



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

**Επίδραση της μεθόδου ξήρανσης και εκχύλισης στα  
βιοδραστικά συστατικά του Ιπποφαούς**



**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**  
Κυριακοπούλου Κωνσταντίνα

**ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**  
Αθηνά Παππά

ΜΑΡΤΙΟΣ 2012



Αφιερώνεται στους γονείς μου,  
Ευάγγελο και Μάρθα



## Πρόλογος

Η εκπόνηση της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας, πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια 'Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών' και 'Οργανικής Χημείας' καθώς και στο Οριζόντιο Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου. Η ανάθεση του θέματος έγινε από την Δρ Αθηνά Παππά, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π ενώ στην τριμελή εξεταστική επιτροπή συμμετείχαν επίσης η Επίκουρη Καθηγήτρια ΕΜΠ, Μαγδαληνή Κροκίδα και η Λέκτορας ΕΜΠ, Αναστασία Δέτση.

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη και τις ευχαριστίες μου σε όσους με βοήθησαν και συνέβαλαν στην περάτωση της παρούσας εργασίας.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπεύθυνη καθηγήτρια της εργασίας Αθηνά Παππά που με έδωσε την ευκαιρία να ανακαλύψω τον κόσμο των φυσικών προϊόντων με αυτή την εργασία.

Ιδιαίτερες θερμές ευχαριστίες αρμόζουν στην επιβλέπουσα καθηγήτρια μου στο κομμάτι των διεργασιών ξήρανσης Μαγδαληνή Κροκίδα για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την διαρκή υποστήριξη που μου προσέφερε.

Ακόμα θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην επιβλέπουσα καθηγήτρια μου στο κομμάτι των διεργασιών εκχύλισης, Αναστασία Δέτση. Η συμβολή της στο πειραματικό τμήμα των εκχυλίσεων υπήρξε καθοριστική.

Οι αναλύσεις LC-DAD-MS έγιναν από τον κ. Παναγιώτη Κεφάλα, Διευθυντή Σπουδών του Τμήματος Ποιότητας Τροφίμων και Χημείας Φυσικών Προϊόντων του Μεσογειακού Αγρονομικού Ινστιτούτου Χανίων (Μ.Α.Ι.Χ.). Τον ευχαριστώ θερμά για τη συμβολή του.

Δε θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω θερμά όλους εκείνους τους ανθρώπους οι οποίοι στάθηκαν δίπλα μου και με βοήθησαν στην διεκπεραίωση αυτής της εργασίας. Το ερευνητικό προσωπικό των εργαστηρίων Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών και Οργανικής Χημείας.

## Περίληψη

Τα μούρα και τα φύλλα του υποφαούς (*Hipporhae*) είναι μια πολλά υποσχόμενη πηγή βιοδραστικών συστατικών με ευνοϊκές θρεπτικές ιδιότητες. Περιέχουν συστατικά όπως καροτονοειδή, φλαβονοειδή (κατεχίνη, κερκετίνη, ισοραμνετίνη), πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, ελεύθερα αμινοξέα και στοιχεία κ.α. Στην παρούσα εργασία μούρα, φύλλα, σπόροι και πούλπα (δέρμα και σάρκα του μούρου) του φυτού ξηράθηκαν με αέρα, με κατάψυξη και με επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση και αξιολογήθηκαν προκειμένου να προσδιοριστεί η πιο αποτελεσματική μέθοδος ξήρανσης. Κατά την κάθε διεργασία μετρήθηκε η περιεχόμενη υγρασία των προϊόντων και υπολογίστηκαν οι σταθερές ξήρανσης. Έγινε μέτρηση της αρχικής υγρασίας για τα φύλλα, τα μούρα, την πούλπα και τα σπόρια βρέθηκε να είναι έως 65%, 82%, 71%, 43,5% αντίστοιχα. Μετρήθηκαν επίσης ο δείκτης απορρόφησης λαδιού (ΔΑΛ), ο δείκτης απορρόφησης νερού (ΔΑΝ) και η ικανότητα διαλυτότητας σε νερό (ΙΑΝ) όλων των ξηρών προϊόντων. Οι τιμές που πήραμε για το ΔΑΛ, το ΔΑΝ και την ΙΑΝ% κυμαίνονται από 1,22-4,05, 3,24-7,57, 13,83-36,52 % αντίστοιχα. Κατά τις διεργασίες ξήρανσης μετρήθηκε και η μεταβολή του χρώματος. Χρησιμοποιήθηκε στερεοσκόπιο για την απεικόνιση των δομών των διαφόρων ξηρών προϊόντων με σκοπό την αξιολόγηση τους. Στην συνέχεια, ξηρά μούρα και φύλλα εκχυλίστηκαν με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας (εξάνιο, μεθανόλη, οξικός αιθυλεστέρας, βουτανόλη, H<sub>2</sub>O). Φρέσκα μούρα και πούλπα υποβλήθηκαν σε εκχύλιση με μικροκύματα χωρίς χρήση διαλύτη. Τα εκχυλίσματα αξιολογήθηκαν με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας και συγκεκριμένα εκχυλίσματα φύλλων που είχαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον αναλύθηκαν με υγρή χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας, όπου βρέθηκαν το σημαντικότερα συστατικά τους. Τέλος, η μικροσκοπική δομή των ξηρών προϊόντων καθώς και η επιφανειακή τους σύσταση αξιολογήθηκε μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Η στερεομικροσκοπική απεικόνιση των προϊόντων έδειξε ότι τα προϊόντα ξήρανσης υπό κατάψυξη είναι καλύτερα σε εμφάνιση, σχήμα από αυτά των άλλων ξηράσεων και σε συνδυασμό με την σωματομετρική μέτρηση παρατηρείται ότι διατηρούν το αρχικό χρώμα τους σε αντίθεση με τα υπόλοιπα.

Λέξεις κλειδιά : Βιοενεργά συστατικά, Εκχύλιση, Επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση, Ιπποφαές, Κινητικές ξήρανσης, Ξήρανση με αέρα, Ξήρανση με κατάψυξη

## Abstract

Sea buckthorn berries and leaves are promising sources of bioactive compounds that could be used for their favorable nutritional properties. They contain nutrients such as vitamins, carotenoids, flavonoids (catechin, CA; quercetin, QU; isorhamnetin, IS), polyunsaturated fatty acids, free amino acids and elemental components etc. Berries and leaves of the plant were freeze-, air-, solar- dried and have been evaluated in order to determine the most effective method of drying. Moisture content was measured during the process. Drying kinetics of the plant have been examined during the different drying processes. Initial moisture of leaves, berries, seeds and pulp was found up to 65%, 82%, 71%, 43,5% correspondingly. Water absorption index (WAI), oil absorption index (OAI) of the dried products were also measured and found that it ranges from WAI index 3,24 to 7,57 and 1,22 to 4,05 OAI index. During the drying processes color variation was measured. The structure of dried products was evaluated by stereo microscope. Sequential oil extractions were carried out on dried berries and leaves using solvents of different polarity (hexane, methanol, ethyl acetate, butanol, aqueous solvent). A green extraction method, the solvent-free microwave assisted extraction, was applied to fresh berries. The extracts were evaluated using Thin Layer Chromatography (TLC). Extracts of leaves that had been found promising of their profile of bioactive compounds were evaluated using Liquid Chromatography- Mass Spectrometry (LC-MS). The fatty acid composition of the oil extracts were determined by Gas Chromatography (GC), while the antioxidant activity of extracts was measured using the 2,2-diphenyl-1-picryl-hydrazil (DPPH) free radical scavenging method. The structure of the products was evaluated through Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis. Evaluation of SEM analysis has shown that products of freeze drying are better in appearance and shape and their color is getting brighter during the process unlike solar and air drying.

Key words: Air-drying; Bioactive compounds; Drying kinetics; Freeze-drying; Solvent extraction; Sea buckthorn; Solar-drying

## Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή .....	11
1.1	Εισαγωγή στο Ιπποφαές.....	11
1.2	Σκοπός διπλωματικής.....	11
1.3	Δομή της εργασίας .....	11
2	Θεωρητική μελέτη.....	13
2.1	Γενικές πληροφορίες για το ιπποφαές .....	13
2.1.1	Γενικά χαρακτηριστικά του Ιπποφαούς.....	13
2.1.2	Ιστορική χρησιμότητα .....	13
2.1.3	Η Καλλιέργεια του Ιπποφαούς.....	14
2.1.4	Γενικές χρήσεις του φυτού.....	15
2.1.5	Βιοδραστικά συστατικά του ιπποφαούς.....	16
2.2	Σύγχρονες μέθοδοι επεξεργασίας.....	20
2.2.1	Ξήρανση.....	20
2.2.2	Εκχύλιση .....	20
2.2.3	Εκχύλιση με μικροκύματα χωρίς χρήση διαλύτη.....	22
2.3	Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης.....	22
2.3.1	Υγρή χρωματογραφία –Φασματοσκοπία μάζας (Liquid Chromatography – Mass Spectrometry, LC-MS) .....	22
2.3.2	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM). 23	
2.3.3	Μέθοδος TLC.....	24
3	Πειραματική μελέτη .....	26
3.1	Εισαγωγή.....	26
3.2	Ξήρανση.....	27
3.2.1	Υλικά .....	27
3.2.2	Εξοπλισμός .....	27
3.2.3	Ξήρανση με αέρα .....	28
3.2.4	Ξήρανση με κατάψυξη .....	31
3.2.5	Επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση .....	34
3.2.6	Μέτρηση αρχικής και τελικής υγρασίας.....	37
3.2.7	Μέτρηση απορρόφησης λαδιού και νερού .....	38
3.2.8	Μέτρηση μεταβολής χρώματος.....	41
3.2.9	Απεικόνιση δομής προϊόντων ξήρανσης.....	44
3.3	Εκχύλιση .....	46
3.3.1	Εισαγωγή .....	46
3.3.2	Υλικά.....	46



3.3.3	Εξοπλισμός .....	47
3.3.4	Εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες .....	47
3.3.5	Εκχύλιση με μικροκύματα χωρίς χρήση διαλύτη .....	50
3.3.6	Αναλύσεις TLC .....	52
3.4	Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης .....	53
3.4.1	Εξοπλισμός .....	53
3.4.2	LC-DAD-MS .....	53
3.4.3	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης .....	65
4	Συμπεράσματα .....	68
4.1	Σύγκριση αποτελεσμάτων ξήρανσης .....	68
4.2	Σύγκριση αποτελεσμάτων εκχύλισης .....	69
4.3	Σύγκριση αποτελεσμάτων ανάλυσης .....	69
4.3.1	LC-MS-DAD .....	69
4.3.2	SEM .....	71
5	Επίλογος .....	72
5.1	Προοπτικές για το μέλλον .....	72
6	Βιβλιογραφία .....	73
7	Παράρτημα .....	77
7.1	Φάσματα ανάλυσης .....	77



# 1 Εισαγωγή

## 1.1 Εισαγωγή στο Ιπποφαές

Το ιπποφαές (*Hipporhae*) είναι ένας σκληραγωγημένος, φυλλοβόλος θάμνος της οικογένειας Elaeagnaceae που φυτρώνει στην κεντρική Ασία και την Ευρώπη και παράγει θρεπτικά και γευστικά μούρα(1). Έχει ήδη εξημερωθεί σε μερικά μέρη του κόσμου (2) λόγω του μεγάλου ενδιαφέροντος ως προς την χρήση του σε εφαρμογές φαρμακευτικές, κοσμητικές και σε λειτουργικά τρόφιμα. Από το φυτό πέρα από τους κάρπους και την ξυλεία μπορούμε να παραλάβουμε έλαια, χυμό, ακόμα και χρωστικές ή άρωμα για χρήση σε άλλα τρόφιμα (3).

Τα μούρα του ιπποφαούς αποτελούν τροφή υψηλής αξίας με μεγάλη εμπορική αξία στις δυτικές χώρες, και αυτό γιατί είναι πλούσια σε βιταμίνη C, καροτονοειδή, τοκοφερόλες, στερόλες, ακόρεστα λιπαρά οξέα, φαινόλες και φλαβονοειδή (2,4,5,6,7) κατατάσσοντάς τα στις αντιοξειδωτικές τροφές. Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία έχουν χρησιμοποιηθεί για θεραπείες από ραδιενέργεια, εγκαύματα, στοματική φλεγμονή, γαστρικό έλκος, ενώ έχουν γίνει πολλές μελέτες τόσο *in vitro* όσο και *in vivo* για την εύρεση των θετικών αποτελεσμάτων στην υγεία όπως για παράδειγμα τη μείωση του επιπέδου χοληστερίνης στο πλάσμα, την ενίσχυση του ανοσοποιητικού, καθώς και για την αντικαρκινική δράση του φυτού κ.α.(8)

Με δεδομένο ότι η θεραπευτική δράση των φυτικών φαρμάκων οφείλεται στην συνεργική δράση των πολλών βιοδραστικών συστατικών τους. Στην κατάταξη του ιπποφαούς στην κατηγορία των τροφίμων ή των φαρμάκων υπάρχει αυξημένη δυσκολία διότι:

- Για την κατηγοριοποίηση των φυσικών προϊόντων σαν τρόφιμο ή φάρμακο προηγείται μια άμεση ποσοτικοποίηση των ενεργών συστατικών τους, η οποία και χρησιμοποιείται σαν κριτήριο.
- Η δυσκολία που παρουσιάζεται στην διαδικασία αυτή οφείλεται είτε στο ότι τα περισσότερα συστατικά του φυτού δεν είναι διαθέσιμα στο εμπόριο ή είναι τόσο πολύπλοκα που παρουσιάζεται δυσκολία στην ταυτοποίηση τους. (9)

Η κατάταξη του ιπποφαούς είναι ακόμα υπό μελέτη και γίνονται όλο και περισσότερες έρευνες με σκοπό την ανίχνευση και ταυτοποίηση ολοένα και περισσότερων συστατικών του και κατ' επέκταση της συνεργικής τους δράσης.

## 1.2 Σκοπός διπλωματικής

Σκοπός της διπλωματικής είναι από την μία να μελετηθεί η επίδραση της ξήρανσης στις ιδιότητες των προϊόντων και αφετέρου να μελετηθούν νέες μέθοδοι εκχύλισης για την παραλαβή και απομόνωση των συγκεκριμένων βιοδραστικών συστατικών που περιέχει το φυτό. Για την επίτευξη του σκοπού χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί μέθοδοι ξήρανσης και δύο διαφορετικοί μέθοδοι εκχύλισης.

## 1.3 Δομή της εργασίας

Πραγματοποιήθηκε ξήρανση των φύλλων, των μούρων και των σπόρων ιπποφαούς με τρεις διαφορετικές μεθόδους: ξήρανση με αέρα, ξήρανση με κατάψυξη και επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση. Έγινε υπολογισμός των κινητικών ξήρανσης και μετρήθηκαν η αρχική και η τελική υγρασίας των προϊόντων. Ακόμα, έγινε μέτρηση της αλλαγής χρώματος των μούρων κατά τις ξηράσεις, καθώς και μέτρηση των δεικτών απορρόφησης λαδιού και νερού των τελικών ξηρών προϊόντων. Στην συνέχεια, τα ξηρά προϊόντα που παραλήφθηκαν

εκχυλίστηκαν με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας όπως εξάνιο, οξικός αιθυλεστέρας, βουτανόλη και νερό. Ακόμα φρέσκα μούρα εκχυλίστηκαν με μια νέα πράσινη μέθοδο εκχύλισης με μικροκύματα χωρίς την χρήση διαλυτών. Τα εκχυλίσματα που παραλήφθηκαν αναλύθηκαν από Υγρή Χρωματογραφία –Φασματοσκοπία Μάζας. Ενώ τα ξηρά προϊόντα αξιολογήθηκαν ως προς την διαδικασία της ξήρανση ύστερα από ανάλυση στο στερεοσκόπιο και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

## 2 Θεωρητική μελέτη

### 2.1 Γενικές πληροφορίες για το ιπποφαές

#### 2.1.1 Γενικά χαρακτηριστικά του Ιπποφαούς

Το ιπποφαές είναι ένας ξυλώδης, οπωροφόρος, φυλλοβόλος, διοικός, ακανθώδης θάμνος ή δέντρο καλυμμένος με ασημί φλοιό. Ορισμένα φυτά φτάνουν 2-4 μέτρα ύψος (υπάρχουν ωστόσο και αναφορές στην Κίνα μέχρι και 18 μέτρα), ενώ άλλα δεν μεγαλώνουν περισσότερο από 50 εκατοστά. Έχει καφέ ή μαύρο σκληρό κορμό και παχύ γκρίζο-πράσινο στεφάνι (Bailey and Bailey 1978). Αναπληρωματικά και σε σχήμα ιτιάς φύλλα εμφανίζονται 7-10 ημέρες μετά το άνθισμα των μπουμπουκιών, που κυμαίνονται από 3 έως 6 cm, είναι στενά και λογχοειδή με ένα ασημί-γκρι χρώμα στην πάνω πλευρά (Syngae 1974). Τα λουλούδια είναι αφανή, απέταλα, και ανοίγουν πριν από τα φύλλα. (10)

Το ιπποφαές είναι ένα δυικό είδος με αρσενικά και θηλυκά άνθη σε διαφορετικά δέντρα. Και τα αρσενικά και τα θηλυκά ίδιου είδους ανθίζουν την ίδια περίοδο, περίπου μια βδομάδα πριν από τα φύλλα, μέσα με τέλη Μαΐου. Γύρη απελευθερώνεται σε μεγάλες ποσότητες όταν η θερμοκρασία του αέρα φθάσει σε 6 -10 ° C και τα θηλυκά λουλούδια είναι δεκτικά για περίπου 10 ημέρες. Ούτε τα αρσενικά ούτε τα θηλυκά άνθη παράγουν νέκταρ, οπότε και δεν προσελκύουν έντομα. Έτσι, η επικονίαση των θηλυκών λουλουδιών εξαρτάται εξ ολοκλήρου από τον άνεμο για να διαδώσει τη γύρη από αρσενικά άνθη. (10)

Τα φρούτα του ιπποφαούς έχουν ελκυστικό χρώμα, που κυμαίνεται από κίτρινο-πορτοκαλί μέχρι κόκκινο και αποτελούνται από ένα σπόρο που περιβάλλεται από μία σαρκώδη ανθοδόχη (βρώσιμη πούλπα με επιδερμίδα). Το μέγεθος τους ποικίλλει από 4 σε 60 g/100 φρούτα ανάλογα τον γενότυπο στους φυσικούς πληθυσμούς, και ξεπερνάει τα 60 g σε κάποιες ρωσικές καλλιέργειες. Τα φρούτα ωριμάζουν περίπου 100 ημέρες μετά από τη επικονίαση. Ωριμα θεωρούνται τα φρούτα που έχουν αποκτήσει έντονο κίτρινο-πορτοκαλί ή κόκκινο χρώμα κοντά στα τέλη Αυγούστου με μέσα Σεπτεμβρίου. Το ιπποφαές φέρει φρούτα ποικίλων σχημάτων, από πεπλατυσμένα σφαιρικά, κυλινδρικά, ωοειδής ή ελλειπτικά, μέχρι ακανόνιστα σχήματα. (10)

Η κατηγοριοποίηση του γένους του ιπποφαές έχει τροποποιηθεί μέσα στα χρόνια. Ο Rousi (1971) επαναπροσδιόρισε το είδος του ιπποφαούς αναγνωρίζοντας 3 είδη όσων αφορά την μορφολογία: *H. rhamnoides* L., *H. salicifolia* D. Don, and *H. tibetana* Schlecht. Παρατηρείται ανάπτυξη του φυτού από δέντρο (*H. salicifolia*) έως νάνο θάμνο (*H. tibetana*) και θαμνοειδές όπως το *H. rhamnoides*. Το *H. Rhamnoides* χωρίστηκε περεταίρω σε 9 υποείδη *carpatica*, *caucasica*, *fluviatilis*, *gyantsensis*, *mongolica*, *rhamnoides*, *sinensis*, *turkestanica*, και *yunnanensis* (Rousi 1971). Οι διαφορές μεταξύ των υποειδών ήταν κυρίως το μέγεθος, το σχήμα, ο αριθμός των κεντρικών φλεβών των φύλλων και η ποιότητα και το χρώμα του κορμού. (10)

#### 2.1.2 Ιστορική χρησιμότητα

Τα μούρα του ιπποφαούς έχουν χρησιμοποιηθεί για αιώνες στην Ευρώπη και την Ασία τόσο σαν τρόφιμα όσο και σαν θεραπευτικά και φαρμακευτικά φυτά (Bailey and Bailey 1978).

Στην αρχαία Ελλάδα χρησιμοποιείτο σαν τροφή για τα άλογα, από όπου και πήρε το επιστημονικό του όνομα υποφαές (Hipporhae) που σημαίνει λαμπερό άλογο <ίππος= άλογο + φάος= λάμψη, φως >. Αναφορές ως προς τις θεραπευτικές του ιδιότητες υπάρχουν σε αρχαιοελληνικά κείμενα του Θεόφραστου και του Διοσκουρίδη και σε θιβητιανά κλασικά ιατρικά κείμενα όπως το 'Gyud Bzi' (το τέταρτο βιβλίο της φαρμακοποιίας) που χρονολογείται τον καιρό της δυναστείας του Tang (618-907 AD). Φυτικές θεραπείες από υποφαές χρησιμοποιούνταν κυρίως για παθήσεις του δέρματος και του πεπτικού συστήματος και πιο συγκεκριμένα τα έλαια του φυτού παραδοσιακά αποτελούσαν το φάρμακο για τραυματισμούς και δερματοπάθειες πράγμα που δείχνει να συμφωνεί και με τις μελέτες που έχουν γίνει μέχρι τώρα. (10, 11)

Στην νεότερη ιστορία, η βιομηχανία του υποφαούς ανθίζει στην Ρωσία από το 1940, όπου οι επιστήμονες άρχισαν να μελετούν τα βιολογικά ενεργά συστατικά που υπάρχουν στα φρούτα, τα φύλλα και το φλοιό (Beldean and Leahu 1985). Προϊόντα υποφαούς συνεισέφεραν στην διατροφή των Ρώσων κοσμοναυτών και κρέμα προστασίας υποφαούς χρησιμοποιήθηκε έναντι της κοσμικής ακτινοβολίας (Eliseev 1976; Centenaro et al. 1977). Η εμπειρία των Κινέζων με το υποφαές είναι πιο πρόσφατη, αν και παραδοσιακές χρήσεις του φυτού χρονολογούνται πολλούς αιώνες πριν. Ερευνητικές εγκαταστάσεις και φυτώρια ξεκίνησαν να αναπτύσσονται στην Κίνα την δεκαετία του 1980. Μέχρι το 1982 πάνω από 500.000 εκτάρια υποφαούς είχαν φυτευτεί και 150 εργοστάσια επεξεργασίας του είχαν εγκατασταθεί, παράγοντας πάνω από 200 προϊόντα. Την τελευταία δεκαετία το υποφαές έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον από ερευνητές από όλο τον κόσμο λόγω της θρεπτικής και θεραπευτικής του αξίας. (10)

### **2.1.3 Η Καλλιέργεια του Υποφαούς**

Φυσιολογικά το υποφαές συναντάται ευρέως στην Ευρώπη σε δεξαμενές ποταμών και αμμόλοφους ακτών κατά τις Βαλτικές ακτές της Φινλανδίας, στην Πολωνία και την Γερμανία (Rousi 1971; Biswas and Biswas 1980; Kluczynski 1989), στον κόλπο της Bothnia στην Σουηδία και τις παράκτιες περιοχές του Ηνωμένου Βασιλείου (Baker 1996). Στην Ασία, η πλειοψηφία των ειδών του υποφαούς διανέμεται γύρο από την βόρεια περιοχή της Κίνας, από την περιοχή των Ιμαλάϊων συμπεριλαμβάνοντας και την Ινδία, το Νεπάλ, το Μπουτάν και βόρειες περιοχές του Πακιστάν και του Αφγανιστάν (Lu 1992). (10)

Φυτρώνει σε λόφους, πλαγιές, σε πεδιάδες και σε παραποτάμιες περιοχές, σε παράκτιες περιοχές και σε νησιά, σε μικρές και απομονωμένες περιοχές ή μεγάλες συνεχείς εκτάσεις, ακόμα και σε περιοχές με μεγάλη ποικιλομορφία και πολλών ειδών βότανα και δέντρα. Αποτυγχάνει να βγάλει φρούτα σε υψόμετρο άνω των 3900m (Rousi 1965; Rousi 1971). Στην Ρωσία, μεγάλη γηγενής πληθυσμοί αναπτύσσονται σε υψόμετρο 1200-2000m πάνω από το επίπεδο της θάλασσας (Eliseev and Fefelon 1977). Μπορεί να αντέξει σε θερμοκρασίες από -43oC έως +40oC (Lu 1992). Θεωρείται ότι είναι ανθεκτικό στην ξηρασία (Heinze and Fiedler 1981; Kondrashov and Sokolova 1990), ωστόσο οι περισσότεροι φυσικοί πληθυσμοί του αναπτύσσονται σε περιοχές όπου δέχονται 400 –600 mm ετήσια κατακρήμνιση. Οι Myakushko et al. (1986) προτείνουν το υποφαές να μην καλλιεργείται σε ξηρά εδάφη, και ο Lu (1992) σημειώνει ότι υπάρχει ανάγκη για άρδευση σε περιοχές με ετήσια κατακρήμνιση μικρότερη των 400mm. Κάποια είδη υποφαούς μπορούν να αντέξουν πλημμύρα, αλλά δεν μπορούν να μεγαλώσουν σε εδάφη μεγάλης υγρασίας (Myakushko et al. 1986) αν και απορροφούν νερό γρήγορα (Heinze and Fiedler 1981). (10)

Ένα φυσικό περιβάλλον για το υποφαές μπορεί να παράγει 0,75-1,5 t/ha φρούτα (Lu 1992). Οι Wolf and Wegert (1993) αναφέρουν παραγωγές έως και 5 t/ha από φυτώρια στην

Γερμανία. Η παραγωγή φρούτων σε shelterbelts ποικίλει από καλή έως άριστη με εκτιμώμενη μέση παραγωγή των 3,25kg/δέντρο 6 χρονών, με κάποια επιλεγμένα φυτά να παράγουν 5-7 kg ετησίως (Schroeder and Yao 1995). Το υποφαές είναι γηγενές στην Ευρασία. Η συνολική έκταση του σε Κίνα, Μογγολία και Ρωσία είναι περίπου 810.000 εκτάρια φυσικά αναπτυγμένα και 300.000-500.000 εκτάρια φυτεμένα (Sun 1995). (10)



Native distribution of *Hippophae* sp. (Redrawn from Silvester, 1977)

#### 2.1.4 Γενικές χρήσεις του φυτού

Το υποφαές αποτελεί ένα πρωτοποριακό είδος, και συχνά είναι ένα από τα πρώτα ξυλώδη γένη που αποικίζουν ελεύθερες περιοχές, όπως εγκαταλελειμμένα χωράφια, έρημους και βραχώδη νησιά. Έχει πολυάριθμα στελέχη και θα αποτελέσει μια αποικία, μεταδιδόμενη με ριζώματα, αν αφεθεί να αναπτυχθεί φυσιολογικά. Σε αμμώδεις εκτάσεις το υποφαές σχηματίζει σύστημα ριζών της επιφάνειας οριζόντιου τύπου που μπορεί να βρεθεί σε ένα στρώμα 0,1 -0,5 μ. βάθους. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι ιδιαίτερα σημαντικό καθώς το υποφαές χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της διάβρωσης του εδάφους λόγω του ταχέως διαδιδόμενου συστήματος ριζών (Cireasa 1986; Yao and Tigerstedt 1994) και έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση εδάφους σε Ρωσία και Κίνα (Kluczynski 1979; Eged-Balint and Terpo 1983; Schroeder and Yao 1995). Τα τελευταία χρόνια έχει πάρει το όνομα «χρυσός την ψυχρής ερήμου», όχι μόνο για την χρήση του στην ανάκτηση του εδάφους, αλλά και λόγω των θρεπτικών πορτοκαλό-κίτρινων μούρων του. (10)

Χαρακτηρίζεται ολόενα και περισσότερο ως μια σημαντική πηγή βιοενεργών συστατικών σε λειτουργικά τρόφιμα, φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα κοσμετολογίας. Τα προϊόντα που κυκλοφορούν στην αγορά είναι χυμός, έλαια, πολτός που με την σειρά τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν πρόσθετα τροφίμων (σε μαρμελάδες, καραμέλες, σαν χρωστικές), στην παραγωγή ποτών (λικέρ, κρασί), στην παραγωγή κοσμητικών προϊόντων (καλλυντικών, σαμπουάν) κ.α. Πρόσφατα κέρδισε την παγκόσμια προσοχή, κυρίως για τις θρεπτική και φαρμακευτική του αξία. Χρησιμοποιείται σε περίπου διακόσια βιομηχανικά προϊόντα συμπεριλαμβανομένων φαρμάκων και βότανων για τη θεραπεία του καρκίνου, καρδιακών παθήσεων, έλκους, ηπατικών διαταραχών, εγκεφαλικών και διαταραχών εγκεφάλου. Ακόμα μερικά οφέλη για την υγεία είναι η αντιμικροβιακή δράση, η ανακούφιση από τον πόνο, η προώθηση της αναγέννησης των ιστών, η ενίσχυση του ανοσοποιητικού συστήματος (Li, Beveridge & Oomah, 2003).

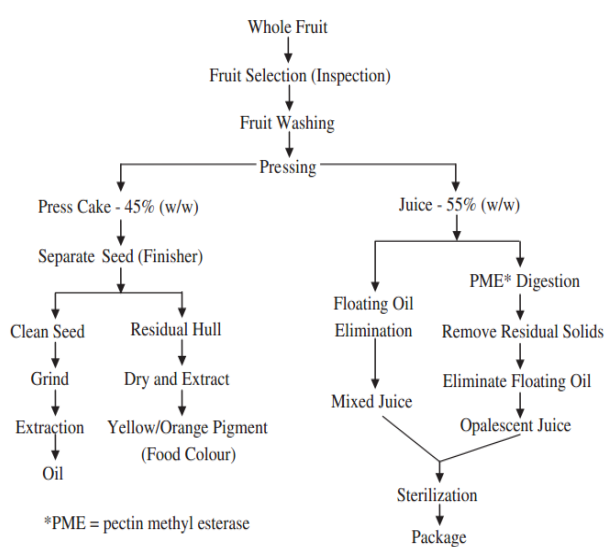


Fig. 1. Processing of sea buckthorn berries (Source: Beveridge et al., 1999).

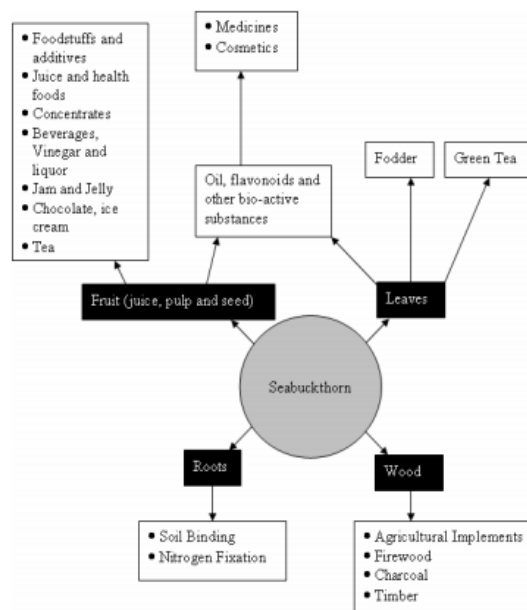


Figure 2: Use of Seabuckthorn Parts in Various Purposes

## 2.1.5 Βιοδραστικά συστατικά του υποφαούς

### 2.1.5.1 Βιταμίνες

Τα μούρα υποφαούς αποτελούν μια γνωστή πηγή βιταμίνης C. Η συγκέντρωση της βιταμίνης C κυμαίνεται από 360 mg/100 g μούρα για τα ευρωπαϊκά υποείδη *rhamnoides* (Plekhanova, 1988; Rousi & Aulin, 1977; Wahlberg & Jeppsson, 1990,1992; Yao et al., 1992) και 2500 mg/100 g για το κινέζικο υποείδος *sinensis* (Yang, Wang, & Su, 1988; Yao & Tigerstedt, 1994; Zhao et al., 1991). Η συγκέντρωση της βιταμίνης C των φρούτων του υποφαούς έχει βρεθεί να είναι υψηλότερη από αυτή της φράουλας, του ακτινιδίου, του πορτοκαλιού, της ντομάτας και του καρότου (Bernath & Foldesi, 1992). Η περιεκτικότητα σε βιταμίνη E των μούρα είναι 160 mg/100 g (Eliseev, 1989; Ma & Cui, 1989; Wahlberg & Jeppsson, 1990, 1992; Zhang, Yan, et al., 1989). Το περιεχόμενο σε βιταμίνη E είναι υψηλότερο από αυτό που διαπιστώθηκε στο έμβryo σιταριού, κνήκου, καλαμποκιού και σόγιας (Bernath & Foldesi, 1992). Επίσης τα μούρα είναι πλούσια και σε αρκετές άλλες βιταμίνες, συμπεριλαμβανομένων B1, B2, K και βιοφλαβονοειδή (Bekker & Glushenkova, 2001).



#### **2.1.5.2 Φλαβονοειδή και καροτονοειδή**

Σύμφωνα με έρευνες της Σοβιετικής Ένωσης η περιεκτικότητα σε φλαβονοειδή στα φρέσκα φρούτα είναι 854 mg/100 g, ενώ σύμφωνα με κινεζικές έρευνες είναι 354 mg/100 g. Μελέτες έδειξαν επίσης ότι υποφαές που αναπτύσσεται σε περιοχής υψηλής στάθμης της θάλασσας παρουσιάζει υψηλότερη περιεκτικότητα σε φλαβονοειδή (Yuzhen & Fuheng, 1997) που μπορεί να φτάνει και τα 1000 mg/100 g καρπών (Tian, 1985; Wang, 1987; Xu, 1956). Η πούλπα και τα μούρα είναι πλούσια σε πηγή καροτενοειδών, όπως μπορεί κανείς να δει από τα πλούσια χρώματα τους. Τα Καροτενοειδή ποικίλλουν ανάλογα με την πηγή του ελαίου και κυμαίνονται από 314 έως 2139 mg/100 g για υποφαές κινεζικής καλλιέργειας (Zhang, Xu, et al., 1989). (12)

#### **2.1.5.3 Σάκχαρα**

Τα κύρια σάκχαρα που περιέχονται στα μούρα του υποφαούς είναι η γλυκόζη, η φρουκτόζη και η ξυλόζη. Έχει παρατηρηθεί επίσης και παρουσία των αλκοολών ζάχαρης μαννιτόλης, σορβιτόλης, ξυλιτόλης σε χαμηλά επίπεδα (Makinen & Soderling, 1980). Το ποσό της φρουκτόζης και γλυκόζης διέφεραν σημαντικά από 0,6 g /100 ml σε χυμό μούρων φινλανδικού υποείδους *Rhamnoides* σε 24,2 g/100 ml σε χυμό των άγριων μούρων κινεζικού υποείδους *sinensis*. Επίσης οι ετήσιες διακυμάνσεις της περιεκτικότητας σε σάκχαρα μπορούν να εξηγηθούν από τη μικρή διακύμανση των ημερομηνίες συλλογής και τις ετήσιες καιρικές συνθήκες που επικρατούσαν. (12)

#### **2.1.5.4 Οργανικά οξέα**

Οι καρποί του υποφαούς περιέχουν οργανικά οξέα και κυρίως μηλικό και κινικό οξύ που αποτελούν μαζί περίπου το 90% του συνόλου των οξέα φρούτων διαφορετικής προελεύσης. Μεγάλες διαφορές στις συγκεντρώσεις των οξέων έχει έχουν επίσης αναφερθεί μεταξύ φρούτων διαφορετικών προελεύσεων. Τα ρωσικά μούρα έχουν σχετικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις ολικής οξύτητας (2.1 - 3.2 g/100 ml), τα φινλανδικά είδη ακολουθούν με συγκεντρώσεις από 4.2 έως 6.5 g / 100 ml, ενώ τα κινέζικα είδη παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις οργανικών οξέων από 3.5 έως 9.1 g/100 ml (Kallio et al., 1999; Ma et al., 1989; Zhang, Yan, et al., 1989). (12)

#### **2.1.5.5 Αμινοξέα**

Συνολικά 18 από τα 22 γνωστά αμινοξέα έχουν βρεθεί ότι περιέχονται στα φρούτα του υποφαούς (Mironov, 1989; Zhang, Yan, et al., 1989), μισά από τα οποία είναι σημαντικά αφού παίζουν σημαντικό ρόλο σε διάφορες διεργασίες μέσα στο σώμα μας όπως παραγωγή ενέργειας, χτίσιμο κυττάρων και μυών, απώλεια βάρους, στην διάθεση και στην λειτουργία του εγκεφάλου. Ο Chen (1988) εντόπισε 18 είδη ελεύθερων αμινοξέων μέσα σε χυμό υποφαούς τα οποία δίνονται στον παρακάτω πίνακα. (12)

**Table 2**  
Contents of various amino acids in sea buckthorn berry juice.

Amino acids (mg/100 g)	<i>H. rhamnoides. L</i> (Zhang, Yan, et al., 1989)	Chinese SB <i>H. rhamnoides</i> subsp. <i>Sinensis</i> (Chen, 1988)
Aspartic acid	426.6	3.72
Serine	28.1	5.31
Glutamine	19.4	2.65
Glycine	16.7	-
Alanine	21.2	2.50
Cysteine	3.3	0.82
Valine	21.8	2.85
Ammonia	41.8	-
Tyrosine	13.4	1.79
Isoleucine	17.4	0.97
Methionine	2.3	1.12
Proline	45.2	12.28
Phenylalanine	20.0	3.21
Histadine	13.7	1.06
Lysine	27.2	3.49
Threonine	36.8	6.24
Tryptophan	-	0.51
Leucine	-	1.94
Phenylalanine	-	0.47
Arginine	11.3	0.47
Glycin	-	0.64

#### 2.1.5.6 Πηκτηκές ενώσεις

Τα μούρα του υποφαούς έχουν ένα μοναδικό άρωμα που δεν συγκρίνεται με τα κοίνα φρούτα. Οι πηκτηκές ενώσεις που περιέχουν είναι κυρίως εστέρες μικρής αλυσίδας, διακλαδωμένα ή n-λιπαρά οξέα και αλκοόλες. Το προφίλ το πηκτηκών εξαρτάται από το χρόνο συγκομιδής (Yang, 2001).

#### 2.1.5.7 Μεταλλικά στοιχεία

Υπάρχουν πολλά μεταλλικά στοιχεία στα μούρα, το χυμό και τους σπόρους του υποφαούς και τουλάχιστον 24 χημικά στοιχεία περιλαμβάνονται στο χυμό, π.χ. άζωτο, φώσφορος, σίδηρος, μαγγάνιο, βόριο, ασβέστιο, αλουμίνιο, πυρίτιο και άλλα (Tong et al., 1989; Wolf & Wegert, 1993; Zhang, Yan, et al., 1989). Το κάλιο αποτελεί ένα από τα πιο άφθονα στοιχεία στα μούρα η το χυμό (Chen, 1988; Kallio et al., 1999; Tong et al., 1989; Zhang, Yan, et al., 1989) και κυμαίνεται από 10.12 and 14.84 ppm στην πούλπα και μεταξύ 9.33 και 13.42 ppm στα σπόρια υποφαούς ινδικής προέλευσης (Dhyan et al., 2007). Έρευνες που έχουν γίνει έχουν αποκαλύψει ότι η ωριμότητα των φρούτων επηρεάζει τα επίπεδα N, Ca, K, Na, Mg, Cu, Fe, Zn, και Mn (Bounous & Zanini, 1988). Η διαφορά στις τιμές των μεταλλικών στοιχείων μπορεί να προέρχεται από το φυσικό περιεχόμενο του εδάφους στα στοιχεία αυτά, όπως επίσης και στην μόλυνση του εδάφους και του αέρα. (12)

#### 2.1.5.8 Έλαια

Τα πιο πολύτιμα συστατικά του υποφαούς είναι τα έλαιά του. Γενικά, το έλαιο της πουλπας και της φλούδας του καρπού μπορεί δύσκολα να διαχωριστεί οπότε και συγκαταλέγεται ως ένα. Τόσο τα σπόρια, όσο και η πούλπα είναι πλούσια σε ολικά λιπαρά, συμπεριλαμβανομένων τοκοφερολών, τοκοτριενολών, καρρονοειδών, ακόμα και ω-3 και ω-6 λιπαρών οξέων (Yang & Kallio, 2002a). Η περιεκτικότητα ελαίου σε ολόκληρα τα φρούτα κυμαίνεται από 2 έως 21% (w / w) σε ξηρή βάση ανάλογα με το υποείδος και την προέλευση (Yansan Zham 1978, Yang και Kallio, 2001) και επηρεάζεται από το κλίμα. Ξηρή και θερμή άνοιξη και φθινόπωρο ευνοούν τη συσσώρευση του ελαίου, ενώ συνθήκες εκτεταμένης υγρασίας, κρύου καιρού, και σύντομης περιόδου ηλιοφάνειας οδηγεί σε χαμηλή περιεκτικότητα ελαίου (Schariro 1989). (12)

Το έλαιο του μούρου περιέχει κατά μέσο όρο 35% σπάνιου και πολύτιμου παλμιτολεϊκού οξέος (16:1 n-7) που αποτελεί συνιστώσα του λίπους του δέρματος και είναι γνωστό για την υποστήριξη των κυτταρικών ιστών και την επούλωση τραυμάτων. Το έλαιο των σπόρων

χαρακτηρίζεται από την υψηλή περιεκτικότητα του σε ελαϊκό οξύ (17%) και την ένα προς ένα αναλογία του σε ωμέγα-3 (λινολενικό άλφα) και ωμέγα-6 (λινολεϊκό) περίπου 34% και 31% αντίστοιχα. Η σχέση μεταξύ των δύο ωμέγα ελαίων είναι ιδιαίτερα σημαντική επειδή κάθε βιολογική λειτουργία είναι αλληλένδετα συνδεδεμένη με αυτή την ισορροπία μεταξύ τους.

