διάλυμα	Α. Τυμπάνων (drum) <ol style="list-style-type: none"> 1. Ατμόσφαιρας (atmospheric) 2. Κενού (vacuum) Β. Εκνέφωσης (spray)
Ειδικά υλικά	Α. Υπέρυθρης ακτινοβολίας Β. Διηλεκτικής θέρμανσης Γ. Λυοφιλίωσης (freeze)

2.1.4 ΞΗΡΑΝΣΗ ΣΕ ΡΕΥΜΑ ΘΕΡΜΟΥ ΑΕΡΑ

Πρόκειται για μια μέθοδο τεχνητής ξήρανσης, η οποία εφαρμόζεται κατά κύριο λόγο σε ξηραντήρες θαλάμου με ράφια (σε ατμοσφαιρικές συνθήκες ή κενό), σήραγγες ξηράνσεως, ξηραντήρες μεταφορικής ταινίας και περιστρεφόμενα ξηραντήρια.

Η θέρμανση στους ατμοσφαιρικούς ξηραντήρες επιτυγχάνεται με τη χρήση θερμού αέρα ή καυσίμου, το οποίο εισέρχεται στην υψηλότερη δυνατή θερμοκρασία, ώστε να επιταχυνθεί ο ρυθμός της ξήρανσης. Δύο βασικοί περιορισμοί για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας εισόδου είναι τα θερμοευαίσθητα συστατικά της πρώτης ύλης και το γενικότερο κόστος της θέρμανσης του αερίου που χρησιμοποιείται.

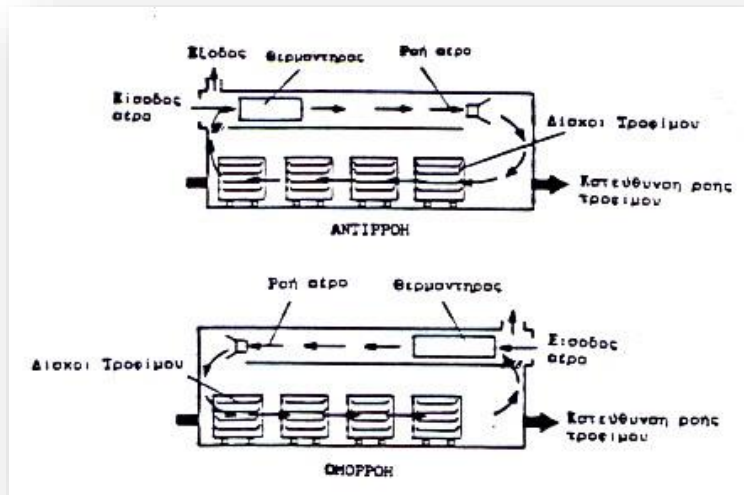
Το προς ξήρανση υλικό μπορεί να απλωθεί σε λεπτές στρώσεις σε δίσκους που τοποθετούνται σε ράφια κατακόρυφα διατεταγμένα μέσα στο θάλαμο στην περίπτωση των **ξηραντήρων με δίσκους (tray dryers)**. Ο θερμός αέρας κυκλοφορεί με ταχύτητα 2-5 m/s μεταξύ των δίσκων με τη βοήθεια ανεμιστήρα και διανέμεται ομοιόμορφα μεταξύ των σημείων ενδιαφέροντος με τη χρήση ανακλαστήρων. (Εικόνα 12) Τα ράφια είναι τοποθετημένα σε τροχοφόρο όχημα με τέτοιο τρόπο, ώστε στο τέλος της ξήρανσης να μπορούν να συρθούν εκτός θαλάμου και να λάβει χώρα η εκφόρτωση του υλικού. Οι ξηραντήρες με δίσκους είναι δυνατόν να λειτουργούν υπό κενό, συνήθως με έμμεση θέρμανση. Στην περίπτωση αυτοί οι δίσκοι τοποθετούνται σε κοίλες μεταλλικές πλάκες που τροφοδοτούνται με υδρατμό ή θερμό νερό ή έχουν χώρο για ένα θερμαντικό μέσο οι ίδιοι. Οι ατμοί απομακρύνονται από το στερεό με έναν εγχυτήρα ή με αντλία κενού.



Εικόνα 13: Ξηραντήρας θαλάμου με ράφια-Ξήρανση με ρεύμα θερμού αέρα

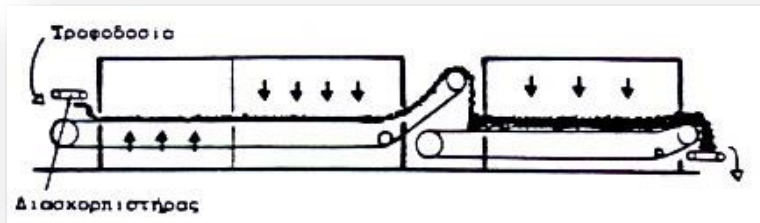
Εν γένει, οι ξηραντήρες αυτοί μπορούν να ξηράνουν σχεδόν οτιδήποτε, αλλά προτιμώνται όταν ο ρυθμός παραγωγής είναι μικρός λόγω της δαπανηρής και χρονοβόρας λειτουργίας τους^[37].

Μια επέκταση των θαλάμων ξήρανσης σε μεγαλύτερη κλίμακα είναι οι **σήραγγες ξήρανσης** (Εικόνα 13). Το υλικό απλώνεται σε λεπτή στρώση σε δίσκους, οι οποίοι τοποθετούνται σε ράφια οχημάτων που έχουν τη δυνατότητα να μετακινούνται μέσα στη σήραγγα. Η λειτουργία τους μπορεί να είναι συνεχής ή ασυνεχής. Στη συνεχή λειτουργία το ρεύμα θερμού αέρα διοχετεύεται είτε κατά ομορροή ή κατ' αντιστροφή, ενώ υπάρχουν και διατάξεις μικτής ροής με απομάκρυνση του αέρα στο μέσο^[34].



Εικόνα 14: Σήραγγες ξήρανσης- Ξήρανση με ρεύμα θερμού αέρα

Στην περίπτωση **μεταφορικών ταινιών** (Εικόνα 14), το υλικό τοποθετείται πάνω σε οριζόντια διάτρητη μεταφορική ταινία, διαμέσου της οποίας διαβιβάζεται ο αέρας, κάθετα προς το στρώμα του ξηραίνόμενου προϊόντος. Η μετακίνηση του προϊόντος εντός του ξηραντήρα προκαλεί ανακίνηση των σωματιδίων και έτσι επιτυγχάνεται ταχύτερη και ευκολότερη ξήρανση^[34].



Εικόνα 15: Ξηραντήρες με μεταφορική ταινία-Ξήρανση με ρεύμα θερμού αέρα

2.1.5 ΞΗΡΑΝΣΗ ΥΠΟ ΚΑΤΑΨΥΞΗ – ΛΥΟΦΙΛΙΩΣΗ

Η **ξήρανση υπό κατάψυξη (freeze drying)** στηρίζεται στην εξάχνωση του πάγου από ένα ήδη κατεψυγμένο προϊόν, στη μετάβαση δηλαδή του νερού από την στερεή απευθείας στην αέρια κατάσταση, χωρίς τη μεσολάβηση της υγρής φάσης. Η μέθοδος καλείται και **λυοφιλίωση (lyophilization)** επειδή τα παραγόμενα ξηρά προϊόντα είναι ιδιαίτερα λυόφιλα^[34].

Η μέθοδος αυτή της ξήρανσης είναι η πιο σύγχρονη, αλλά και η πιο δαπανηρή. Στην μέθοδο αυτή δημιουργούνται τέτοιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, ώστε το περιεχόμενο νερό των προς ξήρανση προϊόντων μετατρέπεται αρχικά σε πάγο και

στην συνέχεια εξαχνώνεται, ενώ τα προϊόντα τα οποία ξηραίνονται διατηρούν σε μεγάλο ποσοστό την αρχική τους υφή, δεν υφίστανται αλλοιώσεις και επανέρχονται εύκολα στη νωπή κατάσταση με την πρόσληψη νερού.

Πέραν τούτου, η λυοφιλίωση εμφανίζει και άλλα πλεονεκτήματα όπως (α) διατήρηση της δομής και άλλων ιδιοτήτων των ξηραϊνόμενων προϊόντων, (β) αποτελεσματική συντήρηση για μεγάλα χρονικά διαστήματα, (γ) εύκολη διάλυση υπό μορφή σκόνης, (δ) ικανοποιητική επαναπρόσληψη νερού λόγω της πορώδους υφής που λαμβάνει το υλικό, (ε) μηδαμινή απώλεια σε αρωματικές/γευστικές ουσίες και σε βιταμίνες ανάλογα με την πρώτη ύλη και (ζ) δυνατότητα ξήρανσης προϊόντων που περιλαμβάνουν θερμοευαίσθητα συστατικά και δεν μπορούν να ξηραθούν με άλλους τρόπους.

Τα μειονεκτήματα περιορίζονται στο εξαιρετικά υψηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας της μονάδας λυοφιλίωσης και στη δαπανηρή συντήρηση υπό στεγανή συσκευασία που απαιτούν τα λυοφιλιωμένα προϊόντα, λόγω της έντονα υγροσκοπικής και πορώδους φύσης τους^{[39],[40]}

2.2 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ

2.2.1 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ ΟΙΝΟΠΟΙΙΑΣ

Η εκχύλιση βιοδραστικών ενώσεων από παραπροϊόντα οινοποιητικής δραστηριότητας αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό βήμα για τον προσδιορισμό των περιεχόμενων φαινολικών ενώσεων, όπως επίσης και για την απομόνωσή τους από το υπόστρωμα προς περαιτέρω αξιοποίηση. Οι τεχνικές εκχύλισης που έχουν εφαρμοστεί ως τώρα πέρα από τη συμβατική εκχύλιση, περιλαμβάνουν διεργασίες υποβοηθούμενες από υπερήχους και μικροκύματα, υπερκρίσιμη εκχύλιση με διοξείδιο του άνθρακα, όπως επίσης και εκχυλίσεις με την εφαρμογή υπερυψηλής πίεσης.

Η τεχνική που θα επιλεγθεί, οι συνθήκες αλλά και ο διαλύτης, εξαρτώνται από τη βιομηχανία για την οποία προορίζεται το τελικό προϊόν. Οι περισσότερες εμπορικές τεχνολογίες που είναι διαθέσιμες ως τώρα βασίζονται στην αφυδάτωση (ξήρανση) του υλικού, την άλεση μέχρι συγκεκριμένης κοκκομετρίας και την εκχύλιση με κατάλληλους διαλύτες. Τα εκχυλίσματα που παραλαμβάνονται συμπυκνώνονται σε ένα τελικό προϊόν πλούσιο στις επιθυμητές δραστικές ενώσεις.

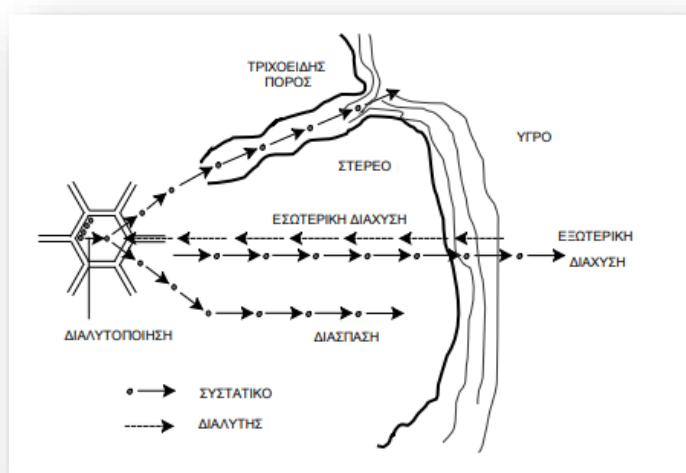
Σε περίπτωση που η εκχύλιση δεν είναι άμεσα εφικτή, συνίσταται η αποθήκευση της πρώτης ύλης υπό ψύξη ή κατάψυξη, σε σκοτεινό χώρο για την αποτροπή ανάπτυξης ενζυμικών και άλλων φυσικοχημικών δράσεων. Το στάδιο που προτείνεται να ακολουθεί είναι η ξήρανση, με την οποία όχι μόνο μειώνεται η περιεκτικότητα σε νερό, αλλά αυξάνεται και η σταθερότητα του υλικού με αποτέλεσμα την αύξηση του κύκλου ζωής του^[41].

2.2.2 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΣΤΕΡΕΟΥ ΜΕ ΥΓΡΟ ΔΙΑΛΥΤΗ-ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ

Στην **εκχύλιση στερεού με υγρό διαλύτη**, η οποία καλείται και **έκπλυση**, απομονώνονται ένα ή περισσότερα συστατικά, ανάλογα με την εκλεκτικότητα του διαλύτη. Η αποτελεσματικότητα της διεργασίας εξαρτάται από την καλή επαφή των δύο φάσεων, όπως και στην εκχύλιση υγρού-υγρού.

Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων είτε η στερεή/ημιστερεή πρώτη ύλη περιέχει από τη φύση της μια υγρή φάση ή εμποτίζεται από το διαλύτη, ώστε η διάχυση της υγρής φάσης στο στερεό να είναι καθοριστική για τη μεταφορά μάζας στην όλη διεργασία. Στην πραγματικότητα πρόκειται για μια διεργασία μεταφοράς πολλών συστατικών, συχνά μέσω περισσότερων από δύο φάσεων, υπό μη μόνιμες συνθήκες. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται επί το πλείστο είναι οργανικοί (αιθανόλη, εξάνιο), ανόργανοι (νερό, διοξείδιο του άνθρακα) ή μίγματα αυτών σε διάφορες αναλογίες (νερό-αιθανόλη). Η επιλογή εξαρτάται από τη φύση της πρώτης ύλης και τα περιεχόμενα συστατικά, αποσκοπώντας στην καλύτερη δυνατή ανάμιξη.

Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, η συγκέντρωση του εκχυλιζόμενου συστατικού στο στερεό μεταβάλλεται διαρκώς (μειώνεται), οδηγώντας σε μη μόνιμες συνθήκες. Όταν ο διαλύτης έρθει σε επαφή με το στερεό, πραγματοποιείται μια σειρά βημάτων, όπως αυτά περιγράφονται παρακάτω. (Εικόνα 15)



Εικόνα 16: Σχηματική απεικόνιση εκχύλισης στερεού-υγρού^[42]

Αρχικά, ο υγρός διαλύτης έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του στερεού και εισχωρεί σταδιακά στο εσωτερικό του μέσα από τους πόρους του, όπου συναντά και διαλυτοποιεί το επιθυμητό συστατικό. Κατόπιν, το συστατικό διαχέεται προς το εξωτερικό της μήτρας του στερεού και μεταφέρεται από την εξωτερική επιφάνεια του στερεού στον κύριο όγκο του διαλύτη, μέσω του στατικού υμένα που περιβάλλει το στερεό. Το εκχύλισμα (διαλύτης και διαλυμένο συστατικό) διαχωρίζεται από το στερεό και απομονώνεται για περαιτέρω χρήση/ ανάλυση.

Τα βήματα αυτά πραγματοποιούνται σε κάθε διεργασία εκχύλισης διαδοχικά, με τον ρυθμό του καθενός να διαφέρει. Ο συνολικός ρυθμός της εκχύλισης καθορίζεται από το βήμα που ακολουθεί το βραδύτερο ρυθμό (ελέγχον στάδιο).

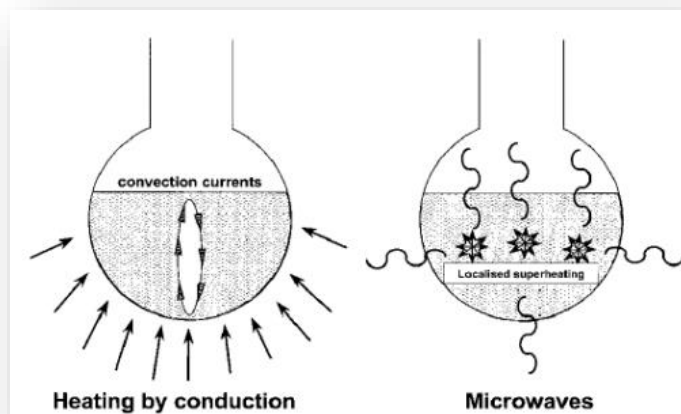
Ο ρυθμός και η αποτελεσματικότητα της εκχύλισης εξαρτώνται από παράγοντες όπως η μικροδομή της πρώτης ύλης που υποβάλλεται σε εκχύλιση (κύτταρα, μεσοκυττάρια, διαστήματα, τριχοειδείς πόροι), η θερμοκρασία εκχύλισης και η κοκκομετρία του στερεού υλικού. Προκειμένου αυτό να υποβληθεί σε εκχύλιση, αλέθεται σε μικρότερα σωματίδια, ώστε να αυξηθεί η επιφάνεια επαφής και κατά συνέπεια να μειωθεί η απόσταση διάχυσης. Ωστόσο, η άλεση σταματά σε ορισμένη κοκκομετρία, καθώς τα πολύ μικρά μεγέθη δυσκολεύουν την κίνηση του υγρού διαλύτη και απαιτούν μεγάλη διαφορά πίεσης στον εκχυλιστήρα. Επιπλέον, τα πολύ μικρά σωματίδια διαχωρίζονται δυσκολότερα από το υγρό μετά την εκχύλιση. Έτσι, για κάθε πρώτη ύλη, υπεισέρχονται αρκετοί διαφορετικοί παράγοντες σχεδιασμού, που μπορούν να οδηγήσουν στην βελτιστοποίηση της εν λόγω διεργασίας^[43].

2.2.3 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗ ΑΠΟ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ (ΜΑΕ)

Τα μικροκύματα αποτελούν περιοχή των ηλεκτομαγνητικών κυμάτων με εύρος συχνοτήτων 0,3 – 300 GHz. Λόγω της ηλεκτρομαγνητικής τους φύσης, τα μικροκύματα διαδίδονται σε δύο διευθύνσεις κάθετες μεταξύ τους, δημιουργώντας ένα ηλεκτρικό και ένα μαγνητικό πεδίο αντίστοιχα. Το ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί θέρμανση με δύο παράλληλους μηχανισμούς, την περιστροφή διπόλου και την ιοντική αγωγιμότητα. Η περιστροφή διπόλου οφείλεται στην ευθυγράμμιση του ηλεκτρικού πεδίου και των μορίων που εμφανίζουν διπολική ροπή. Η κίνηση αυτή των μορίων έχει ως αποτέλεσμα τη μεταξύ τους σύγκρουση, απελευθερώνοντας έτσι θερμότητα στο μέσο εκχύλισης. Λόγω της μεγάλης συχνότητας της ακτινοβολίας το φαινόμενο αυτό επαναλαμβάνεται δισεκατομμύρια φορές το δευτερόλεπτο και έτσι η θέρμανση του μέσου επιτυγχάνεται ταχύτατα. Η ικανότητα του διαλύτη να απορροφά την ενέργεια των μικροκυμάτων και να την μεταδίδει με τη μορφή θερμότητας στα περιβάλλοντα μόρια (παράγοντας διάλυσης) επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη θέρμανση του μέσου. Όσο μεγαλύτερος είναι ο **παράγοντας διάλυσης (dissipation factor)**, τόσο καλύτερη είναι θέρμανση^[44].

Οι φυτικές πρώτες ύλες που προορίζονται για εκχύλιση είναι, τις περισσότερες φορές, σε ξηρή μορφή, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι είναι πλήρως απαλλαγμένες από υγρασία. Συνήθως περιέχουν μικρά ποσοστά υγρασίας τα οποία καθώς θερμαίνονται, εξατμίζονται και οι ατμοί με τη σειρά τους ασκούν πίεση στα κυτταρικά τοιχώματα προκαλώντας τη διόγκωσή τους. Το κυτταρικό τοίχωμα, καθώς πιέζεται εσωτερικά, διαρρηγνύεται και απελευθερώνονται τα βιοδραστικά συστατικά στον κύριο όγκο του διαλύτη, αυξάνοντας έτσι την απόδοση της εκχύλισης. Η υψηλή θερμοκρασία που εφαρμόζεται με τη βοήθεια των μικροκυμάτων είναι ικανή να υδρολύσει τους δεσμούς της κυτταρίνης, που αποτελεί το βασικό συστατικό του κυτταρικού τοιχώματος μέσα σε λίγα λεπτά. Όσο υψηλότερη η θερμοκρασία που

εφαρμόζεται, τόσο μεγαλύτερο το ποσοστό υδρόλυσης της κυτταρίνης και τόσο καλύτερη η διάχυση των ενδοκυτταρικών συστατικών. Ωστόσο, η επιλογή της θερμοκρασίας θα γίνει λαμβάνοντας υπόψη την αντοχή των επιθυμητών βιοδραστικών συστατικών^[45]



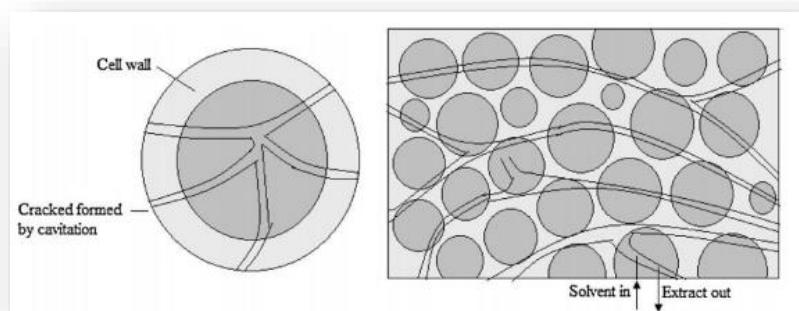
Εικόνα 17: Σχηματική απεικόνιση θέρμανσης με αγωγή στη συμβατική εκχύλιση και με ακτινοβολία μικροκυμάτων

2.2.4 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗ ΑΠΟ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ (UAE)

Κατά την υποβοηθούμενη εκχύλιση με υπερήχους χρησιμοποιούνται ακουστικά κύματα σε εύρος μερικών KiloHertz. Ο σκοπός παραμένει ίδιος με αυτών των μικροκυμάτων, και αποτελεί την διατάραξη των βιολογικών μεμβρανών των κυττάρων ώστε να διευκολυνθεί η απελευθέρωση των βιοδραστικών ενώσεων από τη στερεή μήτρα προς το διαλύτη.

Οι υπέρηχοι διαδίδονται στο στερεό ως μια διαταραχή των σωματιδίων, η οποία διατηρεί τη διάδοση του κύματος. Η ταλάντωση λαμβάνει χώρα σε διεύθυνση παράλληλη προς τη διεύθυνση διάδοσης του κύματος και δημιουργεί ένα διαμήκες κύμα. Ο μηχανισμός της εκχύλισης περιλαμβάνει τον εμποτισμό της φυτικής πρώτης ύλης από τον διαλύτη με αποτέλεσμα τη μεταφορά των ουσιών-στόχων στο διαλύτη μέσω διάχυσης και ώσμωσης. Ειδικότερα, οι υπέρηχοι φαίνεται να διευκολύνουν τη διόγκωση και την ενυδάτωση της φυτικής βιομάζας, προκαλώντας μεγέθυνση των πόρων των κυτταρικών τοιχωμάτων και διευκολύνοντας έτσι τη διαδικασία της έκπλυσης^{[46],[47]}.

Μικροσκοπικά, η χρήση υπερήχων έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση του φαινομένου της σπηλαίωσης, το οποίο περιγράφεται από τον σχηματισμό, την ανάπτυξη και τη διάλυση φυσαλίδων αποτελούμενων από μίγμα αερίου-ατμού. Οι μικροφυσαλίδες αυτές πριν διαλυθούν, ταλαντώνονται με ταχείς ρυθμούς καταλήγοντας σε βίαιη διάρρηξη όταν η ακουστική πίεση είναι υψηλή. Η διάρρηξη λαμβάνει χώρα κοντά στην επιφάνεια του στερεού δημιουργώντας μικροπίδακες και κύματα κρούσης ικανά να επάγουν φυσικές και χημικές αλλαγές^[48].



Εικόνα 18: Σχηματική απεικόνιση διάρρηξης του κυτταρικού τοιχώματος και απελευθέρωση βιοδραστικών ουσιών κατά την εκχύλιση με υπερήχους

2.3 ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΣ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ

Ο εγκλεισμός δραστικών μορίων σε μικροδομές ή νανοδομές αποτελεί μια τεχνολογία που χρησιμοποιείται για να εγκλειστούν **βιοδραστικά μόρια** σε μια **πολυμερική συνήθως μήτρα ή κέλυφος**. Κατά την εν λόγω διεργασία σχηματίζονται μικρο ή νανοσφαιρίδια και αντίστοιχα, μικρο ή νανοϊνες. Οι δομές αυτές που σχηματίζονται μπορούν να περικλείουν ουσίες σε αέρια, υγρή ή στερεή μορφή, υδρόφιλες και υδρόφοβες.

Το περίβλημα των σωματιδίων αποτελείται από μια ουσία που χρησιμεύει ως φράγμα (barrier), συνήθως ένα βιοαποικοδομήσιμο ή βιοσυμβατό πολυμερές, το οποίο και καθορίζει το ρυθμό αποδέσμευσης της ουσίας που έχει εγκλεισθεί. Αυτό το φράγμα μπορεί να έχει είτε τη μορφή μεμβράνης (membrane/reservoir systems) είτε πολυμερικής ή κηρώδους μήτρας (matrix system). Το υλικό της μεμβράνης ή της μήτρας μπορεί να είναι οργανικό ή ανόργανο πολυμερές, ή ακόμα και κάποιο μέταλλο. Η επιλογή του φορέα είναι ιδιαίτερα σημαντική για την αποτελεσματικότητα της διεργασίας και τη σταθερότητα του τελικού προϊόντος. Γίνεται με βάση φυσικοχημικές ιδιότητες (κρυσταλλικότητα, γαλακτωματοποιητική ικανότητα, διαλυτότητα, μοριακό βάρος) του πυρήνα και την εφαρμογή για την οποία προορίζονται τα σωματίδια^[49].

2.3.1 ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Με τον όρο «βιοδραστικά συστατικά» εννοούμε τα συστατικά εκείνα των τροφίμων για τα οποία υπάρχουν επαρκώς τεκμηριωμένα δεδομένα ότι μπορούν να επιτελέσουν συγκεκριμένες λειτουργίες εντός του οργανισμού, καθιστώντας τα απαραίτητα για τη λειτουργία του.

Τέτοιες ουσίες αποτελούν τα **μακροθρεπτικά** και **μικροθρεπτικά** συστατικά (βιταμίνες, λιπαρά οξέα κ.ά) ή οι **φυτοχημικές ουσίες**, οι **πολυφαινόλες**, οι **ταννίνες** κ.ά. Τα βιοενεργά συστατικά βρίσκονται σε πληθώρα συμβατικών και λειτουργικών τροφίμων και τα τελευταία χρόνια αναπτύσσονται συνεχώς νέες τεχνολογίες για την

απομόνωση και ενσωμάτωσή τους σε άλλα τρόφιμα (στα οποία δεν βρίσκονται υπό φυσιολογικές συνθήκες), καλλυντικά και φάρμακα, καθώς αυξάνουν τις ευεργετικές τους ιδιότητες^[50].

Στον πίνακα που ακολουθεί, αναφέρονται ενδεικτικά ορισμένα διαδεδομένα βιοενεργά συστατικά, η πηγή προέλευσής τους αλλά και τα οφέλη που μπορούν να επιφέρουν στην υγεία.

Πίνακας 7: Βιοδραστικά συστατικά, φυσικές πηγές προέλευσης και πλεονεκτήματα για την υγεία^{[51],[52],[53],[54],[55]}

ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	ΕΥΡΥΤΕΡΗ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ	ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΥΓΕΙΑ
A-καροτένιο	Καροτενοειδή	Καρότα	Εξουδετέρωση ελεύθερων ριζών Προστασία κυττάρων από οξειδώσεις
Ζεαξανθίνη	Καροτενοειδή	Αυγά, καλαμπόκι, εσπεριδοειδή	Συμβολή στη διατήρηση υγιούς όρασης
B-γλυκάνη	Διαιτητικές ίνες	Βρώμη	Μείωση κινδύνου εμφάνισης καρδιαγγειακών παθήσεων
Ω-3 λιπαρά οξέα	Λιπαρά οξέα	Τόνος, λιπαρά ψάρια, ιχθυέλαια	Μείωση κινδύνου εμφάνισης καρδιαγγειακών παθήσεων Βελτίωση οπτικών και νοητικών λειτουργιών
Ανθοκυανιδίνες	Φλαβονοειδή	Φρούτα, λαχανικά	Αντιοξειδωτική δράση Μείωση του κινδύνου εμφάνισης εκφυλιστικών παθήσεων
Κατεχίνες		Τσάι, φρούτα, σοκολάτα	
Φλαβονόνες		Φρούτα, λαχανικά	
Φλαβόνες		Φρούτα, λαχανικά	
Καφεϊκό οξύ	Φαινολικά οξέα	Φρούτα, λαχανικά	Αντιοξειδωτική δράση
Φερουλικό οξύ			
Γαλακτοβάκιλλοι	Προβιοτικά	Γαλακτοκομικά, γιαούρτι	Βελτίωση της γαστρεντερικής λειτουργίας
Προανθοκυανιδίνες	Ταννίνες	Μούρα, κακάο, σοκολάτα	Βελτίωση λειτουργίας του ουροποιητικού συστήματος Μείωση κινδύνου καρδιαγγειακών παθήσεων

Το κόκκινο κρασί περιέχει σε μεγάλες συγκεντρώσεις φαινολικά συστατικά, όπως φαινολικά οξέα, κατεχίνες, ανθοκυάνες αλλά και ρεσβερατρόλη, ενώ το λευκό περιέχει φαινολικά σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα, διατηρώντας όμως μια σημαντική αντιοξειδωτική δράση.

2.3.2 ΣΚΟΠΟΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΟΥ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ

Ο νανοεγκλεισμός εφαρμόζεται με σκοπό τη βελτίωση ιδιοτήτων των δραστικών μορίων, αλλά και τη διευκόλυνση της διαχείρισης και φύλαξης τοξικών ή θερμοευαίσθητων ουσιών. Ήδη βρίσκει εμπορική εφαρμογή σε αρκετούς τομείς όπως η βιομηχανία καλλυντικών, τροφίμων, λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων και καυσίμων.

Οι κυριότεροι λόγοι για τους οποίους εφαρμόζεται ο νανοεγκλεισμός παρουσιάζονται στη συνέχεια.

- **Εξασφάλιση ελεγχόμενης αποδέσμευσης.** Κατά την ελεγχόμενη αποδέσμευση ουσιών, η απόδοση της δραστικής ουσίας στον περιβάλλοντα χώρο ελέγχεται από μηχανισμούς διάχυσης μέσω του υλικού (barrier) που έχει επιλεγεί για τον εγκλεισμό. Ο ρυθμός αποδέσμευσης σε κάθε περίπτωση εξαρτάται από το ρυθμό διάχυσης της ουσίας, από το σύστημα (μήτρα και εγκλεισμένη ουσία) που χρησιμοποιείται και τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις και από το βαθμό διάσπασης του φορέα (μήτρα)^{[56],[57]}.
- **Προστασία ενεργών μορίων.** Ευαίσθητες ουσίες όπως βιταμίνες, πρωτεΐνες και υγροσκοπικά μόρια εγκλείονται με σκοπό την προστασία τους από αλλοιώσεις που μπορούν να επιφέρουν εξωτερικοί παράγοντες (ακτινοβολία, θερμότητα, οξυγόνο, υγρασία).
- **Διατήρηση φυσικοχημικών ιδιοτήτων.** Ιδιότητες της δραστικής ουσίας όπως υψηλή πτητικότητα, τοξικότητα, καταλυτικές ιδιότητες κ.ά., διατηρούνται καθώς καλύπτονται από το υλικό της μεμβράνης έως ότου χρειαστεί η αποδέσμευση της ουσίας στο περιβάλλον για το οποίο προορίζεται. Ως παράδειγμα αναφέρεται ο εγκλεισμός πολλών αρωματικών ενώσεων, όπως του μεθυλεστέρα του σαλικυλικού οξέος ή ελαίου μέντας, για αποφυγή της εξάτμισής τους.
- **Κάλυψη ανεπιθύμητων ιδιοτήτων.** Ο εγκλεισμός ουσιών σε μικρο/νανο-κάψουλες παρέχει τη δυνατότητα κάλυψης δυσάρεστων οσμών ή γεύσεων, όπως στην περίπτωση εγκλεισμού φαρμακευτικών ουσιών.
- **Ασφαλέστερη διαχείριση** των βιοδραστικών ουσιών κατά τη χρήση και διάθεση αυτών στο περιβάλλον.
- **Προστασία από ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις** της βιοδραστικής ουσίας με το φάρμακο, καλλυντικό ή τρόφιμο στο οποίο έχει προστεθεί.
- **Προστασία από μικροβιολογικές μολύνσεις.**
- **Μετατροπή υγρών ουσιών σε στερεή σκόνη,** με αποτέλεσμα τον ευκολότερο χειρισμό τους, χαμηλότερο κόστος αποθήκευσης και συσκευασίας, όπως επίσης και εξοικονόμηση ανθρώπινου δυναμικού^{[58],[59]}.

2.3.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ

Μέχρι και σήμερα, έχουν αναπτυχθεί αρκετές τεχνικές μικροεγκλεισμού, με τις ήδη υπάρχουσες να τροποποιούνται συνεχώς, προκειμένου να εξασφαλισθεί η επιθυμητή συμπεριφορά του προϊόντος για κάθε εφαρμογή. Σύμφωνα με τον Finch (1985), έχουν καταγραφεί πάνω από 200 μέθοδοι, οι οποίες ταξινομούνται με βάση το μέσο στο οποίο παράγονται τα μικρο/νανο-σωματίδια ως εξής:

I. **Φυσικοχημικές μέθοδοι**, στις οποίες το συνεχές μέσο που χρησιμοποιείται είναι το νερό ή κάποιος οργανικός διαλύτης. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν:

- Διεργασίες διαχωρισμού φάσεων
- Διεπιφανειακός πολυμερισμός
- In-situ πολυμερισμός
- Εξάτμιση διαλύτη από γαλακτώματα
- Δικτύωση σε αιώρημα/Σχηματισμός υδροπηκτών
- Πήξη σε αιώρημα
- Λιποσώματα και μέσα μικροεγκλεισμού μοριακής κλίμακας
- Διεργασίες πολυμερισμού

Το βασικό στάδιο σε όλες τις παραπάνω διεργασίες είναι η δημιουργία γαλακτώματος ή η διασπορά δύο ή περισσότερων μη αναμίξιμων φάσεων.

II. **Φυσικοχημικές μέθοδοι** στις οποίες το συνεχές μέσο της διεργασίας είναι ο αέρας. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν:

- Ξήρανση και πήξη με εκνέφωση
- Μέθοδος ρευστοστερεάς κλίνης
- Ηλεκτροστατικός μικροεγκλεισμός
- Επικάλυψη σε περιστρεφόμενο κύλινδρο
- Φυγοκεντρική εκβολή/μέθοδοι ακροφυσίων

Το βασικό στάδιο εδώ είναι η εκνέφωση μιας υγρής φάσης^{[60],[61]}.

Η επιλογή της τεχνικής γίνεται με βασικό κριτήριο το τελικό προϊόν για το οποίο προορίζονται οι μικρο/νανο-δομές (τρόφιμα, καλλυντικά, φάρμακα, λιπάσματα), το είδος της προς εγκλεισμό ουσίας και τα χαρακτηριστικά που αποδίδει η κάθε μέθοδος.

2.3.4 ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΟΣ ΜΙΚΡΟΕΓΚΛΕΙΣΜΟΣ/ΝΑΝΟΕΓΚΛΕΙΣΜΟΣ

Ο ηλεκτροστατικός εγκλεισμός είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται είτε για την παραγωγή μικρο/νανο-σωματιδίων μέσω του ηλεκτροστατικού ψεκασμού (electrospraying) ή για την παραγωγή μικρο/νανο-ινών μέσω της **ηλεκτροστατικής ινοποίησης (electrospinning)**.