Το σπορέλαιο και το έλαιο πούλπας διαφέρουν σημαντικά ως προς τη σύνθεση των λιπαρών οξέων. Τα κορεσμένα λιπαρά οξέα που βρίσκονται στο έλαιο που εξάγεται από την πούλπα είναι κυρίως παλμιτικό οξύ και παλμιτολεϊκό οξύ (Kallio, Yang, Reippo, Tahvonon, & Pan, 2002) με παλμιτολεϊκό οξύ που περιέχει 30% του συνόλου (Parimelazhagan, Chaurasia, & Ahmed, 2005). Το έλαιο των σπόρων περιέχει πάνω από 95% των των ανακτήσιμων τοκοφερολών, οι οποίες υπάρχουν σε υψηλές συγκεντρώσεις (140 mg/100 ml), 1% φυτοστερόλες και μικρές ποσότητες από τοκοτριενόλες (Parimelazhagan et al., 2005). Τέλος το έλαιο περιέχει σημαντικές ποσότητες β-καροτένιο και βιταμίνη Ε, καθιστώντας ένα αποτελεσματικό φάρμακο για πολλές ασθένειες (Ahmad & Kamal, 2002). (12)

#### **2.1.5.9 Φυτοστερόλες**

Οι φυτοστερόλες είναι τα βασικά συστατικά του ασαπνωποιήτου κλάσματος ελαίου υποφαούς. Το μεγαλύτερο ποσοστό φυτοστερολών καταλαμβάνει η σιτοστερόλη (β-σιτοστερόλη), με το δεύτερο σε ποσοτική σημασία η 5-avenasterol. Οι υπόλοιπες φυτοστερόλες βρίσκονται σε σχετικά μικρές ποσότητες. Η συνολική ποσότητα των φυτοστερολών είναι αρκετά υψηλή τέτοια ώστε μπορεί να υπερβεί αυτή του σογιέλαιου 4-20 φορές. Η περιεκτικότητα στερολών σε διαφορετικές ποικιλίες κυμαίνονται από 1,3 έως 2%. (12)

#### **2.1.5.10 Αντιοξειδωτικά**

Φυσικά αντιοξειδωτικά μπορεί να είναι οι φαινολικές ενώσεις (τοκοφερόλες, φλαβονοειδή, και φαινολικά οξέα), ενώσεις του αζώτου (αλκαλοειδή, παράγωγα χλωροφύλλη, αμινοξέα, και αμίνες), καροτενοειδή, και ασκορβικό οξύ. Έχει βρεθεί ότι το υποφαές έχει την υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα 93,6% ανάμεσα στα φαρμακευτικά φυτά. Οι Gorbatsova, Lõugas, Vokk, και Kaljurand (2007) διερεύνησαν την περιεκτικότητα σε αντιοξειδωτικές ουσίες των μούρων. Οι αντιοξειδωτικές ενώσεις που αναλύθηκαν είναι η trans-ρεσβερατρόλη, η κατεχίνη, η myricetin, η quercetin, το σ. κουμαρικό-οξύ, το καφεϊκό οξύ, L-ασκορβικό οξύ, και γαλλικό οξύ. (12)

**Table 1. Composition of Sea Buckthorn Berries/Juice**

attribute (units)	range	av	identfn/var.	ref
fruit wt (mg)	270–480	350	cv. Indian-Summer	Li et al. (1998)
fruit moisture content (%)	73.6–85.3 <sup>a</sup>	82.3	cv. Indian-Summer	Li et al. (1998)
	72.2–75.5 <sup>b</sup>	74.2	Chinese sea buckthorn	Ma et al. (1989)
	61.5–79.4 <sup>b</sup>	70.5	Chinese sea buckthorn	Zhang, W., et al. (1989)
juice oil content (%)	0.26–1.43	0.903	Chinese sea buckthorn	Zhang, W., et al. (1989)
	1.8–2.9 (pulp)	2.0	Chinese sea buckthorn	Ma et al. (1989)
	1.0275–1.0454	1.03797	Chinese sea buckthorn	Tong et al. (1989)
specific gravity	0.297–0.539	0.359	Chinese sea buckthorn	Tong et al. (1989)
conductivity ( $\mu\Omega/\text{cm}$ )	46.23–55.14	50.74	Chinese sea buckthorn	Tong et al. (1989)
surface tension (N/m)	1.3491–1.3566	1.3533	Chinese sea buckthorn	Tong et al. (1989)
refractive index	9.4–34.5	16.9	cv. Indian-Summer	Li et al. (1998)
	4.6–12.0	7.6	Chinese sea buckthorn	Ma et al. (1989)
	2.0–16.1	6.33	Chinese sea buckthorn	Zhang, Y., et al. (1989)
total carotenoid (mg/100 g)	16–28			Li and Schroeder (1996)
	502–1061	709	Chinese sea buckthorn	Ma et al. (1989)
	360–2500			Li and Schroeder (1996)
vitamin C (mg/100 g)	1348 (single value)		Chinese sea buckthorn	Liu and Liu (1989)
	513–1676	1038	Chinese sea buckthorn	Zhang, W., et al. (1989)
	9.3–17.3	11.4	cv. Indian-Summer	Li et al. (1998)
soluble sugars (°Brix)	10.83–15.55	13.51	Chinese sea buckthorn	Tong et al. (1989)
	10.19–22.74	15.98	Chinese sea buckthorn	Zhang, W., et al. (1989)
	6.4–12.7 (reducing sugar)	9.0	Chinese sea buckthorn	Ma et al. (1989)
glucose (% of total)	49.5–62.1	54.2	Chinese sea buckthorn	Ma et al. (1989)
fructose (% of total)	37.3–50.4	45.4	Chinese sea buckthorn	Ma et al. (1989)
mannitol ( $\mu\text{g/g}$ )	17 <sup>c</sup>	na	Finnish sea buckthorn	Makinen and Soderling (1980)
sorbitol ( $\mu\text{g/g}$ )	13–640 <sup>d</sup>	314	Finnish sea buckthorn	Makinen and Soderling (1980)
xylose (% of total)	0.1–0.7	0.42	Chinese sea buckthorn	Ma et al. (1989)
xylytol ( $\mu\text{g/g}$ )	15–91 <sup>d</sup>	39.2	Finnish sea buckthorn	Makinen and Soderling (1980)
xylose ( $\mu\text{g/g}$ )	13–100 <sup>d</sup>	45.5	Finnish sea buckthorn	Makinen and Soderling (1980)
organic acid (% malic)	3.5–4.4 <sup>e</sup>	4.0	Chinese sea buckthorn	Ma et al. (1989)
	4.61–7.35 <sup>e</sup>	6.05	Chinese sea buckthorn	Zhang, W., et al. (1989)
malic acid (%)	1.11–2.34 (l-malic)	1.85	Chinese sea buckthorn	Ma et al. (1989)
	2.82–6.08	4.57	Chinese sea buckthorn	Zhang, W., et al. (1989)
citric acid (%)	0.042–0.234	0.111	Chinese sea buckthorn	Ma et al. (1989)
tartaric acid (%)	0.013–0.014	0.0135	Chinese sea buckthorn	Ma et al. (1989)
succinic acid (%)	0.236–0.643	0.474	Chinese sea buckthorn	Ma et al. (1989)
D-malic acid (%)	0.015–0.054	0.033	Chinese sea buckthorn	Ma et al. (1989)

<sup>a</sup> Dried weigh. <sup>b</sup> Press juice. <sup>c</sup> Single value, unripe berries. <sup>d</sup> Varies with maturity. <sup>e</sup> Determination as malic acid is a reasonable assumption but is not stated explicitly.

## 2.2 Σύγχρονες μέθοδοι επεξεργασίας

### 2.2.1 Ξήρανση

Η διεργασία της ξήρανσης σχετίζεται με την απομάκρυνση του νερού από τα υλικά. Κατά την ξήρανση το νερό συνήθως απομακρύνεται ως ατμός από τον αέρα. Αποτελεί μια διεργασία ταυτόχρονης μεταφοράς θερμότητας και μάζας, μεταξύ στερεών σωμάτων και αδρανών αερίων ή κενού. Ο ρυθμός ξήρανσης των στερεών επηρεάζεται σημαντικά τόσο από την αντίσταση στην μεταφορά μάζας όσο και από την αντίσταση στη μεταφορά θερμότητας, σε αντίθεση με την εξάτμιση, η οποία εξαρτάται κυρίως από τον ρυθμό μεταφοράς θερμότητας. Η ξήρανση αποτελεί, συνήθως, το τελικό στάδιο επεξεργασίας πριν την συσκευασία και κάνει πολλά υλικά καταλληλότερα για χρησιμοποίηση. Ακόμα η ξήρανση ή αφυδάτωση των βιολογικών υλικών και ιδιαίτερα των τροφίμων, χρησιμοποιείται ως μέθοδος συντήρησης. Οι μικροοργανισμοί που προκαλούν την καταστροφή των τροφίμων και την αποσύνθεσή τους δεν μπορούν να αναπτυχθούν και να πολλαπλασιαστούν απουσία νερού. Επίσης πολλά ένζυμα που προκαλούν χημικές αλλαγές στα τρόφιμα και σε άλλα βιολογικά προϊόντα δεν μπορούν να δράσουν χωρίς νερό. Η περιεχόμενη υγρασία στα τρόφιμα πρέπει να κυμαίνεται σε ένα ποσοστό 5% κ.β έως και 10% κ.β περίπου, ώστε να είναι ανενεργοί οι μικροοργανισμοί αλλά και να διατηρηθεί η γεύση και η θρεπτική αξία των τροφίμων. (13,14,15)

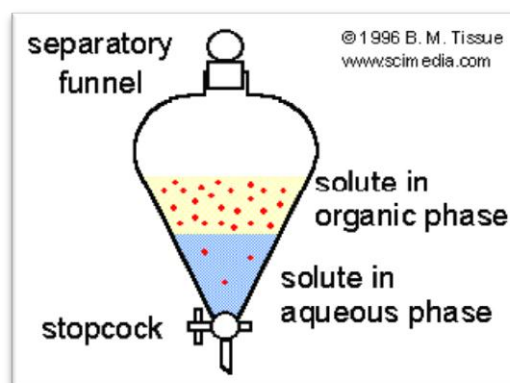
### 2.2.2 Εκχύλιση

Ως εκχύλιση ορίζεται η παραλαβή μιας ουσίας Α από μίγμα ουσιών με τη χρήση ενός διαλύτη. Κυρίως χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες. Η εκχύλιση

είναι μια από τις σημαντικότερες μεθόδους διαχωρισμού με ευρύτατη εφαρμογή σε μεγάλη ποικιλία συστατικών και δειγμάτων. Η ευρεία χρήση της οφείλεται στην ταχύτητα εκτέλεσης, στην απλότητα και το χαμηλό κόστος καθώς και στη δυνατότητα εφαρμογής της στη μικρο- και στη μακρο- ανάλυση ουσιών.

### **Εκχύλιση υγρού – υγρού**

Στην περίπτωση της εκχύλισης υγρού – υγρού η ουσία κατανέμεται μεταξύ δύο μη μιγνυόμενων φάσεων. Στις περισσότερες των περιπτώσεων μία εκ των δύο φάσεων είναι υδατική ενώ η άλλη είναι ένας οργανικός διαλύτης. Επειδή τα υγρά είναι μη μιγνυόμενα μεταξύ τους σχηματίζουν δύο στιβάδες με το πυκνότερο υγρό να αποτελεί την κάτω στιβάδα. Η γενική αρχή στην οποία στηρίζεται η εκχύλιση είναι ο γνωστός νόμος κατανομής του Nernst, σύμφωνα με τον οποίο ο λόγος των συγκεντρώσεων μιας ουσίας διαλελυμένης σε δύο μη αναμιγνυόμενες υγρές φάσεις A και B, στην κατάσταση ισορροπίας είναι σταθερός για μια δεδομένη θερμοκρασία. Η ουσία, ενώ αρχικά ευρίσκεται στη μία φάση, μετά την εκχύλιση υπάρχει και στις δύο φάσεις. Η κατανομή της ουσίας, δηλαδή ο λόγος των συγκεντρώσεών της στις δύο διαφορετικές στιβάδες, εξαρτάται από τη σχετική διαλυτότητάς της στις δύο φάσεις και καθορίζεται από τον συντελεστή ή σταθερά κατανομής,  $K_D$ .



### **Εκχύλιση στερεών**

Η εκχύλιση οργανικών ουσιών από μίγματα στερεών αποτελεί τον κύριο τρόπο παραλαβής των διαφόρων φυσικών προϊόντων από τις πρωτογενείς πηγές τους. Μια απλή εκχύλιση ενός στερεού μπορεί να γίνει με θέρμανση της ουσίας με ένα διαλύτη και στην συνέχεια απόχυση ή διήθηση του θερμού μίγματος. Στο εργαστηριακό επίπεδο η εκχύλιση από στερεά μίγματα γίνεται συνήθως με Soxhlet. Στο πείραμα μας η εκχύλιση του στερεού πραγματοποιήθηκε σε σφαιρική φιάλη σε θερμοκρασία δωματίου με συνεχή ανάδευση. Με τον τρόπο αυτό γίνεται εμπλουτισμός της φάσης του διαλύτη με τα διαλυτά στοιχεία του στερεού μίγματος. (16)

### 2.2.3 Εκχύλιση με μικροκύματα χωρίς χρήση διαλύτη

Η εκχύλιση με μικροκύματα χωρίς χρήση διαλύτη (Solvent-free microwave extraction - SFME) είναι μια πρόσφατα αναπτυγμένη πράσινη τεχνική που γίνεται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, χωρίς την προσθήκη νερού ή διαλύτη. Η τεχνική αυτή έχει ήδη εφαρμοστεί για την εκχύλιση αιθέριων ελαίων από φρέσκα φυτά ή από ξηραμένα φυτά, τα οποία έχουν πρώτα εμβαπτιστεί σε νερό. Τα αιθέρια έλαια εξατμίζονται από το νερό που υπάρχει ήδη μέσα στο φυτό, το οποίο θερμαίνεται από τα μικροκύματα που εκπέμπονται μέσα στην ειδική συσκευή. Η μέθοδος αυτή είναι αντάξια των συμβατικών μεθόδων εκχύλισης και συγκεκριμένα της απόσταξης με υδρατμούς όσον αφορά την απόδοση της διεργασίας. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει είναι:

- Μειωμένος χρόνος σε σύγκριση με της συμβατικές μεθόδους
- Μικρή επιβάρυνση του δείγματος
- Εκλεκτικότητα της μεθόδου
- Εξοικονόμηση ενέργειας
- Δυνατότητα συνδυασμού με άλλες αναλυτικές μεθόδους

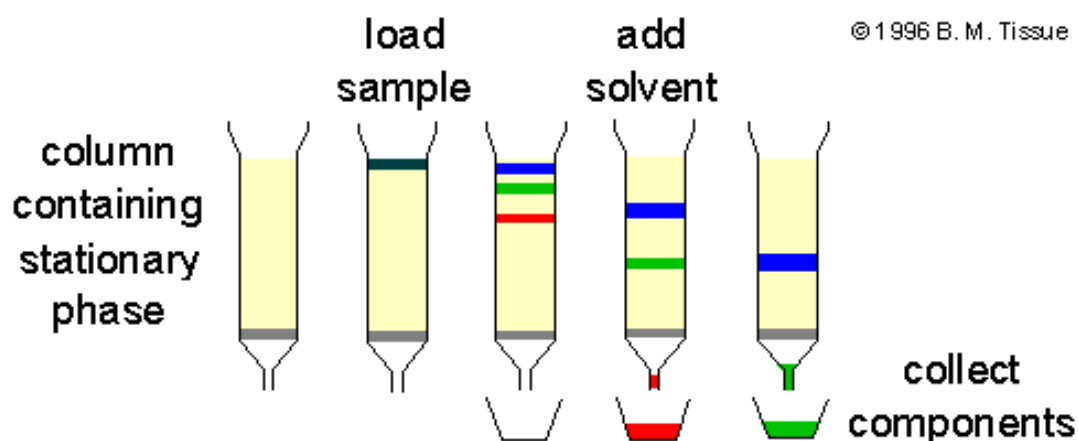
(17,18)

## 2.3 Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης

### 2.3.1 Υγρή χρωματογραφία –Φασματοσκοπία μάζας (Liquid Chromatography –Mass Spectrometry, LC-MS)

Η Υγρή χρωματογραφία (LC) είναι μια αναλυτική χρωματογραφική τεχνική που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό ιόντων ή μορίων που διαλύονται σε διαλύτη. Το διάλυμα του δείγματος έρχεται σε επαφή με ένα στερεό ή μία δεύτερη υγρή φάση και οι διάφορες διαλυτές ουσίες του δείγματος αλληλεπιδρούν με αυτήν σε διαφορετικό βαθμό, λόγω διαφορών στην προσρόφηση, ανταλλαγή ιόντων ή το μέγεθος. Οι διαφορές αυτές επιτρέπουν τα συστατικά του μείγματος να διαχωριστούν και να προσδιορισθεί ο χρόνος διέλευσης των διαλυμένων ουσιών μέσω μιας στήλης.

Η υγρή χρωματογραφία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για δείγματα με μεγάλα μόρια ή ιονισμένα σωματίδια με χαμηλές τάσεις ατμών, και για θερμικά ασταθείς ενώσεις που δε μπορούν να εξαερωθούν χωρίς να διασπαστούν.



Η φασματοσκοπία μάζας ως αναλυτική μέθοδος, τόσο ποιοτική όσο και ποσοτική, είναι γνωστή από τις αρχές της δεκαετίας του '50. Η χρησιμότητα της φασματικής πληροφορίας που μας δίνεται από τον ιονισμό των μορίων μιας ουσίας μπορεί να μας δώσει το «δακτυλικό αποτύπωμα» της ουσίας καθώς και τη δυνατότητα να υπολογιστεί ποσοτικά αυτή η ουσία σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (υψηλή ευαισθησία). Βασική αρχή της μεθόδου είναι η δημιουργία ιόντων της ένωσης, κυρίως κατιόντων, ο διαχωρισμός τους και η καταγραφή τους με βάση το λόγο της μάζας τους προς το φορτίο τους. Επειδή το αρχικά δημιουργούμενο μοριακό ιόν αποκτά μεγάλη ενέργεια, αυτό διασπάται σε ιόντα των επιμέρους συστατικών του (ιονικά θραύσματα), τα οποία καταγραφόμενα αποτελούν το φάσμα μαζών της ενώσεως που είναι μεγάλης σπουδαιότητας για την εξεύρεση της συντάξεώς της.

Μία πιο εξελιγμένη τεχνική περιλαμβάνει την χρήση ενός επιπλέον ανιχνευτή συστοιχίας διόδων (Diode Array Detector, DAD) μέσω του οποίου λαμβάνεται και το φάσμα υπεριώδους της υπό ανάλυσης ουσίας. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος LC-DAD-MS.

Μεταξύ των διάφορων τεχνικών ιονισμού που χρησιμοποιούνται στην φασματοσκοπία μάζας, η μέθοδος του ηλεκτροψεκασμού (Electrospray Ionization, ESI) αποτελεί μια ήπια μέθοδο ιονισμού η οποία ενδείκνυται για την ανίχνευση του μοριακού ιόντος της υπό ανάλυση ένωσης καθώς δεν προκαλεί μεγάλο ποσοστό θραυσματοποίησης. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ESI.

### **2.3.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)**

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπιών περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έχει το πλεονέκτημα ότι χρειάζεται ελάχιστη προετοιμασία δείγματος. Όμως, η προσεκτική προετοιμασία και η σωστή χρήση του μικροσκοπίου θα έχουν ως αποτέλεσμα εικόνες υψηλής ποιότητας και αξιόπιστες φασματομετρικές

πληροφορίες. Για να πάρουμε καλές εικόνες είναι απαραίτητο οι επιφάνειες να μην έχουν μολυνθεί, να υπάρχει αντίσταση του δείγματος στο υψηλό κενό και στην ηλεκτρονική ακτίνα, απουσία ηλεκτρικής φόρτισης και αρκετά υψηλή παροχή ηλεκτρονίων. Δείγματα από ηλεκτρικά αγώγιμα υλικά, πρέπει μόνο να τεμαχιστούν στο κατάλληλο μέγεθος και να τοποθετηθούν με ασφάλεια στο μικροσκόπιο. Η κάθε περιοχή της επιφάνειας προετοιμάζεται με τον ίδιο τρόπο όπως και στο οπτικό μικροσκόπιο, όμως πρέπει να προσέξουμε τον καθαρισμό, καθώς και τα υπολείμματα των υλικών καθαρισμού.

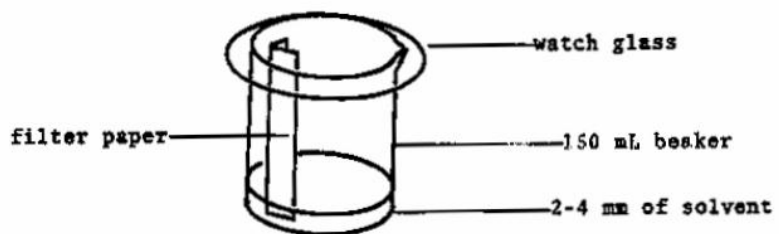
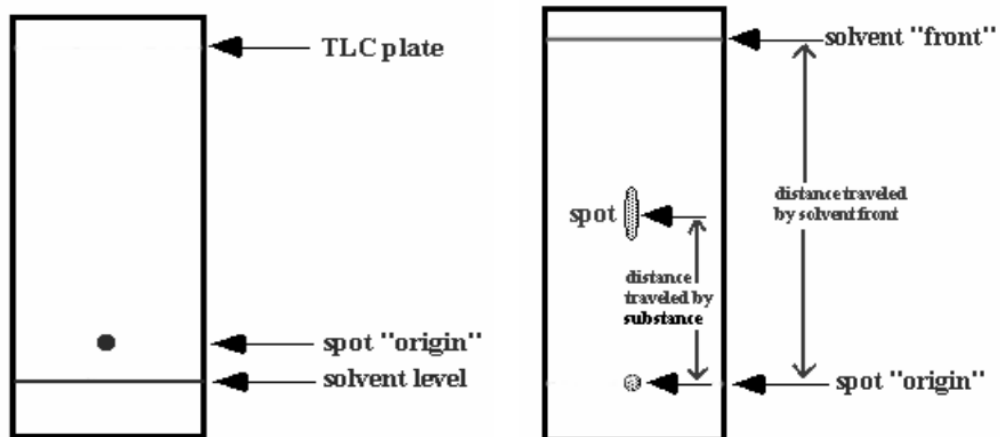
Εάν κατά τη διάρκεια της μέτρησης έχουμε φόρτιση της επιφάνειας, παρατηρείται ανάκλαση της εκπεμπόμενης ακτίνας, πράγμα που φαίνεται στην εικόνα και έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της εκπομπής δευτερευόντων ηλεκτρονίων. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί ή με τη χρήση ανιχνευτή για μη αγώγιμα υλικά σε περιβάλλον χαμηλού κενού, ή με την χρήση αγώγιμων επικαλυπτικών στρώματων. Το στρώμα πρέπει να είναι αρκετά παχύ ούτως ώστε να δημιουργεί ένα αγώγιμο μονοπάτι, αλλά και όσο γίνεται πιο λεπτό, για να αποφευχθεί η κάλυψη των λεπτομερειών. Συνήθως χρησιμοποιείται στρώμα από χρυσό, γραφίτη ή λευκόχρυσο. (19)

### **2.3.3 Μέθοδος TLC**

Σε αυτή τη χρωματογραφική τεχνική χρησιμοποιούνται γυάλινες ή αλουμινένιες πλάκες επιστρωμένες με μια λεπτή στοιβάδα στατικής φάσης. Η στατική φάση συνήθως είναι γέλη πυριτίου ή λιγότερο συχνά οξείδιο αργιλίου, κυτταρίνη κτλ. Το διάλυμα του υπό εξέταση δείγματος τοποθετείται υπό τη μορφή κηλίδας στην αρχή της πλάκας σε απόσταση περίπου 2 cm. Στη συνέχεια η πλάκα τοποθετείται όρθια εντός αεροστεγούς θαλάμου στον οποίο έχει ήδη εισαχθεί κατάλληλο σύστημα διαλυτών σε ύψος κάτω από αυτό της κηλίδας. Οι διαλύτες πρέπει να έχουν τοποθετηθεί εντός του θαλάμου τουλάχιστον 10 min πριν την τοποθέτηση της πλάκας ώστε να έχει κορεσθεί ο υπερκείμενος χώρος από τους ατμούς των διαλυτών. Ακολούθως ο διαλύτης αφήνεται να ανέλθει με τη βοήθεια τριχοειδών φαινομένων (περίπου 10-20 min, ανάλογα με το ύψος της πλάκας) μέχρι το μέτωπο του διαλύτη να φθάσει λίγα εκατοστά πριν το τέλος της πλάκας. Ύστερα, η πλάκα αποσύρεται και στεγνώνεται με ρεύμα αέρα. Οι διάφορες ουσίες που περιέχονται στο υπό εξέταση δείγμα μετακινούνται επί της πλάκας με διαφορετική ταχύτητα ανάλογα με την πολικότητα τους και εμφανίζονται με τη μορφή διακριτών κηλίδων. Η παρατήρηση των κηλίδων γίνεται με εξέταση στο υπεριώδες φως (254 ή 356 nm) ή μετά από ψεκασμό με ειδικά αντιδραστήρια.

Από το χρώμα των κηλίδων στο ορατό, από την απορρόφηση στο υπεριώδες και ανάλογα με το χρησιμοποιηθέν αντιδραστήριο μπορεί να εξαχθούν συμπεράσματα για την κατηγορία των ουσιών που παρατηρούμε (φλαβονοειδές, αλκαλοειδές, σάκχαρο κτλ).





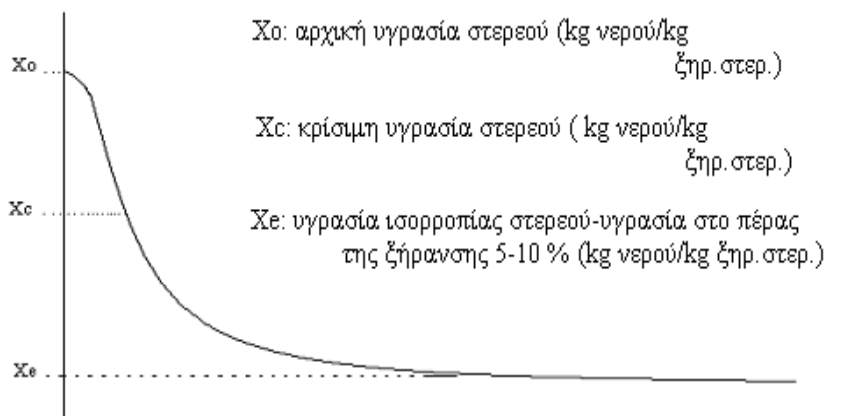
## 3 Πειραματική μελέτη

### 3.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση των διαφορετικών μεθόδων ξήρανσης στις ιδιότητες του υποφαούς. Έγινε ξήρανση με αέρα, με κατάψυξη και με επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση μούρων, πούλπας, φύλλων και σπόρων υποφαούς. Μετρήθηκαν οι αρχικές και οι τελικές υγρασίες των προϊόντων, καθώς επίσης έγινε υπολογισμός των ενδιάμεσων υγρασιών με σκοπό την εύρεση των κινητικών ξήρανσης. Κατά την διεργασία ξήρανσης μούρων και πούλπας και με τις τρεις μέθοδος έγινε επίσης μέτρηση της μεταβολής χρώματος των προϊόντων. Τα τελικά ξηρά προϊόντα υποβλήθηκαν στην διαδικασία υπολογισμού δεικτών απορρόφησης λαδιού και νερού και καταγράφηκαν τα αποτελέσματα. Τέλος πάρθηκαν φωτογραφίες των τελικών προϊόντων με την χρήση στερεοσκοπίου.

Σύντομο τυπολόγιο ξήρανσης :

$X = (w_{αρχ} - w) / w_{αρχ} \quad (1)$	<p>όπου X: ποσοστό υγρασίας επί υγρής βάσης  <math>w_{αρχ}</math> : το αρχικό βάρος του δείγματος  <math>w</math>: το βάρος του δείγματος μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή</p>
$X = (w_{αρχ} - w) / w_{τελ} \quad (2)$	<p>όπου X: ποσοστό υγρασίας επί ξηρής βάσης  <math>w_{αρχ}</math> : το αρχικό βάρος του δείγματος  <math>w</math>: το βάρος του δείγματος μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή  <math>w_{τελ}</math> : το τελικό βάρος του ξηρού δείγματος</p>
$X_{θεωρ} = X_e + (X_o - X_e) * e^{-kt} \quad (3)$	<p>όπου <math>X_{θεωρ}</math>: θεωρητικό ποσό υγρασίας  <math>X_e</math>: ποσοστό υγρασίας ισορροπίας μετά το πέρας της ξήρανσης  <math>X_o</math>: ποσοστό αρχικής υγρασίας  <math>k</math>: σταθερά ξήρανσης</p>



## 3.2 Ξήρανση

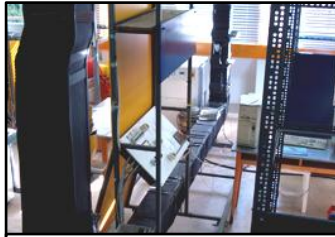
### 3.2.1 Υλικά

Χρησιμοποιήθηκαν φύλλα και μούρα ιπποφαούς υποείδους rhamnoides από περιοχές της Σιβηρίας τα οποία συλλέχτηκαν τον Αύγουστο του 2011. Μετά την παραλαβή τα φρέσκα φρούτα και φύλλα αποθηκεύτηκαν υπό κατάψυξη στους -30ο C καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων. Ο παραγωγός μας προμηθέψε και με ήδη ξήρα φύλλα και μούρα από ηλιακή ξήρανση. Για την παραλαβή σπόρων και πούλπας, αποψύχτηκαν δείγματα μούρων τα οποία και ζουλίχτηκαν για την απομάκρυνση του χυμού τους και στην συνέχεια έγινε διαχωρισμός με το χέρι των σπορίων από την φλούδα και τον πολτό τους. Τα δείγματα σπόρων και πούλπας καθώς και ο φρεσκοστημένος χυμός στην συνέχεια αποθηκευτήκαν πάλι στην κατάψυξη μέχρι να χρησιμοποιηθούν για το πείραμα. Μετά το πέρας της διαδικασίας της ξήρανσης τα ξηρά προϊόντα αποθηκεύονταν προσωρινά σε ξηραντήρα και στην συνέχεια φυλάσσονταν σε αεροστεγή συσκευασία στην κατάψυξη.

### 3.2.2 Εξοπλισμός

Τα πειράματα της ξήρανσης πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και χρησιμοποιήθηκε ο εξής εξοπλισμός:

- A. Πνευματικός ξηραντήρας (προβιομηχανικής κλίμακας του εργαστηρίου "Σχεδιασμού και ανάλυσης διεργασιών"
- B. Μονάδα ξήρανσης με κατάψυξη (Leybold-Heraeus GT 2A, Koln, Germany)
- C. Μονάδα γήρανσης υλικών
- D. Μονάδα ξήρανσης υπό κενό-Φούρνος κενού (Sanyo Gallenkamp PLC, Leicester, England)
- E. Φούρνος έψησης (Binder BD, Tuttlingen, Germany)
- F. Μονάδα Φυγοκέντρισης Nuve, NF400 (Turkey)
- G. Στερεομικροσκόπιο (Olympus, SZ)
- H. Χρωματόμετρο- Φωτόμετρο MiniScan XE (Hunter Associates Laboratory Inc, Reston, Virginia)
- I. Ζυγός ακριβείας (Kern ABS/ABJ, Balingen, Germany)



Μονάδα ξήρανση με αέρα



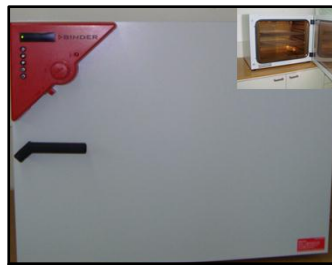
Μονάδα ξήρανση με κατάψυξη



Μονάδα γήρανσης υλικών



Φούρνος κενού



Φούρνος Ξήρασης



Μονάδα Φυγοκέντρησης



Στερεομικροσκόπιο



Χρωματόμετρο



Ζυγός ακριβείας

### 3.2.3 Ξήρανση με αέρα

Πραγματοποιήθηκε ξήρανση με ρεύμα αέρα στον εργαστηριακό ξηραντήρα ραφιών σε θερμοκρασία 50° C και ταχύτητα αέρα 1m/s δειγμάτων μούρων, πούλπας και φύλλων ιπποφαούς. Τα δείγματα, τα οποία ήταν αποθηκευμένα στην κατάψυξη, αφέθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έως ότου ξεπαγώσουν. Στην συνέχεια, ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε ειδικούς περιέκτες στα ράφια του ξηραντήρα όπου και ξεκίνησε η ξήρανση. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα τα δείγματα απομακρύνονταν από τον ξηραντήρα, ζυγίζονταν, καταγραφόταν το βάρος τους στον συγκεκριμένο χρόνο και επανατοποθετούνταν στον εργαστηριακό ξηραντήρα. Μετά το πέρας της ξήρασης, τα δείγματα αποθηκεύονταν σε ξηραντήρα ώστε να σταθεροποιηθούν και ζυγίζονταν ξανά. Αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε άλλες δύο φορές για δείγματα μούρων, πούλπας και φύλλων ιπποφαούς και καταγράφηκαν τα αποτελέσματα. Τα ξηρά προϊόντα τοποθετήθηκαν σε μονάδα ξήρασης υπό κενό για 24h υπό 70° C ώστε να απομακρυνθεί η απομένουσα υγρασία και καταγράφηκε το τελικό τους βάρος.

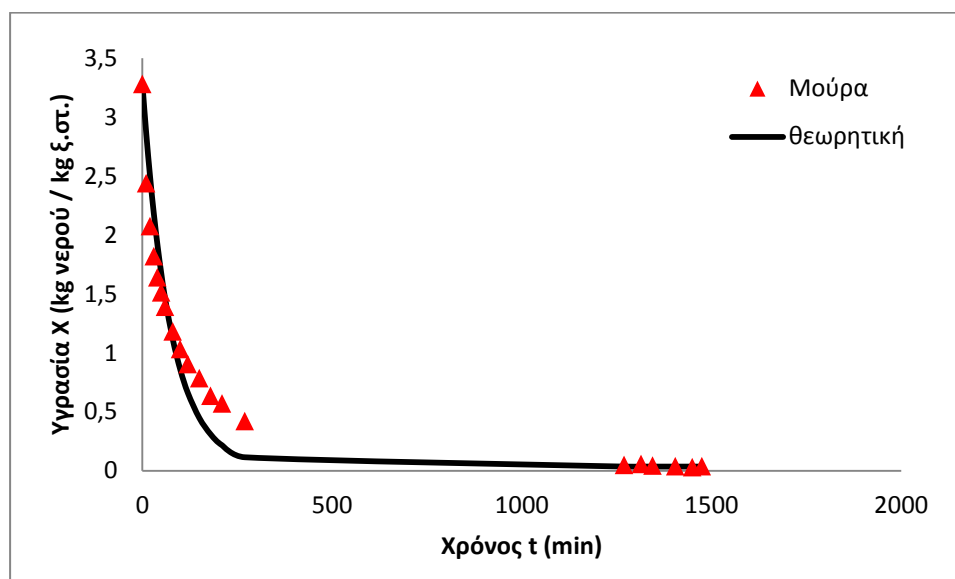
Από την μεταβολή του βάρους των προϊόντων υπολογίστηκε το νερό που εξατμίστηκε και συνεπώς η μεταβολή της υγρασία του κάθε δείγματος. Από τις επαναλήψεις των

ξηράνσεων που πραγματοποιήθηκαν υπολογίστηκε η μέση μεταβολή υγρασίας επί ξηρής βάσης με την βοήθεια του αντίστοιχου τύπου (2) για κάθε είδος δείγματος (μούρα, πούλπα, φύλλα) κατά την διάρκεια της ξήρανσης. Δίνεται η μεταβολή τις υγρασίας επί ξηρής βάσης καθώς και η τυπική απόκλιση τους για κάθε είδος δείγματος.

Με δεδομένη την υγρασία ισορροπίας μετά το πέρας της ξήρανσης  $X_e$  (kg νερού / kg ξ.στ.) και το ποσοστό αρχικής υγρασίας  $X_0$  (kg νερού / kg ξ.στ.), υπολογίστηκε η μεταβολή της θεωρητικής υγρασίας  $X_{θεωρ}$ , που δίνεται από τον τύπο (3) και με χρήση solver στο excel προέκυψαν οι σταθερές (k) ξήρανσης κάθε είδους δείγματος.

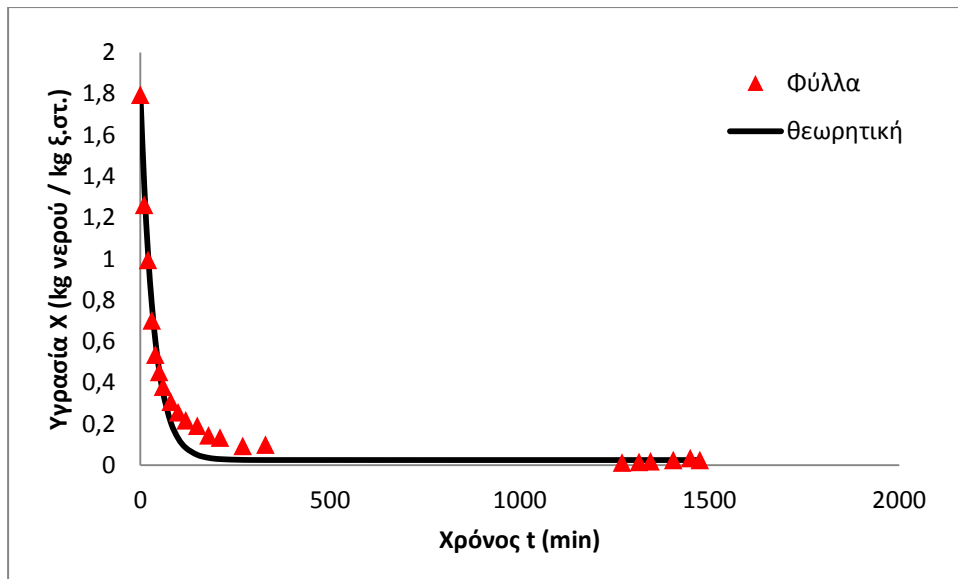
Στα διαγράμματα που ακολουθούν δίνεται η μεταβολή της υγρασίας επί ξηρής βάσης σε συνάρτηση με το χρόνο και η καμπύλη θεωρητικής υγρασίας από την οποία προέκυψε η σταθερά ξήρανσης k.

Για τα μούρα:



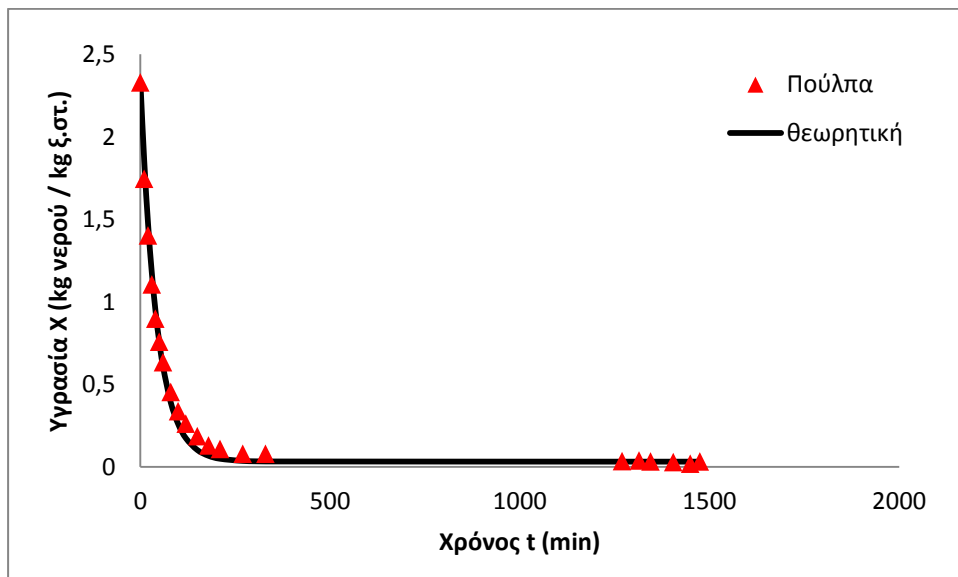
$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0138
$X_e$ (kg νερού / kg ξ. στ.)	0,0368
$X_0$ (kg νερού / kg ξ. στ.)	3,2796

Για τα φύλλα:



$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0284
$X_e$ (kg νερού / kg ξ. στ.)	0,0251
$X_o$ (kg νερού / kg ξ. στ.)	1,7949

Για την πούλπα:



$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0232
$X_e$ (kg νερού / kg ξ. στ.)	0,0321
$X_o$ (kg νερού / kg ξ. στ.)	2,3289

Παρατηρούμε ότι η υγρασία και των τριών ειδών μειώνεται με το χρόνο. Η μεταβολή της υγρασίας είναι έντονη στην αρχή και στην συνέχεια ελαττώνεται έως ότου η υγρασία

φτάσει σε ένα πλατό , όπου η μεταβολή της είναι ελάχιστη. Η ελάττωση του ρυθμού ξήρανσης οφείλεται στην μείωση του ρυθμού μεταφοράς υγρασίας στο εσωτερικό του στερεού. Αυτό συμβαίνει λόγω της μείωσης της περιεχόμενης υγρασίας και αύξησης της αντίστασης που δυσκολεύουν την μεταφορά υγρασίας στο εσωτερικό του στερεού, χωρίς όμως να επηρεάζουν τον ρυθμό εξάτμισης από την επιφάνεια, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ξηρών περιοχών και την ελάττωση του ρυθμού ξήρανσης μέχρι την υγρασία ισορροπίας.

Για τα μούρα η περιοχή έντονου ρυθμού ξήρανσης είναι κοντά στα 0-350 min , για τα φύλλα στα 0-330 min, ενώ για την πούλπα στα 0-270 min.

Η θεωρητική καμπύλη ξήρανσης που προσαρμόστηκε για κάθε είδος μας δείχνει ότι η ξήρανσεις ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης. Οι υπολογιζόμενες σταθερές ξήρανσης μας δείχνουν ότι τα φύλλα με  $k=0,0284 \text{ min}^{-1}$  ξηραίνοντας γρηγορότερα από τα μούρα με  $k=0,0138 \text{ min}^{-1}$  και από την πούλπα με  $k=0,0232 \text{ min}^{-1}$  , πράγμα που φαίνεται και από τα διαγράμματα.

Παρατήρηση:

Στα αρχικά διαγράμματα μεταβολής υγρασίας παρατηρήθηκαν σημεία για τα οποία δεν είχαμε αρκετές πληροφορίες (μόνο μία επανάληψη) ή που παρουσιάζουν μεγάλη απόκλιση σε σχέση με τα υπόλοιπα γειτονικά τους σημεία , γι αυτό κρίθηκε φρόνιμο να μην συμπεριληφθούν στον υπολογισμό της θεωρητικής καμπύλης και κατ' επέκταση της σταθεράς ξήρανσης.

### 3.2.4 Ξήρανση με κατάψυξη

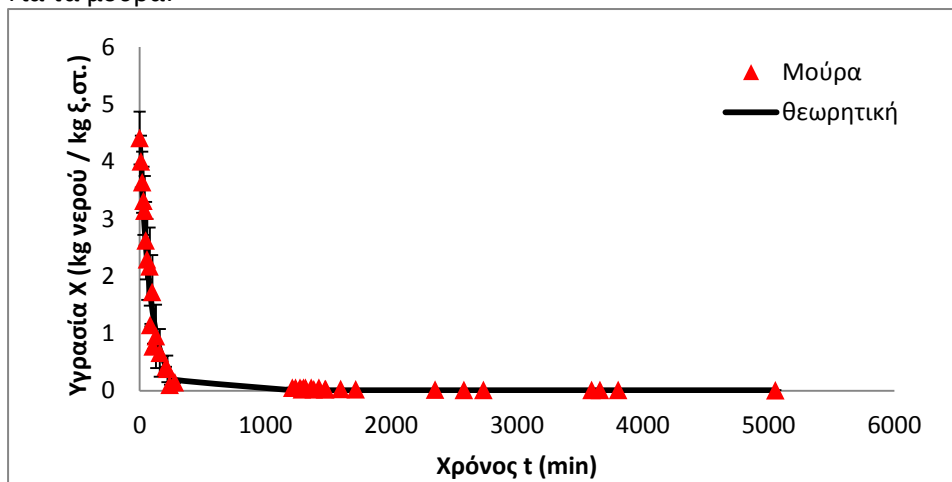
Δείγματα μούρων, πούλπας, φύλλων και σπόρων ζυγίστηκαν και αποθηκεύτηκαν σε προζυγισμένους περιεκτες στην κατάψυξη στους  $-30^{\circ} \text{C}$ . Μέτα από τουλάχιστον 24 ώρες τα προζυγισμένα και κατεψυγμένα πια δείγματα τοποθετήθηκαν στο θάλαμο του ξήραντήρα με κατάψυξη. Η μονάδα ξήρανσης λειτουργεί σε χαμηλή πίεση με την βοήθεια αντλίας ώστε να επιτυγχάνεται εξάχνωση του νερού από τα δείγματα προς ξήρανση. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα η ξήρανση διακοπτόταν και τα δείγματα μεταφέρονταν μέσα σε ξηραντήρα για ζύγιση. Αυτή η διαδικασία επαναλήφτηκε άλλες δύο φορές για δείγματα μούρων, πούλπας , φύλλων και σπόρων υποφαούς και καταγράφηκαν τα αποτελέσματα. Τα τελικά ξηρά προϊόντα τοποθετήθηκαν σε μονάδα ξήρανσης υπό κενό στους  $70^{\circ} \text{C}$  για 24h ώστε να απομακρυνθεί και η απομένουσα υγρασία.

Από την μεταβολή του βάρους των προϊόντων υπολογίστηκε το νερό που εξαχνώθηκε και συνεπώς και η μεταβολή της υγρασία του κάθε δείγματος. . Από τις επαναλήψεις των ξηράσεων που πραγματοποιήθηκαν υπολογίστηκε η μέση μεταβολή υγρασίας επί ξηρής βάσης με την βοήθεια του αντίστοιχου τύπου (2) για κάθε είδος δείγματος (μούρα, πούλπα, φύλλα, σπόρια) κατά την διάρκεια της ξήρανσης. Δίνεται η μεταβολή τις υγρασίας επί ξηρής βάσης καθώς και η τυπική απόκλιση τους για κάθε είδος δείγματος.

Με δεδομένη την υγρασία ισορροπίας μετά το πέρας της ξήρανσης  $X_e$  (kg νερού / kg ξ.στ.) και το ποσοστό αρχικής υγρασίας  $X_0$  (kg νερού / kg ξ.στ.), υπολογίστηκε η μεταβολή της θεωρητικής υγρασίας  $X_{\theta_{\omega\rho}}$ , που δίνεται από τον τύπο (3) και με χρήση solver στο excel προέκυψαν οι σταθερές (k) ξήρανσης κάθε είδους δείγματος.

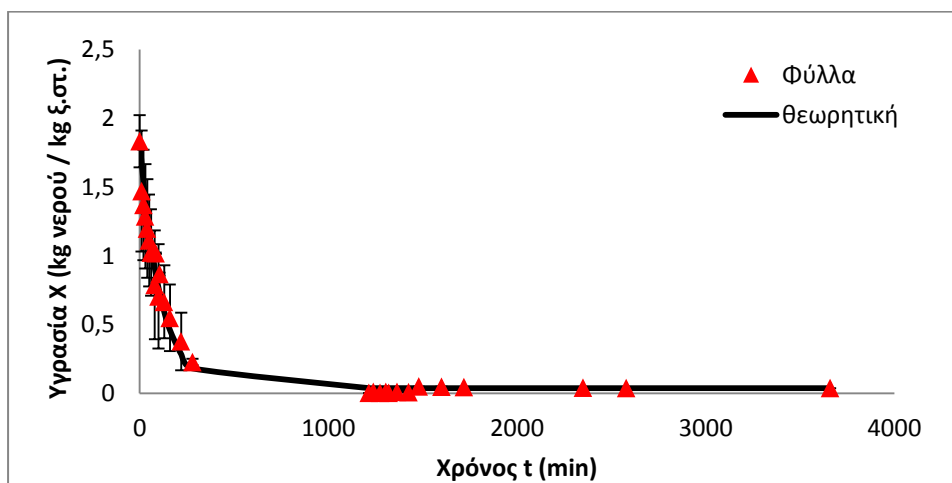
Στα διαγράμματα που ακολουθούν δίνεται η μεταβολή της υγρασίας επί ξηρής βάσης σε συνάρτηση με το χρόνο και η καμπύλη θεωρητικής υγρασίας από την οποία προέκυψε η σταθερά ξήρανσης  $k$ .

Για τα μούρα:



$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0114
$X_e$ (kg νερού / kg ξ. στ.)	0,0078
$X_0$ (kg νερού / kg ξ. στ.)	4,4087

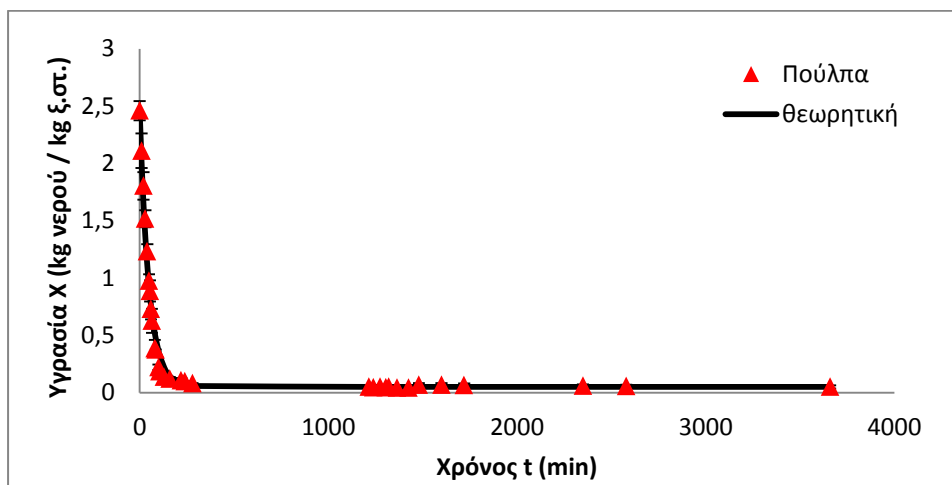
Για τα φύλλα:



$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0090
$X_e$ (kg νερού / kg ξ. στ.)	0,0369
$X_0$ (kg νερού / kg ξ. στ.)	1,8315

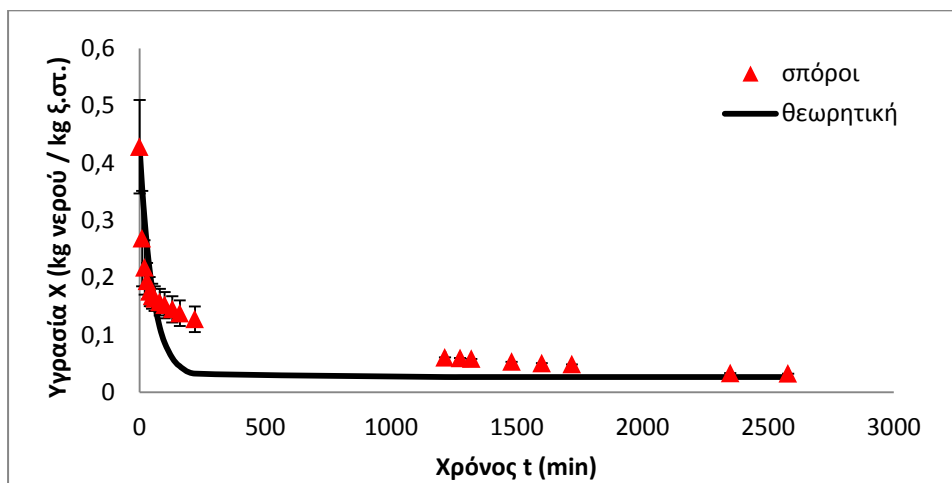


Για την πούλπα:



$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0204
$X_e$ (kg νερού / kg ξ. στ.)	0,0500
$X_0$ (kg νερού / kg ξ. στ.)	2,4601

Για τους σπόρους:



$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0191
$X_e$ (kg νερού / kg ξ. στ.)	0,0264
$X_0$ (kg νερού / kg ξ. στ.)	0,4282

Ομοίως και στην ξήρανση με κατάψυξη παρατηρούμε ότι η υγρασία και των τεσσάρων ειδών μειώνεται με το χρόνο. Η μεταβολή της υγρασίας είναι έντονη στην αρχή και στην συνέχεια ελαττώνεται έως ότου η υγρασία φτάσει σε ένα πλατό, όπου η μεταβολή της είναι ελάχιστη.

Για τα μούρα η περιοχή έντονου ρυθμού ξήρανσης είναι κοντά στα 0-280 min, για τα φύλλα στα 0-300 min, ενώ για την πούλπα στα 0-240 min, ενώ για τα σπόρια 0-220 min.

Η θεωρητική καμπύλη ξήρανσης που προσαρμόστηκε για κάθε είδος μας δείχνει ότι η ξήρανσεις ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης. Οι υπολογιζόμενες σταθερές ξήρανσης μας δείχνουν ότι η πούλπα με  $k=0,0204 \text{ min}^{-1}$  ξηραίνοντας γρηγορότερα από τα μούρα με  $k=0,0114 \text{ min}^{-1}$ , τα φύλλα με  $k=0,0090 \text{ min}^{-1}$  και από τα σπόρια με  $k=0,0191 \text{ min}^{-1}$ , πράγμα που φαίνεται και από τα διαγράμματα.

### 3.2.5 Επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση

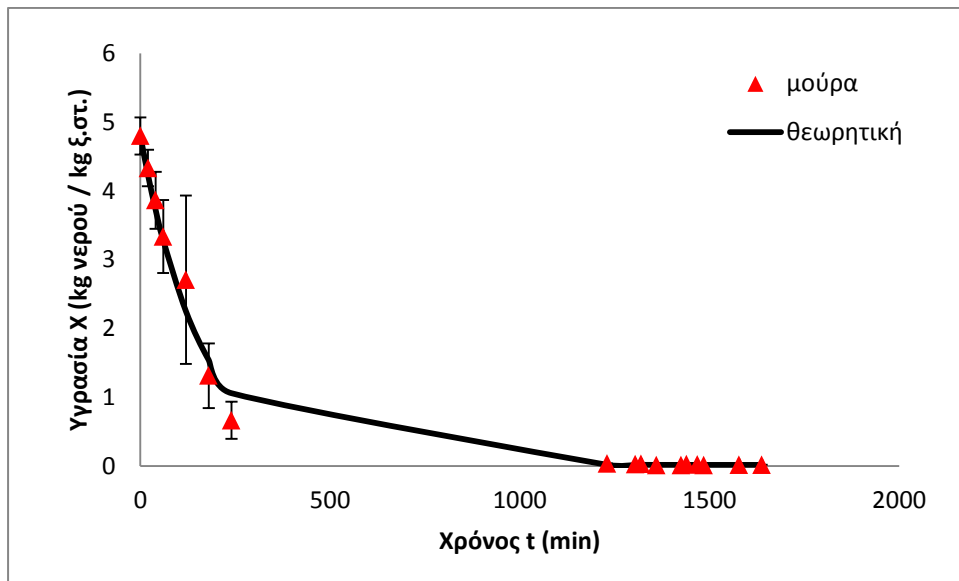
Στην μονάδα γήρανσης υλικών πραγματοποιήθηκε επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση υπό λαμπτήρες ορατής και υπεριώδης ακτινοβολίας. Δείγματα μούρων, πούλπας, φύλλων και σπόρων, τα οποία ήταν αποθηκευμένα στην κατάψυξη, αφέθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έως ότου ξεπαγώσουν. Στην συνέχεια, ζυγίστηκαν τοποθετήθηκαν σε γυάλινους ή πλαστικούς περιέκτες και τοποθετήθηκαν στην μονάδα επιταχυνόμενης ηλιακής ξήρανσης. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα τα δείγματα απομακρύνονταν από την μονάδα, μεταφέρονταν με την βοήθεια ξηραντήρα, ζυγίζονταν και καταγράφονταν τα αποτελέσματα. Τα τελικά ξηρά προϊόντα τοποθετήθηκαν σε μονάδα ξήρανσης υπό κενό στους 70 C για 24h ώστε να απομακρυνθεί η απομένουσα υγρασία και καταγράφηκε το βάρος τους. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε τρεις φορές για κάθε είδος δείγματος με σκοπό των έλεγχο της ακρίβειας της μεθόδου και της επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων.

Από την μεταβολή του βάρους των προϊόντων υπολογίστηκε το νερό που εξατμίστηκε και συνεπώς η μεταβολή της υγρασίας του κάθε δείγματος. Από τις επαναλήψεις των ξηράσεων που πραγματοποιήθηκαν υπολογίστηκε η μέση μεταβολή υγρασίας επί ξηρής βάσης, με σχέση (2), για κάθε είδος δείγματος (μούρα, πούλπα, φύλλα, σπόρια) κατά την διάρκεια της ξήρανσης. Δίνεται η μεταβολή τις υγρασίας επί ξηρής βάσης καθώς και η τυπική απόκλιση τους για κάθε είδος δείγματος.

Με δεδομένη την υγρασία ισορροπίας μετά το πέρας της ξήρανσης  $X_e$  (kg νερού / kg ξ.στ.) και το ποσοστό αρχικής υγρασίας  $X_0$  (kg νερού / kg ξ.στ.), υπολογίστηκε η μεταβολή της θεωρητικής υγρασίας  $X_{\theta_{\text{εωρ}}}$ , που δίνεται από τον τύπο (3) και με χρήση solver στο excel προέκυψαν οι σταθερές (k) ξήρανσης κάθε είδους δείγματος.

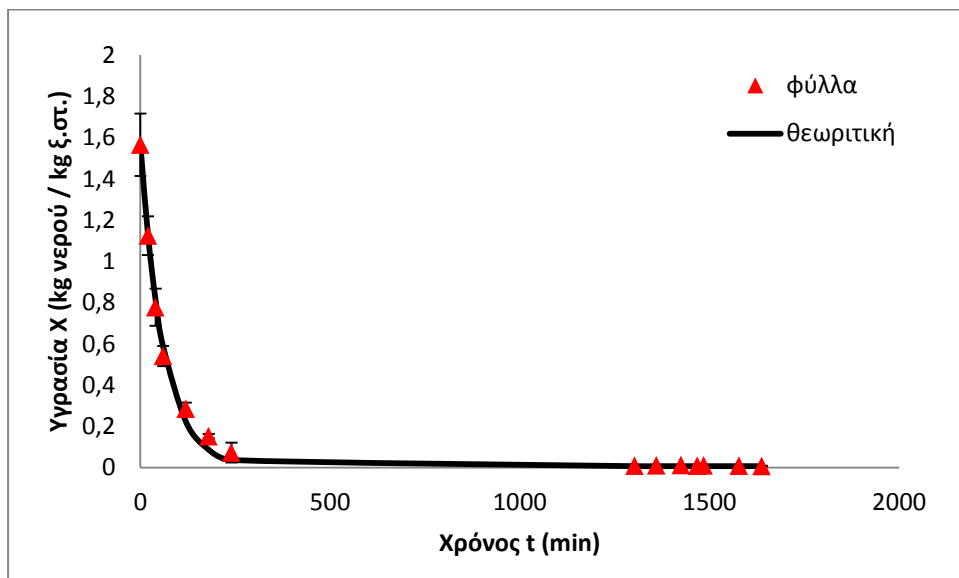
Στα διαγράμματα που ακολουθούν δίνεται η μεταβολή της υγρασίας επί ξηρής βάσης σε συνάρτηση με το χρόνο και η καμπύλη θεωρητικής υγρασίας από την οποία προέκυψε η σταθερά ξήρανσης k.

Για τα μούρα:



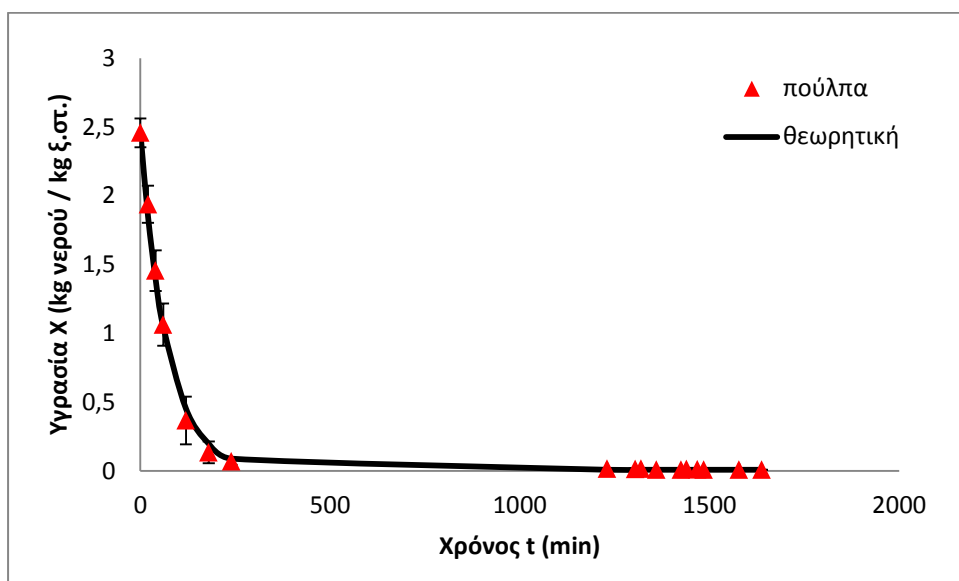
$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0063
$X_e$ (kg νερού / kg ξ. στ.)	0,0173
$X_0$ (kg νερού / kg ξ. στ.)	4,8015

Για τα φύλλα:



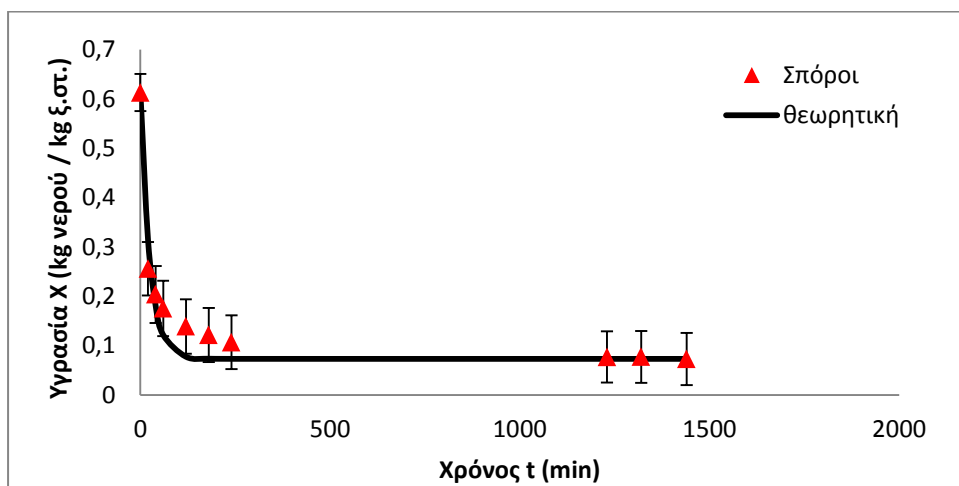
$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0165
$X_e$ (kg νερού / kg ξ. στ.)	0,0074
$X_0$ (kg νερού / kg ξ. στ.)	1,5654

Για την πούλπα:



$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0142
$X_e$ (kg νερού / kg ξ. στ.)	0,0088
$X_0$ (kg νερού / kg ξ. στ.)	2,4586

Για τα σπόρια:



$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0401
$X_e$ (kg νερού / kg ξ. στ.)	0,0730
$X_0$ (kg νερού / kg ξ. στ.)	0,6131

Ομοίως και στην επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση παρατηρούμε ότι η υγρασία και των τεσσάρων ειδών μειώνεται με το χρόνο. Η μεταβολή της υγρασίας είναι έντονη στην αρχή και στην συνέχεια ελαττώνεται έως ότου η υγρασία φτάσει σε ένα πλατό, όπου η μεταβολή της είναι ελάχιστη. Για τα μούρα η περιοχή έντονου ρυθμού ξήρανσης είναι κοντά στα 0-350 min, για τα φύλλα στα 0-260 min, ενώ για την πούλπα στα 0-240 min, ενώ για τα σπόρια 0-240 min.

Η θεωρητική καμπύλη ξήρανσης που προσαρμόστηκε για κάθε είδος μας δείχνει ότι η ξήρανσεις ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης. Οι υπολογιζόμενες σταθερές ξήρανσης μας δείχνουν ότι τα σπόρια με  $k=0,0401 \text{ min}^{-1}$  ξηραίνοντας γρηγορότερα από τα μούρα με  $k=0,0063 \text{ min}^{-1}$ , τα φύλλα με  $k=0,0165 \text{ min}^{-1}$  και από την πούλπα με  $k=0,0142 \text{ min}^{-1}$ , πράγμα που φαίνεται και από τα διαγράμματα.

Παρατήρηση:

Στα αρχικά διαγράμματα μεταβολής υγρασίας παρατηρήθηκαν σημεία για τα οποία δεν είχαμε αρκετές πληροφορίες (μόνο μία επανάληψη) ή που παρουσιάζουν μεγάλη απόκλιση σε σχέση με τα υπόλοιπα γειτονικά τους σημεία, γι αυτό κρίθηκε φρόνιμο να μην συμπεριληφθούν στον υπολογισμό της θεωρητικής καμπύλης και κατ' επέκταση της σταθεράς ξήρανσης.

### 3.2.6 Μέτρηση αρχικής και τελικής υγρασίας

Η υγρασία μετρήθηκε ζυγίζοντας αρχικό και τελικό βάρος δείγματος, πριν την είσοδο του και μετά την παραμονή του στην μονάδα ξήρανσης υπό κενό για 24 ώρες στους 70° C. Ως αρχική υγρασία θεωρήθηκε η υγρασία που περιείχαν τα δείγματα μούρων, πούλπας, σπόρων και φύλλων υποφαιούς, ύστερα από την παραμονή τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έως ότου ξεπαγώσουν (εφόσον ήταν αποθηκευμένα στη κατάψυξη). Ως τελική υγρασία θεωρήθηκε η υγρασία που περιείχαν τα δείγματα μετά από την ξήρανση υπό κενό. Το ποσοστό περιεχόμενης υγρασίας επί υγρής βάσης υπολογίστηκε από την διαφορά βάρους των δειγμάτων πριν και μετά την ξήρανση σύμφωνα με τον τύπο  $X = (w_{\text{αρχ}} - w_{\text{τελ}}) / w_{\text{αρχ}}$  και προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα:

Δείγμα	Ποσοστό Αρχικής Υγρασίας
Μούρα	82% ± 0,6%
Φύλλα	65% ± 0,6%
Πούλπα	71% ± 0,6%
Σπόρια	43,5% ± 0,3%

Δείγμα	Ποσοστό Τελικής Υγρασίας		
	Ξήρανση με αέρα	Ξήρανση με κατάψυξη	Επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση
Μούρα	3,5%	1,1%	1,7%
Φύλλα	2,5%	3,5%	0,7%
Πούλπα	3,1%	4,7%	0,9%
Σπόρια	-	2,6%	1,6%

Παρατηρείται ότι τα μούρα παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας, μετά ακολουθούν με φθίνουσα σειρά η πούλπα, που αποτελεί τον πολτό των μούρων, τα φύλλα και τέλος τα σπόρια. Μετά την ξήρανση η τελική υγρασία που μετρήθηκε σε φούρνο κενού όπου παρατηρήθηκε ότι την μεγαλύτερη διαφορά βάρους παρουσίασαν τα προϊόντα ξήρανσης με κατάψυξη, δείχνοντας αυξημένα ποσοστά τελικής υγρασίας φύλλων και πούλπας σε σύγκριση με τα αντίστοιχα της ξήρανσης με αέρα και τις επιταχυνόμενης ηλιακής ξήρανσης.

### 3.2.7 Μέτρηση απορρόφησης λαδιού και νερού

#### 3.2.7.1 Προετοιμασία υλικών

Ξηρά φύλλα, μούρα και πούλπα από ξήρανση με κατάψυξη, με αέρα και επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση, ψιλοκόφτηκαν με μπλέντερ και φυλάχτηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες για μετέπειτα χρήση τους στη μέτρηση απορροφητικότητας σε νερό και έλαιο. Στην συνέχεια, καθαροί δοκιμαστικοί σωλήνες με πώμα αριθμήθηκαν και προζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας. Για την απορρόφηση ελαίου χρησιμοποιήθηκαν αραβοσιτέλαιο εμπορίου πυκνότητας  $920 \text{ kg/m}^3$ , ενώ για την απορρόφηση νερού χρησιμοποιήθηκε αφιονισμένο νερό. Για τον υπολογισμό της ικανότητας διαλυτότητας σε νερό χρησιμοποιήθηκαν προζυγισμένα γυάλινα φιαλίδια κατάλληλα για τον φούρνο έψησης.

#### 3.2.7.2 Απορρόφηση λαδιού

Ο δείκτης απορρόφησης λαδιού (ΔΑΕ) καθορίστηκε βάσει της μεθόδου Liadakis, Floridis, Tzia, Oreorouliou (1993). Μέσα σε προζυγισμένους δοκιμαστικούς σωλήνες τοποθετήθηκαν 0,5 g από το κάθε δείγμα μαζί με 3 ml αραβοσιτέλαιο εμπορίου. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες ανακινήθηκαν με vortex για 1 min, αφέθηκαν να ηρεμήσουν για 30 min και στην συνέχεια φυγοκεντρήθηκαν για 20 min στα 3000 rpm. Το υπερκείμενο υγρό απορρίφτηκε και ζυγίστηκε ο δοκιμαστικός σωλήνας με το υπόλειμμα και υπολογίστηκε ο δείκτης απορρόφησης λαδιού ως εξής:  $\Delta AE = V_{oil}/m_s$ , όπου  $V_{oil}$  είναι ο όγκος του ελαίου που απορροφήθηκε από το δείγμα (mL) και  $m_s$  είναι η μάζα του δείγματος (g). Οπότε προέκυψαν οι παρακάτω δείκτες απορρόφησης λαδιού για τα διαφορετικά ξηρά προϊόντα:

- Για τα φύλλα:

Μέθοδος	m δείγματος	m σωλήνα	m σωλ. μετά	$V_{oil}$	ΔΑΕ	Μ.Ο.	Τυπική απόκλιση
Ξήρανση με αέρα	0,5013	10,9135	12,8528	1,5630	3,1180	3,1061	0,0168
	0,5022	10,7969	12,7287	1,5539	3,0942		
Επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση	0,5009	10,8097	12,8205	1,6412	3,2765	3,2587	0,0252
	0,4998	10,6638	12,6538	1,6198	3,2409		
Ξήρανση με κατάψυξη	0,5002	11,0573	13,4341	2,0398	4,0779	4,0495	0,0402
	0,5009	10,8913	13,2452	2,0141	4,0210		

- Για τα μούρα:

Μέθοδος	m δείγματος	m σωλήνα	m σωλ. μετά	V <sub>oil</sub>	ΔΑΕ	Μ.Ο.	Τυπική απόκλιση
Ξήρανση με αέρα	0,4997	11,2806	12,3448	0,6136	1,2279	1,2175	0,0147
	0,4996	10,9858	12,0402	0,6030	1,2071		
Επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση	0,5006	10,9816	12,2407	0,8245	1,6469	1,5954	0,0728
	0,5000	11,0508	12,2610	0,7720	1,5439		
Ξήρανση με κατάψυξη	0,5016	10,9485	12,2420	0,8608	1,7160	1,7272	0,0158
	0,5002	11,2725	12,5727	0,8696	1,7384		

- Για την πούλλα:

Μέθοδος	m δείγματος	m σωλήνα	m σωλ. μετά	V <sub>oil</sub>	ΔΑΕ	Μ.Ο.	Τυπική απόκλιση
Ξήρανση με αέρα	0,5002	11,2717	12,6708	0,9771	1,9533	1,9937	0,0571
	0,5007	11,1836	12,6213	1,0185	2,0341		
Επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση	0,5000	11,0266	12,4246	0,9761	1,9522	1,8872	0,0919
	0,5004	10,4203	11,7596	0,9118	1,8222		
Ξήρανση με κατάψυξη	0,5011	11,2725	12,9846	1,3163	2,6268	2,6081	0,0265
	0,5011	11,1640	12,8588	1,2975	2,5893		

Παρατηρείται ότι τα προϊόντα ξήρανσης με κατάψυξη παρουσιάζουν καλύτερη απορρόφηση λαδιού από αυτά των άλλων ξηράσεων.

### 3.2.7.3 Απορρόφηση νερού

Για την μέτρηση της απορρόφησης νερού χρειαστήκαν, ομοίως, προζυγισμένοι δοκιμαστικοί σωλήνες, μέσα στους οποίους τοποθετήθηκαν 0,2 g από κάθε δείγμα μαζί με 5 ml απιονισμένο νερό. Όπως υποβάλει η μέθοδος Anderson, Conway, Perplinski (1970), οι δοκιμαστικοί σωλήνες ανακινήθηκαν με vortex για 2 min και φυγοκεντρήθηκαν για 20 min στα 3000 rpm. Το υπερκείμενο υγρό τοποθετήθηκε σε προζυγισμένα φιαλίδια ζύγισης. Το υπόλειμμα ζυγίσθηκε και υπολογίσθηκε ο δείκτης απορρόφησης νερού (ΔΑΝ) ως εξής:  $\Delta N = m_g/m_s$ , όπου το  $m_g$  αντιστοιχεί στη μάζα του υπολείμματος (g) ενώ το  $m_s$  αναφέρεται στη μάζα του δείγματος (g). Οπότε προέκυψαν οι παρακάτω δείκτες απορρόφησης νερού για τα διαφορετικά ξηρά προϊόντα:

- Για τα φύλλα:

Μέθοδος	m δείγματος	m σωλήνα	m σωλ. μετά	ΔΑΝ	Μ.Ο.	Τυπική απόκλιση
Ξήρανση με αέρα	0,2005	10,7196	11,7517	5,1476	5,2560	0,1532
	0,2001	11,2728	12,3462	5,3643		
Επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση	0,1999	11,1754	12,3064	5,6578	5,8439	0,2632
	0,1998	10,8222	12,0270	6,0300		
Ξήρανση με κατάψυξη	0,2009	11,0057	12,5513	7,6934	7,5658	0,1804
	0,2008	10,6334	12,1270	7,4382		

- Για τα μούρα:

Μέθοδος	m δείγματος	m σωλήνα	m σωλ. μετά	ΔΑΝ	Μ.Ο.	Τυπική απόκλιση
Ξήρανση με αέρα	0,2008	10,6816	11,3453	3,3053	3,2372	0,0962
	0,2004	11,3099	11,9450	3,1692		
Επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση	0,1997	10,9453	11,5908	3,2323	3,2631	0,0435
	0,2004	13,1177	13,7778	3,2939		
Ξήρανση με κατάψυξη	0,2004	10,9391	11,6958	3,7759	4,0132	0,3356
	0,2008	10,9992	11,8527	4,2505		

- Για την πούλπα:

Μέθοδος	m δείγματος	m σωλήνα	m σωλ. μετά	ΔΑΝ	Μ.Ο.	Τυπική απόκλιση
Ξήρανση με αέρα	0,2007	11,5186	12,4087	4,4350	4,5255	0,1280
	0,2005	11,2733	12,1988	4,6160		
Επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση	0,2000	13,1522	13,9877	4,1775	4,1357	0,0592
	0,2004	10,7217	11,5421	4,0938		
Ξήρανση με κατάψυξη	0,2007	11,1411	12,0251	4,4046	4,4503	0,0646
	0,2000	13,0428	13,9420	4,4960		

Τα προζυγισμένα φυαλιδία με το υπερκείμενο υγρό τοποθετήθηκαν για 24 ώρες στο φούρνο έψησης στους 90° C, με σκοπό τον υπολογισμό του ποσού των ξηρών στερεών και κατ' επέκταση της ικανότητας διαλυτότητας σε νερό, που δίνεται από τον τύπο:  $ΙΔΝ = (m_{ds}/m_s) 100$ , όπου το  $m_{ds}$  αντιστοιχεί στη μάζα των ξηρών στερεών από το υπερκείμενο υγρό (g) και το  $m_s$  αντιστοιχεί στη μάζα του δείγματος (g). Οπότε προέκυψαν οι εξής ικανότητες διαλυτότητας σε νερό:

- Για τα φύλλα:

Μέθοδος	m φυαλ.	m ολ. μετά	ΙΔΝ%	Μ.Ο.	Τυπική απόκλιση
Ξήρανση με αέρα	24,0434	24,0711	13,8155	13,8293	0,0195
	24,1321	24,1598	13,8431		
Επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση	23,7037	23,7382	17,2586	17,5883	0,4662
	22,4905	22,5263	17,9179		
Ξήρανση με κατάψυξη	22,3758	22,4151	19,5620	19,9652	0,5703
	23,6999	23,7408	20,3685		



- Για τα μούρα:

Μέθοδος	m φυαλ.	m ολ. μετά	ΙΔΝ%	Μ.Ο.	Τυπική απόκλιση
Ξήρανση με αέρα	22,1809	22,2376	28,2371	28,8391	0,8514
	22,7157	22,7747	29,4411		
Επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση	22,5416	22,6138	36,1542	36,5152	0,5105
	22,5589	22,6328	36,8762		
Ξήρανση με κατάψυξη	23,7122	23,7662	26,9461	26,5707	0,5310
	22,6613	22,7139	26,1952		

- Για την πούλπα:

Μέθοδος	m φυαλ.	m ολ. μετά	ΙΔΝ%	Μ.Ο.	Τυπική απόκλιση
Ξήρανση με αέρα	27,7325	27,7655	16,4425	17,3484	1,2812
	25,0876	25,1242	18,2544		
Επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση	22,8471	22,8860	19,4500	19,3308	0,1686
	23,0286	23,0671	19,2116		
Ξήρανση με κατάψυξη	26,9313	26,9622	15,3961	15,7231	0,4624
	22,7998	22,8319	16,0500		

Παρατηρείται ότι τα προϊόντα ξήρανσης με κατάψυξη παρουσιάζουν μεγαλύτερο συντελεστή απορρόφησης νερού με εξαίρεση την πούλπα που έχει τιμή ΔΑΝ 4-4,5 για όλες τις διεργασίες. Την μεγαλύτερη ικανότητα διαλυτότητας σε νερό για την πούλπα και τα μούρα παρουσιάζουν τα προϊόντα της επιταχυνόμενης ηλιακής ξήρανσης, ενώ για τα φύλλα τα προϊόντα ξήρανσης με κατάψυξη.

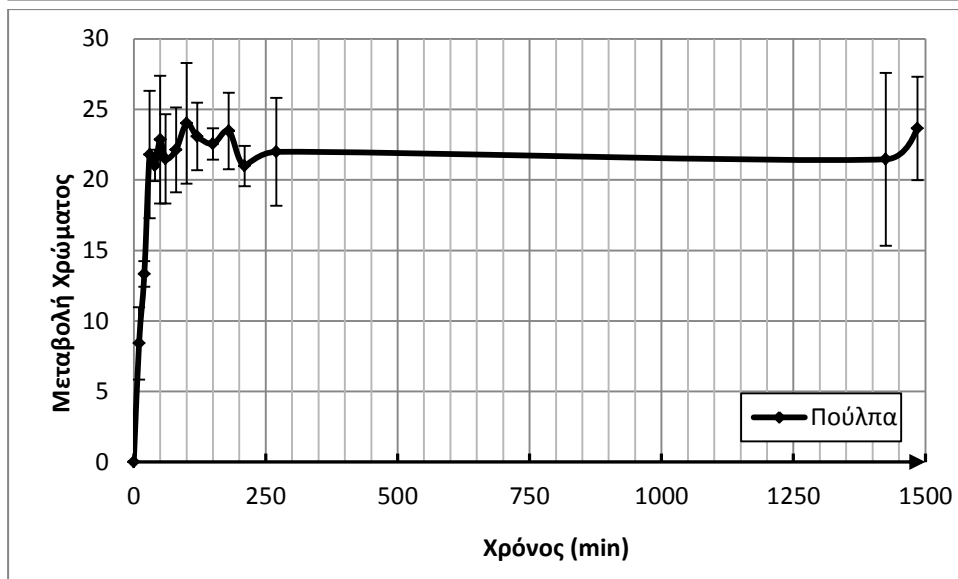
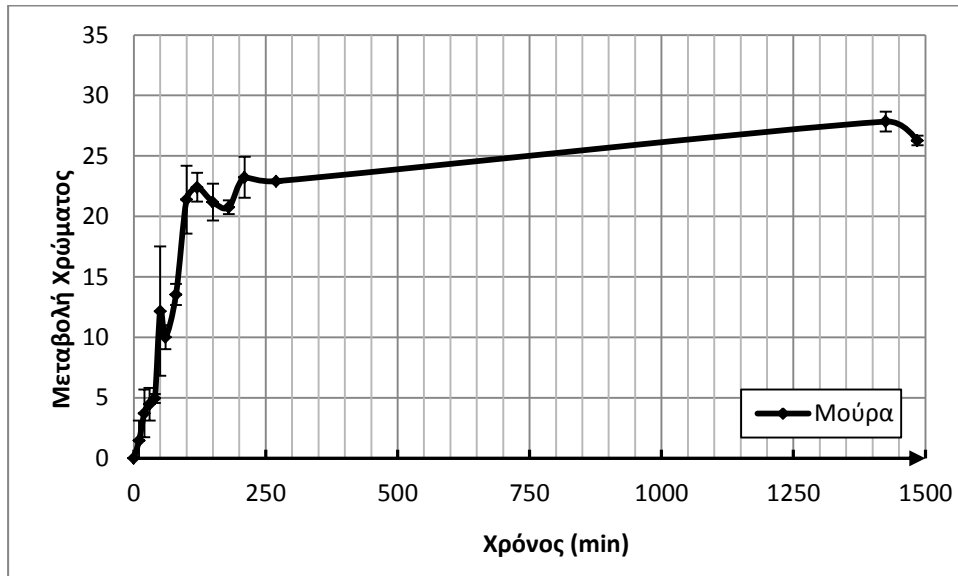
### 3.2.8 Μέτρηση μεταβολής χρώματος

Κατά τις διαδικασίες της ξήρανσης με αέρα, με κατάψυξη και της επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση μούρων και πούλπας χωρίς σπόρους έγινε χρήση φωτόμετρου MiniScan XE (Hunter Associates Laboratory Inc, Reston, Virginia), με διάφραγμα κεφαλής μέτρησης διαμέτρου 4 mm, και υπολογίστηκαν οι μεταβολές του χρώματος των δειγμάτων κατά την ξήρανση. Για κάθε δείγμα, λήφθηκαν τέσσερις επαναληπτικές μετρήσεις ώστε να υπολογιστούν οι τιμές των αδιάστατων παραμέτρων χρώματος  $L$ ,  $a$ ,  $b$ , όπου " $L$ " αντιστοιχεί στη φωτεινότητα, το " $a$ " αντιστοιχεί στις αποκλίσεις του κόκκινου και πράσινου και το " $b$ " στις αποκλίσεις του κίτρινου και του μπλε. Οι τιμές υπολογίστηκαν με βάση το σύστημα μέτρησης χρώματος CIELAB. Ως δείγματα αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν φρέσκα μούρα και πούλπα και ανά τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν μέτρηση της μεταβολής χρώματος.

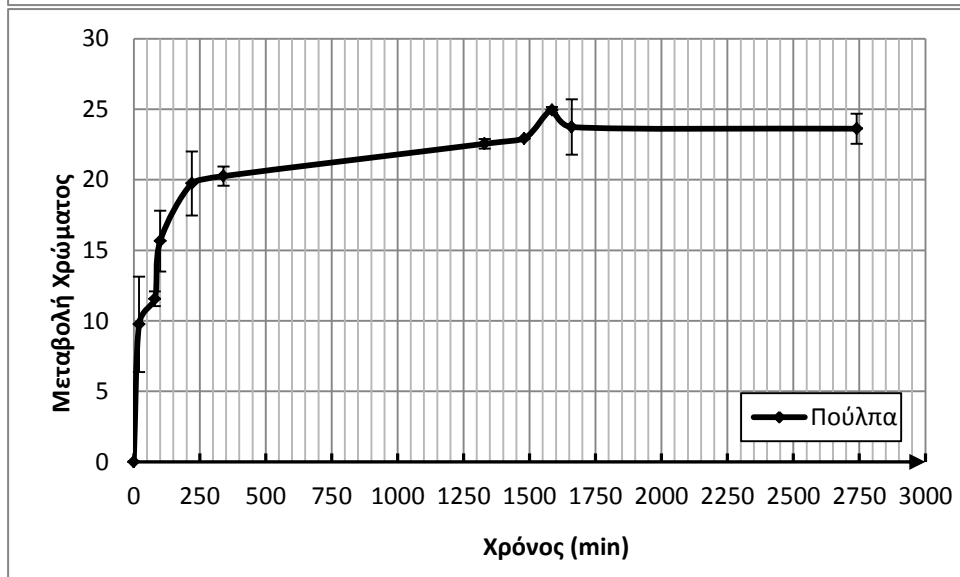
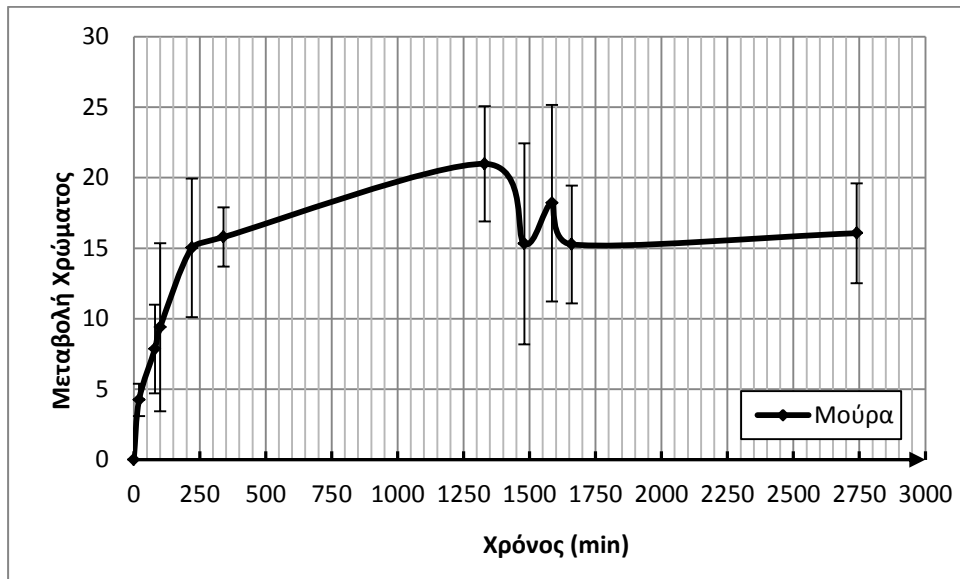
Η μεταβολή του χρώματος ( $\Delta E$ ) υπολογίστηκε σύμφωνα με τη σχέση  $\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$ , όπου  $\Delta L$ ,  $\Delta a$  και  $\Delta b$  είναι οι μεταβολές του  $L$ ,  $a$  και  $b$ , αντίστοιχα, μεταξύ των συγκεκριμένων αποκλίσεων και του προτύπου αναφοράς, ενώ  $\Delta E$  είναι η μεταβολή του

χρώματος. Έτσι προέκυψαν τα παρακάτω διαγράμματα μεταβολής χρώματος ως προς το χρόνο.