Η ηλεκτροστατική ινοποίηση (**electrospinning** ή **electrostatic spinning**) είναι μια ευρέως διαδεδομένη μέθοδος για το σχηματισμό ηλεκτροστατικών ινών, η οποία αξιοποιεί ηλεκτρικές δυνάμεις για να παράξει ίνες από πολυμερή με διαμέτρους από 2 nm μέχρι μερικά μικρόμετρα. Αυτή η τεχνική προσφέρει μοναδικά πλεονεκτήματα στον τομέα της νανοτεχνολογίας, γεγονός που παρακίνησε τους επιστήμονες να τη διερευνήσουν σε μεγαλύτερο βάθος, από τις αρχές ήδη του αιώνα που διανύουμε. Πρόκειται για μια αποδοτική, φθηνή και ευέλικτη τεχνική, η οποία χρησιμοποιεί διαλύματα ή τήγματα συνθετικών πολυμερών, φυσικά απαντώμενων βιοπολυμερών, sol-gels και άλλων σύνθετων υλικών για την παραγωγή των νανοινών με το εγκλεισμένο συστατικό^{[62],[63]}.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1 ΞΗΡΑΝΣΗ ΣΕ ΡΕΥΜΑ ΑΕΡΑ

Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την υλοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν το ημι-στερεό υπόλειμμα της αλκοολικής ζύμωσης (οινολάσπη) τριών ελληνικών ποικιλιών, αυτών του Ασύρτικου, της Μαλαγουζιάς και του Ξινόμαυρου από το οινοποιείο Κτήμα Άλφα Α.Ε. (οινοποιητική χρονιά 2018-2019).

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών (ΣΑΔ) της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

- Πνευματικός ξηραντήρας με ράφια (Εικόνα 18)
- Ζυγός ακριβείας (Kern ABS/ABJ, Balingen, Germany)
- Μονάδα ξήρανσης υπό κενό της Gallenkamp (Εικόνα 19)
- Διάταξη διήθησης υπό κενό (χωνί Buchner)



Εικόνα 19: Μονάδα ξήρανσης σε ρεύμα αέρα με ράφια, προβιομηχανικής κλίμακας, του εργαστηρίου ΣΑΔ



Εικόνα 20: Φούρνος κενού της GALENKAMP

Πριν από την εισαγωγή των δειγμάτων στον ξηραντήρα, έλαβε χώρα προκατεργασία αυτών με διήθηση υπό κενό, για την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους της υγρασίας τους και την ταχύτερη και ποιοτικότερη περαιτέρω επεξεργασία τους. Η διήθηση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φιάλης και χωνιού Büchner και το ίζημα που προέκυψε στον ηθμό, αποθηκεύτηκε στο ψυγείο (4 ± 2 °C) σε πλαστικούς περιέκτες μέχρι την επόμενη χρήση.

Η ξήρανση σε ρεύμα έγινε στον εργαστηριακό ξηραντήρα ραφιών που απεικονίζεσαι παρακάτω, σε θερμοκρασία 55 ± 2 °C με ταχύτητα αέρα 1 m/s και τα δείγματα της οινολάσπης κατά την εισαγωγή τους ήταν υπό τη μορφή συμπαγούς πάστας υψηλής προσκολλησιμότητας.

Αρχικές ποσότητες απ' το κάθε δείγμα ζυγίστηκαν ώστε να καταγραφούν τα αρχικά βάρη και τοποθετήθηκαν στα ράφια του ξηραντήρα ώστε να ξεκινήσει η ξήρανση. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα (30 min) αποσύρονταν από τη διάταξη προς ζύγιση, οι τιμές καταγράφονταν και η διεργασία συνεχιζόταν μέχρι τη σταθεροποίηση του βάρους του εκάστοτε δείγματος.



Εικόνα 21: 1 g οινολάσσης Ξινόμαυρου, Ασύρτικου και Μαλαζουγιές ξηραμένης σε ρεύμα θερμού αέρα

3.2 ΞΗΡΑΝΣΗ ΥΠΟ ΚΑΤΑΨΥΞΗ – ΛΥΟΦΙΛΙΩΣΗ

Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την ξήρανση υπό κατάψυξη ήταν κατεψυγμένη οινολάσπη, τοποθετημένη σε πλαστικούς περιέκτες, ενώ η διάταξη της κρουοξήρανσης LEYBOLD–HERAEUS FREEZE–DRYER GT2 (Εικόνα 20) απαρτιζόταν από:

- Ψυχόμενο θάλαμο τοποθέτησης δειγμάτων, όπου πραγματοποιείται η κρουοξήρανση υπό συνθήκες μειωμένης πίεσης. Ο θάλαμος αυτός κλείνει αεροστεγώς, ενώ τα τοιχώματά του είναι τέτοια ώστε να αντέχουν στην εξωτερική ατμοσφαιρική πίεση.
- Συμπυκνωτή με ψυκτικό κύκλωμα σε κατάλληλη θέση, ώστε αφενός να διέρχονται απ' αυτόν οι υδρατμοί και αφετέρου να έχει τη δυνατότητα απόψυξης, απομακρύνοντας τον πάγο χωρίς να διακόπτεται η συνολική διεργασία.
- Αντλία κενού (TRIVAC της LEYBOLD–HERAEUS), η οποία απομακρύνει τους υδρατμούς από το χώρο της κρουοξήρανσης, επιταχύνοντας έτσι το ρυθμό της διεργασίας.
- Θερμαινόμενες πλάκες με ενσωματωμένες αντιστάσεις για τη θέρμανση των δειγμάτων. Η παροχή θερμότητας αποσκοπεί στην εξάχνωση του πάγου, το οποίο πρέπει να απορροφήσει ορισμένη ενέργεια που αντιστοιχεί στη λανθάνουσα θερμότητα εξάχνωσής του.
- Βαλβίδες εξαερισμού του θαλάμου ξήρανσης.
- Βαλβίδα επικοινωνίας του ψυχόμενου θαλάμου με τον χώρο του ψυκτικού κυκλώματος, που επιτρέπει την απομόνωση των θαλάμων, ώστε να είναι δυνατή η απομάκρυνση του πάγου χωρίς να διακόπτεται το κενό στους θαλάμους.



Εικόνα 22: Διάταξη λυοφιλίωσης LEYBOLD-HERAEUS GT2 του εργαστηρίου ΣΑΔ

Για την έναρξη της λυοφιλίωσης, τα δείγματα οινολάσπης καταψύχθηκαν στους -30°C για 72 ώρες, ώστε να αποφευχθούν ανεπιθύμητα φαινόμενα βρασμού ή αφρισμού της πρώτης ύλης. Οι θερμαινόμενες πλάκες τοποθετήθηκαν επίσης στους -30°C για 2 ώρες, ώστε να αποκτήσουν ίδια αρχική θερμοκρασία με τα δείγματα και έτσι να μη λιώσουν, όταν αυτά έρθουν σε επαφή.

Κατόπιν, απομακρύνθηκαν τυχόν υπολείμματα νερού προηγούμενων χρήσεων από τους σωλήνες της συσκευής, οι πλάκες εναποτέθηκαν στις προεξοχές και ο θάλαμος ξήρανσης τέθηκε σε επικοινωνία με το χώρο κατάψυξης.

Η ψυκτική μηχανή της συσκευής τέθηκε σε λειτουργία για την πρόψυξη του συμπυκνωτήρα ατμών και μετά από μια ώρα, τα προς ξήρανση δείγματα τοποθετήθηκαν εντός του θαλάμου για την έναρξη της διεργασίας.

Τέλος, ο θάλαμος ξήρανσης έκλεισε αεροστεγώς με το ειδικό κάλυμμα και αφού έκλεισαν οι βαλβίδες εξαέρωσης, ξεκίνησε η διεργασία της λυοφιλίωσης με την συμβολή της λειτουργίας της αντλίας κενού.

Η κρυοξήρανση διήρκησε 72 ώρες λόγω του μεγάλου ποσοστού περιεχόμενης υγρασίας των δειγμάτων και πραγματοποιήθηκε υπό πίεση $0,6 \text{ mbar}$.



Εικόνα 23: 1 g λυοφιλωμένης οινολάσπης Ξινόμαυρου, Ασύρτικου και Μαλαγουζιάς

3.3 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗ ΑΠΟ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ/ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ

Για την εκχύλιση με τη βοήθεια μικροκυμάτων και υπερήχων χρησιμοποιήθηκαν ξηρά δείγματα οινολάσπης Ξινόμαυρου, Ασύρτικου και Μαλαγουζιάς τα οποία προήλθαν τόσο από ξήρανση σε ρεύμα αέρα όσο και από λυοφιλίωση. Ακόμη, εκχυλίστηκαν και φρέσκα δείγματα οινολάσπης για την εξαγωγή συμπερασμάτων ως προς την επίδραση της εν λόγω μεθόδου εκχύλισης στα βιοδραστικά συστατικά της πρώτης ύλης.

Το σύστημα διαλυτών που χρησιμοποιήθηκε ήταν νερό και αιθανόλη σε αναλογία 1:1, καθώς έχει βρεθεί^[80] ότι συνδυαζόμενο με την συγκεκριμένη πρώτη ύλη και τη διεργασία, δίνει τα βέλτιστα αποτελέσματα.

Τα πειράματα των εκχυλίσεων έλαβαν χώρα στο εργαστήριο Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε περιγράφεται αναλυτικότερα παρακάτω.

- Ζυγός ακριβείας (Kern ABS/ABJ, Balingen, Germany)
- Ultrasonic Microwave Reaction System (Nanjing Xianou Instruments Manufacture Co.,Ltd, China) (Εικόνα 21)
- Περιστροφικός εξατμιστήρας (Buchi Rotavapor R-200) (Εικόνα 22)
- Φυγοκεντρικός διαχωριστής



Εικόνα 24: Συσκευή εκχύλισης με υπερήχους/μικροκύματα της Nanjing Xianou του εργαστηρίου ΣΑΔ



Εικόνα 25: Περιστροφικός εξατμιστήρας Rotavapor της Buchi του εργαστηρίου ΣΑΔ

Τα δείγματα νωπής και ξηρής οινολάσης (επεξεργασμένα με τους δύο τρόπους που αναφέρονται στις υποενότητες 3.2.1 και 3.2.2) εκχυλίστηκαν με τη βοήθεια υπερήχων και μικροκυμάτων, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το σύστημα νερό-αιθανόλη σε αναλογία 1:1. Οι εκχυλίσεις διεξήχθησαν στη διάταξη Ultrasonic Microwave Reaction System (Nanjing Xianou Instruments Manufacture Co.,Ltd, China)

(Εικόνα 21) του εργαστηρίου Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών.

Μέχρι την έναρξη των πειραμάτων των εκχυλίσεων, τα ξηρά δείγματα ήταν τοποθετημένα σε πλαστικές συσκευασίες, προστατευμένα από το ηλιακό φως, την υγρασία και τη θερμότητα, ενώ τα υγρά ήταν διατηρημένα στην κατάψυξη (-30°C). Κατόπιν, τα πρώτα αλέστηκαν σε σωματίδια μικρής κοκκομετρίας, ενώ τα δεύτερα αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου έως ότου ξεπαγώσουν και στη συνέχεια διηθήθηκαν υπό κενό, ώστε να απομακρυνθεί το μεγαλύτερο ποσοστό της υγρασίας.

1 g ξηρού δείγματος ζυγιζόταν σε ζυγό ακριβείας και τοποθετούνταν στο ειδικό δοχείο εκχύλισης της συσκευής υπερήχων (beaker) μαζί με τα 50 ml διαλύτη. Αντίστοιχη διαδικασία ακολουθούνταν και για τα νωπά δείγματα, με μόνη διαφορά την ποσότητα πρώτης ύλης, η οποία υπολογίστηκε ανάλογα με την εκάστοτε αρχική υγρασία του κάθε δείγματος.

Στη συνέχεια, το δοχείο εκχύλισης τοποθετούνταν στο θάλαμο της εκχύλισης, σφραγισμένο στους δύο υποδοχείς του με ένα θερμοστοιχείο το οποίο καταγράφει και ρυθμίζει τη θερμοκρασία στο δοχείο εκχύλισης, και ένα εξάρτημα το οποίο λειτουργεί ως συμπυκνωτήρας με στόχο τη μείωση απωλειών του διαλύτη.

Στην οθόνη της συσκευής (Εικόνα 21) ρυθμίζονταν οι παράμετροι για την πραγματοποίηση του πειράματος (χρόνος πειράματος, αρχική θερμοκρασία, ισχύς) και με το κλείσιμο της πόρτας της διάταξης ορίζονταν και οι συνθήκες του Ultrasonicator ως εξής:

- Ισχύς μικροκυμάτων = 250 Watt
- Ισχύς υπερήχων = 450 Watt
- Συχνότητα μικροκυμάτων = 2450 MHz (σταθερή για όλα τα πειράματα)
- Συχνότητα υπερήχων = 25 kHz (σταθερή για όλα τα πειράματα)
- Θερμοκρασία εκχύλισης = 40°C
- Χρόνος εκχύλισης = 20 min
- Χρόνος εκπομπής υπερήχων/Χρόνος παύσης εκπομπής = 4.0 s/1.0 s

Οι εκχυλίσεις για κάθε δείγμα έγιναν σε τρεις επαναλήψεις. Μετά το πέρας της εκχύλισης, τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για τον διαχωρισμό της στερεής από την υγρή φάση και το υπερκείμενο υγρό συλλέχθηκε σε νέους περιέκτες για τη συνέχεια της πειραματικής διαδικασίας. Η αιθανόλη απομακρύνθηκε στον περιστροφικό εξατμιστήρα Rotavapor με εφαρμογή κατάλληλης πίεσης και θερμοκρασίας (εξίσωση Antoine).

Τα υδατικά πλέον διαλύματα μεταφέρθηκαν στην κατάψυξη (-30°C) για μερικές ώρες, ενώ ακολούθησε ξήρανση υπό κατάψυξη για την εύρεση της απόδοσης εκχύλισης μέσω του στερεού υπολείμματος που απέμεινε στους προζυγισμένους περιέκτες. Η τρίτη σειρά εκχυλισμάτων αποθηκεύτηκε στο ψυγείο (4°C) για τις ποσοτικές ταυτοποιήσεις φαινολικών, αντιοξειδωτικής δράσης και συγκέντρωσης πρωτεϊνών.

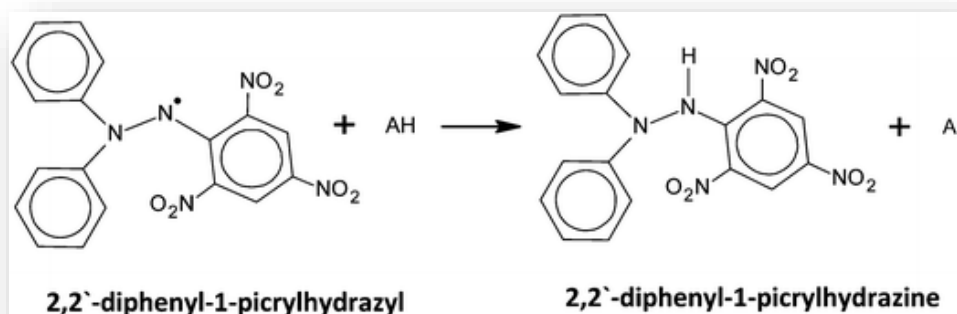


Εικόνα 26: Εκχυλίσματα οινολάσσης Ξινόμαυρου, Ασύρτικου και Μαλαγουζιάς με τη χρήση υπερήχων/μικροκυμάτων

3.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΡΙΖΑΣ DPPH

Η μέθοδος αυτή παρουσιάστηκε το 1995 από τους Brand – Williams et al. Πρόκειται για μια από τις ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους για την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας φυτικών δειγμάτων^[64], η οποία βασίζεται στην ικανότητα αλληλεπίδρασης των αντιοξειδωτικών μορίων της πρώτης ύλης με τη σταθερή αζωτούχα ρίζα 2,2 διφαινυλο-1-πικρυλυδραζύλιο (DPPH).

Η ρίζα DPPH μπορεί να αδρανοποιηθεί είτε προσλαμβάνοντας ένα ηλεκτρόνιο (single electron transfer) είτε αντιδρώντας με ένα άτομο υδρογόνου (hydrogen atom transfer)^[65]. Το χαρακτηριστικό μωβ χρώμα της ρίζας που απορροφά στα 515 nm, μετατρέπεται σε κίτρινο εφόσον προστεθεί ουσία με αντιοξειδωτική δράση, η οποία ανάγει το DPPH σε 2,2 διφαινυλο-1-πικρυλυδραζίνη (Εικόνα 23)



Εικόνα 27: Σχηματική απεικόνιση της αναγωγής της ρίζας DPPH^[66]

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

- Υγρά εκχυλίσματα συμβατικής εκχύλισης και εκχύλισης με υπερήχους μικροκύματα
- 2,2 διφαινυλο-1-πικρυλδραζύλιο (DPPH) από την SIGMA – ALDRICH
- Μεθανόλη 99,8% από την SIGMA – ALDRICH

Ο εξοπλισμός που συνέβαλε στη διεκπεραίωση του πειράματος απαρτιζόταν από:

- Μηχανικό αναδευτήρα
- Ζυγό ακριβείας (Kern ABS/ABJ, Balingen, Germany)
- Vortex
- Φωτόμετρο UV – Vis (Helios Unicam, USA)

Για την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής δράσης των εκχυλισμάτων, αρχικά παρασκευάστηκε το διάλυμα της δραστικής ρίζας 2,2 -διφαινυλο-1-πικρυλδραζυλίου αναμιγνύοντας 0,003 g αυτής με 100 ml μεθανόλης. Το διάλυμα αναδεύτηκε μηχανικά για 20 min με μαγνητάκι, ώστε να ομογενοποιηθεί πλήρως ενώ παράλληλα τα εκχυλίσματα αραιώθηκαν κατάλληλα με μεθανόλη, για τη συνέχεια των μετρήσεων.

Κατόπιν, 3,9 ml μεθανολικού διαλύματος-DPPH τοποθετούνταν σε πλαστική κυψελίδα και με τη βοήθεια του φωτομέτρου UV-Vis καταγράφονταν η απορρόφηση στα 515 nm. Η φωτομέτρηση επαναλαμβανόταν στην ίδια κυψελίδα μετά την προσθήκη κατάλληλα αραιωμένου εκχυλίσματος για χρόνους αντίδρασης 0 min και 20 min, όπου η αντίδραση φτάνει σε πλατό.

Σημειώνεται ότι το διάλυμα μεθανόλης-δραστικής ρίζας δρα ως οξειδωτικό ενώ τα εκχυλίσματα ως αντιοξειδωτικά. Επομένως, η συγκέντρωση σε περιεχόμενα αντιοξειδωτικά συστατικά μπορεί να ποσοτικοποιηθεί καταγράφοντας τις μεταβολές στην απορρόφηση μετά την προσθήκη του εκάστοτε εκχυλισμένου δείγματος.

Επιπλέον, μετρήθηκε η απορρόφηση των αραιωμένων σε μεθανόλη εκχυλισμάτων, ώστε να γίνουν, αν χρειάζονται, οι απαραίτητες διορθώσεις στη συνολική απορρόφηση του μίγματος.

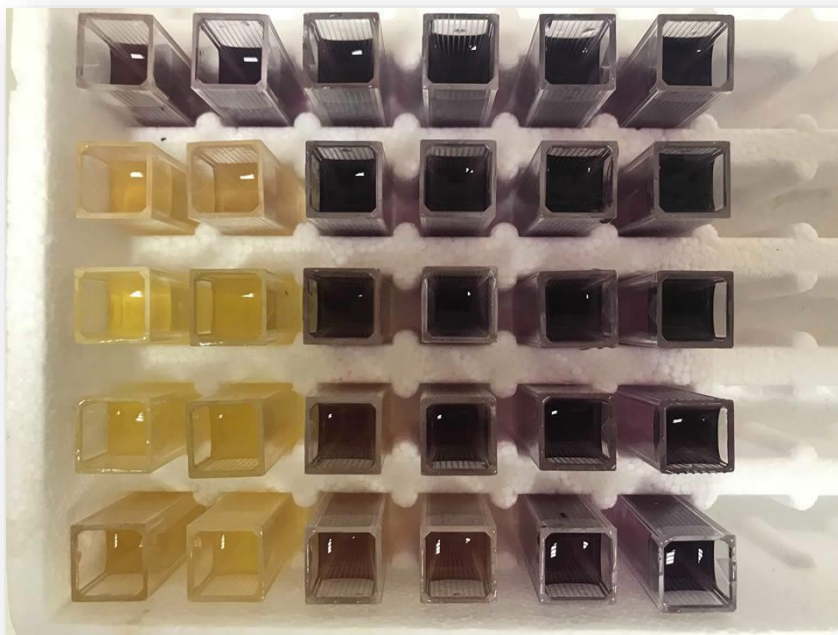
Το ποσοστό της εναπομείνουσας ρίζας DPPH[•], που εκφράζει την ικανότητα απενεργοποίησης ελεύθερων ριζών από τα περιεχόμενα αντιοξειδωτικά της πρώτης ύλης %RSA (Radical Scavenging Activity) υπολογίστηκε παρακάτω με βάση την εξίσωση:

$$\%RSA = \left(1 - \frac{ABS_{mix}}{ABS_{DPPH}}\right) \cdot 100\% \quad (3.1)$$

Όπου ABS_{mix} η απορρόφηση του μίγματος στα 20 min και ABS_{DPPH} η απορρόφηση του μεθανολικού διαλύματος-ρίζας πριν την προσθήκη του εκχυλίσματος, ενώ ο μηδενισμός του οργάνου έγινε με μεθανόλη.

Ένας ακόμη τρόπος με τον οποίο εκφράζεται η αντιοξειδωτική ικανότητα είναι υπό τη μορφή του δείκτη IC50 (Inhibition Concentration, ppm), ο οποίος δηλώνει τη συγκέντρωση εκείνη του δείγματος που απαιτείται για να μειωθεί η αρχική συγκέντρωση του τυφλού δείγματος DPPH κατά 50%. Ο δείκτης αυτός υπολογίστηκε μέσα από τη γραφική παράσταση συγκέντρωσης του εκάστοτε εκχυλίσματος (τετμημένη) – αδρανοποίησης της ρίζας (τεταγμένη).

Όλες οι μετρήσεις διεξήχθησαν εις τριπλούν, ενώ φρέσκο διάλυμα DPPH παρασκευαζόταν κάθε μέρα.



Εικόνα 28: Μέτρηση αντιοξειδωτικής ικανότητας με τη χρήση DPPH στις ποικιλίες Ξινόμαυρου, Ασύρτικου και Μαλαγουζιάς (από αριστερά προς τα δεξιά) για συγκεντρώσεις 1C-0,0625C (από κάτω προς τα πάνω)

3.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ FOLIN – CIOCALTEU

Για τον προσδιορισμό του ολικού φαινολικού φορτίου των εξεταζόμενων εκχυλισμάτων χρησιμοποιήθηκε το πρωτόκολλο Folin – Ciocalteu^[67].

Όλες οι φαινολικές ενώσεις που περιέχονται στο κρασί, και κατ' επέκταση στα υπολείμματα των ζυμώσεων, οξειδώνονται με το αντιδραστήριο Folin – Ciocalteu. Το εν λόγω αντιδραστήριο αποτελεί μίγμα φωσφοβολφραμικού και φωσφομολυβδαινικού οξέος, το οποίο μετά από την οξείδωση των φαινολών, ανάγεται σε ένα μπλε μίγμα οξειδίων του βολφραμίου και μολυβδαίνιου αντίστοιχα. Το μπλε χρώμα που παράγεται εμφανίζει μέγιστο απορρόφησης στην περιοχή των 765 nm και η ένταση της απορρόφησης είναι ανάλογη της συνολικής ποσότητας των φαινολικών ενώσεων^[68].

Για την εφαρμογή του πρωτοκόλλου χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα υλικά:

- Εκχυλίσματα ξηρής και νωπής οινολάσπης
- Απιονισμένο νερό
- Άνυδρο ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3 anhydrous) από την SIGMA – ALDRICH
- Διάλυμα Folin – Ciocalteu
- Γαλλικό οξύ

Ο εξοπλισμός που συνέβαλε στην ταυτοποίηση των φαινολικών αναφέρεται στη συνέχεια.

- Ζυγός ακριβείας (Kern ABS/ABJ, Balingen, Germany)
- Μηχανικός αναδευτήρας με θέρμανση
- Διάταξη διήθησης υπό κενό (Buchner)
- Αναδευτήρας στροβιλισμού (Vortex)
- Υδατόλουτρο
- Φωτόμετρο UV – Vis (Helios Unicam, USA)

Η φωτομετρική αυτή τεχνική βασίζεται στην οξειδοαναγωγική αντίδραση παρουσία πολυφαινολικών ομάδων. Η εν λόγω μέθοδος είναι εξαιρετικά χρήσιμη αφού επιτρέπει την εκτίμηση του συνολικού φορτίου των πολυφαινολών μιας φυτικής πρώτης ύλης συμπεριλαμβανομένων και αυτών που δεν έχουν ταυτοποιηθεί μέχρι και σήμερα. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των φαινολικών συστατικών του δείγματος γίνεται χωρίς να διαχωρίζονται τα μονομερή, διμερή και μεγαλύτερα φαινολικά συστατικά.

Για την διεξαγωγή του πειράματος μεταφέρθηκαν σε γυάλινους δοκιμαστικούς σωλήνες 7,9 ml απιονισμένου νερού και 0,1 ml εκχυλίσματος. Ακόμη παρασκευάστηκε και ένα τυφλό διάλυμα με 8 ml απιονισμένου νερού. Οι σωλήνες, αφού καλύφθηκαν με parafilm, οδηγήθηκαν σε vortex για πλήρη ομογενοποίηση, ενώ σε επόμενο στάδιο προστέθηκαν στον καθένα 0,5 ml διαλύματος Folin-Ciocalteu και το νέο διάλυμα ομογενοποιήθηκε εκ νέου στο vortex.

1,5 ml διαλύματος ανθρακικού νατρίου που παρασκευάστηκε την προηγούμενη μέρα στο εργαστήριο προστέθηκαν σε κάθε σωλήνα και τα δείγματα όντας τοποθετημένα στο πλατό, οδηγήθηκαν στο υδατόλουτρο, για 30 min στους 40°C.

Τελικά, μετρήθηκε η απορρόφηση στα 765 nm, η οποία επαναλήφθηκε 2 φορές για κάθε δείγμα. Ο μέσος όρος κάθε μέτρησης μετατράπηκε σε συνολικό φαινολικό φορτίο εκφρασμένο σε mg γαλλικού οξέος (GAE)/ g ξηρού εκχυλίσματος, χρησιμοποιώντας την αντίστοιχη καμπύλη βαθμονόμησης του γαλλικού οξέος.

3.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ BRADFORD

Η μέθοδος Bradford αποτελεί μια σύντομη και αξιόπιστη μέθοδο για τον προσδιορισμό της πρωτεΐνης που περιέχεται σε ένα διάλυμα, η οποία βασίζεται στη χρήση χρωστικής ουσίας. Η χρωστική αλληλεπιδρά με τις πρωτεΐνες σε διάφορα σημεία γ' αυτό και η μέθοδος δε μπορεί να θεωρηθεί αυστηρά ποσοτική^[69].

Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στην παρατήρηση ότι η χρωστική Brilliant Blue G – 250 σε όξινες συνθήκες απορροφά στα 465 nm όταν είναι μόνη της στο φωτομετρούμενο διάλυμα, ενώ η απορρόφηση αυτή μετατοπίζεται στα 595 nm όταν η χρωστική είναι προσδεμένη σε κάποια πρωτεΐνη.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την ανίχνευση των πρωτεϊνών ήταν:

- Χρωστική Brilliant Blue G – 250
- Αιθανόλη 95%
- Φωσφορικό οξύ 85% v/v
- Απιονισμένο νερό
- Εκχυλίσματα από ξηρή οινολάσπη

Ο αντίστοιχος εξοπλισμός απαρτιζόταν από:

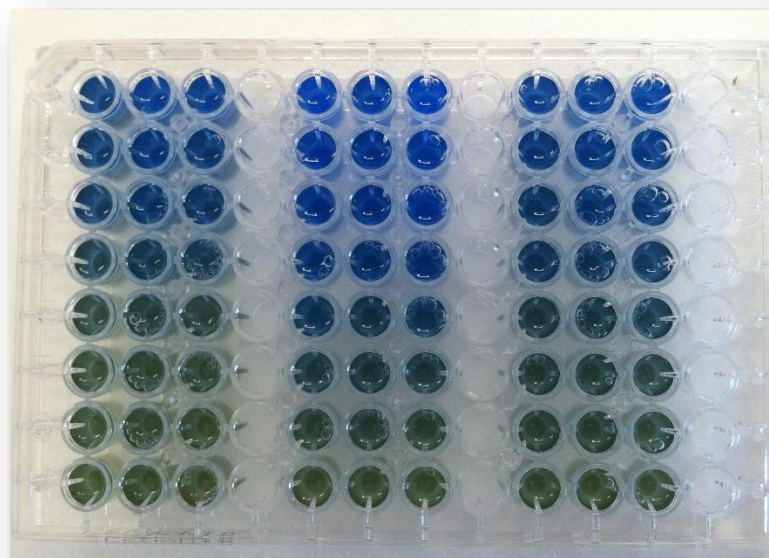
- Ζυγό ακριβείας (Kern ABS/ABJ, Balingen, Germany)
- Μικροπιπέτα 100 – 1000 μ L
- Αποστειρωμένα ακρορύγχια
- Φασματοφωτόμετρο UV – Vis (Helios Unicam, USA)
- Αναδευτήρας στροβιλισμού (Vortex)

Για τον προσδιορισμό της συνολικής πρωτεΐνης στα δείγματα πρώτης ύλης αρχικά, παρασκευάστηκε το διάλυμα Brilliant Blue, διαλύοντας 10 mg του εν λόγω αντιδραστηρίου σε 5 ml αιθανόλης 95%. Μετά από ήπια ανάδευση προστέθηκαν 10 ml φωσφορικού οξέος 85% και το μίγμα αναδεύτηκε εκ νέου προς πλήρη ομογενοποίηση, ενώ τελικά αραιώθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι τελικού όγκου 100 ml.

0,1 ml του εκάστοτε δείγματος αναμίχθηκαν με 3 ml διαλύματος Brilliant Blue και αφέθηκαν για 15 min σε ηρεμία. Μετά το πέρας της αναμονής, τα νέα διαλύματα μεταφέρθηκαν σε γυάλινη κυψελίδα για φωτομέτρηση στα 595 nm. Για την έναρξη

των μετρήσεων, το φωτόμετρο μηδενίστηκε με διάλυμα αποτελούμενο από 0,1 ml απιονισμένου νερού και 3 ml Brilliant Blue.

Καθώς η μέθοδος Bradford είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην αλβουμίνη, χρησιμοποιείται η συγκεκριμένη πρωτεΐνη για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης που συσχετίζει τις απορροφήσεις με τις συγκεντρώσεις πρωτεΐνης, ώστε να μπορέσουν παρακάτω να γίνουν οι απαραίτητες μετατροπές.



Εικόνα 29: Ενδεικτικά χρώματα διαλυμάτων κατά τη διαδικασία προσδιορισμού της ολικής πρωτεΐνης

3.7 ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΣ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΕ ΜΗΤΡΑ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΗΣ ΙΝΟΠΟΙΗΣΗΣ

Το εκχύλισμα που επιλέχθηκε με βάση τα αποτελέσματα που έδωσε (Κεφάλαιο 4) συνυπολογίζοντας και το οικονομικό κόστος της συνολικής διεργασίας, ήταν το παραπροϊόν της ποικιλίας «Ξινόμαυρο» μετά από ξήρανση σε ρεύμα αέρα και εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους/ μικροκύματα.

Η μήτρα που επιλέχθηκε για τον εγκλεισμό των ουσιών ήταν ένα υδατικό διάλυμα β-κυκλοδεξτρίνης και συγκεκριμένα το hydroxypropyl-beta-cyclodextrin (HPbCD) από την Cellco Chemicals SA, Phytodermina Lifting.

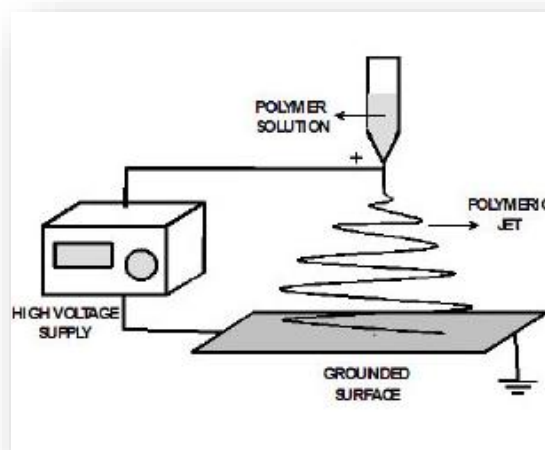
Η διάταξη όπου πραγματοποιήθηκαν οι εγκλεισμοί ήταν η συσκευή ηλεκτροστατικού μικρο/ νανο-εγκλεισμού FLUIDNATEK LE – 10 (Εικόνα 29) και απαρτιζόταν από:

- Βελόνα ανοξειδωτου χάλυβα με αμβλύ άκρο/τριχοειδή σωλήνα
- Αντλία, της οποίας ο ρόλος είναι να μετακινεί τις σύριγγες τροφοδοσίας ώστε οι παροχές των ρευστών να είναι σταθερές, ίσες με τις τιμές που έχουν οριστεί κατά την εκτέλεση του πειράματος

- Τροφοδοτικό, το οποίο παρέχει υψηλή τάση, που αποτελεί την κινητήρια δύναμη για την εναπόθεση των ινών
- Μεταλλική γειωμένη πλάκα για τη συλλογή των παραγόμενων ινών



Εικόνα 30: Συσκευή ηλεκτροστατικής ινοποίησης FLUIDNATEK LE – 10,



Εικόνα 31: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης ηλεκτροστατικής ινοποίησης με γειωμένη πλάκα για τη συλλογή των νανοϊνών^[70]

Για την εφαρμογή του εγκλεισμού βιοδραστικών ενώσεων σε μήτρα πολυμερούς έγινε επιλογή του βέλτιστου εκχυλίσματος με βάση την ποικιλία και την κατεργασία

στην οποία αυτή υποβλήθηκε, λαμβάνοντας υπόψιν τα αποτελέσματα της αντιοξειδωτικής ικανότητας και του ολικού φαινολικού φορτίου (Κεφάλαιο 4).

Αρχικά, γεμίστηκαν οι σύριγγες της διάταξης με μερικά ml κυκλοδεξτρίνης (μήτρα) και εκχυλίσματος (Liquid 1 και Liquid 2 αντίστοιχα) και τοποθετήθηκαν κατάλληλα, όπως φαίνεται στην εικόνα 30. Η διάμετρος κάθε σύριγγας ήταν ίση με 14,22 mm ενώ η απόστασή τους από το μεταλλικό στόχο ορίστηκε ίση με 12 cm.

Κατόπιν, ο μεταλλικός στόχος καλύφθηκε με αλουμινόχαρτο, το οποίο χρησιμεύει ως συλλέκτης του τελικού εγκλεισμένου προϊόντος. Οι παροχές για την κυκλοδεξτρίνη και το εκχύλισμα ορίστηκαν 0,4 ml/h και 0,08 ml/h αντίστοιχα και αφού σταθεροποιήθηκε η ροή, η επιβαλλόμενη τάση ρυθμίστηκε στα 27,1 kV. Το καπάκι της διάταξης σφραγίστηκε και ξεκίνησε η διεργασία.

Με την εφαρμογή της συγκεκριμένης τάσης, η σταγόνα του πολυμερούς που βρίσκεται στην άκρη της βελόνας ηλεκτρίζεται σε μεγάλο βαθμό και τα επαγωγικά φορτία κατανέμονται ομοιόμορφα στην επιφάνειά της. Λόγω του ηλεκτροστατικού πεδίου η σταγόνα λαμβάνει τη μορφή ενός κώνου, σχηματισμός που καλείται κώνος Taylor. Όταν η τάση αυτή ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή (διαφορετική για κάθε ουσία), η ηλεκτρική δύναμη υπερνικά την επιφανειακή τάση της σταγόνας και έτσι εγχύεται πάνω στη μεταλλική πλάκα ένας πίδακας διαλύματος. Καθώς ο τελευταίος πλησιάζει τον μεταλλικό συλλέκτη, ο διαλύτης εξατμίζεται, και η ταχύτητα που αναπτύσσει οδηγεί στην εναπόθεση ενός στρώματος πολύ λεπτών πολυμερικών ινών^[71].