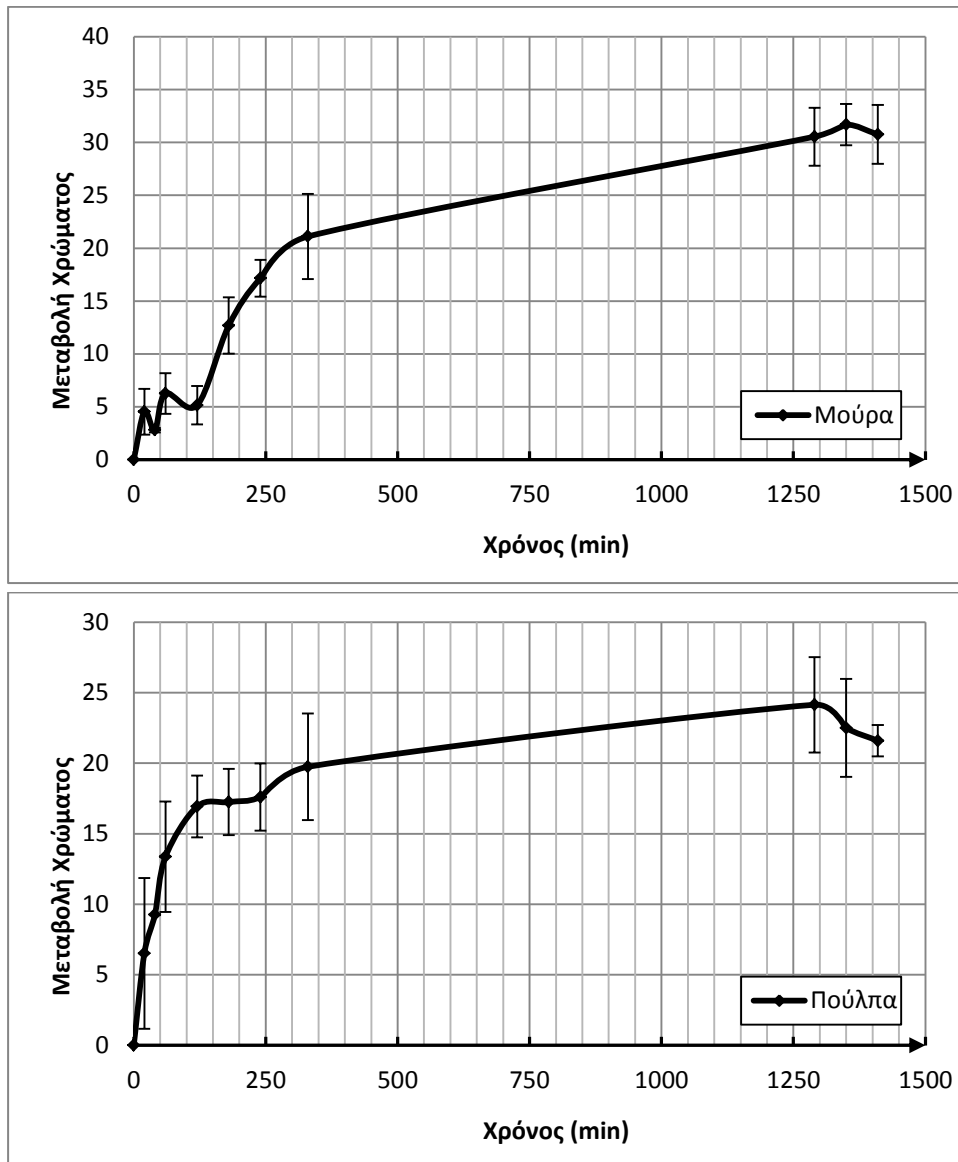
- Στην ξήρανση με αέρα:



- Στην ξήρανση με κατάψυξη:



- Στην επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση:

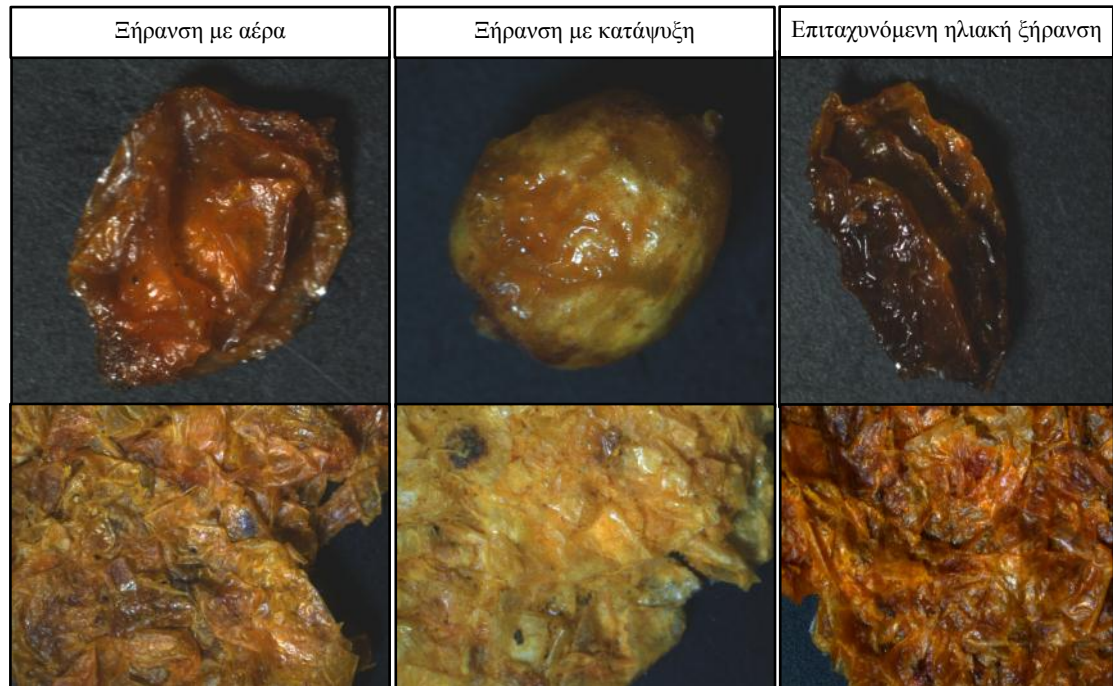


Παρατηρείται ότι η μεταβολή χρώματος είναι πιο απότομη στην ξήρανση με αέρα, ενώ πιο έντονη στην επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση. Στην ξήρανση με κατάψυξη παρατηρήθηκε αλλαγή στην φωτεινότητα του δείγματος και σε αντίθεση με τις άλλες μεθόδους το χρώμα των προϊόντων γινόταν πιο ανοιχτό.

### 3.2.9 Απεικόνιση δομής προϊόντων ξήρανσης

Χρησιμοποιήθηκε στερεομικροσκόπιο (Olympus, SZ) για την λήψη φωτογραφιών σε μεγεθύνσεις 6,7x10, 3,0x10, 1,0x10 και χρόνο έκθεσης 150 για όλα τα ξηρά προϊόντα των διεργασιών με σκοπό την σύγκριση τους.

Δίνονται οι εικόνες των ξηρών προϊόντων μετά από ξήρανση με κατάψυξη, με αέρα και με επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση.



Στην ξήρανση των μούρων και της πούλπας με διαφορετικές μεθόδους παρατηρούνται διαφορές τόσο στο χρώμα τόσο και στην υφή και το σχήμα. Τα προϊόντα επιταχυνόμενης ηλιακής ξήρανσης παρουσιάζουν το πιο σκούρο χρώμα μετά την διεργασία, ακολουθούν τα προϊόντα ξήρανσης με αέρα και τέλος αυτά της ξήρανσης με κατάψυξη. Αυτή η έντονη διαφορά χρώματος μπορεί να οφείλεται σε αντιδράσεις γλυκοζυλίωση αμινοξέων μακρομοριών με αλδεύδες ή κατόνες σακχάρων που παρουσιάζονται πιο έντονα σε προϊόντα χαμηλής υγρασίας. Από τις εικόνες των μούρων παρατηρείται πολύ έντονα η συρρίκνωση των μούρων από επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση και ξήρανση με αέρα, σε αντίθεση με δομή των μούρων από ξήρανση με αέρα που δεν παρουσιάζουν μεταβολή στον όγκο τους.



Τα φύλλα παρουσιάζουν πιο ήπιες μεταβολές σε σχέση με τα μούρα, διότι η απομακρυνόμενη υγρασία δεν προκαλεί τόσο μεγάλες μεταβολές. Παρατηρείται ότι ενώ τα φύλλα ξήρανσης με αέρα και επιταχυνόμενης ηλιακής ξήρανσης παρουσιάζουν χρώμα πιο σκούρο από του αρχικού προϊόντος, τα φύλλα ξήρανσης με κατάψυξη παρουσιάζουν πιο έντονο και ζωηρό χρώμα.

### 3.3 Εκχύλιση

#### 3.3.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι εκχύλισης : η διαδοχική εκχύλιση με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας και η πράσινη μέθοδος εκχύλισης με μικροκύματα. Στην περίπτωση της διαδοχικής εκχύλισης με οργανικούς διαλύτες έγιναν εκχυλίσεις σε ξηρά μούρα και φύλλα, τα οποία προέρχονταν από ηλιακή ξήρανση, ξήρανση με θερμό αέρα και ξήρανση με κατάψυξη. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής: κανονικό εξάνιο, μεθανόλη, οξικός αιθυλεστέρας, 2.Βουτανόλη και νερό. Τα εκχυλίσματα από οξικό αιθυλεστέρα, βουτανόλη και η υδατική φάση υποβλήθηκαν σε χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας. Η εκχύλιση με μικροκύματα πραγματοποιήθηκε σε φρέσκα μούρα και πούλπα στο μηχάνημα Digestion System ,Start D, Milestone . Τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων στάλθηκαν για ανάλυση.

#### 3.3.2 Υλικά

Για την διαδοχική εκχύλιση με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας χρησιμοποιήθηκαν ξηρά μούρα και φύλλα υποφασούς από ηλιακή ξήρανση που μας είχε προμηθεύσει ο παραγωγός, ξηρά μούρα και φύλλα από ξήρανση με κατάψυξη και ξήρανση με αέρα τα οποία ξήραναμε εμείς στο εργαστήριο. Για την εκχύλιση με μικροκύματα χρησιμοποιήθηκαν κατεψυγμένα φρούτα και πούλπα αφού πρώτα αφέθηκαν να ξεπαγώσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στην διαδοχική εκχύλιση χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρια (εξάνιο, μεθανόλη, οξικός αιθυλεστέρας, 2-Βουτανόλη και απιονισμένο νερό) των εργαστηρίων

Οργανικής Χημείας και Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών, ενώ στην εκχύλιση με μικροκύματα δεν έγινε χρήση κανενός διαλύτη.

### 3.3.3 Εξοπλισμός

Για την διαδικασία της εκχύλισης με μικροκύματα χρησιμοποιήθηκε εξοπλισμός του οριζοντίου εργαστηρίου του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, ενώ τα πειράματα των διαδοχικών εκχυλίσεων πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών.

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο εξής:

- A. Microwave (Digestion System ,Start D, Milestone)
- B. Περιστροφικός εξατμιστήρας (Rot evaporator)
- C. Διήθηση υπό κενό
- D. Αντλία εξάτμισης
- E. Ζυγός ακριβείας



Διήθηση υπό κενό



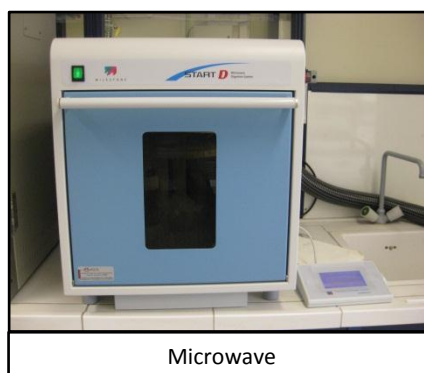
Περιστροφικός εξατμιστήρας



Ζυγός ακριβείας



Αντλία εξάτμισης



Microwave

### 3.3.4 Εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες

Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας διαλύτες αυξανόμενης πολικότητας και συγκεκριμένα :

- Εξάνιο
- Οξικός αιθυλεστέρας
- Βουτανόλη 2
- Απιονισμένο H<sub>2</sub>O

Όλοι οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικής καθαρότητας (analytical reagent).

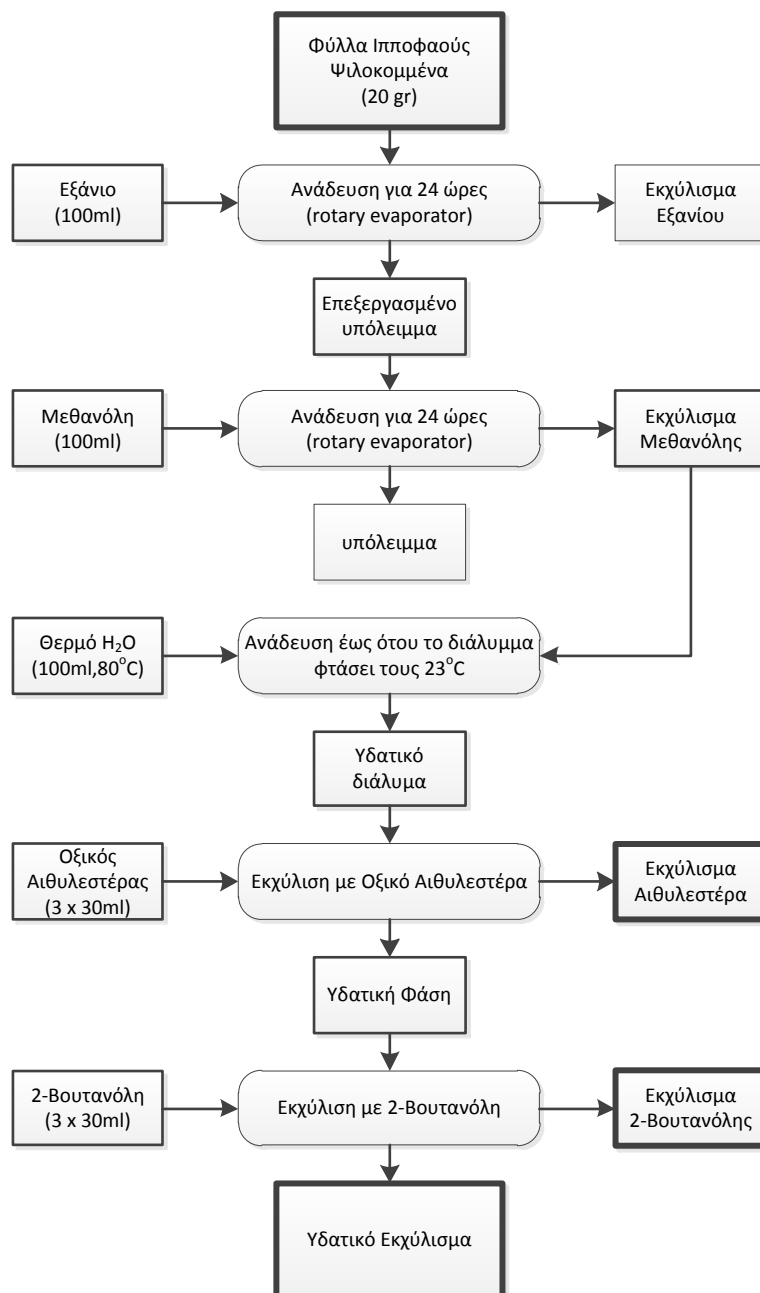
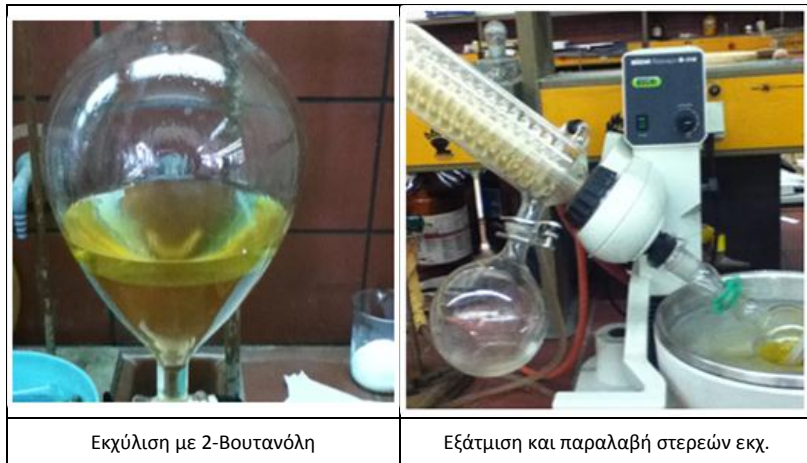
Στο εξάνιο εκχυλίζονται τερπενοειδή και λιπόφιλα συστατικά, τα οποία δεν παρουσιάζουν αντιοξειδωτική δράση. Για τον λόγο αυτό τα εκχυλίσματα του εξανίου δεν αναλύθηκαν περαιτέρω. Στον οξικό αιθυλεστέρα και στην βουτανόλη εκχυλίζονται τα φαινολικά παράγωγα που περιέχονται στα μέρη του φυτού που εξετάζονται, ενώ στο απιονισμένο νερό εκχυλίζονται κατά κύριο λόγο οι πολυσακχαρίτες.

### **Διαδικασία εκχύλισης**

Ψιλοκομμένα φύλλα από ηλιακή ξήρανση αναμείχθηκαν σε αναλογία 1/5 w/v με εξάνιο και τοποθετήθηκαν στο περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator) για ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 ώρες. Στην συνέχεια το μίγμα διηθήθηκε υπό κενό και παραλήφθηκε το διάλυμα εξανίου και φυλάχθηκε σε ογκομετρική φιάλη στο ψυγείο. Τα φύλλα που απέμειναν μετά την διήθηση αναμείχθηκαν με 100 ml μεθανόλη και τοποθετήθηκαν για ανάδευση όπως και προηγουμένως. Το μείγμα διηθήθηκε υπό κενό και το διήθημα εξατμίστηκε στο rot-enevaporator. Το υπόλειμμα της εξάτμισης αναμείχθηκε με 100ml θερμό απιονισμένο νερό και αφέθηκε να αναδεύεται έως ότου φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το διάλυμα που προέκυψε εκχυλίστηκε με οξικό αιθυλεστέρα (3 x 30ml), τα οργανικά εκχυλίσματα ενώθηκαν και πραγματοποιήθηκε ξήρανση με άνυδρο Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Στην συνέχεια, υποβλήθηκε σε ανάλυση TLC, τοποθετήθηκε σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη εξατμίστηκε πλήρως και με την χρήση rot-enevaporator και αντλίας κενού, ξαναζυγίστηκε και αποθηκεύτηκε σε φιαλίδια. Η υδατική φάση που υποβλήθηκε σε εκχύλιση με 2-Βουτανόλη (3 x 30 ml). Οι στοιβάδες διαχωρίζονται, ελέγχονται με TLC και στην συνέχεια εξατμίστηκαν υπό κενό και αποθηκεύτηκαν σε φιαλίδια. Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε και για τα δείγματα φύλλων ξήρανσης με αέρα και με κατάψυξη, όπως και για τα δείγματα μούρων ξήρανσης ηλιακής, με αέρα και με κατάψυξη.





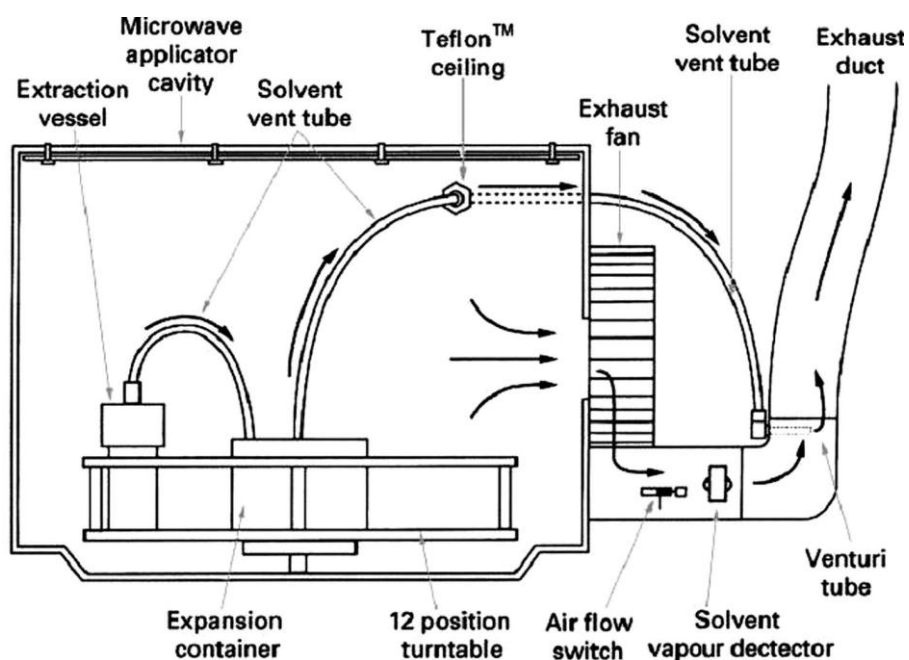


Δίνεται ο πίνακας των αποτελεσμάτων των εκχυλίσεων:

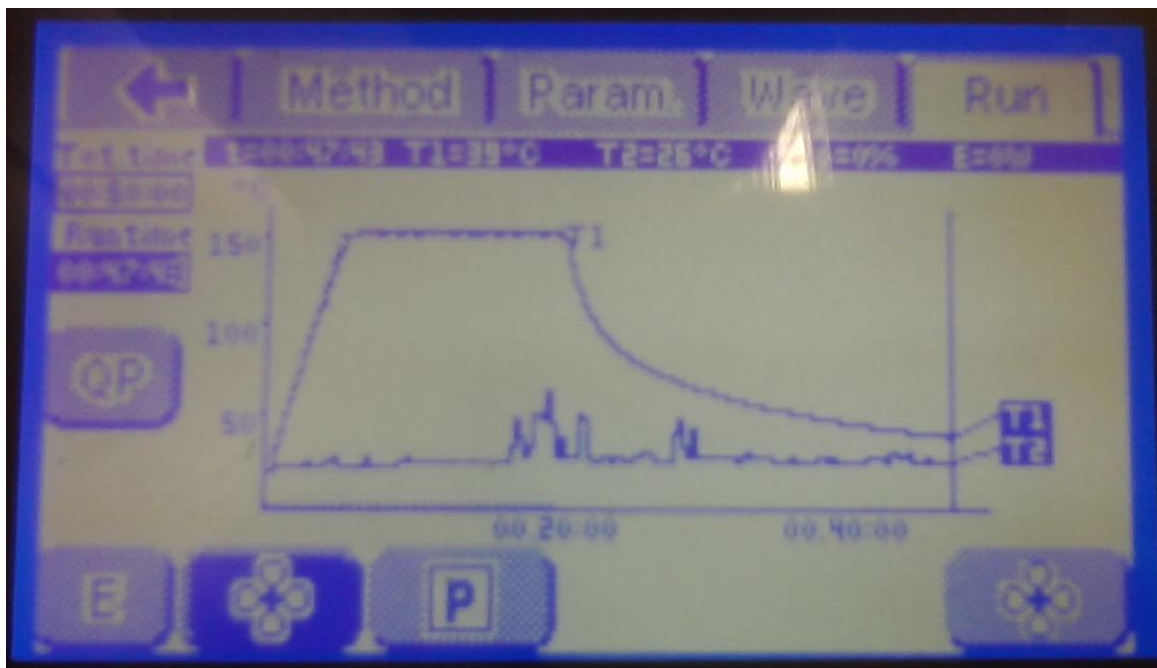
Είδος	Επεξεργασία	Αρχική ποσότητα	Εκχύλισμα EtoAc (g)	Εκχύλισμα 2-Butanol (g)	Εκχύλισμα Υδατικό (g)
Μούρα	Ηλιακής ξήρανσης	20 g	0,58	2,18	4,38
	Ξήρανσης με κατάψυξη	10 g	0,30	1,09	2,47
	Ξήρανσης με αέρα	10 g	0,09	0,63	1,66
Φύλλα	Ηλιακής ξήρανσης	24 g	0,26	0,84	0,78
	Ξήρανσης με κατάψυξη	10 g	0,05	0,59	0,49
	Ξήρανσης με αέρα	10 g	0,23	0,83	1,12

### 3.3.5 Εκχύλιση με μικροκύματα χωρίς χρήση διαλύτη

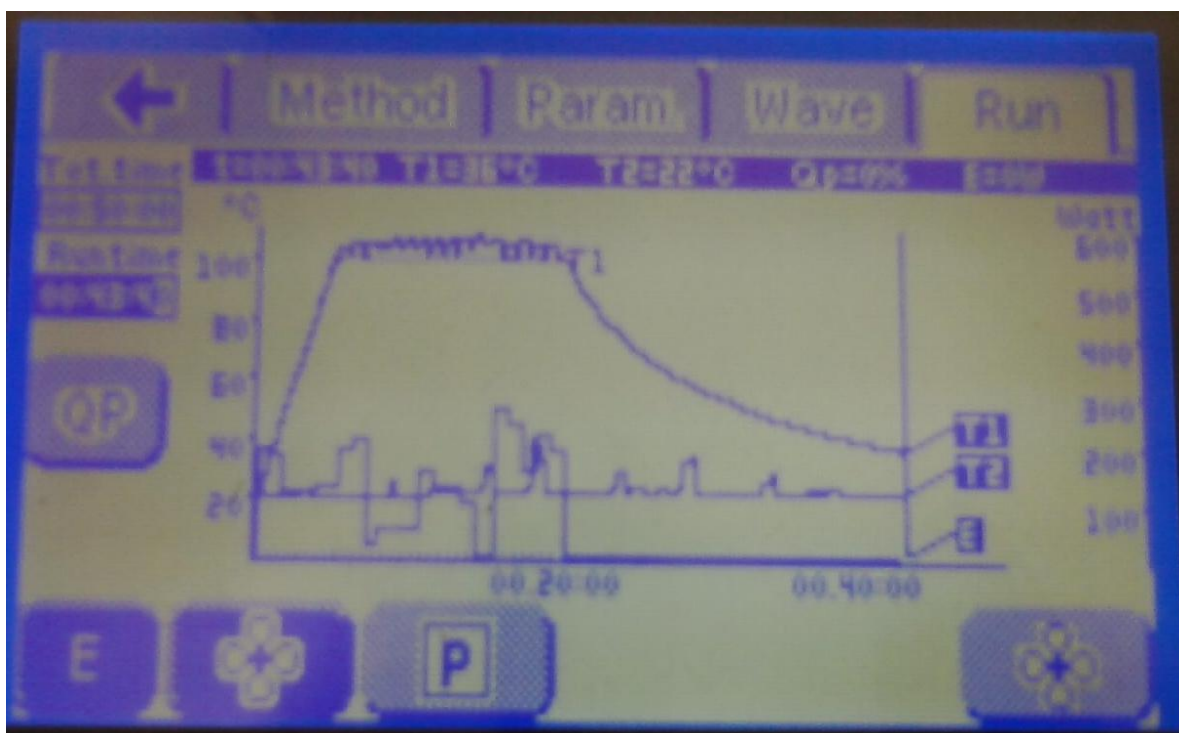
Ζυγίστηκαν περίπου 5 g φρέσκων μούρων και πούλπας και τοποθετήθηκαν σε ειδικό δοχείο εκχυλίσεις του επιστημονικού φούρνου μικροκυμάτων. Πραγματοποιήθηκαν δύο εκχυλίσεις με χρήση μικροκυμάτων, η πρώτη στους 100° C και η δεύτερη στους 150° C. Ο φούρνος μικροκυμάτων ήταν της μορφής του σχήματος που ακολουθεί και μας παρείχε την δυνατότητα να ρυθμίσουμε είτε την θερμοκρασία είτε την ενέργεια που δίνεται μέσω των μικροκυμάτων. Και οι δύο διαδικασίες διαρκούσαν 50 λεπτά και αποτελούνταν από τρία στάδια: 1) 5 min προθέρμανση στην επιθυμητή θερμοκρασία, 2) 15 min στην επιθυμητή θερμοκρασία, 3) 30 min εξαερισμός ώστε τα δείγματα να έρθουν ξανά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Στην παρακάτω εικόνα δίνεται το διάγραμμα θέρμανσης των δειγμάτων υπό σταθερή ενέργεια στους 150 ° C. Από το οποίο ξεχωρίζουν οι θερμοκρασίες του δείγματος (T1) και του σημείου αναφοράς (T2) καθώς και οι χρόνοι της κάθε φάσης.



Ομοίως και στην εικόνα που ακολουθεί δίνονται οι θερμοκρασιακές μεταβολές του δείγματος ως προς το χρόνο, τα χρονικά όρια του κάθε σταδίου της διεργασίας αλλά σύγχρονος και η μεταβολή της ενέργειας (E) των μικροκυμάτων.



Τα εκχυλίσματα των μούρων και της πούλπας συλλέχτηκαν σε τριβλία και αποθηκεύτηκαν στους  $-30^{\circ}\text{C}$ . Τα κατεψυγμένα εκχυλίσματα στην συνέχεια οδηγήθηκαν στην μονάδα ξήρανσης με κατάψυξη από όπου πήραμε τα στερεά συστατικά του και τα στείλαμε για ανάλυση.

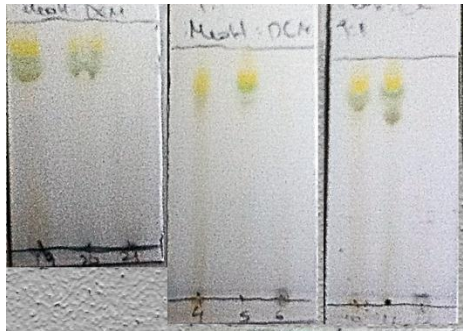
### 3.3.6 Αναλύσεις TLC

Δίνεται η κωδικοποίηση των δειγμάτων και ο διάλυτης που χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση με βάση την οποία αναγράφονται οι αναλύσεις TLC:

Κωδικός	Δείγμα	Διαλύτης
ADKKMK 1	Solar Berries	2.BuOH
ADKKMK 2	S.B	EtoAc
ADKKMK 3	S.B	H2O
ADKKMK 4	Freeze Leaves	2.BuOH
ADKKMK 5	F.L	EtoAc
ADKKMK 6	F.L	H2O
ADKKMK 7	Freeze Berries	2.BuOH
ADKKMK 8	F.B	EtoAc
ADKKMK 9	F.B	H2O
ADKKMK 10	Air Leaves	2.BuOH
ADKKMK 11	A.L	EtoAc
ADKKMK 12	A.L	H2O
ADKKMK 13	Air Berries	2.BuOH
ADKKMK 14	A.B	EtoAc
ADKKMK 15	A.B	H2O
ADKKMK 19	Solar Leaves	2.BuOH
ADKKMK 20	S.L	EtoAc
ADKKMK 21	S.L	H2O

Υστερά από δοκιμαστικές χρωματογραφίες με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας καταλήξαμε να χρησιμοποιούμε διαλύματα MeOH ή MeOH: DCM - 9 :1. Έτσι προέκυψαν οι παρακάτω χρωματογραφίες:





Παρατηρούμε ότι το διάλυμα μεθανόλης τραβάει τα πολικά συστατικά που περιέχει το εκχύλισμα και έτσι δημιουργείται μια νέα κηλίδα μακριά από την γραμμή εκκίνησης. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έδειξαν τα εκχυλίσματα οξικού αιθυλεστέρα και 2- βουτανόλης, τα οποία παρουσιάζουν και έναν χρωματισμό στο ορατό. Ο χρωματισμός αυτός μπορεί να οφείλεται σε χρωστική που μπορεί να έχει κάποιο από τα πολικά μόρια που ανυψώθηκαν.

Σε συνδυασμό με τα φάσματα μάζας, πιστοποιείται ότι στα κλάσματα αυτά εκχυλίστηκαν πολικά συστατικά (φλαβονοειδή και γλυκοζυλιωμένα φλαβονοειδή).

### 3.4 Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης

#### 3.4.1 Εξοπλισμός

- A. Pump P4000 Spectra System, Finnigan  
UV-Vis DAD detector UV6000LP Spectra System, Finnigan  
MS detector Finnigan AQA Thermoquest  
Column: Superspher,100 RP-18, endcapped, 125x2 (4μ) Merck
- B. Επιμεταλλωτής SC7620 Mini Sputter Coater (Quorum Technologies)
- C. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Quanta 200 FEI (2004))



LC-DAD-MS



Επιμεταλλωτής



SEM

#### 3.4.2 LC-DAD-MS

#### Ανάλυση εκχυλίσματος οξικού αιθυλεστέρα

Η ανάλυση του εκχυλίσματος οξικού αιθυλεστέρα των φύλλων υποφαούς που είχαν υποστεί ηλιακή ξήρανση πραγματοποιήθηκε στις εξής συνθήκες:

Gradient elution:

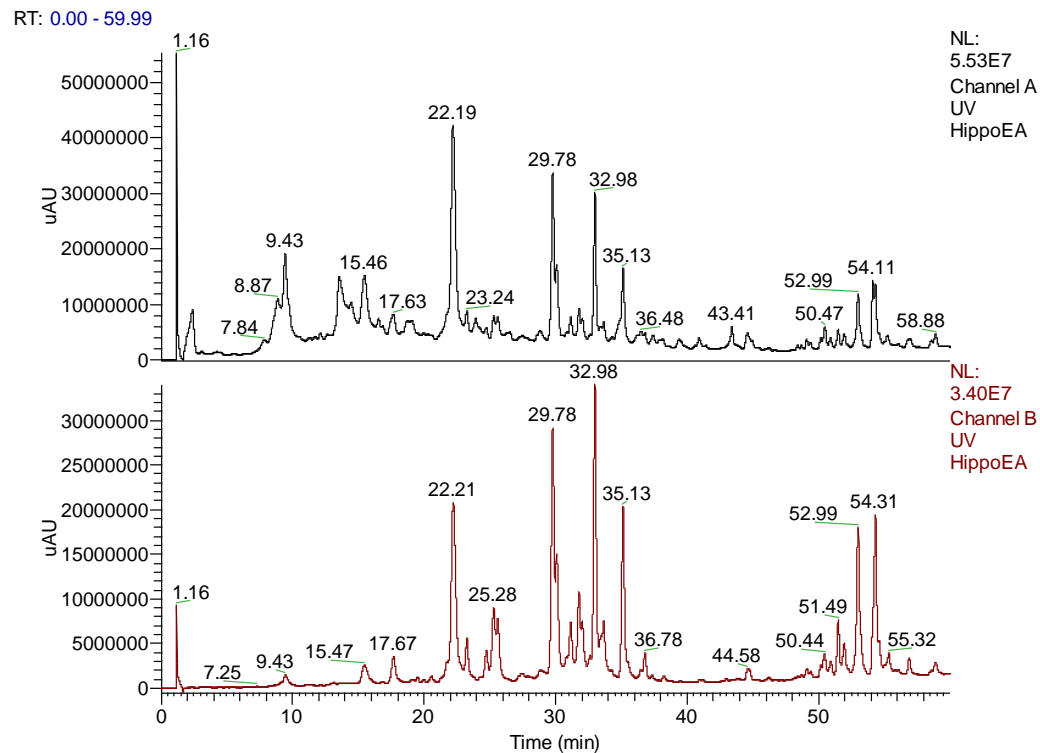
Time (min)	A	B
0.00	100	0
2.00	100	0
52.00	0	100

A; Acetic acid 2.5% in water; B: Methanol

0.3 ml/min; 40°C; 278 and 340 nm

Ionization Mode: ESI+	# Polarity	AQAmx (V)
Capillary (kV): 4.00	-----	
Source Voltage (V): 25	1 +ve	20
Probe Temperature (°C): 400	2 +ve	70
RF Lens (V): 0.3	Scans per Second:	0.8
Ion Energy (eV): 1.0	Scan Range Start (amu):	121
Ion Energy Ramp (mV/amu): 0.0	Scan Range End (amu):	787
Detector Voltage (V): 650		
Low Mass Resolution: 12.5		
High Mass Resolution: 12.5		

Το χρωματογράφημα που προέκυψε δίνεται στην εικόνα :



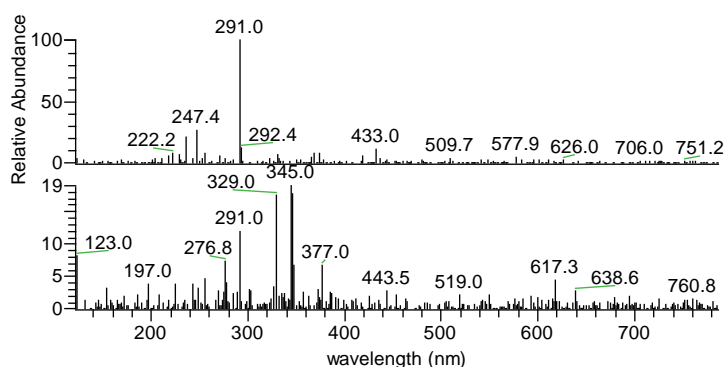
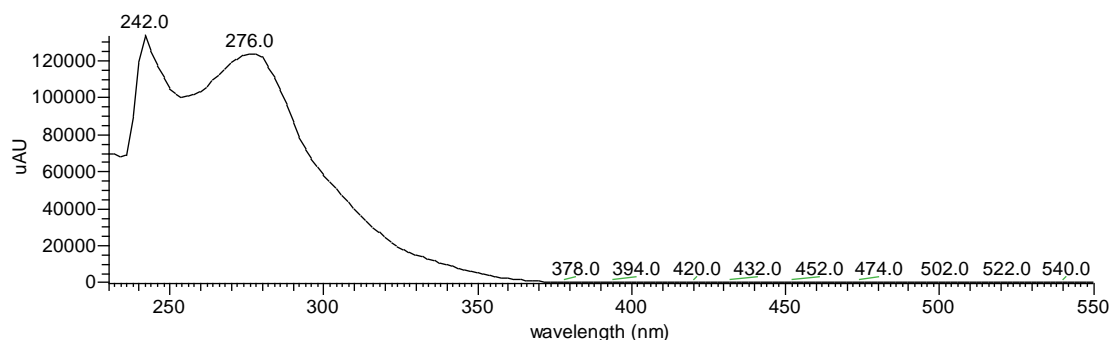
Όπως φαίνεται στην εικόνα το κλάσμα του οξικού αιθυλεστέρα περιέχει σημαντικό αριθμό συστατικών, τα κυριότερα από τα οποία θα αναλυθούν στην συνέχεια.

## Κορυφή σε χρόνο κατακράτησης (retention time, $t_R$ ) $t_R=9.43$ min

D:\From\_DIData\Tessy\HippoEA

01/09/12 12:56:52 PM

HippoEA #1138 RT: 9.47 AV: 1 SB: 2 6.65, 11.05 NL: 1.33E5 microAU



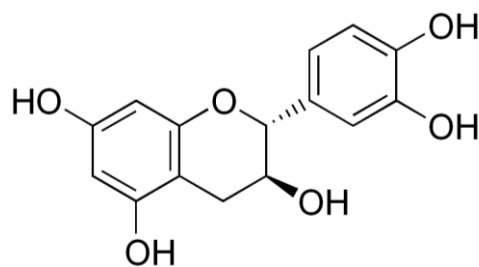
HippoEA#833-863 RT: 9.43-9.76 AV: 16  
SB: 66 8.47-9.27 , 10.02-10.72 NL: 1.52E4  
F: {0,0} + c ESI sid=20.00 Full ms [  
121.00-787.00]

HippoEA#841-865 RT: 9.53-9.77 AV: 12  
SB: 71 8.50-9.45 , 9.96-10.64 NL: 2.88E3  
F: {0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [  
121.00-787.00]

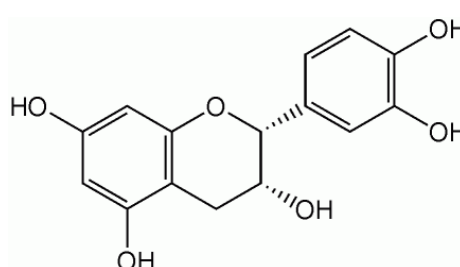
Η κορυφή αυτή εμφανίζει δύο ταινίες απορρόφησης στο φάσμα UV σε  $\lambda_{max}=242$  nm και  $\lambda_{max}=276$  nm. Το φάσμα αυτό είναι χαρακτηριστικό των φλαβονολών .

Το φάσμα μάζας της κορυφής αυτής δίνει μοριακό ιόν σε  $m/z$  291. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε μόριο με μοριακό βάρος 290 (η τεχνική του ηλεκτροψεκασμού χρησιμοποιεί οξύ για τον ιονισμό του μορίου –στην περίπτωση μας οξικό οξύ- και γι αυτό είναι αναμενόμενη η εμφάνιση στο φάσμα μάζας του ιόντος  $[M+1]^+$ ).