Εικόνα 32: Διάταξη ηλεκτροστατικής ινοποίησης-Εγκλεισμός σε μήτρα β-κυκλοδεξτρίνης

3.8 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΪΝΩΝ

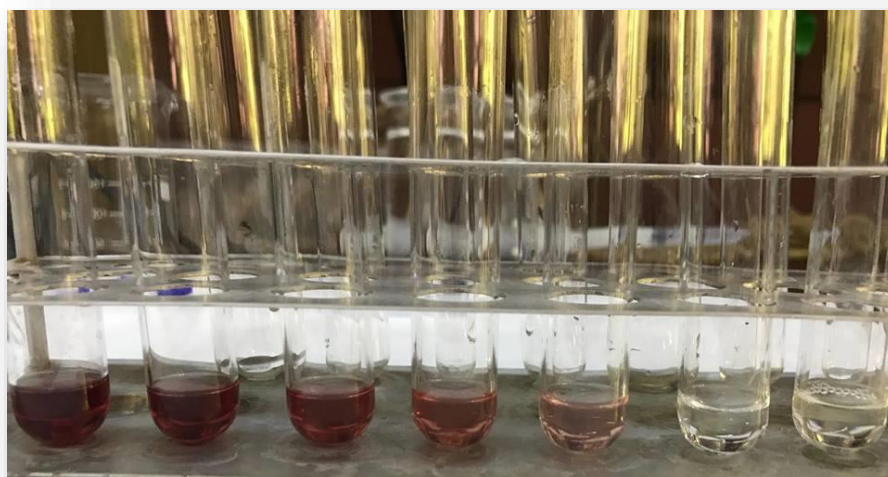
Προκειμένου να αξιολογηθεί το αποτέλεσμα της ηλεκτροστατικής ινοποίησης, είναι απαραίτητος ο χαρακτηρισμός ορισμένων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των νανοϊνών. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε μια σειρά μεθόδων, όπως αυτές περιγράφονται στη συνέχεια.

3.8.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ

Για τον υπολογισμό του ποσοστού εγκλεισμού του βέλτιστου εκχυλίσματος που επιλέχθηκε βάσει της αντιοξειδωτικής του ικανότητας και του ολικού φαινολικού του φορτίου, αρχικά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για να υπολογισθεί ο ποσότητα εκχυλίσματος που φτάνει στο μεταλλικό στόχο, εγκλεισμένη και μη.

Για το σκοπό αυτό, ποσότητα θρυμματισμένων νανοϊνών εκχυλίσματος – κυκλοδεκστρίνης διαλύθηκαν σε λίγα ml νερού, καθώς η εν λόγω μήτρα είναι υδατοδιαλυτή, και τοποθετήθηκαν στη συσκευή εκχύλισης υπερήχων για 20 min (βέλτιστος χρόνος εκχύλισης). Για την εύρεση της συγκέντρωσης του εκχυλίσματος, κατασκευάστηκε μια πρότυπη καμπύλη με εκχυλίσματα διάφορων συγκεντρώσεων απορρόφησης και συγκέντρωσης.

Το μήκος κύματος στο οποίο τα εκχυλίσματα εμφανίζουν τη μέγιστη απορρόφηση βρέθηκε με σάρωση από 190 έως 790 nm στο φασματοφωτόμετρο μονής δέσμης.



Εικόνα 33: Βέλτιστα εκχυλίσματα διαφορετικών συγκεντρώσεων για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης

Κατόπιν, χαράχθηκε η καμπύλη αναφοράς με δείγματα συγκέντρωσης 0,005, 0,004, 0,003, 0,002 και 0,001 ml εκχυλίσματος/ ml διαλύτη. Στη συνέχεια, ακολούθησε ο υπολογισμός της μη εγκλεισμένης ποσότητας που φτάνει στο μεταλλικό στόχο.

3.8.2 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ – DSC

Κατά τη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry) καταγράφονται οι θερμοκρασίες και οι ροές θερμότητας που σχετίζονται με τις μεταβάσεις φάσεων για ένα ευρύ φάσμα υλικών, όπως είναι τα κεραμικά, τα πολυμερή, διάφορα υγροκρυσταλλικά υλικά κ.ά.

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας προς μια ουσία-δείγμα και μια ουσία αναφοράς, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης (ή και ψύξης).

Η μελέτη των νανοϊνών μελετήθηκε με την εν λόγω τεχνική^[72] και τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

- Νανοΐνες κυκλοδεξτρίνης με ογκομετρική παροχή 0,4 ml/h και τάση 27,1 kV
- Νανοΐνες κυκλοδεξτρίνης και εκχυλίσματος οινολάσπης της ποικιλίας «Ξινόμαυρο» με ογκομετρική παροχή 0,4 ml/h και 0,08 ml/h αντίστοιχα, και τάση 27,1 kV
- Εκχύλισμα οινολάσπης της ποικιλίας «Ξινόμαυρο» το οποίο είχε αποξηραθεί με τη μέθοδο της ξήρανσης υπό κατάψυξη (freeze frying)

Συγκεκριμένα, ποσότητα περίπου 10 mg από κάθε δείγμα, τοποθετήθηκε σε ειδικά καψίδια αλουμινίου, σφραγίστηκε ερμητικά με τη χρήση πρότυπης πρέσας σφράγισης δειγμάτων (Perkin Elmer Ltd.) και οδηγήθηκε στη διάταξη της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης Perkin Elmer DSC Pyris- 6 (Εικόνα 34) προς μελέτη.



Εικόνα 34: Διάταξη Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης PERKIN ELMER DSC 6

Ένας άδειος σφραγισμένος περιέκτης χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά. Κατόπιν, το καψίδιο με το δείγμα αλλά και ο δίσκος αναφοράς τοποθετήθηκαν στο εσωτερικό του θερμιδομετρητή και με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min σαρώνονταν σε μια περιοχή θερμοκρασίας μεταξύ 0-200 °C. Κατά τη διάρκεια του πειράματος η θερμοκρασία του υπό μελέτη δείγματος παρέμενε συνεχώς ίση με αυτή του δείγματος αναφοράς, ενώ η θερμοκρασία και των δύο αύξανε γραμμικά με το χρόνο, ακολουθώντας τον προκαθορισμένο ρυθμό θέρμανσης.

3.8.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ FOURIER ΜΕ ΑΠΟΣΒΕΝΟΥΣΑ ΟΛΙΚΗ ΑΝΑΚΛΑΣΗ

Στην φασματοσκοπία υπέρυθρου μελετάται η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα δείγμα συναρτήσει της συχνότητας. Η εν λόγω απορρόφηση προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διαφόρων ενεργειακών σταθμών δόνησης και περιστροφής του μορίου, ενώ το μόριο παραμένει στη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή του κατάσταση.

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα μικροκύματα (14.000 cm^{-1} – 10 cm^{-1}), και υποδιαιρείται σε 3 περιοχές:

- Εγγύς Υπέρυθρο (Near IR) (14.000 cm^{-1} – 4.000 cm^{-1})
- Μέσο Υπέρυθρο (Mid – IR) (4.000 cm^{-1} – 400 cm^{-1})
- Άπω Υπέρυθρο (Far IR) (400 cm^{-1} – 10 cm^{-1})

Το πλέον ενδιαφέρον για τη χημική ανάλυση παρουσιάζεται στο Mid – IR, όπου συμβαίνουν μεταβολές της δονητικής ενέργειας των μορίων, ενώ αυτά παραμένουν στη θεμελιώδη ηλεκτρονική τους κατάσταση.

Τα ποσοτικά και χημικά χαρακτηριστικά των ινών που προήλθαν από τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής ινοποίησης αξιολογήθηκαν, λοιπόν, με καταγραφή υπέρυθρων φασμάτων, χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT/ IR-4200, JASCO International Co., Ltd. Japan), στο οποίο προσαρμοσμένη μονάδα αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (ATR) (ATR PRO – 410 – S, JASCO International Co., Ltd. Japan). Τα δείγματα που εξετάστηκαν ήταν νανοΐνες κυκλοδεξτρίνης, νανοΐνες κυκλοδεξτρίνης – εκχυλίσματος και αποξηραμένο εκχύλισμα οινολάσπης Ξινόμαυρου και σαρώθηκαν σε λειτουργικά μήκη κύματος 4000 – 700 cm^{-1} . Κάθε μέτρηση αποτελούνταν από ένα μέσο όρο 32 σαρώσεων σε ανάλυση 4 cm^{-1} .

3.9 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ, ΕΛΕΓΧΟΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΗΣ ΚΡΕΜΑΣ

3.9.1 ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΝΑΝΟΪΝΩΝ ΣΕ ΚΡΕΜΕΣ ΠΡΟΣΩΠΟΥ

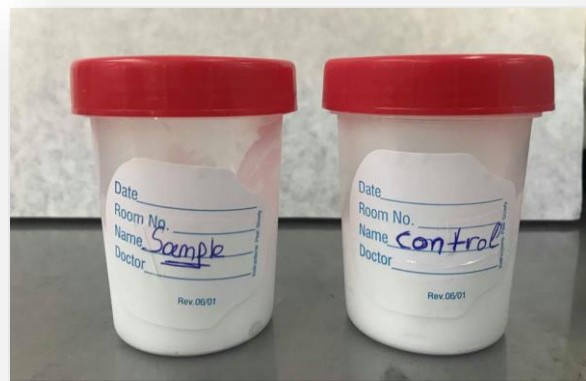
Για τη συλλογή ποσότητας νανοϊνών και την προσθήκη αυτών σε καλλυντική κρέμα, έγινε σειρά πειραμάτων νανοεγκλεισμού στις βέλτιστες συνθήκες παροχής και τάσης (0,4 ml/h για την κυκλοδεξτρίνη, 0,08 ml/h για το εκχύλισμα και τάση 27,1 kV) (Εικόνα 35).

Το δείγμα τοποθετήθηκε στην καλλυντική κρέμα – βάση (Sample, Εικόνα 36) και η περιεκτικότητα αυτής σε εκχύλισμα ήταν 1%. Συνεπώς, με βάση το ποσοστό εγκλεισμού υπολογίστηκε η ποσότητα νανοϊνών που προστέθηκε στο σκεύασμα. Το δείγμα Control περιείχε την ίδια ποσότητα κρέμας – βάσης και χρησιμοποιήθηκε για τη διενέργεια συγκριτικών μετρήσεων.

Την ημέρα παρασκευής των δειγμάτων, που θεωρήθηκε ο χρόνος $t=0$, πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες για τη διενέργεια σειράς μετρήσεων άμεσα σχετιζόμενων με τη σταθερότητα των καλλυντικών προϊόντων σε βάθος χρόνου. Κατόπιν, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε θάλαμο ελεγχόμενης θερμοκρασίας, ίσης με 4 °C, και ακολούθησαν πειράματα για τον χαρακτηρισμό των κρεμών.



Εικόνα 35: Νανοϊνες κυκλοδεξτρίνης – εκχυλίσματος οινολάσπης Ξινόμαυρου



Εικόνα 36: Κρέμα-βάσης XBC (Control) και κρέμα-βάση με νανοΐνες κυκλοδεξτρίνης-εκχυλίσματος οινολάσπης Ξινόμαυρου (Sample)

Ο τελικός έλεγχος ενός καλλυντικού προϊόντος περιλαμβάνει μια σειρά από μετρήσεις που αφορούν, μεταξύ άλλων, την εμφάνιση του προϊόντος, την εφαρμογή του, τις φυσικοχημικές του ιδιότητες αλλά και το μικροβιακό του φορτίο.

3.9.2 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΡΗ ΤΩΝ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ ΚΡΕΜΩΝ

Η μέτρηση του pH σε προϊόντα που έχουν ως βάση το νερό (υδατικά διαλύματα, γαλακτώματα ελαίου σε νερό) έχει μεγάλη σημασία για τα καλλυντικά. Το pH ενός τέτοιου σκευάσματος καθορίζει την επίδρασή του στο δέρμα, τη σταθερότητα αλλά και την αποτελεσματικότητά του.

Οι μετρήσεις του pH των καλλυντικών κρεμών έγιναν με τη χρήση του πεχάμετρου Multiparameter Bench, Mi 180, MARTINI instruments (Εικόνα 37) σε χρόνους $t=0$, $t=10$ και $t=20$ ημέρες. Από το κάθε δείγμα κρέμας λήφθηκε 1 g, το οποίο σε 9 ml απιονισμένου νερού, με αποτέλεσμα τη δημιουργία διαλύματος αραιώσης 1:10. Οι τιμές pH μετρήθηκαν εις διπλούν.



Εικόνα 37: Ηλεκτρονικό πεχάμετρο Multiparameter Bench Meter, Mi 180, MARTINI instruments

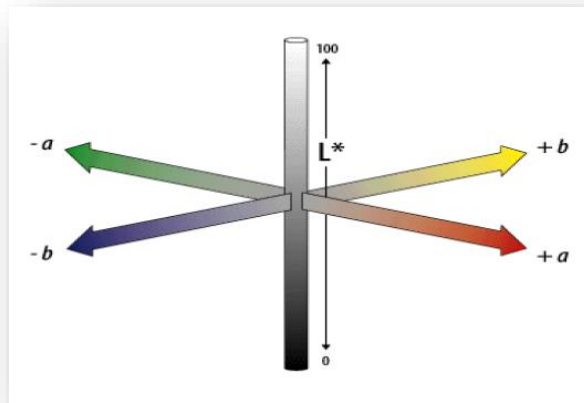
3.9.3 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΚΑΛΥΝΤΙΚΩΝ ΚΡΕΜΩΝ

Οι μετρήσεις του χρώματος των δειγμάτων έγιναν με τη χρήση του χρωματομέτρου Miniscan XE (Hunter Associates Laboratory Inc, Reston, Virginia), το οποίο εκφράζει τα αποτελέσματα των μετρήσεων στην κλίμακα CIELAB (L, a, b). Πρόκειται για ένα τρισσορθόγωνιο σύστημα με άξονες τα μεγέθη L, a και b (Εικόνα 38) το οποίο περιγράφει μέσα από μετασχηματισμούς τη μαθηματική προσέγγιση της μη γραμμικής απόκρισης του ματιού. Ο παράγοντας L (Lightness) σχετίζεται με τη φωτεινότητα και παίρνει τιμές από 0, που αντιστοιχεί στο μαύρο, έως 100, που αντιστοιχεί στο λευκό. Μια θετική τιμή για τον παράγοντα a υποδεικνύει κόκκινο χρώμα ενώ μια αρνητική υποδεικνύει πράσινο. Αντίστοιχα, θετική τιμή για τον συντελεστή b σχετίζεται με το κίτρινο χρώμα ενώ αρνητική τιμή με το μπλε.

Η ολική μεταβολή του χρώματος που μετρείται με βάση την εν λόγω κλίμακα, υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2}$$

Όπου L_0 , a_0 , και b_0 οι τιμές των L, a, b τη χρονική στιγμή μηδέν ($t=0$).

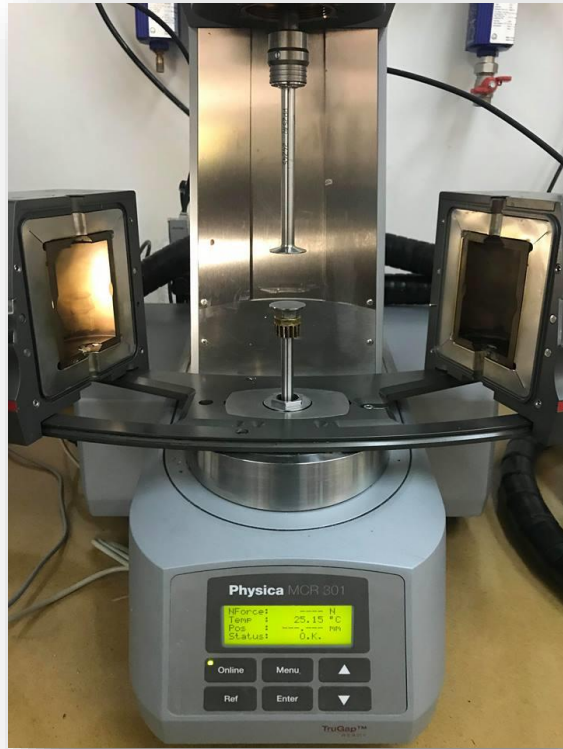


Εικόνα 38: Σχηματική απεικόνιση χρωματικού μοντέλου CIELAB

3.9.4 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (DMA)

Η Δυναμική Μηχανική Ανάλυση αποτελεί μια εξέταση κατά την οποία ασκείται στο προς εξέταση δείγμα μια ημιτονοειδής τάση, η οποία παράγει μια μεταβαλλόμενη παραμόρφωση που εμφανίζει μια υστέρηση ως προς την αρχική διέγερση. Η διαφορά φάσεως που παρατηρείται, σχετίζεται με τη δομή του εν λόγω υλικού. Η απόκριση του δοκιμίου καταγράφεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου.

Η μέτρηση του ιξώδους πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της μεθόδου DMA. Στα πλαίσια αυτής, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στην κάτω κυκλική πλάκα της συσκευής plate-plate, που επιλέχθηκε για την ανάλυση των συγκεκριμένων δειγμάτων (Εικόνα 39), του ρεομέτρου Physica MCR 301 Anton Paar DMA Analyzer. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή συχνότητα $\gamma=0,1\%$ και σταθερή θερμοκρασία $T=25^{\circ}\text{C}$. Η γωνιακή συχνότητα ω μεταβαλλόταν σε εύρος τιμών 10^2-10^{-1} rad/s και οι μετρήσεις διεξήχθησαν για χρόνους $t=0$, $t=10$ και $t=20$ ημέρες σε τρεις επαναλήψεις.



Εικόνα 39: Διάταξη Δυναμικής Ανάλυσης DMA plate-plate

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.1 ΞΗΡΑΝΣΗ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ

4.1.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΕΛΙΚΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΜΕ ΞΗΡΑΝΣΗ ΣΕ ΡΕΥΜΑ ΘΕΡΜΟΥ ΑΕΡΑ

Η διαδικασία της ξήρανσης σε ρεύμα αέρα πραγματοποιήθηκε αφενός για τη συλλογή ξηρής βιομάζας για τη διενέργεια εκχυλίσεων και ταυτοποίηση περιεχόμενων συστατικών, και αφετέρου για τη μελέτη της κινητικής της ξήρανσης και την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την περιεχόμενη υγρασία των δειγμάτων.

Η αρχική υγρασία της οινολάσπης, προερχόμενης και από τις 3 ποικιλίες υπολογίστηκε από τη διαφορά βάρους των δειγμάτων πριν και μετά την είσοδό τους στον πνευματικό ξηραντήρα και θεωρείται η υγρασία που είχαν τα φρέσκα δείγματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με παρόμοιο τρόπο βρέθηκε η τελική υγρασία, ως η διαφορά βάρους των δειγμάτων πριν και μετά την παραμονή τους στο φούρνο κενού με βάση τον τύπο:

$$\text{Υγρασία \%} = \frac{m_{IT} - m}{m_{IT}} \quad (4.1)$$

Όπου:

- ✓ m_{IT} η αρχική μάζα κάθε δείγματος σε g
- ✓ m η τελική μάζα κάθε δείγματος σε g

Έτσι προέκυψαν οι τιμές όπως φαίνονται στους ακόλουθους πίνακες.

Πίνακας 8: Αρχική και τελική υγρασία (επί υγρής βάσης) δειγμάτων από ξήρανση σε ρεύμα αέρα

Δείγμα	Αρχική Υγρασία % (Επί Υγρής Βάσης)	Τελική Υγρασία % (Επί Υγρής Βάσης)
Ξινόμαυρο	61,348 ± 0,569	2,949 ± 0,403
Ασύρτικο	64,072 ± 0,437	4,525 ± 0,666
Μαλαγουζιά	74,881 ± 1,885	8,913 ± 0,269

Πίνακας 9: Αρχική και τελική υγρασία (επί ξηρής βάσης) δειγμάτων από ξήρανση σε ρεύμα αέρα

Δείγμα	Αρχική Υγρασία (kg νερού/kg στερεού)	Τελική Υγρασία (kg νερού/kg στερεού)
Ξινόμαυρο	1,583 ± 0,033	0,030 ± 0,004
Ασύρτικο	1,788 ± 0,167	0,047 ± 0,007
Μαλαγουζιά	2,981 ± 0,312	0,098 ± 0,003

Παρατηρείται ότι κάθε δείγμα έχει διαφορετική περιεχόμενη υγρασία, με την λευκή ποικιλία «Μαλαγουζιά» να έχει την μεγαλύτερη αρχική και τελική τιμή και την ερυθρή «Ξινόμαυρο» την μικρότερη.

Οι παραπάνω διαφορές οφείλονται αφενός στην πρώτη ύλη απ' την οποία προκύπτει το μελετούμενο παραπροϊόν (λευκό ή κόκκινο σταφύλι) και αφετέρου στις κατεργασίες που αυτό έχει υποστεί. Αναφορικά με τη φύση του σταφυλιού, όπως έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 1, τα κόκκινα σταφύλια υποβάλλονται στη διεργασία της αλκοολικής ζύμωσης μαζί με τις φλούδες, ενώ τα λευκά χωρίς αυτές, με αποτέλεσμα η οινολάσπη από τα πρώτα να έχει μεγαλύτερο ιξώδες, περισσότερη στερεά ύλη και συνεπώς λιγότερη περιεχόμενη υγρασία. Αναφορικά με τις κατεργασίες που ακολουθούν μετά τις ζυμώσεις, τα λευκά επιδέχονται περισσότερη επεξεργασία και καθαρισμό λόγω καταναλωτικών απαιτήσεων και κανονισμών. Ειδικότερα, η οινολάσπη της Μαλαγουζιάς είχε προέλθει από διαύγαση του οίνου με τη χρήση μιας ανόργανης ορυκτής ένωσης, του μπετονίτη. Πρόκειται για ενυδατωμένο πυριτικό αργίλιο που χρησιμοποιείται τόσο για τη διαύγαση όσο και τη σταθεροποίηση των οίνων και εμφανίζει χαρακτηριστικά κολλοειδών όπως μεγάλη προσροφητική ικανότητα και ειδικότερα, διόγκωση λόγω της μεγάλης απορρόφησης νερού. Επομένως, με την προσθήκη του στον βιοαντιδραστήρα που φιλοξενεί τον οίνο, γίνεται δέσμευση επιπλέον ποσότητας νερού από τον κύριο όγκο του μίγματος όπως αυτό εντοπίζεται και στον πίνακα 6^[73].

Ακόμη, παρατηρείται μια εξάρτηση της τελικής από την αρχική υγρασία, καθώς η πρώτη είναι μεγαλύτερη στο παραπροϊόν με τη μεγαλύτερη αρχική υγρασία. Όλα τα δείγματα όμως μπορούν να θεωρηθούν εμπορικώς ξηρά, καθώς η τελική περιεχόμενη υγρασία τους είναι μικρότερη από 10%

4.1.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΕΛΙΚΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΜΕ ΞΗΡΑΝΣΗ ΥΠΟ ΚΑΤΑΨΥΞΗ – ΛΥΟΦΙΛΙΩΣΗ

Η διεργασία της ξήρανσης πραγματοποιήθηκε αφενός για τη συλλογή ξηρής βιομάζας για τη διενέργεια εκχυλίσεων και ταυτοποίηση περιεχόμενων συστατικών, και αφετέρου για τον υπολογισμό της τελικής υγρασίας των δειγμάτων και σύγκριση με την απόδοση την ξήρανσης σε ρεύμα αέρα.

Η αρχική υγρασία της οινολάσπης, προερχόμενης και από τις 3 ποικιλίες υπολογίστηκε από τη διαφορά βάρους των δειγμάτων πριν και μετά την ξήρανση υπό κατάψυξη και θεωρείται η υγρασία που είχαν τα φρέσκα δείγματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με παρόμοιο τρόπο βρέθηκε η τελική υγρασία, ως η διαφορά βάρους των δειγμάτων πριν και μετά την παραμονή τους στο φούρνο κενού με βάση τον τύπο:

$$\text{Υγρασία \%} = \frac{m_{IT} - m}{m_{IT}} \quad (4.1)$$

Έτσι προέκυψαν οι τιμές όπως φαίνονται παρακάτω.

Πίνακας 10: Αρχική και τελική υγρασία (επί υγρής βάσης) δειγμάτων από ξήρανση υπό κατάψυξη

Δείγμα	Αρχική Υγρασία % (Επί Υγρής Βάσης)	Τελική Υγρασία % (Επί Υγρής Βάσης)
Ξινόμαυρο	63,852 ± 0,073	3,277 ± 0,569
Ασύρτικο	70,003 ± 0,780	5,426 ± 0,437
Μαλαγουζιά	78,969 ± 1,116	9,213 ± 1,897

Πίνακας 11: Αρχική και τελική υγρασία (επί ξηρής βάσης) δειγμάτων από ξήρανση υπό κατάψυξη

Δείγμα	Αρχική Υγρασία (kg νερού/kg στερεού)	Τελική Υγρασία (kg νερού/kg στερεού)
Ξινόμαυρο	1,760 ± 0,006	0,034 ± 0,006
Ασύρτικο	2,335 ± 0,086	0,057 ± 0,005
Μαλαγουζιά	3,764 ± 0,254	0,102 ± 0,023

Όπως και στην ξήρανση σε ρεύμα αέρα, η ερυθρή ποικιλία «Ξινόμαυρο» έχει τη μικρότερη αρχική και τελική υγρασία, ενώ η λευκή ποικιλία «Μαλαγουζιά» έχει τις υψηλότερες αντίστοιχες τιμές, συνεπώς εξάγεται κοινό συμπέρασμα χρησιμοποιώντας τις δύο διαφορετικές μεθόδους ξήρανσης. Ακόμη επιβεβαιώνεται η θεώρηση ότι οι ερυθρές ποικιλίες έχουν εν γένει λιγότερη υγρασία σε σχέση με τις λευκές, λόγω του μεγαλύτερου ποσοστού στερεής ύλης που μετέχει στην αλκοολική ζύμωση. Η κατεργασία διαύγασης της Μαλαγουζιάς έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη συγκράτηση υγρασίας συγκριτικά με την λευκή ποικιλία «Ασύρτικο» όπως προκύπτει και από τις δύο μεθόδους.

4.1.3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΣΕ ΡΕΥΜΑ ΘΕΡΜΟΥ ΑΕΡΑ

Από τις διαδοχικές ζυγίσεις των δειγμάτων στους προζυγισμένους περιέκτες σε διάφορες χρονικές στιγμές, υπολογίστηκε το νερό που εξατμίστηκε και κατά συνέπεια, η μεταβολή της υγρασίας του εκάστοτε δείγματος. Οι ζυγίσεις πραγματοποιήθηκαν σε τρεις επαναλήψεις για την εξαγωγή της μέσης υγρασίας X (kg H₂O/kg ξηρού στερεού).

Η περιεχόμενη υγρασία του στερεού σε κάθε χρονική στιγμή δίνεται από τον τύπο:

$$X = \frac{m_i - m_\xi}{m_\xi} \quad (4.2)$$

Όπου:

- ✓ m_i η μάζα του δείγματος κάθε χρονική στιγμή (καθαρό βάρος) (g)
- ✓ m_ξ η τελική μάζα του δείγματος, που αντιστοιχεί στο ξηρό στερεό (g) και προκύπτει μετά την παραμονή στο φούρνο κενού

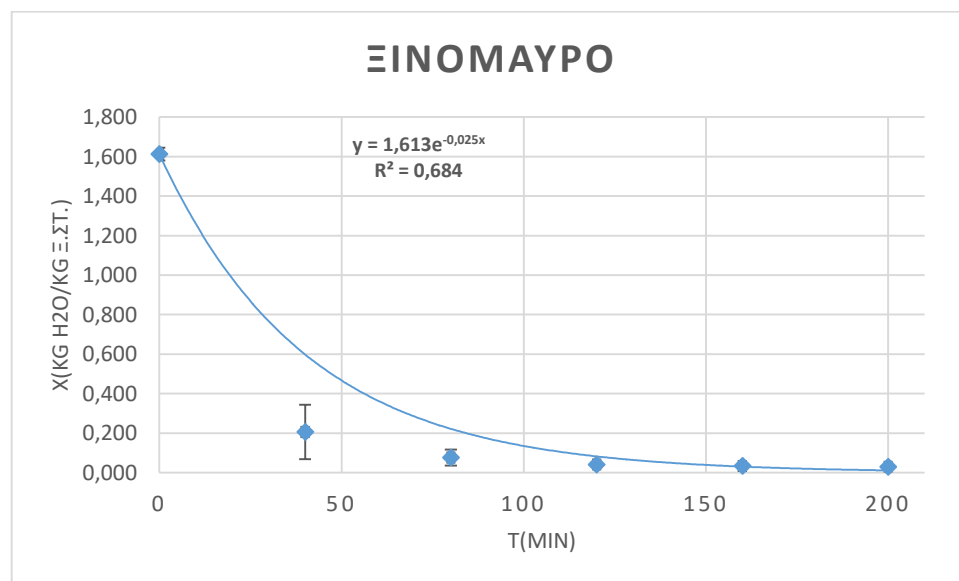
Με δεδομένη την υγρασία ισορροπίας X_e (kg νερού/kg ξηρού στερεού) και την αρχική υγρασία X_0 (kg νερού/kg ξηρού στερεού), υπολογίστηκε η μεταβολή της θεωρητικής υγρασίας X (kg νερού/kg ξηρού στερεού) με βάση το μοντέλο λεπτής στιβάδας του Lewis (Thin Layer Drying), σύμφωνα με το οποίο:

$$X = X_e + (X_i - X_e) \cdot e^{-kt} \quad (4.3)$$

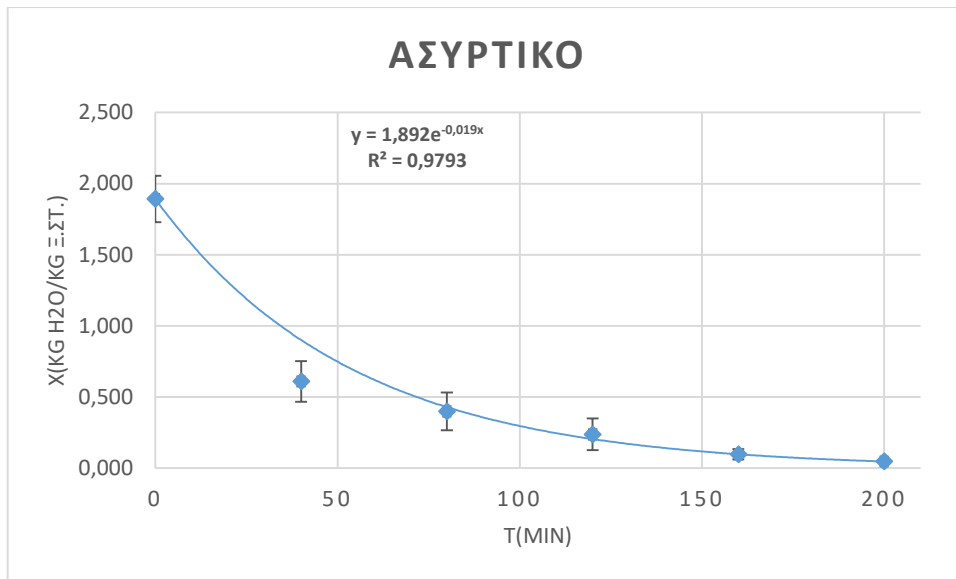
Όπου:

- ✓ X η υγρασία όπως υπολογίζεται από το μοντέλο Lewis (kg H₂O/kg ξ.στ.)
- ✓ X_e η υγρασία ισορροπίας (kg H₂O/kg ξ.στ.)
- ✓ X_0 η αρχική υγρασία (kg H₂O/kg ξ.στ.)
- ✓ k η σταθερά της ξήρανσης
- ✓ t ο χρόνος ξήρανσης

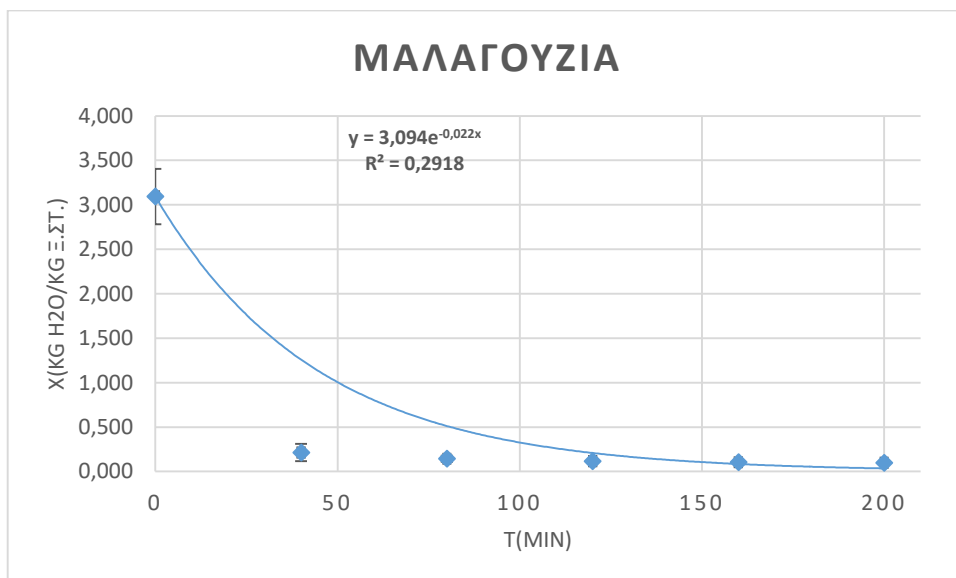
Χρησιμοποιώντας της εντολή Solver του excel, προσδιορίστηκε η σταθερά της ξήρανσης k (min⁻¹) και συγκρίθηκαν οι πειραματικές τιμές με αυτές που προέκυψαν από το μοντέλο Lewis, όπως φαίνεται στα διαγράμματα που ακολουθούν.



Διάγραμμα 1: Κινητική ξήρανσης δείγματος Ξινόμαυρου σε ρεύμα θερμού αέρα



Διάγραμμα 2: Κινητική ξήρανσης δείγματος Ασύρτικου σε ρεύμα θερμού αέρα



Διάγραμμα 3: Κινητική ξήρανσης δείγματος Μαλαγουζιάς σε ρεύμα θερμού αέρα

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι το ποσοστό υγρασίας μειώνεται εκθετικά με το χρόνο ξήρανσης. Η μείωση της υγρασίας στην αρχή είναι εμφανώς πιο γρήγορη, ενώ στη συνέχεια η κλίση των ευθειών ελαττώνεται, γεγονός που συνεπάγεται πιο αργή αποβολή υγρασίας από την πρώτη ύλη. Αυτό ερμηνεύεται από τη θεωρία της ξήρανσης, σύμφωνα με την οποία, στα αρχικά στάδια του φαινομένου η επιφάνεια της πρώτης ύλης είναι κορεσμένη με νερό και η ξήρανση λαμβάνει χώρα με διάχυση του νερού στον περιβάλλοντα χώρο. Κατά την περίοδο αυτή, η υγρασία μεταφέρεται από το εσωτερικό των κόκκων της πρώτης ύλης προς την επιφάνεια

αυτών, ώστε η τελευταία να παραμένει συνεχώς κορεσμένη. Κατόπιν, παρατηρείται μεταβολή στην ελάττωση της υγρασίας, καθώς η επιφάνεια δεν είναι πια κορεσμένη με νερό και το ελέγχον, συνεπώς και βραδύτερο στάδιο είναι πλέον η μεταφορά της υγρασίας στο εσωτερικό του στερεού.

Αναφορικά με το **Ξινόμαυρο**, που είναι και η ποικιλία με τη μικρότερη αρχική και τελική υγρασία, παρατηρείται σχηματισμός πλατό μετά τα 100 λεπτά, κατά το οποίο η ελάττωση της υγρασίας είναι απειροελάχιστη. Το **Ασύρτικο** εμφανίζει πλατό πολύ αργότερα, λόγω της μεγαλύτερης περιεχόμενης υγρασίας του. Ένας ακόμη παράγοντας που συνετέλεσε σε αυτό ήταν η εξαιρετικά κολλοειδής φύση της πρώτης ύλης, λόγω της οποίας, κατά την ξήρανση σε ρεύμα θερμού αέρα, δημιουργούταν μια επιφανειακή κρούστα, που εμπόδιζε τη διέλευση του αέρα διαμέσου του υλικού. Η ποικιλία της Μαλαγουζιάς, παρά τη μεγαλύτερη αρχική και τελική υγρασία της από το σύνολο των τριών ποικιλιών, δεν ξεπερνάει χρονικά το πλατό του Ξινόμαυρου, και αυτό οφείλεται στην κατεργασία που έχει υποστεί (διαύγαση), κατά την οποία με τη χρήση του μπετονίτη προσροφήθηκε επιπλέον ποσότητα νερού από τον κύριο όγκο της οινολάσπης και συγκρατήθηκε στα διάκενα μεταξύ των σωματιδίων. Η ποσότητα αυτή δεν ενσωματώθηκε σε πολυπλοκότερες δομές και έτσι, όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα, απορρίφθηκε πολύ γρήγορα.

Συνεπώς, η αρχική και τελική περιεχόμενη υγρασία των δειγμάτων δε συνάδει με το χρόνο κατά τον οποίο σταθεροποιήθηκε η ελάττωσή της στα διαφορετικά δείγματα. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την κινητική της ξήρανσης είναι περισσότεροι.

Στο σημείο αυτό αναφέρεται ότι τα υλικά κατηγοριοποιούνται σε δύο ευρείες ομάδες, με βάση τη συμπεριφορά τους κατά την ξήρανση:

- Τα κοκκώδη ή κρυσταλλικά υλικά που συγκρατούν υγρασία στα διάκενα μεταξύ των σωματιδίων ή σε επιφανειακούς πόρους. Σε αυτά τα υλικά η κίνηση της υγρασίας δεν εμποδίζεται ιδιαίτερα και λαμβάνει χώρα λόγω της αλληλεπίδρασης βαρυτικών και τριχοειδών δυνάμεων.
- Άμορφα ή ινώδη στερεά που έχουν δομή παρόμοια με γέλη (gel). Στα εν λόγω υλικά η υγρασία αποτελεί ένα απαραίτητο μέρος της δομής τους και βρίσκεται παγιδευμένη στις δομές που αυτά σχηματίζουν. Η κίνηση της υγρασίας είναι αργή και συμβαίνει με τη διάχυση του υγρού μέσα από την άτακτη δομή του στερεού.

Η γνώση της επίδρασης των παραγόντων που επηρεάζουν την ξήρανση (θερμοκρασία, υγρασία και παροχή αέρα, κοκκομέτρια, φυσική δομή και σύνθεση υλικών που ξηραίνονται) είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς οδηγεί σε βελτιστοποίηση των παραμέτρων σχεδιασμού του ξηραντήρα, που σχετίζονται άμεσα με το μέγεθος των ενεργειακών απαιτήσεων και την εξοικονόμηση ενέργειας κατά τη λειτουργία^[74].

4.2 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗ ΑΠΟ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ/ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ

4.2.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΕΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΕΩΝ

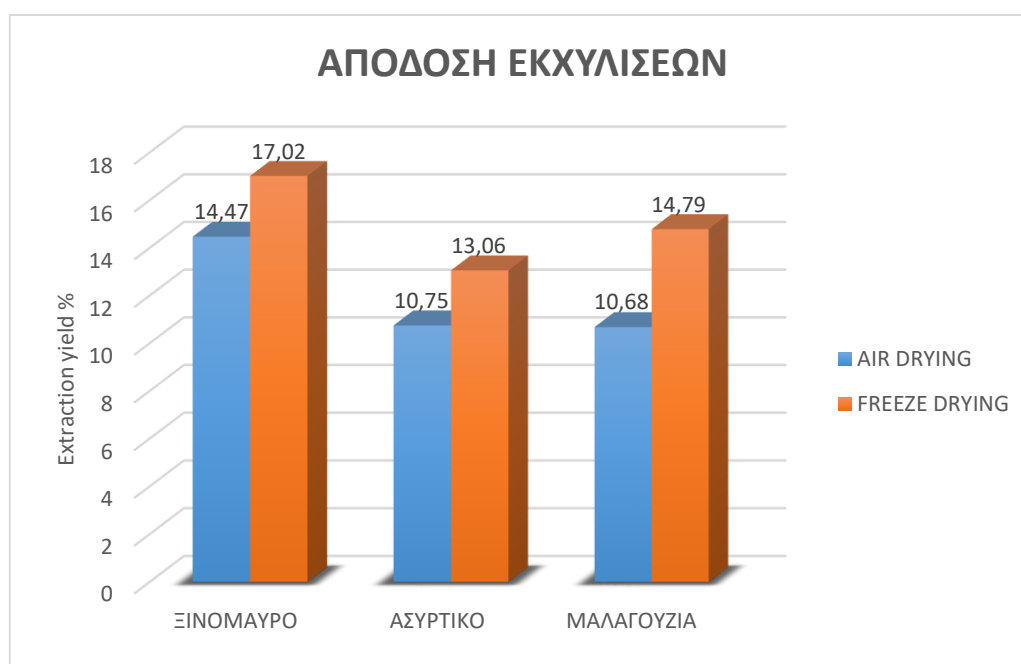
Για τον υπολογισμό της απόδοσης των εκχυλίσεων με υπερήχους/μικροκύματα ζυγίστηκε 1 g από κάθε ξηρή πρώτη ύλη και εκχυλίστηκε σε σταθερές συνθήκες. Τα εκχυλίσματα συλλέχθηκαν σε πλαστικούς προζυγισμένους περιέκτες και οδηγήθηκαν σε ξήρανση υπό κατάψυξη. Η τελική μάζα που απέμεινε, ζυγίστηκε και εκφράστηκε ως απόδοση της εκχύλισης % με βάση τη σχέση:

$$\text{Extraction yield} = \left(\frac{m_{\text{after}}}{m_{\text{before}}} \right) \cdot 100\% \quad (4.4)$$

Όπου

- m_{after} η μάζα του ξηρού εκχυλίσματος που απέμεινε στον περιέκτη μετά την λυοφιλίωση
- m_{before} η μάζα της ξηρής πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε για εκχύλιση με τη βοήθεια υπερήχων και μικροκυμάτων

Έτσι, προέκυψαν οι αποδόσεις όπως φαίνονται στο ακόλουθο διάγραμμα.



Διάγραμμα 4: Αποδόσεις εκχυλίσεων με υπερήχους/μικροκύματα για τις 3 εξεταζόμενες ποικιλίες

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3, η απόδοση των εκχυλίσεων εξαρτάται τόσο από την ποικιλία όσο και από τη μέθοδο με την οποία έχει προ-ξηρανθεί. Οι αποδόσεις για την ερυθρή ποικιλία είναι μεγαλύτερες συγκριτικά με τις δύο λευκές. Εν γένει, η

προεπεξεργασία με λυοφιλίωση φαίνεται να υπερτερεί της ξήρανσης σε ρεύμα αέρα. Κατά την ξήρανση υπό κατάψυξη, προκύπτουν ομοιογενή στερεά, με λιγότερη τελική περιεχόμενη υγρασία, διατηρώντας παράλληλα την πλειοψηφία των φυσικοχημικών τους χαρακτηριστικών.

Η σύζευξη των δύο προαναφερθέντων τεχνικών εκχύλισης, με μικροκύματα και υπερήχους αποτελεί μια νέα αποτελεσματική προσέγγιση για την ανάκτηση βιοδραστικών ενώσεων από διάφορες πρώτες ύλες. Η MAE αποτελεί μια απλή και γρήγορη τεχνική που χρησιμοποιεί μηχανισμούς διηλεκτρικής θέρμανσης^[75], ενώ η UAE δημιουργώντας φαινόμενα σπηλαίωσης, αυξάνει τη μεταφορά μάζας και βελτιώνει τη διείσδυση του διαλύτη μέσα στο δείγμα^[76]. Ο συνδυασμός τους μπορεί να μειώσει σημαντικά το συνολικό χρόνο της διεργασίας αλλά και να οδηγήσει σε υψηλότερες αποδόσεις συγκριτικά με τις άλλες συμβατικές μεθόδους, η τις μεμονωμένες MAE και UAE^[77].

4.3 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ

4.3.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΟΛΙΚΟΥ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ (TPC)

Το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο των εκχυλισμάτων από τα διαφορετικής προέλευσης υπολείμματα οινοποίησης υπολογίστηκε με τη βοήθεια της μεθόδου Folin-Ciocalteu. Το φαινολικό φορτίο των εκχυλισμάτων επηρεάζεται άμεσα από την πρώτη ύλη που εκχυλίζεται αλλά και από τη μέθοδο που θα χρησιμοποιηθεί. Το περιεχόμενο της υγρασίας είναι ακόμη ένας παράγοντας που παίζει σημαντικό ρόλο. Εν γένει, τα αποξηραμένα δείγματα στεμφύλων τείνουν να έχουν υψηλότερο φαινολικό περιεχόμενο^[78], γεγονός που υποδεικνύει ότι η ξήρανση βοηθάει στην ανάκτηση φαινολικών ενώσεων. Για το λόγο αυτό, στην παρούσα διπλωματική διερευνήθηκε η βέλτιστη διεργασία ξήρανσης ως στάδιο προ-επεξεργασίας για την παραλαβή των βέλτιστων δυνατών εκχυλισμάτων, αλλά και η επίδραση της διεργασίας της εκχύλισης σε καθένα από αυτά.

Στους πίνακες που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τον προσδιορισμό του ολικού φαινολικού φορτίου (TPC) των εκχυλισμάτων Ξινόμαυρου, Ασύρτικου και Μαλαγουζιάς που προέκυψαν από εκχύλιση με μικροκύματα και υπερήχους αλλά και από απλή συμβατική εκχύλιση, τόσο για ξηρή όσο και για νωπή πρώτη ύλη.

Πίνακας 12: Αποτελέσματα ολικού φαινολικού φορτίου για τα εκχυλίσματα Ξινόμαυρου

Κατεργασία	Συντ. Αραίωσης	ABS (765 nm)	TPC (ppm GAE)
Ξήρανση υπό κατάψυξη και MAE/UAE	2	0,625 ± 0,088	1775,0 ± 93,2

Ξήρανση σε ρεύμα αέρα και ΜΑΕ/ΥΑΕ	2	0,619 ± 0,069	1765,0 ± 77,9
ΜΑΕ/ΥΑΕ	2	0,529 ± 0,061	1615,0 ± 61,0
Ξήρανση υπό κατάψυξη και συμβατική εκχύλιση	2	0,385 ± 0,075	1374,2 ± 73,7
Ξήρανση σε ρεύμα αέρα και συμβατική εκχύλιση	2	0,151 ± 0,010	984,2 ± 59,6
Συμβατική εκχύλιση	2	0,107 ± 0,029	910,8 ± 61,7

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 13, η ξήρανση τόσο υπό κατάψυξη όσο και σε ρεύμα αέρα φαίνεται να αυξάνουν το ολικό φαινολικό φορτίο των εκχυλισμάτων οινολάσπης Ξινόμαυρου που έχουν προκύψει και με τις δύο διεργασίες εκχύλισης (συμβατική και πράσινη εκχύλιση). Ειδικότερα, η πρώτη τεχνική ξήρανσης αυξάνει το φαινολικό περιεχόμενο κατά 9,9% όταν επακολουθεί συζευγμένη εκχύλιση ΜΑΕ/ΥΑΕ, ενώ η ξήρανση σε ρεύμα αέρα οδηγεί σε αντίστοιχη αύξηση 9,3%. Οι διαφορές των τεχνικών ξήρανσης οξύνονται σε μεγάλο βαθμό όταν ακολουθεί απλή, συμβατική εκχύλιση, με την λυοφιλίωση να επαυξάνει τη συγκέντρωση του βιοδραστικού φορτίου κατά 50% ενώ την ξήρανση σε ρεύμα αέρα μόλις κατά 8,1%. Στην περίπτωση αυτή φαίνεται η μεγάλη σημασία της πράσινης εκχύλισης, που αμβλύνει τις διαφορές που οφείλονται στην προκατεργασία της ξήρανσης, γεγονός που επιδρά θετικά στον οικονομικό σχεδιασμό της συνολικής διεργασίας και αυξάνει τις αποδόσεις έναντι της συμβατικής εκχύλισης εν γένει. Συνεπώς, μπορεί να επιλεγεί η οικονομικότερη και λιγότερο χρονοβόρα τεχνική ξήρανσης χωρίς να δρα εις βάρος του βιοδραστικού περιεχομένου της πρώτης ύλης και κατ' επέκταση του τελικού παραγόμενου προϊόντος.

Πίνακας 13: Αποτελέσματα ολικού φαινολικού φορτίου για τα εκχυλίσματα Ασύρτικου

Κατεργασία	Συντ. Αραίωσης	ABS (765 nm)	TPC (ppm GAE)
Ξήρανση υπό κατάψυξη και ΜΑΕ/ΥΑΕ	1	0,412 ± 0,035	710,0 ± 29,5
Ξήρανση σε ρεύμα αέρα και ΜΑΕ/ΥΑΕ	1	0,344 ± 0,063	653,3 ± 56,1
ΜΑΕ/ΥΑΕ	1	0,337 ± 0,038	647,5 ± 43,0
Ξήρανση υπό κατάψυξη και συμβατική εκχύλιση	1	0,434 ± 0,091	728,3 ± 75,4
Ξήρανση σε ρεύμα αέρα και συμβατική εκχύλιση	1	0,217 ± 0,042	547,5 ± 34,0
Συμβατική εκχύλιση	1	0,191 ± 0,024	525,8 ± 29,9

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 14, και οι δύο μέθοδοι ξήρανσης αυξάνουν το φαινολικό φορτίο των εκχυλισμάτων που έχουν προκύψει τόσο με συμβατική όσο και με πράσινη εκχύλιση (MAE/UAE). Ειδικότερα, η ξήρανση υπό κατάψυξη συνοδευόμενη από εκχύλιση με υπερήχους/μικροκύματα φαίνεται ότι αυξάνει το φαινολικό περιεχόμενο κατά 9,7% συγκριτικά με δείγματα που ήταν νωπά και είχε αφαιρεθεί ένα μικρό μέρος της υγρασίας τους με διήθηση υπό κενό. Η ίδια διεργασία ξήρανσης επιφέρει πολύ μεγαλύτερη αντίστοιχη αύξηση όταν συνοδεύεται συμβατική εκχύλιση, ίση με 38,5%. Αναφορικά με την ξήρανση σε ρεύμα αέρα, η αύξηση που επιφέρει αν συνδυαστεί με πράσινες διεργασίες εκχύλισης είναι μόλις 0,9%, ενώ στην περίπτωση συμβατικής διεργασίας, το ποσοστό ανέρχεται σε 4,1%. Συνεπώς, στην λευκή ποικιλία Ασύρτικο φαίνεται εντονότερα η επίδραση της εκχύλισης με υπερήχους/μικροκύματα, η οποία τείνει να εξομαλύνει τις διαφορές στο φαινολικό φορτίο, όπως αυτές διαμορφώνονται από την εκάστοτε προκατεργασία. Στην προκειμένη περίπτωση, η ξήρανση υπό κατάψυξη έχει παρόμοια αποτελέσματα τόσο για πράσινη όσο και για συμβατική εκχύλιση, ενώ τα εκχυλίσματα από MAE/UAE που έχουν προέλθει από ξήρανση σε ρεύμα αέρα αλλά και από νωπή οινολάσπη, φαίνεται να υπερτερούν σημαντικά έναντι των αντίστοιχων από απλή εκχύλιση.

Ακόμη, παρατηρείται μεγάλη διαφορά μεταξύ της εν λόγω λευκής και της ερυθρής ποικιλίας «Ξινόμαυρο». Καθώς η μεγάλη πλειοψηφία, περί το 51% των φαινολικών συστατικών (με εξαίρεση τα μη φλαβονοειδή) συγκεντρώνεται στα στερεά μέρη του σταφυλιού^[79], η εκχύλισή τους στο γλεύκος εξαρτάται από τη διάρκεια παραμονής των στεμφύλων με το γλεύκος. Δεδομένης της απουσίας του φλοιού των στεμφύλων κατά την λευκή οينوποίηση, που περιλαμβάνουν και τη μισή ποσότητα φαινολικών, μόνο ένα μικρό ποσοστό αυτών εκχυλίζεται στο τελικό προϊόν, συνεπώς και στις οινολάσπες που προκύπτουν απ' αυτό.

Πίνακας 14: Αποτελέσματα ολικού φαινολικού φορτίου για τα εκχυλίσματα Μαλαγουζιάς

Κατεργασία	Συντ. Αραίωσης	ABS (765 nm)	TPC (ppm GAE)
Ξήρανση υπό κατάψυξη και MAE/UAE	1	0,291 ± 0,034	609,2 ± 32,5
Ξήρανση σε ρεύμα αέρα και MAE/UAE	1	0,275 ± 0,043	595,8 ± 30,7
MAE/UAE	1	0,094 ± 0,009	444,6 ± 31,5
Ξήρανση υπό κατάψυξη και συμβατική εκχύλιση	1	0,206 ± 0,032	537,9 ± 29,4
Ξήρανση σε ρεύμα αέρα και συμβατική εκχύλιση	1	0,122 ± 0,016	467,9 ± 26,5
Συμβατική εκχύλιση	1	0,062 ± 0,013	418,3 ± 19,8

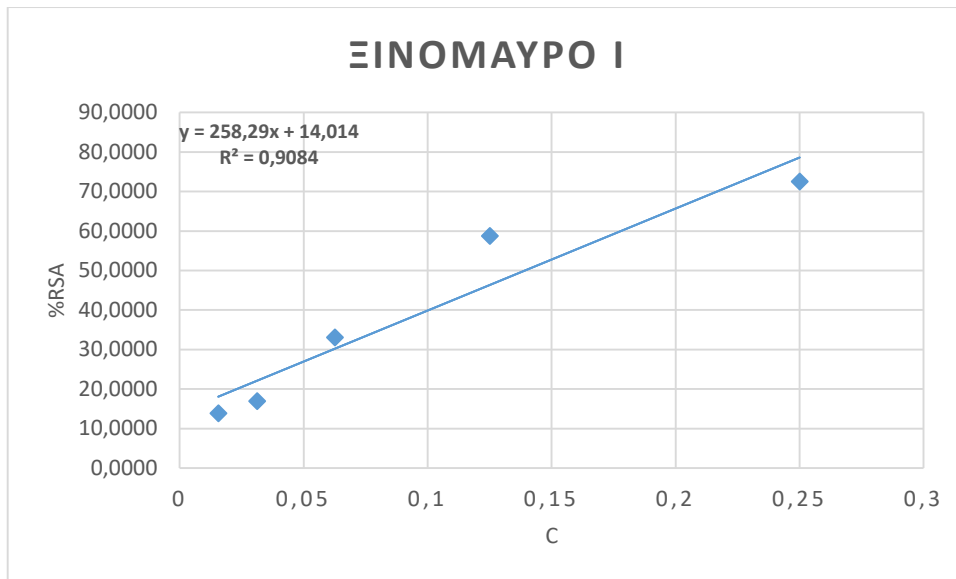
Στην ποικιλία της Μαλαγουζιάς, η εκχύλιση με υπερήχους και μικροκύματα φαίνεται πως υπερτερεί της απλής συμβατικής εκχύλισης, κατά την οποία χρησιμοποιήθηκε το ίδιο σύστημα διαλύτη και οι ίδιες συνθήκες συντήρησης και περεταίρω επεξεργασίας. Αναφορικά με τα δείγματα που ξηράθηκαν υπό κατάψυξη και εκχυλίστηκαν με τη βοήθεια MAE/UAE, η αύξηση του φαινολικού περιεχομένου ανήλθε στο 37%, ενώ η αντίστοιχη για αυτά που ξηράθηκαν σε ρεύμα αέρα ήταν 34%, συγκριτικά πάντα με τα εκχυλίσματα νωπής οινολάσπης. Αντίθετα, τα δείγματα που υπέστησαν λυοφιλίωση και στη συνέχεια εκχυλίστηκαν συμβατικά, σημείωσαν αύξηση 28%, ενώ αυτά που ξηράθηκαν σε ρεύμα αέρα και εκχυλίστηκαν επίσης συμβατικά, 11,9%. Μπορεί να εξαχθεί με βεβαιότητα το συμπέρασμα ότι η συζευγμένη εκχύλιση με μικροκύματα και υπερήχους αυξάνει τη δραστηριότητα των εκχυλισμάτων ως προς τα περιεχόμενα φαινολικά, ενώ σε συνδυασμό με την ξήρανση σε ρεύμα αέρα βελτιστοποιεί τις εν λόγω αποδόσεις και μειώνει κατά το δυνατόν το κόστος.

4.3.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ

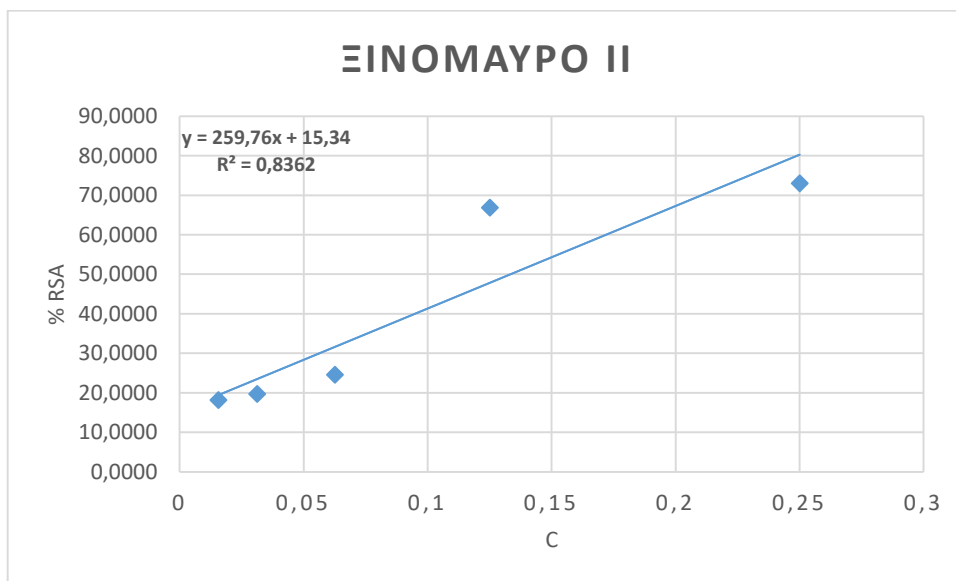
Ο προσδιορισμός της αντιοξειδωτικής ικανότητας των εκχυλισμάτων προσδιορίστηκε μέσω της σταθερής ρίζας DPPH, ενώ για την απορρόφηση στα 515 nm χρησιμοποιήθηκε ως χρόνος μέτρησης το διάστημα των 20 min, κατά το οποίο η εν λόγω αντίδραση φτάνει σε πλατό^[80].

Με απλή ανάλυση παλινδρόμησης έγινε συσχέτιση του ποσοστού της εναπομείνουσας ρίζας με την συγκέντρωση των εκχυλισμάτων, με τον όρο «συγκέντρωση» να χρησιμοποιείται καταχρηστικά. Για την κατασκευή των παρακάτω διαγραμμάτων πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές αραιώσεις για κάθε εκχύλιση που προήλθε από διαφορετικούς συνδυασμούς ξήρανσης και εκχύλισης, και από τις τρεις ποικιλίες. Οι μετρήσεις έγιναν εις τριπλούν και τα αποτελέσματα παρατίθενται ακολούθως.

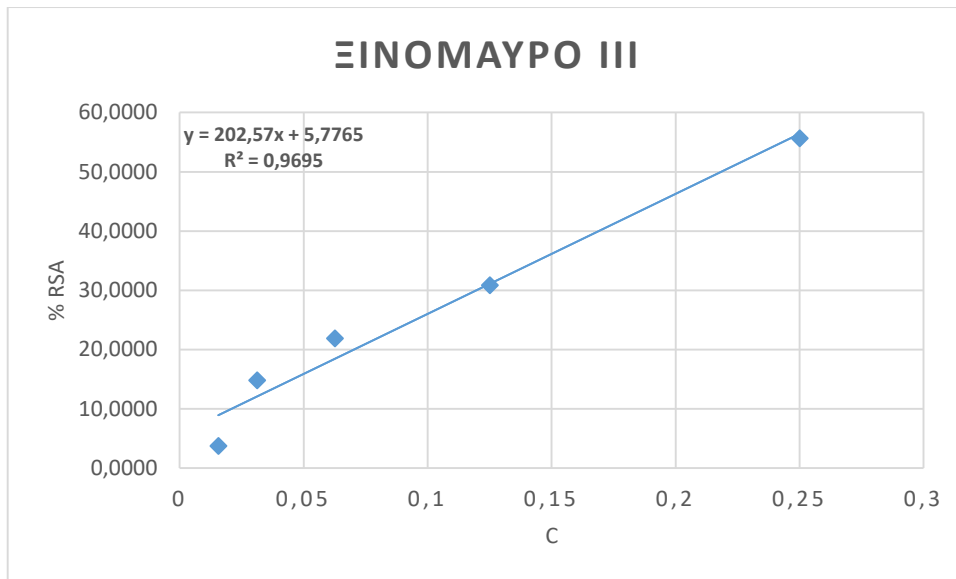
Οι τιμές του δείκτη IC50, που εκφράζουν τη συγκέντρωση που είναι ικανή να εξουδετερώσει το 50% της δραστικής ρίζας, υπολογίστηκαν γραφικά από τα αντίστοιχα διαγράμματα, με μοναδική προϋπόθεση τη χρήση μόνο γραμμικών τμημάτων, για την εξαγωγή αξιόπιστων αποτελεσμάτων.



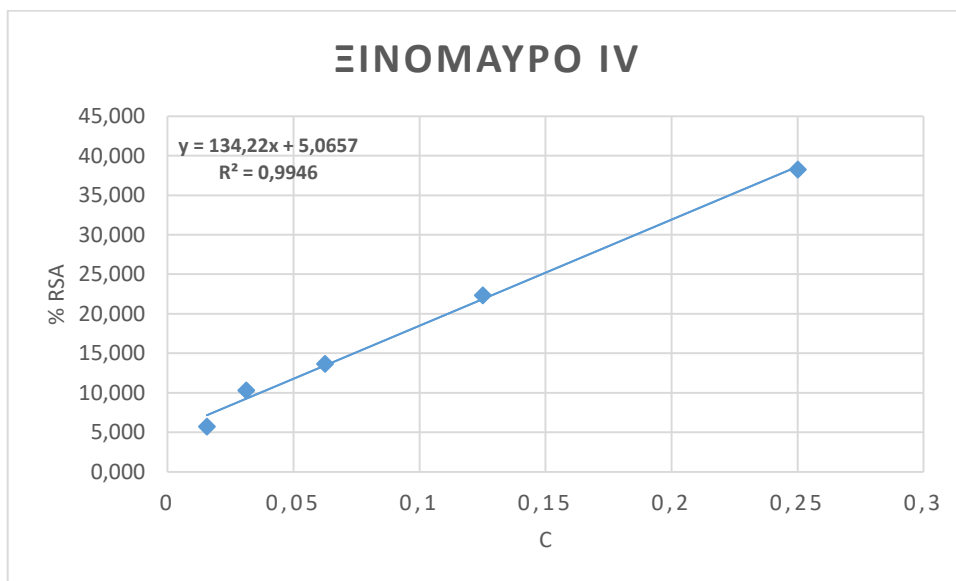
Διάγραμμα 5: Αντιοξειδωτική ικανότητα εκχυλίσματος Ξινόμαυρου- Ξήρανση υπό κατάψυξη και εκχύλιση με MAE/UAE



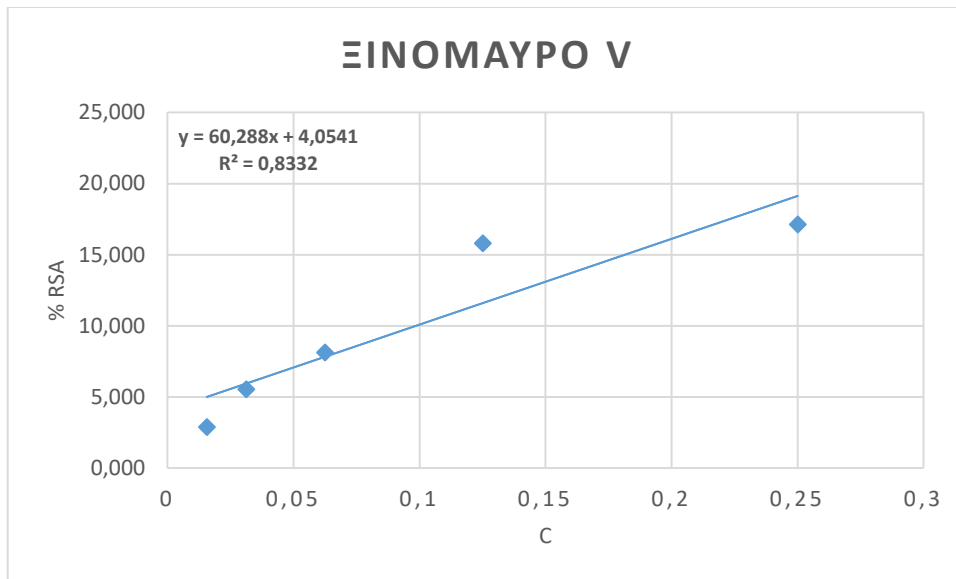
Διάγραμμα 6: Αντιοξειδωτική ικανότητα εκχυλίσματος Ξινόμαυρου- Ξήρανση σε ρεύμα αέρα και εκχύλιση με MAE/UAE



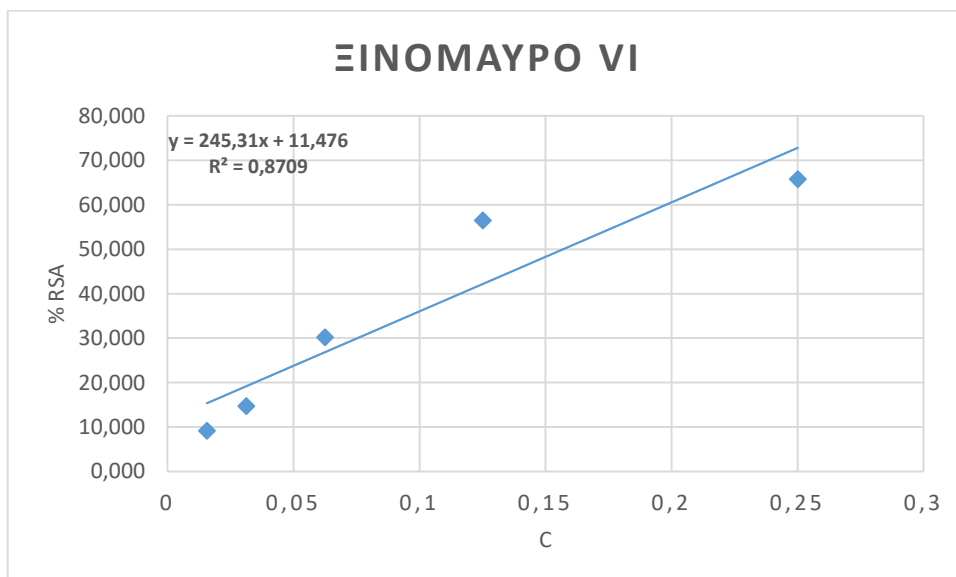
Διάγραμμα 7: Αντιοξειδωτική ικανότητα εκχυλίσματος Ξινόμαυρου- Ξήρανση υπό κατάψυξη και συμβατική εκχύλιση



Διάγραμμα 8: Αντιοξειδωτική ικανότητα εκχυλίσματος Ξινόμαυρου- Ξήρανση σε ρεύμα αέρα και συμβατική εκχύλιση



Διάγραμμα 9: Αντιοξειδωτική ικανότητα εκχυλίσματος Ξινόμαυρου- Συμβατική εκχύλιση σε νωπή οινολάσπη



Διάγραμμα 10: Αντιοξειδωτική ικανότητα εκχυλίσματος Ξινόμαυρου- Εκχύλιση με MAE/UAE σε νωπή οινολάσπη

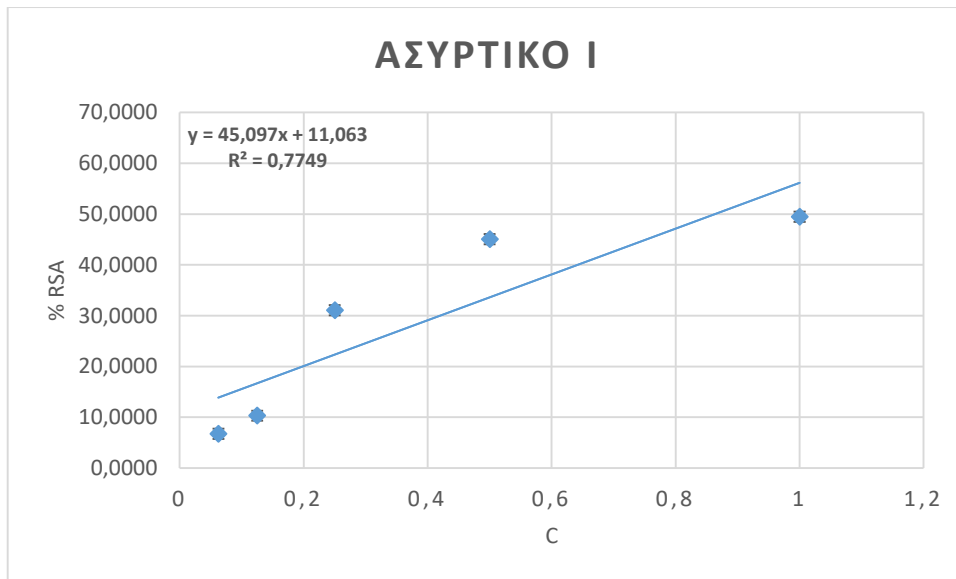
Λόγω της υψηλής αντιοξειδωτικής ικανότητας των εκχυλισμάτων Ξινόμαυρου έγιναν περαιτέρω αραιώσεις και εξαιρέθηκαν τα αρχικά σημεία, ώστε να βελτιωθεί η προσαρμογή στη γραμμικότητα και τα αποτελέσματα του δείκτη IC50 να θεωρηθούν πιο αξιόπιστα. Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα για τα διάφορα εκχυλίσματα από παραπροϊόντα της ποικιλίας «Ξινόμαυρο», τα οποία αντιπροσωπεύονται από τον δείκτη IC50.

Πίνακας 15: Συγκριτικά αποτελέσματα αντιοξειδωτικής ικανότητας για τα εκχυλίσματα Ξινόμαυρου

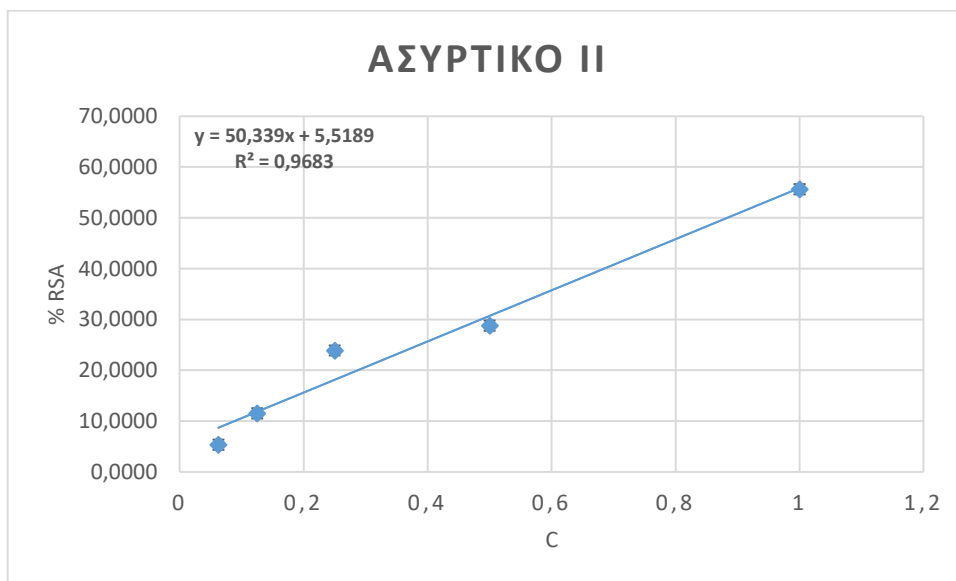
Κατεργασία	IC50 (mg/ml)
Ξήρανση υπό κατάψυξη και MAE/UAE	0,70
Ξήρανση σε ρεύμα αέρα και MAE/UAE	0,66
MAE/UAE	0,78
Ξήρανση υπό κατάψυξη και συμβατική εκχύλιση	1,10
Ξήρανση σε ρεύμα αέρα και συμβατική εκχύλιση	1,68
Συμβατική εκχύλιση	3,82

Όσο μικρότερη είναι η τιμή του εν λόγω δείκτη, τόσο λιγότερη συγκέντρωση απαιτείται απ' το εκάστοτε εκχύλισμα για την εξουδετέρωση του 50% της δραστικής ρίζας. Με βάση αυτό, φαίνεται ότι όλα τα εκχυλίσματα που έχουν προέλθει από συζευγμένη εκχύλιση με υπερήχους και μικροκύματα, τόσο αυτά που έχουν υποστεί ξήρανση όσο και η νωπή οινολάσπη, έχουν καλύτερη αντιοξειδωτική δράση από τα αντίστοιχα που έχουν προκύψει από συμβατική εκχύλιση, γεγονός που υποδεικνύει την θετική επίδραση της πράσινης εκχύλισης στο τελικό βιοδραστικό περιεχόμενο. Με τη χρήση και των δύο τεχνικών ξήρανσης (λυοφιλίωση και ξήρανση σε ρεύμα αέρα), είτε διατηρείται είτε αυξάνεται η αντιοξειδωτική ικανότητα των δειγμάτων συγκριτικά με το αντίστοιχο ακατέργαστο. Η αύξηση είναι επικρατέστερη στα δείγματα που έχουν υποστεί συμβατική εκχύλιση, με την ξήρανση σε ρεύμα αέρα να υποτετραπλασιάζει τον δείκτη IC50, από 3,82 σε 1,10.