Τα παραπάνω δεδομένα συμφωνούν με το φλαβονοειδές κατεχίνη (catechin) ή το ισομερές της επικατεχίνη (epicatechin) η παρουσία των οποίων έχει επιβεβαιωθεί στο υποφαές και από προηγούμενες έρευνες .(20)



Εικόνα 1 Μόριο επικατεχίνης



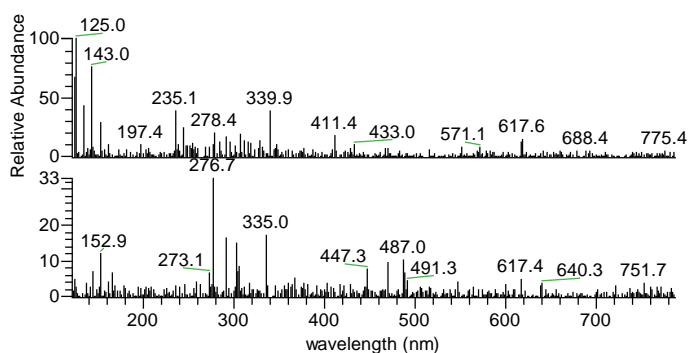
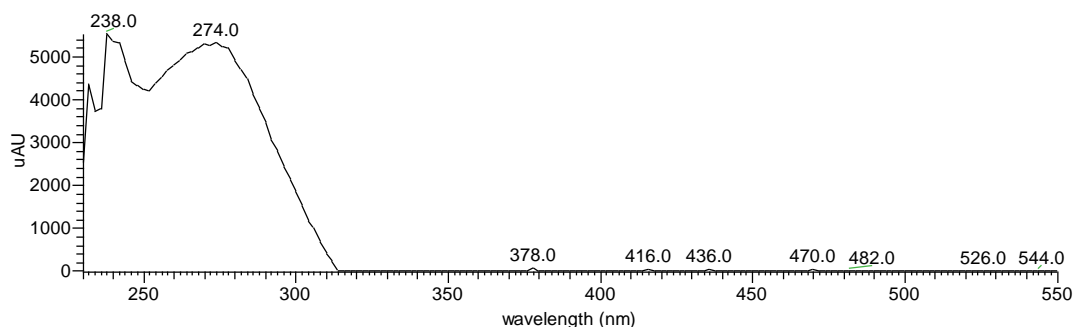
Εικόνα 2 Μόριο κατεχίνης

## Κορυφή σε χρόνο κατακράτησης (retention time, $t_R$ ) $t_R=13.54$ min

D:\From\_DIData\Tessy\HippoEA

01/09/12 12:56:52 PM

HippoEA #1592 RT: 13.26 AV: 1 SB: 2 13.00, 14.95 NL: 5.53E3 microAU

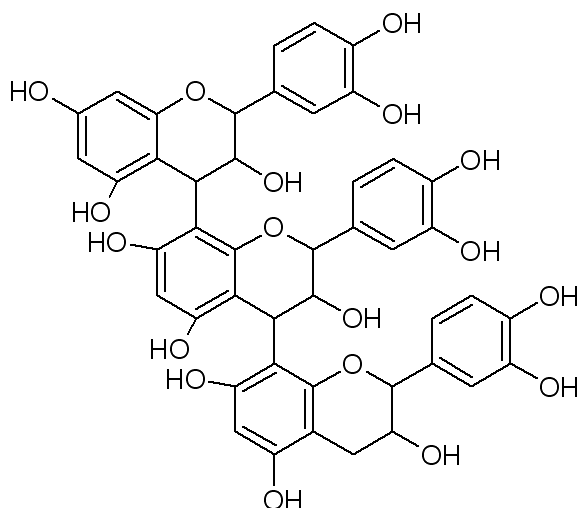


HippoEA#1187-1205 RT: 13.56-13.77 AV: 10  
SB: 97 11.24-13.49 NL: 1.25E4 F: {0,0} + c  
ESI sid=20.00 Full ms [ 121.00-787.00]

HippoEA#1191-1209 RT: 13.62-13.81 AV: 9  
SB: 96 11.19-11.91 , 12.02-13.52 NL:  
4.09E3 F: {0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [ 121.00-787.00]

Η κορυφή αυτή εμφανίζει δύο ταινίες απορρόφησης στο φάσμα UV σε  $\lambda_{max}=238$  nm και  $\lambda_{max}=274$  nm. Το φάσμα αυτό είναι χαρακτηριστικό ολιγομερούς προανθοκυανιδίνης (proanthocyanidin) από τον πολυμερισμό της κατεχίνης και της επικατεχίνης. Αυτό πιστοποιείται και από το φάσμα μάζας στο οποίο παρατηρούνται κορυφές σε  $m/z$  617, 640 κλπ., τα οποία αντιστοιχούν σε πολυμερισμένα παράγωγα. (20, 29)





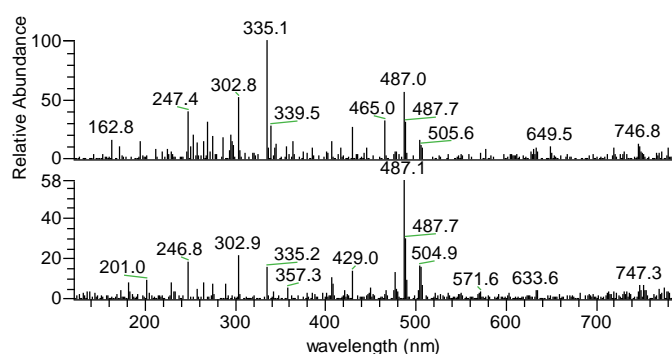
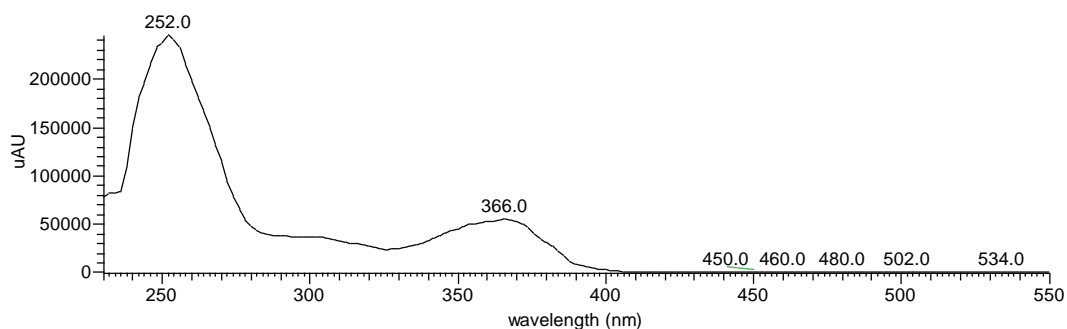
Εικόνα 3 Μόριο προανθοκυανιδίνης

Κορυφή σε χρόνο κατακράτησης (retention time,  $t_R$ )  $t_R=22.19$  min

D:\From\_DIData\Tessy\HippoEA

01/09/12 12:56:52 PM

HippoEA #2704 RT: 22.53 AV: 1 SB: 2 21.23, 22.98 NL: 2.45E5 microAU

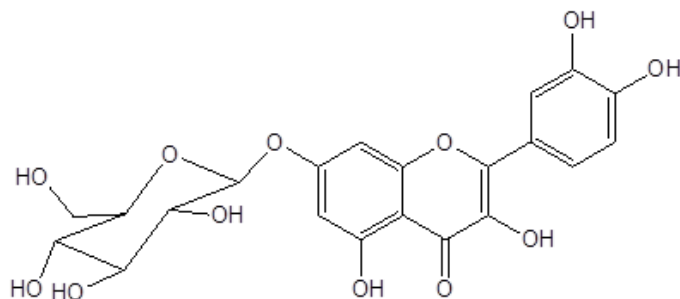


HippoEA#1911-1932 RT: 22.28-22.52 AV: 11  
SB: 48 21.92-22.17 , 22.88-23.82 NL: 1.49E4  
F: {0,0} + c ESI sid=20.00 Full ms [  
121.00-787.00]

HippoEA#1910-1934 RT: 22.26-22.56 AV: 13  
SB: 27 21.97-22.19 , 22.69-23.11 NL: 8.69E3  
F: {0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [  
121.00-787.00]

Η κορυφή αυτή εμφανίζει δύο ταινίες απορρόφησης στο φάσμα UV σε  $\lambda_{max}=252$  nm και  $\lambda_{max}=366$  nm που είναι χαρακτηριστικές φλαβονόλης. Η βαθυχρωμική μετατόπιση της απορρόφησης σε  $\lambda_{max}=366$  nm είναι ενδεικτική της παρουσίας υποκαταστατών OH στο δακτύλιο B του φλαβονοειδούς και της απουσίας γλυκοζυλιωμένων υποκαταστατών στις θέσεις 3 και 4'.

Στο φάσμα μάζας παρατηρείται η κορυφή σε  $m/z$  303, η οποία πιθανότατα αντιστοιχεί στην κερκετίνη (quercetin,  $M_r=302$ ), η οποία είναι φλαβονόλη. Όμως στο φάσμα μάζας εμφανίζονται επίσης δυο κορυφές σε  $m/z$  465 και 487, οι οποίες πιθανότατα αντιστοιχούν σε γλυκοζυλιωμένο παράγωγο της κερκετίνης με  $M_r=464$ . (20)



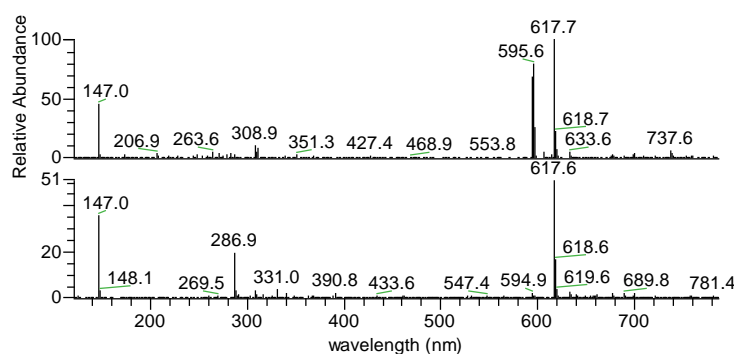
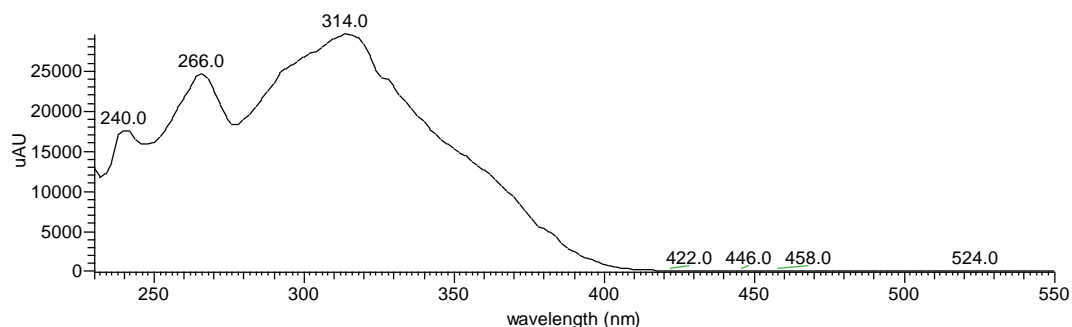
**Εικόνα 4** Γλυκοζυλιωμένο παράγωγο της κερκετίνης

### Κορυφή σε χρόνο κατακράτησης (retention time, $t_R$ ) $t_R=29.78$ min

D:\From\_DIData\Tessy\HippoEA

01/09/12 12:56:52 PM

HippoEA #3548 RT: 29.56 AV: 1 SB: 2 29.37, 30.47 NL: 2.96E4 microAU



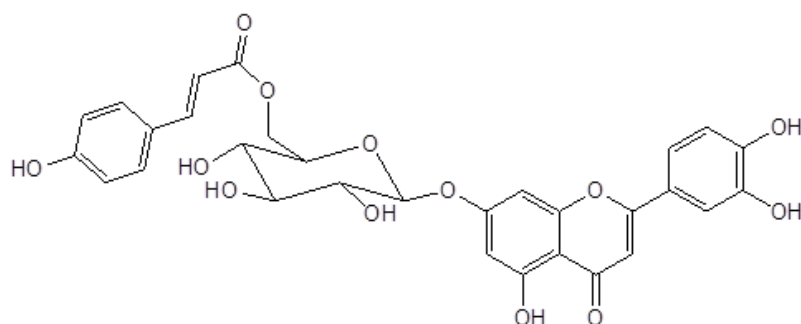
HippoEA#2513-2530 RT: 29.85-30.06  
AV: 9 SB: 19 29.22-29.68 NL: 1.16E5 F:  
{0,0} + c ESI sid=20.00 Full ms [  
121.00-787.00]

HippoEA#2513-2531 RT: 29.86-30.07  
AV: 9 SB: 22 29.17-29.71 NL: 5.93E4 F:  
{0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [  
121.00-787.00]

Η κορυφή αυτή εμφανίζει τρεις ταινίες απορρόφησης στο φάσμα UV σε  $\lambda_{max}=240$  nm ,  $\lambda_{max}=266$  nm και  $\lambda_{max}=314$  nm που είναι χαρακτηριστικές φλαβονής.

Στο φάσμα μάζας παρατηρούνται οι κορυφές σε  $m/z$  595 και 147, 287 και 617. Η κορυφή σε  $m/z$  287 ανήκει πιθανότατα στην λουτεολίνη (Luteolin ,  $M_r=286$ ) και η κορυφή σε  $m/z$  147 ανήκει σε θραύσμα που οφείλεται στο μόριο του κουμαρικού οξέος (Coumaric acid) . Η

κορυφή σε  $m/z$  595 οφείλεται στο μόριο της λουτεολίνης που περιέχει ένα μόριο γλυκόζης στην θέση 7, το οποίο είναι εστεροποιημένο με κουμαρικό οξύ στην θέση 6. Η κορυφή σε  $m/z$  617 οφείλεται στο ιόν  $[M+Na]^+$ .(20)



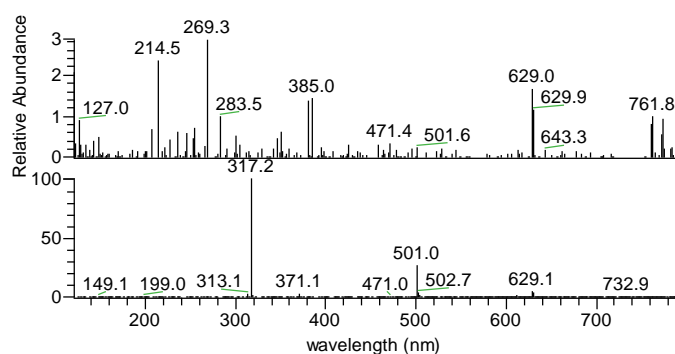
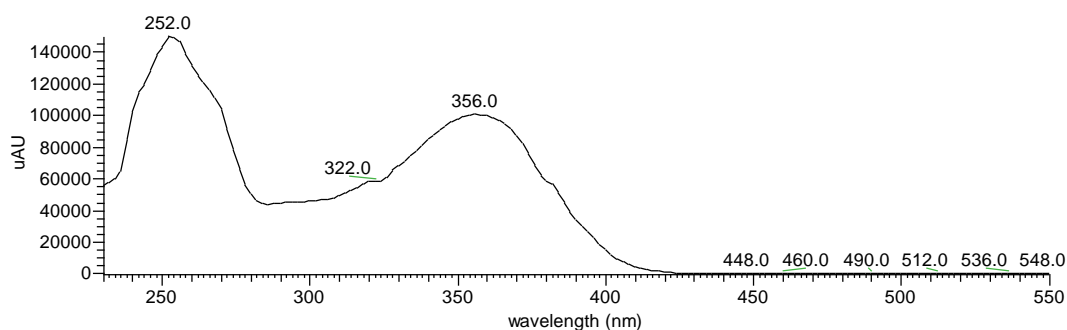
Εικόνα 5 Μόριο λουτεολίνης που περιέχει ένα μόριο γλυκόζης εστεροποιημένο με κουμαρικό οξύ

### Κορυφή σε χρόνο κατακράτησης (retention time, $t_R$ ) $t_R=32.98$ min

D:\From\_DIData\Tessy\HippoEA

01/09/12 12:56:52 PM

HippoEA #3969-3980 RT: 33.07-33.16 AV: 12 SB: 2 32.68, 33.28 NL: 1.50E5 microAU



HippoEA#2767-2785 RT: 33.07-33.30 AV: 10  
SB: 91 32.15-33.04 , 33.37-34.82 NL: 9.64E3  
F: {0,0} + c ESI sid=20.00 Full ms [  
121.00-787.00]

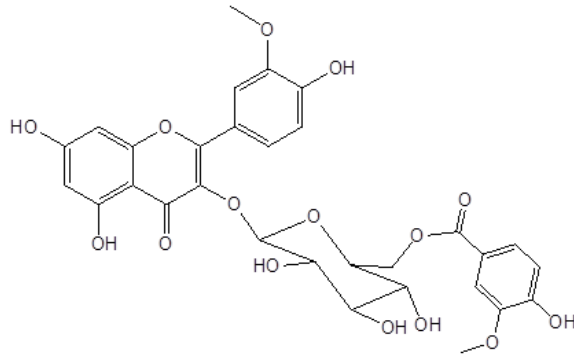
HippoEA#2768-2786 RT: 33.08-33.31 AV: 10  
SB: 39 32.63-33.03 , 33.40-34.01 NL: 3.37E5  
F: {0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [  
121.00-787.00]

Η κορυφή αυτή εμφανίζει δύο ταινίες απορρόφησης στο φάσμα UV σε  $\lambda_{max}=252$  nm και  $\lambda_{max}=356$  nm που είναι χαρακτηριστικές φλαβονόλης.

Στο φάσμα μάζας παρατηρούνται οι κορυφές σε  $m/z$  317 , 501 και 629. Στην βιβλιογραφία αναφέρεται η ύπαρξη παραγώγων βανιλίνης στο ιπποφαές, σύμφωνα με αυτό το δεδομένο η κορυφή που εξετάζουμε μπορεί να αντιστοιχεί σε γλυκοζυλιωμένη ισοραμνετίνη η οποία

περιέχει εστέρα του βανιλικού οξέος στην θέση 6 του σακχάρου. Η γλυκοζυλίωση πιθανότατα βρίσκεται στην θέση 3 του φλαβονοειδούς λόγω της υψοχρωμικής μετατόπισης των κορυφών στο φάσμα UV.

Η κορυφή σε  $m/z$  317 οφείλεται στην φλαβονόλη ισοραμνετίνη ( $M_r=316$ ) και η κορυφή σε  $m/z$  501 αντιστοιχεί στο γλυκοζυλιωμένο παράγωγο ( $M_r=478$ )  $[M+Na]^+$ . Η κορυφή στα 629 αντιστοιχεί στο γλυκοζυλιωμένο παράγωγο παρουσία του εστέρα του βανιλικού οξέος. (20)



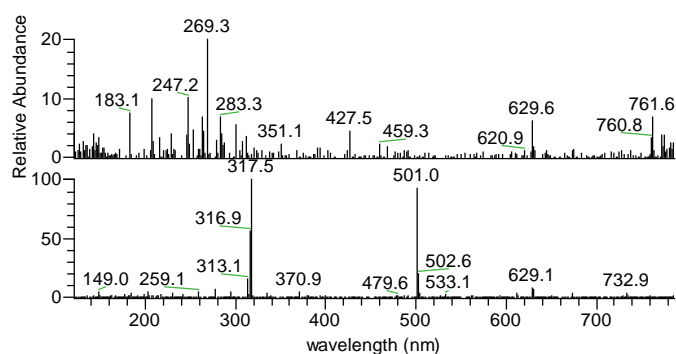
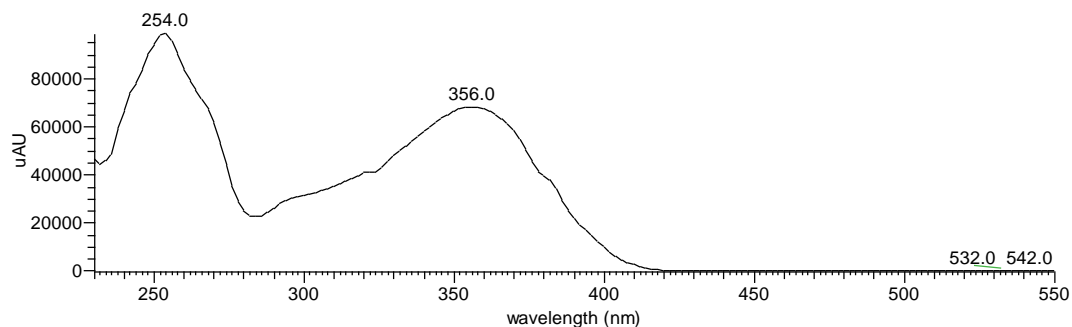
Εικόνα 6 Γλυκοζυλιωμένο παράγωγο ισοραμνετίνης παρουσία εστέρα βανιλικού οξέος

## Κορυφή σε χρόνο κατακράτησης (retention time, $t_R$ ) $t_R=35.13$ min

D:\From\_DI\Data\Tessy\HippoEA

01/09/12 12:56:52 PM

HippoEA #4230 RT: 35.24 AV: 1 SB: 2 34.85, 35.38 NL: 9.86E4 microAU



HippoEA#2931-2939 RT: 35.21-35.32 AV: 5  
SB: 24 34.94-35.12 , 35.57-35.99 NL: 1.18E4  
F: {0,0} + c ESI sid=20.00 Full ms [  
121.00-787.00]

HippoEA#2931-2952 RT: 35.23-35.47 AV: 11  
SB: 20 35.03-35.20 , 35.61-35.93 NL: 5.92E4  
F: {0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [  
121.00-787.00]

Η κορυφή αυτή εμφανίζει δύο ταινίες απορρόφησης στο φάσμα UV σε  $\lambda_{max}=254$  nm και  $\lambda_{max}=356$  nm που είναι χαρακτηριστικές φλαβονής. Το φάσμα αυτό αντιστοιχεί στο ισομερές της γλυκοζυλιωμένης ισοραμεντίνης.

### Ανάλυση εκχυλίσματος 2-Βουτανόλης

Η ανάλυση του εκχυλίσματος 2-βουτανόλης των φύλλων ιπποφαούς που είχαν υποστεί ηλιακή ξήρανση πραγματοποιήθηκε στις εξής συνθήκες:

Gradient elution:

Time (min)	A	B
0.00	100	0
2.00	100	0
52.00	0	100

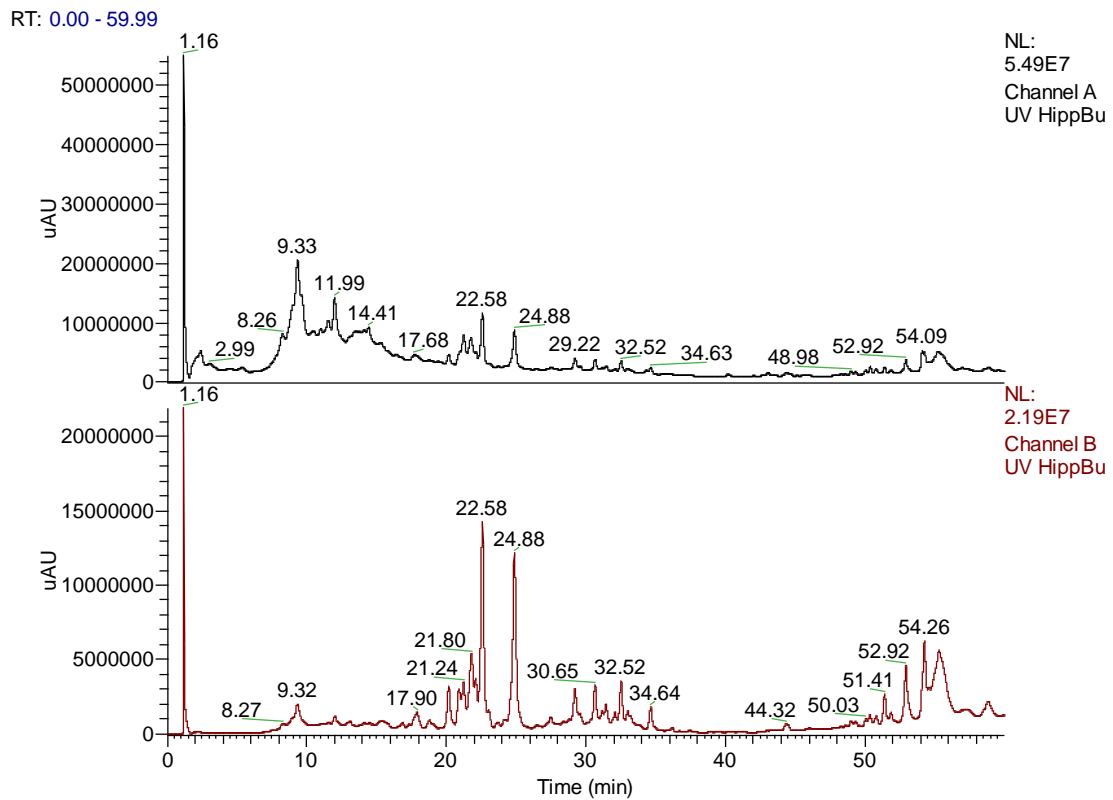
A; Acetic acid 2.5% in water; B: Methanol

0.3 ml/min; 40°C; 278 and 340 nm

Ionization Mode:	ESI+	# Polarity	AQAmx (V)
Capillary (kV):	4.00	-----	
Source Voltage (V):	25	1 +ve	20

Probe Temperature (°C):	400	2 +ve	70
RF Lens (V):	0.3	Scans per Second:	0.8
Ion Energy (eV):	1.0	Scan Range Start (amu):	121
Ion Energy Ramp (mV/amu):	0.0	Scan Range End (amu):	787
Detector Voltage (V):	650		
Low Mass Resolution:	12.5		
High Mass Resolution:	12.5		

Το χρωματογράφημα που προέκυψε δίνεται στην εικόνα :

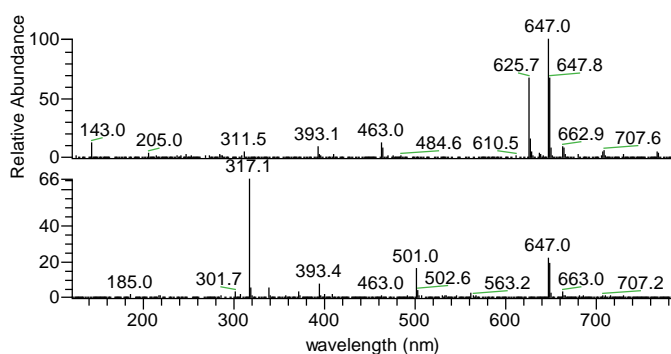
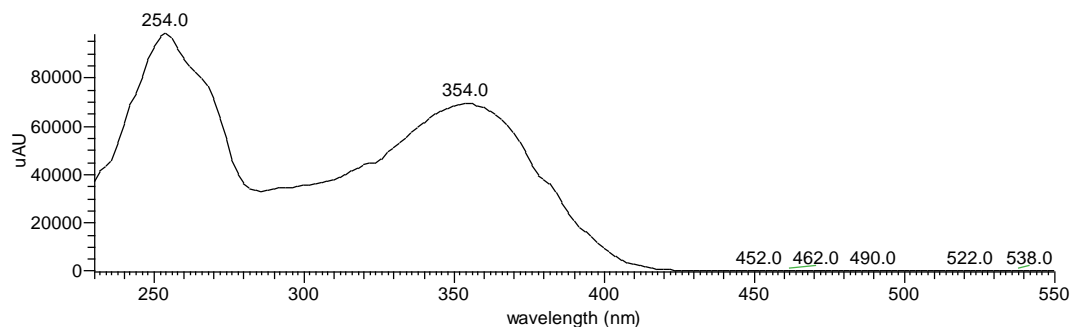


## Κορυφή σε χρόνο κατακράτησης (retention time, $t_R$ ) $t_R=22.58$ min

D:\From\_DI\Data\Tessy\HippBu

01/09/12 02:12:39 PM

HippBu #2722 RT: 22.68 AV: 1 SB: 90 22.28, 23.39-24.13 NL: 9.81E4 microAU

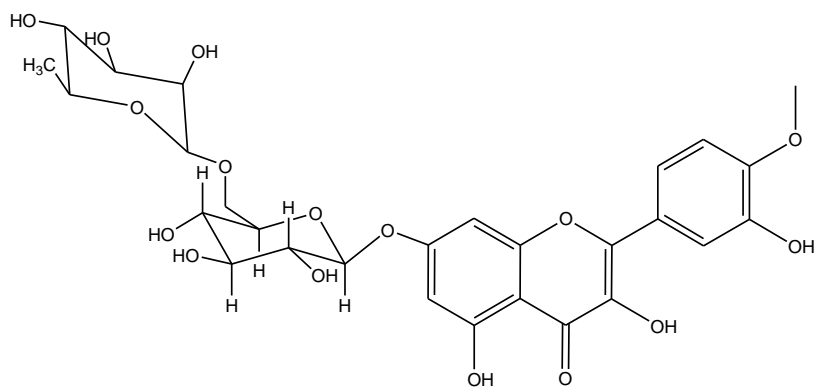


HippBu#2048-2067 RT: 22.70-22.92 AV: 10  
SB: 37 22.13-22.52 , 23.11-23.58 NL:  
6.88E4 F: {0,0} + c ESI sid=20.00 Full ms [  
121.00-787.00]

HippBu#2048-2067 RT: 22.69-22.90 AV: 10  
SB: 36 22.15-22.62 , 23.15-23.49 NL:  
4.52E4 F: {0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [  
121.00-787.00]

Η κορυφή αυτή εμφανίζει δύο ταινίες απορρόφησης στο φάσμα UV σε  $\lambda_{\max}=254$  nm και  $\lambda_{\max}=354$  nm που είναι χαρακτηριστικές φλαβονόλη.

Στο φάσμα μάζας παρατηρούνται οι κορυφές σε  $m/z$  647, 501 και 317. Η κορυφή σε  $m/z$  317 πιθανότατα αντιστοιχεί στην φλαβονόλη ισοραμνετίνη (Isorhamnetin,  $M_r=316$ ). Η κορυφή σε  $m/z$  647 αντιστοιχεί στην ισοραμνετίνη που περιέχει γλυκοζυτικό δεσμό στην θέση 7 με τον δισακχαρίτη γλυκόζη-ραμνόζη ( $M_r=624$ ). Η κορυφή σε  $m/z$  501 αντιστοιχεί πιθανότατα στην γλυκοζυλιωμένη ισοραμνετίνη μετά από απόσπαση ενός μορίου ραμνόζης ( $M_r=478$ ). (20)



Molecular Weight: 624,54

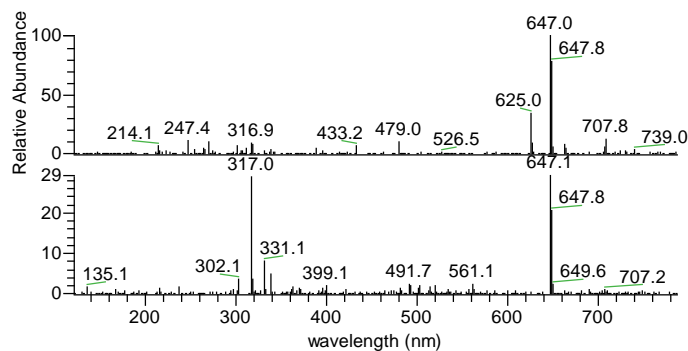
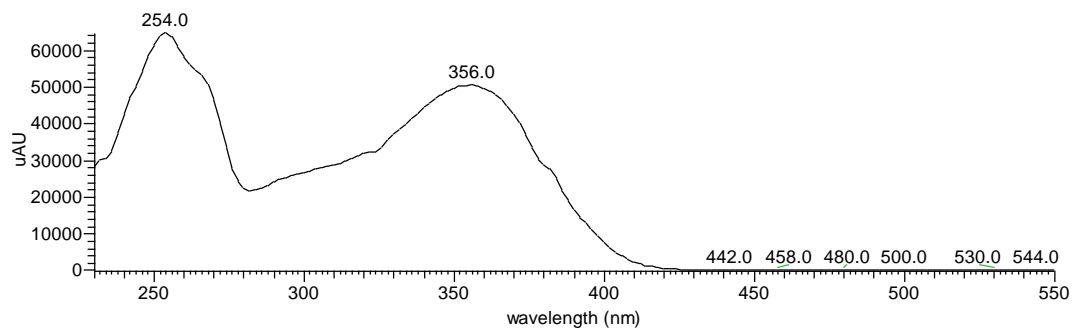
Εικόνα 7 Μόριο ισοραμνετίνης με γλυκοζυτικό δεσμό με τον δισακχαρίτη γλυκόζη-ραμνόζη

### Κορυφή σε χρόνο κατακράτησης (retention time, $t_R$ ) $t_R=24.88$ min

D:\From\_DIData\Tessy\HippBu

01/09/12 02:12:39 PM

HippBu #3002 RT: 25.01 AV: 1 SB: 15 24.27, 25.52-25.63 NL: 6.46E4 microAU



HippBu#2243-2270 RT: 24.96-25.24 AV: 14  
SB: 31 24.54-24.79 , 25.34-25.75 NL:  
2.20E4 F: {0,0} + c ESI sid=20.00 Full ms [  
121.00-787.00]

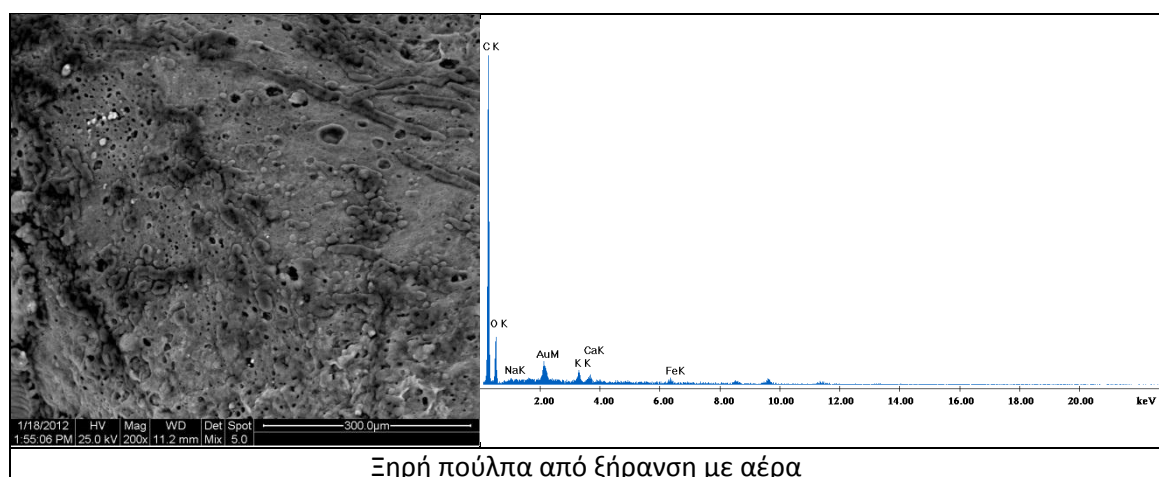
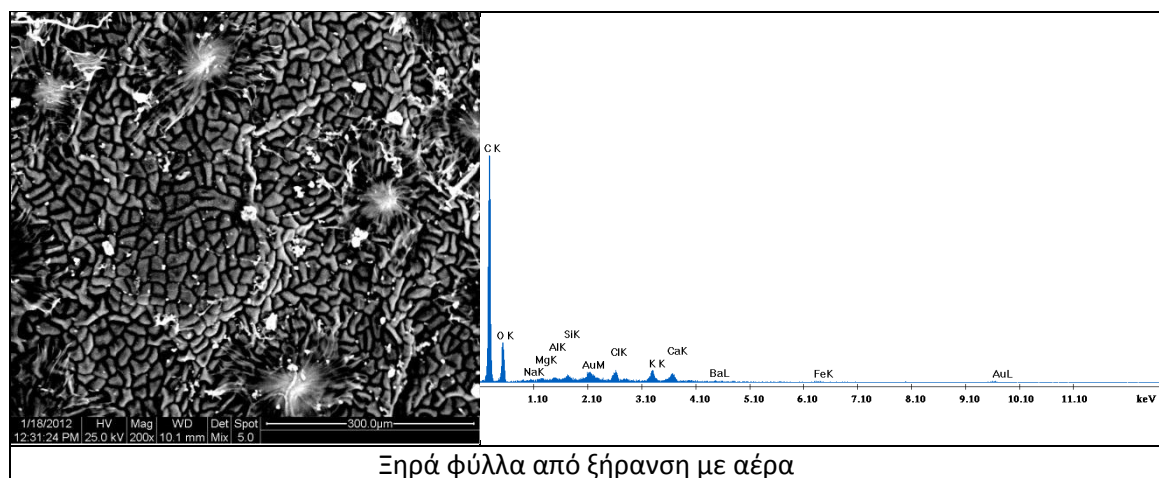
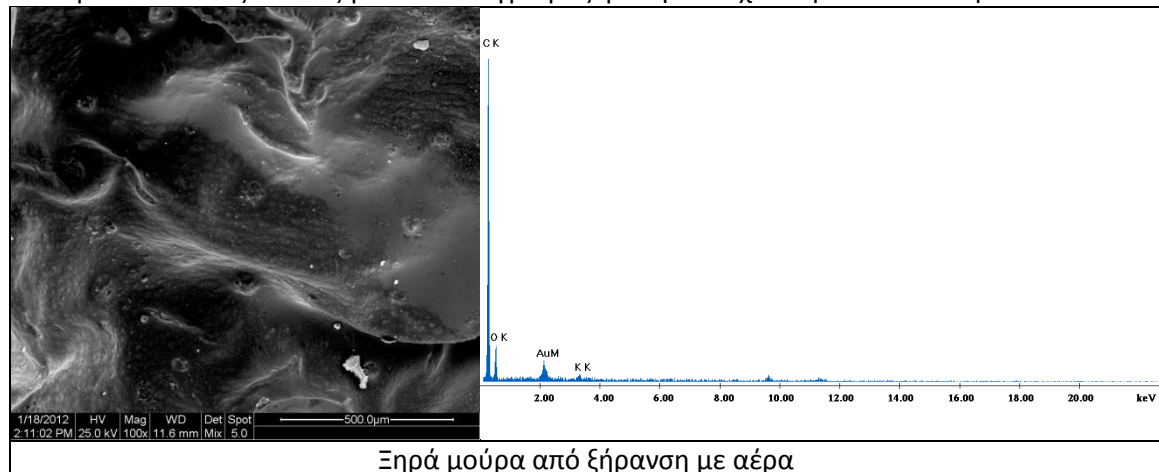
HippBu#2243-2278 RT: 24.97-25.33 AV: 18  
SB: 34 24.46-24.82 , 25.46-25.82 NL:  
6.38E3 F: {0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [  
121.00-787.00]

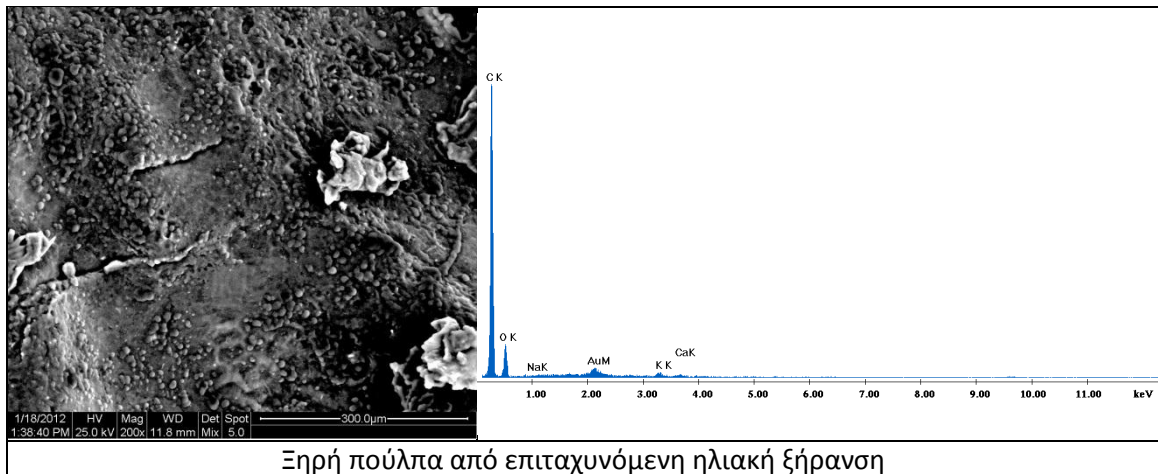
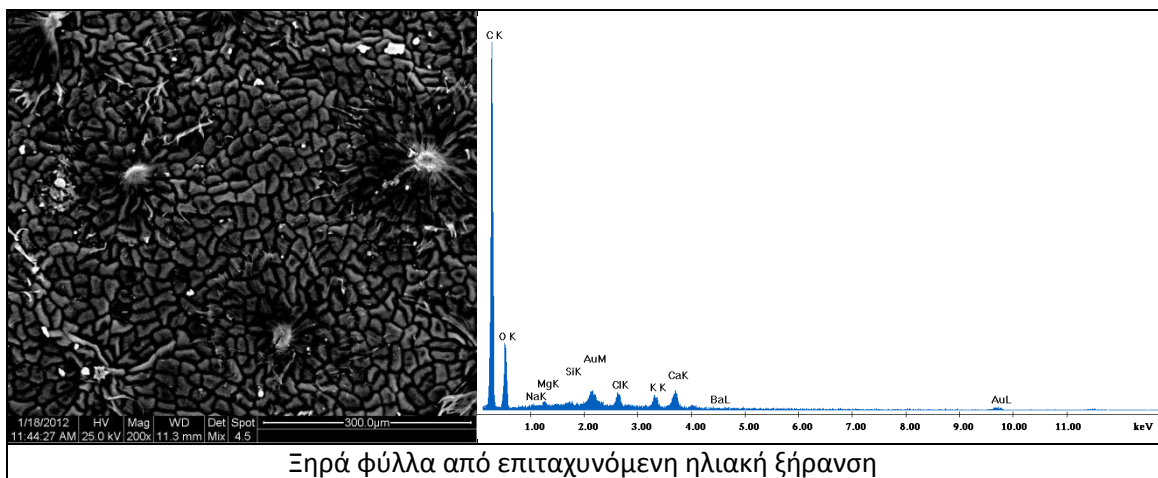
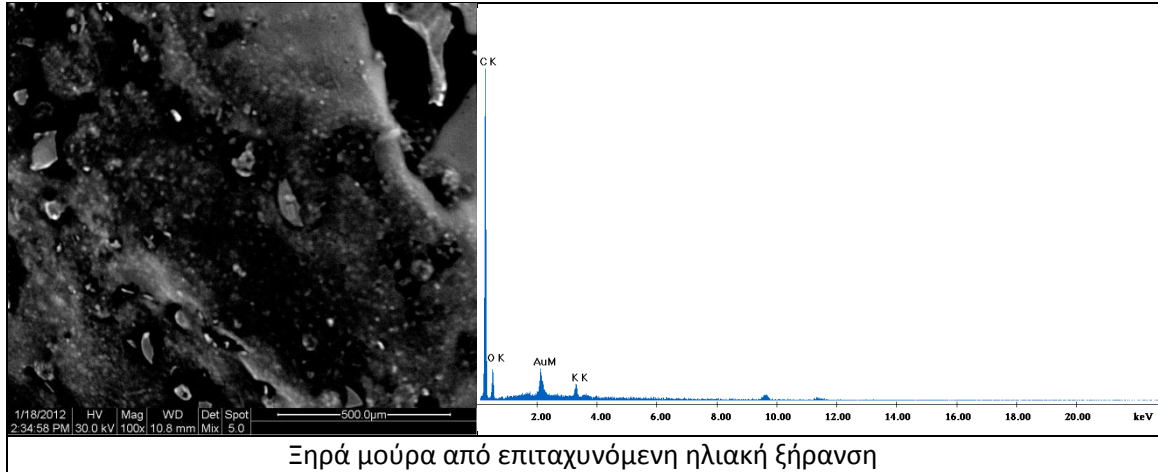
Η κορυφή αυτή εμφανίζει δύο ταινίες απορρόφησης στο φάσμα UV σε  $\lambda_{max}=254$  nm και  $\lambda_{max}=356$  nm που είναι χαρακτηριστικές φλαβονόλη. Παρατηρούμε από τα φασματοσκοπικά δεδομένα ότι οι κορυφές αντιστοιχούν σε κάποιο ισομερές του μορίου που περιγράφηκε προηγουμένως.