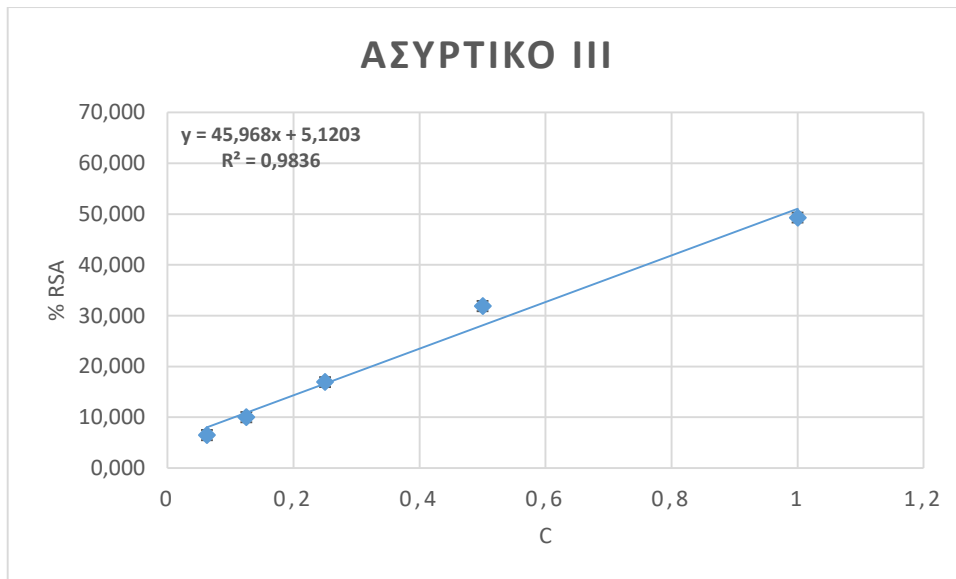
Η ξήρανση σε συνδυασμό με την εκχύλιση MAE/UAE φαίνεται να επιδρούν θετικά στις οινολάσπες Ξινόμαυρου καθώς μειώνεται ο όγκος του αποβλήτου, ενώ παράλληλα βελτιώνεται η αντιοξειδωτική ικανότητα αυτού. Η ξήρανση σε ρεύμα αέρα σε συνδυασμό με την πράσινη εκχύλιση με υπερήχους/μικροκύματα προτείνεται ως οικονομικότερη για την επεξεργασία των αποβλήτων οινοποιίας από τη συγκεκριμένη ποικιλία προς περαιτέρω αξιοποίηση.



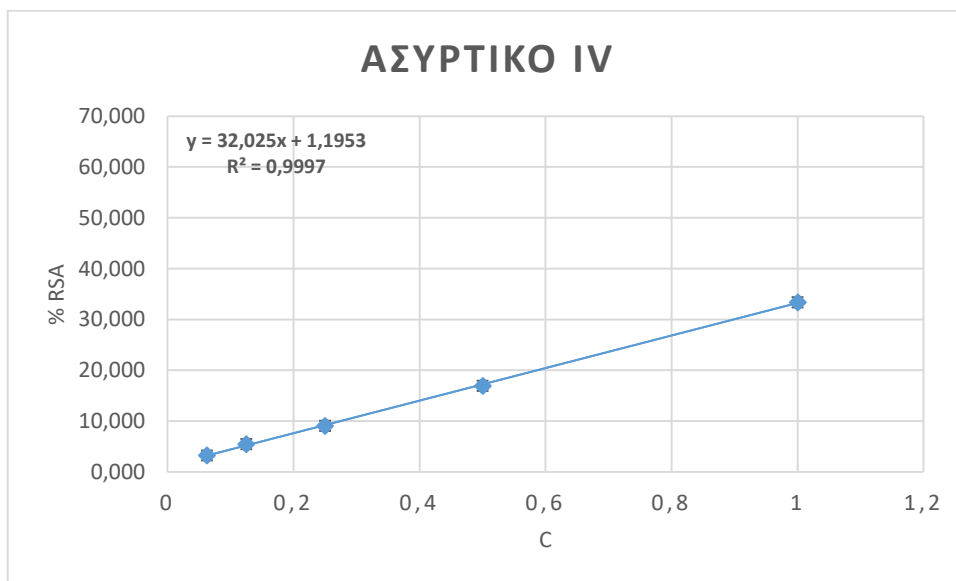
Διάγραμμα 11: Αντιοξειδωτική ικανότητα εκχυλίσματος Ασύρτικου-Ξήρανση υπό κατάψυξη και εκχύλιση με MAE/UAE



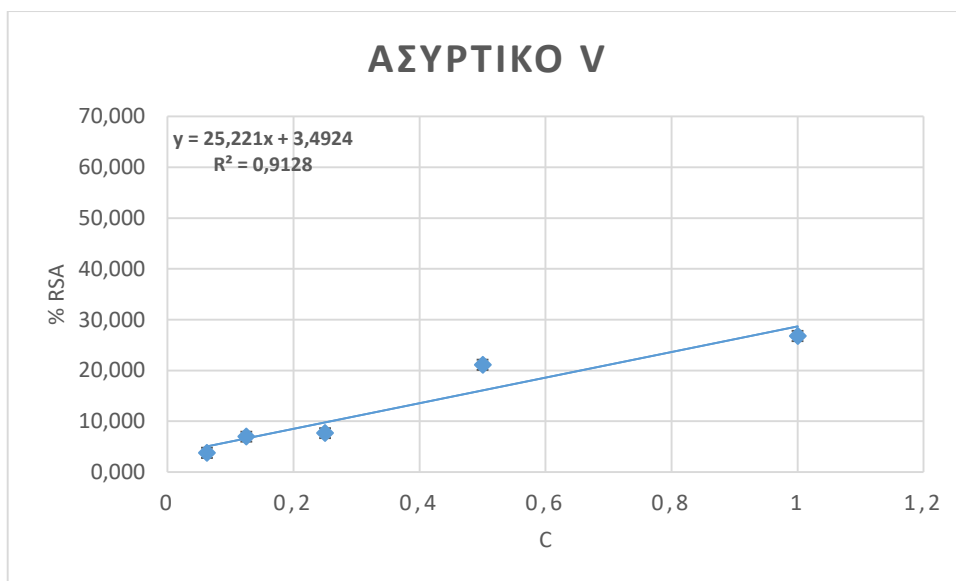
Διάγραμμα 12: Αντιοξειδωτική ικανότητα εκχυλίσματος Ασύρτικου-Ξήρανση σε ρεύμα αέρα και εκχύλιση με MAE/UAE



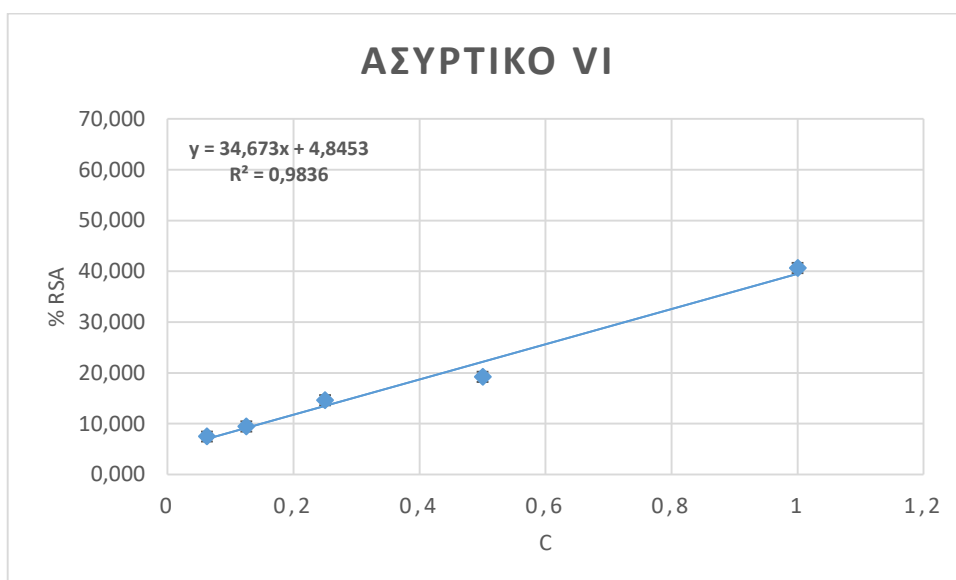
Διάγραμμα 13: Αντιοξειδωτική ικανότητα εκχυλίσματος Ασύρτικου-Ξήρανση υπό κατάψυξη και συμβατική εκχύλιση



Διάγραμμα 14: Αντιοξειδωτική ικανότητα εκχυλίσματος Ασύρτικου-Ξήρανση σε ρεύμα αέρα και συμβατική εκχύλιση



Διάγραμμα 15: Αντιοξειδωτική ικανότητα εκχυλίσματος Ασύρτικου- Συμβατική εκχύλιση νωπής οινολάσσης



Διάγραμμα 16: Αντιοξειδωτική ικανότητα εκχυλίσματος Ασύρτικου- Εκχύλιση με MAE/UAE σε νωπή οινολάσση

Τα αποτελέσματα αντιοξειδωτικής ικανότητας για τα εκχυλίσματα της εν λόγω ποικιλίας είχαν καλύτερη προσαρμογή στη γραμμικότητα σε όλο το εύρος συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν, γ' αυτό και τα Διαγράμματα 11-16 καλύπτουν μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων εκχυλίσματος.

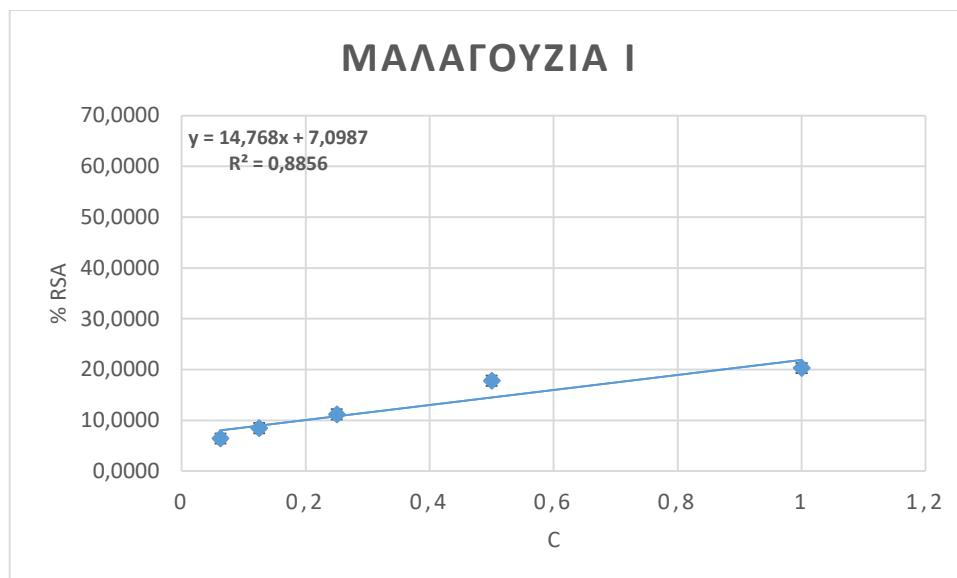
Πίνακας 16: Συγκριτικά αποτελέσματα αντιοξειδωτικής ικανότητας για τα εκχυλίσματα Ασύρτικου

Κατεργασία	IC50
Ξήρανση υπό κατάψυξη και MAE/UAE	17,26

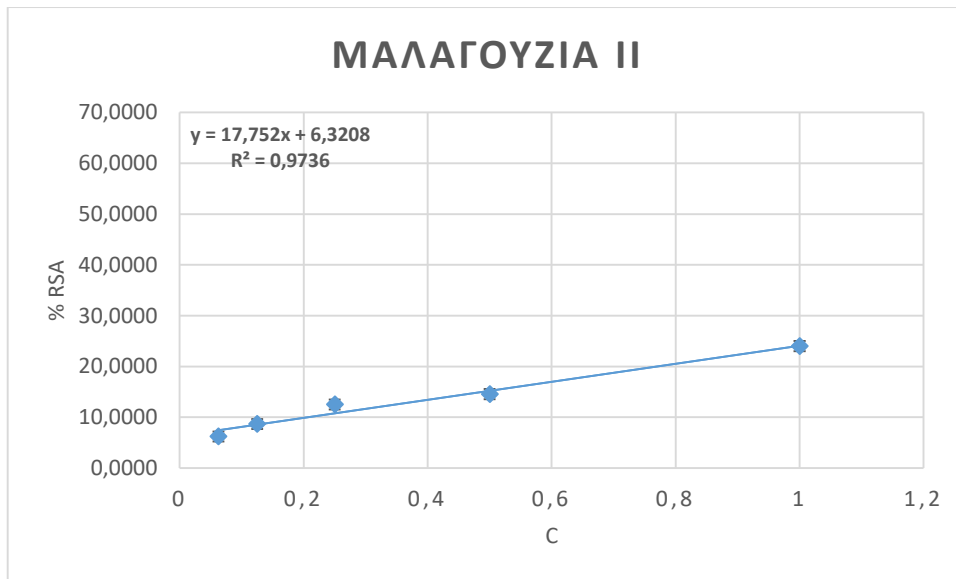
Ξήρανση σε ρεύμα αέρα και MAE/UAE	17,68
MAE/UAE	26,04
Ξήρανση υπό κατάψυξη και συμβατική εκχύλιση	19,52
Ξήρανση σε ρεύμα αέρα και συμβατική εκχύλιση	30,48
Συμβατική εκχύλιση	36,08

Από τον πίνακα 16 προκύπτει ότι η προκατεργασία της ξήρανσης αυξάνει την αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων. Συγκεκριμένα, ο δείκτης IC50 στην περίπτωση εκχυλίσεων με υπερήχους/μικροκύματα μειώνεται από 26,04 σε 17,26 με ξήρανση υπό κατάψυξη, ενώ λαμβάνει την τιμή 17,68 μετά από ξήρανση σε ρεύμα αέρα. Στην περίπτωση της συμβατικής εκχύλισης, ο δείκτης IC50 μεταπίπτει από 36,08 σε 19,52 και 30,48 αντίστοιχα. Εν γένει, λυοφιλίωση φαίνεται να βελτιώνει σημαντικά την ικανότητα απενεργοποίησης της δραστικής ρίζας DPPH, με τη διαφορά αυτή να είναι εμφανέστερη στη σειρά των πειραμάτων που διεξήχθησαν με συμβατική εκχύλιση.

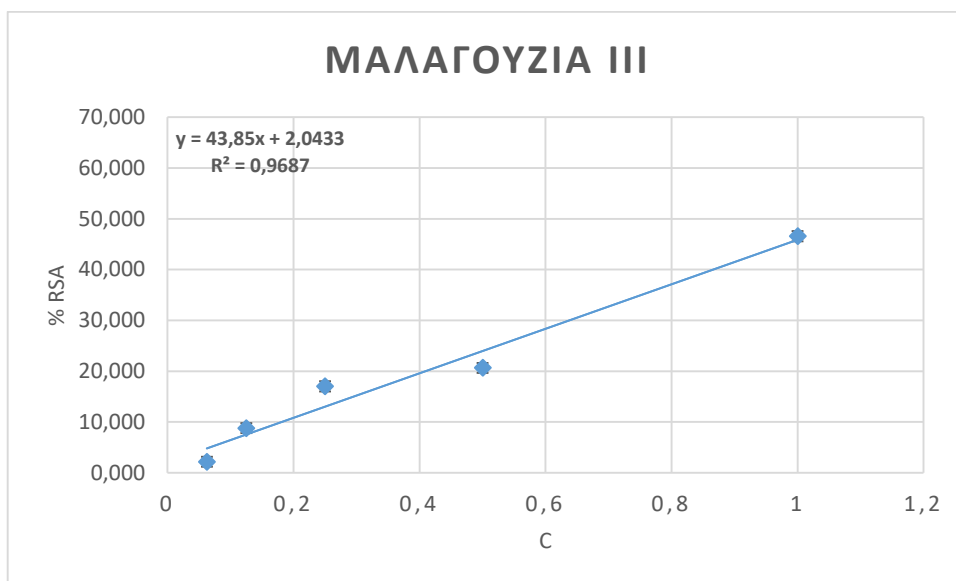
Αναφορικά με τη σύγκριση των μεθόδων εκχύλισης, η πράσινη διεργασία υπερτερεί έναντι της συμβατικής αφού μεταξύ όμοιων ξηράσεων αλλά και της νωπής πρώτης ύλης, οι δείκτες μειώνονται εμφανώς, γεγονός άμεσα συνυφασμένο με ισχυρότερη αντιοξειδωτική δράση.



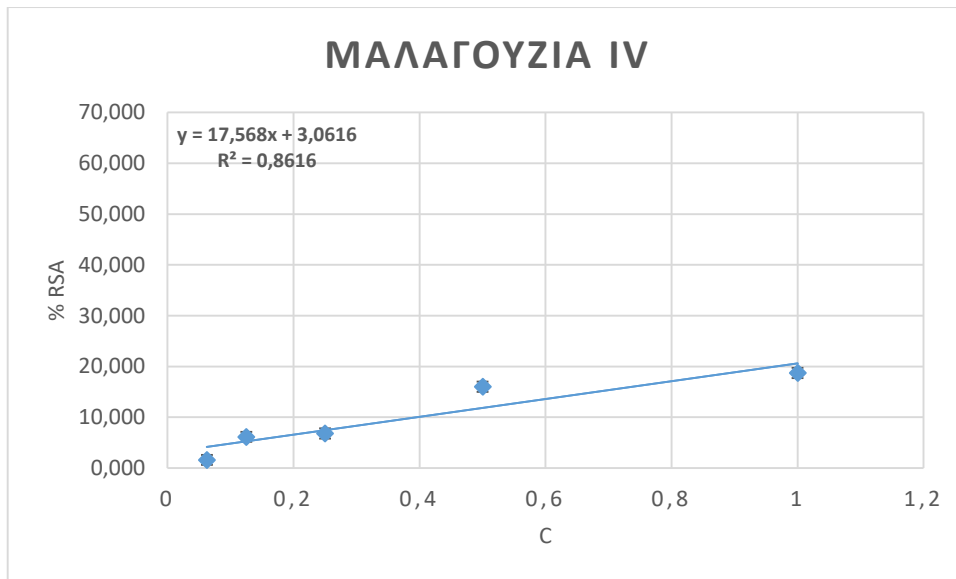
Διάγραμμα 17: Αντιοξειδωτική ικανότητα εκχυλίσματος Μαλαγουζιάς-Ξήρανση υπό κατάψυξη και εκχύλιση με MAE/UAE



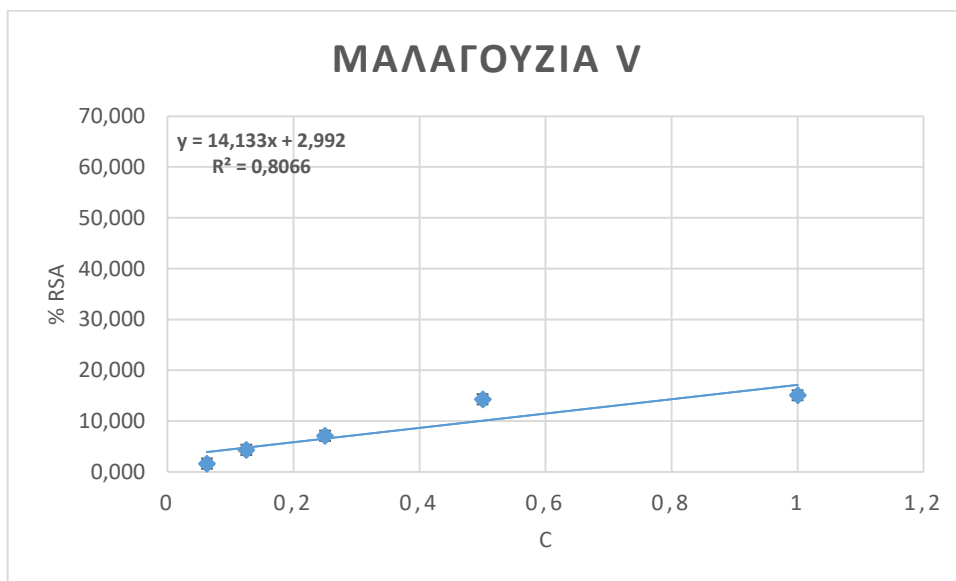
Διάγραμμα 18: Αντιοξειδωτική ικανότητα εκχυλίσματος Ασύρτικου-Ξήρανση σε ρεύμα αέρα και εκχύλιση με MAE/UAE



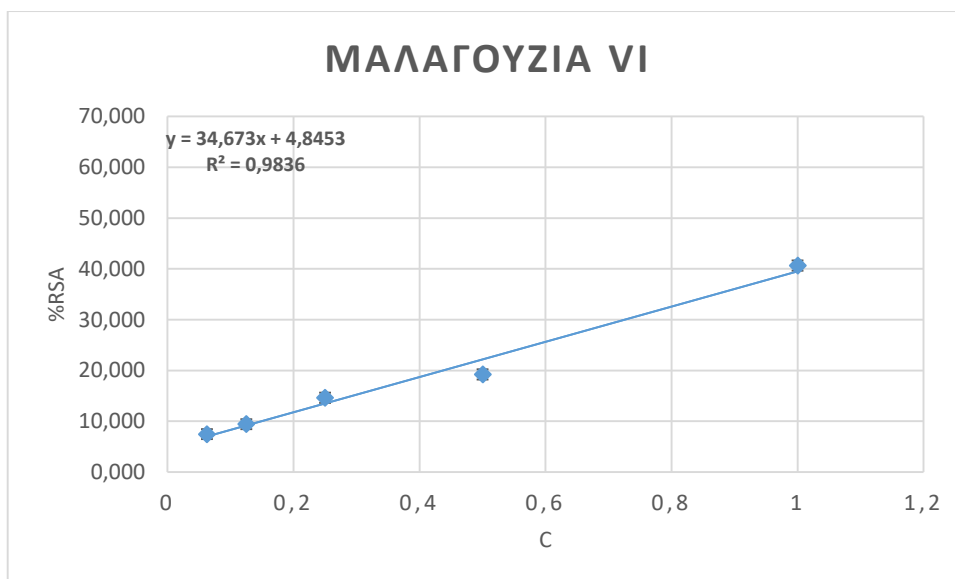
Διάγραμμα 19: Αντιοξειδωτική ικανότητα εκχυλίσματος Μαλαγουζιάς-Ξήρανση υπό κατάψυξη και συμβατική εκχύλιση



Διάγραμμα 20: Αντιοξειδωτική ικανότητα εκχυλίσματος Μαλαγουζιάς-Ξήρανση σε ρεύμα αέρα και συμβατική εκχύλιση



Διάγραμμα 21: Αντιοξειδωτική ικανότητα εκχυλίσματος Μαλαγουζιάς-Συμβατική εκχύλιση νωπής οινολάσσης



Διάγραμμα 22: Αντιοξειδωτική ικανότητα εκχυλίσματος Μαλαγουζιάς- Εκχύλιση με MAE/UAE σε νωπή οινολάσπη

Τα αποτελέσματα αντιοξειδωτικής ικανότητας για τα εκχυλίσματα της εν λόγω ποικιλίας είχαν καλύτερη προσαρμογή στη γραμμικότητα σε όλο το εύρος συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν, γ' αυτό και τα Διαγράμματα 17-22 καλύπτουν μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων εκχυλίσματος, συγκριτικά με αυτά της ερυθρής ποικιλίας.

Πίνακας 17: Συγκριτικά αποτελέσματα αντιοξειδωτικής ικανότητας για τα εκχυλίσματα Μαλαγουζιάς

Κατεργασία	IC50 (mg/ml)
Ξήρανση υπό κατάψυξη και MAE/UAE	21,88
Ξήρανση σε ρεύμα αέρα και MAE/UAE	26,04
MAE/UAE	49,22
Ξήρανση υπό κατάψυξη και συμβατική εκχύλιση	53,44
Ξήρανση σε ρεύμα αέρα και συμβατική εκχύλιση	58,1
Συμβατική εκχύλιση	66,52

Στα παραπροϊόντα της ποικιλίας της Μαλαγουζιάς, η αντιοξειδωτική ικανότητα είναι εμφανώς μειωμένη συγκριτικά με τις άλλες δύο ποικιλίες, με τις διαφορές να είναι εντονότερες αναφορικά με την ερυθρή. Ωστόσο, μπορούν να εξαχθούν

συμπεράσματα για την επίδραση της προκατεργασίας που υφίσταται η πρώτη ύλη αλλά και για την εκχύλιση βιοδραστικών συστατικών.

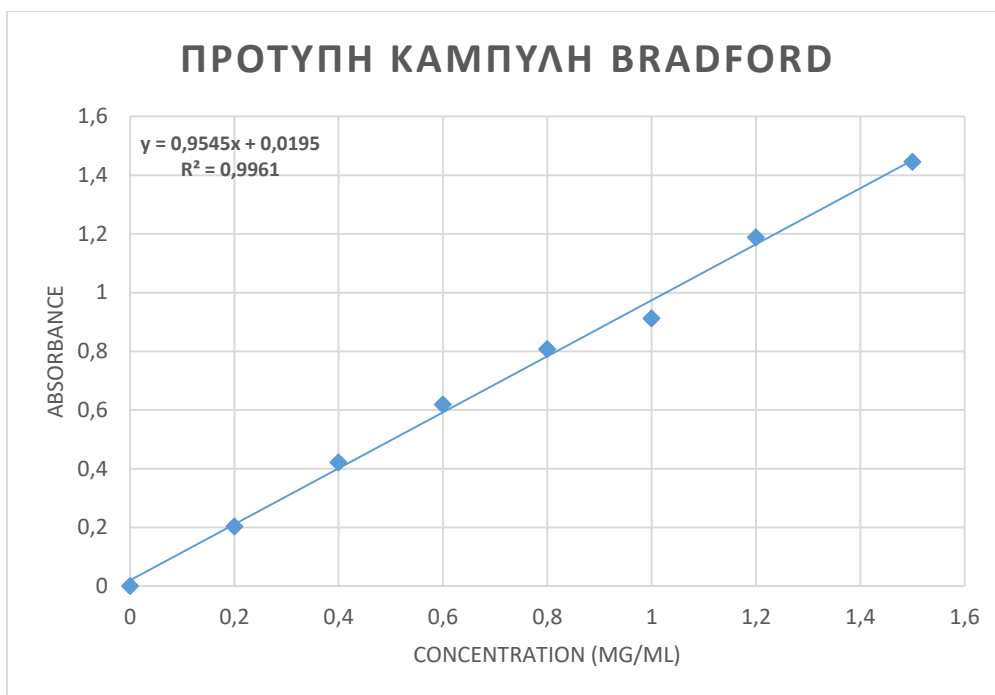
Από τον πίνακα 17 προκύπτει ότι η ξήρανση υπό κατάψυξη μειώνει τον δείκτη IC50, τόσο στα εκχυλίσματα από υπερήχους/μικροκύματα όσο και σε αυτά που έχουν προέλθει από συμβατική εκχύλιση, με τη μείωση να είναι εμφανέστερη στη δεύτερη περίπτωση. Η ξήρανση σε ρεύμα αέρα αυξάνει με τη σειρά της την αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων και από τις δύο διεργασίες εκχύλισης, μειώνοντας τον δείκτη από 2,461 σε 1,302 στην περίπτωση της πράσινης εκχύλισης και από 3,326 σε 2,905 κατά τη συμβατική.

Εν γένει, η συμβατική εκχύλιση δίνει προϊόντα με χαμηλότερη αντιοξειδωτική δράση, η οποία εκφράζεται με μεγαλύτερο δείκτη IC50, ενώ οι διεργασίες ξήρανσης υπό κατάψυξη και σε ρεύμα αέρα βελτιώνουν την εν λόγω ιδιότητα.

4.3.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ

Τα παραπροϊόντα της οινοποίησης εξετάστηκαν και ως προς το περιεχόμενό τους σε πρωτεΐνες, η συγκέντρωση των οποίων υπολογίστηκε με τη μέθοδο Bradford, σε μια προσπάθεια ανάπτυξης ενός κατάλληλα οργανωμένου σχεδίου ολοκληρωμένης αξιοποίησης αυτών.

Οι απορροφήσεις που καταγράφηκαν μετατράπηκαν σε συγκέντρωση με τη χρήση της πρότυπης καμπύλης Bradford (Διάγραμμα 23), η οποία σχεδιάστηκε με τη χρήση καθαρής αλβουμίνης σε διαλύματα συγκέντρωσης 0-1,5 mg/ml με απιονισμένο νερό^[81].



Διάγραμμα 23: Πρότυπη καμπύλη Bradford όπως προέκυψε με τη χρήση διαλυμάτων αλβουμίνης^[81]

Πίνακας 17: Υπολογισμός συγκέντρωσης πρωτεΐνης στα δείγματα οινολάσσης από τις τρεις εξεταζόμενες ποικιλίες

Δείγμα	Συντ. Αραίωσης	ABS (595 nm)	C (mg/ml)
Ξινόμαυρο	2	0,268 ± 0,015	0,520 ± 0,031
Ασύρτικο	2	0,232 ± 0,018	0,444 ± 0,037
Μαλαγουζιά	2	0,026 ± 0,002	0,013 ± 0,004

Οι περιεχόμενες πρωτεΐνες στην ερυθρή ποικιλία «Ξινόμαυρο» και στη λευκή «Ασύρτικο» έλαβαν τιμές $0,520 \pm 0,031$ και $0,444 \pm 0,037$, αντίστοιχα. Συγκρινόμενες με την συγκέντρωση αυτών στη Μαλαγουζιά, έχουν ίδια τάξη μεγέθους, ενώ στην τελευταία η συγκέντρωσή τους πλησιάζει το μηδέν. Αυτό εξηγείται από την κατεργασία διαύγασης που αυτή έχει υποστεί, προκειμένου να απομακρυνθούν τα αιωρούμενα σωματίδια να καταστεί εμπορικά αποδεκτή.

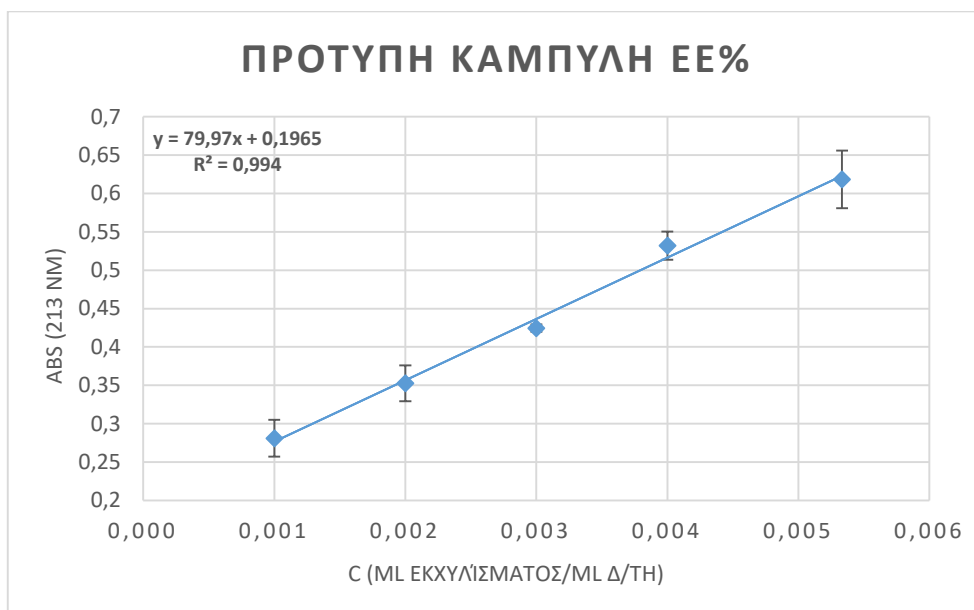
4.4 ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΣ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΗΣ ΙΝΟΠΟΙΗΣΗΣ

4.4.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ (ΕΕ%)

Από τη φωτομέτρηση του διαλύματος εκχυλίσματος οινολάσσης από την ποικιλία «Ξινόμαυρο» για τον υπολογισμό της ποσότητας (εγκλεισμένης και μη), που φτάνει στο μεταλλικό στόχο, προέκυψε ότι όλη η ποσότητα εκχυλίσματος που

χρησιμοποιήθηκε (0,08 ml/h), φτάνει στο συλλέκτη. Με δεδομένο αυτό, έγιναν και οι υπολογισμοί των ποσοτήτων για τη συνέχεια των πειραμάτων.

Ο υπολογισμός του ποσοστού απόδοσης εγκλεισμού (Encapsulation Efficiency, EE%) έγινε έμμεσα, με τη χρήση φασματοσκοπίας UV – Vis. Για το σκοπό αυτό, κατασκευάστηκε καμπύλη αναφοράς της απορρόφησης στο $\lambda_{\max}=213$ nm και της συγκέντρωσης πρότυπων διαλυμάτων εκχυλίσματος (ml εκχυλίσματος/ml διαλύτη), όπως φαίνεται στη συνέχεια (Διάγραμμα 24).



Διάγραμμα 24: Πρότυπη καμπύλη απορρόφησης (213 nm)-συγκέντρωσης εκχυλισμάτων οινολάσσης της ποικιλίας «Ξινόμαυρο»

Η βέλτιστη ευθεία που προέκυψε από τις παραπάνω μετρήσεις ήταν η ακόλουθη:

$$y = 79,97x + 0,1965, R^2 = 0,994 \quad (4.5)$$

Για τον προσδιορισμό της εγκλεισμένης ουσίας στις νανοδομές, κατάλληλη ποσότητα νανοϊνών κυκλοδεξτρίνης – εκχυλίσματος διαλύθηκε σε απιονισμένο νερό και στη συνέχεια φωτομετρήθηκε στο ίδιο μήκος κύματος. Μέσω της καταγεγραμμένης απορρόφησης και τη χρήση της εξίσωσης 4.1, υπολογίστηκε η συγκέντρωση των διαλυμένων νανοϊνών σε εκχύλισμα, ίση με 0,0035 ml εκχυλίσματος/ ml διαλύτη.

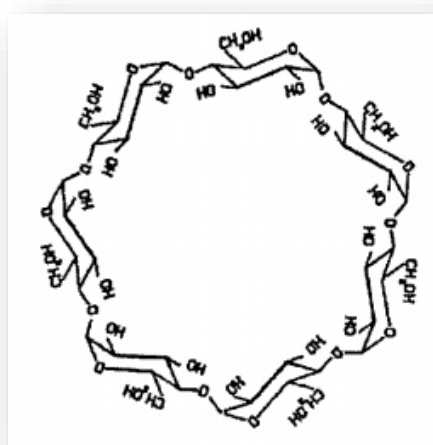
Συγκρινόμενη με την αντίστοιχη τιμή του διαλύματος εκχυλίσματος πριν τον εγκλεισμό, η οποία ήταν 0,0062 και με τη βοήθεια της σχέσης (4.2) υπολογίστηκε το ζητούμενο ποσοστό.

$$\text{Ποσοστό εγκλεισμού \%} = \left(1 - \frac{C_{\text{μη εγκλεισμένου εκχυλίσματος στις νανοϊνες}}}{C_{\text{διαλύματος πριν τον εγκλεισμό}}} \right) \quad (4.6)$$

Η απόδοση εγκλεισμού του εκχυλίσματος οινολάσπης της ποικιλίας «Ξινόμαυρο» στις νανοΐνες β – κυκλοδεξτρίνης βρέθηκε ίση με 44%.