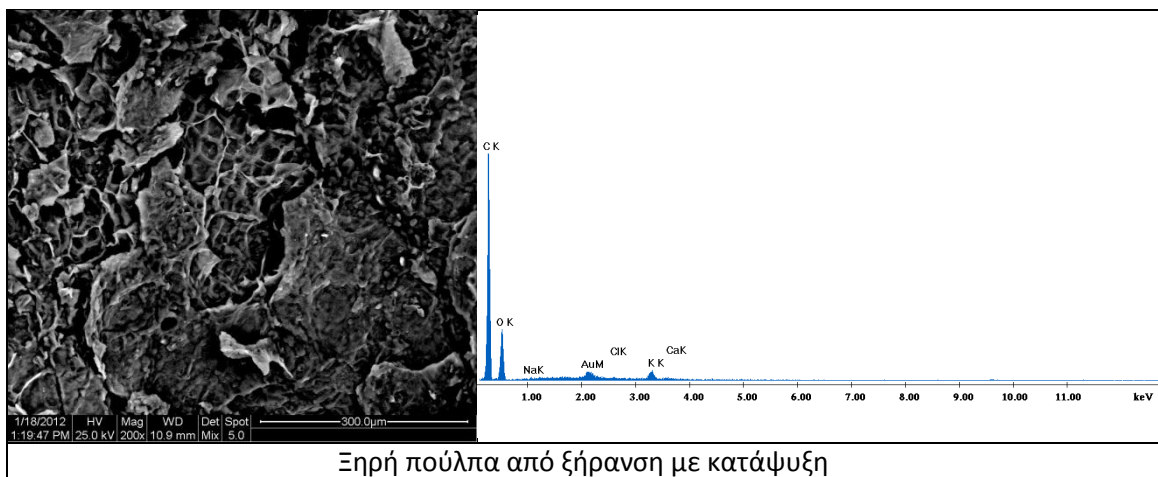
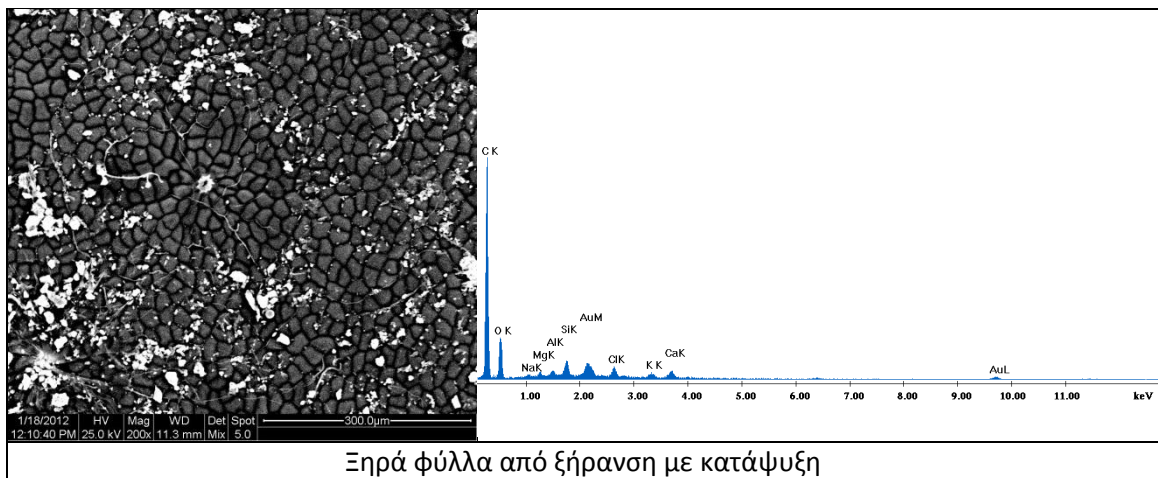
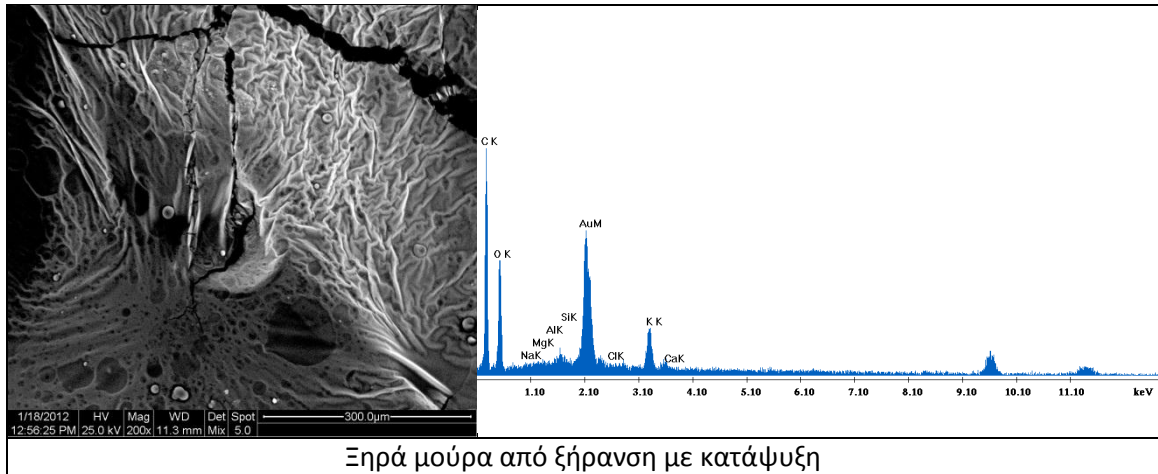


### 3.4.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Τα ξηρά προϊόντα υποφαούς από ξήρανση με κατάψυξη, ξήρανση με αέρα και επιταχυνόμενη ηλιακή εξετάστηκαν ως προς την δομή με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning electron microscope-SEM). Τα δείγματα επιμεταλλώθηκαν με χρυσό για 90 sec χρησιμοποιώντας τον επιμεταλλωτή SC7620 Mini Sputter Coater (Quorum Technologies) για να καταστήσουν αγώγιμα. Φωτογραφήθηκαν χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Quanta 200 FEI (2004), χρησιμοποιώντας LFD ανιχνευτή στα 25kV σε μεγεθύνσεις 100, 200, 400, 800, 1500 επί. Ακόμα πραγματοποιήθηκε και επιφανειακή στοιχειακή ανάλυση για όλα τα δείγματα. Παρακάτω δίνονται κάποιες αντιπροσωπευτικές εικόνες για κάθε δείγμα μαζί με την στοιχειακή του ανάλυση.







# 4 Συμπεράσματα

## 4.1 Σύγκριση αποτελεσμάτων ξήρανσης

Σύμφωνα με την πρόσφατη βιβλιογραφία τα προϊόντα ξήρανσης υπό κατάψυξη είναι συγκριτικά καλύτερα από τα προϊόντα των άλλων ξηράσεων και αυτό γιατί:

- Παρουσιάζουν εξαιρετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία, της τάξεως του 1-4% προλαμβάνοντας την ανάπτυξη βακτηρίων και μούχλας, αλλά και τη δράση των ενζύμων από το να προκαλέσουν χημικές αντιδράσεις αλλοίωσης στα τρόφιμα. Στο ίδιο ποσοστό τελικής υγρασίας καταλήξαμε και εμείς ύστερα από μετρήσεις που έγιναν .
- Δεν παρουσιάζουν σημαντικές αλλαγές στην δομή , όπως συρρίκνωση σε αντίθεση με τα προϊόντα ξήρανσης με αέρα ή επιταχυνόμενης ηλιακής ξήρανσης. Παρατηρήθηκε πειραματικά με την απεικόνιση των δομών των ξηρών προϊόντων.
- Μπορούν να επανυδατωθούν γρήγορα, καθώς η διαδικασία δημιουργεί μόνο μικροσκοπικούς πόρους στο προϊόν από την απομάκρυνση του πάγου κατά την εξάχνωση. Αυτό δικαιολογεί και την αυξημένη απορροφητικότητα σε λάδι και νερό σε σχέση με τις άλλες δύο μεθόδους ξήρανσης.
- Παρουσιάζουν μικρή μεταβολή στο χρώμα τους κατά την διεργασία και το τελικό προϊόν δεν διαφέρει τόσο πολύ με το αρχικό σε αντίθεση με τα προϊόντα ξήρανσης με αέρα ή επιταχυνόμενης ηλιακής ξήρανσης.
- Τα χαρακτηριστικά της γεύσης και οσμής παραμένουν και μετά την διεργασία το ίδιο έντονα με αυτά του αρχικού προϊόντος.

Μειονεκτήματα της μεθόδου ξήρανσης με αέρα:

- Είναι ασυνεχής μέθοδος (γίνεται σε στάδια) και απαιτεί περισσότερο χρόνο. Όπως και στο πείραμα μας χρειάστηκε προκατεργασία των δειγμάτων 24 ωρών τουλάχιστον πριν την ξήρανση (κατάψυξη δειγμάτων στους  $-30^{\circ}\text{C}$ )
- Είναι περίπου 4-8 φορές πιο ακριβή από την τεχνική ξήρανσης με ζεστό αέρα και καταναλώνει 2-5 φορές περισσότερη ενέργεια.

(21-24)

## 4.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων εκχύλισης

Ανάγοντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε ποσοστά επί τοις εκατό προκύπτει ο παρακάτω πίνακας :

Είδος	Επεξεργασία	Εκχύλισμα EtoAc	Εκχύλισμα 2-Butanol	Εκχύλισμα Υδατικό
Μούρα	Ηλιακής ξήρανσης	2,9%	10,9%	21,9%
	Ξήρανσης με κατάψυξη	3%	10,9%	24,7%
	Ξήρανσης με αέρα	0,9%	6,3%	16,6%
Φύλλα	Ηλιακής ξήρανσης	1,3%	4,2%	3,9%
	Ξήρανσης με κατάψυξη	0,5%	5,9%	4,9%
	Ξήρανσης με αέρα	2,3%	8,3%	11,2%

Από αυτόν παρατηρούμε ότι μεγαλύτερη απόδοση για τα μούρα παρουσιάζει το υδατικό εκχύλισμα, από το οποίο παραλαμβάνουμε τα πιο πολικά μόρια που είναι κάποιοι πολυσακχαρίτες. Συγκρίνοντας τις διαφορετικές επεξεργασίες των μούρων παρατηρούμε ότι η ξήρανση με κατάψυξη παρουσιάζει συγκριτικά την καλύτερη απόδοση σε όλα τα εκχυλίσματα από ότι στην ηλιακή ξήρανση και στην ξήρανση με αέρα.

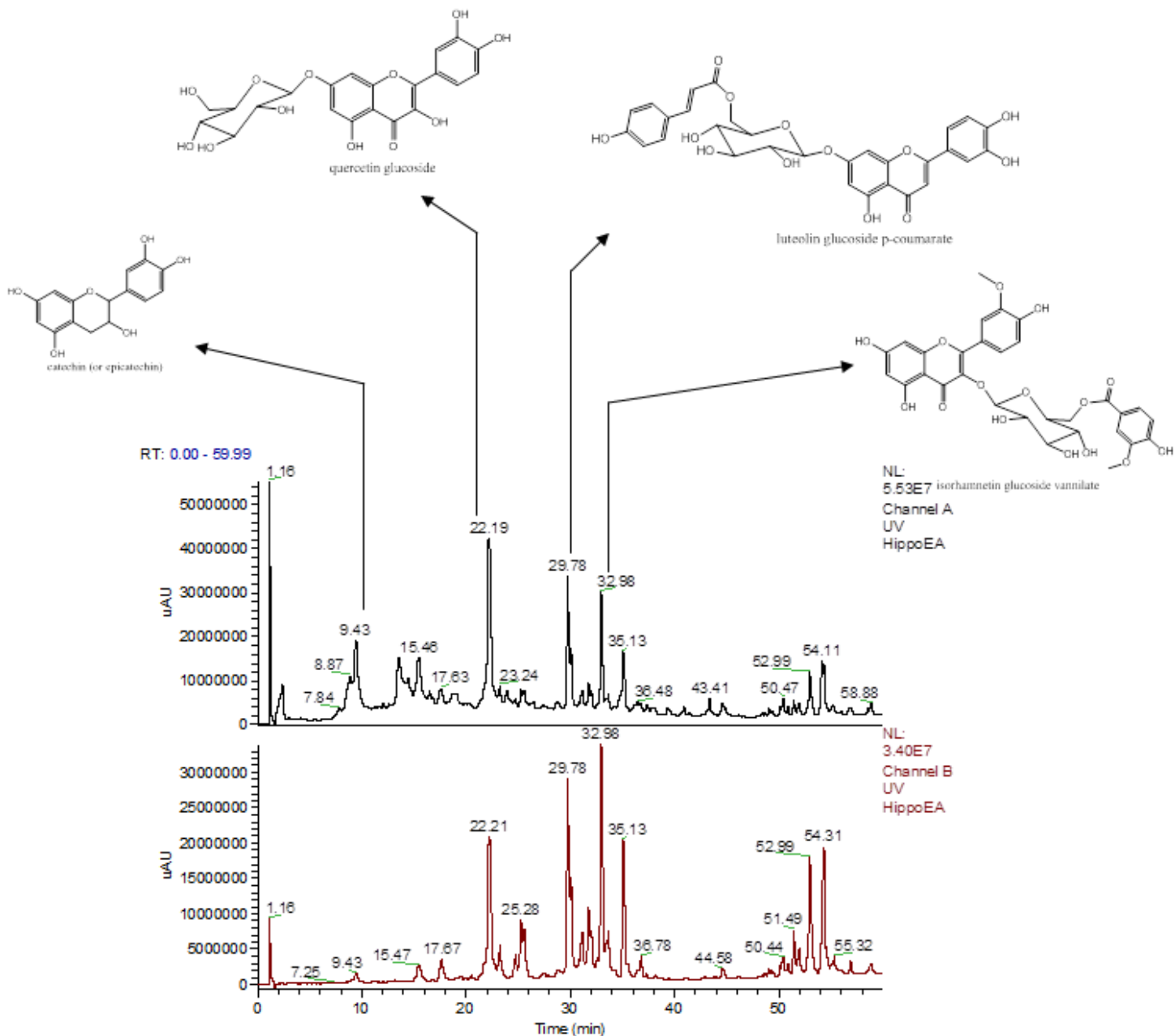
Αντίστοιχα, για τα φύλλα παρατηρούμε ότι μεγαλύτερη απόδοση έχουμε στα εκχυλίσματα βουτανόλης και το υδατικό εκχύλισμα. Καλύτερη απόδοση σε κάθε εκχύλιση αποδίδει η ξήρανση με αέρα, καθώς παρουσιάζει μεγαλύτερα ποσοστά από όλες της άλλες μεθόδους.

Συγκρίνοντας τα TLC παρατηρούμε ότι στα εκχυλίσματα οξικού αιθυλεστέρα και στα εκχυλίσματα βουτανόλης υπάρχουν μόρια μικρότερης και μεγαλύτερης πολικότητας αντίστοιχα, τα οποία δείχνουν να επηρεάζονται από πολικούς διαλύτες όπως η μεθανόλη. Τα αποτελέσματα της υγρής χρωματογραφίας- φασματοσκοπίας μάζας επιβεβαιώνουν ότι τα κλάσματα αυτά περιέχουν πολικά μόρια.

## 4.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων ανάλυσης

### 4.3.1 LC-MS-DAD

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα από την ανάλυση LC-MS-DAD τα κύρια χαρακτηριστικά του εκχυλίσματος οξικού αιθυλεστέρα (EtoAc) είναι τα φλαβονοειδή κατεχίνη (ή το ισομερές επίκατεχίνη) και γλυκοζυλιωμένα παράγωγα των φλαβονοειδών κερκετίνη, λουτεολίνη, ισοραμνετίνη. Το γλυκοζυλιωμένο παράγωγο της λουτεολίνης περιέχει επιπλέον ένα μόριο ρ-κουμαρικού οξέος με την μορφή εστέρα στο OH της θέσης 6 της γλυκόζης, ενώ το αντίστοιχο παράγωγο της ισοραμνετίνης περιέχει ένα μόριο βανιλλικού οξέος εστεροποιημένο στη θέση 6 της γλυκόζης.



Στο εκχύλισμα της 2-Βουτανόλης (2-BuOH) , που αποτελεί πιο πολικός διαλύτης από το EtoAc, τα κύρια συστατικά είναι ισομερή της ισοραμνετίνης που περιέχουν γλυκοζυτικό δεσμό με το δισακχαρίτη γλυκόζη-ραμνόζη.

Το εκχύλισμα EtoAc πιθανώς θα παρουσιάζει μεγαλύτερο ενδιαφέρον από άποψη αντιοξειδωτικής δράσης αφού σε αυτό συλλέχτηκε το μεγαλύτερο ποσοστό флаβονοειδων .

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης συμφωνούν με αντίστοιχα που αναφέρονται στην πρόσφατη βιβλιογραφία για τα εκχυλίσματα φύλλων του ιπποφαούς. (23-39)

#### **4.3.2 SEM**

Η στοιχειακή ανάλυση που προκύπτει από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ημιποσοτική, ωστόσο τα αποτελέσματα επιβεβαιώνονται με αυτά της πρόσφατης βιβλιογραφίας, που δείχνουν τα προϊόντα του υποφαούς να περιέχουν στοιχεία όπως K, Fe, Mg, Ca κ.α. (12)

Από την απεικόνιση της μικροσκοπικής δομής των προϊόντων ξήρανσης παρατηρείται ότι η ξήρανση με κατάψυξη δεν συρρικνώνει τα κύτταρα των φύλλων, όπως φαίνεται από την δομή του κυτταρικού τοιχώματος, και διατηρεί πιο λεία την επιφάνεια από ότι τις άλλες μεθόδους ξήρανσης μακροσκοπικά αλλά παρουσιάζει το μεγαλύτερο πορώδες όπως παρατηρείται στην πούλπα και τα μούρα μικροσκοπικά. Έτσι δικαιολογείται και η αυξημένη απορρόφηση σε λάδι και σε νερό που παρουσιάζουν.

# 5 Επίλογος

## 5.1 Προοπτικές για το μέλλον

Σκοπός αυτής της διπλωματικής ήταν οι σύγκριση διαφορετικών μεθόδων ξήρανσης και εκχυλίσεων. Από την πλευρά των ξηράσεων μελετήθηκαν η ξήρανση με αέρα στους 50°C και ταχύτητα 1 m/s , η ξήρανση με κατάψυξη και η επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση. Σε επόμενο στάδιο μελέτης θα προτείναμε την χρήση και άλλων μεθόδων ξήρανσης για παράδειγμα ξήρανση υπό κενό, ξήρανση με μικροκύματα κ.α. Ακόμα θα μπορούσαμε να εμβυθύνουμε στις ήδη μελετημένες διαδικασίες ξηράσεις τροποποιώντας τις συνθήκες διεξαγωγής τους όπως για παράδειγμα αντί για ξήρανση με αέρα στους 50°C να γίνει στους 70°C και να μελετήσουμε τις επιδράσεις των αλλαγών στα προϊόντα.

Όσον αφορά τις εκχυλίσεις υπάρχουν αρκετές μέθοδοι στην βιβλιογραφία που θα μπορούσαν να εξεταστούν όπως εκχύλιση με soxhelt , εκχύλιση με διαφορετικούς οργανικούς διαλύτες κτλ.

Για την ανάλυση των εκχυλισμάτων υπάρχουν πολλοί μέθοδοι επεξεργασίας και συσκευές ενόργανης φυσικής ανάλυσης. Το υποφαές σαν πηγή βιοενεργών συστατικών και πολλών πρώτων υλών (φύλλα, μούρα, πούλπα, σπόροι, ρίζες κτλ.) προσφέρεται για αναλύσεις πολλών κατηγοριών, από HPLC, LC-MS, GS-MS, NMR , FT-IR κ.α.

Όπως παρατηρήσατε από τα εκχυλίσματα που παραλήφθηκαν είχαμε τα αποτελέσματα μόνο των φύλλων του υποφαούς από ηλιακή ξήρανση, τα υπόλοιπα εκχυλίσματα έχουν σταθεί και αυτά για ανάλυση με την προοπτική να αποκτήσουμε μια πλήρη εικόνα του τι περιέχουν και να μπορέσουμε να κάνουμε την σύγκριση μεταξύ των μεθόδων επεξεργασίας.

Η εκχύλιση με microwave είναι μία πολλά υποσχόμενη μέθοδος υπό ανάπτυξη, είχε εξεταστεί για χρήση σε εκχύλιση συστατικών φυτικής προέλευσης και για αυτό έγινε μια προσπάθεια εκχύλισης των μούρων υποφαούς. Τα εκχυλίσματα της μεθόδου αυτής έχουν σταλεί για ανάλυση και αναμένονται τα αποτελέσματα.

Πέρα από τα στερεά μέρη του φυτού από τα οποία λαμβάνουμε εκχυλίσματα υπάρχουν και τα μούρα του προσφέρουν χυμό μεγάλης συγκέντρωσης σε βιταμίνες και αντιοξειδωτικά. Η σύσταση του χυμού τον κάνει αρκετά δελεαστικό ως προς ανάλυση, ταυτοποίηση και απομόνωση των θρεπτικών συστατικών.

Τόσο τα εκχυλίσματα όσο και ο χυμός προσφέρονται για την ανάπτυξη νέων προϊόντων με λειτουργικές ικανότητες και αυξημένη θρεπτική αξία.



## 6 Βιβλιογραφία

1. Rousi, A. (1971). The genus *Hippophaë* L: A taxonomic study. *Annales Botanica Fennici*, 8(3), 177–277.
2. Beveridge, T., Li, T. S. C., Oomah, D., & Smith, A. (1999). Sea buckthorn products: Manufacture and composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(9), 3480–3488.
3. Kallio, H.; Yang, B. R.; Peippo, P. Effects of different origins and harvesting time on vitamin C, tocopherols, and tocotrienols in sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides*) berries. *J. Agric. Food Chem.* 2002, 50, 6136 -6142.
4. Gao, X., Ohlander, M., Jeppsson, N., Bjork, L., & Trajkovski, V. (2000). Changes of antioxidant effects and their relationship to phytonutrients in fruits of sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.) during maturation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(5), 1485–1490.
5. Yang, B., & Kallio, H. (2001). Fatty acid composition of lipids in sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.) berries of different origins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 1939–1947.
6. Rosch, D.; Bergman, M.; Knorr, D.; Kroh, L. W. Structure-antioxidant efficiency relationships of phenolic compounds and their contribution to the antioxidant activity of sea buckthorn juice. *J. Agric. Food Chem.* 2003, 51, 4233 -4239.
7. Yang, B.; Kallio, H. Lipophilic components of sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.) seeds and berries. In *Seabuckthorn (Hippophaë L.): A Multipurpose Wonder Plant* ; Singh, V., Ed.; Daya Publishing House: New Delhi, India, 2005; Vol. 2., pp 70-97.
8. Yang, B., Karlsson, R. M., Oksman, P. H., & Kallio, H. P. (2001). Phytosterols in sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.) berries: identification and effects of different origins and harvesting times. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 5620–5629.
9. Tianyou Zhang. Separation and purification of natural products (medicinal herbs) by high speed countercurrent chromatography
10. Thomas S.C. Li and Thomas H.J. Beveridge. Sea Buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.): Production and Utilization. A PUBLICATION OF THE NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA MONOGRAPH PUBLISHING PROGRAM. (2003)
11. Alam Zeb (2004). Important therapeutic uses of Sea Buckthorn (*Hippophaë*): A review. *Journal of Biological Sciences* 4 (5):687-693
12. Lalit M. Bal , Venkatesh Meda , S.N. Naik, Santosh Satya Sea buckthorn berries: A potential source of valuable nutrients for nutraceuticals and cosmoceuticals. *Food Research International* 44 (2011) 1718–1727

13. Heldman D.R. and Singh R.P. (1981) Food Process Engineering, 2nd ed., The AVI Publishing Co. Inc., Westport, Connecticut, pp.261-331.
14. Karel M. (1975) "Preservation through water removal" in Physical Principles of Food Preservation, ed. O. Fennema, Marcel Dekker Ink., N.Y., pp. 219-395.
15. Leniger H.A. and Beverloo W.A. (1975) Food Process Engineering, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht-Holland, pp. 398-464..
16. Ευάγγελος Μπακέας, Κων/ νος Ευσταθίου (2008). ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΥΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΥΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥΣ , Συμπληρωματικές σημειώσεις για το μάθημα " ΕΝΟΡΓΑΝΗ ΑΝΑΛΥΣΗ Ι", ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
17. Καλκιάκη Αφροδίτη (2008). Η χρήση της μικροκυματικής εκχύλισης στην παραλαβή οργανικών ενώσεων. Μικροκυματική εκχύλιση αλιζαρίνης από φυσική χρωστική Rubia Tinctorum. Μια πράσινη εφαρμογή στην πειραματική διδασκαλία της Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, σχολή θερμοκλών επιστημών, τομέας χημείας.
18. Meghal Desai , Jigisha Parikh & P. A. Parikh (2010). Extraction of Natural Products Using Microwaves as a Heat Source. Separation & Purification Reviews , 39:1–32, 2010. Copyright © Taylor & Francis Group, LLC. ISSN: 1542-2119 print/1542-2127 online. DOI: 10.1080/15422111003662320
19. Μ.Κουή Αναπλ. Καθ. Ε.Μ.Π, Θ.Λυμπεροπούλου Δρ Χημικός – Ε.Ε.Δι.Π, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ
20. Dr. Duke's Phytochemical and Ethnobotanical Databases (<http://www.ars-grin.gov/duke/> )
21. Phase Technologies Inc. (1999). Lyophilization: Introduction and Basic Principles. Jennings TA.
22. Ratti C (2001). Hot air and freeze drying of high-value foods: a review. Journal of Food Engineering 49:311-9
23. Luis-Felipe Gutierrez, Cristina Ratti, Khaled Belkacemi (2007). Effects of drying method on the extraction yields and quality of oils from quebec sea buckthorn ( Hippophae rhamnoides L.) seeds and pulp. Food Chemistry 106 (2008) 896–904
24. S.D. ST. GEORGE and S. CENKOWSKI (2008). THE INFLUENCE OF DRYING ON LEVELS OF BIOACTIVE COMPOUNDS IN PULP/PEEL OIL OF SEA BUCKTHORN (HIPPOPHAE RHAMNOIDES L. SSP.SINENSIS ) BERRIES.
25. Vahid Bilaloglu Guliyev, Mustafa Gul, Ali Yildirim (2004). Hippophae rhamnoidesL.: chromatographic methods to determine chemical composition, use in traditional medicine and pharmacological effects. Journal of Chromatography B, 812 (2004) 291–307

26. UPENDRAK. S HARMA, KAPILSHARMA, NANDINI SHARMA, ABHISHEK SHARMA, HARSH P. S INGH , ANDARUNK. S INHA (2008). Microwave-Assisted Efficient Extraction of Different Parts of Hippophae rhamnoides for the Comparative Evaluation of Antioxidant Activity and Quantification of Its Phenolic Constituents by Reverse-Phase High-Performance Liquid Chromatography (RP-HPLC). *J. Agric. Food Chem.* 2008, 56, 374–379
27. DANIEL ROSCH , MEIKE BERGMANN, DIETRICH KNORR , AND LOTHAR W. KROH (2003) . Structure Antioxidant Efficiency Relationships of Phenolic Compounds and Their Contribution to the Antioxidant Activity of Sea Buckthorn Juice. *J. Agric. Food Chem.* 2003, 51, 4233–4239
28. Baoru Yang, Teemu Halttunen, Olli Raimo, Keith Price, Heikki Kallio (2009). Flavonol glycosides in wild and cultivated berries of three major subspecies of Hippophae rhamnoides and changes during harvesting period. *Food Chemistry* 115 (2009) 657–664
29. Jinling Fan, Xiaolin Ding, Wenying Gu (2006). Radical-scavenging proanthocyanidins from sea buckthorn seed. *Food Chemistry* 102 (2007) 168–177
30. Sari Hakkinen, Seppo Auriola (1998). High-performance liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometry and diode array ultraviolet detection in the identification of flavonol aglycones and glycosides in berries. *Journal of Chromatography A*, 829 (1998) 91–100
31. Mei-E Yue, Ting-Fu Jiang, Yan-Ping Shi (2003). Fast determination of flavonoids in Hippophae rhamnoides and its medicinal preparation by capillary zone electrophoresis using dimethyl- $\beta$ -cyclodextrin as modifier. *Talanta* 62 (2004) 695–699
32. Baoru Yang, Teemu Halttunen, Olli Raimo, Keith Price, Heikki Kallio (2009). Flavonol glycosides in wild and cultivated berries of three major subspecies of Hippophae rhamnoides and changes during harvesting period. *Food Chemistry* 115 (2009) 657–664
33. Thomas Michel, Emilie Destandau, Gaëtan Le Floch, Marie Elisabeth Lucchesi, Claire Elfakir (2012) . Antimicrobial, antioxidant and phytochemical investigations of sea buckthorn (Hippophae rhamnoides L.) leaf, stem, root and seed. *Food Chemistry* 131 (2012) 754–760
34. Thomas Michel, Emilie Destandau, Claire Elfakir (2011). Evaluation of a simple and promising method for extraction of antioxidants from sea buckthorn (Hippophae rhamnoides L.) berries: Pressurised solvent-free microwave assisted extraction. *Food Chemistry* 126 (2011) 1380–1386
- Thomas S.C. Li, Thomas H.J. Beveridge, John C.G. Drover (2007). Phytosterol content of sea buckthorn (Hippophae rhamnoides L.) seed oil: Extraction and identification. *Food Chemistry* Volume 101, Issue 4, 2007, Pages 1633–1639
35. Chu Chen, Hao Zhang, Wei Xiao, Zheng-Ping Yong, Nan Bai (2007). High-performance liquid chromatographic fingerprint analysis for different origins of sea buckthorn berries. *Journal of Chromatography A*, 1154 (2007) 250–259

36. Yuangang Zu, Chunying Li, Yujie Fu, Chunjian Zhao (2006). Simultaneous determination of catechin, rutin, quercetin kaempferol and isorhamnetin in the extract of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*L.) leaves by RP-HPLC with DAD. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 41 (2006) 714–719
37. Ranjith Arimboor, K. Sarin Kumar, C. Arumughan (2008). Simultaneous estimation of phenolic acids in sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) using RP-HPLC with DAD. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 47 (2008) 31–38
38. R. Zadernowski, M. Naczek, S. Czaplicki, M. Rubinskiene, and M. Szalkiewicz. Composition of Phenolic Acids in Sea Buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) Berries
39. Deepak Dhyan, R. K. Maikhuri, K. S. Rao, Lalit Kumar, V. K. Purohit, Manju Sundriyal and K. G. Saxena. Basic nutritional attributes of *Hippophae rhamnoides* (Seabuckthorn) populations from Uttarakhand Himalaya, India .

# 7 Παράρτημα

## 7.1 Φάσματα ανάλυσης

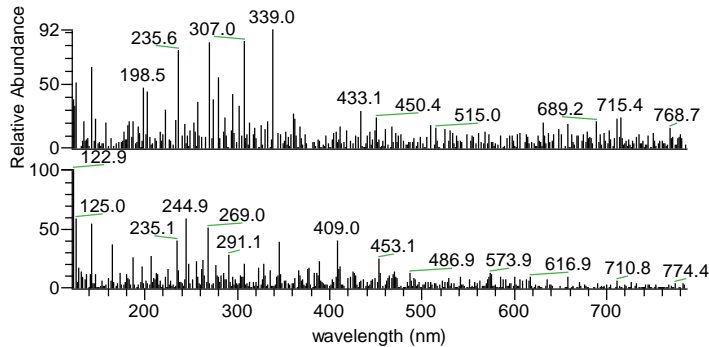
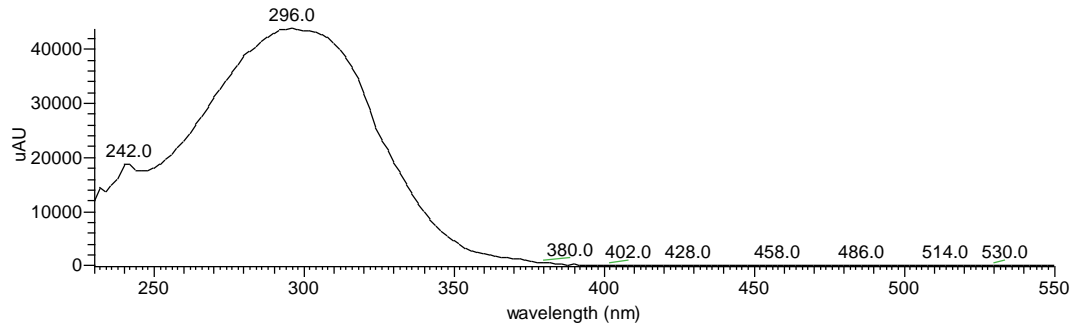
Παρουσίαση των λιγότερο σημαντικών κορυφών του φάσματος LC-DAD-MS για το εκχύλιμα EtoAc :

Κορυφή σε χρόνο κατακράτησης (retention time,  $t_R$ )  $t_R=15.46$  min

D:\From\_DIData\Tessy\HippoEA

01/09/12 12:56:52 PM

HippoEA #1881 RT: 15.67 AV: 1 SB: 2 14.94, 16.23 NL: 4.38E4 microAU



HippoEA#1366-1380 RT: 15.67-15.82 AV: 7 SB: 17 15.19-15.59 NL: 4.70E3 F: (0,0) + c ESI sid=20.00 Full ms [ 121.00-787.00]

HippoEA#1364-1373 RT: 15.64-15.73 AV: 5 SB: 67 4.82-5.43 , 8.19-9.09 NL: 5.13E3 F: (0,1) + c ESI sid=70.00 Full ms [ 121.00-787.00]

361

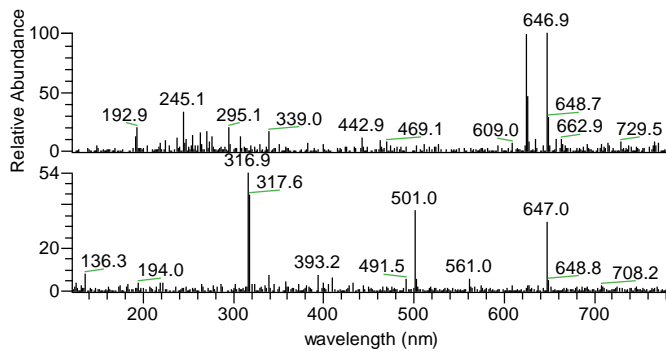
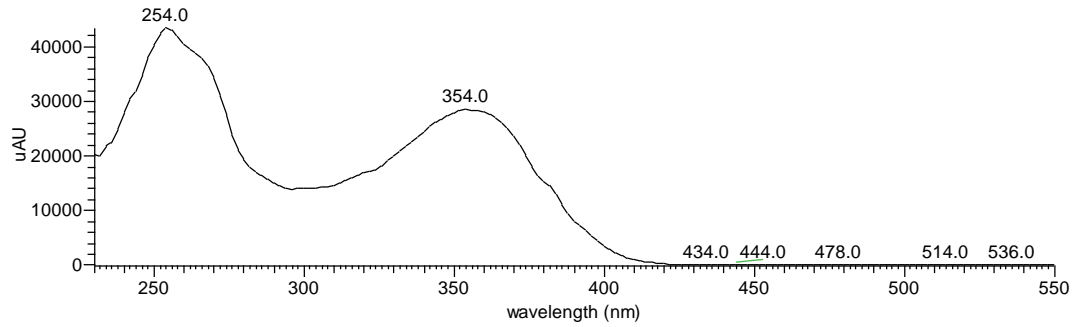
Unknown

# Κορυφή σε χρόνο κατακράτησης (retention time, $t_R$ ) $t_R=23.24$ min

D:\From\_DIData\Tessy\HippoEA

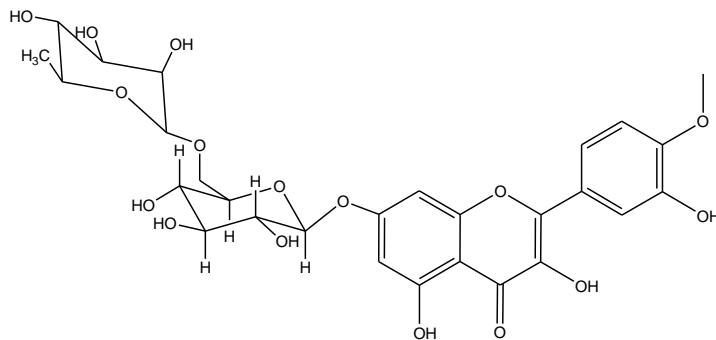
01/09/12 12:56:52 PM

HippoEA #2788 RT: 23.23 AV: 1 SB: 2 23.08, 23.43 NL: 4.34E4 microAU



HippoEA#1994-2016 RT: 23.31-23.56 AV: 11  
SB: 18 23.14-23.27 , 23.69-23.97 NL: 2.03E4  
F: {0,0} + c ESI sid=20.00 Full ms [  
121.00-787.00]

HippoEA#2000-2010 RT: 23.37-23.50 AV: 6  
SB: 20 23.12-23.37 , 23.66-23.89 NL: 1.10E4  
F: {0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [  
121.00-787.00]



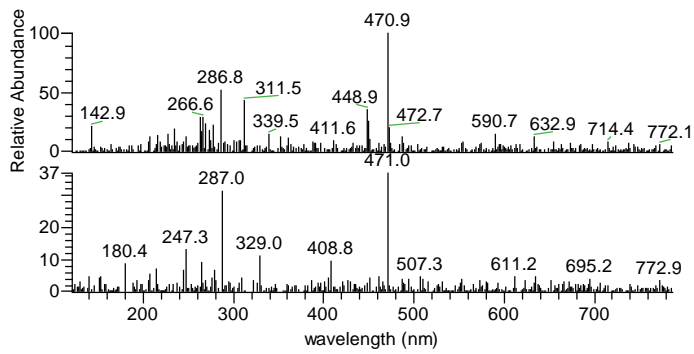
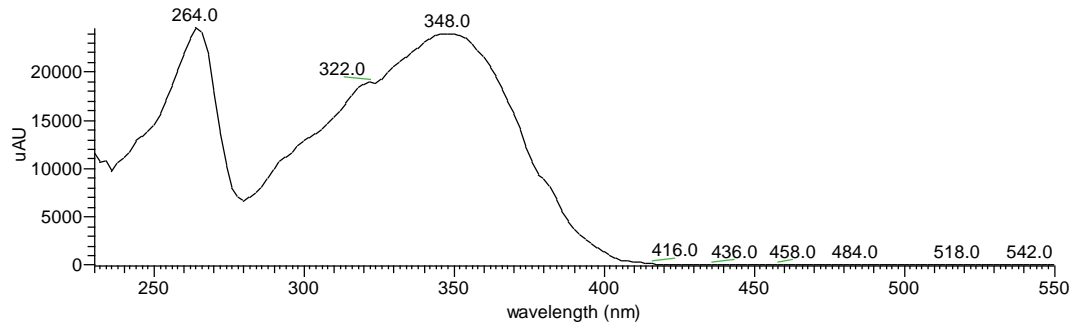
Molecular Weight: 624,54

# Κορυφή σε χρόνο κατακράτησης (retention time, $t_R$ ) $t_R=24.70$ min

D:\From\_DIData\Tessy\HippoEA

01/09/12 12:56:52 PM

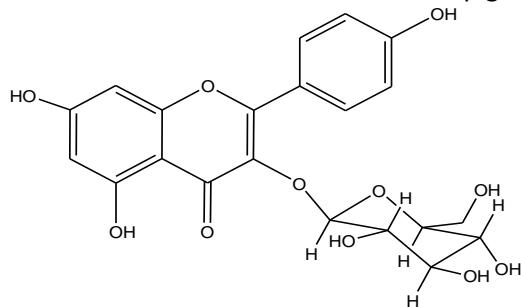
HippoEA #2968 RT: 24.73 AV: 1 SB: 1 24.43 NL: 2.45E4 microAU



HippoEA#2109-2136 RT: 24.76-25.09 AV: 14  
SB: 28 24.46-24.76 , 25.19-25.55 NL: 1.32E4  
F: {0,0} + c ESI sid=20.00 Full ms [  
121.00-787.00]

HippoEA#2111-2129 RT: 24.79-25.00 AV: 9  
SB: 19 24.55-24.75 , 25.12-25.35 NL: 4.83E3  
F: {0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [  
121.00-787.00]

Apigeni glucoside

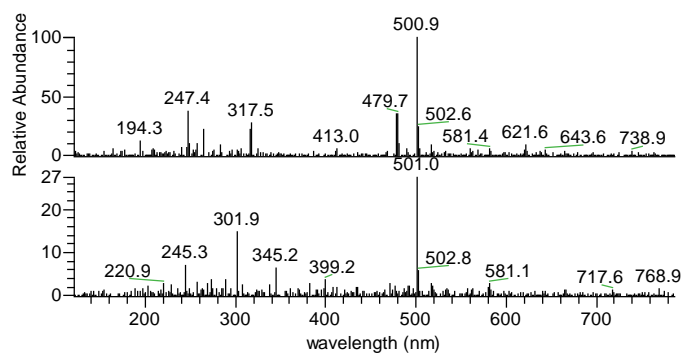
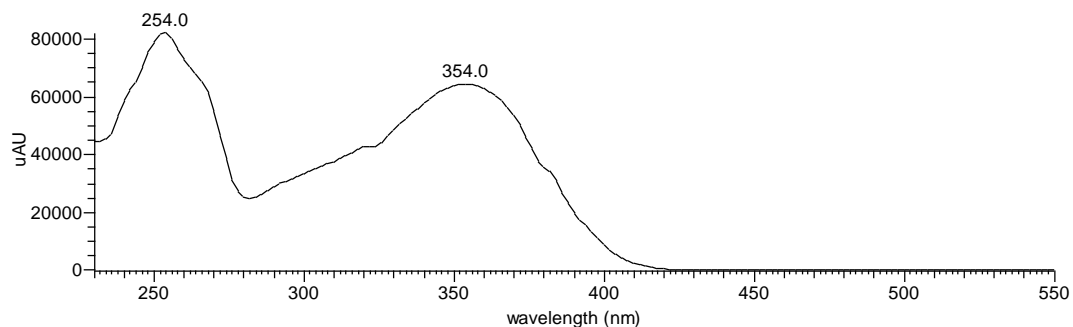


## Κορυφή σε χρόνο κατακράτησης (retention time, $t_R$ ) $t_R=25.28$ min

D:\From\_DIData\Tessy\HippoEA

01/09/12 12:56:52 PM

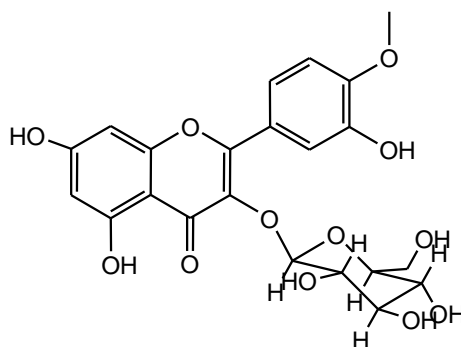
HippoEA #3034 RT: 25.28 AV: 1 SB: 2 24.98, 26.23 NL: 8.20E4 microAU



HippoEA#2156-2179 RT: 25.36-25.64 AV: 12  
SB: 27 24.97-25.29 , 25.72-26.05 NL: 2.81E4  
F: {0,0} + c ESI sid=20.00 Full ms [  
121.00-787.00]

HippoEA#2151-2172 RT: 25.30-25.55 AV: 11  
SB: 33 25.05-25.29 , 25.68-26.25 NL: 7.66E3  
F: {0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [  
121.00-787.00]

## Isorhamnetin glucoside



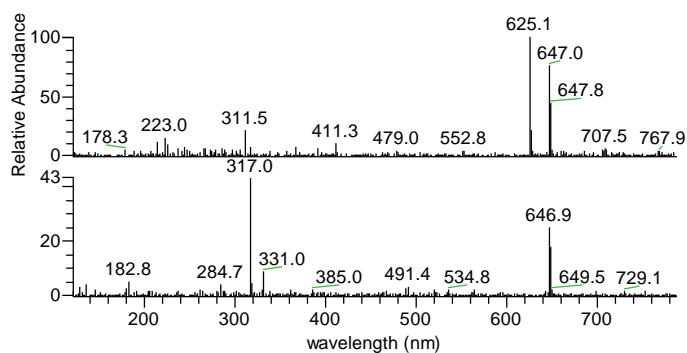
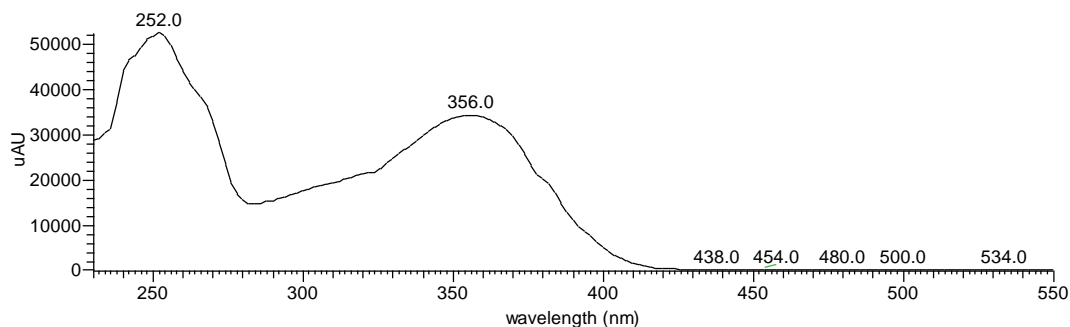


## Κορυφή σε χρόνο κατακράτησης (retention time, $t_R$ ) $t_R=25.59$ min

D:\From\_DIData\Tessy\HippoEA

01/09/12 12:56:52 PM

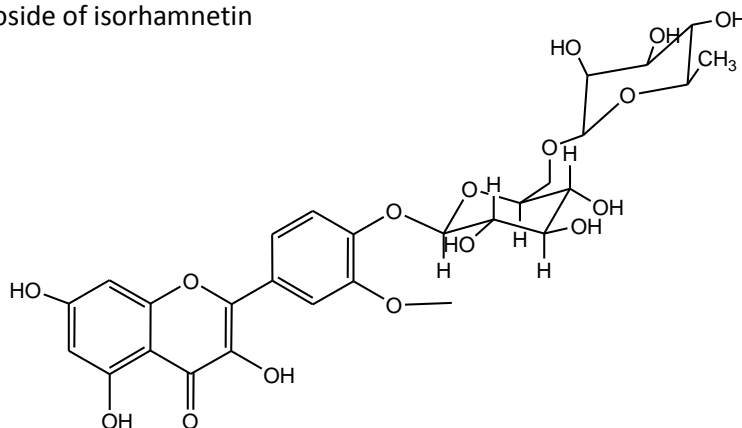
HippoEA #3085 RT: 25.70 AV: 1 SB: 2 24.94, 26.12 NL: 5.24E4 microAU



HippoEA#2186-2198 RT: 25.74-25.87 AV: 6  
SB: 14 25.59-25.72 , 25.95-26.14 NL:  
3.35E4 F: {0,0} + c ESI sid=20.00 Full ms [  
121.00-787.00]

HippoEA#2185-2199 RT: 25.73-25.88 AV: 7  
SB: 11 25.57-25.68 , 25.95-26.09 NL:  
1.45E4 F: {0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [  
121.00-787.00]

## Glucorhamnoside of isorhamnetin

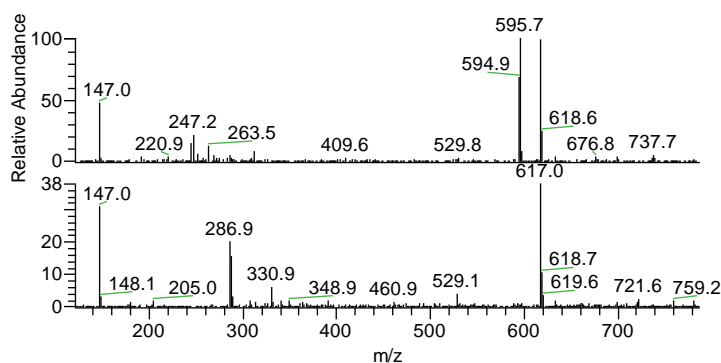
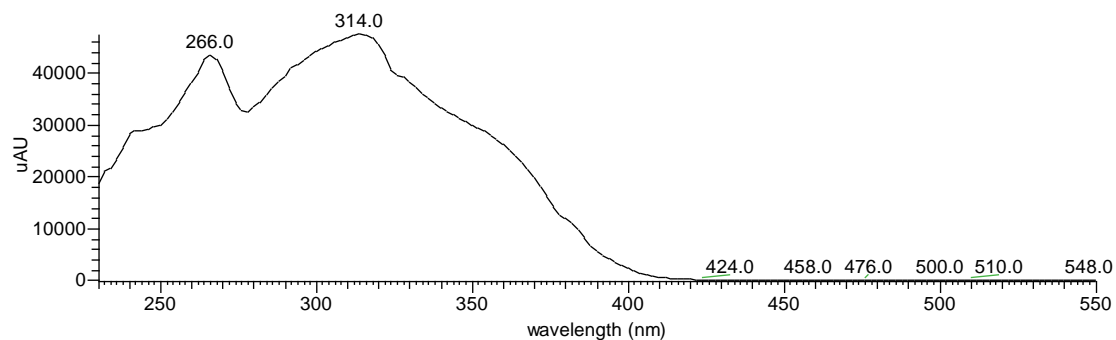


## Κορυφή σε χρόνο κατακράτηση (retention time, $t_R$ ) $t_R=30.08$ min

D:\From\_DIData\Tessy\HippoEA

01/09/12 12:56:52 PM

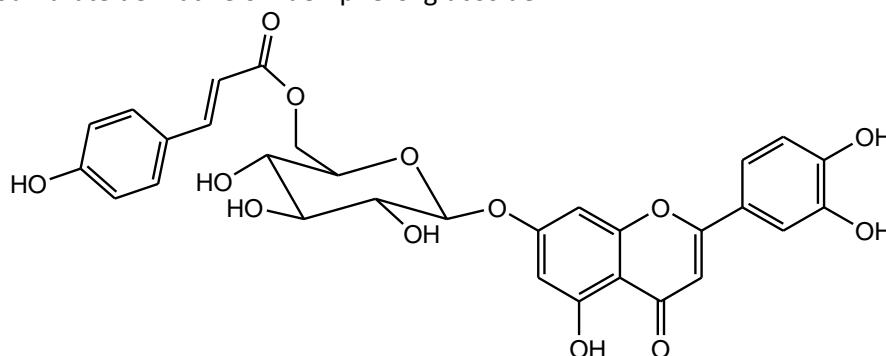
HippoEA #3631 RT: 30.25 AV: 1 SB: 4 29.35-29.37, 30.44 NL: 4.75E4 microAU



HippoEA#2541-2557 RT: 30.21-30.41 AV: 9  
SB: 16 29.54-29.70 , 30.60-30.83 NL: 5.77E4  
F: {0,0} + c ESI sid=20.00 Full ms [  
121.00-787.00]

HippoEA#2541-2560 RT: 30.22-30.45 AV: 10  
SB: 18 29.57-29.75 , 30.61-30.88 NL: 2.18E4  
F: {0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [  
121.00-787.00]

p-coumarate derivative of kaempferol glucoside

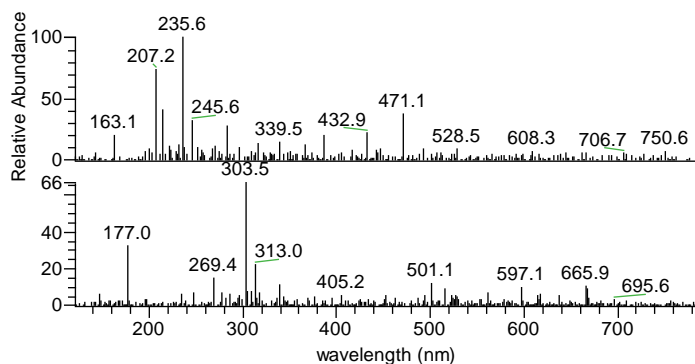
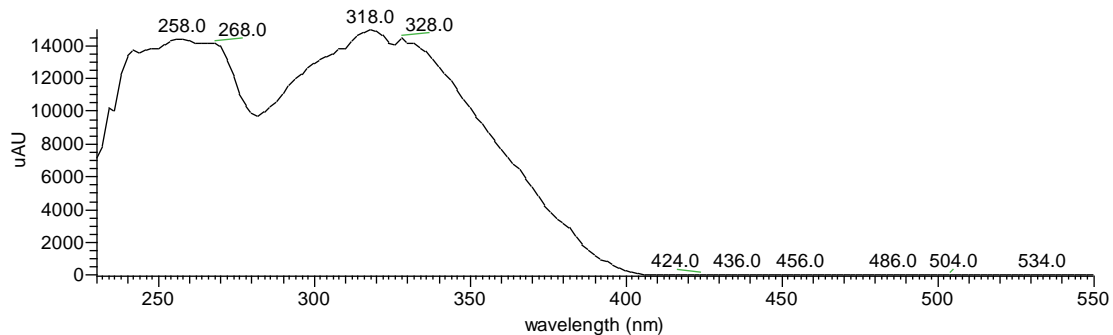


## Κορυφή σε χρόνο κατακράτηση (retention time, $t_R$ ) $t_R=31.15$ min

D:\From\_D\Data\Tessy\HippoEA

01/09/12 12:56:52 PM

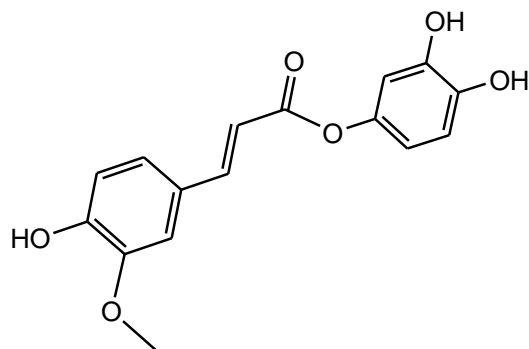
HippoEA #3752 RT: 31.26 AV: 1 SB: 2 30.94, 31.38 NL: 1.50E4 microAU



HippoEA#2623-2637 RT: 31.25-31.42 AV: 8  
SB: 13 31.05-31.18 , 31.55-31.70 NL: 1.16E4  
F: {0,0} + c ESI sid=20.00 Full ms [121.00-787.00]

HippoEA#2620-2648 RT: 31.21-31.56 AV: 15  
SB: 14 31.06-31.19 , 31.55-31.73 NL: 7.73E3  
F: {0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [121.00-787.00]

163 out



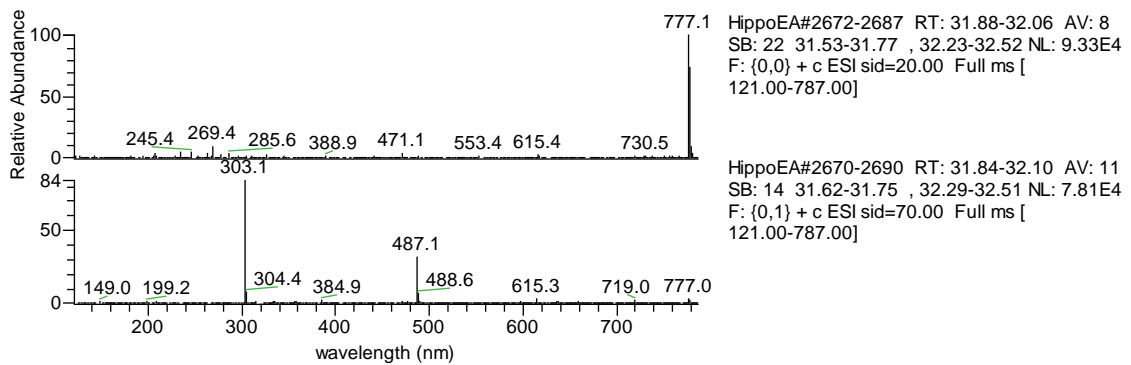
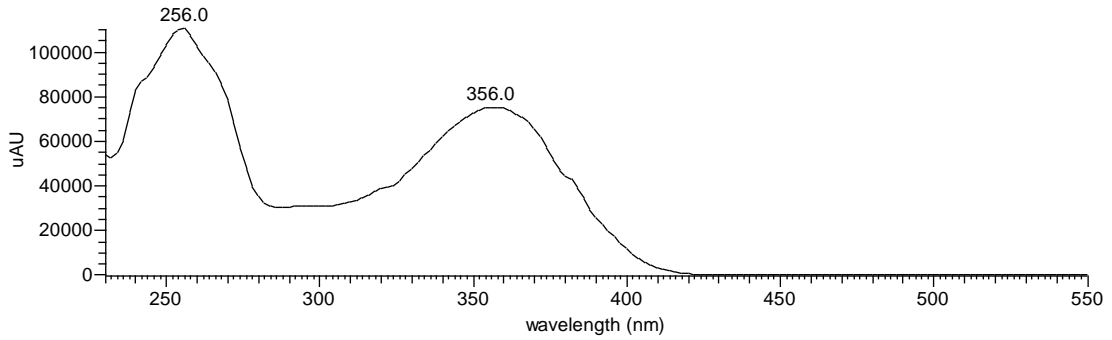
Molecular Weight: 302,28

## Κορυφή σε χρόνο κατακράτησης (retention time, $t_R$ ) $t_R=31.77$ min

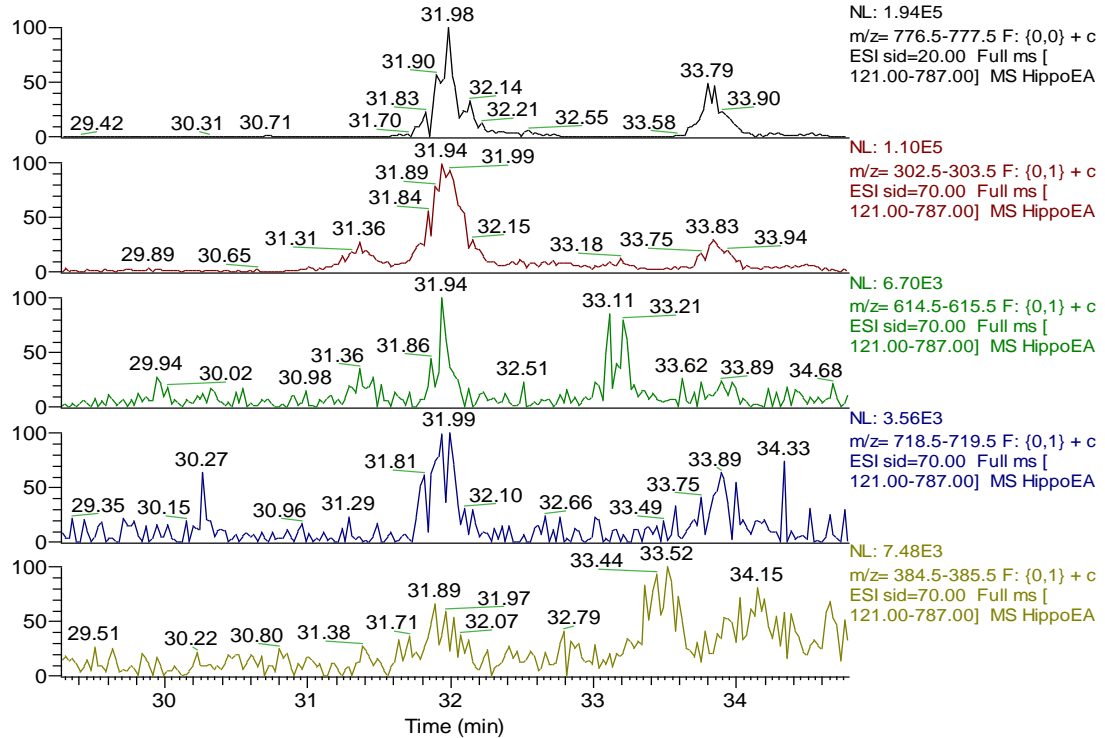
D:\From\_DI>Data\Tessy\HippoEA

01/09/12 12:56:52 PM

HippoEA #3811 RT: 31.75 AV: 1 SB: 2 31.41, 32.41 NL: 1.10E5 microAU



RT: 29.27 - 34.79



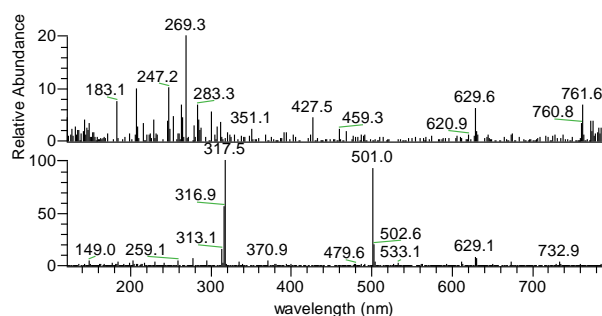
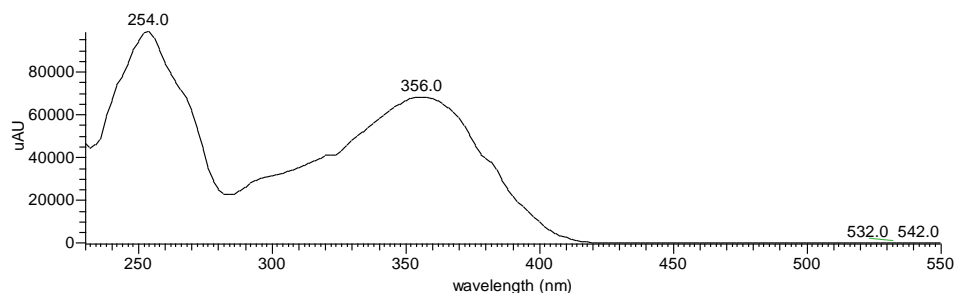


### 35.13

D:\From\_D\Data\Tessy\HippoEA

01/09/12 12:56:52 PM

HippoEA #4230 RT: 35.24 AV: 1 SB: 2 34.85, 35.38 NL: 9.86E4 microAU



317, 501, 629

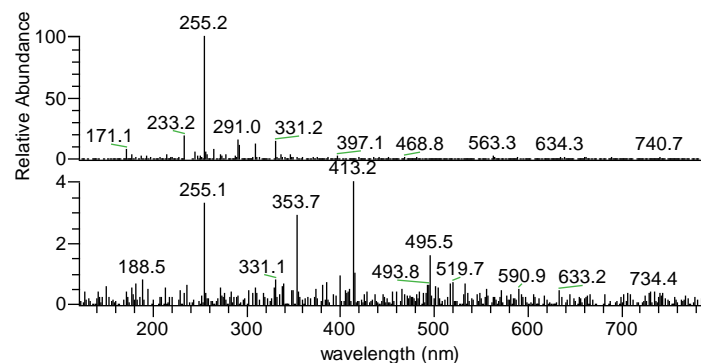
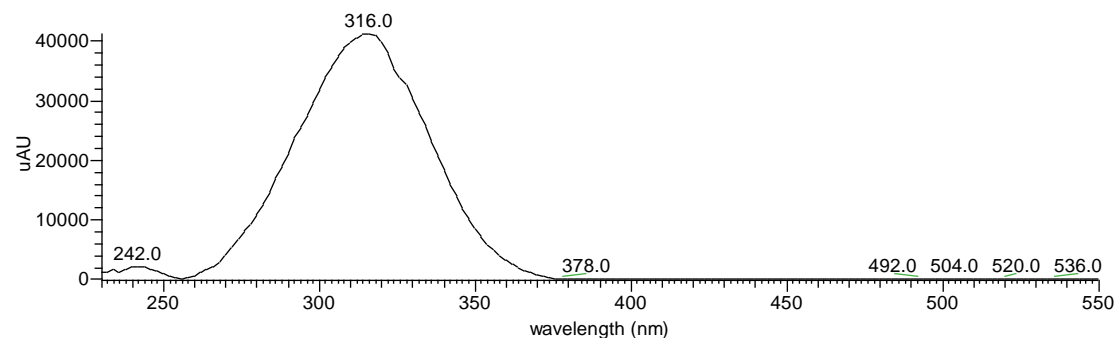
Isomer of the above.

### Κορυφή σε χρόνο κατακράτησης (retention time, $t_R$ ) $t_R=36.78$ min

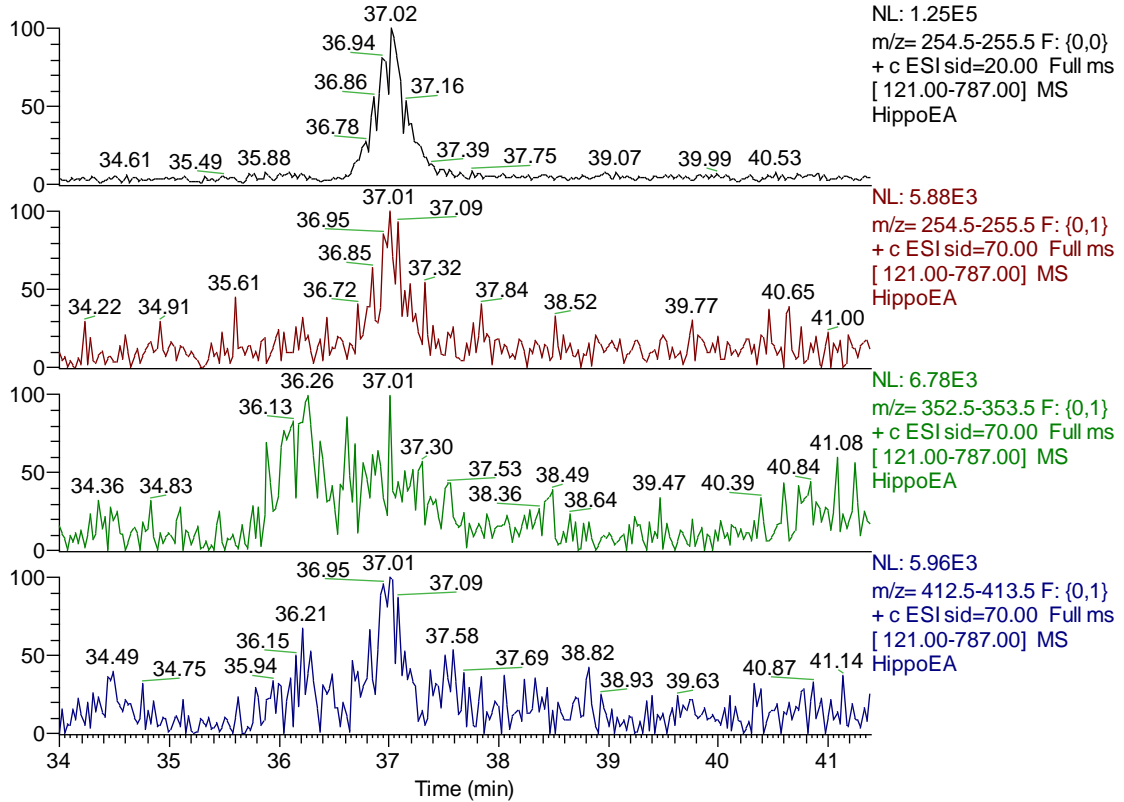
D:\From\_D\Data\Tessy\HippoEA

01/09/12 12:56:52 PM

HippoEA #4414 RT: 36.77 AV: 1 SB: 2 36.61, 37.03 NL: 4.13E4 microAU



RT: 33.99 - 41.40

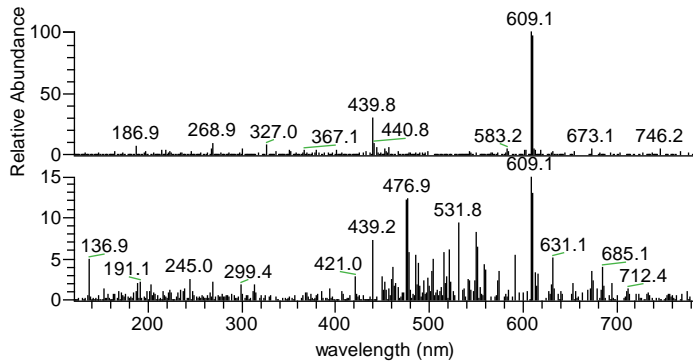
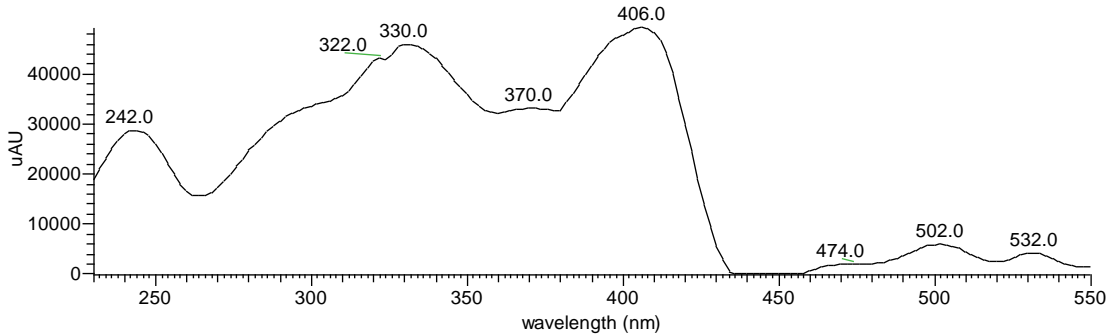


### Κορυφή σε χρόνο κατακράτησης (retention time, $t_R$ ) $t_R=51.49$ min

D:\From\_DData\Tessy\HippoEA

01/09/12 12:56:52 PM

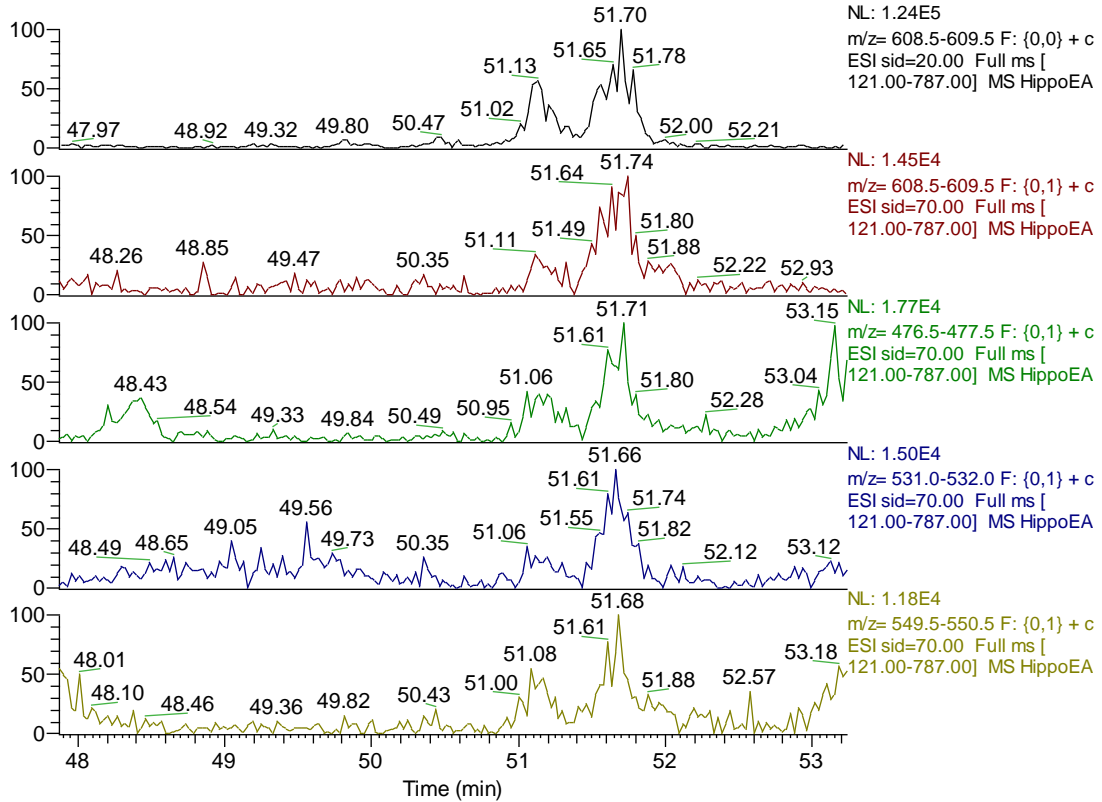
HippoEA #6178 RT: 51.48 AV: 1 SB: 20 51.11-51.20, 51.64-51.70 NL: 4.93E4 microAU



HippoEA#4142-4168 RT: 51.48-51.81 AV: 13  
SB: 17 51.32-51.42 , 52.10-52.44 NL: 5.97E4  
F: {0,0} + c ESI sid=20.00 Full ms [ 121.00-787.00]

HippoEA#4144-4163 RT: 51.49-51.74 AV: 10  
SB: 20 51.34-51.41 , 52.10-52.54 NL: 8.80E3  
F: {0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [ 121.00-787.00]

RT: 47.87 - 53.24



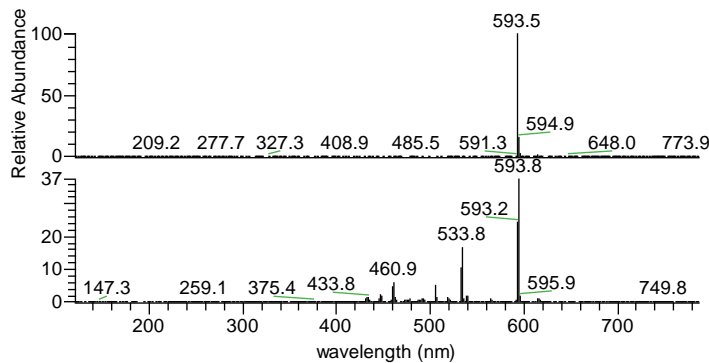
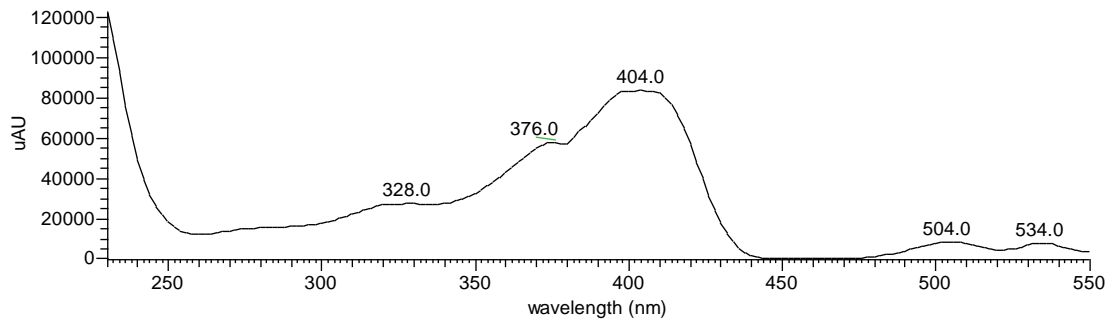
**Κορυφή σε χρόνο κατακράτησης (retention time,  $t_R$ )  $t_R=52.99$  min**

52.99 (probably carotenoid pigment and)

D:\From\_DIData\Tessy\HippoEA

01/09/12 12:56:52 PM

HippoEA #6339 RT: 52.82 AV: 1 SB: 2 53.78, 54.83 NL: 1.22E5 microAU

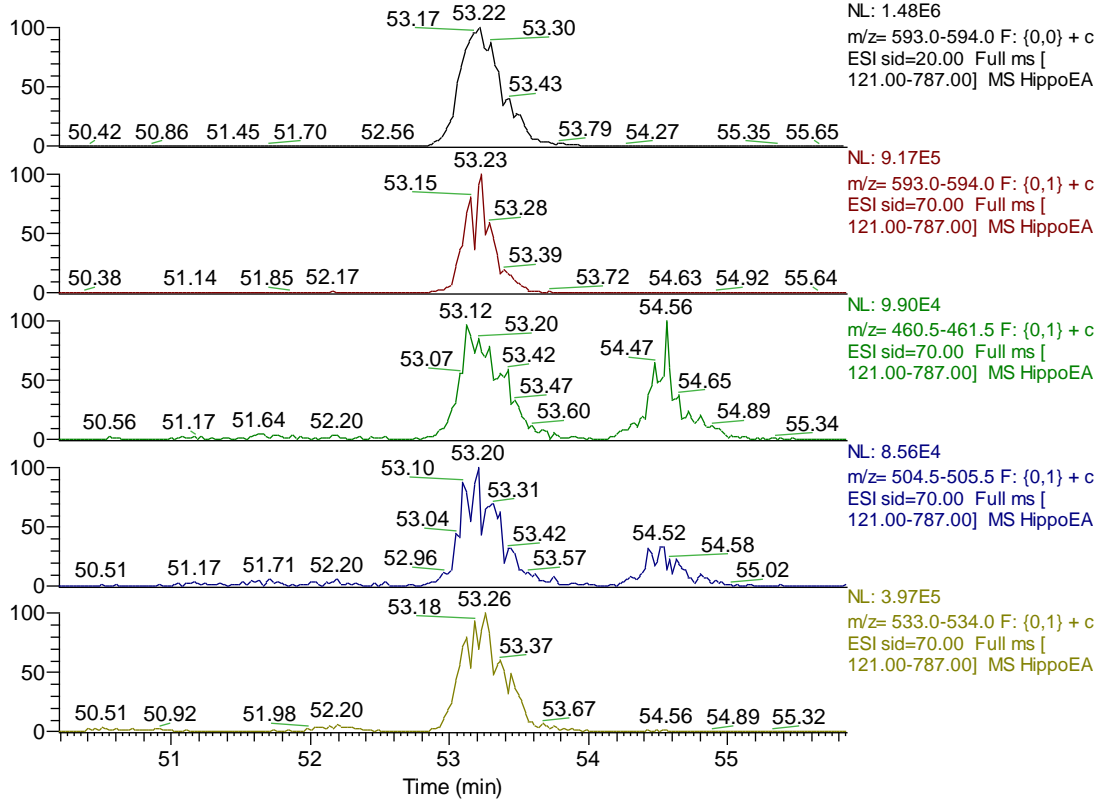


HippoEA#4259-4281 RT: 53.06-53.35 AV: 12  
 SB: 27 52.77-53.03 , 53.41-53.83 NL: 9.97E5  
 F: {0,0} + c ESI sid=20.00 Full ms [121.00-787.00]

HippoEA#4259-4279 RT: 53.07-53.31 AV: 10  
 SB: 22 52.80-53.03 , 53.42-53.74 NL: 3.72E5  
 F: {0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [121.00-787.00]

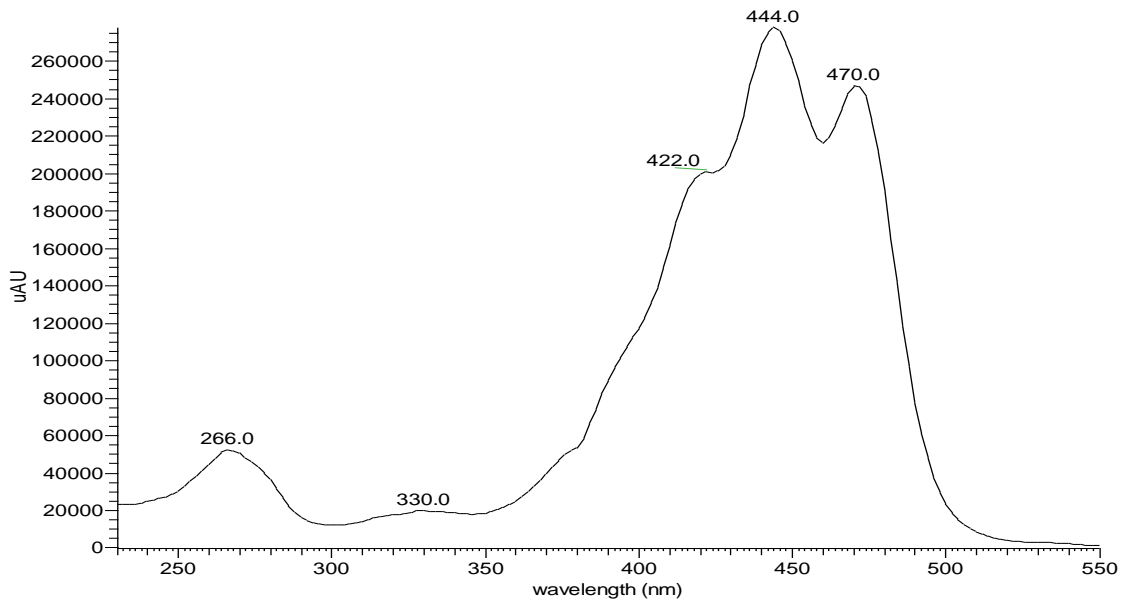


RT: 50.19 - 55.86



54.11 (as above)

HippoEA #6484 RT: 54.03 AV: 1 SB: 4 53.76-53.78, 54.85 NL: 2.78E5 microAU

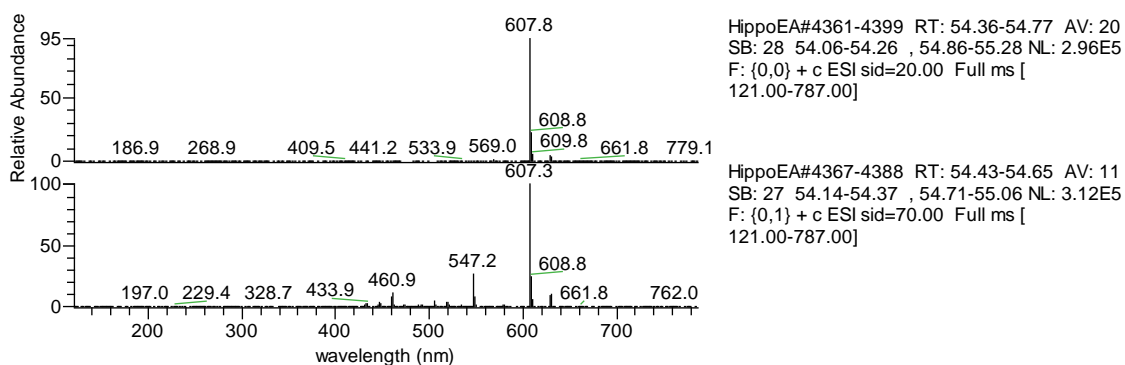
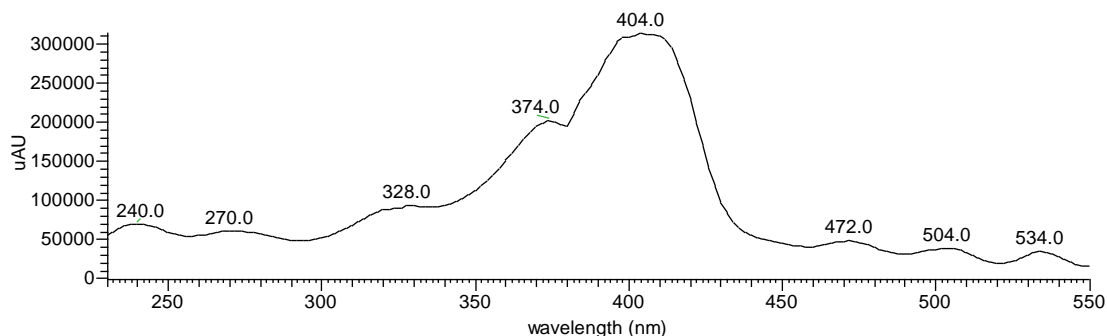


54.31(as above)

D:\From\_DIData\Tessy\HippoEA

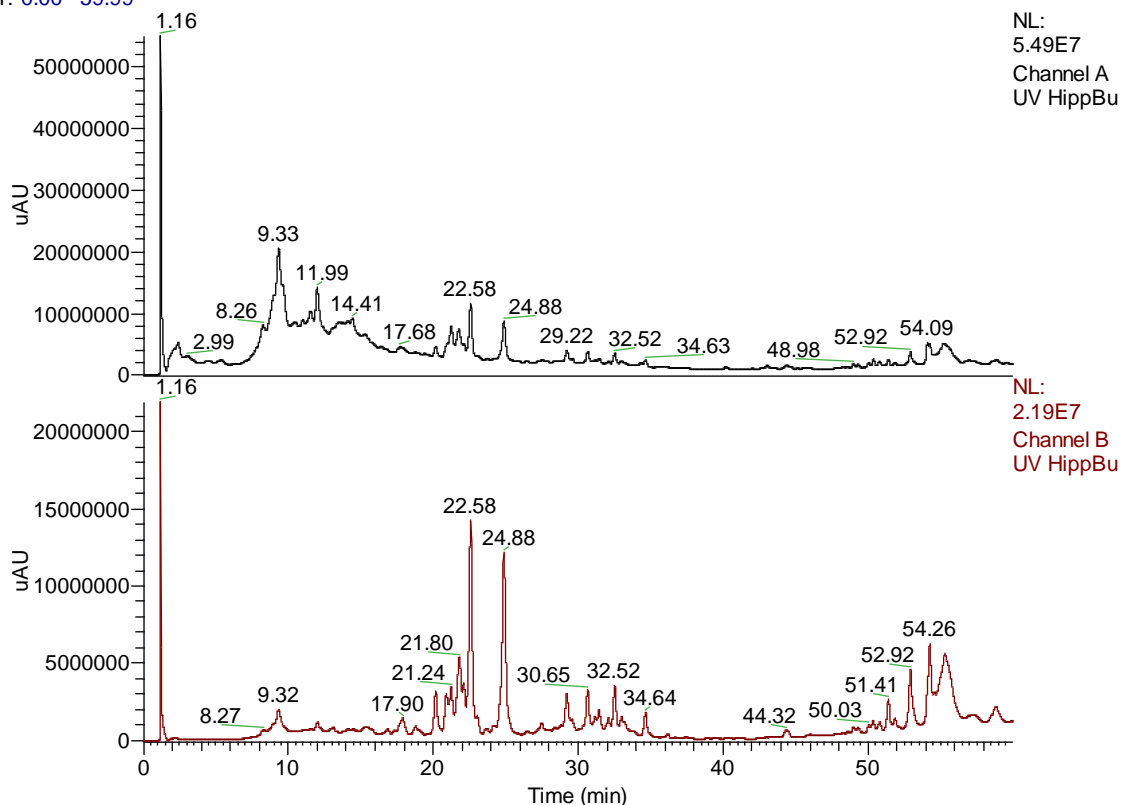
01/09/12 12:56:52 PM

HippoEA #6527 RT: 54.38 AV: 1 SB: 4 53.76-53.78, 54.85 NL: 3.15E5 microAU



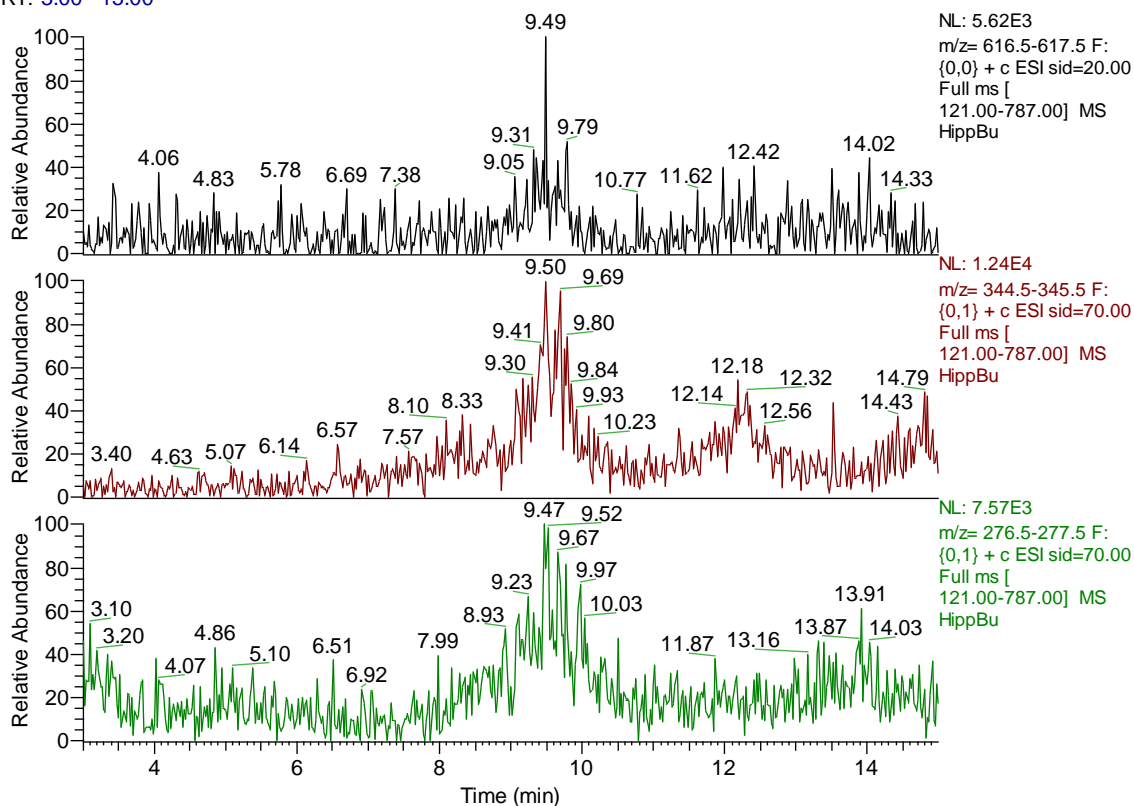
Παρουσίαση των λιγότερο σημαντικών κορυφών του φάσματος LC-DAD-MS για το εκχύλισμα 2-BuOH :

RT: 0.00 - 59.99



9.33

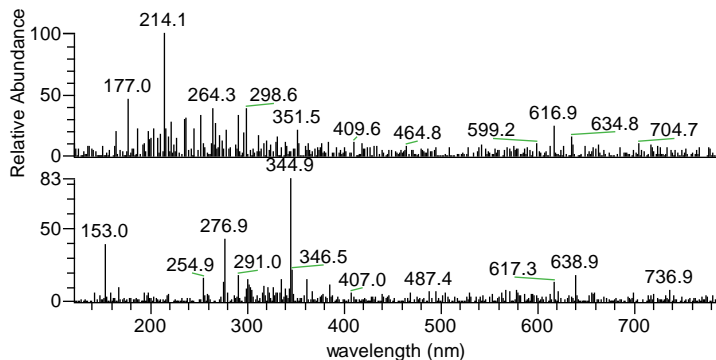
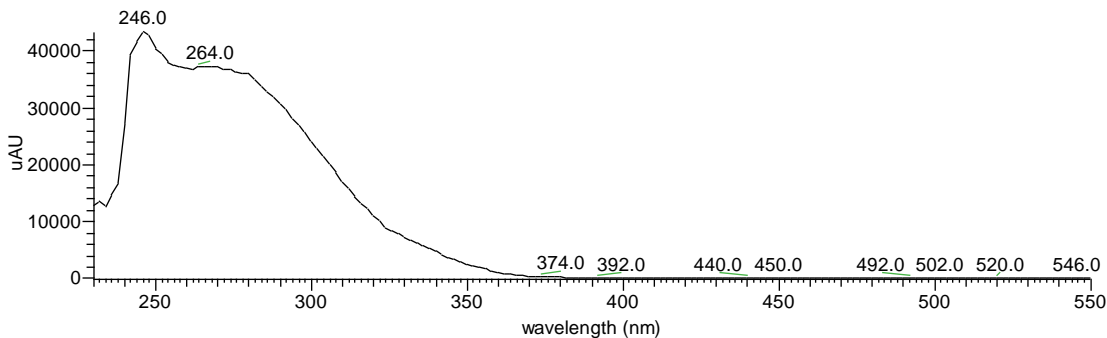
RT: 3.00 - 15.00



D:\From\_DIData\Tessy\HippBu

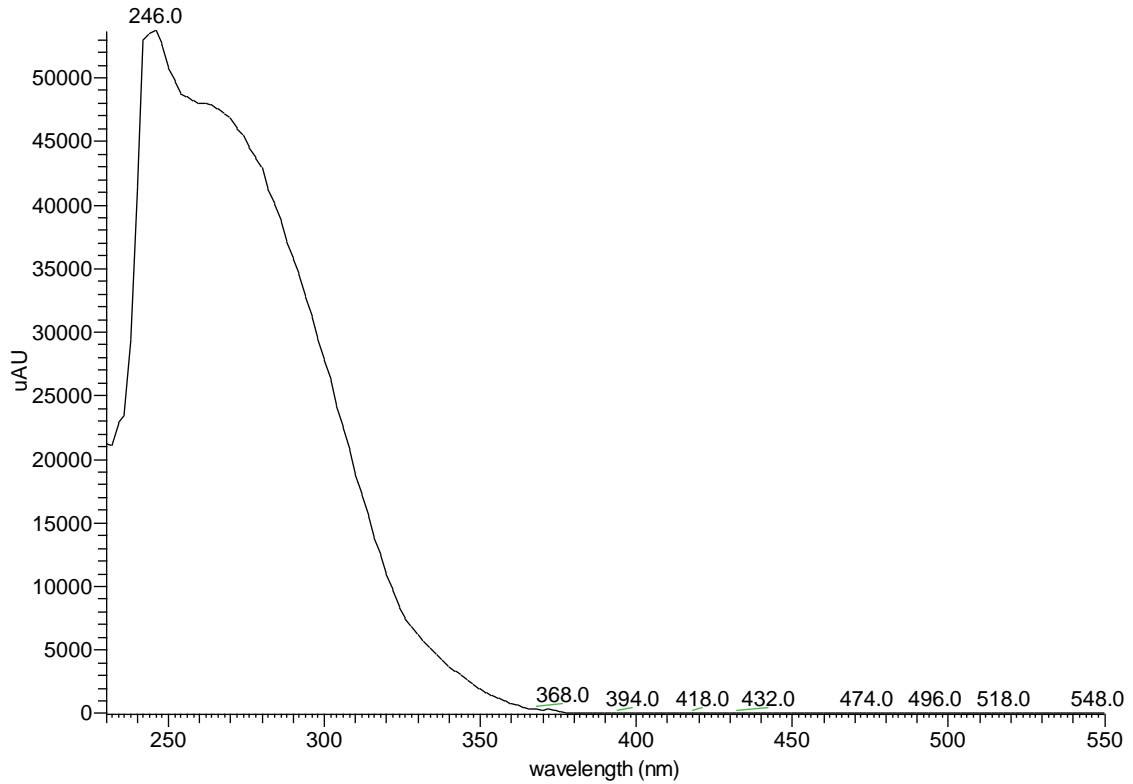
01/09/12 02:12:39 PM

HippBu #1120 RT: 9.33 AV: 1 SB: 11 9.17, 9.45-9.53 NL: 4.33E4 microAU



11.99

HippBu #1440 RT: 11.99 AV: 1 SB: 2 11.77, 12.28 NL: 5.37E4 microAU



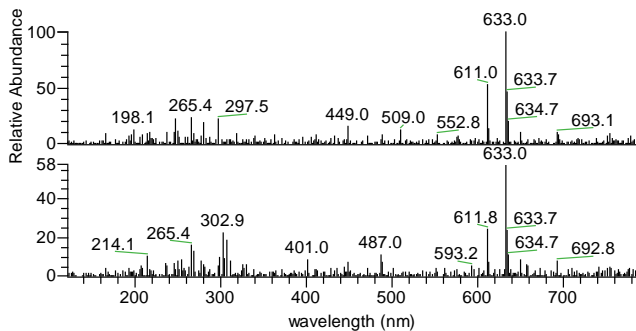
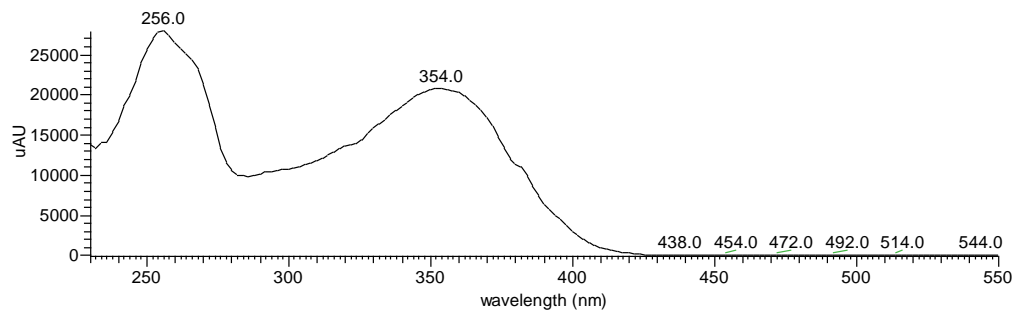
No adequate ionization.

20.17

D:\From\_DIData\Tessy\HippBu

01/09/12 02:12:39 PM

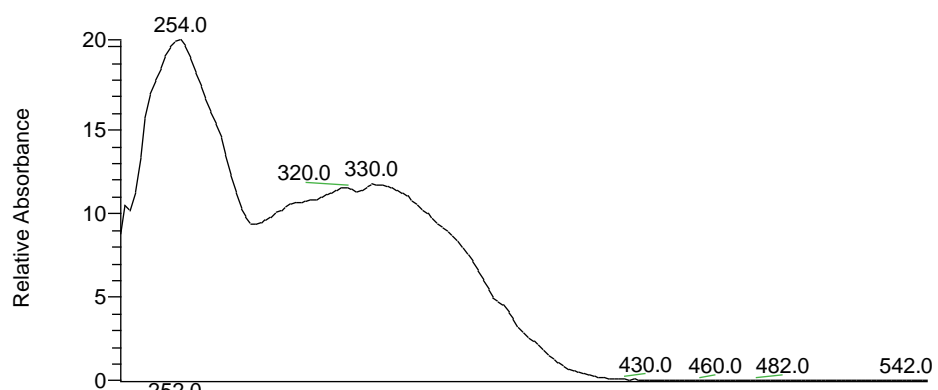
HippBu #2422 RT: 20.18 AV: 1 SB: 6 19.92-19.95, 20.36 NL: 2.79E4 microAU



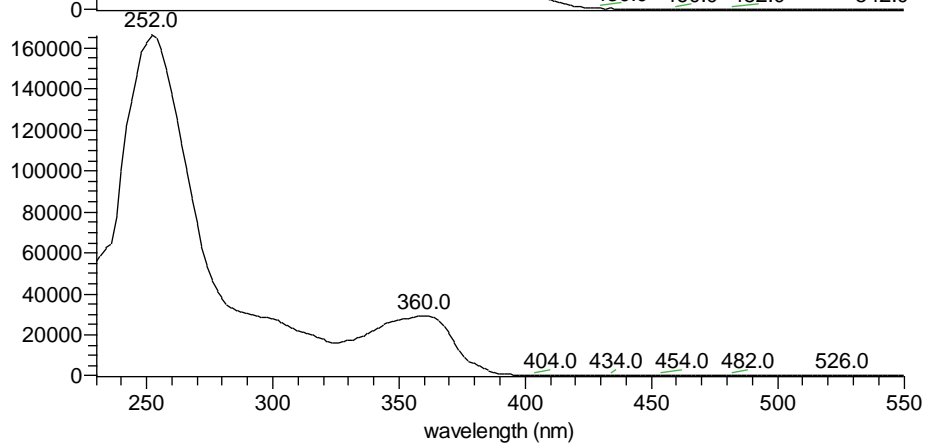
HippBu#1841-1867 RT: 20.27-20.57 AV: 14  
SB: 24 19.99-20.22 , 20.59-20.89 NL:  
1.13E4 F: (0,0) + c ESI sid=20.00 Full ms [  
121.00-787.00]

HippBu#1842-1865 RT: 20.28-20.55 AV: 24  
SB: 44 20.01-20.29 , 20.58-20.79 NL:  
6.53E3 T: (0,0) + c ESI sid=20.00 Full ms [  
121.00-787.00]

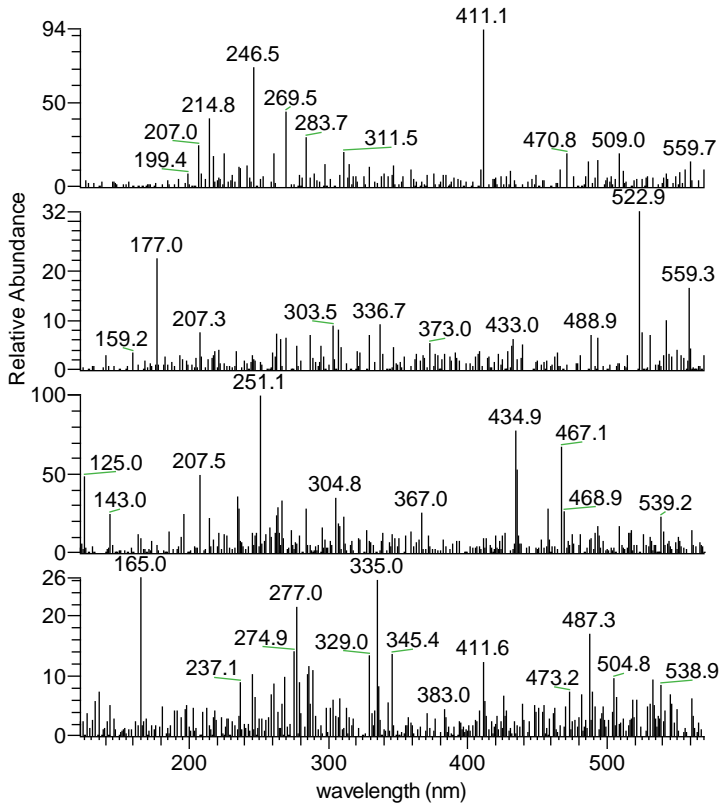
20.88, 21.24



HippBu#2509  
RT: 20.90 AV: 1  
SB: 2 20.51 ,  
23.36 NL: 3.38E4  
microAU



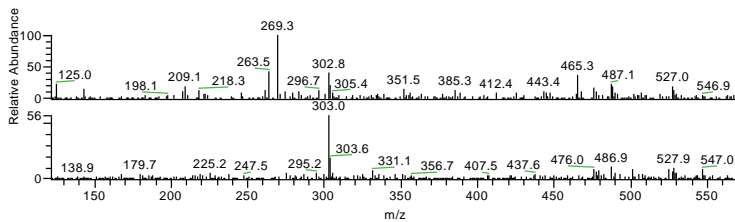
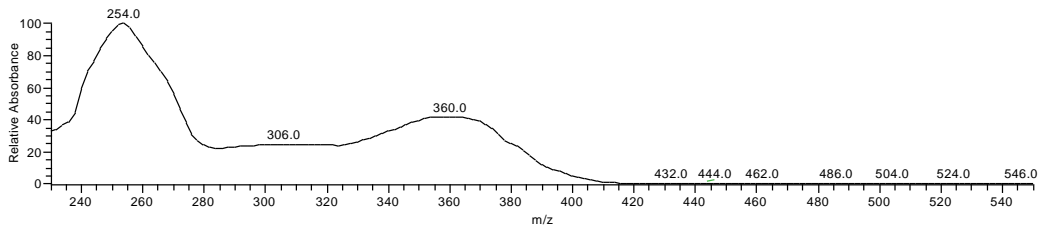
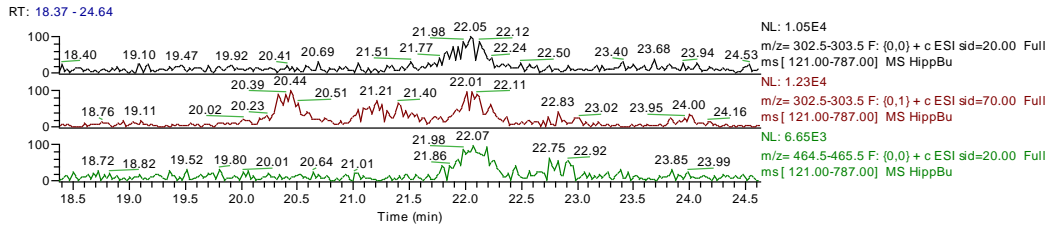
HippBu#2549  
RT: 21.23 AV: 1  
SB: 2 20.51 ,  
23.36 NL: 1.66E5  
microAU



21.80

D:\From\_DIData\Tessy\HippBu

01/09/12 02:12:39 PM

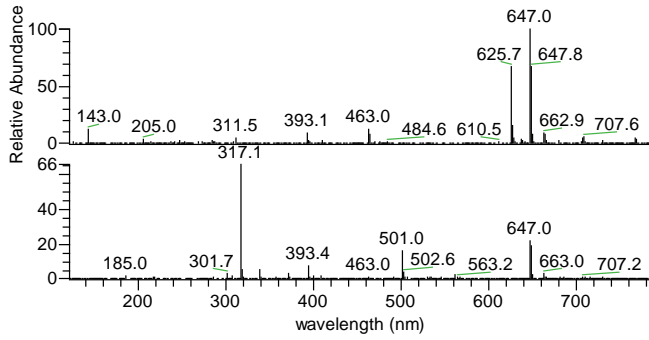
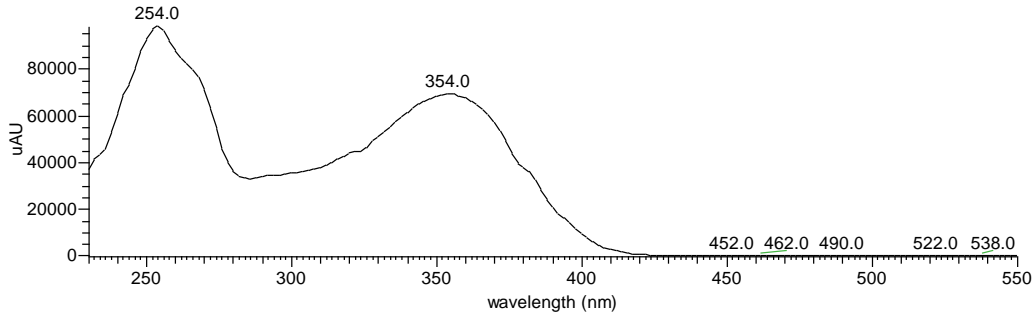


HippBu# 1978-2004 RT: 21.89-22.17 AV: 13 SB: 23 2153-2177 , 22.28-22.55 NL: 9.6E3 F: {0,0} + c ESI sid=20.00 Full ms [ 12100-787.00]

HippBu# 1981-2011 RT: 21.92-22.25 AV: 15 SB: 15 2170-2185 , 22.36-22.55 NL: 5.39E3 F: {0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [ 12100-787.00]

22.58

HippBu #2722 RT: 22.68 AV: 1 SB: 90 22.28, 23.39-24.13 NL: 9.81E4 microAU

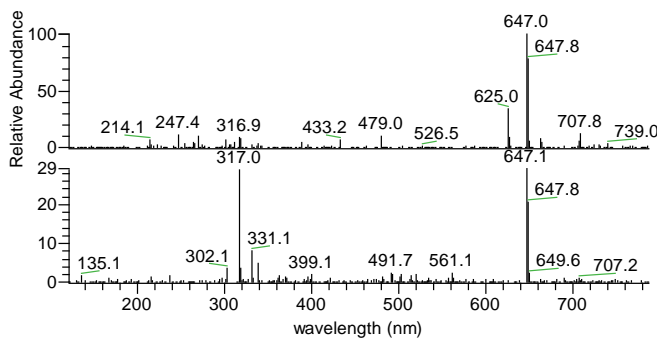
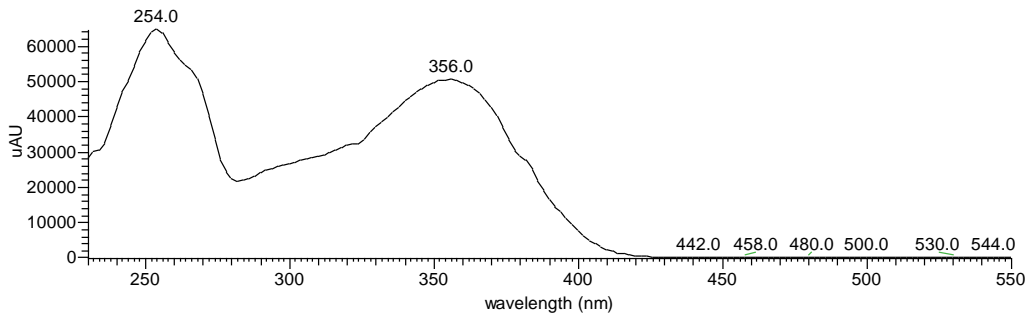


HippBu#2048-2067 RT: 22.70-22.92 AV: 10  
SB: 37 22.13-22.52 , 23.11-23.58 NL:  
6.88E4 F: {0,0} + c ESI sid=20.00 Full ms [  
121.00-787.00]

HippBu#2048-2067 RT: 22.69-22.90 AV: 10  
SB: 36 22.15-22.62 , 23.15-23.49 NL:  
4.52E4 F: {0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [  
121.00-787.00]

### 24.88

HippBu #3002 RT: 25.01 AV: 1 SB: 15 24.27, 25.52-25.63 NL: 6.46E4 microAU



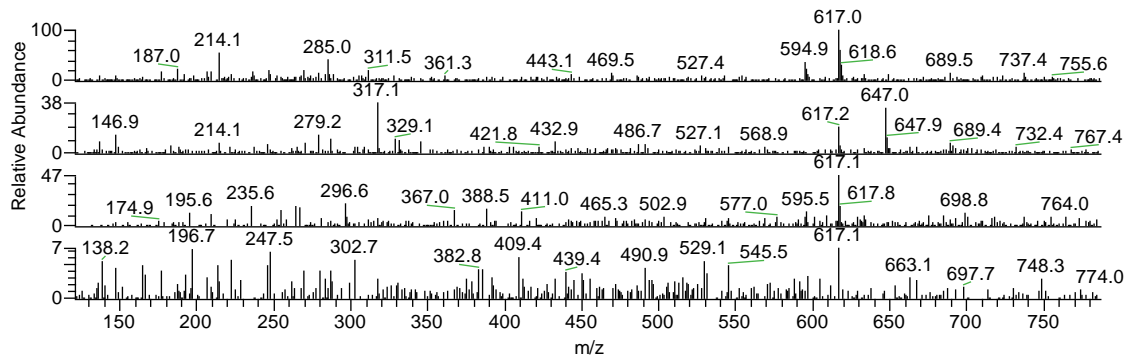
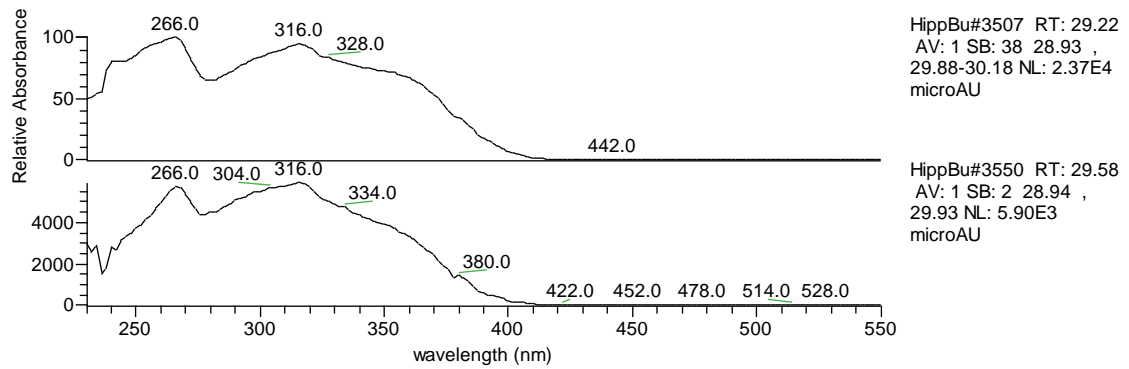
HippBu#2243-2270 RT: 24.96-25.24 AV: 14  
SB: 31 24.54-24.79 , 25.34-25.75 NL:  
2.20E4 F: {0,0} + c ESI sid=20.00 Full ms [  
121.00-787.00]

HippBu#2243-2278 RT: 24.97-25.33 AV: 18  
SB: 34 24.46-24.82 , 25.46-25.82 NL:  
6.38E3 F: {0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [  
121.00-787.00]

29.22

D:\From\_D\Data\Tessy\HippBu

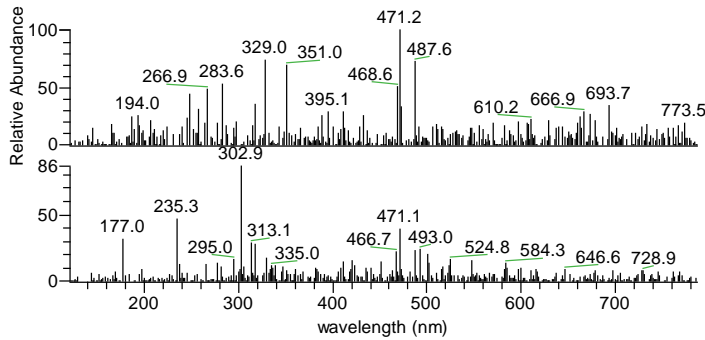
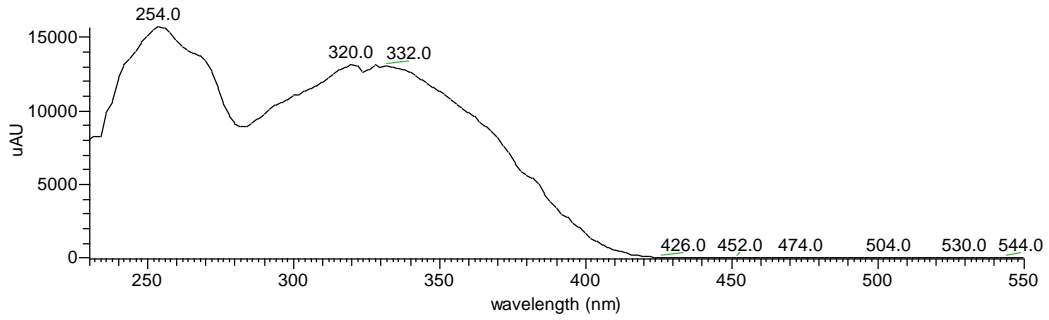
01/09/12 02:12:39 PM



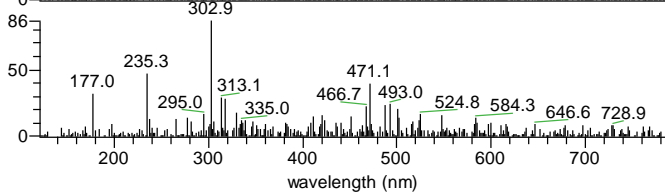
30.65



HippBu #3687 RT: 30.72 AV: 1 SB: 2 30.32, 30.93 NL: 1.57E4 microAU

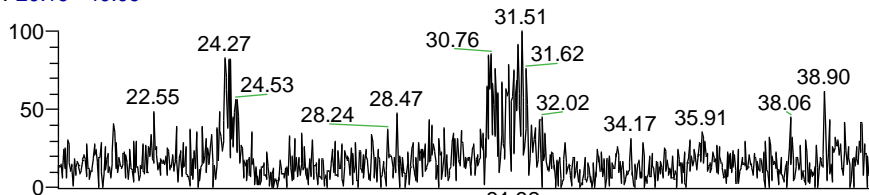


HippBu#2745-2779 RT: 30.53-30.92  
AV: 18 SB: 45 29.27-30.29 NL: 2.44E3  
F: {0,0} + c ESI sid=20.00 Full ms [121.00-787.00]

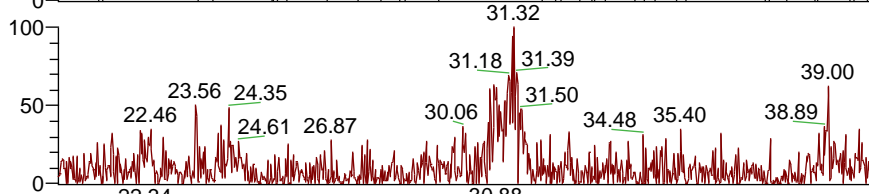


HippBu#2740-2788 RT: 30.48-31.02  
AV: 25 SB: 71 28.74-30.34 NL: 2.10E3  
F: {0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [121.00-787.00]

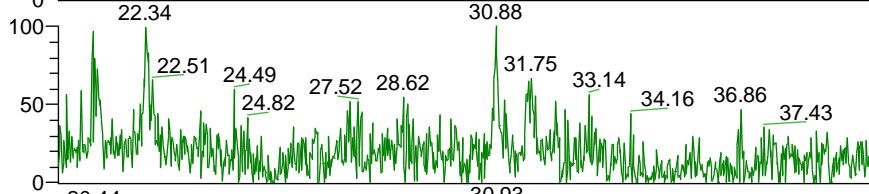
RT: 20.19 - 40.09



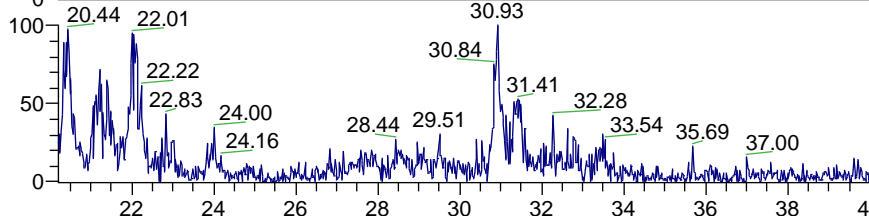
NL: 9.04E3  
m/z= 470.5-471.5 F: {0,0}  
+ c ESI sid=20.00 Full ms [121.00-787.00] MS HippBu



NL: 4.80E3  
m/z= 470.5-471.5 F: {0,1}  
+ c ESI sid=70.00 Full ms [121.00-787.00] MS HippBu



NL: 5.08E3  
m/z= 176.5-177.5 F: {0,1}  
+ c ESI sid=70.00 Full ms [121.00-787.00] MS HippBu



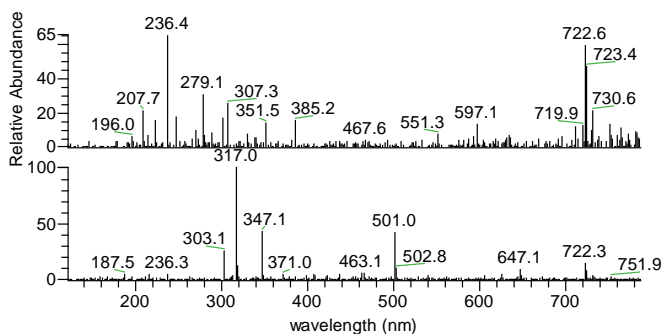
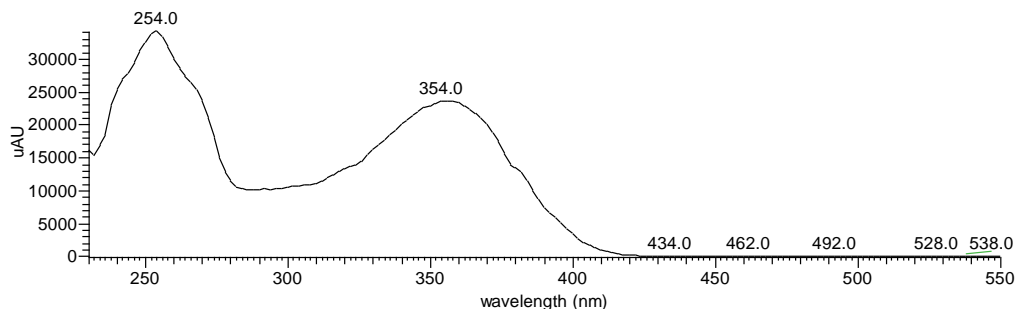
NL: 1.26E4  
m/z= 302.5-303.5 F: {0,1}  
+ c ESI sid=70.00 Full ms [121.00-787.00] MS HippBu

### 32.52

D:\From\_D\Data\Tessy\HippBu

01/09/12 02:12:39 PM

HippBu #3901 RT: 32.50 AV: 1 SB: 2 32.29, 32.79 NL: 3.42E4 microAU



HippBu#2931-2961 RT: 32.63-32.96 AV: 16  
SB: 56 32.24-32.46 , 33.07-34.06 NL:  
5.56E3 F: {0.0} + c ESI sid=20.00 Full ms [  
121.00-787.00]

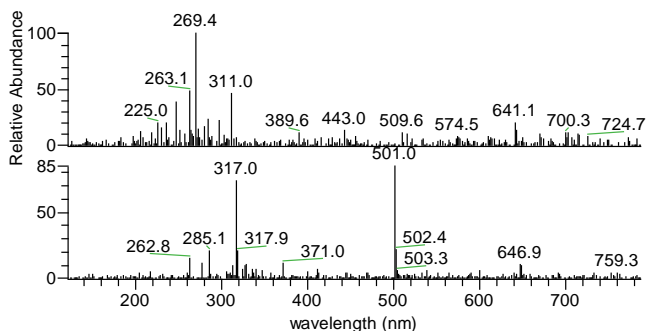
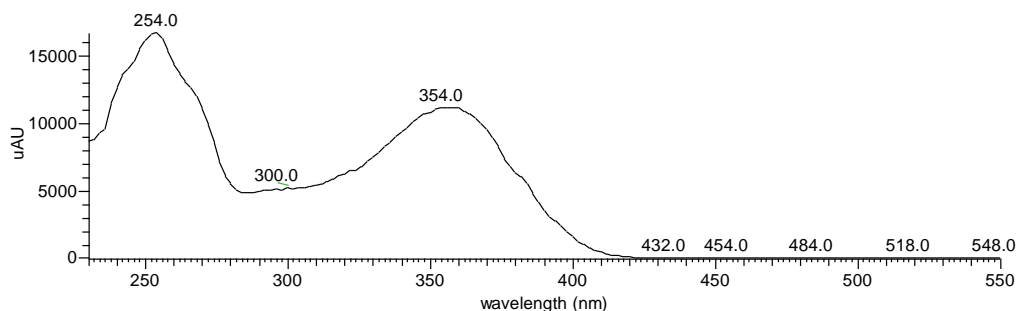
HippBu#2925-2956 RT: 32.58-32.90 AV: 16  
SB: 57 32.29-32.48 , 33.00-34.05 NL:  
8.51E3 F: {0.1} + c ESI sid=70.00 Full ms [  
121.00-787.00]

### 34.63

D:\From\_D\Data\Tessy\HippBu

01/09/12 02:12:39 PM

HippBu #4159 RT: 34.65 AV: 1 SB: 12 34.44, 34.77-34.86 NL: 1.67E4 microAU



HippBu#3125-3145 RT: 34.75-34.97 AV: 11  
SB: 94 34.09-34.67 , 35.46-36.97 NL:  
5.96E3 F: {0.0} + c ESI sid=20.00 Full ms [  
121.00-787.00]

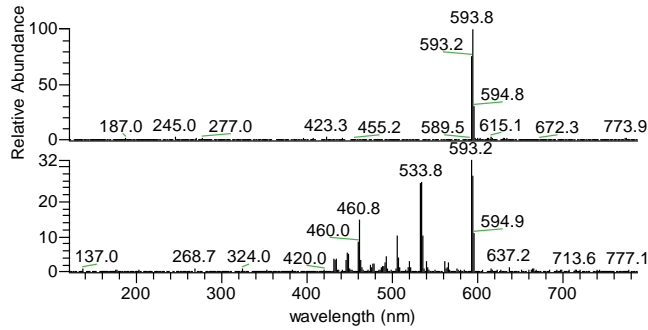
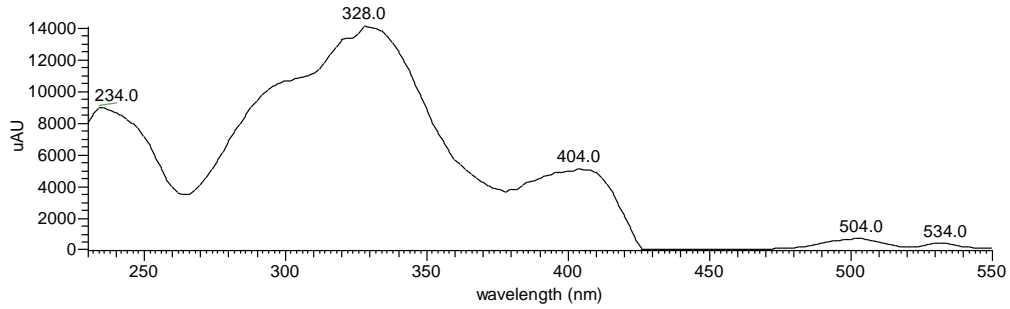
HippBu#3124-3150 RT: 34.74-35.02 AV: 14  
SB: 53 34.37-34.61 , 35.22-36.13 NL:  
5.04E3 F: {0.1} + c ESI sid=70.00 Full ms [  
121.00-787.00]

# 51.41

D:\From\_DData\Tessy\HippBu

01/09/12 02:12:39 PM

HippBu #6169 RT: 51.40 AV: 1 SB: 29 51.19-51.28, 51.54-51.68 NL: 1.41E4 microAU



HippBu#4680-4720 RT: 53.00-53.45 AV: 20  
SB: 26 52.71-52.91 , 53.66-54.02 NL:  
9.98E4 F: {0,0} + c ESI sid=20.00 Full ms [  
121.00-787.00]

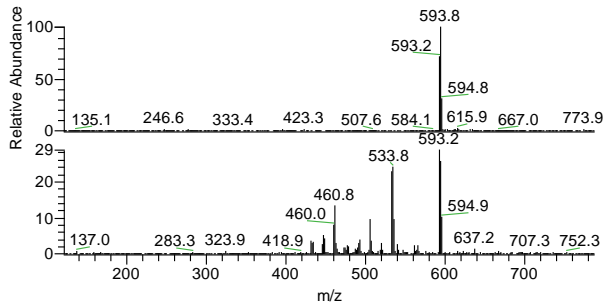
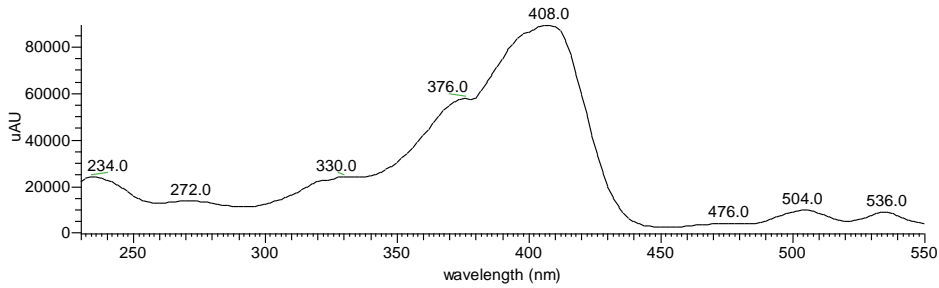
HippBu#4686-4713 RT: 53.06-53.37 AV: 14  
SB: 34 52.65-52.94 , 53.53-53.98 NL:  
3.16E4 F: {0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [  
121.00-787.00]

# 52.92

D:\From\_DData\Tessy\HippBu

01/09/12 02:12:39 PM

HippBu #6352 RT: 52.93 AV: 1 SB: 2 52.67, 53.23 NL: 8.95E4 microAU



HippBu#4677-4716 RT: 52.96-53.40 AV: 20  
SB: 29 52.61-52.92 , 53.45-53.78 NL:  
9.49E4 F: {0,0} + c ESI sid=20.00 Full ms [  
121.00-787.00]

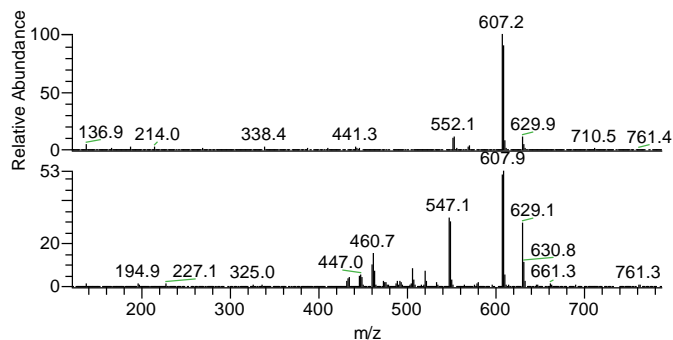
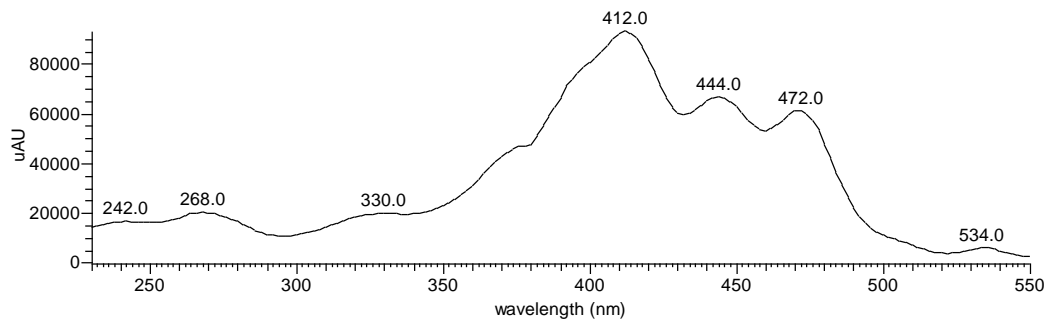
HippBu#4682-4714 RT: 53.02-53.39 AV: 17  
SB: 28 52.70-52.92 , 53.45-53.86 NL:  
2.72E4 F: {0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [  
121.00-787.00]

54.26

D:\From\_DIData\Tessy\HippBu

01/09/12 02:12:39 PM

HippBu #6483-6522 RT: 54.02-54.34 AV: 40 SB: 2 53.79, 54.47 NL: 9.32E4 microAU



HippBu#4792-4830 RT: 54.28-54.66 AV: 19  
SB: 36 53.94-54.12 , 54.87-55.43 NL:  
7.64E4 F: {0,0} + c ESI sid=20.00 Full ms [  
121.00-787.00]

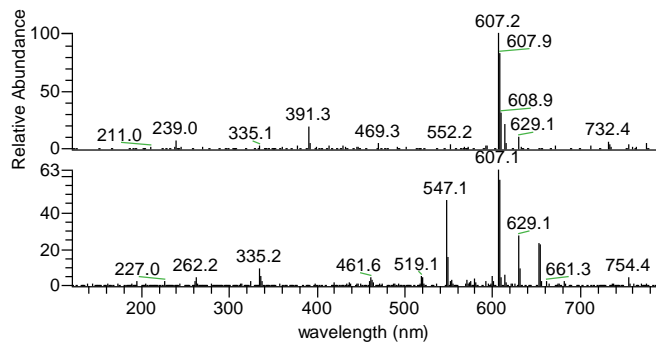
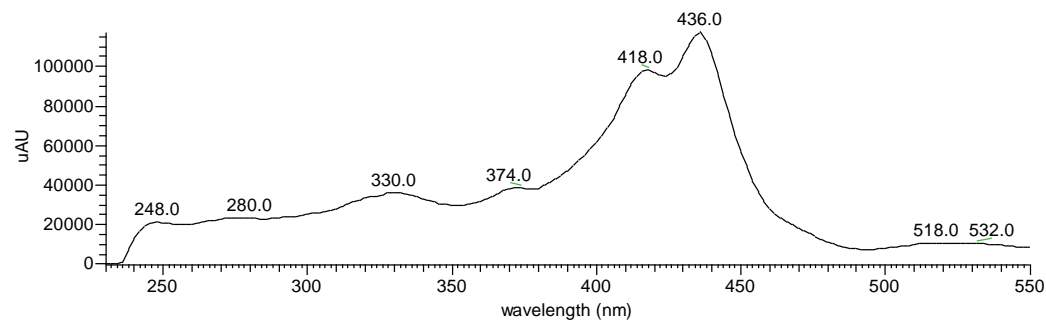
HippBu#4799-4827 RT: 54.36-54.63 AV: 14  
SB: 42 53.80-54.12 , 55.05-55.59 NL:  
4.08E4 F: {0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [  
121.00-787.00]

55.29

D:\From\_DIData\Tessy\HippBu

01/09/12 02:12:39 PM

HippBu #6642 RT: 55.34 AV: 1 SB: 2 53.51, 56.50 NL: 1.17E5 microAU



HippBu#4807-5032 RT: 54.43-56.76 AV: 113  
SB: 226 45.66-49.76 , 58.54-59.70 NL:  
1.32E4 F: {0,0} + c ESI sid=20.00 Full ms [  
121.00-787.00]

HippBu#4807-5004 RT: 54.44-56.48 AV: 99  
SB: 205 52.68-54.29 , 57.21-59.99 NL:  
8.27E3 F: {0,1} + c ESI sid=70.00 Full ms [  
121.00-787.00]