Οι κυκλοδεξτρίνες είναι ημι-φυσικά προϊόντα που παράγονται από το άμυλο με μια σχετικά απλή ενζυματική μετατροπή. Η ετήσια παραγωγή τους ανέρχεται σε μερικές χιλιάδες τόνους, ενώ οι φιλικές προς το περιβάλλον τεχνικές με τη βοήθεια των οποίων παράγονται, τις καθιστούν οικονομικά προσιτές στη βιομηχανική κοινότητα. Ακόμη δεν εμφανίζουν καμία τοξικότητα, γι' αυτό και μπορούν να καταναλωθούν από τους ανθρώπους ως συστατικά φαρμάκων, τροφίμων και καλλυντικών. Λόγω των πλεονεκτημάτων αυτών, χρησιμοποιούνται ευρέως ως μήτρες ενθυλάκωσης. Ωστόσο, οι φυσικοχημικές ιδιότητες των κυκλοδεξτρινών, και συγκεκριμένα του μορίου β που χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα εγκλεισμού (Hydroxyorgoryl- beta-cyclodextrin, HPbCD) στην παρούσα διπλωματική, το καθιστούν ιδανικό μόνο για συγκεκριμένες προς εγκλεισμό ουσίες.

Οι δομή της HPbDC (Εικόνα 39) είναι άκαμπτη εξαιτίας των ενδομοριακών υδρογονικών δεσμών ανάμεσα στο οξυγόνο της θέσης 2 και 3 δύο γειτονικών μονάδων γλυκόζης. Η κοιλότητα του εν λόγω μορίου έχει υδροφοβικό χαρακτήρα, γεγονός που ευνοεί τον σχηματισμό συμπλόκων εγκλεισμού με υδροφοβικές κυρίως ενώσεις.



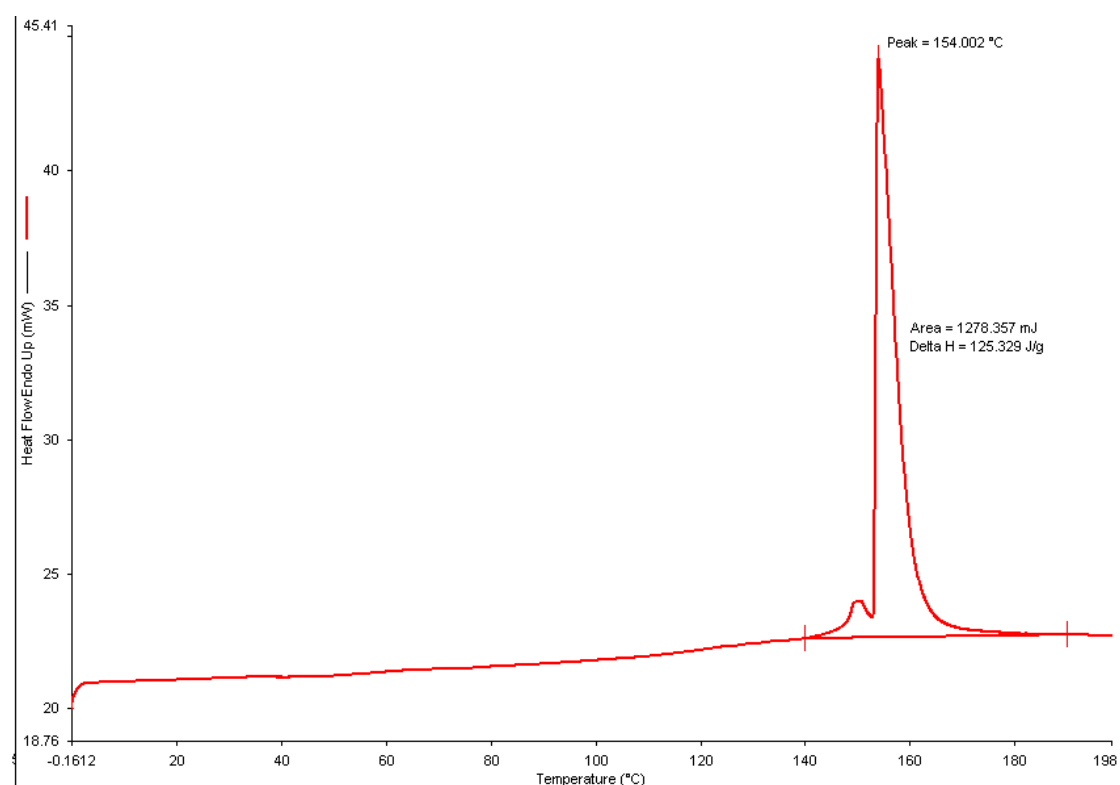
Εικόνα 40: Δομή β-κυκλοδεξτρίνης

Δεδομένου του ότι οι δυνάμεις που οδηγούν το ξενιζόμενο μόριο στον εγκλεισμό περιλαμβάνουν ηλεκτροστατικές δυνάμεις, δυνάμεις Van Der Waals, υδρόβοφες αλληλεπιδράσεις κ.ά., αλλά και του γεγονότος ότι το εκχύλισμα οινολάσπης είχε ως βασικό διαλύτη το νερό, είναι εμφανές ότι δεν ευνοείται η δημιουργία σταθερού συμπλόκου εγκλεισμού με τη μήτρα, ερμηνεύοντας έτσι το χαμηλό ποσοστό ΕΕ%^{[82],[83],[84]}.

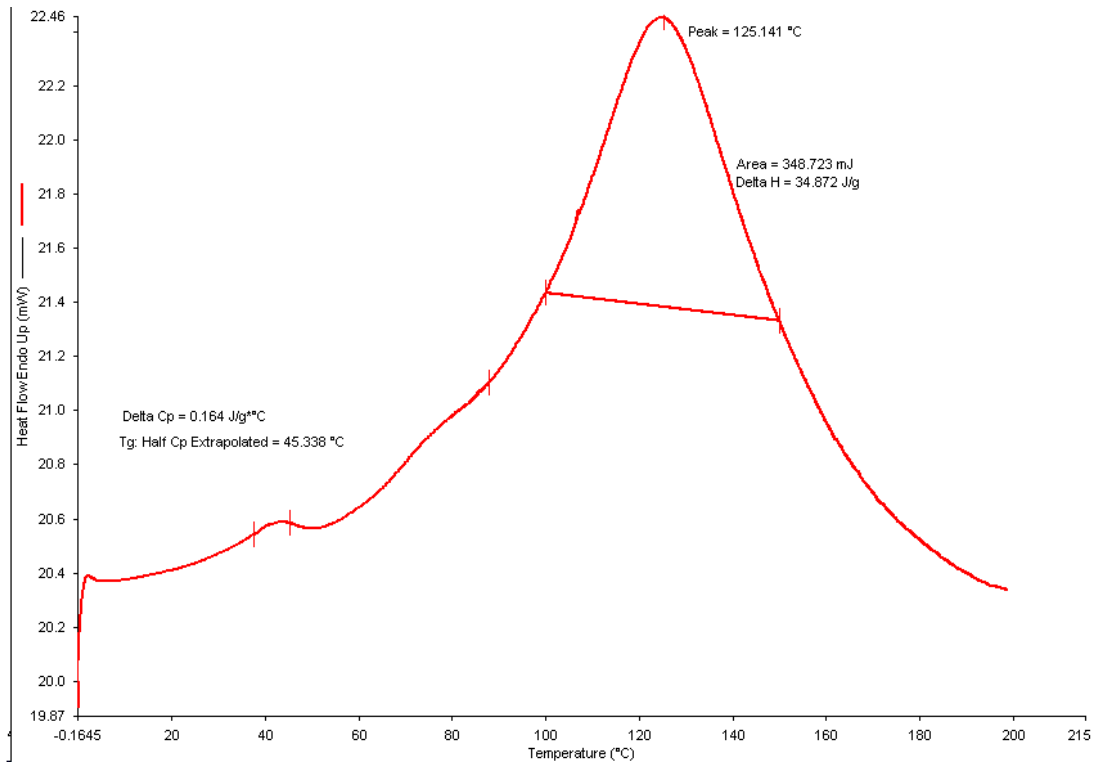
4.4.2 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)

Με στόχο τη μελέτη της φυσικής κατάστασης του εκχυλίσματος στα νανοσωματίδια κυκλοδεξτρίνης, πραγματοποιήθηκε μελέτη DSC. Τα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν i) νανοΐνες κυκλοδεξτρίνης, ii) νανοΐνες κυκλοδεξτρίνης – βιοδραστικού εκχυλίσματος και iii) καθαρό εκχύλισμα και τα διαγράμματα που προέκυψαν παρουσιάζονται παρακάτω (25 – 27).

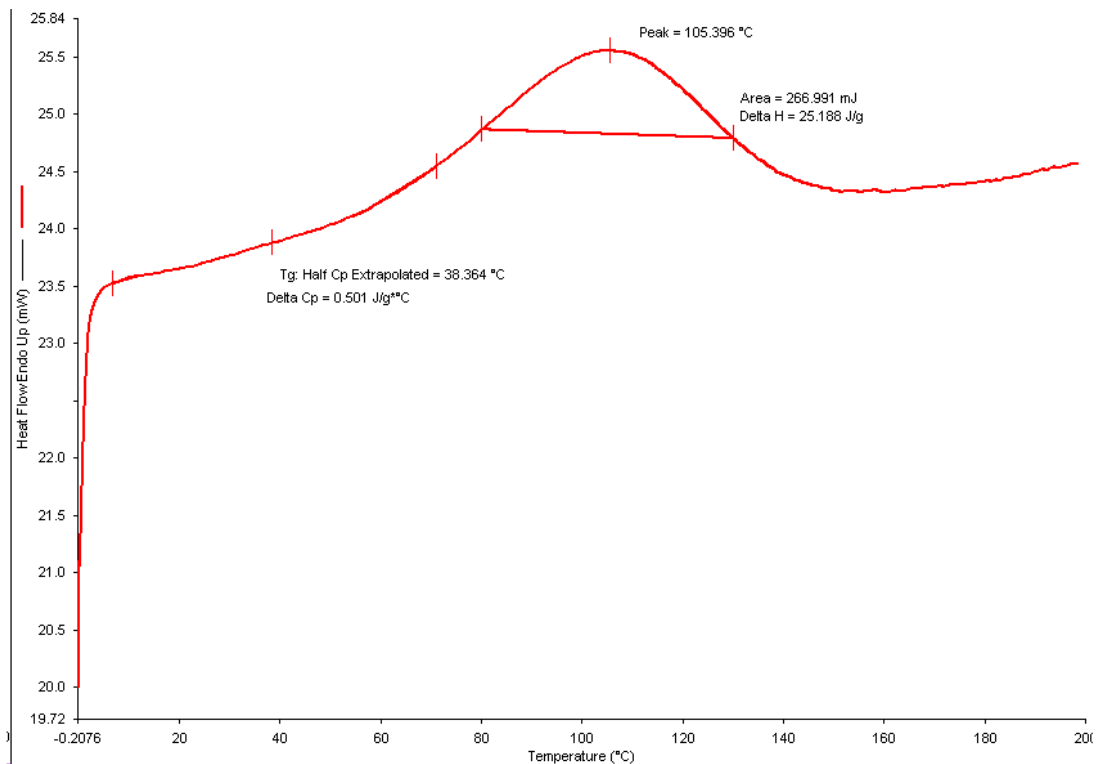
Τα σημεία που θα εξεταστούν είναι το σημείο τήξης (T_m) και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Η τελευταία πρόκειται για μια κινητική μετάβαση, καθώς αντιστοιχεί σε θερμοδυναμική μετάβαση δευτέρας τάξης, η οποία δε συμβαίνει σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, αλλά σε μια θερμοκρασιακή περιοχή.



Διάγραμμα 25: Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)- Ανάλυση νανοϊνών β-κυκλοδεξτρίνης



Διάγραμμα 26: Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)- Ανάλυση νανοϊνών β-κυκλοδεξτρίνης- εκχυλίσματος βιοδραστικών ουσιών οινολάσσης Ξινόμαυρου



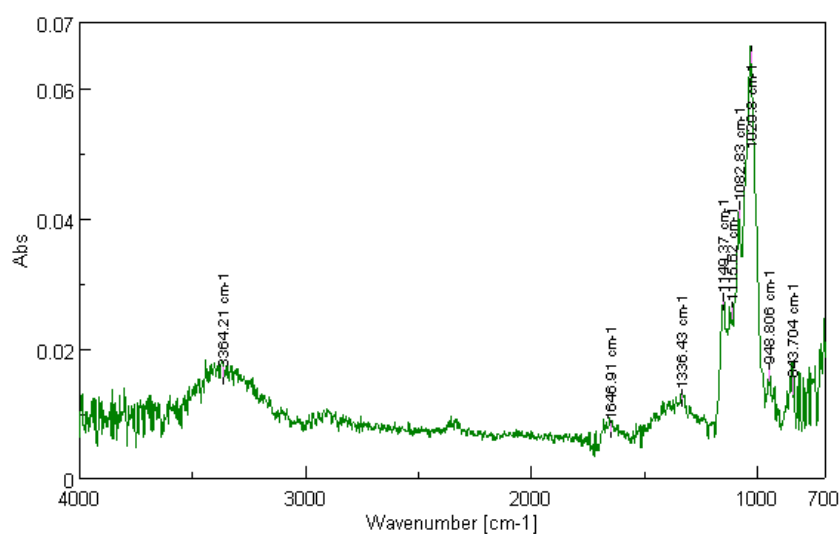
Διάγραμμα 27: Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)- Ανάλυση εκχυλίσματος βιοδραστικών ουσιών οινολάσσης Ξινόμαυρου

Όπως προκύπτει από τα Διαγράμματα 25 – 27, το εκχύλισμα, μετά τον εγκλεισμό του στη μήτρα πολυμερούς παρουσιάζει αύξηση του σημείου πήξης του από 105,3 °C σε 125,1 °C. Αντίθετα, οι νανοϊνες κυκλοδεξτρίνης εμφανίζουν μείωση από 154,0 °C στο σημείο τήξης του συμπλόκου. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι μετά την ενθυλάκωση, έχουν αλλάξει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τόσο της μήτρας όσο και του εκχυλίσματος, γεγονός που αποδεικνύει το σχηματισμό νέων δεσμών. Το νέο σημείο τήξης των ινών έχει τιμή που ισαπέχει από τα επιμέρους σημεία, συμπεραίνοντας την όχι και τόσο αποτελεσματική συμπλοκοποίηση λόγω αλληλεπίδρασης της υδροβοφικής κοιλότητας της κυκλοδεξτρίνης με το υδατικό εκχύλισμα οινολάσπης.

Ακόμη, παρατηρείται αύξηση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης του εκχυλίσματος από 38,4 °C σε 45,4 °C. Καθώς η υαλώδης μετάπτωση αποτελεί την αντιστρεπτή μεταβολή της άμορφης περιοχής ενός υλικού από μια ιξώδη και ελαστομερική συνθήκη σε μια δύσκαμπτη και σχετικά ψαθυρή, η εν λόγω αύξηση υποδηλώνει σχηματισμό ανθεκτικότερης δομής, που θα διαφυλάξει καλύτερα τα περιεχόμενα βιοδραστικά συστατικά^[85].

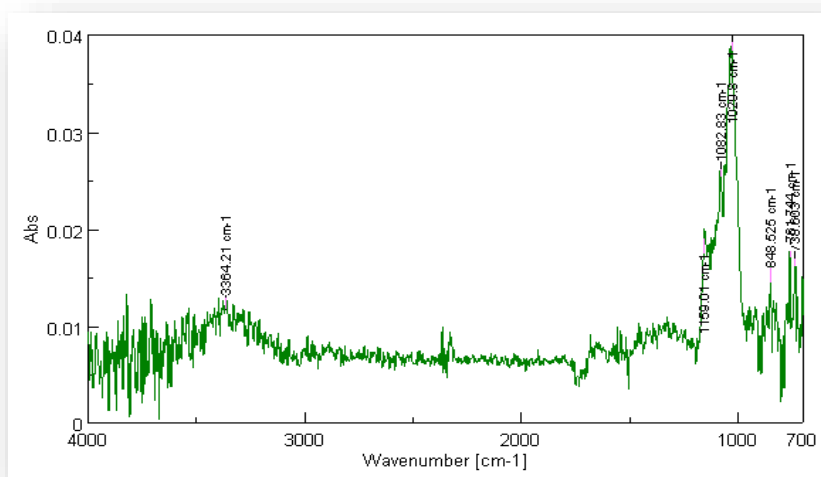
4.4.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ FOURIER ΜΕ ΑΠΟΣΒΕΝΟΥΣΑ ΟΛΙΚΗ ΑΝΑΚΛΑΣΗ

Με τη μέθοδο του FTIR μπορούν να μελετηθούν τα νέα σύμπλοκα που έχουν σχηματιστεί, αλλά και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πολυμερούς και των βιοδραστικών ουσιών. Για το σκοπό αυτό αναλύθηκαν δείγματα i) νανοϊνών κυκλοδεξτρίνης, ii) νανοϊνών κυκλοδεξτρίνης – εκχυλίσματος και iii) εκχυλίσματος και τα φάσματα που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στη συνέχεια.



Διάγραμμα 28: FTIR ανάλυση για τις νανοϊνες κυκλοδεξτρίνης

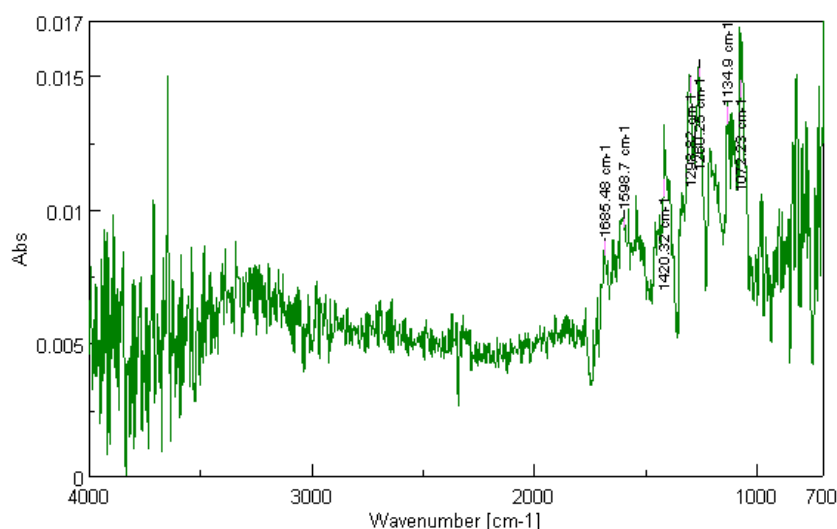
Στο Διάγραμμα 28, η πρώτη χαρακτηριστική κορυφή εντοπίζεται στα $3364,21\text{ cm}^{-1}$, η οποία και αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού της υδροξυλομάδας -OH , που είναι συνδεδεμένη με τη δομή του εν λόγω πολυμερούς. Παρακάτω, παρατηρούνται δύο κορυφές, στην περιοχή των $1646,91\text{ cm}^{-1}$ και $1336,43\text{ cm}^{-1}$, οι οποίες αντιστοιχούν σε δόνηση παραμόρφωσης των δεσμών υδρογόνου στα προσροφημένα μόρια νερού και δόνηση κάμψης του μεθυλίου, αντίστοιχα. Στη συχνότητα των $1149,37\text{ cm}^{-1}$ εντοπίζεται μέγιστο, το οποίο οφείλεται σε δόνηση τάσης των ομάδων C-O-C του πυρανοζικού δακτυλίου της κυκλοδεξτρίνης. Ακολούθως, τα μέγιστα στα $1082,83\text{ cm}^{-1}$ και $1029,8\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης των ομάδων C-O και C-C , ενώ οι κορυφές κάτω των 900 cm^{-1} σχετίζονται με δονήσεις δεσμών C-H του αρωματικού δακτυλίου. Ειδικότερα, το τοπικό μέγιστο στα $843,704\text{ cm}^{-1}$ υποδεικνύει ότι το μόριο της β - κυκλοδεξτρίνης αποτελείται από μονάδες γλυκοπυρανόζης που έχουν ενωθεί μεταξύ τους μέσω α - $1,4$ - γλυκοζιδικού δεσμού, αναγνωρίζοντας τη σκελετική δόνηση αυτών^[86].



Διάγραμμα 29: FTIR ανάλυση για τις νανοϊνες κυκλοδεξτρίνης-εκχυλίσματος οινολάσσης της ποικιλίας «Ξινόμαυρο»

Στο Διάγραμμα 29, φαίνεται το γράφημα FTIR που αντιστοιχεί στο σύμπλοκο β - κυκλοδεξτρίνης και εκχυλίσματος. Οι χαρακτηριστικές κορυφές στα $3364,21\text{ cm}^{-1}$, $1082,83\text{ cm}^{-1}$ και $1029,8\text{ cm}^{-1}$ είναι αμετάβλητες, συγκριτικά με το διάγραμμα που αντιστοιχεί σε νανοϊνες καθαρής κυκλοδεξτρίνης. Οι υδροξυλομάδες στο εξωτερικό του πολυμερούς παραμένουν ανέπαφες και αυτό είναι λογικό, αφού ο εγκλεισμός γίνεται στην εσωτερική κοιλότητα του πολυμερούς με την ανάπτυξη υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων. Η πρώτη μετατόπιση που εντοπίζεται είναι στην κορυφή που αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης των ομάδων C-O-C του πυρανοζικού δακτυλίου,

από 1149,37 cm^{-1} σε 1159,01 cm^{-1} και η επόμενη αφορά τις σκελετικές δονήσεις των μονάδων γλυκοκυρανόζης που είναι ενωμένες με α -1,4-γλυκοζιδικού δεσμού. Στη δεύτερη περίπτωση η αύξηση είναι μικρότερη, από 843,704 cm^{-1} σε 848,525 cm^{-1} . Κάτω από τα 800 cm^{-1} εντοπίζονται δύο νέες διακριτές κορυφές μικρότερης έντασης με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται ελαφρώς το σκελετικό αποτύπωμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι απορροφήσεις του διαγράμματος αυτού είναι εμφανώς μικρότερες.



Διάγραμμα 30: FTIR ανάλυση για το αποξηραμένο εκχύλισμα οινολάσσης της ποικιλίας «Ξινόμαυρο»

Το διάγραμμα που αντιστοιχεί στο καθαρό εκχύλισμα εμφανίζει πολύ περισσότερες κορυφές συγκριτικά με τα δύο προηγούμενα. Οι διακριτές αυτές κορυφές εντοπίζονται σε κυματαριθμούς από 1685,48 cm^{-1} έως 1072,23 cm^{-1} , πολύ κοντά η μία στην άλλη, ενώ θα μπορούσε να συμπεριληφθεί στην ανάλυση και αυτή μεταξύ 4000 cm^{-1} και 3000 cm^{-1} , χωρίς όμως να ξεχωρίζει εμφανώς από την περιοχή του θορύβου. Η πληθώρα των κορυφών υποδηλώνει την ύπαρξη πολλών διαφορετικών ενώσεων στα υπολείμματα της οينوποίησης (φαινολικά οξέα, αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες, πρωτεΐνες). Στον πίνακα που ακολουθεί αναγράφονται είδη δεσμών που ενδεχομένως να συναντώνται στις περιεχόμενες βιοδραστικές ενώσεις των αποβλήτων, και το εύρος συχνοτήτων τους.

Πίνακας 18: Πιθανές περιεχόμενες ενώσεις στα απόβλητα οينوποίησης όπως προέκυψαν από ανάλυση FTIR ξερής οινολάσσης^[87]

Δεσμός	Είδος ένωσης	Εύρος συχνοτήτων (cm^{-1})
C - H	Αλκάνια	1340 - 1470
C = C	Αλκένια	1610 - 1680
C = C	Αρωματικοί δακτύλιοι	1500 - 1600
C - N	Αμίνες, αμίδια	1180 - 1360

C - O	Αλκοόλες, αιθέρες, καρβοξυλικά οξέα, εστέρες	1050 - 1300
-------	--	-------------

4.5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΡΕΜΩΝ ΠΡΟΣΩΠΟΥ

4.5.1 ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ

Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που μελετήθηκαν ήταν η υφή, το χρώμα και η οσμή των δειγμάτων, αλλά και η ικανότητα απλώματος κατά την εφαρμογή στο δέρμα.

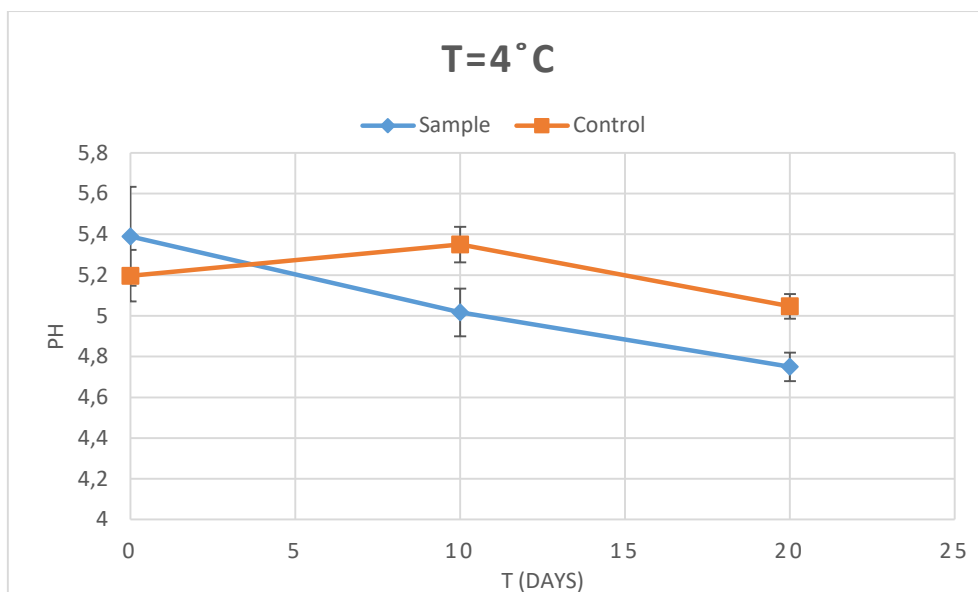
Τα δείγματα της κρέμας χωρίς βιοδραστική ουσία (Control) παρέμειναν λευκά χωρίς διακριτές διαφοροποιήσεις στην οσμή κατά τη διάρκεια των 20 ημερών που διήρκησε ο έλεγχος. Η υφή όπως και η ικανότητα απλώματος δεν εμφάνισαν μεταβολές, διασφαλίζοντας την καταλληλότητα του προϊόντος που χρησιμοποιήθηκε ως κρέμα – βάση.

Αναφορικά με το δείγμα κρέμας που περιείχε τα νανοεγκλεισμένα σωματίδια στη μήτρα κυκλοδεξτρίνης, τόσο η οσμή όσο και η ικανότητα απλώματος παρέμειναν αμετάβλητα στη διάρκεια του ελέγχου. Το χρώμα διαφοροποιήθηκε σχετικά με αυτό του δείγματος αναφοράς, εμφανίζοντας ίχνη κίτρινου από την ημέρα $t = 0$, τα οποία διατηρήθηκαν και στη συνέχεια, ενώ ως προς την υφή, το δείγμα ήταν πιο υδαρές συγκριτικά με το Control. Τα παραπάνω μπορεί να οφείλονται στη διάλυση της κυκλοδεξτρίνης σε επίπεδο μακροδομής, χωρίς αυτό να παρέχει πληροφορίες για την αποδέσμευση των βιοδραστικών συστατικών που είναι εγκλεισμένα σε νανοδομές.

Αξίζει να αναφερθεί ότι το χαμηλό ποσοστό εγκλεισμού (44%) ήταν αυτό που καθόρισε την ποσότητα των ινών που προστέθηκαν στην κρέμα. Ένα υψηλότερο ποσοστό ενδεχομένως να επηρέαζε διαφορετικά τις ιδιότητες του παραγόμενου προϊόντος.

4.5.2 ΜΕΤΡΗΣΗ ΡΗ

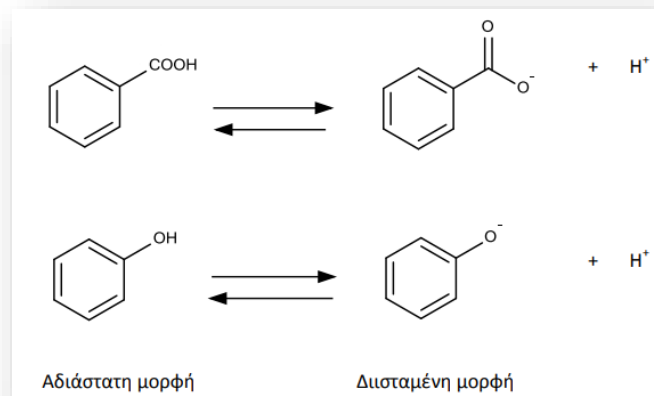
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH των δειγμάτων μετρήθηκαν για τους διαφορετικούς χρόνους αποθήκευσης στη θερμοκρασία των 4°C, και παρουσιάζονται στο ακόλουθο διάγραμμα (Διάγραμμα 31).



Διάγραμμα 31: Μεταβολή pH με το χρόνο για τα δύο δείγματα κρεμών σε θερμοκρασία 4°C

Το pH ενός καλλυντικού προϊόντος είναι μια ιδιαίτερα σημαντική παράμετρος που καθορίζει την αποτελεσματικότητα του εμπορικού σκευάσματος. Ανάλογα με την περιοχή του σώματος που το καλλυντικό προϊόν πρόκειται να εφαρμοστεί, πρέπει να έχει την κατάλληλη τιμή pH προκειμένου να είναι βιοσυμβατό και να μην προκαλεί ερεθισμούς και άλλα ανεπιθύμητα αποτελέσματα. Το pH του ανθρώπινου δέρματος συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 4,5 και 6 (ανάλογα με τον τύπο επιδερμίδας), συνεπώς για να κριθεί η κρέμα αποδεκτή για εφαρμογή στην καλλυντική βιομηχανία, πρέπει να έχει τιμές εντός αυτών των ορίων. Οι τιμές που προκύπτουν από το Διάγραμμα 31 είναι αποδεκτές, προσεγγίζοντας περισσότερο το άνω όριο του περιορισμού. Ειδικότερα, στο δείγμα της κρέμας που περιείχε το βιοδραστικό εκχύλισμα, οι τιμές pH ξεκίνησαν από $5,39 \pm 0,24$, καταλήγοντας στο $4,75 \pm 0,07$ με την γραμμική αυτή μείωση να οφείλεται, ενδεχομένως, στην αποδέσμευση των εγκλεισμένων βιοδραστικών συστατικών. Απεναντίας, το δείγμα της κρέμας – βάσης παρουσίασε μια αυξομείωση του pH, που στα πλαίσια των παρατηρούμενων σφαλμάτων, μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα^[88].

Ακόμη η τιμή του pH επηρεάζει σημαντικά τη δράση των συντηρητικών που περιέχονται στο εκάστοτε σκεύασμα. Τα περισσότερα εξ αυτών έχουν τις όξινες ομάδες του καρβονυλίου ή της φαινόλης. Αυτού του είδους τα συντηρητικά, ως οξέα, έχουν την ιδιότητα να διίστανται. Εντούτοις, η συντηρητική δράση τους ασκείται από την αδιάστατη και όχι από τη δισταμένη μορφή.

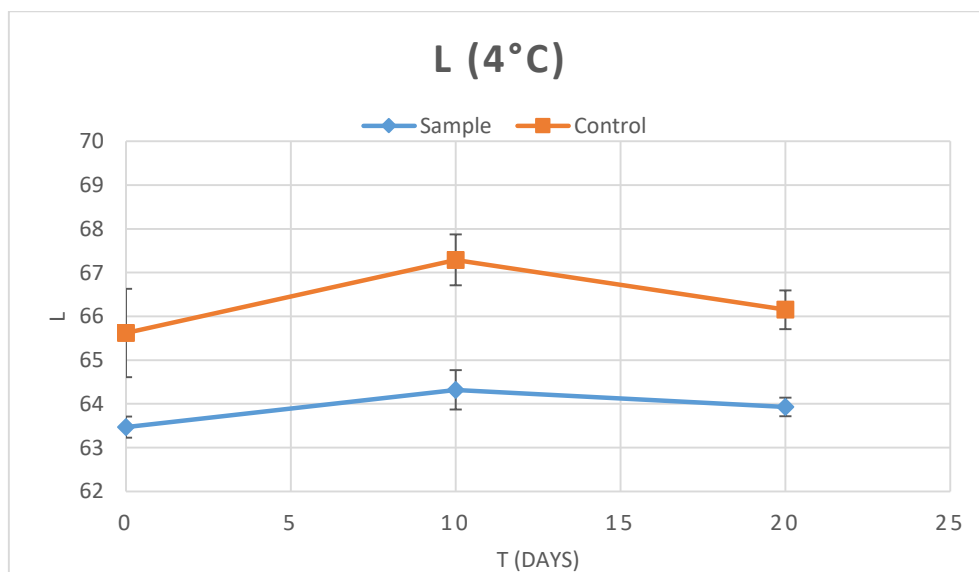


Εικόνα 41: Χημική ισορροπία αδιάστατης και δισταμένης μορφής συνηθέστερα χρησιμοποιούμενων συντηρητικών σε καλλυντικά σκευάσματα

Όταν το pH είναι όξινο, δηλαδή υπάρχουν πολλά υδρογονοκατιόντα στο σκεύασμα, τότε η χημική ισορροπία ευνοεί την ύπαρξη της αδιάστατης μορφής και η συντηρητική δράση αυξάνει. Δεδομένων των τιμών που καταγράφηκαν για τα δύο δείγματα, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η δράση των συντηρητικών ευνοείται από το όξινο pH τους.

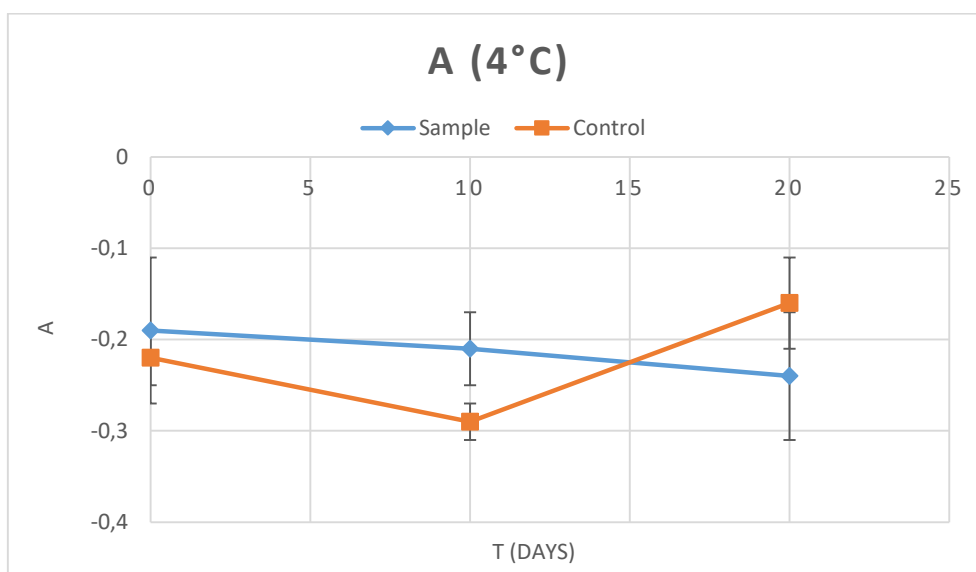
4.5.3 ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του χρώματος με βάση το μοντέλο CIELAB (L – a – b) δίνονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.



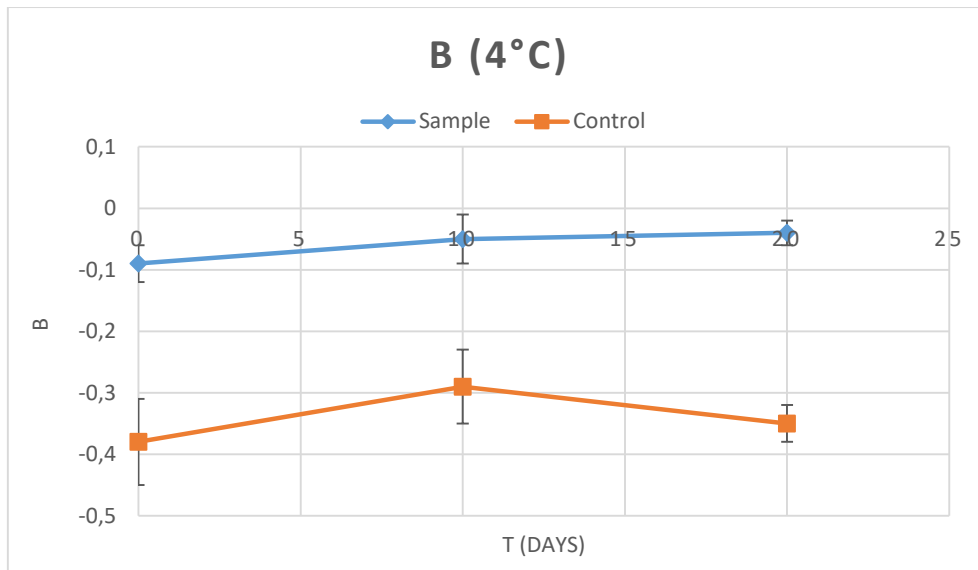
Διάγραμμα 32: Μεταβολή του παράγοντα L για τις δύο κρέμες συναρτήσει του χρόνου, για θερμοκρασία αποθήκευσης 4°C

Όπως προκύπτει απ' το Διάγραμμα 32, τα δύο δείγματα κρέμας δεν παρουσίασαν σημαντικές μεταβολές ως προς τη φωτεινότητα στο διάστημα των 20 ημερών. Συγκεκριμένα, η τιμή του παράγοντα L κυμάνθηκε από $65,62 \pm 1,01$ έως $66,15 \pm 0,44$ για το δείγμα αναφοράς (Control) και από $63,47 \pm 0,24$ έως $64,32 \pm 0,45$ για το σκεύασμα που περιείχε βιοδραστικές ουσίες (Sample). Δεδομένου ότι το 100 αντιστοιχεί στο άσπρο χρώμα και το 0 στο μαύρο, τα δύο δείγματα μπορούν να χαρακτηριστούν αρκετά φωτεινά/λευκά, με πιο λευκή την κρέμα – βάση.



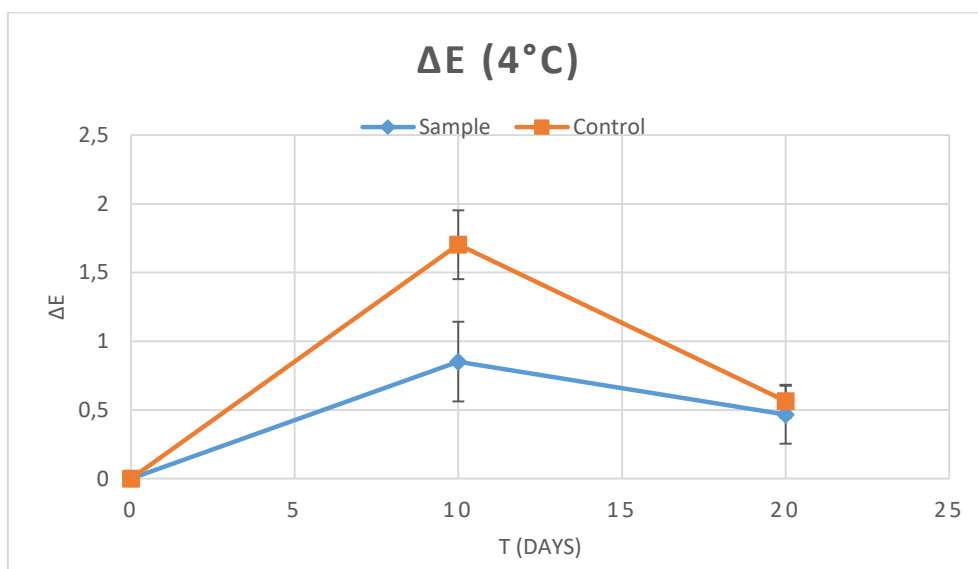
Διάγραμμα 33: Μεταβολή του παράγοντα a για τις δύο κρέμες συναρτήσει του χρόνου, για θερμοκρασία αποθήκευσης 4°C

Αναφορικά με τον παράγοντα a, απ' το Διάγραμμα 33 φαίνεται πως έπαιρνε μόνο αρνητικές τιμές στο διάστημα των 20 ημερών που διήρκεσε ο έλεγχος. Ειδικότερα, η τιμή του εν λόγω παράγοντα κυμάνθηκε από $-0,29 \pm 0,02$ έως $-0,16 \pm 0,05$ για το δείγμα αναφοράς (Control) και από $-0,24 \pm 0,07$ έως $-0,19 \pm 0,08$ για το σκεύασμα που περιείχε βιοδραστικές ουσίες (Sample). Οι αρνητικές τιμές, με βάση τη βιβλιογραφία, αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του πράσινου, και όσο μεγαλύτερες είναι κατά απόλυτη τιμή, τόσο πιο πράσινο μπορεί να χαρακτηριστεί το εκάστοτε δείγμα. Οι μεταβολές στο διάστημα ελέγχου δεν ήταν σημαντικές, ούτε και οι διαφορές μεταξύ των δύο δειγμάτων σε ίσες χρονικές στιγμές, δεδομένων και των σχετικών σφαλμάτων κάθε φορά.



Διάγραμμα 34: Μεταβολή του παράγοντα b για τις δύο κρέμες συναρτήσει του χρόνου, για θερμοκρασία αποθήκευσης 4°C

Ο παράγοντας b έλαβε επίσης μόνο αρνητικές τιμές. Αυτές κυμάνθηκαν από $-0,38 \pm 0,07$ έως $-0,29 \pm 0,06$ για το δείγμα αναφοράς (Control) και από $-0,09 \pm 0,03$ έως $-0,04 \pm 0,02$ για το σκεύασμα που περιείχε βιοδραστικές ουσίες (Sample). Οι αρνητικές τιμές, με βάση τη βιβλιογραφία, αντιστοιχούν σε αποχρώσεις του μπλε, και όσο μεγαλύτερες είναι κατά απόλυτη τιμή, τόσο πιο μπλε μπορεί να χαρακτηριστεί το εκάστοτε δείγμα. Οι μεταβολές στο διάστημα ελέγχου δεν ήταν σημαντικές, αλλά μεταξύ των δύο δειγμάτων για ίσες χρονικές στιγμές, παρουσίασαν διαφορές, με την κρέμα ναοϊνών να κινείται οριακά προς θετικές τιμές του συντελεστή b , καθιστώντας το δείγμα περισσότερο κίτρινο.



Διάγραμμα 35: Μεταβολή του συνολικού χρώματος για τις δύο κρέμες συναρτήσει του χρόνου, για θερμοκρασία αποθήκευσης 4°C

Σε γενικές γραμμές, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 35, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των δειγμάτων καλλυντικής κρέμας αναφορικά με το συνολικό τους χρώμα. Αυτό υποδεικνύει ότι οι κρέμες ήταν σταθερές ως προς το χρώμα για θερμοκρασία συντήρησης $T=4^{\circ}\text{C}$ και χρονικό διάστημα 20 ημερών και ότι η αποδέσμευση των βιοδραστικών συστατικών ήταν σταδιακή και ελεγχόμενη.

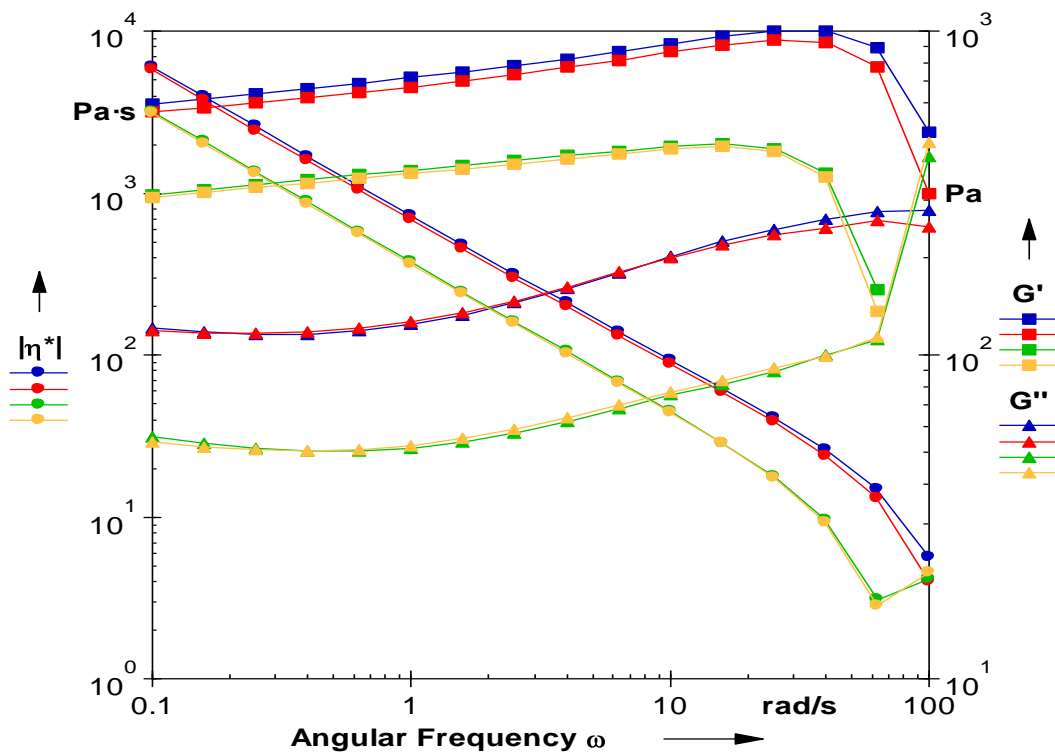
4.5.4 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (DMA)

Τα ρεολογικά και ιξωδοελαστικά χαρακτηριστικά, που μελετήθηκαν σχετίζονταν με τις ακόλουθες παραμέτρους:

- Το σύνθετο ιξώδες η^* ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
- Το μέτρο αποθήκευσης G' (Pa)
- Το μέτρο απώλειας G'' (Pa)

Οι δοκιμές ταλάντωσης κατά τις οποίες μεταβάλλεται η γωνιακή συχνότητα, παρέχουν αποτελέσματα σχετικά με την συμπεριφορά του στερεού και τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες των κρεμών. Το μέτρο αποθήκευσης G' , πρέπει να παρουσιάζει τιμή μεγαλύτερη από αυτήν του μέτρου απώλειας G'' για όλο το πεδίο τιμών της εφαρμοζόμενης συχνότητας. Στο Διάγραμμα 36 παρουσιάζεται η συσχέτιση των δυναμικών παραμέτρων (η^* , G' και G'') με την γωνιακή συχνότητα (ω) για σταθερή συχνότητα $\gamma = 0,1\%$, για τα δύο δείγματα καλλυντικής κρέμας, τη χρονική στιγμή $t_0 = 0$.

Στο κάτωθι διάγραμμα, σημειώνεται ότι η μπλε και κόκκινη γραμμή αντιστοιχούν στο δείγμα κρέμας-βάσης, ενώ η κίτρινη και η πράσινη αντιστοιχούν στην κρέμα με νανοΐνες



Διάγραμμα 36: Μέτρο αποθήκευσης (G'), μέτρο απώλειας (G'') και σύνθερο ιξώδες σε όλο το εύρος τιμών της γωνιακής συχνότητας για τα δύο δείγματα κρέμας

Για την αξιολόγηση της συνεκτικότητας σε κατάσταση ηρεμίας, της μακροχρόνιας συμπεριφοράς και της συμπεριφοράς στο διαχωρισμό, η συχνότητα σάρωσης αποτελεί το κριτήριο για την επιλογή του εκάστοτε συστήματος (διασποράς). Στις σταθερές διασπορές και τα γαλακτώματα, οι διαμοριακές δυνάμεις αλληλεπίδρασης σχηματίζουν τρισδιάστατο δίκτυο δυνάμεων. Οι ουσίες αυτές (διασπορές και γαλακτώματα) παρουσιάζουν $G' > G''$ για όλο το εύρος της επιβαλλόμενης γωνιακής συχνότητας

Από το Διάγραμμα 36 προκύπτει ότι και για τα δύο εξεταζόμενα δείγματα σε όλο το εύρος τιμών της γωνιακής συχνότητας, οι καμπύλες των G' και G'' είναι σχεδόν παράλληλες ευθείες με εξαίρεση τα δύο σημεία που αντιστοιχούν στις υψηλότερες γωνιακές συχνότητες. Παρατηρείται επιπλέον ότι ισχύει η αναμενόμενη σχέση $G' > G''$.

Η τιμή του μέτρου αποθήκευσης ($\omega \leq 0.1$ rad/s) παρέχει πληροφορίες σχετικές με τη συμπεριφορά των καλλυντικών κρεμών σε ηρεμία (G'_0). Η καμπύλη του μέτρου αποθήκευσης G' πρέπει να παρουσιάζει μια πολύ μικρή κλίση. Για αρκετές διασπορές και γαλακτώματα, ένας γενικός κανόνας που προκύπτει από πειραματικά αποτελέσματα για γωνιακή συχνότητα 0,1 rad/s (με την προϋπόθεση ότι $G' > G''$) είναι ότι:

- Εάν το μέτρο αποθήκευσης G' είναι μεγαλύτερο ή ίσο από 10 Pa, συμπεραίνεται ότι η εκάστοτε ουσία παρουσιάζει σχετική συνεκτικότητα.

- Εάν το μέτρο αποθήκευσης G' είναι μικρότερο ή ίσο από 1 Pa, συμπεραίνεται ότι η εκάστοτε ουσία δεν παρουσιάζει την απαραίτητη για πρακτική εφαρμογή συνεκτικότητα.
- Εάν το μέτρο αποθήκευσης G' είναι μεταξύ των δύο παραπάνω ορίων, απαιτούνται περαιτέρω δοκιμές των ουσιών, όπως για παράδειγμα η μέτρηση αντοχής με συμπίεση κ.ά.^[101]

Για το δείγμα βάσης καλλυντικής κρέμας (Control), όπως επίσης και για το δείγμα που περιείχε ναοΐνες παρατηρήθηκε ικανοποιητική - για πρακτική εφαρμογή στη βιομηχανία καλλυντικών- σταθερότητα, καθώς οι τιμές του δείκτη G' ξεπερνούν κατά πολύ την τιμή των 10 Pa.

Οι ρεολογικές δοκιμές ταλάντωσης παρέχουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη δομή και την σταθερότητα των καλλυντικών κρεμών. Τα χαρακτηριστικά των διασπορών, που γίνονται αντιληπτά με τις αισθήσεις, συσχετίζονται άμεσα με τις ρεολογικές μετρήσεις. Έτσι, η ρεολογία καθίσταται ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την εκτίμηση της συμπεριφοράς μιας καλλυντικής κρέμας κατά την εφαρμογή της στο ανθρώπινο δέρμα. Η μικρότερη ικανή - να σπάσει τη δομή - τάση, αποτελεί ένα επιθυμητό χαρακτηριστικό για τις καλλυντικές κρέμες, καθώς συμβάλλει στην επάλειψη της κρέμας στο δέρμα και επιτρέπει την καλύτερη απορρόφησή της. Όσο υψηλότερη είναι η επί τοις εκατό τάση, τόσο συνεκτικότερη είναι η κρέμα και τόσο μεγαλύτερη η μηχανική της σταθερότητα. Επίσης, μεγαλύτερη τάση είναι απαραίτητη για να προκύψει αποτελεσματική επαλειψιμότητα^[101].

Ως εκ τούτου, η γνώση των ιξωδοελαστικών παραμέτρων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς διαφορετικών καλλυντικών κρεμών και της πιθανής αξιοποίησής τους σε πληθώρα εφαρμογών. Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι τιμές του μέτρου αποθήκευσης G'_0 και για τα δύο εξεταζόμενα δείγματα.

Πίνακας 19: Τιμές μέτρου αποθήκευσης και απώλειας για γωνιακή συχνότητα $\omega=0,1 \text{ rad/s}$

Δείγμα	Θερμοκρασία αποθήκευσης (°C)	Χρόνος αποθήκευσης (days)	G'_0 (Pa)	G''_0 (Pa)
Control	-	0	$5,94 \cdot 10^2$	$1,21 \cdot 10^2$
	4	10	$7,19 \cdot 10^2$	$3,78 \cdot 10^2$
	4	20	$6,99 \cdot 10^2$	$3,52 \cdot 10^2$
Sample	-	0	$3,13 \cdot 10^2$	$5,60 \cdot 10^1$
	4	10	$3,55 \cdot 10^2$	$5,71 \cdot 10^1$
	4	20	$3,59 \cdot 10^2$	$5,65 \cdot 10^1$

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 19 προκύπτει ότι η κρέμα βάση (Control) παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές G'_0 από τις αντίστοιχες για την κρέμα με ενσωματωμένες ναοΐνες.

Αντίστοιχα αποτελέσματα και του μέτρου απώλειας (G'') αντλούνται και από τις μετρήσεις του ιξώδους, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 36. Οι μετρήσεις του ιξώδους αποτελούν σημαντικό εργαλείο μέτρησης αλλαγών στα υλικά. Οι διαμορφώσεις των καλλυντικών κρεμών αποτελούν σύνθετα συστήματα γαλακτωμάτων, των οποίων οι δομές ποικίλουν. Οι αλλαγές στη δομή αντικατοπτρίζονται στις αλλαγές στο ιξώδες. Το τελευταίο συχνά αυξάνεται, καθώς οι δομές του γαλακτώματος αναπτύσσονται και σταθεροποιούνται. Σε άλλες πάλι περιπτώσεις, για μεγάλους χρόνους αποθήκευσης, το ιξώδες μπορεί να παρουσιάσει σημαντική μείωση, καθώς συντελείται αποικοδόμηση του προϊόντος.

Καταλήγοντας, από τα αποτελέσματα της Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης των καλλυντικών κρεμών, προέκυψε ότι και τα δύο δείγματα κρέμας παρουσιάζουν ελαστική συμπεριφορά και είναι κατάλληλα για πρακτική εφαρμογή στη βιομηχανία καλλυντικών.

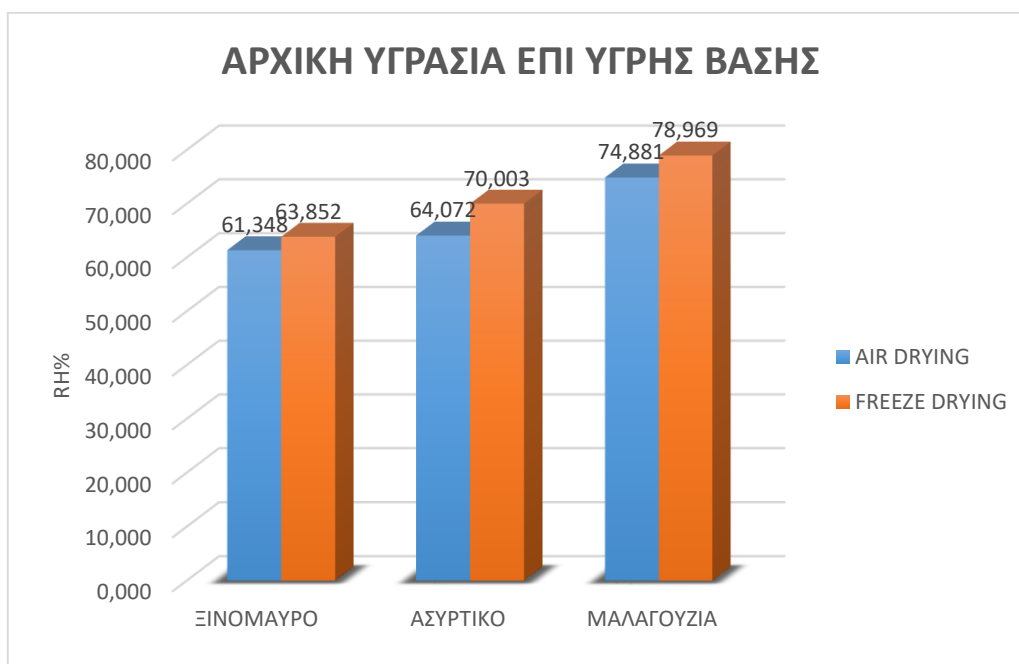
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΜΕΤΑΞΥ ΕΡΥΘΡΩΝ ΚΑΙ ΛΕΥΚΩΝ ΠΟΙΚΙΛΙΩΝ

Η ξήρανση εν γένει, είναι μια διεργασία που αποσκοπεί στην απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του νερού από την πρώτη ύλη, ώστε αφενός να αναστέλλονται οι διάφορες μικροβιακές δράσεις που λαμβάνουν χώρα σε συνήθεις συνθήκες και αφετέρου να μειώνεται ο όγκος του υλικού, διευκολύνοντας τη μεταφορά και αποθήκευσή του.

Στην παρούσα διπλωματική εφαρμόστηκαν δύο τεχνικές ξήρανσης, η ξήρανση σε ρεύμα αέρα και η ξήρανση υπό κατάψυξη για επεξεργασία αποβλήτων οινοποιίας από τρεις ελληνικές ποικιλίες. Σκοπός της εργασίας αυτής, ήταν η μελέτη της επίδρασης της ξήρανσης στο τελικό ποσοστό υγρασίας, την απόδοση των εκχυλίσεων που ακολούθησαν αλλά και την αντιοξειδωτική ικανότητα και το φαινολικό περιεχόμενο των εκχυλισμάτων που προέκυψαν.

Αρχικά, συγκρίθηκαν οι δύο μελετώμενες τεχνικές με βάση την αρχική και τελική ποσότητα υγρασίας που διαμόρφωσαν στα εκάστοτε δείγματα.



Διάγραμμα 37: Αρχική υγρασία δειγμάτων επί υγρής βάσης όπως προσδιορίστηκε με τις δύο μεθόδους ξήρανσης



Διάγραμμα 38: Τελική υγρασία δειγμάτων επί υγρής βάσης όπως προσδιορίστηκε με τις δύο μεθόδους ξήρανσης

Από τα Διαγράμματα 36 & 37 και απλή παρατήρηση των Εικόνων 20 & 22, προκύπτει ότι και για στις 3 ποικιλίες, η ξήρανση υπό κατάψυξη επιφέρει μεγαλύτερη απομάκρυνση υγρασίας, ενώ παράλληλα δεν παρατηρείται αλλοίωση του χρώματος της πρώτης ύλης, σε αντίθεση με την ξήρανση σε ρεύμα αέρα, όπου αυτό μεταβάλλεται λόγω των υψηλών θερμοκρασιών. Μια ακόμη διαφορά εντοπίζεται στην πυκνότητα και το πορώδες της προς ξήρανση ουσίας. Η λυοφιλίωση έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγαλύτερου πορώδους και συνεπώς μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας, γεγονός που συνεπάγεται μεγαλύτερη ομοιογένεια, ενώ η ξήρανση σε ρεύμα αέρα οδηγεί σε συρρίκνωση του αποξηραμένου προϊόντος.

Η εξάχνωση του πάγου, στην οποία βασίζεται η κρυοξήρανση, απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας, περίπου 670 cal/g, η οποία παρέχεται από τα ράφια με τα οποία έρχεται σε επαφή το προς-ξήρανση προϊόν. Οι χαμηλές θερμοκρασίες που εφαρμόζονται σε συνδυασμό με τις χαμηλές πιέσεις που απαιτούνται για την εξάχνωση, είναι αυτά που καθιστούν την εν λόγω μέθοδο εξαιρετικά δαπανηρή^[89]. Ωστόσο, η χαμηλή υπολειμματική υγρασία, η δυνατότητα ξήρανσης προϊόντων με θερμοευαίσθητα συστατικά αλλά και η μηδαμινή αλλοίωση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά καθιστούν την ξήρανση υπό κατάψυξη ιδιαίτερα ελκυστική, ενώ γίνονται συνεχώς προσπάθειες για την ελαχιστοποίηση του κόστους της.

Παρακάτω, ακολουθεί σχετικός πίνακας στον οποίο αναγράφεται ο συντελεστής συσχέτισης (Correlation Coefficient) για την υγρασία, όπως προέκυψε από τις δύο

μεθόδους ξήρανσης μέσα από την ανάλυση δεδομένων του Excel, και για τις 3 εξεταζόμενες ποικιλίες.

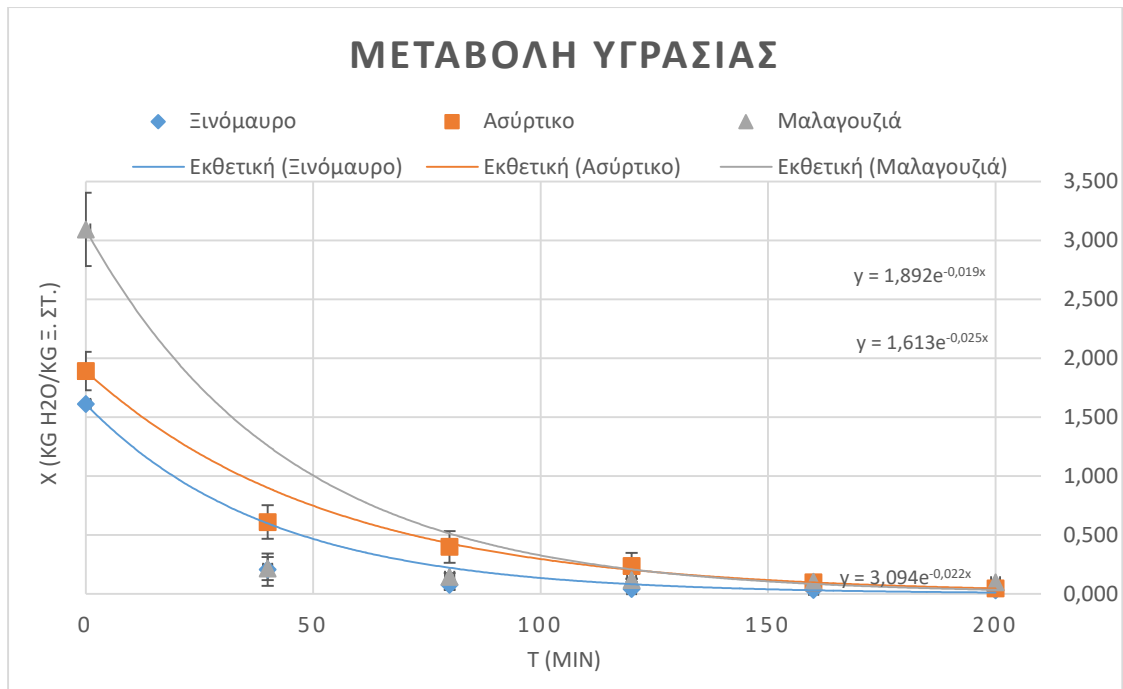
Πίνακας 20: Συντελεστής συσχέτισης για την υγρασία για τις 3 ποικιλίες, όπως προκύπτει από ξήρανση σε ρεύμα αέρα και ξήρανση υπό κατάψυξη

Μέγεθος	Συντελεστής Συσχέτισης R ²
Αρχική υγρασία επί υγρής βάσης	0,975
Αρχική υγρασία επί ξηρής βάσης	0,989
Τελική υγρασία επί υγρής βάσης	0,994
Τελική υγρασία επί ξηρής βάσης	0,995

Στον πίνακα 19 φαίνεται η πολύ καλή συσχέτιση των τιμών υγρασίας για τις 3 ποικιλίες, όπως προέκυψαν και από τις δύο τεχνικές ξήρανσης. Τα αποτελέσματα μπορούν να θεωρηθούν αξιόπιστα, καθώς ο τρόπος που μεταβάλλεται η αρχική και τελική υγρασίας μεταξύ των ποικιλιών αλλά και των μεθόδων ξήρανσης παρουσιάζει συνέχεια. Ειδικότερα, τόσο η αρχική όσο και η τελική υγρασία της ποικιλίας «Ξινόμαυρο» έλαβε τις μικρότερες τιμές, προσδιοριζόμενη και με τις δύο μεθόδους ξήρανσης, ενώ η ποικιλία «Μαλαγουζιά» έλαβε τις μεγαλύτερες.

Στο Διάγραμμα 38, παρατίθεται η μεταβολή της υγρασίας (επί ξηρής βάσης) για τις ποικιλίες του Ξινόμαυρου, του Ασύρτικου και της Μαλαγουζιάς. Όπως φαίνεται, παρά τη μεγαλύτερη αρχική τιμή της, η υγρασία της Μαλαγουζιάς αποκαταστάθηκε πιο γρήγορα από τις υπόλοιπες, καθώς έχει υποστεί διαύγαση με τη χρήση του ορυκτού μετεωρίτη. Κατά την κατεργασία αυτή προσροφήθηκε επιπλέον ποσότητα νερού από τον κύριο όγκο της οινολάσπης και συγκρατήθηκε στα διάκενα μεταξύ των σωματιδίων. Η ποσότητα αυτή δεν εγκλωβίστηκε σε πολυπλοκότερες δομές και έτσι απορρίφθηκε πολύ γρήγορα. Απεναντίας, το Ασύρτικο εμφάνισε πλατό πολύ αργότερα, λόγω της μεγαλύτερης περιεχόμενης υγρασίας του. Ένας ακόμη παράγοντας που συνετέλεσε σε αυτό ήταν η εξαιρετικά κολλοειδής φύση της πρώτης ύλης, λόγω της οποίας, κατά την ξήρανση σε ρεύμα θερμού αέρα, δημιουργούταν μια επιφανειακή κρούστα, που εμπόδιζε τη διέλευση του αέρα διαμέσου του υλικού.

Παρά τις επιμέρους διαφορές, η μείωση της υγρασίας και για τις τρεις ποικιλίες ακολουθεί ένα κοινό μοντέλο. Αρχικά, η ελάττωση είναι εμφανώς γρηγορότερη ενώ στη συνέχεια ελαττώνεται μέχρι να φθάσει σε μια σταθερή τιμή.

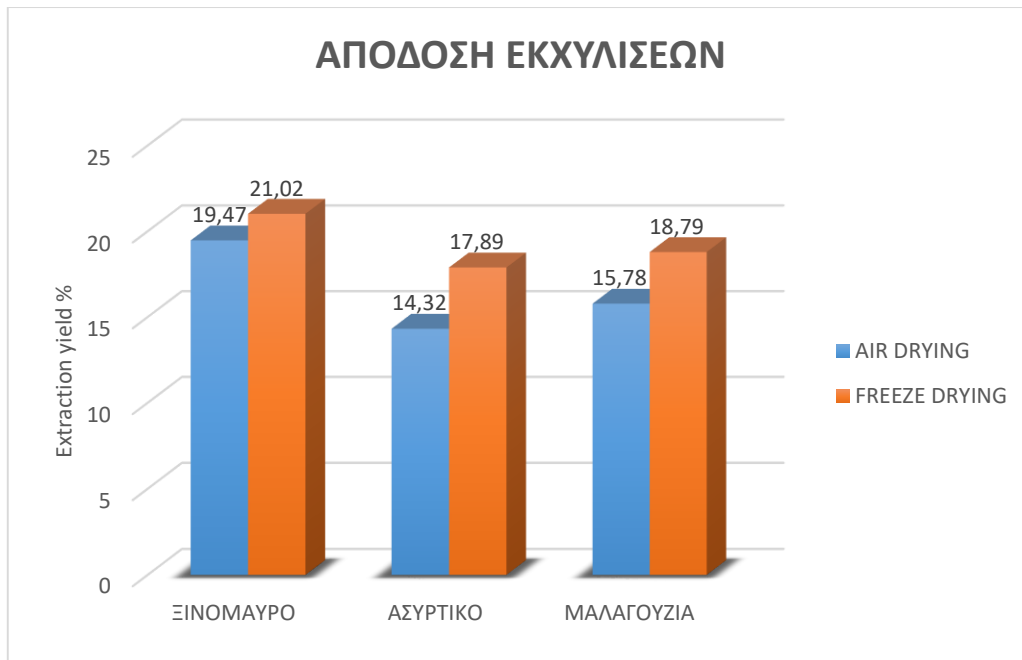


Διάγραμμα 39: Μεταβολή υγρασίας Ξινόμαυρου, Ασύρτικου και Μαλαγουζιάς όπως προέκυψε από την ξήρανση σε ρεύμα αέρα

5.2 ΑΠΟΔΟΣΕΙΣ ΕΚΧΥΛΙΣΕΩΝ

Στην παρούσα εργασία προσδιορίστηκε η απόδοση της εκχύλισης με υπερήχους μικροκύματα (g εκχυλίσματος/ 100 g ξηρού υλικού) για τις ποικιλίες Ξινόμαυρου, Ασύρτικου και Μαλαγουζιάς. Η επιλογή της μεθόδου εκχύλισης, ο χρόνος της διεργασίας και το σύστημα διαλυτών, επιλέχθηκαν βιβλιογραφικά, όντας οι βέλτιστοι για την συγκεκριμένη πρώτη ύλη^[80].

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 39, οι αποδόσεις είναι μεγαλύτερες μετά από ξήρανση υπό κατάψυξη, για όλα τα εκχυλίσματα. Μεταξύ των ποικιλιών, αυτή που υπερίσχυσε ήταν η ερυθρή ποικιλία, με αποδόσεις 19,47% και 21,02 % για ξήρανση σε ρεύμα αέρα και κρουοξήρανση, αντίστοιχα. Οι διαφορετικές αποδόσεις μεταξύ ερυθρών και λευκών ποικιλιών δεν εμφανίζουν συσχέτιση με τα αποτελέσματα της αντιοξειδωτικής δράσης και του ολικού φαινολικού φορτίου (Ενότητα 5.3), συνεπώς δεν μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για το βιοδραστικό περιεχόμενο βάσει αυτών. Οι σχετικά μεγάλες αποδόσεις εκχύλισης των λευκών δειγμάτων ενδεχομένως να οφείλονται σε υπολείμματα ζυμομηκίων που απομένουν μετά το τέλος των ζυμώσεων.



Διάγραμμα 40: Αποδόσεις εκχυλίσεων με υπερήχους/μικροκύματα για τις ποικιλίες Ξινομαύρου, Ασύρτικου και Μαλαγουζιάς.

5.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΑΙ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΞΥ ΛΕΥΚΩΝ ΚΑΙ ΕΡΥΘΡΩΝ ΠΟΙΚΙΛΙΩΝ

Τα φαινολικά συστατικά περιλαμβάνουν πληθώρα χημικών ενώσεων και αποτελούν μια από τις βασικές κατηγορίες των δευτερογενών μεταβολιτών στο κρασί. Εν γένει, απλές φαινόλες ονομάζονται οι χημικές ενώσεις που περιλαμβάνουν στο μόριό τους έναν αρωματικό δακτύλιο με μια ή περισσότερες υδροξυλομάδες ως υποκαταστάτες, ενώ οι πολυφαινόλες περιλαμβάνουν περισσότερους δακτυλίους στη δομή τους^[90]. Τα φαινολικά, εξ ορισμού, δεν περιλαμβάνουν ενώσεις που δεν έχουν υδροξύλια-υποκαταστάτες, συνδεδεμένα στον αρωματικό τους δακτύλιο, όπως το κινναμωνικό οξύ, αλλά έχει επικρατήσει στην οινική βιβλιογραφία να εξετάζονται μαζί^[91].

Λόγω της πολυπλοκότητας και του μεγάλου εύρους των δομών που περιλαμβάνουν τα φαινολικά συστατικά, επιτελούν πολλές διαφορετικές λειτουργίες στο κρασί επηρεάζοντας σημαντικά την ποιότητα και τον οργανοληπτικό χαρακτήρα του. Στα ερυθρά κρασιά, είναι υπεύθυνα τόσο για το χρώμα όσο και για τη στυφότητα, ενώ στα λευκά είναι αυτά που προσδίδουν τη χαρακτηριστική κίτρινη απόχρωση στο τελικό προϊόν. Ακόμη, λειτουργούν ως φυσικά συντηρητικά λόγω της αντιοξειδωτικής και αντιμικροβιακής τους δράσης, ενώ παίζουν και καθοριστικό ρόλο κατά την παλαίωση του κρασιού. Πέραν αυτών, ευθύνονται επίσης και για το σχηματισμό ιζημάτων και θολερότητας αλλά και για τεχνικά προβλήματα που προκύπτουν κατά την οινοποίηση^{[91],[92]}.

Πίνακας 21: Συγκέντρωση φαινολικών συστατικών σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος για τις τρεις ποικιλίες και τους έξι διαφορετικούς συνδυασμούς κατεργασιών

Κατεργασία	TPC (ppm GAE)		
	Ξινόμαυρο	Ασύρτικο	Μαλαγουζιά
Ξήρανση υπό κατάψυξη και MAE/UAE	1775,0 ± 93,2	710,0 ± 29,5	609,2 ± 32,5
Ξήρανση σε ρεύμα αέρα και MAE/UAE	1765,0 ± 77,9	653,3 ± 56,1	595,8 ± 30,7
MAE/UAE	1615,0 ± 61,0	647,5 ± 43,0	444,6 ± 31,5
Ξήρανση υπό κατάψυξη και συμβατική εκχύλιση	1374,2 ± 73,7	728,3 ± 75,4	537,9 ± 29,4
Ξήρανση σε ρεύμα αέρα και συμβατική εκχύλιση	984,2 ± 59,6	547,5 ± 34,0	467,9 ± 26,5
Συμβατική εκχύλιση	910,8 ± 61,7	525,8 ± 29,9	418,3 ± 19,8

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 20, η ερυθρή ποικιλία έχει πολύ περισσότερα φαινολικά, με την ελάχιστη τιμή αυτών που προκύπτει από συμβατική εκχύλιση (910,8 ± 61,7 ppm GAE) να ξεπερνά τις μέγιστες Ασύρτικου και Μαλαγουζιάς (710,0 ± 29,5 και 609,2 ± 32,5) που προκύπτουν από λυοφιλίωση ακολουθούμενη από συζευγμένη MAE/UAE. Ακόμη, προκύπτει πως η ξήρανση αυξάνει το ολικό φαινολικό φορτίο των εκχυλισμάτων, με την ξήρανση υπό κατάψυξη να υπερτερεί, προκαλώντας εντονότερες αυξήσεις στα νωπά δείγματα. Η ξήρανση σε ρεύμα αέρα κρίνεται λιγότερο αποτελεσματική όταν ακολουθεί συμβατική εκχύλιση, αλλά οι διαφορές εξαλείφονται από την MAE/UAE. Επομένως, στο βασικό σχεδιασμό μιας συνολικής διεργασίας θα ληφθεί υπόψιν όχι μόνο το κόστος των επιμέρους διεργασιών αλλά και ο συνδυασμός αυτών.

Τα φαινολικά συστατικά του κρασιού προέρχονται κατά κύριο λόγο από τα στερεά μέρη του σταφυλιού, όπως είναι ο φλοιός και τα γίγαρτα. Για αυτό τον λόγο βρίσκονται σε πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα ερυθρά κρασιά, στα οποία εκχυλίζεται ποσότητα αυτών κατά την οινοποίηση που γίνεται σε επαφή με τα στέμφυλα. Αντίθετα, στα λευκά η διαδικασία της οινοποίησης παρουσιάζει σημαντικές ειδοποιούς διαφορές τόσο ως προς τα συστατικά που μετέχουν στη ζύμωση όσο και χρονικά. Η βασικότερη πηγή φαινολικών απορρίπτεται σε αρχικό στάδιο, ερμηνεύοντας έτσι την χαμηλότερη συγκέντρωση σε φαινολικά^{[91],[93]}.

Τα κύρια φαινολικά του κρασιού μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: στα φλαβονοειδή που περιλαμβάνουν τις φλαβονόλες, τις φλαβαν-3-όλες και τις ανθοκυάνες και στα μη φλαβονοειδή που περιλαμβάνουν υδροξυ-

βενζοϊκά και υδροξυ-κινναμωνικά οξέα^[94]. Στον πίνακα (Πίνακας 21) που ακολουθεί παρουσιάζονται μερικές εξ αυτών, ενώ σημειώνεται και η παρουσία τους ή μη στους ερυθρούς και λευκούς οίνους.

Πίνακας 22: Βασικά φαινολικά συστατικά σε κόκκινα και λευκά κρασιά^{[91],[92],[95],[96],[97],[98],[99]}

Βασική κατηγορία	Υποκατηγορία	Ένωση	Παρουσία στα ερυθρά	Παρουσία στα λευκά
Μη Φλαβονοειδή	Φαινολικά οξέα	p-κουμαρικό, Καφεϊκό, Φερουλικό, Σιναπικό οξύ	100-200 mg/l	10-20 mg/l
	Φαινολικά οξέα	p-Υδροξυβενζοϊκό, Βανιλλικό, Γαλλικό Σαλικυλικό, Γεντισικό, Συριγγικό οξύ		
	Στιλβένια	Ρεσβερατρόλη		
Φλαβονοειδή	Φλαβαν-3-ολες & Προκυανιδίνες	Κατεχίνη, Επικατεχίνη	Ναι	Ίχνη
	Ανθοκυανιδίνες & Ανθοκυάνες	Κυανιδίνη, Δελφινιδίνη, Μαλβιδίνη	Ναι	Όχι
	Φλαβονόλες	Καιμπφερόλη, Κερκετίνη, Μυρισετίνη, Ισοραμνετίνη	100 mg/l	1-3 mg/l

Αναφορικά με την αντιοξειδωτική ικανότητα των δειγμάτων, αυτή προσδιορίστηκε με βάση τον δείκτη IC50 (mg/ml) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 23: Δείκτης IC50 (mg/ml) για τις τρεις ποικιλίες και τους έξι διαφορετικούς συνδυασμούς κατεργασιών

Κατεργασία	IC50 (mg/ml)		
	Ξινόμαυρο	Ασύρτικο	Μαλαγουζιά

Ξήρανση υπό κατάψυξη και ΜΑΕ/ΥΑΕ	0,70	17,26	21,88
Ξήρανση σε ρεύμα αέρα και ΜΑΕ/ΥΑΕ	0,66	17,68	26,04
ΜΑΕ/ΥΑΕ	0,78	26,04	49,22
Ξήρανση υπό κατάψυξη και συμβατική εκχύλιση	1,10	19,52	53,44
Ξήρανση σε ρεύμα αέρα και συμβατική εκχύλιση	1,68	30,48	58,1
Συμβατική εκχύλιση	3,82	36,08	66,52

Τα εκχυλίσματα που προήλθαν από εκχυλίσεις με μικροκύματα/υπερήχους με τη χρήση του συστήματος νερό: αιθανόλη παρουσίασαν τη βέλτιστη αντιοξειδωτική ικανότητα και για τις τρεις ποικιλίες, τόσο για τα αποξηραμένα όσο και για τα νωπά δείγματα, με την ερυθρή ποικιλία «Ξινόμαυρο» να παρουσιάζει την υψηλότερη αντιοξειδωτική δράση. Ακόμα, παρατηρείται ότι τα ξηρά δείγματα παρουσίασαν μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα από τα αντίστοιχα νωπά, υποδεικνύοντας την επίδραση της ξήρανσης στο τελικό βιοδραστικό τους περιεχόμενο. Ειδικότερα, η ξήρανση υπό κατάψυξη, σε συνδυασμό με τη συζευγμένη εκχύλιση ΜΑΕ/ΥΑΕ έδωσε τα εκχυλίσματα με τη μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα, ενώ η ξήρανση σε ρεύμα αέρα ακολούθησε. Στην ερυθρή ποικιλία τα εν λόγω αποτελέσματα ήταν σχεδόν ισοδύναμα, ενώ στις δύο λευκές οι διαφορές ήταν εντονότερες. Αναφορικά με τη συμβατική εκχύλιση, εκεί φαίνεται η υπεροχή της ξήρανσης υπό κατάψυξη και για τις τρεις ποικιλίες στον ίδιο βαθμό. Τέλος, από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται η γενικότερη υπεροχή της πράσινης εκχύλισης έναντι της συμβατικής, όπου το κύμα των υπερήχων ενισχύει την διάσπαση των τοιχωμάτων κυτταρικών τοιχωμάτων με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η απελευθέρωση των βιοδραστικών ενώσεων εντός του διαλύτη και, με την εκχύλιση πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες δεν παρατηρείται υποβάθμιση των ουσιών.

Τα αποτελέσματα της αντιοξειδωτικής ικανότητας παρουσιάζουν συσχέτιση με τα αντίστοιχα του ολικού φαινολικού φορτίου (Πίνακας 23). Η αλληλεξάρτηση οφείλεται στο γεγονός ότι η αντιοξειδωτική δράση που παρατηρείται στα εκάστοτε εκχυλίσματα, προέρχεται κατά κύριο λόγο από τα φαινολικά συστατικά του κρασιού, τα οποία είναι γνωστά για την έντονη αντιοξειδωτική και αντιμικροβιακή τους δράση.

Πίνακας 24: Συσχέτιση δείκτη IC50 (mg/ml) και TPC (ppm GAE) για τις τρεις εξεταζόμενες ποικιλίες

Ποικιλία	Συντελεστής Συσχέτισης R ²
Ξινόμαυρο	-0,8389
Ασύρτικο	-0,9089
Μαλαγουζιά	-0,8985

Συγκεκριμένα, ο αρνητικός συντελεστής δηλώνει αρνητική γραμμική εξάρτηση για τα δύο μεγέθη που αφορούν και τις τρεις ποικιλίες, με απόλυτες τιμές κοντά στη μονάδα. Το αρνητικό πρόσημο υποδηλώνει αντιστρόφως ανάλογη εξάρτηση, και συγκεκριμένα αύξηση του ολικού φαινολικού φορτίου επιφέρει μείωση του δείκτη IC50, και αντίστροφα. Ο δείκτης IC50 εκφράζει την ποσότητα/συγκέντρωση εκχυλίσματος που απαιτείται για την εξουδετέρωση του 50% των ελεύθερων ριζών βάσει του πρωτοκόλλου DPPH. Συνεπώς μικρότερες τιμές αυτού σχετίζονται με υψηλότερη αντιοξειδωτική δράση και μεγαλύτερες ποσότητες φαινολικών (ppm GAE).

5.4 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΗΣ ΙΝΟΠΟΙΗΣΗΣ

Η δράση των καλλυντικών βασίζεται σε δραστικές ουσίες είτε φυτικής είτε συνθετικής προέλευσης. Οι νέες τάσεις στον τομέα σύνθεσης καλλυντικών επιβάλλουν τη δημιουργία ολοένα και πιο καινοτόμων προϊόντων με πληθώρα βελτιωμένων και ευεργετικών – για τον άνθρωπο – ιδιοτήτων.

Ο εγκλεισμός βιοδραστικών ενώσεων αντιπροσωπεύει μια αποτελεσματική προσέγγιση για την ελεγχόμενη απελευθέρωση αυτών, την αύξηση της φυσικής τους σταθερότητας, την προστασία από αλληλεπιδράσεις με τον περιβάλλοντα χώρο, τον περιορισμό της πτητικότητάς τους και την ενίσχυση της βιοδραστικότητάς τους^[100]. Για το λόγο αυτό, το διεθνές επιστημονικό ενδιαφέρον στρέφεται ολοένα και περισσότερο στη μελέτη μεθόδων νανοεγκλεισμού, όπως η ηλεκτροστατική ινοποίηση που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Οι νανοφορείς μπορούν να κατασκευαστούν από πληθώρα υλικών και με τη χρήση διαφορετικών μεθόδων. Τα συστήματα οργανικών νανοφορέων χαρακτηρίζονται από υψηλή βιοαποικοδομησιμότητα και βιοσυμβατότητα και ταξινομούνται σε νανοσωματίδια με βάση: (i) τα πολυμερή και (ii) τα λιποσώματα. Ωστόσο, συστήματα μεταφοράς συνιστούν και τα μοριακά σύμπλοκα, όπως τα σύμπλοκα εγκλεισμού με κυκλοδεξτρίνες^[100].

Στην παρούσα εργασία, ως μήτρα ενθυλάκωσης χρησιμοποιήθηκε η κυκλοδεξτρίνη λόγω μιας σειράς πλεονεκτημάτων που εμφανίζει:

- Είναι φυσικό προϊόν, παραγόμενο από ανανεώσιμες φυσικές πηγές (άμυλο) μέσω απλής ενζυμικής μετατροπής.
- Η σχετική χαμηλή τιμή του επιτρέπει τη χρήση του εξυπηρετώντας παράλληλα και περιβαλλοντικούς σκοπούς.
- Μεταβάλλει τις ιδιότητες των βιοδραστικών που εγκλείει επιτρέποντας το σχηματισμό συμπλόκων με αυτές. Ειδικότερα αναφέρεται η αύξηση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης του ξηρού εκχυλίσματος μετά την ενσωμάτωσή του στις νανοδομές, από 38,364 °C σε 45,338 °C και η αύξηση του σημείου τήξης από 105,396 °C σε 125,141 °C.
- Η τοξικότητά τους είναι εξαιρετικά περιορισμένη

Παρά όλα τα παραπάνω πλεονεκτήματα της κυκλοδεξτρίνης, το ποσοστό εγκλεισμού βρέθηκε ίσο με 44%, τιμή αρκετά χαμηλή που υποδεικνύει την όχι και τόσο καλή συμπλοκοποίηση της μήτρας με το εκχύλισμα.

Μολονότι η μέθοδος της ηλεκτροστατικής ινοποίησης είναι πολλά υποσχόμενη, απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση τόσο για την ανάπτυξή της, όσο και για τον ακριβή προσδιορισμό των αποτελεσματικών εφαρμογών της. Η αύξηση της παραγωγικότητας των νανοϊνών είναι βασική προϋπόθεση για την βελτίωση της εν λόγω μεθόδου, καθώς θα παρέχει τη δυνατότητα εξαγωγής ποσοτικών στοιχείων σχετιζόμενων με τη διεργασία και την ανάπτυξη τυποποιημένων πρωτοκόλλων.

5.5 ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ ΚΡΕΜΩΝ

Μετά την εύρεση συνθηκών ικανών να παράξουν νανοΐνες και την παραγωγή ικανών ποσοτήτων, έγινε ενσωμάτωσή τους σε καλλυντική κρέμα βάσης και αξιολογήθηκαν ορισμένα οργανοληπτικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά.

- Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που εξετάστηκαν ήταν το χρώμα, η υφή, η επαλειψιμότητα και η οσμή. Οι μόνες διαφορές που παρουσιάστηκαν μεταξύ των δύο δειγμάτων, αυτού της κρέμας-βάσης και του σκευάσματος με βιοδραστικά συστατικά, ήταν στην υφή και το χρώμα. Η τελευταία χαρακτηρίστηκε από περισσότερο υδαρή υφή και εντονότερες κίτρινες αποχρώσεις στο διάστημα των 20 ημερών.
- Αναφορικά με το pH, αυτό ήταν σταθερό στα όρια του σφάλματος για την κρέμα βάσης, ενώ παρουσίαζε σταδιακή πτώση στην κρέμα με τις νανοΐνες λόγω της σταδιακής αποδέσμευσης των βιοδραστικών συστατικών. Ωστόσο, και τα δύο δείγματα είχαν τιμές pH μέσα στα επιτρεπτά όρια για χρήση στο ανθρώπινο δέρμα.
- Το αντικειμενικό χρώμα των καλλυντικών κρεμών εμφάνισε συσχέτιση με το οργανοληπτικό, καθώς η βασικότερη διαφορά που εντοπίστηκε ήταν στον παράγοντα b, που σχετίζεται με το μπλε και κίτρινο χρώμα. Η κρέμα με νανοΐνες είχε αυξημένη τιμή του παράγοντα αυτού σε όλο το διάστημα που διήρκεσε ο

έλεγχος, γεγονός που την καθιστά περισσότερο κίτρινη από την κρέμα βάσης. Αυτό οφείλεται στην κυκλοδεξτρίνη στην οποία εγκλείστηκαν τα βιοδραστικά συστατικά, η οποία σε υδατικό διάλυμα έχει κιτρινωπό χρώμα.

- Τέλος, τα αποτελέσματα της Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης (DMA) έδειξαν ότι και τα δύο δείγματα κρέμας εμφάνισαν ελαστική συμπεριφορά, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα για πρακτική εφαρμογή στη βιομηχανία καλλυντικών. Το ιξώδες για κάθε δείγμα, παρέμεινε σταθερό κατά τη διάρκεια του ελέγχου, αποδεικνύοντας έτσι τη συνεκτικότητά τους.

5.6 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

- ✓ Εξέταση και άλλων παραπροϊόντων οινοποίησης όπως τα αμπελόφυλλα, τα οποία περιέχουν μεγάλες ποσότητες βιοδραστικών ενώσεων όπως ανθοκυάνες και φλαβονόλες και αποτελούν ελκυστική πηγή φυσικών χρωστικών ουσιών.
- ✓ Εξέταση της επίδρασης πολλαπλών μεθόδων επεξεργασίας πριν την εκχύλιση, όπως είναι διάφορες τεχνικές ξήρανσης, η άλεση, η ομογενοποίηση κ.ά.
- ✓ Εξέταση και άλλων πράσινων διεργασιών εκχύλισης, όπως η υπερκρίσιμη και υποκρίσιμη εκχύλιση αλλά και η εκχύλιση υπό υψηλή πίεση με στόχο την αύξηση της απόδοσης αναφορικά με την απομόνωση βιοδραστικών ουσιών του κρασιού.
- ✓ Χρήση εναλλακτικών διαλυτών όπως φυσικοί ευτηκτικοί και οι ιοντικοί διαλύτες με στόχο την αύξηση της απόδοσης εκχύλισης με την ταυτόχρονη μείωση κόστους και απαιτούμενης ενέργειας.
- ✓ Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμών του βιοδραστικού περιεχομένου οινολάσπης για την καλύτερη αξιοποίηση του εν λόγω παραπροϊόντος μέσα από μεθόδους ανάλυσης όπως HPLC και NMR, αναζητώντας παράλληλα τον καλύτερο και συντομότερο τρόπο ελέγχου των δειγμάτων.
- ✓ Ενσωμάτωση των βιοδραστικών συστατικών σε καινοτόμα προϊόντα τροφίμων και καλλυντικών, και μελέτη της βιολογικής σταθερότητας και του ρυθμού αποδέσμευσης των ουσιών στο πέρασμα του χρόνου.
- ✓ Επιλογή κατάλληλου συστήματος διαλύτη εκχύλισης – μήτρας εγκλεισμού για την αύξηση του ποσοστού εγκλεισμού των βιοδραστικών ουσιών.
- ✓ Βελτιστοποίηση της διεργασίας της ηλεκτροστατικής ινοποίησης ως προς την απόδοση σε ίνες.
- ✓ Μελέτη οικονομικής βιωσιμότητας των γραμμών παραγωγής ως προς το περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα αλλά και την ποιότητα των τελικών εκχυλισμάτων.
- ✓ Ακριβής σχεδιασμός μονάδας αξιοποίησης αγροτικών παραπροϊόντων.

VII. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΙΣΤΟΓΡΑΦΙΑ

1. Τζάκος, Δ. (2015). Μελέτη οινοποίησης σταφυλιών από τις ποικιλίες Σαββατιανού και Μαλαγουζιάς με εμβάθυνση στο άρωμα των οίνων αυτών, Μεταπτυχιακή Ερευνητική Μελέτη, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Αμπελουργία-Οινολογία», Εργαστήριο Οινολογίας, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
2. Πετροπούλου-Καραγιαννοπούλου, Σ. (2016). Σημειώσεις Αμπελουργίας, ΤΕΙ Πελοποννήσου, Καλαμάτα
3. Barnard, H., Dooley, A. N., Areshian, G. et al. (2010). Chemical evidence for wine production around 4000 BCE in the Late Chalcolithic Near Eastern highlands, *Journal of Archaeological Science*
4. Μπιμπίλας, Α. (2017). Επίδραση διεργασιών οινοποίησης στα φαινολικά συστατικά του οίνου, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Αθήνα
5. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Διαφάνειες Παραδόσεων Οινολογίας 2015-16 διαθέσιμες στο <http://ecourse.uoi.gr>
6. Wine & Spirit Education Trust (2016), WSET Level 3 Award in Wines
7. Muñoz, R., García-Hernández, C., Medina-Plaza, C. et al. (2018). A different approach for the analysis of grapes: Using the skin as sensing element, *Food Research International*, Volume 107, pages 544-550
8. Γλυκόλυση, Επισκόπηση Γλυκόλυσης διαθέσιμο στο <https://eclass.uoa.gr>
9. Calinescu, I., Vlaicu, A., Chipurici, P., Ighigeanu, D. et al. (2018). Alcoholic fermentation in the presence of microwaves, *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*, Volume 126, pages 16-22
10. <https://sites.google.com/fermentation>
11. Cheynier, V., Schneider, R., Salmon, J.-M., & Fulcrand, H. (2010). *Chemistry of Wine*, Research Centre, Montpellier, France
12. <http://www.enologylab.gr>
13. Κουτελιάνη, Χ. (2009). Η συνεισφορά της μηλογαλακτικής ζύμωσης στον οργανοληπτικό χαρακτήρα των Ελληνικών Οίνων, ΤΕΙ Καλαμάτας, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας, Τμήμα Τεχνολογίας Γεωργικών Προϊόντων
14. <http://palatepress.com>
15. Wang, S., Li, S., Zhao, H., Gu, P. et al. (2018). Acetaldehyde releases by *Lactobacillus plantarum* enhances accumulation of pyranoanthocyanins in wine during malolactic fermentation, *Food Research International*
16. Texeira, A., Baenas, N., Dominiguez-Perles, R., Barros, A., Rosa, E., Moreno, D. A., & Garcia-Viguera, C., (2014). Natural bioactive compounds from winery by-

- products as health promoters: a review. *International journal of molecular sciences*, 15(9), 15638-15678
17. Rockenbach, I.I., Gonzaga, L.V., Rizelio, V.M., Gonçalves, A. E. S. S., Genovese, M. I., Fett, R. 2011. Phenolic compounds and antioxidant activity of seed and skin extracts of red grape (*Vitis vinifera* and *Vitis labrusca*) pomace from Brazilian winemaking. *Food Research International*, 44, 897-901
 18. Kennedy, J. A., Saucier, C., & Glories, Y. (2006). Grape and wine phenolics. History and perspective. In *American Journal of Enology and Viticulture*, Vol. 57, pp. 239 – 248
 19. Lafka, T. I., Sinanoglou, V., & Lazos, E. S. (2007). On the extraction and antioxidant activity of phenolic compounds from winery wastes. *Food Chemistry*, 104 (3), 1206–1214
 20. Delgado de la Torre, M. P., Priego-Capote, F., & Luque De Castro, M. D. (2012). Evaluation of the composition of vine shoots and oak chips. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 94 (3), 504 – 514
 21. Ping, L., Pizzi, A., Guo, Z. D., & Brosse, N. (2011). Condensed tannins extraction from grape pomace: Characterization and utilization as wood adhesives for wood particleboard. *Industrial Crops and Products*, 34 (1), 907 – 914
 22. Maier, T., Schieber, A., Kammerer, D. R., & Carle, R. (2009). Residues of grape (*Vitis vinifera* L.) seed oil production as a valuable source of phenolic antioxidants. *Food Chemistry*, 112 (3), 551 – 559
 23. Perez – Serradilla, J., & De Castro, M. L. (2008). Role of lees in wine production: A review. *Food Chemistry*, 111 (2), 447 – 456
 24. Prozil, S. O., Evtuguin, D. V., & Lopes, L. P. C. (2012). Chemical composition of grape stalks of *Vitis vinifera* L. from red grape pomaces. *Industrial Crops and Products*, 35 (1), 178 – 184
 25. Gonzales – Centeno, M. R., Rossello, C., Simal, S., Garau, M. C., Lopez, F., & Femenia, A. (2010). Physico – chemical properties of cell wall materials obtained from ten grape varieties and their byproducts: grape pomaces and stems. *LWT – Food Science and Technology*, 43 (10), 1580 – 1586
 26. Cambridge Econometrics et al. (2014). Modelling the economic and environmental impacts of change in raw material consumption
 27. Lazarakis, K., MW (2018). The wines of Greece, Infinite Ideas Limited, 48-49
 28. <http://www.newwinesofgreece.com/assyrtiko>
 29. <http://www.newwinesofgreece.com/malagouzia>
 30. Κουράκου, Σ. (2017). Το Ξινόμαυρο – Η οινάμπελος της Κεντροδυτικής Μακεδονίας, Εκδόσεις Φοίνικα, Αθήνα, σελ. 11
 31. Lazarakis, K., MW (2018). The wines of Greece, Infinite Ideas Limited, 68-69
 32. <http://www.newwinesofgreece.com/xinomauro>
 33. McCabe, W. L., Smith, J. C., Harriott, P. (2015). Βασικές Χημικές Διεργασίες Χημικής Μηχανικής, Εκδόσεις Τζιόλα, Αθήνα, σελ. 887 – 888

34. Ταούκης, Π., Ωραιοπούλου, Β., (2009). Επιστήμη και Μηχανική Διεργασιών Τροφίμων, Σημειώσεις από τις παραδόσεις, Ε.Μ. Πολυτεχνείο, Αθήνα, σελ. 293 – 330
35. Σημειώσεις Α.Π.Θ διαθέσιμες στο <http://www.eng.auth.gr/xiransi>
36. Σημειώσεις του μαθήματος «Μηχανική Φυσικών Διεργασιών Ι & ΙΙ», Εργαστηριακή Άσκηση 6: Ξήρανση σε ρεύμα αέρα, διαθέσιμο στο <http://lpad.chemeng.ntua.gr/LAB/AirDrying>
37. Κεφ. 9, Ξήρανση, διαθέσιμο στο <http://www.chemeng.ntua.gr/courses/Drying>
38. McCabe, W. L., Smith, J. C., Harriott, P. (2015). Βασικές Χημικές Διεργασίες Χημικής Μηχανικής, Εκδόσεις Τζιόλα, Αθήνα, σελ. 912
39. Malik, N., Gouseti, O., Bakalis, S. (2018). Effect of freezing on microstructure and reconstitution of freeze – dried high solid hydrocolloid – based systems, Food Hydrocolloids, Vol. 83, pp 473 – 484
40. Abdelwahed, W., Degobert, G., Stainmesse, S., Fessi, H. (2006). Freeze-drying of nanoparticles: Formulation, process and storage considerations, Vol. 58, pp 1688–1713
41. Ivanovs, K., Blumberga, D. (2017). Extraction of fish oil using green extraction methods: a short review, Energy Procedia, Vol. 128, pp 477 – 483
42. Διεργασίες Ισορροπίας, διαθέσιμο στο <http://www.chemeng.ntua.gr/courses>
43. Tzia, C., Liadakis, G. (2003). Extraction Optimization in Food Engineering, CRC Press, Taylor and Francis Group
44. Zuloaga, O., Etxebarria, N., Fernandez, L.A., Madariaga, J.M. (1999). Optimization and comparison of microwave assisted extraction and Soxhlet extraction for the determination of polychlorinated biphenyls in soil samples using an experimental design approach, Vol. 50, pp 345-357
45. Wang, L., Weller, C.L. (2006). Recent advances in extraction of nutraceuticals from Plants, Trends in Food & Science Technology, Vol. 17, pp 300-312
46. Suslick, K. S. (1989). The Chemical Effects of Ultrasound
47. Παπαδάκη, Σ. (2013). Μελέτη του χρωματισμού χημικής χαρτόμαζας με φυτικές βαφές, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών
48. Cravotto, G. Boffa, L., Mantegna, S., Perego, P., Avogadro, M., & Cintas, P. (2008). Improved extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (Vitis Vinifera L.) seeds, Ultrasonics Sonochemistry, 20 (4), 1076-1080
49. Finch, A. C., Bodmeier, R. (1990). Microencapsulation, in Elvers, B., Hawkins, S., Schulz, G., “Ullman’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, VCH, Weinheim, A16, 575-588
50. Biesalski, H.-K., Dragsted, L. O., Elmadfa, I., Grossklaus, R., Müller, M., Schrenk, D., Walter, P., & Weber, P. Bioactive compounds: Definition and assessment of activity, Nutrition, 25/ 11, pp 1202-1205

51. Coppens, P., Da Silva, M.F. & Pettman, S. (2006). European regulations on nutraceuticals, dietary supplements and functional foods: a framework based on safety *Toxicology*, 221:59-74
52. Holman, P.C.H., & Katan, M.B. (1999). Dietary flavonoids: Intake, health effects and bioavailability, *Food and Chemical Toxicology*, 37, 937-942
53. Jones, P. & Jew, S. (2007). Functional Food Development, Concept to reality, *Trends in Food Science & Technology* 18, 387-390
54. Koutelidakis, A. & Kapsokefalou, M. (2012). Holistic approaches of tea bioactivity: interactions of tea and meal components studied in vitro and in vivo, In *Tea in health and disease prevention*. ed. Preedy V. Elsevier
55. Kris-Etherton, P., Hecker, K., Bonanome, A., Coval, S., Binkoski, A., Hilpert, K., Griel, A. & Etherton, T. (2002). Bioactive compounds in foods: their role in the prevention of cardiovascular disease and cancer. *American Journal of Medicine* 30, pp 71-88
56. Hu, X., Liu, S., Zhou, G., Huang, Y., Xie, Z., & Jing, X. (2014). Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications, *Journal of Controlled Release*, 185, pp 12-21
57. Ashammakhi, N., Wimpenny, I., Nikkola, L., & Yang, Y. (2009). Electrospinning: Methods and Development of Biodegradable Nanofibers for Drug Release, *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 5/ 1, pp 1-19
58. Γαϊτανάρου, Α. Μ. (2013). Εγκλεισμός βιοδραστικών μορίων σε νανοσωματίδια βιοδιασπάσιμου πολυμερους
59. Ullmann, F., Bohet, M., (2005). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley – VCH, 23, 157-172
60. Finch, A.C., (1985). Polymers for microcapsule walls, *Chemistry and Industry*, Vol. 18, pp. 752-756
61. Finch A. C., (1990). Microencapsulation, in Elvers, B., Hawkins, S., Schulz, G., "Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Vol. A16, VCH, Weinheim, pp. 575-588
62. Kriegel, C., Kit, K. M., McClements, D. J., & Weiss, J. (2009). Nanofibers as Carrier Systems for Antimicrobial Microemulsions, Part I: Fabrication and Characterization, *Langmuir*, 25/ 2, pp 1154-1161
63. Celebioglu, A., & Uyar, T. (2013). Electrospinning of nanofibers from non-polymeric systems: Electrospun nanofibers
64. Brand – Williams, W., Cuvelier, M. & Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity, *LWT – Food Science and Technology*, 28, pp. 25 – 30
65. Prior, R.L., Wu, X., Schaich, K., (2005). Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in food and dietary supplements, *J. Agric, Food Chem*, 53, pp 4290-4302

66. Pyrzynska, K., Pekal, A., (2013). Application of free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) to estimate the antioxidant capacity of food samples, Journal "Analytical Methods", Issue 17
67. Ainsworth, E. A. & Gillespie, K. M. (2007). Estimation of total phenolic content and other oxidation substrates in plant tissues using Folin–Ciocalteu reagent, Nature Protocols, 2(4), pp 875–877
68. Method OIV –MA-AS2-10, Compendium of International Methods of Analysis – OIV, Folin-Ciocalteu Index
69. Bradford, M. M. (1976). A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein using the principle of protein dye binding, Analytical Biochemistry, 72, pp 248–254
70. Bizarria, M. T. M., D'Avila, M. A., Mei, L. H. I. (2014). Non-woven nanofiber chitosan/peo membranes obtained by electrospinning, Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 31
71. Raghavan, P., Lim, D. H., Ahn, J. H., Nah, C., Sherrington, D. C., Ryu, H. S., & Ahn, H. J. (2012). Electrospun polymer nanofibers: The booming cutting edge technology, Reactive and Functional Polymers, 72/ 12, pages 915-930
72. Marques, H. M. C. (2010). A review on cyclodextrin encapsulation of essential oils and volatiles, Flavour and Fragrance Journal, 25/ 5, pages 313-326
73. Διαύγαση και Σταθεροποίηση Οίνων, διαθέσιμο στο <http://nestor.teipel.gr>
74. Μπαμπαλής, Σ., Μαθιουλάκης, Ε., Μπελεσιώτης, Β., Σωτηρόπουλος, Β., (1999). Βελτιστοποίηση Ενεργειακών Παραμέτρων σε Ξηραντήρια Αγροτικών Προϊόντων, 6^ο Εθνικό Συνέδριο ΙΗΤ, Βόλος 6-8 Νοεμβρίου 1999, τόμος Β', 21-28
75. Huie, C. W. (2002). A review of modern sample-preparation techniques for the extraction and analysis of medicinal plants, Analytical Bioanalytical Chemistry
76. Jiao, Y., & Zuo, Y. (2009). Ultrasonic extraction and HPLC determination of anthraquinones, aloe-emodine, Rheine, chrysophanol and physcione, in roots of *Polygoni multiflora*, Phytochemical Analysis, 20 (4), pp 2720278
77. Khoddami, A., Wilkes, M., & Roberts, T. (2013). Techniques for analysis of plant phenolic compounds, Molecules, 18 (3), pp 2328-2375
78. Κυριακοπούλου, Κ. (2016). Πράσινες διεργασίες εκχύλισης: σχεδιαμός λειτουργικών εκχυλισμάτων φυτών και παραπροϊόντων βιομηχανιών: ανάλυση κύκλου ζωής τους, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, σελ. 106
79. Singleton, V. L., Rossi, J. A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphotungstic acid reagents. Am. J. Enol. Vitic. 16, pp 144-158
80. Δρόσου, Χ. (2015). Αξιοποίηση παραπροϊόντων οινοποιείου για την ανάκτηση βιοδραστικών ενώσεων με χρήση καινοτόμων μεθόδων εκχύλισης, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, σελ. 67

81. Καφύρα, Μ. Σ. Γ. (2017). Ανάπτυξη καινοτόμων προϊόντων αρτοποιίας με μερική υποκατάσταση λιπαρών και πλούσιο πρωτεϊνικό περιεχόμενο, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, σελ. 62
82. Szejtli, J. (1998). Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry, *Chemical Reviews*, 98, pp 1743-1753
83. Naidoo, K. J., Chen, J. Y. J., Jansson, J. L. M., Widmalm, G., & Maliniak, A. (2004). Molecular Properties Related to the Anomalous Solubility of β -Cyclodextrin, *J. Phys. Chem. B*, 108 (14), pp 4236–4238
84. Saenger, W. (1987). Structure and Dynamics of Water Surrounding Biomolecules, *Annual Review of Biophysics and Biophysical Chemistry*, Vol. 16, pp 93-114
85. Menczel, J., Judovits, L., Prime, R. B., Bair, H. E., Reading, M., Swier, S. (2009). Differential Scanning Calorimetry (DSC) in J. D. Menczel, R. B. Prime, eds, *Thermal Analysis of Polymers*, pp 7-240
86. Yuan, C., Liu, B., Liu, H. (2015). Characterization of hydroxypropyl- β -cyclodextrins with different substitution patterns via FTIR, GC-MS, and TG-DTA, *Carbohydrate Polymers*, 118, pp 36-40
87. Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR, FTIR) (2016-2017). Εργαστήριο Ανάλυσης ΤΕΙ Αθήνας, διαθέσιμο στο <https://eclass.teiath.gr>
88. Chorilli, M., Oliveira, M. B., Vieira, D. C., Fiúza, T. M., & Salgado, H. R. (2013). Microbiological control of moisturising mask formulation added of hibiscus flowers, assai palm, black mulberry and papaw glycolic extracts, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 5/ 1, pp 342-345
89. Gaidhani, K. A., Harwalkar, M., Bhambere, D., Nirgude, P. (2015). Lyophilization/Freeze Drying- A review, *World Journal of Pharmaceutical Research*, 4 (8), pp 516-543
90. Waterhouse, A.L. (2005). Determination of total phenolics, *Handbook of food analytical chemistry*, pp 463–471
91. Jackson, R. S. (2008). *Wine science: principles and applications*, Academic Press, San Diego, pp 270-331
92. Cheynier, V. (2006). Flavonoids: Chemistry, biochemistry and applications. In *Flavonoids in wine*, Florida, pp 273–299
93. Conde, C., Silva, P., Fontes, N., Dias, A. C. P., Tavares, R. M., Sousa, M. J., & Gerós, H. (2007). Biochemical changes throughout grape berry development and fruit and wine quality, *Global Science Books*
94. Minussi, R. C., Rossi, M., Bologna, L., Cordi, L., Rotilio, D., Pastore, G. M., & Durán, N. (2003). Phenolic compounds and total antioxidant potential of commercial wines, *Food Chemistry*, 82(3), pp 409-416
95. Rentsch, M., Wilkens, A., & Winterhalter, P. (2009). Non – flavonoid phenolic compounds, *Wine Chemistry and Biochemistry*, Springer, New York, pp 509-527
96. Ribereau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., & Dubourdiou, D. (2006). *Handbook of Enology*, West Sussex-UK: John Wiley and Sons Ltd

97. Κοτσερίδης, Γ. (2006). Σημειώσεις Οινολογίας II, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων, Αθήνα
98. Buckingham, J., & Munasinghe, V. (n.d.) Dictionary of flavonoids
99. Κουράκου-Δραγώνα, Σ. (1998). Θέματα Οινολογίας, Εκδόσεις Τροχαλία, Αθήνα
100. Bilia, A. R., Guccione, C., Isacchi, B., Righeschi, C., Firenzuoli, F., & Bergonzi, M. C. (2014). Essential oils loaded in nanosystems: a developing strategy for a successful therapeutic approach. Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine
101. Καλουτά, Κ. (2016). Εφαρμογή της τεχνικής της ηλεκτροστατικής ινοποίησης (electrospinning) για τον εγκλεισμό αντισηπτικών και αντιοξειδωτικών ουσιών, με εφαρμογή στη βιομηχανία καλλυντικών, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα