

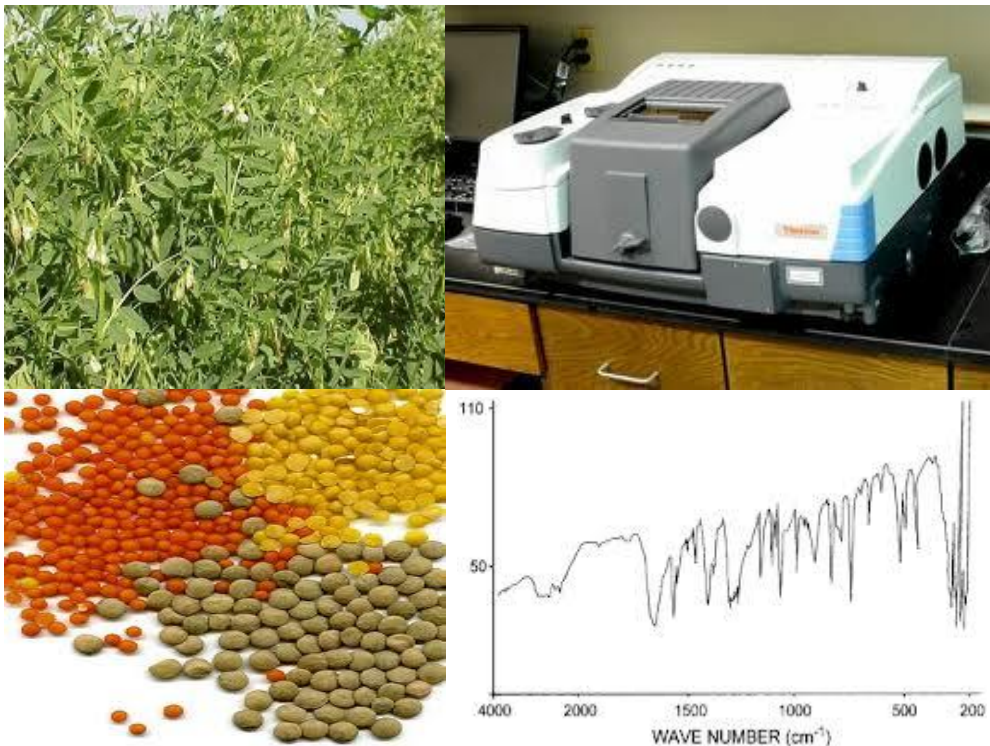


ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΓΕΝΙΚΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ
ΘΕΤΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΣΤΗΝ ΓΕΩΠΟΝΙΑ
ΚΛΑΔΟΣ ΠΙ : ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Κουβουτσάκης Π. Γεώργιος

« Γεωγραφική ταξινόμηση οσπρίων φακής (*Lens culinaris* L.) με
χρήση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας συνδυασμένης με
χημειομετρικές μεθόδους »



Επιβλέπων Καθηγητής :

Παππάς Χρήστος, Επίκουρος Καθηγητής Γ.Π.Α.

ΑΘΗΝΑ

ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2013

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΓΕΝΙΚΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ
ΘΕΤΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΣΤΗΝ ΓΕΩΠΟΝΙΑ
ΚΛΑΔΟΣ ΙΙΙ : ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Κουβουτσάκης Π. Γεώργιος

Γεωπόνος Επιστήμης Και Τεχνολογίας Τροφίμων

**«Γεωγραφική ταξινόμηση οσπρίων φακής (*Lens culinaris L.*) με χρήση
της υπέρυθρης φασματοσκοπίας συνδυασμένης με χημειομετρικές
μεθόδους »**

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Παπάς Χρήστος, Επίκουρος Καθηγητής Γ.Π.Α.

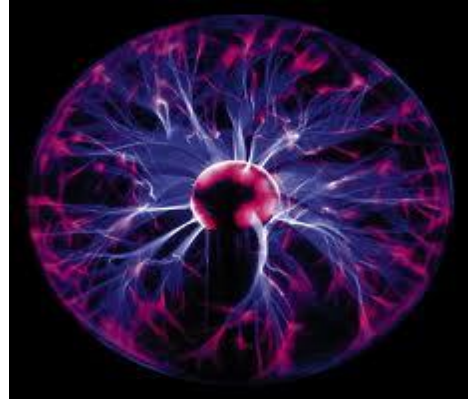
Πολυσίου Μόσχος, Καθηγητής Γ.Π.Α.

Ταραντίλης Α. Πέτρος, Αναπληρωτής Καθηγητής Γ.Π.Α.

ΑΘΗΝΑ

ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2013

«Η επιστήμη ανακαλύπτει αυτά που υπάρχουν. Η τεχνολογία μετατρέπει αυτήν τη γνώση σε πράγματα που δεν υπήρξαν ποτέ»



Theodore Von Karman, 1881-1963, Ουγγροαμερικανός επιστήμονας

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα καταρχάς, να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στον Επίκουρο Καθηγητή Χρήστο Παππά, εισηγητή του θέματος και επιβλέποντα της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής, για την άψογη συνεργασία, τις συμβουλές, την ενθάρρυνση και την στήριξη που μου έδωσε σε όλη την διάρκεια των μεταπτυχιακών σπουδών και ειδικότερα στην εκπόνηση της μεταπτυχιακής διατριβής.

Επίσης, να ευχαριστήσω τον Διευθυντή του Εργαστηρίου Χημείας του Γενικού Τμήματος Καθηγητή Μόσχο Πολυσιού, για τη διάθεση του εργαστηριακού εξοπλισμού και την βοήθεια που παρείχε καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών. Ιδιαίτερες ευχαριστίες επίσης θέλω να δώσω στον Αναπληρωτή Καθηγητή Ταραντίλη Α. Πέτρο, για την πολύτιμη βοήθεια του και την εποικοδομητική συνεργασία που είχαμε.

Ευχαριστίες θέλω να δώσω στην εταιρεία μου METRON A.E. και στον Κο Γεωργιάδη Αθανάσιο για την ευκαιρία που μου έδωσε, παρέχοντάς μου τον απαραίτητο χρόνο για την παρακολούθηση του μεταπτυχιακού προγράμματος, καθώς και στην «ομάδα» του εργαστηρίου για την πολύτιμη βοήθεια της, όποτε την είχα ανάγκη. Τέλος, να ευχαριστήσω και όλους τους Καθηγητές του Μεταπτυχιακού Προγράμματος του Κλάδου ΙΙΙ, όπου ο καθένας με τις δικές του γνώσεις συνέβαλε στην επιστημονική μου κατάρτιση.

Την παρούσα εργασία, θέλω να την αφιερώσω στην Αριστέα και στην οικογένεια μου.

Κουβουτσάκης Π. Γεώργιος

Αθήνα, Ιανουάριος 2013

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	I
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ.....	III
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	IV
ABSTRACT	VI

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΧΕΙΑ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ

1.1 Γενικά.....	1
1.2 Βοτανική ταξινόμηση.....	2
1.3 Βοτανική περιγραφή	3
1.4 Καλλιέργεια της φακής	6
1.5 Κυριότερες ποικιλίες φακής	6
1.5.1 Λεπτόσπερμες ποικιλίες.....	6
1.5.1.1 Δήμητρα	6
1.5.1.2 Σάμος.....	6
1.5.1.3 Αθηνά.....	7
1.5.2 Πλατύσπερμες ποικιλίες.....	7
1.5.2.1 Θεσσαλία.....	7

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΑΞΙΑ ΤΗΣ ΦΑΚΗΣ

2.1 Γενικά για τη σύσταση της Φακής.....	8
2.2 Συστατικά και θρεπτική αξία	8
2.3 Σύσταση σε λιπαρά οξέα.....	9
2.4 Αντιοξειδωτικό περιεχόμενο των οσπρίων	10
2.4.1 Στερόλες.....	10
2.4.2 α – Τοκοφερόλη και Σκουαλένιο	10
2.4.3 Πολυφαινόλες	11

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ ΦΑΚΗΣ

3.1 Οικονομική σημασία.....	14
3.2 Η καλλιέργεια της φακής διεθνώς.....	15
3.3 Η καλλιέργεια της φακής στην Ελλάδα	17

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FT – IR)

4.1 Βασικές Αρχές.....	19
4.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό κατά Fourier.....	20
4.3 Λειτουργία Φασματοφωτομέτρου FT – IR.....	22
4.4 Μετασχηματισμός Fourier.....	24
4.5 Χαρακτηριστικοί παράμετροι της φασματοσκοπίας FT-IR.....	24
4.6 Φασματοσκοπία FT-IR με την τεχνική της διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS).....	26
4.7 Επεξεργασία των φασμάτων FT-IR.....	28
4.8 Χημειομετρία και Discriminant analysis.....	30
4.9 Σκοπός.....	31

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο : ΥΛΙΚΑ- ΣΥΣΚΕΥΕΣ- ΜΕΘΟΔΟΙ

5.1 Οργανόγραμμα μελέτης.....	32
5.2 Φυτικό υλικό και δείγματα.....	33
5.3 Όργανα, γυάλινα σκεύη και υλικά.....	35
5.4 Τεμαχισμός σπόρων φακής.....	35
5.5 Κονιοποίηση τεμαχισμένων σπόρων φακής.....	36
5.6 Ανάλυση δειγμάτων με φασματοσκοπία υπερύθρου IR.....	36

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ

6.1 Φασματικές περιοχές – Φάσματα δειγμάτων.....	39
6.2 Στατιστικά δεδομένα μεθόδων διαχωριστικής ανάλυσης.....	50
6.3 Εισαγωγή στοιχείων για στατιστική επεξεργασία.....	52
6.4 Αποτελέσματα διαχωριστικής ανάλυσης με βάση την Γεωγραφική προέλευση σε συνδυασμό με την ποικιλία των δειγμάτων.....	56
6.5 Αποτελέσματα Διαχωριστικής ανάλυσης με βάση της Γεωγραφικές Ηπείρους.....	64
6.6 Αποτελέσματα διαχωριστικής ανάλυσης με βάση εγχώρια ή αλλοδαπή προέλευση..	72
6.7 Δείγματα για την επιβεβαίωση της μεθόδου.....	79

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	81
--------------------------	-----------

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	82
--------------------------	-----------

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	85
-----------------------	-----------

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Αριθμός	Περιεχόμενα	Σελίδα
2.2.1	Θρεπτική αξία φακής ανά 100 g	8
2.3.1	Κατηγορίες λιπαρών οξέων (% ολικών λιπαρών οξέων) και περιεχόμενο σε α - λινολενικό οξύ στα όσπρια	9
2.4.1	Συγκεντρώσεις α-Τοκοφερόλης, σκουαλενίου και φυτοστερολών (mg/100 g) στα όσπρια	10
2.4.2	Περιεχόμενο οσπρίων σε φλαβανόλες (mg/100 g νωπού δείγματος)	13
3.2.1	Οι 20 κυριότερες χώρες παραγωγής φακής	16
4.1.1	Οι σπουδαιότερες εφαρμογές της IR	20
5.1.1	Στάδια πειραματικής διαδικασίας	32
5.2.1	Κωδικοποίηση των φυτικών δειγμάτων, περιοχή, έτος συλλογής και προμηθευτής	34
5.3.1	Οργανολογία της πειραματικής διαδικασίας	35
6.1.1	Αντιπροσωπευτικές απορροφήσεις (Mid IR) της κονιοποιημένης φακής	41
6.4.1	Κλάσεις δειγμάτων πρώτης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης	56
6.4.2	Ταξινόμηση δειγμάτων στις χωριζόμενες κλάσεις της πρώτης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης	57
6.4.3	Κύριες συνιστώσες πρώτης μεθόδου	58
6.4.4	Αποτελέσματα πρώτης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης	62
6.4.5	Αποστάσεις δειγμάτων από τις κύριες συνιστώσες 1 και 2 της πρώτης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης	63
6.5.1	Κλάσεις δειγμάτων δεύτερης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης	65
6.5.2	Ταξινόμηση δειγμάτων στις χωριζόμενες κλασεις της δεύτερης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης	66
6.5.3	Κύριες συνιστώσες δεύτερης μεθόδου	67
6.5.4	Αποτελέσματα δεύτερης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης	69

Αριθμός	Περιεχόμενα	Σελίδα
6.5.5	Αποστάσεις δειγμάτων από τις κύριες συνιστώσες 1 και 2 της δεύτερης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης	71
6.6.1	Κλάσεις δειγμάτων τρίτης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης	73
6.6.2	Ταξινόμηση δειγμάτων στις χωριζόμενες κλάσεις της τρίτης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης	73
6.6.3	Κύριες συνιστώσες τρίτης μεθόδου	74
6.6.4	Αποτελέσματα τρίτης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης	77
6.6.5	Αποστάσεις δειγμάτων από τις κύριες συνιστώσες 1 και 2 της τρίτης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης	78
6.7.1	Πίνακας με τα αποτελέσματα των δειγμάτων επιβεβαίωσης μεθόδου	79
-	(Παράρτημα) Πρωτότυπα φάσματα δειγμάτων	85

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ

Σύντμηση	Αγγλική ονομασία	Ελληνική ονομασία
ALA	a – linolenic acid	α – λινολενικό οξύ
GC	galocatehine	Γαλλοκατεχίνη
C	catehine	Κατεχίνη
EGC	epigalocatehine	Επιγαλλοκατεχίνη
EC	epicatehine	Επικατεχίνη
IR	Infra Red Spetoscropy	Φασματοσκοπία Υπερύθρου
FIR	Far Infared	Άπω Υπέρυθρη
MIR	Middle Infared	Μέσο Υπέρυθρη
NIR	Near Infared	Εγγύς Υπέρυθρη
FT - IR	Fourier Transform Infra Red spectroscopy	Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό κατά Fourier
RSN	Signal – to – noise ratio	Λόγος σήματος προς θόρυβο
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infra Red Fourier Transform Spectroscopy	Φασματοσκοπία Υπερύθρου Διάχυτης Ανάκλασης με Μετασχηματισμό κατά Fourier

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ένα από τα πιο σημαντικά ψυχανθή, για τα οποία φημίζεται ο Ελλαδικός χώρος, είναι αυτό της φακής (*Lens Culinaris*) που ανήκει στην οικογένεια Fabaceae. Τα όσπρια είναι γνωστά για τα διατροφικά τους οφέλη στον ανθρώπινο οργανισμό, ενώ η περιεκτικότητά τους σε ιχνοστοιχεία και πρωτεΐνες διαφέρει από περιοχή σε περιοχή. Σκοπός της παρούσας πτυχιακής μελέτης είναι ο προσδιορισμός της γεωγραφικής προέλευσης οσπρίων φακής με την μέθοδο FT-IR. Για τον προσδιορισμό της γεωγραφικής προέλευσης χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 27 δείγματα φακής προερχόμενα από διάφορες περιοχές, τόσο της Ελληνικής επικράτειας όσο και εισαγόμενες, από τα οποία τα 24 χρησιμοποιήθηκαν για την χαρτογράφηση των φασματικών δεδομένων της φακής ανά περιοχή.

Το θεωρητικό κομμάτι της μελέτης περιλαμβάνει γενικά στοιχεία για το φυτό της φακής όπως τα βοτανικά χαρακτηριστικά του, που καλλιεργείται, τη διατροφική του αξία, και τη βιολογική και αντιοξειδωτική δράση των συστατικών του. Επίσης παρουσιάζονται οικονομικά στοιχεία όσον αφορά τους όγκους καλλιέργειας, εισαγωγής και κατανάλωσης της φακής στην Ελλάδα. Το θεωρητικό κομμάτι της μελέτης συμπληρώνεται με την παρουσίαση των στοιχείων της υπέρυθρης φασματοσκοπίας και της διαχωριστικής ανάλυσης (Discriminant Analysis), τεχνικής που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία για τον προσδιορισμό της Γεωγραφικής προέλευσης.

Στο πειραματικό κομμάτι παρατίθεται ο τρόπος κατεργασίας των δειγμάτων, ο τρόπος παραλαβής των φασμάτων τους με την τεχνική DRIFTS, η επεξεργασία τους, καθώς και τα αποτελέσματα όσον αφορά την γεωγραφική ταξινόμηση.

Τα δείγματα της φακής ταξινομήθηκαν με τρεις διαφορετικούς τρόπους. α) με βάση την γεωγραφική προέλευση σε συνδυασμό με την ποικιλία, β) με βάση την γεωγραφική προέλευση ανά ήπειρο και γ) με βάση την εγχώρια ή εισαγόμενη ποικιλία. Στην συνέχεια, με τη βοήθεια της χημειομετρίας (Discriminant Analysis) αναπτύχθηκε ένα μοντέλο προσδιορισμού γεωγραφικής προέλευσης των δειγμάτων φακής από τα καταγεγραμμένα φάσματα FT-IR, του ξηρού φυτικού υλικού.

Το μοντέλο λειτούργησε με την μεγαλύτερη ακρίβεια σε μια φασματική περιοχή από τα 2700 έως τα 1700 cm^{-1} και οι αποκλίσεις που έδωσε σε σχέση με την γεωγραφική ταξινόμηση

ήταν της τάξεως από 4,2% στην μέθοδο με την μεγαλύτερη ακρίβεια και 12,5% στην μέθοδο με την μικρότερη ακρίβεια.



Εργαστήριο Χημείας του Γ.Π.Α.

Δεκέμβριος 2012

Λέξεις κλειδιά : Φακή • *Lens Culinaris* • Γεωγραφική Ταξινόμηση • Οικογένεια *Fabaceae* • Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό κατά Fourier • Μέθοδος Drift • Discriminant Analysis

ABSTRACT

One of the most important legumes, which Hellenic area is famous for, is lentil (*Lens Culinaris*) belonging to the family *Fabaceae*. Pulses are known for their nutritional benefits to the human body, while the content of trace elements and proteins differs from region to region. The aim of this study is to determine the geographical origin of lentils with the method FT-IR. To determine the geographical origin, were used lentils from various areas of both the Greek territory and imported, in a total of 27 samples, which 24 were used for mapping the spectral data of lentils per region.

The theoretical part of the study includes data about the lentil plant as botanical characteristics, cultivation, nutritional value, and biological and antioxidant components. It also presents financial information regarding culture volumes, import and consumption of lentils in Greece. The theoretical part of the study completed by the presentation of theory of infrared spectroscopy and Discriminant Analysis, which is the technique that used in this study to determine the geographical origin.

The experimental part, shows the sample treatment, the mode of receiving the spectra by the technic DRIFTS, the spectral data treatment, and the results regarding the geographical classification.

Samples of lentil classified in three different ways. a) based on the geographic origin in connection with the variety, b) based on geographical origin by continent and c) based on domestic or imported culture. Then, with the help of Chemometrics (Discriminant Analysis) developed a model for determining the quality of the samples lentil from the recorded spectra with FT-IR, from dry plant material.

The model was operated with greater accuracy in a spectral region from **2700** to the **1700** cm^{-1} and the standard deviation given in relation to the geographical classification was of the order of 4.2% in the method with higher accuracy and 12.5% in the method with less precision.

Chemistry Lab of A.U.A.

January 2013



Keywords : Legumes • *Lens Culinaris* • Geographical Classification • *Fabaceae* family • Fourier Transform Infra Red Spectroscopy • Drift Method • Discriminant Analysis

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : (ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ) – ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ

1.1 Γενικά

Το επιστημονικό όνομα της φακής είναι *Lens Culinaris* Medik. subsp. *culinaris*. Η φακή όπως την γνωρίζουμε σήμερα στις σύγχρονες καλλιέργειες, κατάγεται από την Ανατολή και την Μικρά Ασία (Sonnante G., Pignone D.,2001).



Εικόνα 1.1.1: Το φυτό της φακής

Πρόγονός της θεωρείται το είδος *Lens culinaris* Medik. subsp. *orientalis* το οποίο κατανέμεται από την Ελλάδα μέχρι το Ουζμπεκιστάν και από την Κριμαϊκή Χερσόνησο ως την Ιορδανία (Erskine W.,1997).

Η φακή είναι ένα από τα πρώτα φυτά που καλλιεργήσε ο άνθρωπος και αρχαιολογικά ευρήματα που αφορούν τη φακή αναφέρονται από το 8500π.Χ. στη Συρία. Άλλα ευρήματα είναι από το 8500-7500 π.Χ. στο Hacilar και Cayonu στην Τουρκία και το 7500-6500 π.Χ. σε άλλες τοποθεσίες από το δυτικό Ιράν ως την Παλαιστίνη πριν το 7000 π.Χ. Τα παλαιότερα όμως υπολείμμάτα της είναι από το σπήλαιο Φράχθι στην Ελλάδα όπου χρονολογούνται γύρω στο 11000 π.Χ. (Toklu F., Bicer B.T., Karakoy T., 2009).

Η εξημέρωσή της φακής έγινε στο τόξο της Ανατολής. Από εκεί, η φακή διαδόθηκε στη Νεολιθική γεωργία στην Κύπρο και τη νοτιοανατολική Ευρώπη τον 6ο π.Χ. αιώνα, και αργότερα μέσω του Δούναβη στην Κεντρική Ευρώπη. Η καλλιέργειά της από τη Νότια Τουρκία διαδόθηκε στην περιοχή του Νείλου, στην Ελλάδα και την Κεντρική Ευρώπη (Cubero J.I., 1981).

Στους αρχαίους χρόνους η καλλιέργεια της φακής ήταν εκτεταμένη στη Μεσοποταμία, την Παλαιστίνη και σε άλλες χώρες γύρω από τη Μεσόγειο. Στους αρχαίους Εβραίους και

Αιγύπτιους η φακή αποτελούσε τη βάση της διατροφής των φτωχότερων τάξεων. Στην Εγγύς Ανατολή από αρχαιοτάτους χρόνους διάφορες συνήθειες, ιστορίες και παραμύθια αφορούσαν τη φακή. Πολυάριθμες αναφορές για τη χρησιμότητα της φακής στη Βίβλο και την κλασική λογοτεχνία, μαρτυρούν τη σημαντικότητα αυτού του φυτού. Στους Ιουδαίους ήταν όσπριο ιδιαίτερα αγαπητό και στη Γένεση αναφέρεται ότι ο Ισαάκ παραχώρησε στον Ιακώβ τα πρωτοτόκια δικαιώματά του αντί «πινακίου φακής». Διαδεδομένη ήταν και η χρησιμοποίησή της στην αρχαία Ελλάδα με τα ονόματα «φακός», «φακή», «φακέα». Γίνεται μνεία σε αποσπάσματα ποιημάτων του Σόλωνος και την αναφέρουν ο Ηρόδοτος και ο Αριστοφάνης. Ο Γαληνός μνημονεύει έδεσμα από τεύτλα και φακή με το όνομα «τευτλοφακή». Όπως αναφέρεται και σε πολλούς Λατίνους συγγραφείς ήταν ένα βασικό προϊόν διατροφής για τους Ρωμαίους και η σημαντικότητά της ήταν μεγάλη κατά τη διάρκεια του Μεσαίωνα (Δαλιάνης Κ., 1993).

1.2 Βοτανική ταξινόμηση

Το είδος *Lens Culinaris* Medik. subsp. *Culinaris* (κοινή ονομασία φακή) ανήκει στο γένος *Lens* της οικογένειας Fabaceae των ψυχανθών (Εικόνα 1.2.1) και κατέχει μια ενδιάμεση θέση



Εικόνα 1.2.1: Σπόροι Ψυχανθών της οικογένειας Fabaceae

μεταξύ των γενών *Vicia* και *Lathyrus*. Το γένος *Lens* φαίνεται να συγγενεύει περισσότερο προς το γένος *Vicia* και ειδικότερα προς το τμήμα *Ervum* στο οποίο ανήκει και η ρόβη (*Vicia ervilia*). Το γένος *Lens* είναι ένα μικρό γένος που εκτός από τη φακή (*Lens culinaris*) περιλαμβάνει και άλλα τέσσερα άγρια είδη. Τα είδη αυτά είναι ιθαγενή της περιοχής της Μεσογείου και της νοτιοδυτικής Ασίας. Δύο από αυτά είναι το *Lens ervoides* και το *Lens nigricans* και είναι είδη και της ελληνικής χλωρίδας. Το πρώτο απαντάται σε πετρώδεις τόπους

και το δεύτερο σε λιβάδια. Τα άλλα δύο άγρια είδη είναι τα *Lens orientalis* και *Lens montbretti* (Παπακώστα-Τασοπούλου Δ., 2005).

1.3 Βοτανική περιγραφή

Το φυτό της φακής έχει μία λεπτή πασσαλώδη ρίζα από την οποία εκφύονται πλάγιες ρίζες. Η μορφή του ριζικού συστήματος (**Εικόνα 1.3.1**) εξαρτάται τόσο από το γονότυπο όσο και από τις εδαφικές συνθήκες των περιοχών όπου εξελίχθηκαν οι γονότυποι. Στην κύρια ρίζα καθώς και στις πλάγιες διακλαδώσεις, κυρίως στα ανώτερα τμήματα του εδάφους, σχηματίζονται φυμάτια συνεχούς ανάπτυξης, με σχήμα συνήθως επίμηκες ωοειδές, αλλά και στρογγυλό (Saxena M. C., Hawtin G. C., 1981).



Εικόνα 1.3.1: Ριζικό σύστημα Φακής

Το υπέργειο τμήμα του φυτού (**Εικόνα 1.3.2**) αποτελείται από τον κύριο βλαστό και από πρώτη και δεύτερης τάξης διακλαδώσεις. Οι βλαστοί είναι λεπτοί, αδύνατοι και έχουν γωνιώδη περιφέρεια με ραβδώσεις. Οι διακλαδώσεις πρώτης τάξης εκφύονται από κόμβους των κοτυληδόνων κάτω από την επιφάνεια του εδάφους ή από κόμβους του κυρίως βλαστού. Οι διακλαδώσεις δεύτερης τάξης εκφύονται από τις διακλαδώσεις πρώτης τάξης, αλλά ο τρόπος ανάπτυξης του φυτού παρουσιάζει μια πλαστικότητα. Ο αριθμός των διακλαδώσεων πρώτης και δεύτερης τάξης εξαρτάται από το γονότυπο, την πυκνότητα των φυτών στον αγρό και τις επικρατούσες κλιματικές συνθήκες. Το ύψος του φυτού κυμαίνεται από 25-75 cm και εξαρτάται από το γονότυπο, κυρίως όμως καθορίζεται από τις εδαφοκλιματολογικές συνθήκες ανάπτυξης. Το μήκος των μεσογονατίων είναι μεγαλύτερο στο κέντρο του στελέχους. Ανάλογα με τον τρόπο έκπτυξης των βλαστών, οι διάφορες ποικιλίες μπορεί να έχουν όρθια ή έρπουσα

ανάπτυξη, με όλες τις ενδιάμεσες μορφές. Με την πάροδο της ανάπτυξης του φυτού, το κάτω τμήμα του κυρίως βλαστού γίνεται ξυλώδες. Τα στελέχη ανάλογα με την ποικιλία φέρουν τρίχες ή είναι σχεδόν λεία (Muehlbauer F. J., Kaiser W.J., Clement S. L., Summerfield R. J., 1995).



Εικόνα 1.3.2: Υπέργειο τμήμα Φακής

Τα φύλλα της φακής (**Εικόνα 1.3.3**) είναι σύνθετα και περιγράφονται ως πτερωτά ή περιπτόληκτα πτερωτά. Ο αριθμός των φυλλαρίων εξαρτάται από το γονότυπο, ποικίλλει μέσα στον ίδιο γενότυπο από τη θέση του φύλλου πάνω στο φυτό και μπορεί να φθάσει τα 7-8 ζεύγη. Τα φυλλάρια είναι ακέραια, έχουν σχήμα στενό ωοειδές ή ελλειπτικό και το μήκος τους ποικίλλει από 1-3 cm. Στη βάση κάθε φύλλου υπάρχουν δύο μικρά ακέραια, επιμήκη, λογχοειδή παράφυλλα. Τα φύλλα στους περισσότερους γενότυπους καταλήγουν σε έλικα η οποία συνήθως είναι απλή (Muehlbauer F. J. Et al., 1995).



Εικόνα 1.3.3: Φύλλα και Άνθη Φακής

Τα άνθη (**Εικόνα 1.3.3**) φέρονται μεμονωμένα σε ομάδες των 2-3 ανθέων και σπανιότερα των 4, στην άκρη ενός ποδίσκου, ο οποίος εκφύεται από τις μασχάλες των ανώτερων φύλλων του φυτού. Τα άνθη είναι μικρά, με μήκος 4-8 mm και χρώμα λευκό, ελαφρώς ροδόχρουν ή ροδόχρουν-μπλε (Muehlbauer F. J. Et al., 1995).

Οι λοβοί (**Εικόνα 1.3.4**) είναι λείοι, μικροί, πεπλατυσμένοι, με διαστάσεις 6-20 mm μήκος και 3,5-11mm πλάτος. Συνήθως περιέχουν έναν ή δύο σπόρους και σπάνια τρεις. Σε κάθε ποδίσκο σχηματίζονται 1-2 λοβοί και πολύ σπάνια 3-4. Οι σπόροι (**Εικόνα 1.3.5**) έχουν σχήμα αμφίκυρτου φακού και είναι πολύ ή λίγο πεπλατυσμένοι, με βάρος 20-80 mg και διάμετρο 2-9 mm, ανάλογα με την ποικιλία. Το περισπέρμιο έχει ποικίλα χρώματα, όπως ανοιχτό κόκκινο, ανοιχτό πράσινο, πρασινοκόκκινο, γκρι, καφέ, μαύρο και συχνά υπάρχουν σκούρες κηλιδώσεις (Παπακώστα-Τασοπούλου Δ., 2005).



Εικόνα 1.3.4: Λοβός της Φακής



Εικόνα 1.3.5: Σπόροι Φακής

1.4 Καλλιέργεια της Φακής

Η φακή (*Lens culinaris*) είναι ετήσια φθινοπωρινή καλλιέργεια που καταλαμβάνει τους αγρούς από το Νοέμβριο μέχρι τον Ιούνιο. Καλλιεργείται σε ξηρικά χωράφια σε ορεινές, ημιορεινές και λοφώδεις περιοχές σε αμειψισπορά κυρίως με το σιτάρι. Επειδή ανήκει βοτανικά, στην οικογένεια των ψυχανθών, μπορεί να χρησιμοποιεί για τις ανάγκες της το άζωτο της ατμόσφαιρας με τη βοήθεια των αζωτοβακτηρίων που σχηματίζουν μικρά εξογκώματα (φυμάτια) στις ρίζες της. Βελτιώνει τη γονιμότητα του εδάφους και αποτελεί καλό προηγούμενο για το σιτάρι (Ηλιάδης Κ., 2011).

Καλλιεργείται σήμερα σε περιορισμένη έκταση στη χώρα μας (18.000 - 30.000 στρέμματα) παρ' όλο που η ποσότητα καρπού που παράγεται κάθε χρόνο δεν φθάνει για να καλυφθούν οι ανάγκες μας και γίνονται εισαγωγές. Παραδοσιακά καλλιεργείται στους νομούς Λάρισας, Βοιωτίας, Κοζάνης, Καστοριάς και στα νησιά Χίο και Λευκάδα, αλλά σε μικρότερες εκτάσεις σχεδόν παντού σε όλη τη χώρα. Η καλλιέργεια της είναι διαδεδομένη σε όλο τον κόσμο, αλλά περισσότερο καλλιεργείται στις χώρες της λεκάνης της Μεσογείου, στην Ινδία που παράγει από τις μεγαλύτερες ποσότητες παγκοσμίως και στην κεντρική και Βόρεια Αφρική. Στην Αμερικανική ήπειρο επικεφαλής στην παραγωγή είναι οι Ηνωμένες Πολιτείες και ο Καναδάς (Ηλιάδης Κ., 2011).

1.5 Κυριότερες ποικιλίες Φακής

Στην Ελλάδα καλλιεργούνται δυο τύποι φακής, οι ψιλές (λεπτόσπερμες) και οι χονδρές (πλατύσπερμες).

1.5.1 Λεπτόσπερμες ποικιλίες

1.5.1.1 Δήμητρα

Είναι λεπτόσπερμη ποικιλία με βάρος 1.000 σπόρων 36-38 g. Αποτελεί δημιουργία του Ινστιτούτου Κτηνοτροφικών Φυτών & Βοσκών Λάρισας, με διασταύρωση της ποικιλίας «Πελασγία» με την ποικιλία «Θεσσαλία». Αντέχει στους παγετούς τον χειμώνα και είναι μεσοπρώιμη. Έχει σπόρους με ανοικτό πράσινο ή υπόξανθο χρώμα χωρίς στίγματα ή κηλίδες. Η μέση απόδοση της είναι 260 kg στο στρέμμα (Ηλιάδης Κ., 2011)

1.5.1.2 Σάμος

Είναι νέα ποικιλία που γράφτηκε το 1989 στον «Εθνικό κατάλογο ποικιλιών». Αποτελεί λεπτόσπερμη ποικιλία με άριστη εμφάνιση σπόρων ως προς το σχήμα, το χρώμα (ανοικτό πράσινο) και το μέγεθος (αρκετά μεγάλο με βάρος 1000 σπόρων 40- 45g). Είναι δημιουργία του

Ινστιτούτου Κτηνοτροφικών Φυτών & Βοσκών Λάρισας και προήλθε από διασταύρωση της πλατύσπερμης Ελληνικής ποικιλίας «Θεσσαλία» με την λεπτόσπερμη M 11071 που έχει εισαχθεί από την Ουγγαρία. Παρουσιάζει σύντομη διάρκεια άνθησης, περίπου τρεις εβδομάδες. Είναι μεσοπρώιμη ποικιλία, ανθεκτική στους παγετούς του χειμώνα (ως -11°C) κατάλληλη για όλες τις περιοχές που καλλιεργείται η φακή. Είναι πολύ παραγωγική με μέση απόδοση 260-300 Kg/στρέμμα (Ηλιάδης Κ., 2011).

1.5.1.3 Αθηνά

Η νέα λεπτόσπερμη ποικιλία φακής "Αθηνά" δημιουργήθηκε για ανθρώπινη κατανάλωση από τα βελτιωτικά προγράμματα φακής του Ινστιτούτου Κτηνοτροφικών Φυτών & Βοσκών Λάρισας. Είναι προϊόν επιλογής από ελληνικό πληθυσμό της Κρήτης. Είναι εξαιρετικά πρώιμη ποικιλία στην άνθησή της και στο σχηματισμό καρπών κατά 7-14 ημέρες συγκριτικά με τις ποικιλίες "Δήμητρα" και "Σάμος". Εξαιτίας αυτής της πρωιμότητας είναι κατάλληλη για επανασπορά την άνοιξη, αν η φθινοπωρινή σπορά για διάφορους λόγους αποτύχει (παγετοί, κακό φύτρωμα κ.λπ). Η ποικιλία αυτή μπορεί να σπαρθεί τόσο το φθινόπωρο όσο και νωρίς την άνοιξη, επειδή λόγω της πρωιμότητάς της προλαβαίνει να αναπτυχθεί και να καρποφορήσει μέχρι τα μέσα Ιουνίου. Οι σπόροι της έχουν σχήμα φακοειδές με λεία επιφάνεια και αρκετά μεγάλο μέγεθος. Έχουν βάρος 1000 σπόρων γύρω στα 40 g. Το χρώμα των σπόρων αμέσως μετά τη συγκομιδή είναι ανοιχτό πρασινοκίτρινο. Όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά του σπόρου είναι αυτά που επιζητούνται από τους καταναλωτές. Είναι ποικιλία πολύ παραγωγική σε καρπό, με τη μέση στρεμματική της απόδοση να κυμαίνεται στα 180-200 Kg καρπού/στρέμμα (Ηλιάδης Κ., 2011).

1.5.2 Πλατύσπερμες ποικιλίες

1.5.2.1 Θεσσαλία

Είναι πλατύσπερμη ποικιλία με βάρος 1000 σπόρων 59-63 g. Έχει επιλεγεί από πληθυσμό που είχε εισαχθεί από την Γερμανία. Είναι μεσοπρώιμη ποικιλία που αντέχει στους παγετούς του χειμώνα. Η μέση απόδοση της είναι 220 kg/στρέμμα (Ηλιάδης Κ., 2011).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΑΞΙΑ ΤΗΣ ΦΑΚΗΣ

2.1 Γενικά για τη σύσταση της φακής

Οι σπόροι της φακής χρησιμοποιούνται άμεσα για τη διατροφή του ανθρώπου, ενώ πολλές φορές χρησιμοποιούνται και για τη διατροφή των ζώων. Γενικότερα τα φυτά της οικογένειας Fabaceae αντιπροσωπεύουν ένα σημαντικό στοιχείο της Μεσογειακής διατροφής. Είναι πολύ δημοφιλή στην Ελλάδα και παρόλο που η κατανάλωση τους στη χώρα μας έχει μειωθεί τις τελευταίες δεκαετίες, οι Έλληνες είναι κατά πολύ οι πρώτοι καταναλωτές οσπρίων ανάμεσα στους υπόλοιπους Ευρωπαίους, με μία μέση ημερήσια πρόσληψη των 14 g/άτομο (DafneSoftWeb, 2006).

Ανάμεσα στα όσπρια, που καταναλώνει άμεσα ο άνθρωπος, ανήκουν τα φασόλια, οι φακές, τα ρεβίθια, τα μπιζέλια κλπ. Το βασικό χαρακτηριστικό των οσπρίων είναι ότι περιέχουν μεγάλο ποσοστό πρωτεϊνών, οι οποίες αποτελούν βασικό συστατικό της ανθρώπινης διατροφής. Τα όσπρια είναι γνωστή τροφή των ανθρώπων από τα πολύ παλιά χρόνια. Οι πρωτεΐνες που περιέχουν μερικά, όπως η σόγια, τα φασόλια και οι φακές μπορούν να υποκαταστήσουν ως ένα βαθμό τις ζωικές πρωτεΐνες, που είναι απαραίτητες για τη διατροφή του ανθρώπου. Παράλληλα, περιέχουν μεγάλο ποσοστό κυτταρίνης που τα καθιστούν δύσπεπτα. Επίσης περιέχουν άμυλο και μεταλλικά στοιχεία (DafneSoftWeb, 2006).

2.2 Συστατικά και θρεπτική αξία

Η φακή είναι μία από τις πιο θρεπτικές καλλιέργειες οσπρίων, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς της σε πρωτεΐνες (25 %), μικροστοιχεία και βιταμίνες. Η υψηλή της περιεκτικότητα σε άμυλο και πρωτεΐνες και η ικανότητά της να αναπτύσσεται σε συνθήκες έλλειψης νερού είναι στοιχεία που κάνουν τη φακή μια σημαντική παραγωγή (Furman 2006).

Ο σπόρος της είναι ακόμα καλή πηγή ανόργανων στοιχείων (K, P, Fe, Zn). Επιπλέον λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς της σε λυσίνη και Τρυπτοφάνη, η κατανάλωση μαζί με σιτάρι και ρύζι παρέχει μια ισορροπημένη διατροφή όσον αφορά τα αμινοξέα (Sarker A., Erskine W., 2006). Στον **πίνακα 2.2.1** φαίνεται η θρεπτική αξία της φακής.

ΕΝΕΡΓΕΙΑ (Kcal/KJ)	297/ 1264
ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ (gr)	48.8
ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ (gr)	24.3
ΛΙΠΙΔΙΑ (gr)	1.9
ΦΥΤΙΚΕΣ ΙΝΕΣ (gr)	13
ΣΙΔΗΡΟΣ/Fe (mg)	11.1
ΦΩΣΦΟΡΟΣ/P (mg)	350
ΑΣΒΕΣΤΙΟ/Ca (mg)	71

Πίνακας: 2.2.1: Θρεπτική αξία φακής ανά 100 g

Σημαντική είναι η ανακάλυψη ότι οι μακρόσπερμες ποικιλίες έχουν εμφανώς περισσότερο περιεχόμενο σαπωνίνων από αυτό των μικρόσπερμων. Οι σαπωνίνες είναι βιοενεργές ενώσεις που έχουν διάφορες καλές ιδιότητες, όπως ο περιορισμός της ανάπτυξης και δημιουργίας σποριδίων σε πολλούς μύκητες, η μείωση της χοληστερόλης του πλάσματος στον άνθρωπο και η αντικαρκινική τους δράση (Fiocchetti F., Laddomada B., Roseli M., Crinò P., Lucretti S., 2009).

2.3 Σύσταση σε λιπαρά οξέα

Οι βασικές κατηγορίες λιπαρών οξέων των οσπρίων παρουσιάζονται στον **πίνακα 2.3.1**. Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα είναι η κύρια ομάδα λιπαρών οξέων. Κυμαίνονται από 62-81 % των ολικών λιπιδίων, ενώ τα ω-3 λιπαρά οξέα, τα οποία αποτελούνται κυρίως από α-λινολενικό οξύ, είναι κυρίαρχα σε όλες τις ποικιλίες. Οι φακές περιέχουν χαμηλά επίπεδα *trans* λιπαρών οξέων, χαμηλότερα από 1% των συνολικών λιπαρών οξέων. Το περιεχόμενο των βρασμένων σπόρων φακής σε α-λινολενικό οξύ κυμαίνεται από 30.2 mg/100 g στις ψιλές φακές έως 34 mg/100 g στις πλατύσπερμες φακές. Υπάρχουν στοιχεία ότι το α-λινολενικό οξύ από μόνο του μειώνει τον κίνδυνο για καρδιαγγειακά νοσήματα και επιπλέον είναι απαραίτητο για τη βιοσύνθεση ω-3 πολυακόρεστων λιπαρών οξέων μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας. Έτσι, η παρουσία τους στα όσπρια σε σημαντικές ποσότητες μπορεί να είναι ευεργετική για την ανθρώπινη υγεία. (Kalogeropoulos N, Andrikopoulos NK, Hassapidou M, Karathanos VT.,2007).

Legume	SFA	MUFA	PUFA	Trans	ω3	ω6	ω6/ω3	ALA*
Broad beans	23.8	23.0	48.3	0.5	4.8	43.5	9.1	55.0
Chick peas	17.9	24.6	56.7	nd	2.5	54.1	21.3	75.3
Yellow fava beans	26.4	13.4	52.3	1.5	6.2	45.8	7.4	77.5
Green fava beans	19.1	21.6	54.3	nd	11.2	43.1	3.9	213.2
Big lentils	33.9	24.5	35.9	1.0	8.9	26.8	3.0	34.0
Small lentils	32.6	19.7	41.1	0.9	10.5	30.4	2.9	30.2
Giant beans	19.4	9.1	69.6	0.2	36.7	32.6	0.9	420.6
Elephant beans	17.8	8.8	72.5	0.3	36.9	35.5	1.0	317.8
Large white beans	24.9	7.8	63.5	nd	41.7	21.3	0.5	199.4
Medium white beans	24.5	10.1	60.1	0.2	38.3	20.9	0.5	292.8
Small white beans	23.0	14.0	60.7	0.3	39.5	20.7	0.5	529.0
Black eyed beans	29.9	5.9	62.4	nd	28.5	33.7	1.2	325.6
Red spotted beans	28.0	20.4	49.3	0.8	31.2	18.0	0.6	327.9

* α-linolenic acid, 18:3ω3, calculated from the % content of total fatty acids, by applying the 0.956 conversion factor

Πίνακας 2.3.1: Κατηγορίες λιπαρών οξέων (% ολικών λιπαρών οξέων) και περιεχόμενο σε α - λινολενικό οξύ στα όσπρια

2.4 Αντιοξειδωτικό περιεχόμενο οσπρίων

2.4.1 Στερόλες

Το περιεχόμενο των οσπρίων σε φυτοστερόλες (**Πίνακας 2.4.1**) κυμαίνεται από 13.5 mg/100 g στα μαυρομάτικα φασόλια έως 48.9 mg/100 g στα ρεβίθια. Η β-σιτοστερόλη είναι η βασική φυτοστερόλη σε όλα τα όσπρια και σε υψηλότερη συγκέντρωση βρίσκεται στην κίτρινη φάβα (37.2 mg/100 g). Τα υψηλότερα επίπεδα καμπεστερόλης και Δ-5-αβεναστερόλης, 4.32 mg/100 g και 3.58 mg/100 g αντίστοιχα, βρίσκονται στα ρεβίθια, ενώ το υψηλότερο περιεχόμενο σε σιγμαστερόλη (6.61 mg/100 g) βρίσκεται μικρά φασόλια. Τα επίπεδα χοληστερόλης είναι πολύ χαμηλά σε όλα τα όσπρια (< 0.05 mg/100 g) (Kalogeropoulos N. et al., 2007).

2.4.2 α – Τοκοφερόλη και Σκουαλένιο

Οι συγκεντρώσεις της α-τοκοφερόλης και του σκουαλενίου στα όσπρια είναι χαμηλές και κυμαίνονται από 0.21-0.61 mg/100 g και 0.12-0.94 mg/100 g αντίστοιχα (**Πίνακας 2.4.1**) (Kalogeropoulos N. Et al., 2007).

Legume	α-tocopherol	Squalene	Campesterol	Stigmasterol	β-sitosterol	Δ5-Avenasterol	Total sterols
Broad beans	0.35	0.32	2.92	1.13	28.60	3.44	36.08
Chick peas	0.43	0.24	4.32	2.45	38.52	3.58	48.87
Yellow fava beans	0.36	0.21	2.33	1.12	37.20	2.96	43.60
Green fava beans	0.28	0.22	2.40	1.51	27.93	1.88	33.73
Big lentils	0.26	0.14	2.18	2.63	24.23	2.52	31.56
Small lentils	0.31	0.16	2.58	2.60	15.36	2.33	22.88
Giant beans	0.30	0.75	0.83	4.92	21.68	2.31	29.74
Elephant beans	0.33	0.94	1.01	6.28	23.90	1.54	32.72
Large white beans	0.27	0.45	1.25	4.81	11.01	3.06	20.12
Medium white beans	0.32	0.51	1.17	7.97	20.71	3.03	32.89
Small white beans	0.33	0.53	1.01	6.61	14.36	2.66	24.64
Black eyed beans	0.61	0.12	1.19	3.84	6.70	1.78	13.50
Red spotted beans	0.31	0.23	1.75	4.82	12.47	2.44	21.48

Πίνακας 2.4.1: Συγκεντρώσεις α-τοκοφερόλης, σκουαλενίου και φυτοστερολών (mg/100 g) στα όσπρια

2.4.3 Πολυφαινόλες

Το 2001, τα χρόνια νοσήματα, όπως η παχυσαρκία, ο διαβήτης, οι καρδιοπάθειες και ο καρκίνος, ήταν οι κύριες αιτίες θανάτου στον παγκόσμιο πληθυσμό. Οι αναπτυσσόμενες χώρες υποφέρουν με αυξανόμενους ρυθμούς από δημόσια προβλήματα υγείας που σχετίζονται με χρόνια νοσήματα. Δεδομένης της ταχύτητας με την οποία οι παραδοσιακές δίαιτες και ο τρόπος ζωής αλλάζουν σε πολλές αναπτυσσόμενες χώρες, δεν είναι απροσδόκητο το γεγονός ότι τα χρόνια νοσήματα είναι πιο διαδεδομένα σε χώρες που η υποθρεψία και η τροφική ανασφάλεια είναι επιδημικά προβλήματα. Πέρα από την απαραίτητη ιατρική περίθαλψη των ατόμων που ήδη έχουν νοσήσει, η προσέγγιση της πρωτογενούς πρόληψης θεωρείται η πιο οικονομική και αποτελεσματική τακτική για την αντιμετώπιση της επιδημίας των χρόνιων νοσημάτων παγκοσμίως (World Health Organization, 2003).

Επιδημιολογικές μελέτες έχουν αποδείξει την προστατευτική επίδραση των φυτικών τροφίμων και των φυτοχημικών στα χρόνια νοσήματα. Αυτές οι ενώσεις έχουν διάφορες δράσεις, όπως ο έλεγχος των ενζύμων που προκαλούν αποτοξίνωση στον οργανισμό, η διέγερση του ανοσοποιητικού συστήματος, η μείωση της συσσώρευσης των αιμοπεταλίων, η ρύθμιση του μεταβολισμού των λιπιδίων και των ορμονών, καθώς και αντιοξειδωτικές, αντιβακτηριακές, αντικαρκινικές και αντιαθηρογόνες επιδράσεις. Επιπλέον, προκαλούν καθυστέρηση της έναρξης της καρκινογένεσης και επαγωγή της απόπτωσης των κυττάρων (Lampe JW., 1999).

Οι φακές έχουν σημαντικό ρόλο στις παραδοσιακές δίαιτες πολλών ανθρώπων σ' όλο τον κόσμο. Το είδος *Lens Culinaris* είναι μία σημαντική πηγή πρωτεϊνών, σύνθετων υδατανθράκων, μεταλλικών στοιχείων και διαιτητικών ινών, κυρίως στις αναπτυσσόμενες χώρες. Όπως και άλλα όσπρια, έτσι και οι φακές, περιέχουν επίσης και ένα αριθμό βιοδραστικών συστατικών, όπως αναστολείς ενζύμων, λεκτίνες, φυτίνες, ολιγοσακχαρίτες και φαινολικές ενώσεις, τα οποία έχουν μεταβολικό ρόλο στον οργανισμό (Duenas M., Sun B., Hernandez T., Estrella I., Spranger MI., 2003).

Οι φλαβονόλες κερκετίνη και καμφερόλη είναι τα κύρια φλαβονοειδή στις φακές. Η κατανάλωση αυτών των πολυφαινόλων έχει δείχθει ότι παρουσιάζει αρνητική συσχέτιση με τον καρκίνο των πνευμόνων και τα καρδιαγγειακά νοσήματα. Οι μηχανισμοί δράσης τους περιλαμβάνουν έλεγχο των ενζύμων που προκαλούν αποτοξίνωση στον οργανισμό και αναστολή κάποιων ενζύμων που σχετίζονται με τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων, αλλά κυρίως υψηλή αντιοξειδωτική ικανότητα (Duenas M. et al., 2003).

Τα ισοφλαβονοειδή γενιστεΐνη, δαΐσδεΐνη και εκουόλη (προϊόν μεταβολισμού της δαΐσδεΐνης από τα βακτήρια του εντέρου), μαζί με την κουμεστρόλη, είναι ενώσεις γνωστές ως φυτοοιστρογόνα που επίσης περιέχονται στους σπόρους της φακής. Έχουν συσχετισθεί με

μειωμένο κίνδυνο καρδιαγγειακών νοσημάτων και καρκίνου του προστάτη και του στήθους. Αυτές οι ενώσεις έχουν την ιδιότητα να δεσμεύουν οιστρογονικούς υποδοχείς και να ασκούν μία ασθενή μεταγραφική επίδραση. Έτσι, έχουν αντιοιστρογονική δράση και προστατεύουν από την εμφάνιση καρκίνου, μέσω ανταγωνιστικής αναστολής της οιστραδιόλης. Όταν η παραγωγή οιστρογόνου μειωθεί, αυτές οι ενώσεις μπορούν να αναπτύξουν ασθενή οιστρογονική δράση (Setchell, K. D.; Brown, N. M.; Lydeking-Olsen, E., 2002).

Το φυτικό οξύ (InsP6) ανευρίσκεται στα δημητριακά, στα όσπρια, στους ξηρούς καρπούς και στους ελαιούχους σπόρους σε ποσότητες μεταξύ 1 και 5% του βάρους των σπόρων. Έχει θεωρηθεί ως αντι-διατροφικό λόγω του ότι είναι δύσπεπτο και προκαλεί μείωση της βιοδιαθεσιμότητας των δισθενών και τρισθενών κατιονικών μετάλλων, όπως ο σίδηρος και ο ψευδάργυρος, καθώς και γιατί δεσμεύει πρωτεΐνες και άμυλο, μειώνοντας έτσι την πέψη τους. Έτσι, οι δίαιτες που βασίζονται στα σιτηρά και τα όσπρια και άρα έχουν μεγάλο ποσοστό φυτικού οξέος, μπορεί να οδηγήσουν σε διατροφικές ανεπάρκειες. Εντούτοις, οι μοναδικές μοριακές του αλληλεπιδράσεις σχετίζονται και με ευεργετικές συνέπειες για την ανθρώπινη υγεία. Η αλληλεπίδραση του με το άμυλο και τα δισθενή μέταλλα έχει ως αποτέλεσμα μειωμένο γλυκαιμικό δείκτη και μείωση της συμμετοχής του σιδήρου στις οξειδωτικές αντιδράσεις, με αποτέλεσμα τη μείωση του κινδύνου για χρόνια νοσήματα (Phillippy, B. Q., 2003)

Στον **πίνακα 2.4.2** παρουσιάζεται το περιεχόμενο κάποιων ισπανικών οσπρίων σε φλαβανόλες (mg/100 g νωπού δείγματος). Στη μελέτη αυτή, οι ενώσεις που προσδιορίστηκαν ήταν διμερή και τριμερή της κατεχίνης και των προανθοκυανιδινών, ενώσεις που συναντώνται κυρίως στα τρόφιμα και έτσι, είναι αντιπροσωπευτικά των φλαβανολών χαμηλού βαθμού πολυμερισμού που καταναλώνονται με τη δίαιτα. Ανάμεσα στα δείγματα που αναλύθηκαν, το υψηλότερο περιεχόμενο σε φλαβανόλες είχαν τα κουκιά (154.5 mg/100 g νωπού δείγματος) και το χαμηλότερο τα άσπρα φασόλια. Τα κουκιά είχαν επίσης το υψηλότερο περιεχόμενο σε κατεχίνη και επικατεχίνη, ενώ το χαμηλότερο είχαν τα άσπρα φασόλια. Οι φακές είχαν ενδιάμεσο περιεχόμενο σε κατεχίνη, ενώ δεν περιείχαν καθόλου επικατεχίνη (De Pascual-Teresa S., Santos-Buelga C., Rivas-Gonzalo J. C., 2000).

Οι πολυφαινόλες στις φακές εντοπίζονται κυρίως στο περισπέρμιό τους. Οι Duenas M. et al (2003) βρήκαν ότι το κύριο μονομερές της φλαβαν-3-όλης ήταν ο 3-γλυκοζίτης της κατεχίνης, με χαμηλότερα ποσά (+)-κατεχίνης και (-)-επικατεχίνης. Στο ολιγομερές κλάσμα αναγνωρίστηκαν διάφορα διμερή, τριμερή και τετραμερή των προανθοκυανιδινών, αποτελούμενα από κατεχίνη, γαλλοκατεχίνη και γαλλικούς εστέρες της κατεχίνης. Στο πολυμερές κλάσμα αναγνωρίστηκαν διάφορες προκυανιδίνες και προδελφινιδίνες (Duenas M. et al., 2003).

Προϊόν	GC	GC-C	B3	C	B1	EGC	B4	B2	EC	C1	total
Κουκιά	9.68 (15%)	23.5 (13%)	8.17 (13%)	16.23 (45%)	11.26 (7%)	17.38 (40%)	18.47 (14%)	12.08 (17%)	37.55 (27%)	0.13 (173%)	154.46 (17%)
Φακές	0.14 (104%)	0.45 (27%)	0.59 (55%)	0.35 (4%)							1.52 (39%)
Άσπρα φασόλια			0.03 (97%)	0.01 (111%)					0.09 (94%)		0.13 (96%)

Όπου: GC Γαλλοκατεχίνη, C Κατεχίνη, EGC Επιγαλλοκατεχίνη, EC Επικατεχίνη
 Διμερή προακονιδινών: B1 EC-(4, 8)-C, B2 EC-(4, 8)-EC, B3 C-(4, 8)-C, B4 C-(4, 8)-EC,
 Τριμερές: C1 EC-(4, 8)-EC-(4, 8)-EC.

Πίνακας 2.4.2: Περιεχόμενο οσπρίων σε φλαβανόλες (mg/100 g νοπού δείγματος)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ ΦΑΚΗΣ

3.1 Οικονομική σημασία

Η καλλιέργεια της φακής είναι μία σημαντική καλλιέργεια με μεγάλη διαιτητική αξία, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς της σε πρωτεΐνες, ιχνοστοιχεία και βιταμίνες. Τα ώριμα βλαστικά της μέρη είναι μία έξοχη ξηρά τροφή για τα ζώα. Είναι μια σχετικά μικρή καλλιέργεια σε σύγκριση με το σιτάρι, το ρύζι, το καλαμπόκι και τη σόγια και καταλαμβάνει την τρίτη θέση μεταξύ των οσπρίων δροσερής εποχής, πίσω από το μπιζέλι και το ρεβίθι (*Cicer arietinum*). Καλλιεργείται σε παγκόσμια έκταση 37.516.820 στρέμματα ετησίως και παράγονται 3.543.110 τόνοι (FAOSTAT 2010). Το μεγαλύτερο ποσοστό καλλιεργείται σε φτωχές οικονομικά χώρες, όπου η χρηματοδότηση και η κατάρτιση βελτιωτικών προγραμμάτων είναι περιορισμένη (Muehlbauer et al., 2006).

Μία ελάχιστη ποσότητα χαμηλής ποιότητας σπόρων χρησιμοποιείται στη διατροφή των πουλερικών ως ζωοτροφή, ενώ επίσης για τον ίδιο σκοπό χρησιμοποιούνται και τα υπολείμματα του φυτού που μένουν μετά τον αλωνισμό. Πρόκειται για μία από τις σημαντικότερες καλλιέργειες οσπρίων, που παρέμενε ανεξερεύνητη μέχρι το τέλος του 1970. Έρευνες σχετικά με την καλλιέργεια της φακής διεξάγονται σήμερα σε περίπου 4 χώρες παγκοσμίως και αξιόλογα προγράμματα πρόκειται να πραγματοποιηθούν στις κύριες χώρες παραγωγής της όπως η Ινδία, ο Καναδάς, η Τουρκία, η Αυστραλία, το Νεπάλ, το Μπαγκλαντές, η Συρία, η Αιθιοπία, το Μαρόκο, το Πακιστάν και οι ΗΠΑ (Sarker A., Erskine W., 2006).

Η φακή καλλιεργείται σε εναλλαγή με τα δημητριακά για να σπάσει τους κύκλους ασθένειας των δημητριακών και για να διορθώσει το ατμοσφαιρικό άζωτο, μειώνοντας έτσι τη χρήση αζωτούχων λιπασμάτων. Λόγω της εξημέρωσής της από την αρχαιότητα έχει παρουσιαστεί μία μεγάλη ποικιλομορφία μεταξύ των ντόπιων ποικιλιών ανά τους αιώνες. Οι ποικιλίες κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθος του σπόρου: στις πλατύσπερμες με σπόρους διαμέτρου 6-9 mm (**Εικόνα 3.1.1**) και στις λεπτόσπερμες με σπόρους διαμέτρου 2-6 mm (**Εικόνα 3.1.2**). Στη χώρα μας αναφέρεται και μία ενδιάμεση κατηγορία, οι μεσόσπερμες. Οι πλατύσπερμες ποικιλίες είναι κοινές στην περιοχή της Μεσογείου και στο δυτικό ημισφαίριο ενώ οι λεπτόσπερμες κυριαρχούν στην περιοχή της Ινδίας και στις περιοχές της Εγγύς Ανατολής και τα χαμηλότερα γεωγραφικά πλάτη του Παλαιού Κόσμου, περιλαμβάνοντας την Αιθιοπία και την Υεμένη (Rubeena, Ford R., Taylor P.W.J., 2003).

Οι λεπτόσπερμες ποικιλίες φακής καλλιεργούνται ευρέως στη νοτιοανατολική Τουρκία, προσφέροντας μια φτηνή και υψηλής θρεπτικής αξίας καλλιέργεια. Μέχρι την αρχή του 20ου αιώνα η καλλιέργεια της φακής ήταν ευρέως διαδεδομένη λόγω της πρωτεϊνικής της αξίας. Από το μέσο του 20ου αιώνα σχεδόν εξαφανίστηκε από τα συστήματα καλλιέργειας, αλλά κάποιες

ντόπιες καλλιεργούμενες ποικιλίες επέζησαν. Η φακή πρόκειται για μια παραμελημένη καλλιέργεια που παραμένει ωστόσο δημοφιλής (Toklu f. Et al., 2009).



Εικόνα 3.1.1: πλατύσπερμες φακές

Εικόνα 3.1.2: λεπτόσπερμες φακές

3.2 Η καλλιέργεια της φακής διεθνώς

Η φακή είναι ένα σημαντικό διατητητικό προϊόν στο Αφγανιστάν, στο Μπαγκλαντές, στην Ινδία, στο Νεπάλ, στο Πακιστάν, στην Αιθιοπία, στο Μαρόκο, στην Τυνησία, στο Σουδάν, στο Ιράν, στην Τουρκία, στη Συρία, στην Αίγυπτο και στο Ιράν. Χώρες στη νότια Ευρώπη, την Κεντρική Ασία και τον Καύκασο και στη Λατινική Αμερική καταναλώνουν τη φακή σε μικρότερο βαθμό. Είναι έβδομη σε έκταση καλλιέργειας μεταξύ των οσπρίων και καλλιεργείται σε πάνω από 48 χώρες (Furman B.J., 2006).

Μέχρι τον 20ο αιώνα η Ιταλία ήταν η κύρια παραγωγική χώρα φακής, αλλά σήμερα η καλλιέργειά της έχει μειωθεί δραματικά, λόγω κοινωνικοοικονομικών συνθηκών, με αποτέλεσμα τη μείωση των περιοχών που καλλιεργούν φακή κατά 92 %, κάτι που οδήγησε στο χαρακτηρισμό της Ιταλίας ως χώρα εισαγωγής. Σήμερα οι Ιταλικές τοπικές ποικιλίες καταναλώνονται κυρίως για τοπική ή προσωπική χρήση. Η παραγωγή είναι περιορισμένη και γίνεται σε αγροτικές περιοχές της Κεντρικής και Νότιας Ιταλίας και σε μικρά νησιά με παραδοσιακά κυρίως συστήματα καλλιέργειας. Η καλλιέργεια της φακής βασίζεται κυρίως σε τοπικές ποικιλίες επιλεγμένες εμπειρικά από τους αγρότες μέσα στα χρόνια και καλά προσαρμοσμένες στο περιβάλλον στο οποίο έχουν μεγαλώσει για δεκαετίες (Flocchetti F. et al., 2009).

Πλέον στην Ιταλία παράγονται 1322 τόνοι ετησίως σε 18160 στρέμματα (FAOSTAT 2010). Σύμφωνα με νεότερα στοιχεία τις τελευταίες 2 δεκαετίες καλλιεργείται σε αναπτυγμένες χώρες, όπως η Αυστραλία, ο Καναδάς και οι ΗΠΑ όπου η καλλιέργεια της είναι πλήρως μηχανοποιημένη από την αρχή εγκατάστασής της και έχει γίνει ένα σημαντικό εξαγωγικό προϊόν. Ο Καναδάς είναι η μεγαλύτερη εξαγωγικά χώρα φακής με έκταση καλλιέργειας

περίπου 7.000.000 στρεμμάτων και παραγωγή 1.947.100 τόνους (FAOSTAT, 2010). Θεωρείται ο κύριος εξαγωγέας φακής, μαζί με την Αυστραλία και τις ΗΠΑ.

Οι χώρες της Μέσης Ανατολής και της Βόρειας Αφρικής είναι οι κύριοι καταναλωτές. Οι μεγαλύτερες καλλιέργειες είναι στην Ινδία (14.700.000 στρέμματα.), τον Καναδά (7.002.000 στρέμματα.), την Τουρκία (3.900.000 στρέμματα.), το Ιράν (2.250.000 στρέμματα.), το Νεπάλ (1.894.970 στρέμματα.), τις Η.Π.Α. (1.064.300 στρέμματα.) και την Αυστραλία (1.060.000 στρέμματα.) (FAOSTAT 2010) (Muehlbauer F.J. et al., 2006).

Σήμερα η παγκόσμια παραγωγή είναι 3.543.110 τόνοι και καλλιεργείται συνολικά σε 37.516.820 στρέμματα. Η κύρια χώρα παραγωγής πλέον, όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα είναι ο Καναδάς με 1.947.100 τόνους και ακολουθεί η Ινδία με 900.000 τόνους (FAOSTAT 2010).

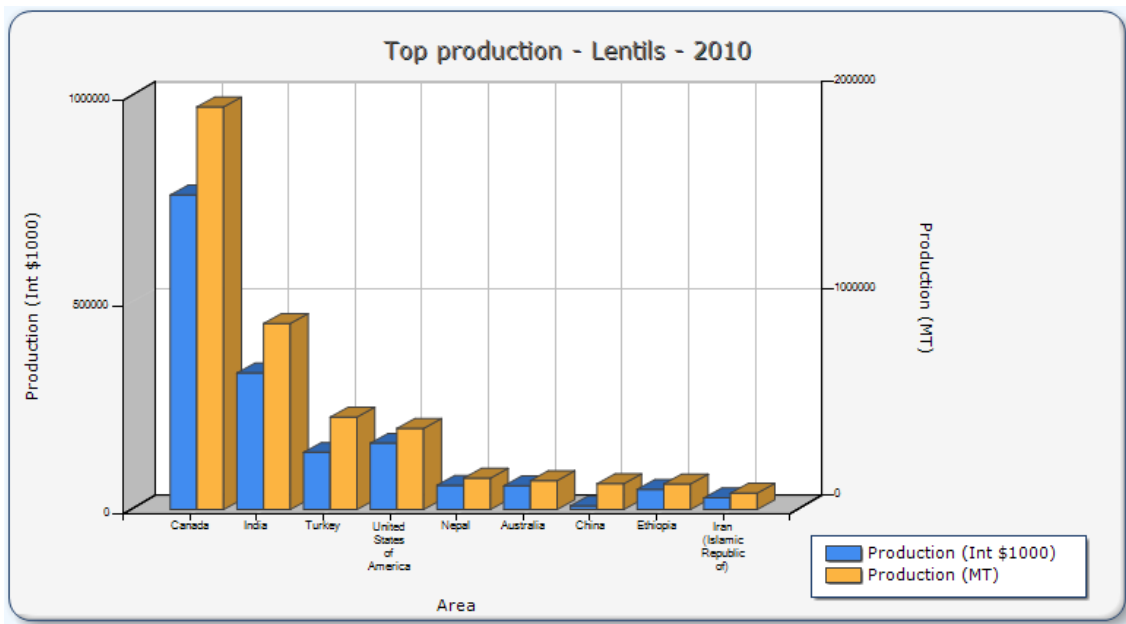
Παγκόσμια το εμπόριο των λεπτόσπερμων, κόκκινων φακών κυριαρχεί στην Αυστραλία, τον Καναδά και την Τουρκία, ενώ η αγορά των πλατύσπερμων πράσινων είναι στον Καναδά και τις ΗΠΑ. Χώρες της Δυτικής Ασίας, της Ινδίας και της Βόρειας Αφρικής είναι οι κύριοι εισαγωγείς κόκκινης φακής. Η Νότια Ευρώπη και η Νότια Αμερική εισάγουν πλατύσπερμες πράσινες φακές (Sarker A., Erskine W., 2006).

Σύμφωνα με τις πιο πρόσφατες μελέτες οι 20 κυριότερες χώρες παραγωγής της φακής φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Rank	Area	Production (Int \$1000)	Flag	Production (MT)	Flag
1	Canada	760612	*	1947100	
2	India	330155	*	900000	*
3	Turkey	138291	*	447400	
4	United States of America	160352	*	392675	
5	Nepal	58704	*	151757	
6	Australia	57170	*	140000	
7	China	9100	*	125000	*
8	Ethiopia	48820	*	123777	
9	Iran (Islamic Republic of)	28034	*	79174	
10	Syrian Arab Republic	27818	*	77300	
11	Bangladesh	28087	*	71100	
12	Spain	14615	*	37940	
13	Morocco	10944	*	28420	
14	France	6383	*	16430	
15	Pakistan	4157	*	10900	
16	Yemen	3348	*	8200	F
17	Peru	1470	*	3812	
18	Algeria	1391	*	3500	F
19	New Zealand	1306	*	3200	F
20	Greece	866	*	3000	F

* : Unofficial figure
 []: Official data
 F : FAO estimate

Πίνακας 3.2.1: Οι 20 κυριότερες χώρες παραγωγής φακής



Σχήμα 3.2.1: Ραβδόγραμμα με τις εννέα μεγαλύτερες χώρες παραγωγής φακής

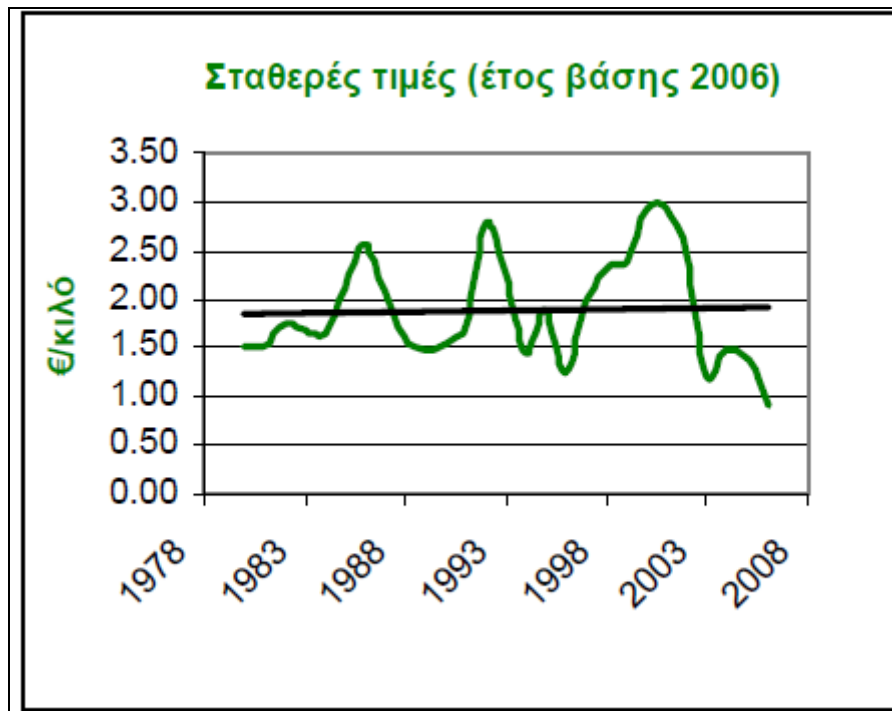
Σύμφωνα με τα επίσημα στοιχεία στην χώρα μας παρήχθησαν 3000 τόνοι φακής το 2010 σε 30.000 στρέμματα ενώ η Ελλάδα κατέχει την 20^η θέση στην παγκόσμια παραγωγή.

3.3 Η καλλιέργεια της φακής στην Ελλάδα

Η καλλιέργεια της φακής στη χώρα μας έχει περιορισθεί πολύ και σε πολύ λίγες περιοχές (Εβρος, Αράχωβα, Βόιο Κοζάνης, Εγκλουβή Λευκάδας, κ.ά.), που έχουν επικρατήσει στην αγορά με το όνομα της περιοχής που παράγονται. Η μέση απόδοση της φακής στην Ελλάδα είναι 120 Kg/στρέμμα σύμφωνα με στοιχεία του Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων. Η τιμή πώλησης παρουσίασε πτωτικές τάσεις τα τελευταία χρόνια, με μέση τιμή για την περίοδο 1980-2006 το 1.9 €/Kg (σε σταθερές τιμές 2006) (Διάγραμμα 3.3.1). Σύμφωνα με στοιχεία του Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, οι παραγωγοί που προωθούν μόνοι τους το προϊόν εξασφαλίζουν καλύτερες τιμές (πάνω από 3 €/ Kg), ειδικά όταν το προϊόν είναι υψηλής ποιότητας. Στην Ελλάδα η παραγωγή είναι ελλειμματική (μέση παραγωγή 2000 - 3000 τόνοι), με το 90% περίπου των αναγκών (18000 τόνοι) να καλύπτεται από εισαγωγές που γίνονται κυρίως από τον Καναδά, την Τουρκία τις Η.Π.Α. και την Κίνα (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, 2007).

Η γεωγραφική προέλευση των σπόρων της φακής είναι σε γενικές γραμμές αρκετά δύσκολο να πιστοποιηθεί, ενώ παράλληλα η τιμή των εισαγόμενων σπόρων φακής είναι κατά πολύ μικρότερη από αυτή της εγχώριας παραγωγής. Σε μερικές περιπτώσεις δε, όπως η φακή Εγκλουβής Λευκάδας, η τιμή μπορεί να φτάνει και τα 19 €/ Kg. Είναι συνεπώς πιθανόν να

εμπορεύονται εισαγόμενες ποικιλίες φακής ως εγχώριες λόγω του οφέλους που προκύπτει από την διαφορά τιμής μεταξύ εισαγόμενης και εγχώριας ποικιλίας.



Διάγραμμα 3.3.1: Εξέλιξη της τιμής της φακής

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ**FOURIER (FT – IR)****4.1 Βασικές Αρχές (Παππάς Χρήστος, 2000).**

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία (**I**nfra **R**ed spectroscopy, **IR**) είναι μια από τις πλέον σημαντικές φασματοσκοπικές τεχνικές με πολλές εφαρμογές. Τα φάσματα λαμβάνονται σχετικά εύκολα και στη συνέχεια συγκρίνονται, είτε ολόκληρα είτε ορισμένες ταινίες απορρόφησής τους με άλλα γνωστά. Με τον τρόπο αυτό καθίσταται δυνατή η διερεύνηση της μοριακής σύνταξης και σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές η ταυτοποίηση αγνώστων οργανικών ουσιών, αλλά και η πιστοποίηση της καθαρότητάς τους. Για το λόγο αυτό η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται πολύ συχνά στην οργανική και φαρμακευτική χημεία, στη φαρμακογνωσία και στην ανάλυση φυσικών προϊόντων, φαρμάκων, τροφίμων, πετρελαιοειδών, πολυμερών κ.α.

Η υπέρυθρη (**IR**) περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος βρίσκεται μεταξύ του ορατού τμήματος και της περιοχής των μικροκυμάτων (0,75-1000 μm) και χωρίζεται σε τρεις βασικές περιοχές: Άπω υπέρυθρη (**F**ar **IR**, **FIR**) (50-1000 μm) , μέσο υπέρυθρη (**M**id **IR**, **MIR**) (2,5-50 μm) και εγγύς υπέρυθρη (**N**ear **IR**, **NIR**) (0,75-2,5 μm). Συνήθως όμως στο **IR** αντί του μήκους κύματος ή της συχνότητας χρησιμοποιείται η έννοια του κυματαριθμού ($\bar{\nu}$) ο οποίος ορίζεται σαν το πηλίκο της συχνότητας της ακτινοβολίας προς την ταχύτητα του φωτός ($\bar{\nu} = \nu/c = 1/\lambda$). Έτσι, με βάση τα παραπάνω, η συνήθης περιοχή του **MIR**, καλύπτει την περιοχή 4000-400 cm^{-1} . Η πλέον αξιοποιήσιμη περιοχή είναι αυτή από 4000 έως 600 cm^{-1} .

Η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα μόριο προκαλεί διεγέρσεις στις δονήσεις των ατόμων σε υψηλότερες στάθμες δόνησης που είναι κβαντισμένες. Απαραίτητη όμως προϋπόθεση για την απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα μόριο είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής του κατά τη διάρκεια της δόνησης, διαφορετικά η δόνηση θεωρείται ανενεργός. Έτσι εξηγείται το γεγονός ότι τα πολύ συμμετρικά μόρια δεν απορροφούν στη περιοχή αυτή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Οι δονήσεις είναι δονήσεις τάσης, στις οποίες μεταβάλλεται μόνο το μήκος του δεσμού, και δονήσεις κάμψης στις οποίες μεταβάλλεται μόνον η γωνία μεταξύ των δεσμών.

Σε ένα τυπικό φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διακρίνουμε δύο κυρίως περιοχές. Τη περιοχή των χαρακτηριστικών ομάδων (O-H, NH₂, C≡N, C=O κλπ) και αυτή των δακτυλικών αποτυπωμάτων. Η μεν πρώτη εκτείνεται στη περιοχή 4000-1400 cm^{-1} και οι κύριες ζώνες απορρόφησης οφείλονται στη δόνηση των ομάδων, η δε δεύτερη στην περιοχή 1400-600 cm^{-1} στην οποία οι απορροφήσεις σχετίζονται με τις δονήσεις ολοκλήρου του μορίου, όπου κάθε άτομο ασκεί επίδραση στα υπόλοιπα και αποτελεί το «δακτυλικό αποτύπωμα» κάθε ένωσης.

Ακολουθεί σχετικός πίνακας με τις σπουδαιότερες εφαρμογές της φασματοσκοπίας υπέρυθρου :

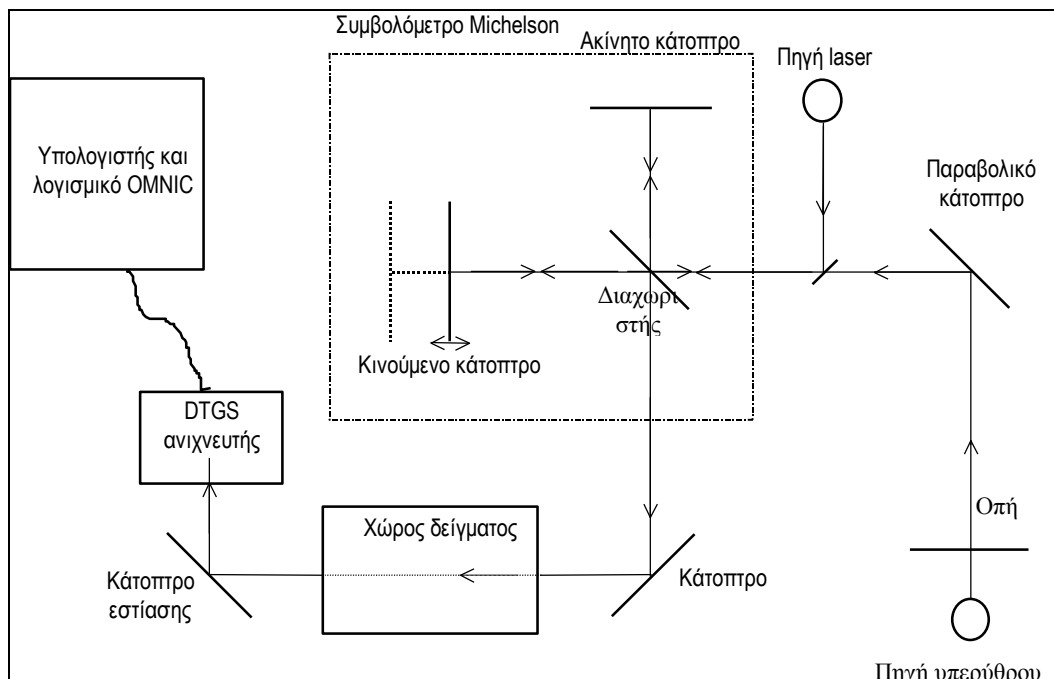
Πίνακας 4.1.1 : Οι σπουδαιότερες εφαρμογές της IR (Skoog, Hollen & Nieman, 2005).

Φασματική περιοχή	Είδος προσδιορισμού	Είδος δείγματος
Εγγύς υπέρυθρη (Near IR) (14000 έως 4000 cm^{-1})	Ποσοτικός	Στερεά ή υγρά εμπορικά υλικά.
	Ποσοτικός	Μείγματα αερίων.
Μέση υπέρυθρη (Mid IR) (4000 έως 600 cm^{-1})	Ποιοτικός	Καθαρές στερεές, υγρές ή αέριες ενώσεις.
	Ποσοτικός	Πολύπλοκα στερεά, υγρά ή αέρια μείγματα.
	Χρωματογραφικός	Πολύπλοκα στερεά, υγρά ή αέρια μείγματα.
	Ποιοτικός	Καθαρές στερεές ή υγρές ενώσεις.
Άπω υπέρυθρη (Far IR) (600 έως 10 cm^{-1})	Ποσοτικός	Ατμοσφαιρικά δείγματα.
	Ποιοτικός	Καθαρές ανόργανες ή οργανομεταλλικές ενώσεις.

4.2 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό κατά Fourier (Παππάς Χρήστος, 2000)

Στην περιοχή (από 4000-600 cm^{-1}), που συνήθως χρησιμοποιείται στο IR, η ευαισθησία του φασματοφωτομέτρου είναι περιορισμένη και οι εντάσεις των απορροφήσεων πολύ μικρές, με αποτέλεσμα ο "θόρυβος" να σκεπάζει τις ταινίες απορρόφησης. Η αδυναμία αυτή των κοινών φασματοφωτομέτρων υπερνικήθηκε με την φασματοσκοπία IR με μετασχηματισμό κατά Fourier (Fourier Transform Infra Red spectroscopy, FT-IR).

Ένα τυπικό φασματοφωτόμετρο IR μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) αποτελείται από τα εξής κύρια τμήματα: την πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας, την πηγή λέιζερ, το συμβολόμετρο Michelson και τον ανιχνευτή. Στο **σχήμα 4.2.1** φαίνεται το σχηματικό διάγραμμα του φασματοφωτομέτρου FT-IR της εταιρείας Nicolet (750 Magna series).



Σχήμα 4.2.1 Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτομέτρου FT-IR της εταιρείας Nicolet (750 Magna series).

Πηγή ακτινοβολίας

Η λυχνία νικελίου – χρωμίου (Nicrome) είναι η πλέον γνωστή πηγή ακτινοβολίας για συστήματα μικρού κόστους. Είναι μικρής ισχύος και αερόψυκτη. Η θερμοκρασία που αναπτύσσει είναι 1200 – 1250 °C και εκπέμπει συνεχή ακτινοβολία στην περιοχή του μέσο - υπερύθρου. Τα μειονεκτήματα της πηγής αυτής είναι ότι έχει μικρή σταθερότητα και σχετικά μικρή περίοδο ζωής.

Πηγή λέιζερ

Η παραγωγή της ακτίνας λέιζερ γίνεται με τη διέγερση ατόμων ηλίου και νέου (HeNe).

Συμβολόμετρο Michelson

Τα φασματοφωτόμετρα FT-IR είναι χωρίς επιλογή μήκους κύματος αλλά η λειτουργία τους στηρίζεται στο φαινόμενο της συμβολής με τη βοήθεια ενός συμβολομέτρου Michelson. Ονομάστηκε έτσι προς τιμή του ανθρώπου που το κατασκεύασε (1891) και ασχολήθηκε με τη διαίρεση μιας φωτεινής δέσμης σε δύο.

Το συμβολόμετρο αποτελείται από μία ημιδιαφανή πλάκα (το διαχωριστή δέσμης) κατασκευασμένη από βρωμιούχο κάλιο, που δεν απορροφά στο υπέρυθρο, και δύο κάτοπτρα. Το ένα είναι σταθερό και το άλλο κινείται με σταθερή ταχύτητα.

Ανιχνευτής

Ο σκοπός του ανιχνευτή είναι να «αισθανθεί» την υπέρυθη ακτινοβολία, που έχει διέλθει μέσα από το δείγμα. Ένας από τους πιο συνηθισμένους τύπους ανιχνευτή, τον οποίο διαθέτει και το φασματοφωτόμετρο FT-IR της Nicolet (750 Magna series), είναι ο θερμικός, κατασκευασμένος από δευτεριωμένη θειική τριγλυκίνη (Deuterated TriGlycine Sulfate, DTGS). Η λειτουργία του ανιχνευτή αυτού στηρίζεται στην αύξηση της θερμοκρασίας του, όταν δέχεται υπέρυθη ακτινοβολία. Η αύξηση αυτή της θερμοκρασίας δημιουργεί μια διαφορά δυναμικού. Οποιαδήποτε διακύμανση της ενέργειας της υπέρυθρης ακτινοβολίας, λόγω απορρόφησης από το δείγμα, εκφράζεται από τον ανιχνευτή σαν μεταβολή τάσης και σαν τέτοια την στέλνει στη συνέχεια στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Ανιχνευτές αυτού του είδους έχουν τα πλεονεκτήματα ότι ανταποκρίνονται σε μεγάλη περιοχή του υπέρυθρου, παράγουν μικρό «θόρυβο» και δεν χρειάζονται ψύξη. Τα μειονεκτήματά τους είναι η σχετικά μικρή ευαισθησία τους και ο σχετικά μεγάλος χρόνος απόκρισής τους.

4.3 Λειτουργία Φασματοφωτομέτρου FT – IR (Παπάς Χρήστος, 2000).

Η πηγή εκπέμπει υπέρυθη ακτινοβολία η οποία μέσω ενός παραβολικού κατόπτρου προσπίπτει στο διαχωριστή δέσμης. Εκεί διαχωρίζεται σε δύο δέσμες εκ των οποίων η μία τον διαπερνά και προσπίπτει στο κινούμενο κάτοπτρο και η άλλη κατευθύνεται στο ακίνητο. Οι δύο δέσμες επιστρέφουν στο διαχωριστή δέσμης όπου λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της συμβολής και προκύπτει μια συνελιγμένη δέσμη.

Το διπλάσιο της διαφοράς των αποστάσεων των δύο κατόπτρων, άρα των διαδρομών των δύο δεσμών, ονομάζεται καθυστέρηση και συμβολίζεται με το ελληνικό γράμμα δ . Όταν $\delta = k\lambda$ (όπου $k=0,1,2,\dots$ και λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας) τότε το σήμα παίρνει τη μέγιστη τιμή ενώ όταν $\delta = (2k+1)\lambda/2$ τότε το σήμα μηδενίζεται. Σε κάθε άλλη περίπτωση το σήμα λαμβάνει ενδιάμεση τιμή.

Η πηγή εκπέμπει μια σειρά από συχνότητες μονοχρωματικής ακτινοβολίας (ν_1, ν_2, \dots), οι οποίες ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία δημιουργούν ένα περίπλοκο σήμα, τη συνολική συνελιγμένη δέσμη, που στην πραγματικότητα αποτελείται από ένα μίγμα ακτινοβολιών.

Η συνολική συνελιγμένη δέσμη ακτινοβολίας μέσω κατόπτρου εισέρχεται στο χώρο του δείγματος. Από το δείγμα απορροφώνται ολικά ή μερικά ορισμένες συχνότητες και ακολούθως η δέσμη εξέρχεται, εστιάζεται σε ειδικό κάτοπτρο και κατευθύνεται προς τον ανιχνευτή. Στον ανιχνευτή προκαλείται μεταβολή στη θερμοκρασία του, με αποτέλεσμα τη μεταβολή της διαφοράς δυναμικού. Η μεταβολή της τάσης μετατρέπεται από αναλογικό σε ψηφιακό σήμα για

να γίνει αντιληπτό από τον υπολογιστή και με τη βοήθεια του κατάλληλου λογισμικού (OMNIC ver. 7.3) λαμβάνεται το συμβολόγραμμα. Το συμβολόγραμμα υπόκειται σε μετασχηματισμό Fourier και τελικά εμφανίζεται σαν τυπικό FT-IR φάσμα.

Τα φασματοφωτόμετρα FT-IR μπορούν, χάρις στο συμβολόμετρο, να εξετάζουν ταυτόχρονα πολλά σημεία του φάσματος. Η διαδικασία αυτή γίνεται σε 10-20 δευτερόλεπτα και επαναλαμβάνεται συνήθως 20-100 φορές. Το τελικό φάσμα προκύπτει από το μέσο όρο των επαναλήψεων “σαρώσεων” που έχουν εκτελεστεί. Με αυτόν τον τρόπο όταν αυξάνεται ο αριθμός των επαναλήψεων ο «θόρυβος» μειώνεται και οι εντάσεις των απορροφήσεων βελτιώνονται σημαντικά. Η εξασφάλιση ότι το συμβολόγραμμα εξετάζει κάθε φορά τα ίδια σημεία του φάσματος γίνεται με τη βοήθεια μονοχρωματικής ακτινοβολίας λέιζερ. Η εξέταση πολλών ταυτόχρονα σημείων προσδίδει σε αυτού του τύπου τα φασματοφωτόμετρα πολύ μεγάλη ταχύτητα. Σε αντίθεση στα συμβατικά φασματοφωτόμετρα IR, κάθε σημείο εξετάζεται διαδοχικά και μια φορά.

Η καταγραφή φασμάτων με το μετασχηματισμό Fourier παρουσιάζει, εκτός της υψηλής ταχύτητας καταγραφής, τα πλεονεκτήματα της υψηλής διαχωριστικής ικανότητας και του χαμηλού «θορύβου». Επιπλέον μπορούν να αφαιρεθούν ή να προστεθούν δύο φάσματα, να μεγεθυνθεί τμήμα του φάσματος, να διορθωθεί η βασική γραμμή κλπ. Αρνητικοί παράγοντες στην ποιότητα των FT-IR φασμάτων είναι: α) η υγρασία του δείγματος και β) η υγρασία του χώρου τοποθέτησης του δείγματος. Η υγρασία του δείγματος πρέπει να είναι όσο το δυνατόν χαμηλή. Αυτό σε μεγάλο βαθμό μπορεί να λυθεί με την τεχνική της λυοφιλίωσης των δειγμάτων. Η υγρασία του χώρου του δείγματος μειώνεται με την τοποθέτηση μέσα σ’ αυτόν αφυδραντικών (π.χ. silica gel) ή τη διαβίβαση ξηρού αέρα ή αζώτου.

Επειδή στο χώρο των οργάνων υπάρχει ατμοσφαιρικός αέρας, το φάσμα που καταγράφεται «λαμβάνει υπόψη» του και εκείνα τα αέρια συστατικά που απορροφούν στο υπέρυθρο (κυρίως υδρατμοί και διοξείδιο του άνθρακα). Για το λόγο αυτό πριν από τη λήψη του φάσματος του δείγματος καταγράφεται φάσμα αναφοράς. Το φάσμα αναφοράς λαμβάνεται με τον υποδοχέα του δείγματος χωρίς δείγμα, αλλά περιέχοντας κατά περίπτωση βρωμιούχο κάλιο ή το διαλύτη διάλυσης του δείγματος ή μόνον τον ατμοσφαιρικό αέρα. Το φάσμα αναφοράς στη συνέχεια αφαιρείται αυτόματα, με τη βοήθεια του λογισμικού, από το συνολικό φάσμα.

Πριν από την καταγραφή φασμάτων πρέπει να γίνεται ευθυγράμμιση των οπτικών μερών του φασματοφωτομέτρου. Η διαδικασία αυτή γίνεται αυτόματα με τη βοήθεια του λογισμικού του οργάνου. Κύρια η ευθυγράμμιση αποσκοπεί στο να είναι οι γωνίες που σχηματίζει ο διαχωριστής δέσμης με το κινούμενο και το ακίνητο κάτοπτρο ίσες.

4.4 Μετασχηματισμός Fourier (Παππάς Χρήστος, 2000).

Το σήμα που στέλνει η πηγή υπέρυθρου είναι συνάρτηση συχνοτήτων και συνεπώς κυματαριθμών. Όταν το σήμα εισέλθει στο συμβολόμετρο υπόκειται σε συμβολή με τη διαδικασία που περιγράφεται παραπάνω. Ο τύπος όμως της συμβολής ουσιαστικά εξαρτάται από την καθυστέρηση του κινουμένου κατόπτρου και επομένως το συμβολόγραμμα, είναι συνάρτηση της καθυστέρησης και ως τέτοια φθάνει στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Ο μετασχηματισμός Fourier είναι ένα μαθηματικό «εργαλείο» με τη βοήθεια του οποίου το συμβολόγραμμα μετασχηματίζεται ξανά σε συνάρτηση κυματαριθμών με βάση τον τύπο

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) e^{-i2\pi\bar{\nu}\delta} d\delta$$

όπου $B(\bar{\nu})$ η συνάρτηση των κυματαριθμών, όπως αυτοί εκπέμπονται από την πηγή, και $I(\delta)$ η συνάρτηση καθυστέρησης. Ο παραπάνω τύπος αποτελεί το γρήγορο μετασχηματισμό Fourier (**F**ast **F**ourier **T**ransform, **FFT**) όπως αυτός διαμορφώθηκε από τους Cooley και Tukey και με τη βοήθεια του οποίου ο αριθμός των σημείων που εξετάζονται και υπόκεινται στο μετασχηματισμό είναι μειωμένος και επομένως η όλη διαδικασία γίνεται ταχύτερη.

Ουσιαστικά με το μετασχηματισμό Fourier προκύπτουν όλες οι συχνότητες της περιοχής του υπέρυθρου φάσματος που μελετάται. Δηλαδή τα κενά των συχνοτήτων που απορροφήθηκαν από το δείγμα (μερικά ή ολικά) μετασχηματίζονται μαζί με τις συχνότητες που δεν απορροφήθηκαν, σε τυπικό IR φάσμα.

4.5 Χαρακτηριστικοί παράμετροι της φασματοσκοπίας FT – IR (Παππάς Χρήστος, 2000).

Διαχωριστική ικανότητα

Ως διαχωριστική ικανότητα ορίζεται η ικανότητα του οργάνου να ξεχωρίζει κορυφές απορρόφησης που αντιστοιχούν σε πολύ κοντινούς κυματαριθμούς. Η χρήσιμη διαχωριστική ικανότητα ξεκινά από 10 cm^{-1} και φθάνει σε ορισμένα όργανα τα $0,06 \text{ cm}^{-1}$. Συνήθως χρησιμοποιείται αυτή των 4 cm^{-1} και η οποία επιλέγεται πριν από την καταγραφή του φάσματος.

Λόγος σήματος προς θόρυβο (Signal-to-Noise Ratio, RSN).

Η ποιότητα ενός φάσματος καθώς και η αξιολόγησή του εξαρτάται από τον "θόρυβο" που παρουσιάζει. Ως «θόρυβος» εννοούνται όλα εκείνα τα σήματα τα οποία καταγράφονται και δεν ανταποκρίνονται σε πραγματικές απορροφήσεις του δείγματος αλλά σε άλλους λόγους. Για να αξιολογηθούν τα σήματα χρησιμοποιείται ο όρος «λόγος σήματος προς θόρυβο».

Η αξιολόγηση του RSN επιτυγχάνεται με τον υπολογισμό της τετραγωνικής ρίζας του μέσου όρου του αθροίσματος των τετραγώνων (**Root Mean Square, RMS**) των RSN όλων των σημείων μίας περιοχής για την οποία υπάρχει απόλυτη βεβαιότητα ότι δεν υπάρχει κορυφή που να αποδίδεται στο δείγμα. Μια τέτοια περιοχή είναι αυτή μεταξύ 2050 και 1950 cm^{-1} . Το RMS υπολογίζεται με τη χρήση αλγορίθμων. Ένας από τους αλγόριθμους που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι και αυτός των Savitsky-Golay.

Η αξιολόγηση όμως δεν είναι εύκολη υπόθεση και γίνεται πάντα σε συνδυασμό με την απόδοση της κορυφής αυτής σε κάποια δόνηση. Ο RSN είναι αντιστρόφως ανάλογος της τετραγωνικής ρίζας του αριθμού των επαναλήψεων. Επομένως αυξανόμενου του αριθμού των επαναλήψεων ο θόρυβος μειώνεται.

Οι κυριότερες αιτίες που δημιουργούν θόρυβο οφείλονται α) στην κατάσταση του δείγματος, το οποίο όταν είναι σε στερεά κατάσταση ή δεν έχει διαλυθεί πλήρως στο διαλύτη διαχέει μέρος της προσπίπτουσας σε αυτό ακτινοβολίας, β) στην πηγή, γ) στο συμβολόμετρο, δ) στον ανιχνευτή, ε) στην ψηφιοποίηση του αναλογικού σήματος (αποδισμός), στ) στην υψηλή διαχωριστική ικανότητα που έχει ζητηθεί και ζ) σε διάφορους θορύβους ηλεκτρονικής ή τυχαίας φύσης.

Ο RMS βοηθά στην αξιολόγηση μιας κορυφής, μικρής έντασης, αν είναι πραγματική κορυφή, δηλαδή κορυφή που οφείλεται στο δείγμα, ή πρόκειται για θόρυβο. Υπολογίζεται από το λογισμικό που συνοδεύει όλα τα φασματοφωτόμετρα με μετασχηματισμό Fourier.

Υψηλή διαχωριστική ικανότητα οδηγεί σε αύξηση του θορύβου ενώ όταν αυξάνεται ο αριθμός των επαναλήψεων ο θόρυβος μειώνεται. Όμως ο αυξημένος αριθμός επαναλήψεων οδηγεί σε αύξηση του χρόνου καταγραφής του φάσματος. Αυτό σημαίνει ότι το δείγμα παραμένει εκτιθέμενο στην υπέρυθρη ακτινοβολία για περισσότερο χρόνο με κίνδυνο, ανάλογα με τη σύστασή του, να υποστεί αλλοιώσεις.

Αποδισμός

Το κινούμενο κάτοπτρο του συμβολομέτρου, έχει μια μέγιστη καθυστέρηση (Δ) και όχι άπειρη. Έτσι η καθυστέρηση δ κυμαίνεται μεταξύ $-\Delta$ και $+\Delta$ και επομένως το συμβολόγραμμα, το οποίο είναι μια ατέλειωτη σειρά, πρέπει να περιοριστεί σε όσες πληροφορίες βρίσκονται μεταξύ $-\Delta$ και Δ . Αυτό επιτυγχάνεται θεωρώντας κάθε πληροφορία που υπάρχει στα όρια αυτά πολλαπλασιασμένη επί 1 και κάθε άλλη επί 0. Με τη μαθηματική αυτή τεχνική, γνωστή σαν “boxcar truncation”, γίνεται η ψηφιοποίηση του αναλογικού σήματος η οποία όμως οδηγεί στο σχηματισμό λοβών γύρω από τις κορυφές ενός φάσματος. Η μείωση του φαινομένου αυτού λέγεται αποδισμός, από την ελληνική λέξη α-ποδός (=χωρίς πόδια) επειδή οι λοβοί ονομάζονται

και «πόδια». Ο αλγόριθμος που χρησιμοποιείται είναι ενσωματωμένος, κατά κανόνα, στο λογισμικό που συνοδεύει το φασματοφωτόμετρο FT-IR.

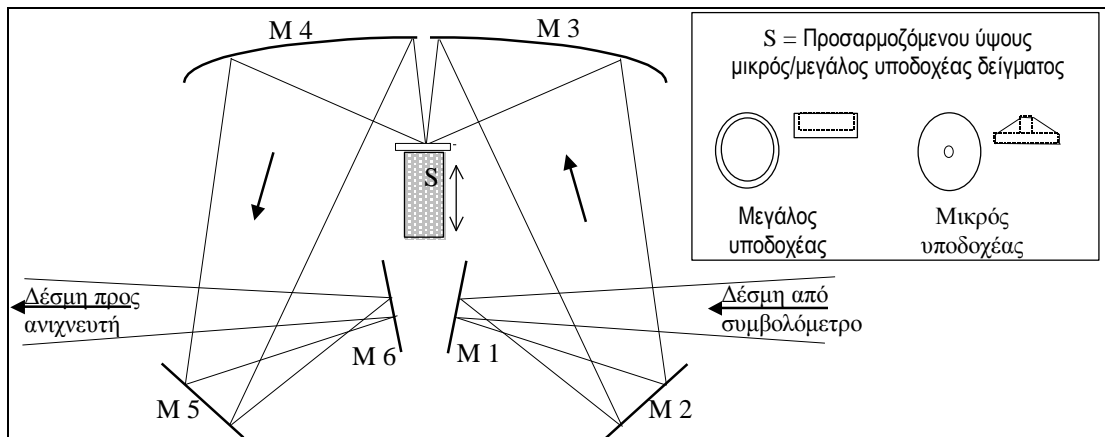
Για τη διαδικασία του αποδισμού, το φασματοφωτόμετρο της Nicolet (750 magna series) χρησιμοποιεί τον αλγόριθμο Happ-Genzel η εξίσωση του οποίου είναι:

$$A(\delta) = 0,54 + 0,46 \cos \pi \frac{\delta}{\Delta}$$

όπου δ η καθυστέρηση και Δ η μέγιστη καθυστέρηση.

4.6 Φασματοσκοπία FT-IR με την τεχνική της διάχυτης ανάκλασης (Diffuse Reflectance Fourier Transformed Infrared Spectroscopy – DRIFTS) (Παππάς Χρήστος, 2000).

Η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης είναι μία από τις τεχνικές λήψης FT-IR φασμάτων από δείγματα σε στερεά κατάσταση, συνήθως σε μορφή σκόνης χωρίς την προσθήκη άλλου υλικού (π.χ. βρωμιούχο κάλιο). Για τη λήψη των φασμάτων χρησιμοποιείται ειδικό εξάρτημα για την υποδοχή του δείγματος (Σχήμα 4.6.1 και 4.6.2). Το εξάρτημα αυτό διαθέτει 6 κάτοπτρα. Τα κάτοπτρα M_1 , M_2 και M_3 εστιάζουν τη δέσμη της ακτινοβολίας που έρχεται από το συμβολόμετρο επάνω στο δείγμα, ενώ τα M_4 , M_5 και M_6 εστιάζουν την ανακλώμενη ακτινοβολία από το δείγμα προς τον ανιχνευτή. Ο χώρος όπου τοποθετείται το δείγμα (υποδοχέας) μπορεί να είναι δύο μεγεθών. Ο μεγαλύτερος έχει διάμετρο 13 mm και ύψος 2 mm ενώ ο μικρός 3 και 2 mm αντίστοιχα.



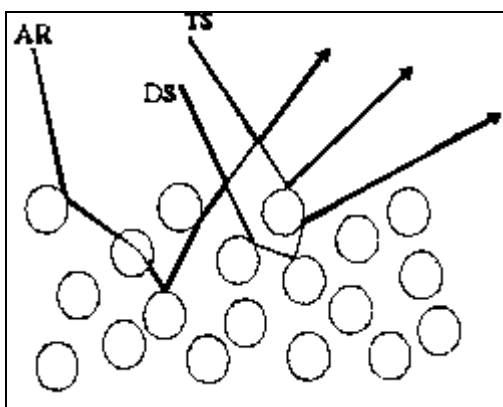
Σχήμα 4.6.1. Εξάρτημα φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης.



Εικόνα 4.6.2: Εξάρτημα με υποδοχέα δείγματος και καψίδια για τη λήψη φασμάτων με τεχνική DRIFTS.

Όταν η υπέρυθη ακτινοβολία προσπέσει στην επιφάνεια του υλικού ένα τμήμα της ανακλάται (ή διαχέεται), ένα τμήμα διαθλάται και ένα τμήμα περιθλάται. Ουσιαστικά η ανάκλαση είναι το φαινόμενο στο οποίο στηρίζεται η τεχνική DRIFTS. Όμως η υπέρυθη ακτινοβολία υπόκειται σε τριών ειδών ανακλάσεις. Την απορροφητική, τη διαχυτική και την αληθινή ανάκλαση (**Σχήμα 4.6.3**). Από τα τρία αυτά είδη ανάκλασης μόνον η απορροφητική περιέχει πληροφορίες για το δείγμα. Το μέρος της ακτινοβολίας που θα απορροφηθεί και στη συνέχεια θα ανακλαστεί, δηλαδή η απορροφητική ανάκλαση, εξαρτάται από:

- α) το μέγεθος των σωματιδίων του δείγματος,
- β) τη μετωπική επιφάνεια και την πυκνότητα πακεταρίσματος του δείγματος στον υποδοχέα
- γ) το δείκτη διάθλασης του δείγματος καθώς και από
- δ) τη γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας επάνω στο δείγμα.



Σχήμα 4.6.3: Τα τρία είδη ανάκλασης υπέρυθρης ακτινοβολίας σε στερεό δείγμα με μορφή σκόνης (AR: απορροφητικά ανακλώμενη, DS: διαχυτικά ανακλώμενη, TS: αληθινά ανακλώμενη).

Επιπλέον είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη συλλογή και τη διοχέτευση της ακτινοβολίας αυτής στον ανιχνευτή.

Το μέγεθος των σωματιδίων του δείγματος είναι καθοριστικός παράγοντας για την ποιότητα του φάσματος που θα ληφθεί. Όταν το μέγεθος των σωματιδίων είναι μεγάλο επικρατεί το φαινόμενο σκέδασης της ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να αυξάνεται σημαντικά ο θόρυβος και να μειώνεται το ποσό της ακτινοβολίας που διεισδύει μέσα στο δείγμα και ως εκ τούτου να μειώνεται και η ένταση των απορροφήσεων. Όσο μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων που απαρτίζουν τη σκόνη, αυξάνει η ένταση των κορυφών και μειώνεται αισθητά ο θόρυβος. Ιδανικό είναι το μέγεθος το οποίο είναι μικρότερο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται. Όμως αυτό εξαρτάται από τη φύση του δείγματος και δεν μπορεί αρκετές φορές να επιτευχθεί.

Η ομαλότητα της μετωπικής επιφάνειας του δείγματος, στον υποδοχέα, μειώνει αισθητά το θόρυβο. Η ομαλότητα εξαρτάται από τη φύση του δείγματος, το μέγεθος των σωματιδίων και τον τρόπο τοποθέτησης του δείγματος. Τα στιλπνά υλικά δημιουργούν προβλήματα διότι σημαντικό μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ανακλάται.

Η πυκνότητα του πακεταρίσματος του δείγματος ουσιαστικά εξαρτάται από την πίεση που ασκείται σε αυτό κατά την τοποθέτησή του στον υποδοχέα. Ουσιαστικές μεταβολές υπάρχουν όταν ασκούνται υπερβολικά μεγάλες πιέσεις, γιατί τότε αλλάζει ο δείκτης διάθλασης του δείγματος.

Ο υποδοχέας του δείγματος ρυθμίζεται κατά μήκος και κατά ύψος. Με τον τρόπο αυτό μεταβάλλεται η γωνία πρόσπτωσης και βελτιστοποιείται η εστίαση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο δείγμα. Αυτό επιβεβαιώνεται από τη μεγιστοποίηση του σήματος IR στην οθόνη του υπολογιστή.

Η μέθοδος DRIFTS χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο τα τελευταία χρόνια γιατί είναι απλή, πάρα πολύ γρήγορη και δεν απαιτεί ουσιαστικά προηγούμενη κατεργασία του δείγματος. Η λήψη των φασμάτων γίνεται είτε με το δείγμα ως έχει είτε με ανάμιξη σε αναλογία συνήθως 1:100 με βρωμιούχο κάλιο ή χλωριούχο κάλιο. Όταν εξετάζονται μίγματα, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στην ομογενοποίηση τους.

4.7 Επεξεργασία των φασμάτων FT – IR (Παππάς Χρήστος, 2000).

Οι συνήθεις επεξεργασίες που γίνονται στα FT-IR φάσματα είναι η εξομάλυνση του σήματος, η διόρθωση της βασικής γραμμής, η αποσυνέλιξη και η κανονικοποίηση του σήματος. Οι επεξεργασίες αυτές αποσκοπούν στη βελτίωση της εικόνας του φάσματος και βοηθούν στους ποιοτικούς και ποσοτικούς προσδιορισμούς.

Αυτόματη εξομάλυνση

Με την εξομάλυνση δεν απομακρύνεται ο θόρυβος αλλά μειώνεται αισθητά χωρίς να παραποιείται η εικόνα του φάσματος, με βάση μία μαθηματική επεξεργασία με αποτέλεσμα να βελτιώνεται ο λόγος RSN. Για την βελτίωση του RSN χρησιμοποιείται η διαδικασία του RMS, όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, εφαρμόζοντας τον αλγόριθμο των Savitsky-Golay. Ο αλγόριθμος αυτός χρησιμοποιεί ένα πολυωνυμικό μοντέλο, τις πληροφορίες για το RSN επιλεγμένων σημείων και με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων προσαρμόζει την καμπύλη του φάσματος. Η λειτουργία “αυτόματη εξομάλυνση” του λογισμικού Omnic 7.3 των φασματομέτρων της εταιρείας Nicolet, χρησιμοποιεί τον παραπάνω αλγόριθμο με πολυωνυμικό μοντέλο δευτέρου βαθμού και πέντε επιλεγμένα σημεία.

Διόρθωση βασικής γραμμής

Η βασική γραμμή των φασμάτων FT-IR συνήθως αποτελείται και από σημεία των οποίων η ένταση δεν είναι μηδέν, γι' αυτό συνήθως γίνεται διόρθωσή της. Η διόρθωση της βασικής γραμμής δεν γίνεται μόνον για λόγους εμφάνισης των φασμάτων, αλλά είναι αναγκαία όταν πρόκειται να συγκριθούν δύο φάσματα ή να χρησιμοποιηθούν για ποσοτική ανάλυση.

Η διόρθωση της βασικής γραμμής γίνεται είτε με αυτόματη διαδικασία από το λογισμικό είτε με καθοδηγούμενη. Στη δεύτερη περίπτωση οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι η γραμμική, της κυβικής σφήνας και η πολυωνυμική.

Στην γραμμική τεχνική επιλέγονται τα σημεία τα οποία θεωρούνται ότι έχουν απορρόφηση μηδέν και όλο το φάσμα προσαρμόζεται κατάλληλα, ενώ στην τεχνική της κυβικής σφήνας, διαδοχικές ομάδες τεσσάρων σημείων υπόκεινται σε προσαρμογή τρίτοβάθμιου πολυωνύμου. Τέλος με την πολυωνυμική τεχνική, γίνεται προσαρμογή της γραμμής βάσης σε πολυώνυμο 0 βαθμός του οποίου αυξάνει (με μέγιστο βαθμό 6) ανάλογα με τα σημεία που επιλέγονται.

Κανονικοποίηση

Η Κανονικοποίηση της κλίμακας αλλάζει την κλίμακα του άξονα Y ενός φάσματος σε μία κλίμακα στην οποία οι τιμές των δεδομένων του άξονα Y κυμαίνονται σε μονάδες απορρόφησης από 0 για το χαμηλότερο σημείο προς 1 για την υψηλότερη κορυφή ή από 10% έως 100% για την διαπερατότητα. Αυτές οι κανονικές κλίμακες είναι οι τυπικές κλίμακες των φασμάτων σε εμπορικές φασματικές βιβλιοθήκες. Η κανονικοποίηση των φασμάτων επιτρέπει να γίνει σύγκριση στα ύψη των κορυφών τους, πολλαπλασιάζοντας με έναν συντελεστή ο οποίος μπορεί να κάνει τα φάσματα συγκρίσιμα.

4.8 Χημειομετρία και Discriminant Analysis

Τα τελευταία χρόνια, η έρευνα στον τομέα της αναλυτικής χημείας έχει αλλάξει ουσιαστικά με την εισαγωγή χημειομετρικών μεθόδων ανάλυσης. Η αλλαγή αυτή οφείλεται στη δυνατότητα ψηφιακής καταγραφής και επεξεργασίας ευρύτατων συνόλων δεδομένων από κάθε παρατηρούμενο αντικείμενο και για μεγάλο αριθμό αντικειμένων. Η χημειομετρία είναι η μαθηματική μεθοδολογία (εφαρμογή στατιστικής και γραμμικής άλγεβρας) που επιτρέπει τον εντοπισμό εκείνου του υποσυνόλου των δεδομένων, που σχετίζεται με την ιδιότητα του αντικειμένου που μας ενδιαφέρει και συνεπώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίηση του αντικειμένου ή για τον ποσοτικό προσδιορισμό της ιδιότητας αυτής. Σχετίζεται με τον κλάδο της αναλυτικής χημείας που χρησιμοποιεί στατιστικές μεθόδους ανάλυσης, με τη βοήθεια πολλών μεταβλητών (multivariate calibration methods) (Σιδερούδη Θεοχαρία, 2006).

Η μέθοδος διαχωριστικής ανάλυσης (Discriminant Analysis) είναι ένα στατιστικό εργαλείο το οποίο έχει εφαρμοστεί επιτυχώς σε διάφορες αναλύσεις όπως χρωματογραφικές, υπερύθρου, υπεριώδους και ηλεκτροχημικών δεδομένων. Το λογισμικό Discriminant Analysis έχει γίνει διαθέσιμο από αρκετούς κατασκευαστές οργάνων FT-IR για φασματικές αναλύσεις. Στην παρούσα μελέτη ήταν ενσωματωμένο στο λογισμικό TQ Analyst Professional Edition (7.2.0.161 Release, Thermo Electron Corp.).

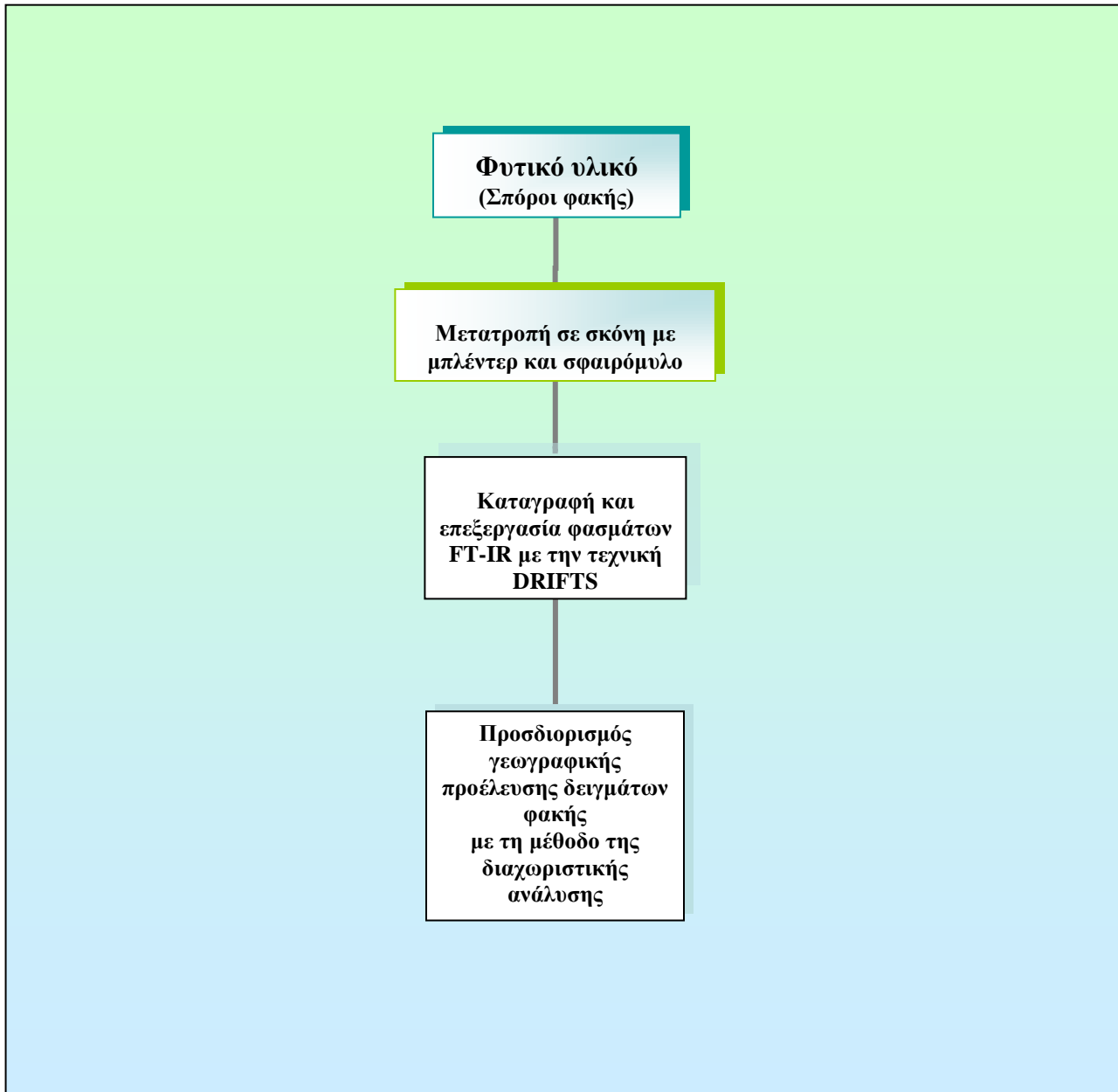
Ο στόχος της διαχωριστικής ανάλυσης είναι διπλός. Αρχικά επιδιώκει να διακρίνει έναν πληθυσμό σε ευδιάκριτα σύνολα (ομάδες) και στη συνέχεια προσπαθεί να ταξινομήσει τις παρατηρήσεις στα σύνολα αυτά. Δεδομένου πως για κάθε ποικιλία φακής είναι γνωστή η γεωγραφική προέλευσή της, κατασκευάστηκε ένας κανόνας ο οποίος λαμβάνοντας υπόψη την γεωγραφική προέλευση του κάθε δείγματος, μπορεί να ανιχνεύσει την προέλευση ενός άγνωστου δείγματος.

4.10 Σκοπός

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής μελέτης ήταν ο προσδιορισμός της γεωγραφικής προέλευσης σε κονιοποιημένα δείγματα σπόρων του φυτού *Lens Culinaris Medik. subsp. culinaris* από διάφορες εγχώριες και ξένες ποικιλίες με την βοήθεια της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (Mid IR). Απώτερος σκοπός ήταν να επιχειρηθεί η εφαρμογή της υπέρυθρης φασματοσκοπίας με την τεχνική DRIFTS στην πιστοποίηση των σπόρων φακής, καθώς είναι μια πολύ γρήγορη και οικονομική μέθοδος. Από την άλλη λόγω του υψηλού κέρδους που προκύπτει από την νοθεία της φακής, η μέθοδος που αναπτύχθηκε μπορεί με πολύ μεγάλη ταχύτητα να επιβεβαιώσει την προέλευση των σπόρων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο : (ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ) ΥΛΙΚΑ – ΣΥΣΚΕΥΕΣ - ΜΕΘΟΔΟΙ

5.1 Οργανόγραμμα μελέτης



Σχήμα 5.1.1 : Στάδια της πειραματικής διαδικασίας

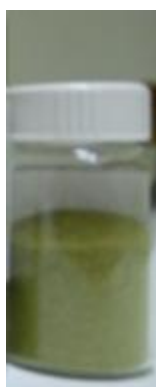
5.2 Φυτικό υλικό και δείγματα

Σπόροι του είδους *Lens Culinaris* Medik. subsp. *culinaris* (φακής) της οικογένειας *Fabaceae* συλλέχθηκαν από διάφορα μέρη της Ελλάδας και του εξωτερικού (Πίνακας 5.1.1). Στην συνέχεια οι σπόροι από τα φυτικά δείγματα επεξεργάστηκαν με την βοήθεια μπλέντερ και σφαιρόμυλου, έως την μετατροπή αυτών σε σκόνη η οποία και χρησιμοποιήθηκε καθ' όλη την πειραματική διαδικασία (Εικόνα 5.1.1).

Λατινική ονομασία	Ελληνική ονομασία	Αριθμός δείγματος	Είδος / Ποικιλία	Προέλευση	Έτος συλλογής	Προμηθευτής
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-01	Χονδρές / Θεσσαλία	Ελλάδα	2011	-
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-02	Ψιλές / Τσότχλι	Κοζάνη, Ελλάδα	2010	-
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-03	Ψιλές / -	Εισαγωγής	2010	3Α
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-04	Ψιλές / Σάμος	Ελλάδα	2011	-
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-05	Ψιλές / -	Θήβα, Ελλάδα	2011	Ματούκογλου ΑΦΟΙ
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-06	Χονδρές / -	Καναδάς	2011	Ματούκογλου ΑΦΟΙ
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-07	Ψιλές / -	Λάρισα, Ελλάδα	2011	Γιαννακίδου Κ. Γεωργία
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-08	Ψιλές / Green Eston	Καναδάς	2011	3Α
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-09	Ψιλές / Σάμος	Ελλάδα	2011	3Α
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-10	Ψιλές / -	Καστοριά, Ελλάδα	2011	-
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-11	Χονδρές / Richlea	Καναδάς	2011	3Α
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-12	Κόκκινες / -	Τουρκία	2011	Ματούκογλου ΑΦΟΙ
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-13	Κόκκινες / -	Ξάνθη, Ελλάδα	2011	-
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-14	Ψιλές / -	Εισαγωγής	2010	ΑΦΟΙ Αργυρακη ΑΒΕΕ (ΤΡΟΦΙΝΟ)
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-15	Βιολογικές / -	Ιταλία	2010	Montebello
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-16	Ψιλές / -	Καναδάς	2011	Ματούκογλου ΑΦΟΙ
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-17	Ψιλές / -	Έβρος, Ελλάδα	2011	Αγρόκηπος ΑΒΕΕ
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-18	Ψιλές / -	Θεσσαλία, Ελλάδα	2011	ΕΡΓΟΝ

Λατινική ονομασία	Ελληνική ονομασία	Αριθμός δείγματος	Είδος / Ποικιλία	Προέλευση	Έτος συλλογής	Προμηθευτής
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-19	Ψιλές / Σάμος	Μαντούδι, Εύβοια Ελλάδα	2012	Agromant
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-20	Ψιλές / -	Λάρισα, Ελλάδα	2012	Αγρότης
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-21	Ψιλές / Σάμος	Κοζάνη, Ελλάδα	2012	Προϊόντα Γής Βοΐου
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-22	Ψιλές / Δήμητρα	Κοζάνη, Ελλάδα	2012	Προϊόντα Γής Βοΐου
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-23	Ψιλές / -	Πρέβεζα, Ελλάδα	2012	Πήλιος Απόστολος
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-24	Ψιλές / -	Εγκλουβής Λευκάδας, Ελλάδα	2012	Μανδραγόρας Α.Ε.
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-25	Ψιλές / -	Εισαγωγής	2012	3Α
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-26	Ψιλές / -	Πρέβεζα, Ελλάδα	2012	Λαϊκή αγορά Περιστερίου
<i>Lens Culinaris</i>	Φακή	L-27	Ψιλές / -	Πρέβεζα, Ελλάδα	2012	Λαϊκή αγορά Περιστερίου

Πίνακας 5.2.1 : Κωδικοποίηση των φυτικών δειγμάτων, περιοχή, έτος συλλογής και προμηθευτής.



Εικόνα 5.1.1 : Φακή υπό τη μορφή σκόνης.

5.3 Όργανα, γυάλινα σκεύη και υλικά

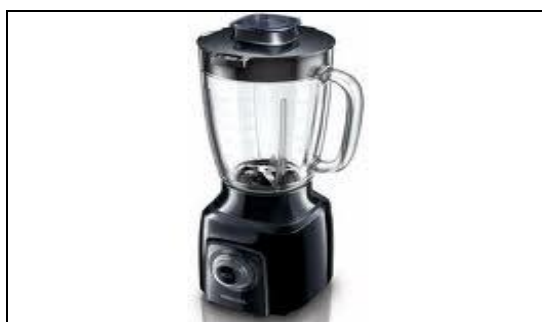
Ο πίνακας 5.3.1, περιέχει αναλυτικά τα όργανα, τα γυάλινα σκεύη και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σε όλα τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας:

Στάδια	Συσκευές - Όργανα	Μορφή δείγματος στην αρχή της επεξεργασίας	Γυάλινα σκεύη - Υλικά
Τεμαχισμός δειγμάτων	Μπλέντερ (Phillips)	Ολόκληροι σπόροι φακής	Διηθητικό χαρτί, Γυάλινο δοχείο Μπλέντερ
Κονιοποίηση δειγμάτων	Σφαιρόμυλος (Retsch MM 2000)	Τεμαχισμένοι σπόροι φακής	Σφαιρίδια, Μεταλλικά δοχεία σφαιρόμυλου, Βιδωτά φιαλίδια
Ανάλυση IR	Φασματοφωτόμετρο Thermo Nicolet 7600. Υποδοχέας δείγματος για τεχνική DRIFTS. Καψίδιο	Κονιοποιημένοι σπόροι φακής	KBr για την βαθμονόμηση του οργάνου, Βιδωτά φιαλίδια, Ξηραντήρας

Πίνακας 5.3.1 : Οργανολογία της πειραματικής διαδικασίας.

5.4 Τεμαχισμός σπόρων φακής

Ο τεμαχισμός των σπόρων φακής έγινε με την βοήθεια κοινού μπλέντερ κουζίνας της εταιρείας Phillips (Εικόνα 5.4.1). Περίπου 15 g σπόρων για κάθε δείγμα, προστέθηκαν στο γυάλινο δοχείο του μπλέντερ και αλέστηκαν περίπου για ένα λεπτό σε υψηλή ταχύτητα ώστε να επιτευχθεί ο μέγιστος δυνατός τεμαχισμός.



Εικόνα 5.4.1: Μπλέντερ της εταιρείας Phillips που χρησιμοποιήθηκε για τον τεμαχισμό των δειγμάτων.

5.5 Κονιοποίηση τεμαχισμένων σπόρων φακής

Μετά τον τεμαχισμό των σπόρων φακής στο μπλέντερ, ακολουθεί κονιοποίηση των δειγμάτων στον σφαιρόμυλο της εταιρείας Retch (**Εικόνα 5.5.1**). Όλα τα δείγματα τοποθετήθηκαν με 8 σφαιρίδια σε κάθε κάψουλα του σφαιρόμυλου. Η κάθε κάψουλα πληρώθηκε με περίπου 5 g, ποσότητα ικανή να καλύπτει πλήρως τα σφαιρίδια. Στην συνέχεια τα δείγματα αφέθηκαν για 10 λεπτά να κονιοποιηθούν στην μισή ταχύτητα του σφαιρόμυλου, και στην συνέχεια συλλέχθηκαν σε βιδωτά φιαλίδια και φυλάχθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και σκοτεινό μέρος μέχρι τη λήψη των φασμάτων.



Εικόνα 5.5.1: Σφαιρόμυλος κονιοποίησης δειγμάτων

5.6 Ανάλυση δειγμάτων με φασματοσκοπία υπερύθρου IR

Τα φάσματα FT-IR ελήφθησαν με φασματόμετρο υπερύθρου Thermo Nicolet 7600. Το όργανο ήταν συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή με ειδικό λογισμικό OMNIC 7.3 για την επεξεργασία τους (**Εικόνα 5.6.1**). Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική DRIFTS, όπου οι φακές υπό μορφή σκόνης, αρχικά τοποθετούταν σε κατάλληλο καψίδιο και έπειτα μεταφερόταν σε ειδικό υποδοχέα για τη λήψη του φάσματος (**Εικόνα 5.6.2**), χωρίς να έχουν υποστεί την οποιαδήποτε χημική προεργασία πριν τη λήψη του φάσματος. Για κάθε δείγμα ελήφθησαν συνολικά 3 (τρία) φάσματα και ανά τρία φάσματα κάθε φορά, λαμβανόταν το υπόβαθρο (background) με KBr ως φάσμα αναφοράς. Ακόμη, σε κάθε δείγμα γινόταν 100 «σαρώσεις», η διαχωριστική ικανότητα του οργάνου ήταν 4 cm^{-1} , ενώ η ταχύτητα του κινούμενου κατόπτρου του συμβολόμετρου ήταν $0.3165 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.



Εικόνα 5.6.1: Σύστημα της IR που χρησιμοποιήθηκε στις αναλύσεις



Εικόνα 5.6.2: Υποδοχέας δείγματος που φέρει καψίδιο με φυτικό υλικό

Όλα τα φάσματα FT-IR που ελήφθησαν, εξομαλύνθηκαν, έγινε διόρθωση της βασικής γραμμής των φασμάτων και κανονικοποιήθηκε η κλίμακά τους. Οι επεξεργασίες αυτές έγιναν με τη βοήθεια των λειτουργιών “αυτόματης εξομάλυνσης”, “αυτόματης διόρθωσης της βασικής

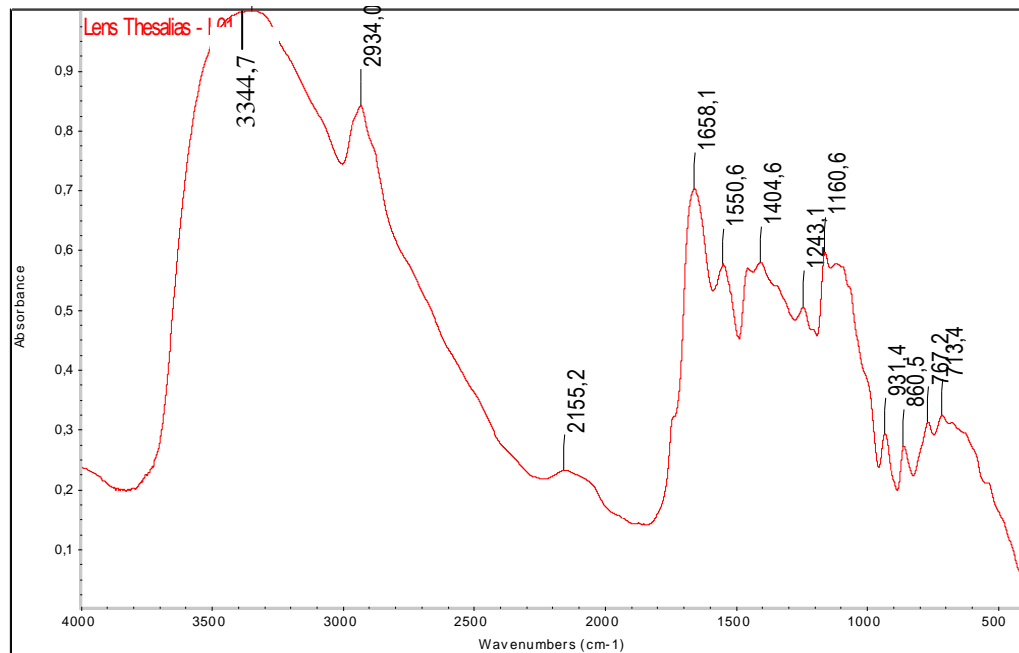
γραμμής” και “κανονικοποίησης της κλίμακας” του λογισμικού OMNIC 7.3. Τέλος με την βοήθεια του Statistical Spectra λήφθηκε ο μέσος όρος των τριών φασμάτων για κάθε δείγμα.

Συνολικά ελήφθησαν 81 φάσματα από τα 27 δείγματα. Από τα 27 δείγματα, τα 24 χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση της μεθόδου προσδιορισμού της γεωγραφικής προέλευσης της φακίς, ενώ τα δείγματα L-25, L-26, L-27 χρησιμοποιήθηκαν για την επιβεβαίωση της μεθόδου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ

6.1 Φασματικές περιοχές – Φάσματα δειγμάτων

Τα φάσματα FT-IR των κονιοποιημένων δειγμάτων φακής, ελήφθησαν όλα με την τεχνική της διάχυτης ανάκλασης (4000 έως 400 cm^{-1}), εξομαλύνθηκαν, έγινε διόρθωση της βασικής τους γραμμής και κανονικοποιήθηκε η κλίμακά τους με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού. Για την κατανόηση των αποτελεσμάτων με την φασματοσκοπία υπερύθρου, κρίνεται σκόπιμο στο σημείο αυτό, να παρατεθούν ορισμένα φασματοσκοπικά δεδομένα, καθώς και το φάσμα FT-IR του πρώτου δείγματος L-01 (σχήμα 6.1.1). Έπειτα ακολουθούν τα φάσματα και των υπόλοιπων δειγμάτων (μέσοι όροι των τριών φασμάτων τους).



Σχήμα 6.1.1: Φάσμα FT-IR Φακής χονδρής (Θεσσαλία) (L-01).

Σ' ένα υπέρυθρο φάσμα διακρίνονται δύο περιοχές: (Ταραντίλης Πέτρος, 2004)

- A) των χαρακτηριστικών ομάδων ($4.000 - 1.500\text{ cm}^{-1}$) και
- B) των δακτυλικών αποτυπωμάτων ($1.500 - 600\text{ cm}^{-1}$)

Αν υπάρχει καρβονύλιο ($C=O$), που απορροφά στην περιοχή των $1820 - 1660\text{ cm}^{-1}$ τότε μπορεί να είναι :

- Οξύ, όταν υπάρχει φαρδιά απορρόφηση του OH στα $3400-2400\text{ cm}^{-1}$, που επικαλύπτεται συχνά από αυτή του C-H.

- Αμίδιο, όταν υπάρχει και μέτρια απορρόφηση του NH κοντά στα 3500 cm^{-1} που μερικές φορές είναι διπλή.
- Εστέρας, όταν υπάρχει και η απορρόφηση ισχυρής έντασης του C-O στην περιοχή 1300-1100 cm^{-1} .
- Ανυδρίτης, αν παρουσιάζονται δύο κορυφές για το C=O στα 1810 και 1760 cm^{-1} .
- Αλδεΐδη, όταν υπάρχουν και δύο ασθενείς απορροφήσεις στα 2850 και 2750 cm^{-1} του C-H της αλδεΐδης, δεξιά των άλλων απορροφήσεων C-H.
- Κετόνη, όταν οι προηγούμενες πέντε εκδοχές έχουν αποκλεισθεί.

Αν δεν υπάρχει καρβονύλιο (C=O) τότε είναι:

- Αλκοόλη ή Φαινόλη, όταν υπάρχει έντονη και φαρδιά απορρόφηση στα 3600-3300 cm^{-1} , που επιβεβαιώνεται από την απορρόφηση του C-O στα 1300-1100 cm^{-1} .
- Αμίνη, όταν παρουσιάζει μέτρια απορρόφηση του N-H στα 3500-3300 cm^{-1} .
- Αιθέρας, όταν παρουσιάζει έντονη απορρόφηση του C-O στην περιοχή 1300-1100 cm^{-1} .

Διπλοί δεσμοί ή Αρωματικοί δακτύλιοι.

- Ο διπλός δεσμός C=C παρουσιάζει μια μέτρια απορρόφηση στα 1650 cm^{-1} .
- Οι αρωματικοί δακτύλιοι παρουσιάζουν μέτριες απορροφήσεις στην περιοχή 1650-1450 cm^{-1} . Η επιβεβαίωση των παραπάνω προέρχεται από την περιοχή των C-H που βρίσκονται αριστερά από τα 3000 cm^{-1} .

Τριπλοί δεσμοί.

- C≡N παρουσιάζει μια μέτρια και λεπτή απορρόφηση στα 2250 cm^{-1} .
- C≡C παρουσιάζει μια μέτρια και λεπτή απορρόφηση στα 2150 cm^{-1} .

Υδρογονάνθρακες

- Είναι πολύ απλό φάσμα που παρουσιάζει απορρόφηση μόνο στις περιοχές 3000, 1450 και 1375 cm^{-1} .

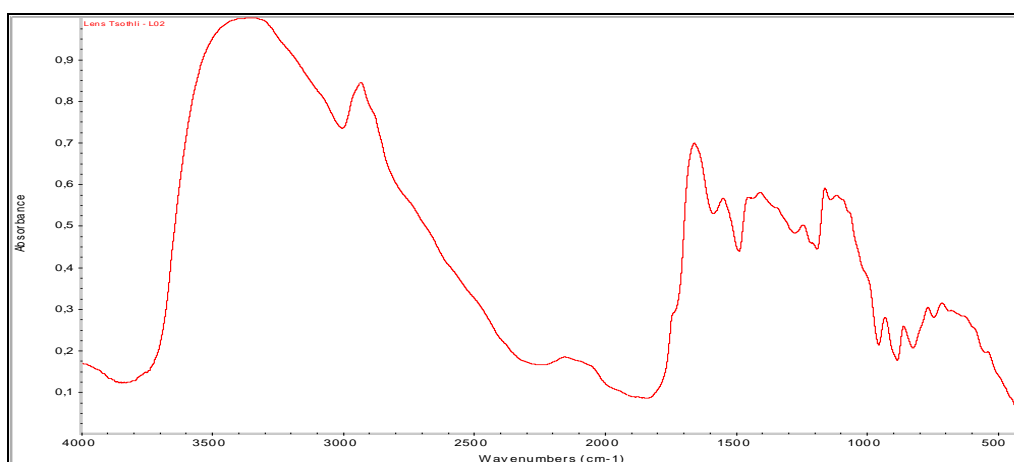
Νιτρομάδες

- Παρουσιάζουν δύο έντονες απορροφήσεις στα 1600-1500 cm^{-1} και στα 1390-1300 cm^{-1} .

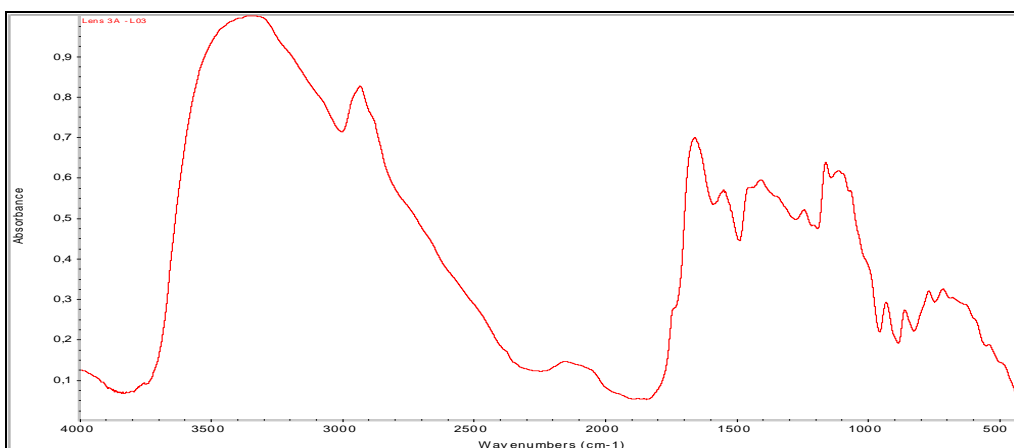
Στον **πίνακα 6.1.1** φαίνονται οι κορυφές του φάσματος της φακής L-01 και παραθέτονται στοιχεία για τα δεδομένα στα οποία δύναται να αντιστοιχούν.

Κυματαριθμός (cm ⁻¹)	Απόδοση
3500	-OH (δόνηση τάσης)
2934	C-H (δόνηση τάσης)
1658	C=O (δόνηση τάσης, αμίδιο I πρωτεϊνών)
1550	Εντός επιπέδου δόνηση κάμψης -NH σε συνδυασμό με τη δόνηση τάσης C-N (αμίδιο II πρωτεϊνών)
1404	C-H (δόνηση κάμψης)
1243	C-O (δόνηση τάσης, εστέρες)
1160	C-O σακχάρων (ξυλάνες)
931	β-γλυκοζιδικός δεσμός
860	α-γλυκοζιδικός δεσμός
767, 713	Κυρίως -CH ₂ - (δόνηση αιώρησης)

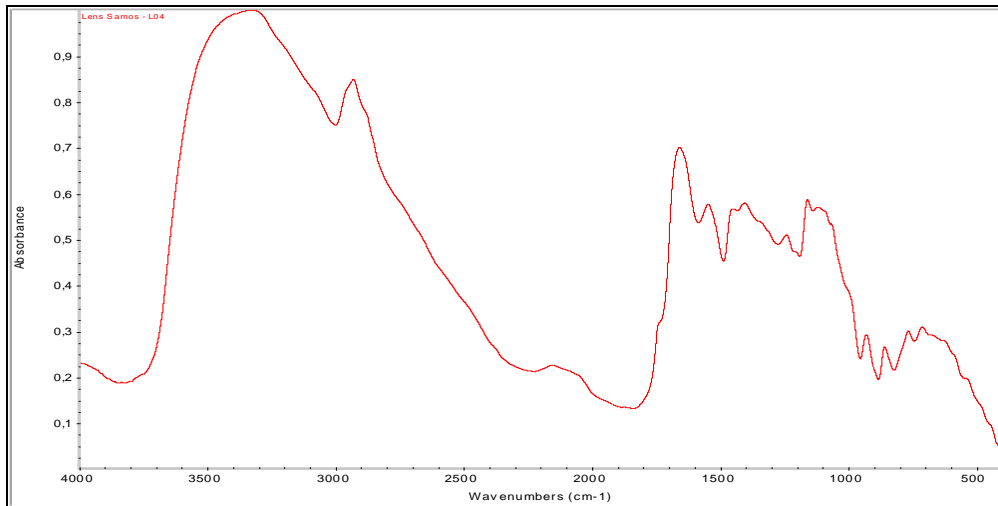
Πίνακας 6.1.1: Αντιπροσωπευτικές απορροφήσεις (Mid IR) της κονιοποιημένης φακής.



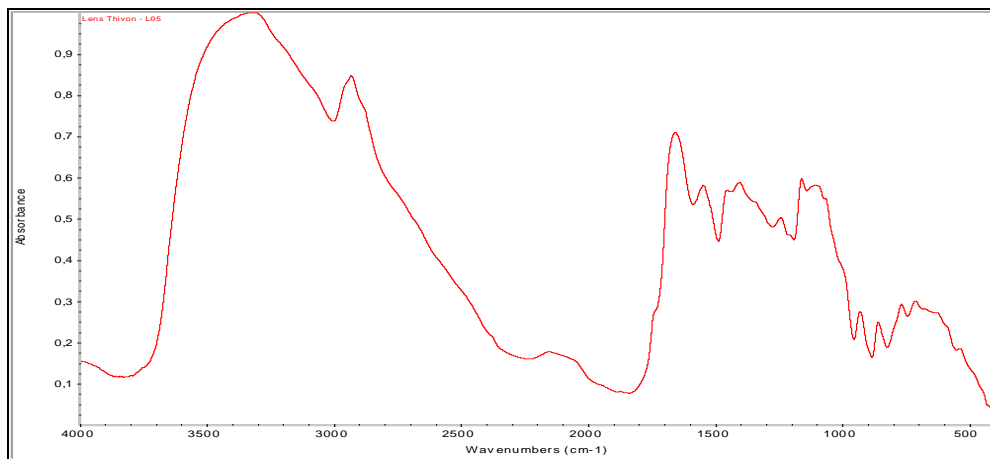
Σχήμα 6.1.2: Φάσμα FT-IR φακής ψιλής Τσότχλι Κοζάνης (L-02).



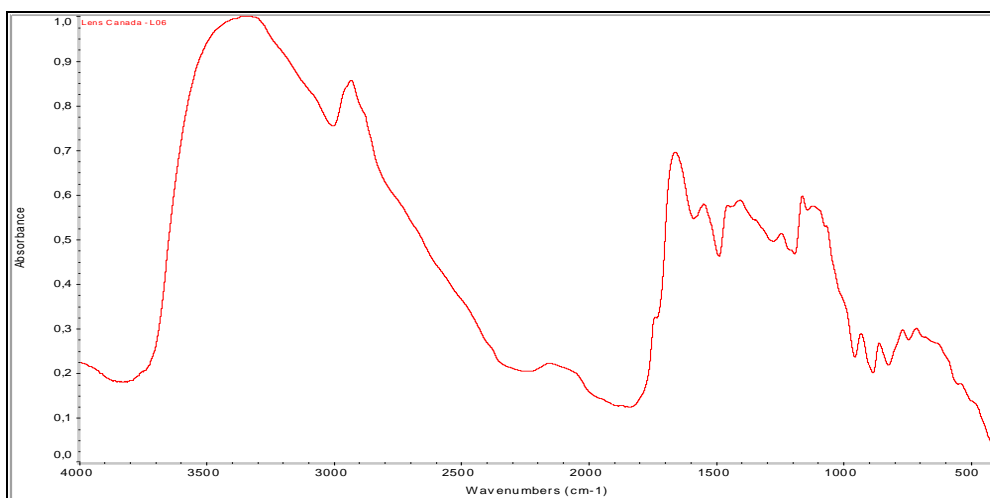
Σχήμα 6.1.3: Φάσμα FT-IR φακής ψιλής εισαγωγής εταιρείας 3A (L-03).



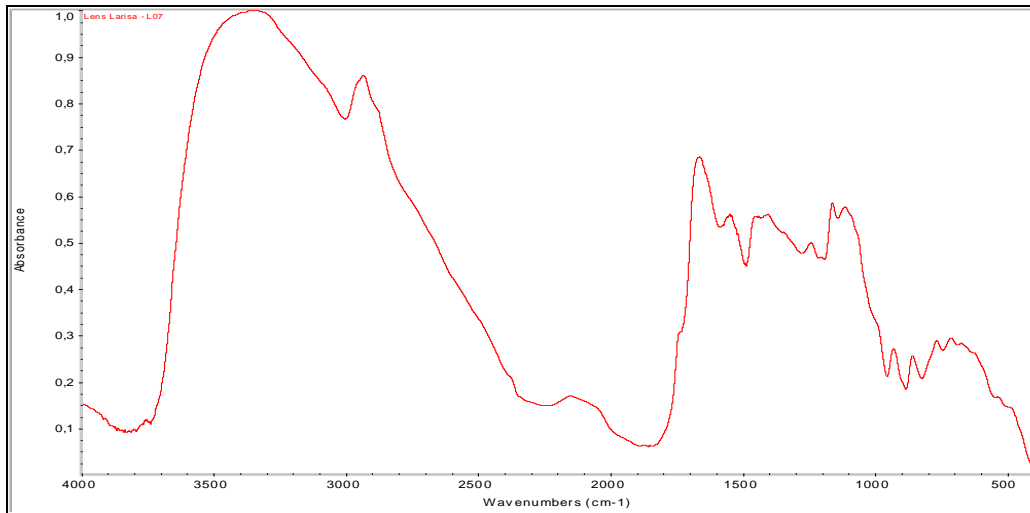
Σχήμα 6.1.4: Φάσμα FT-IR Φ φακή ψιλής (Σάμος) (L-04).



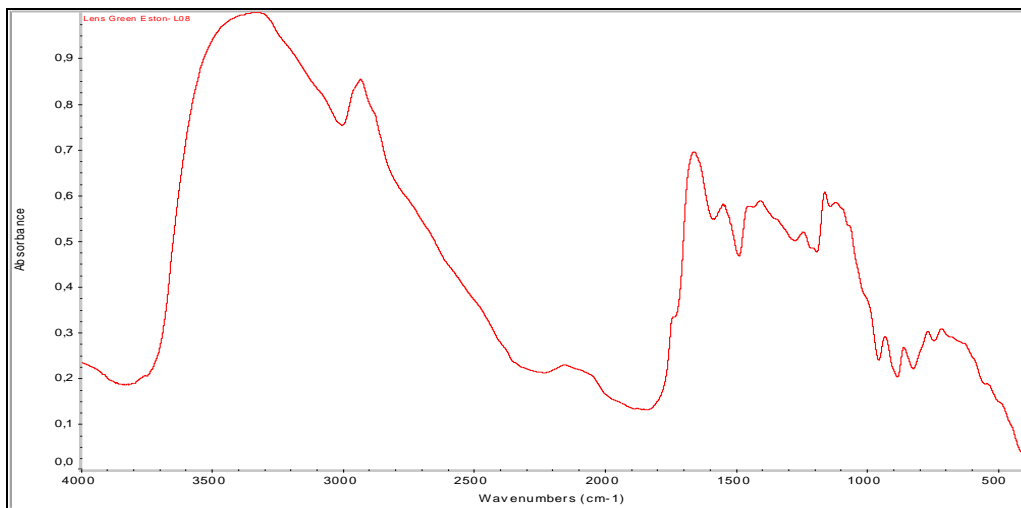
Σχήμα 6.1.5: Φάσμα FT-IR φακής ψιλής Θηβών (L-05).



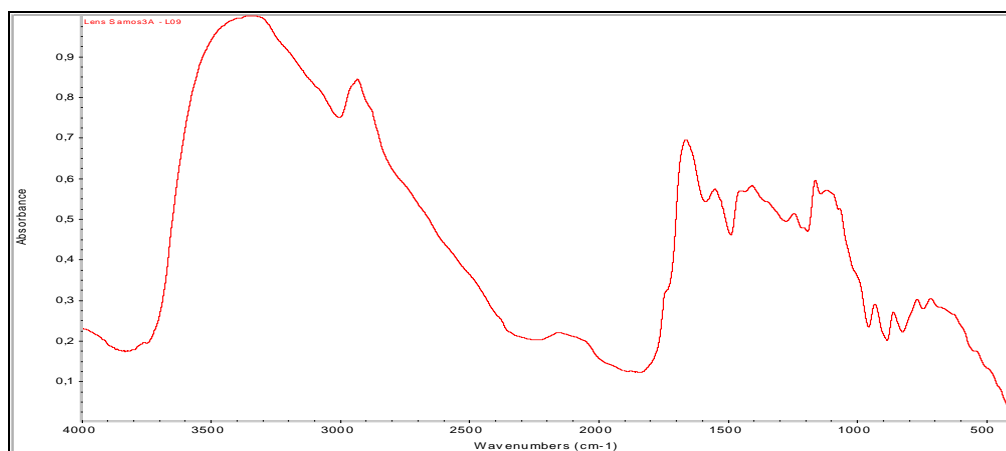
Σχήμα 6.1.6: Φάσμα FT-IR φακής χονδρής Καναδά (L-06).



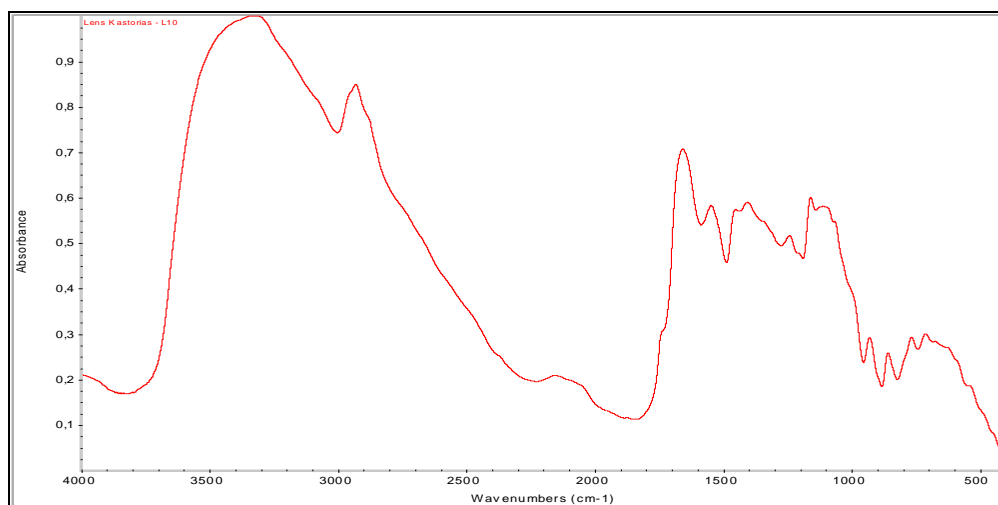
Σχήμα 6.1.7: Φάσμα FT-IR φακής ψιλής Λάρισας (L-07).



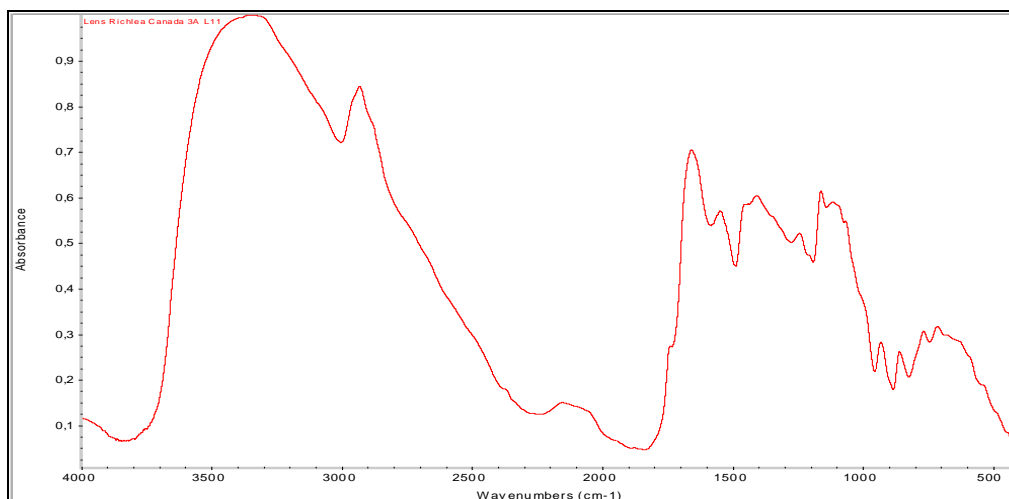
Σχήμα 6.1.8: Φάσμα FT-IR φακής ψιλής Green Eston Καναδά (L-08).



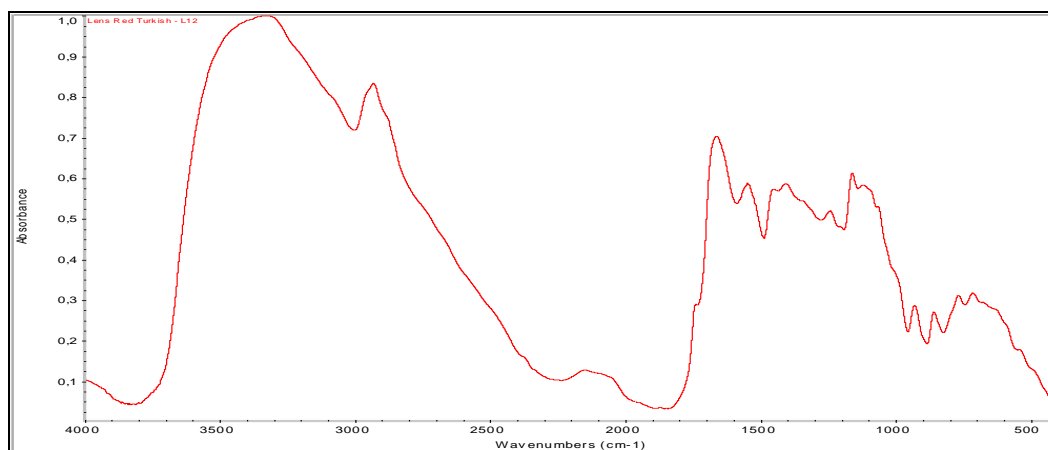
Σχήμα 6.1.9: Φάσμα FT-IR φακής ψιλής (Σάμος) εταιρείας 3A (L-09).



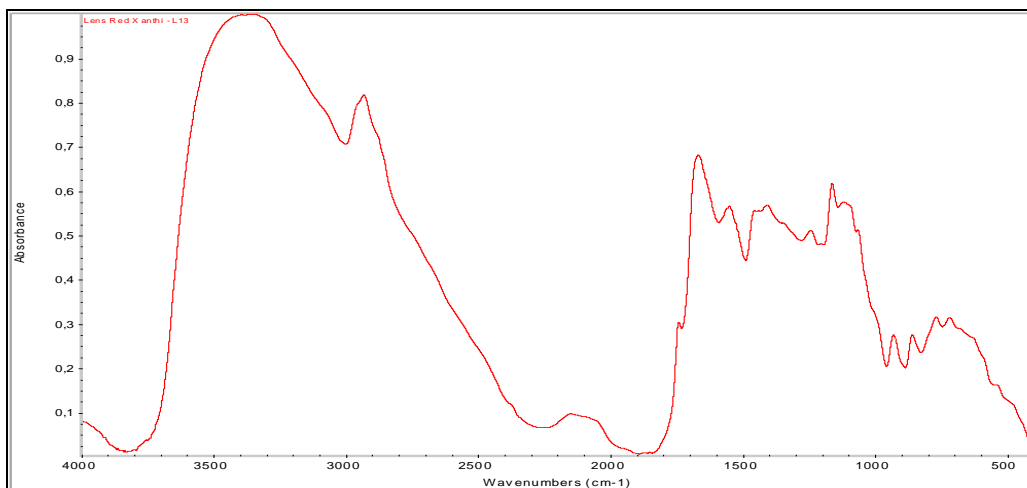
Σχήμα 6.1.10: Φάσμα FT-IR φακής ψιλής Καστοριάς (L-10).



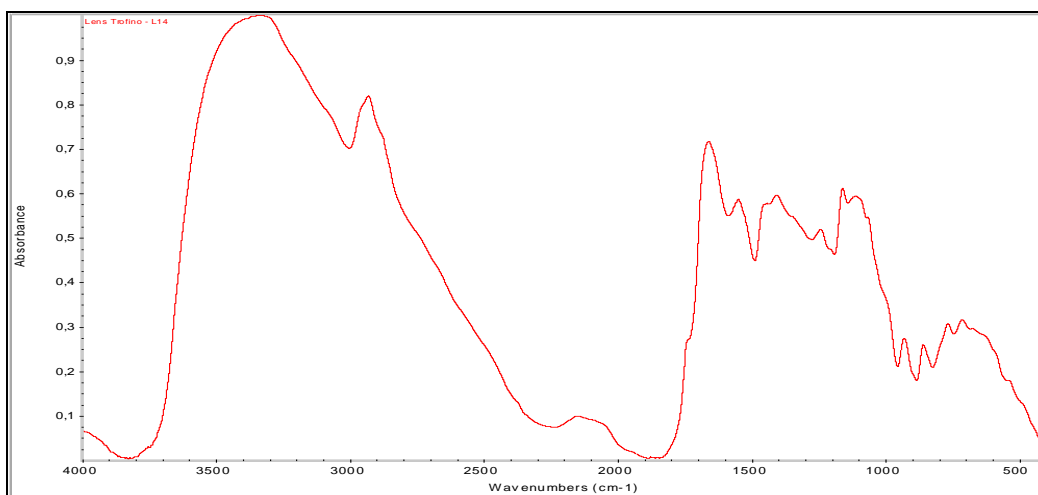
Σχήμα 6.1.11: Φάσμα FT-IR φακής χονδρής (Richlea) Καναδά (L-11).



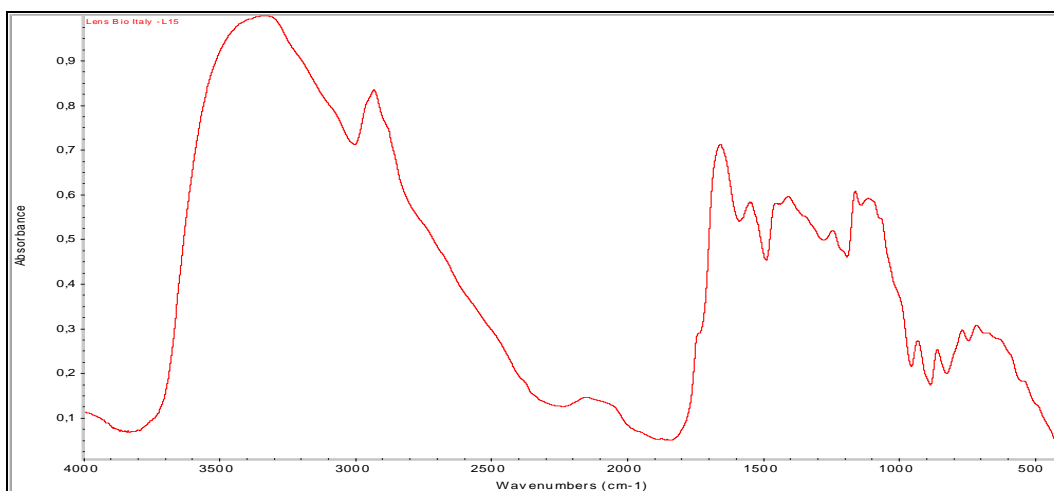
Σχήμα 6.1.12: Φάσμα FT-IR φακής κόκκινης Τουρκίας (L-12).



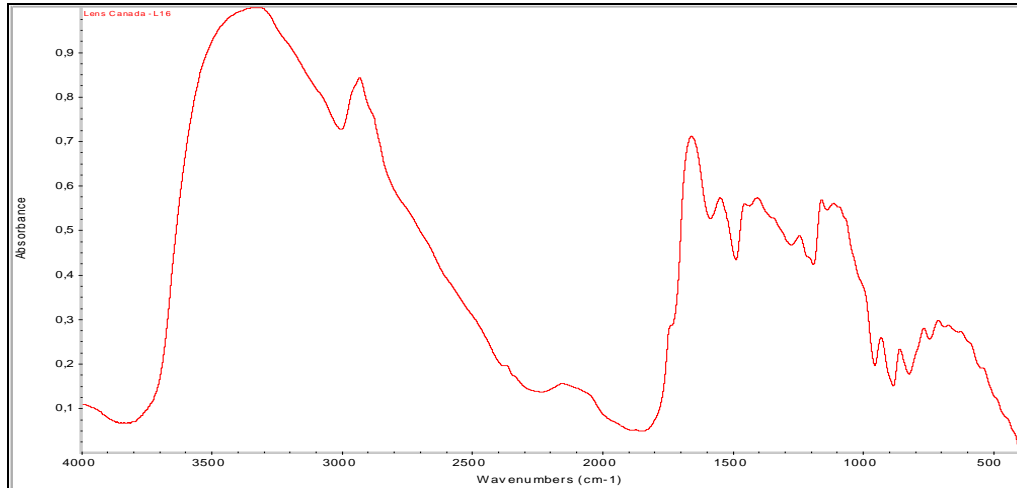
Σχήμα 6.1.13: Φάσμα FT-IR φακής κόκκινης Ξάνθης (L-13).



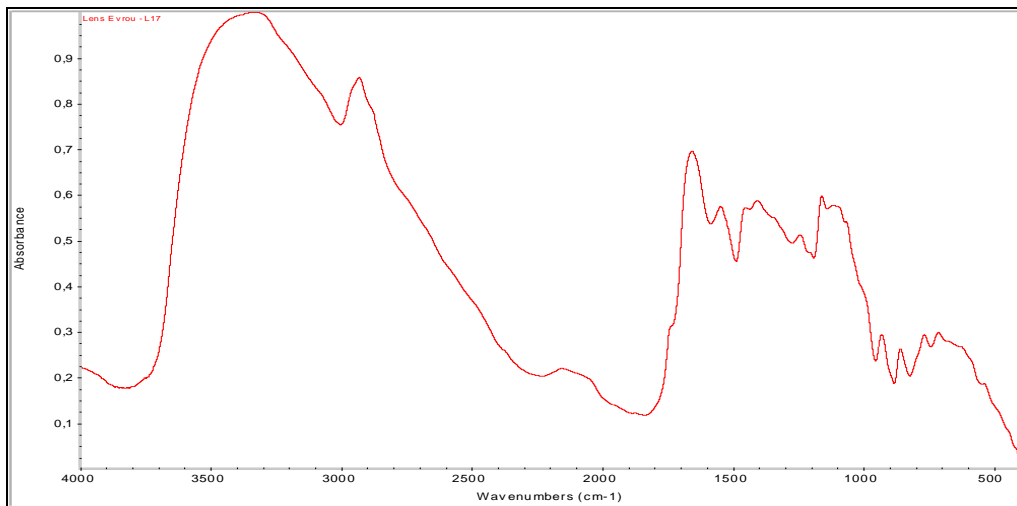
Σχήμα 6.1.14: Φάσμα FT-IR φακής ψιλής εισαγωγής εταιρείας Trofino (L-14).



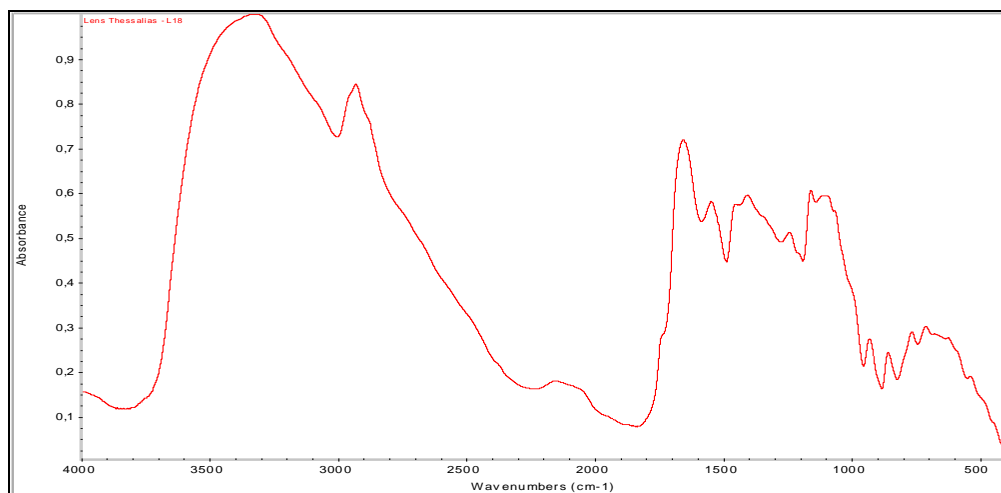
Σχήμα 6.1.15: Φάσμα FT-IR φακής βιολογικής Ιταλίας (L-15).



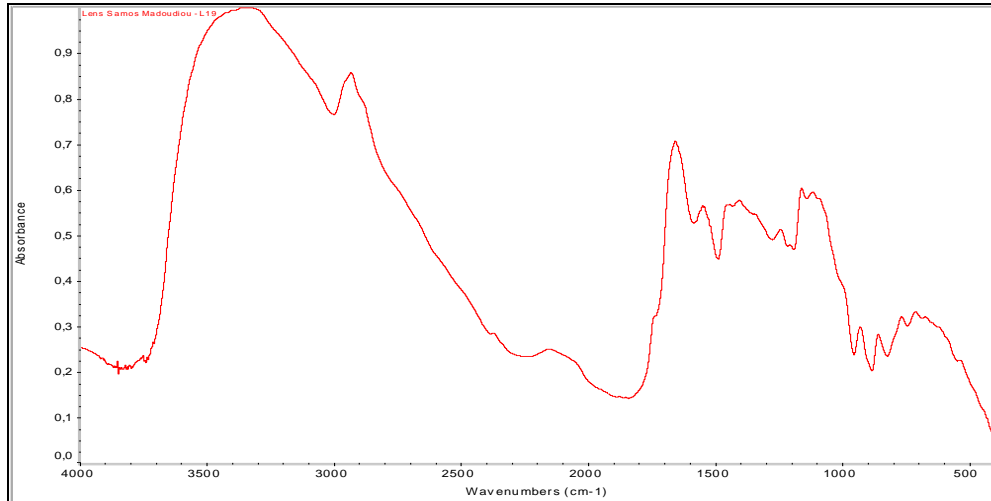
Σχήμα 6.1.16: Φάσμα FT-IR φακής ψιλής Καναδά (L-16).



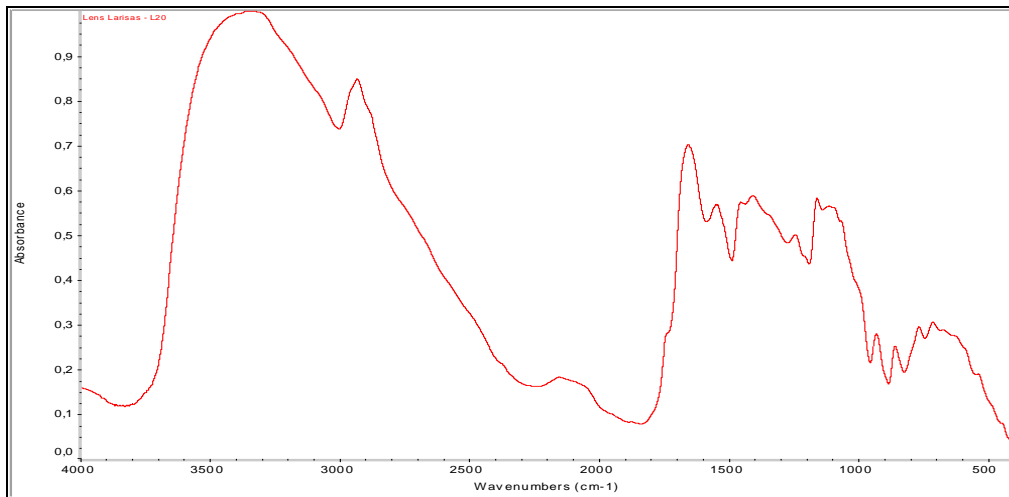
Σχήμα 6.1.17: Φάσμα FT-IR φακής ψιλής Έβρου (L-17).



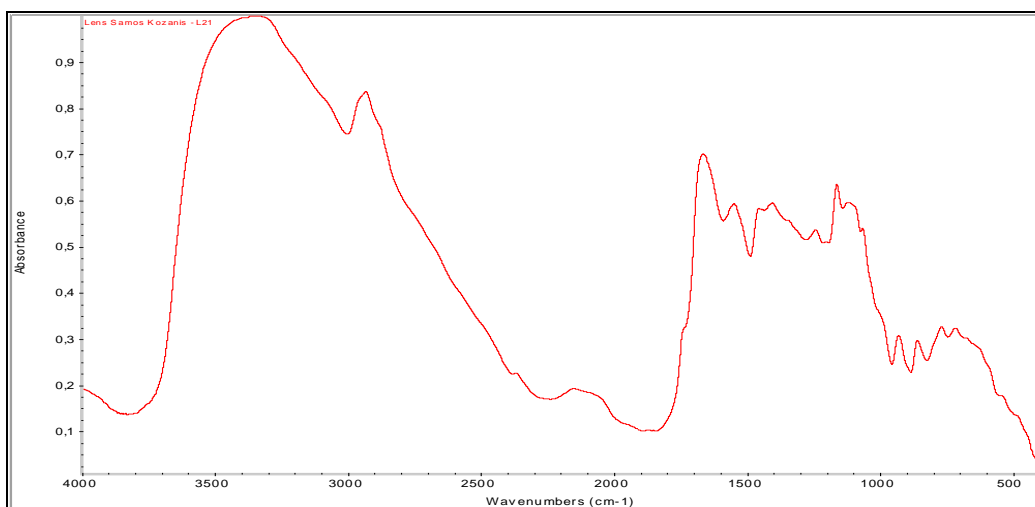
Σχήμα 6.1.18: Φάσμα FT-IR φακής ψιλής Θεσσαλίας (L-18).



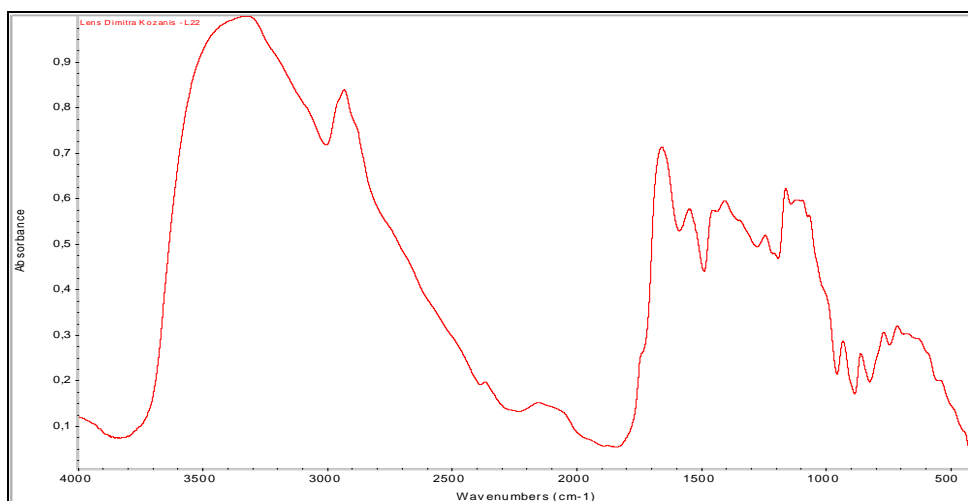
Σχήμα 6.1.19: Φάσμα FT-IR φακής ψιλής (Σάμος) Μαντουδίου (L-19).



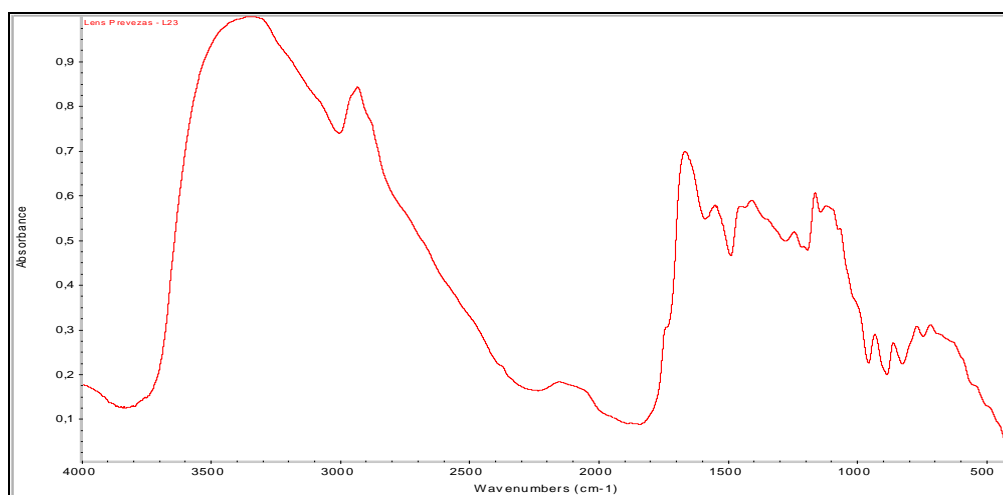
Σχήμα 6.1.20: Φάσμα FT-IR φακής ψιλής Λάρισας (L-20).



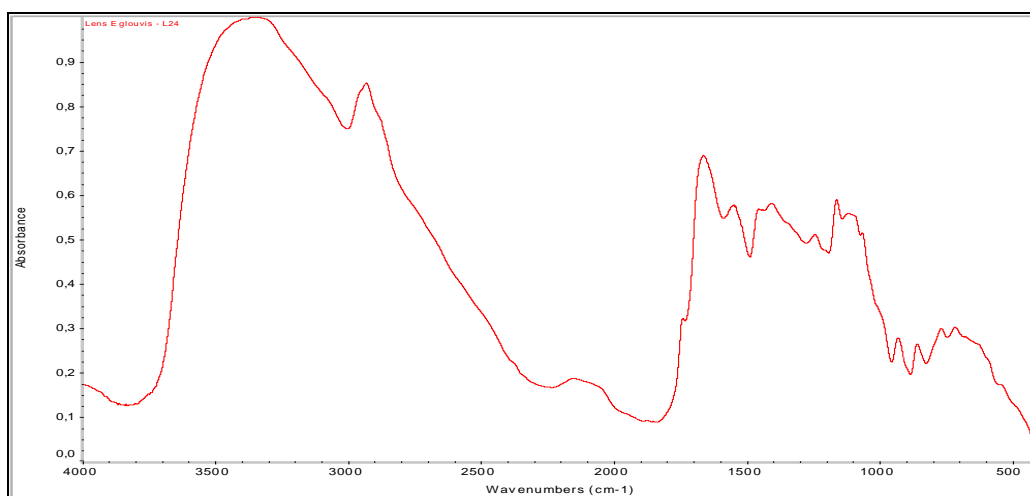
Σχήμα 6.1.21: Φάσμα FT-IR φακής ψιλής (Σάμος) Κοζάνης (L-21).



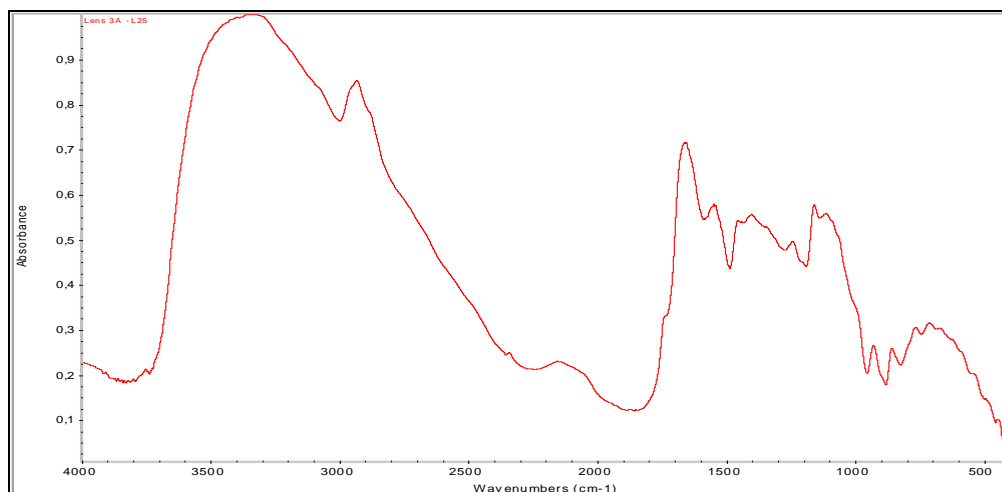
Σχήμα 6.1.22: Φάσμα FT-IR φακής ψιλής (Δήμητρα) Κοζάνης (L-22).



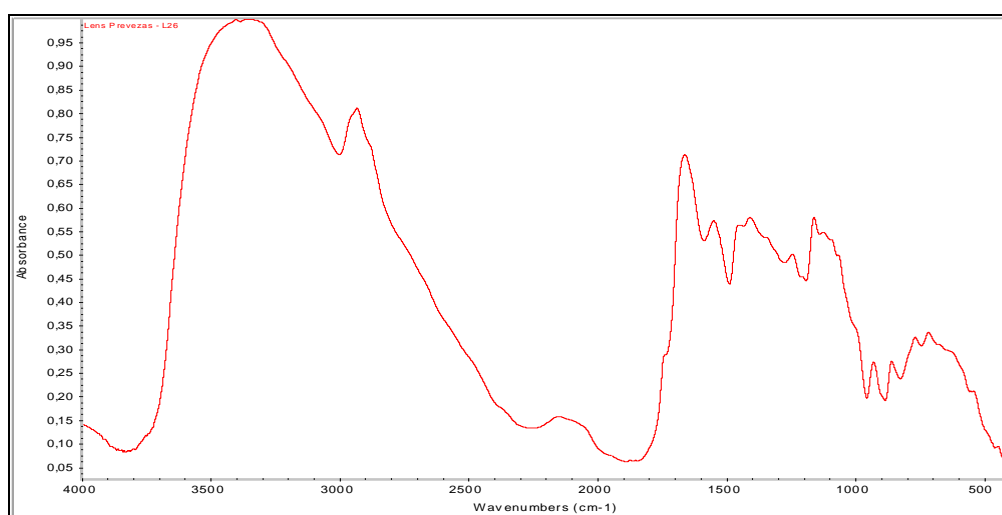
Σχήμα 6.1.23: Φάσμα FT-IR φακής ψιλής Πρέβεζας (L-23).



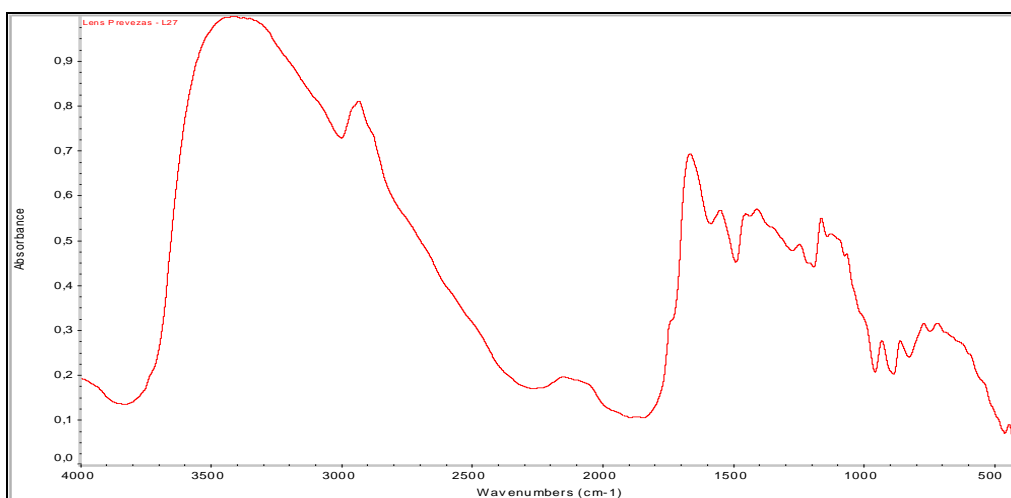
Σχήμα 6.1.24: Φάσμα FT-IR φακής ψιλής Εγλουβής Λευκάδας (L24).



Σχήμα 6.1.25: Φάσμα FT-IR φακής ψιλής εισαγωγής εταιρείας 3A (L-25).



Σχήμα 6.1.26: Φάσμα FT-IR φακής ψιλής Πρέβεζας (L-26).



Σχήμα 6.1.27: Φάσμα FT-IR φακής ψιλής Πρέβεζας (L-27).

6.2 Στατιστικά δεδομένα μεθόδων διαχωριστικής ανάλυσης

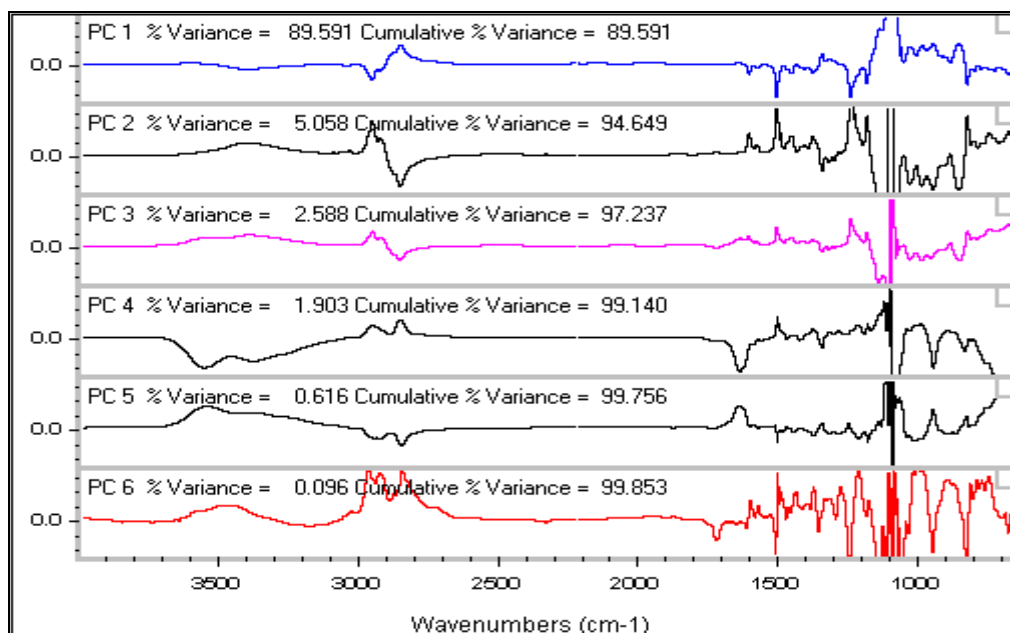
Φάσμα Κύριας Συνιστώσας (Principal Component Spectra)

Κάθε μέθοδος διαχωριστικής ανάλυσης παράγει φάσματα κύριων συνιστωσών ώστε να περιγράψει το 99,9% της φασματικής μεταβολής σε όλα τα πρότυπα. Αυτά τα φάσματα βοηθούν στο να προσδιοριστεί ο αριθμός των κύριων συνιστωσών που θα χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση. Το λογισμικό TQ Analyst δημιουργεί τουλάχιστον ένα φάσμα κύριας συνιστώσας για κάθε συστατικό ή κλάση που προσδιορίζονται σε μία μέθοδο αν είναι περισσότερα από 10, ή τουλάχιστον 10 φάσματα κύριων συνιστωσών αν οι προσδιοριζόμενες κλάσεις είναι λιγότερες από 10.

Το φάσμα κύριας συνιστώσας δείχνει πώς οι φασματικές πληροφορίες σε ένα σύνολο φασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την βαθμονόμηση της μεθόδου, αντιπροσωπεύονται από τις κύριες συνιστώσες, και τι ποσοστό της φασματικής διακύμανσης, κάθε συνιστώσα περιγράφει.

Το φάσμα της κύριας συνιστώσας είναι το ορθογώνιο φάσμα (φάσμα που αποτελεί μια ανεξάρτητη πηγή διακύμανσης σε ένα σύνολο δεδομένων) που αντιπροσωπεύει το ποσοστό της μεταβλητότητας και περιγράφεται από μία συνιστώσα που μετράται σε ολόκληρο το φασματικό εύρος των προτύπων.

Στο παράδειγμα που ακολουθεί εξηγείται πώς μπορεί να ερμηνευθεί ένα φάσμα κύριας συνιστώσας σε μία μέθοδο διαχωριστικής ανάλυσης. Στο **σχήμα 6.2.1** δίνονται τα φάσματα για τις πρώτες έξι κύριες συνιστώσες που βρέθηκαν στα δεδομένα του παραδείγματος διαχωριστικής ανάλυσης που δίνεται.



Σχήμα 6.2.1: Φάσματα κύριων συνιστωσών

Οι πηγές της διακύμανσης στα φάσματα βαθμονόμησης παράγουν διακριτά χαρακτηριστικά στα φάσματα των κύριων συνιστωσών. Τα χαρακτηριστικά αυτά μπορεί να εμφανίζονται σαν μια φασματική κορυφή ή σαν κορυφή παραγώγου. Ένα θορυβώδες ή ιδιαίτερων χαρακτηριστικών φάσμα κύριας συνιστώσας δείχνει ότι η αντίστοιχη (και κάθε επόμενη με ανάλογα χαρακτηριστικά) κύρια συνιστώσα συμβάλλει ελάχιστα στις πληροφορίες του μοντέλου βαθμονόμησης.

Οι περισσότερες πληροφορίες στα φάσματα των κύριων συνιστωσών που φαίνονται στην παραπάνω εικόνα αποδίδονται από απορροφούσες ζώνες κοντά στα 1100 cm^{-1} . Τα φάσματα των κύριων συνιστωσών υπολογίζονται από όλη την φασματική κλίμακα των φασμάτων βαθμονόμησης. Επομένως, τυχόν ολοκληρωτικά απορροφούσες ζώνες που υπάρχουν στα φάσματα βαθμονόμησης θα καταδεικνύονται επίσης επάνω στο φάσμα των κύριων συνιστωσών, καθιστώντας τα δεδομένα δύσκολα στην ερμηνεία.

Τα παραπάνω δεδομένα καταδεικνύουν ότι η κύρια συνιστώσα περιγράφει το 99% της συνολικής φασματικής μεταβολής (βλέπε "Cumulative Variance%" στον τίτλο του φάσματος 4). Τα φάσματα των κύριων συνιστωσών 5 και 6 περιέχουν μια μικρή ποσότητα φασματικής πληροφορίας για τις φασματικές περιοχές κοντά 2900 cm^{-1} και $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$.

Απόσταση δείγματος από ένα πρότυπο

Τα αποτελέσματα μίας μεθόδου εκφράζονται σε απόσταση Mahalanobis (P. C. Mahalanobis, 1936) της κλάσης του δείγματος από μία κλάση της μεθόδου. Η απόσταση Mahalanobis εκφράζεται από έναν αλγόριθμο και υπολογίζει την απόσταση ενός δείγματος από τον μέσο όρο ενός συνόλου προτύπων κάθε κλάσης. Για κάθε μία κλάση δηλαδή υπάρχει ένα φάσμα που προκύπτει από τον μέσο όρο των φασμάτων των πρότυπων δειγμάτων. Η απόσταση Mahalanobis δίδεται από την σχέση:

$$D^2 = (X - X_{avg})T S^{-1} (X - X_{avg})$$

όπου:

D = η απόσταση (ως ποσοστό),

X = διανυσματικά δεδομένα ($n \times 1$),

X_{avg} = μέσος όρος διανυσματικών δεδομένων ($n \times 1$),

S = μήτρα συνδιακύμανσης ($n \times n$),

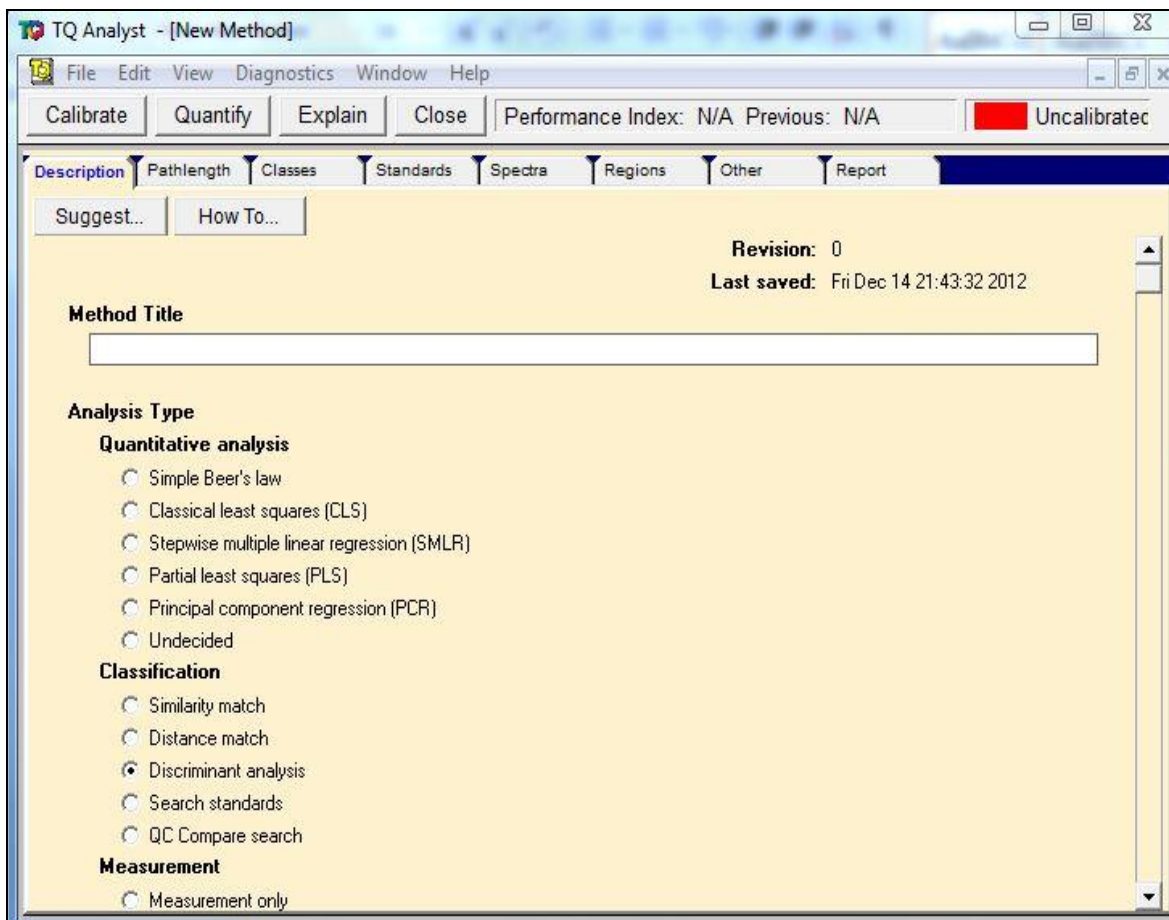
$(X - X_{avg})T$ = δηλώνει την μεταβολή του $(X - X_{avg})$,

n = ο αριθμός των δεδομένων του X

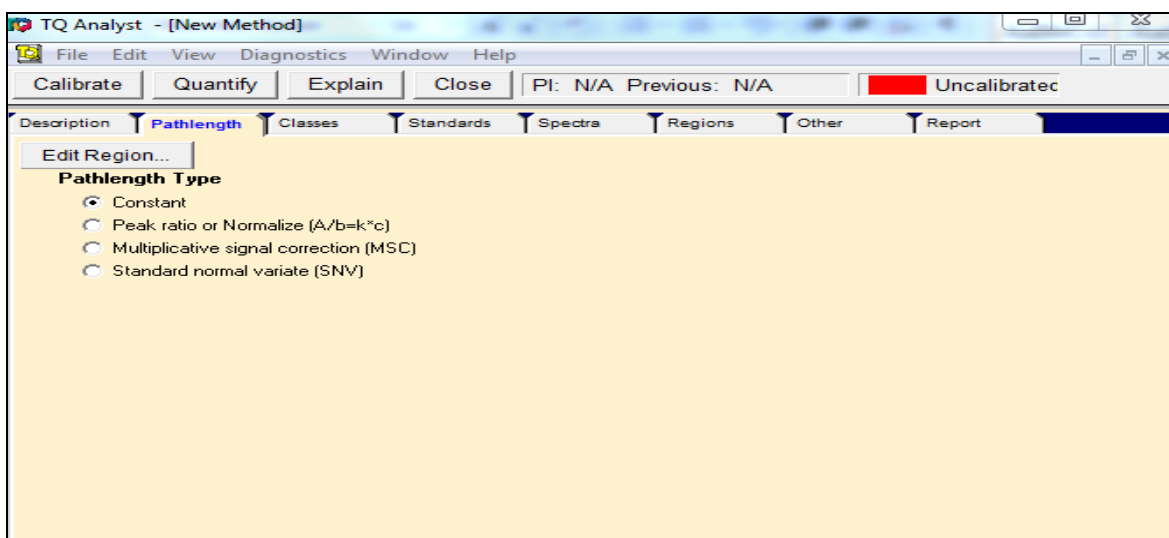
Το λογισμικό TQ Analyst κατατάσσει ένα άγνωστο δείγμα στην κλάση με την μικρότερη απόσταση Mahalanobis από αυτό.

6.3 Εισαγωγή στοιχείων για στατιστική επεξεργασία

Ανοίγοντας το λογισμικό TQ Analyst αρχικά επιλέγουμε στο Description το Discriminant Analysis:



Στην συνέχεια στο pathlength επιλέγουμε constant αφού είναι επιθυμητό το μήκος της διαδρομής να είναι σταθερό:



Στην παράμετρο classes ονομάζουμε τις τάξεις των δειγμάτων όπως επιθυμούμε:

The screenshot shows the 'Classes' tab in the TQ Analyst software. The 'Classes Table' is displayed with the following data:

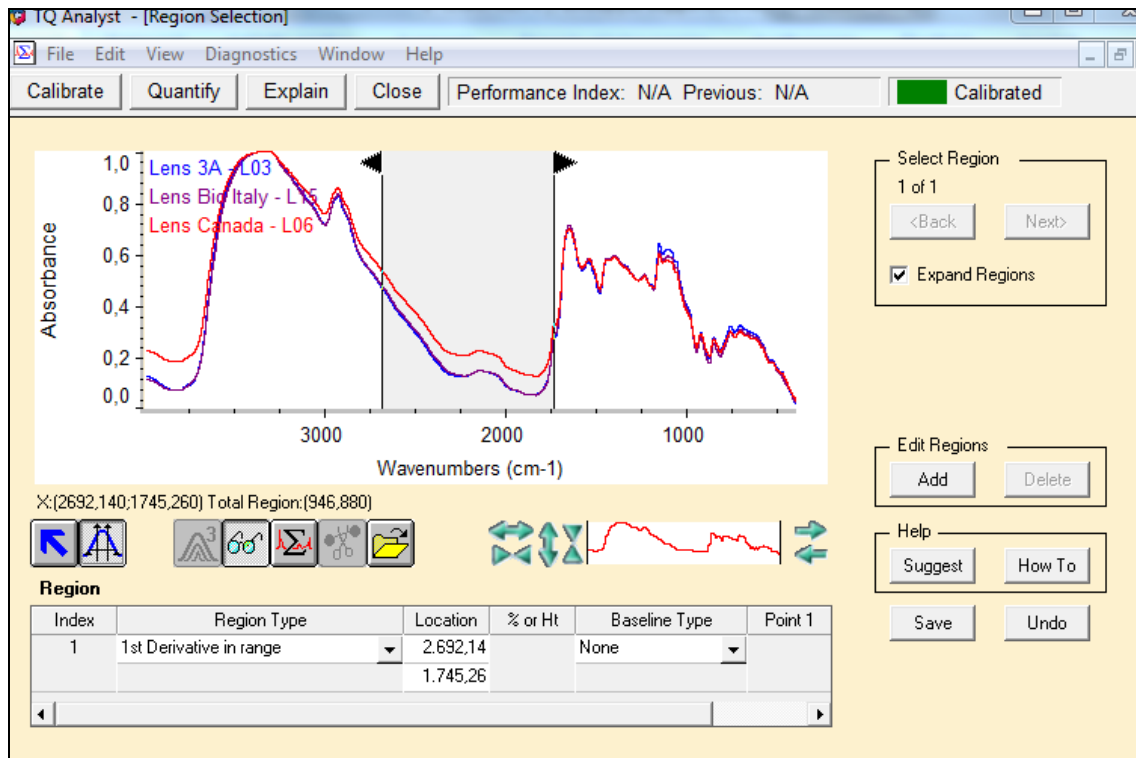
Index	Class Name	Abbrev.
0	Lens Thessalias	C0
1	Lens Thessalias	C1
2	Lens Tsothli	C2
3	Lens 3A	C3
4	Lens Samos	C4
5	Lens Thivon	C5
6	Lens Canada	C6
7	Lens Kastorias	C7
8	Lens Turkish	C8
9	Lens Xanthis	C9
10	Lens Trofino	C10
11	Lens Italy	C11

Στην παράμετρο Standards επιλέγουμε την εντολή open standard και εισάγουμε τα φάσματα των πρότυπων δειγμάτων. Στον πίνακα που εμφανίζεται επιλέγουμε την τάξη του κάθε πρότυπου δείγματος:

The screenshot shows the 'Standards' tab in the TQ Analyst software. The 'Standards Table: 24 Calibration' is displayed with the following data:

Index	Select	Spectrum Title	Usage	Class
1		Lens 3A - L03	Calibration	Lens 3A
2		Lens Bio Italy - L15	Calibration	Lens Italy
3		Lens Canada - L06	Calibration	Lens Canada
4		Lens Canada - L16	Calibration	Lens Canada
5		Lens Dimitra Kozanis - L22	Calibration	Lens Kozanis
6		Lens Eglouvis - L24	Calibration	Lens Leukadas
7		Lens Evrou - L17	Calibration	Lens Evrou

Στην παράμετρο regions αν επιλέξουμε την εντολή edit region διαλέγουμε την περιοχή του φάσματος βάσει της οποίας θα γίνει η διαχωριστική ανάλυση:

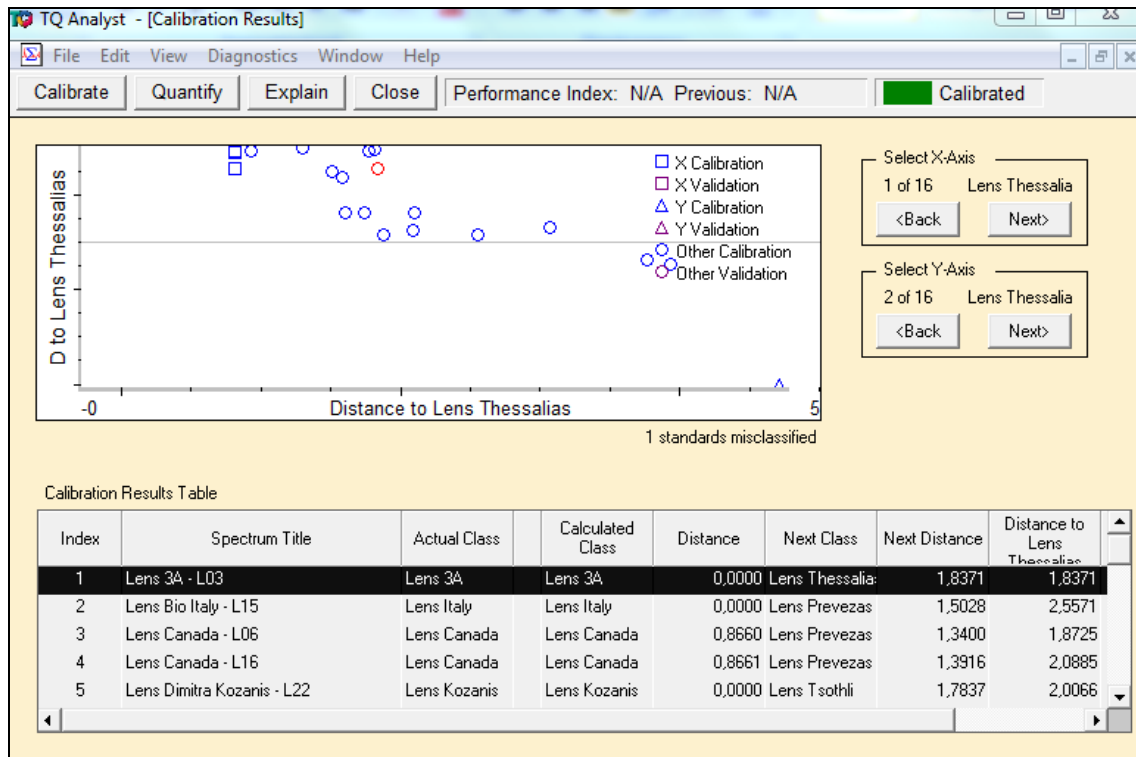


Στον πίνακα με τις περιοχές που έχουμε επιλέξει μπορούμε να ορίσουμε αν θα χρησιμοποιηθεί στην μέθοδο η τρέχουσα φασματική περιοχή, η πρώτη ή η δεύτερη παράγωγος αυτής:

The screenshot shows the TQ Analyst software interface with the 'Regions Table' visible. The table has columns for Index, Region Type, Location, % or Ht, Baseline Type, Point 1, Point 2, and Offset. The first row shows a region with Index 1, Region Type '1st Derivative in range', and Location '2,692,14' and '1,745,26'. The second row shows a region with Index 2 and empty fields for the other columns.

Index	Region Type	Location	% or Ht	Baseline Type	Point 1	Point 2	Offset
1	1st Derivative in range	2,692,14		None			
		1,745,26					
2							

Επιλέγοντας την εντολή calibrate πραγματοποιείται η βαθμονόμηση της μεθόδου και διαπιστώνεται κατά πόσο η διαχωριστική ανάλυση λειτουργεί για τις παραμέτρους που έχουν οριστεί:



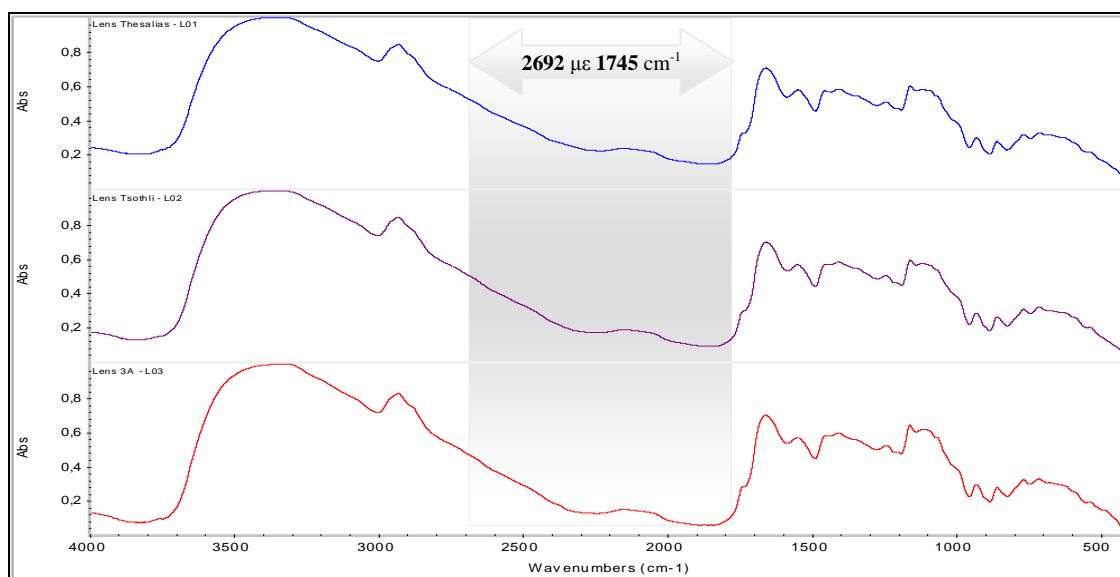
Τέλος με την εντολή Quantify μπορεί να γίνει η πιστοποίηση ενός άγνωστου δείγματος βάσει της μεθόδου που έχει αναπτυχθεί:

Index	Class name	Distance to class	Class uncertainty	Pass/Fail
1	Lens Kozanis	0,00		Pass

Στην περίπτωση που το άγνωστο δείγμα δεν ανήκει σε κάποια από τις τάξεις που έχουν οριστεί, δεν θα αναγνωριστεί σωστά από την μέθοδο και θα εμφανιστεί η ένδειξη Fail.

6.4 Αποτελέσματα Διαχωριστικής ανάλυσης με βάση την Γεωγραφική προέλευση σε συνδυασμό με την ποικιλία των δειγμάτων.

Στην πρώτη μέθοδο διαχωριστικής ανάλυσης που αναπτύχθηκε στο λογισμικό TQ Analyst Professional Edition (7.2.0.161 Release, Thermo Electron Corp.), χρησιμοποιήθηκε η πρώτη παράγωγος του τμήματος του φάσματος των δειγμάτων από τα 2692 cm^{-1} έως τα 1745 cm^{-1} (σχήμα 6.4.1) που αντιστοιχεί κυρίως στην δόνηση τάσης των C-H. Οι διαφορές στα φάσματα των δειγμάτων οφείλονται σε διαφορετική περιεκτικότητα σε λιπαρά συστατικά στην κάθε ποικιλία φακής.



Σχήμα 6.4.1: Τμήμα φάσματος FT-IR δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκε στην πρώτη μέθοδο διαχωριστικής ανάλυσης

Τα δείγματα χωρίστηκαν σε συνολικά 16 κλάσεις οι οποίες φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

Index	Class name	Abbrev
1	Lens Thessalias	C0
2	Lens Thessalias	C1
3	Lens Tsothli	C2
4	Lens 3A	C3
5	Lens Samos	C4
6	Lens Thivon	C5
7	Lens Canada	C6
8	Lens Kastorias	C7
9	Lens Turkish	C8

Index	Class name	Abbrev
10	Lens Xanthis	C9
11	Lens Trofino	C10
12	Lens Italy	C11
13	Lens Evrou	C12
14	Lens Kozanis	C13
15	Lens Prevezas	C14
16	Lens Leukadas	C15

Πίνακας 6.4.1: Κλάσεις δειγμάτων πρώτης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης

Στον **πίνακα 6.4.2** φαίνεται η ταξινόμηση των δειγμάτων που έγινε σύμφωνα με τις κλάσεις που αναπτύχθηκαν:

Index	Title	Usage	Class
1	Lens 3A - L03	Calibration	Lens 3A
2	Lens Bio Italy - L15	Calibration	Lens Italy
3	Lens Canada - L06	Calibration	Lens Canada
4	Lens Canada - L16	Calibration	Lens Canada
5	Lens Dimitra Kozanis - L22	Calibration	Lens Kozanis
6	Lens Eglouvis - L24	Calibration	Lens Leukadas
7	Lens Evrou - L17	Calibration	Lens Evrou
8	Lens Green Eston- L08	Calibration	Lens Canada
9	Lens Kastorias - L10	Calibration	Lens Kastorias
10	Lens Larisa - L07	Calibration	Lens Thessalias
11	Lens Larisas - L20	Calibration	Lens Thessalias
12	Lens Prevezas - L23	Calibration	Lens Prevezas
13	Lens Red Turkish - L12	Calibration	Lens Turkish
14	Lens Red Xanthi - L13	Calibration	Lens Xanthis
15	Lens Richlea Canada 3A L11	Calibration	Lens Canada
16	Lens Samos - L04	Calibration	Lens Samos
17	Lens Samos Kozanis - L21	Calibration	Lens Samos
18	Lens Samos Madoudiou - L19	Calibration	Lens Samos
19	Lens Samos3A - L09	Calibration	Lens Samos
20	Lens Thesalias - L01	Calibration	Lens Thessalias
21	Lens Thessalias - L18	Calibration	Lens Thessalias
22	Lens Thivon - L05	Calibration	Lens Thivon
23	Lens Trofino - L14	Calibration	Lens Trofino
24	Lens Tsothli - L02	Calibration	Lens Tsothli

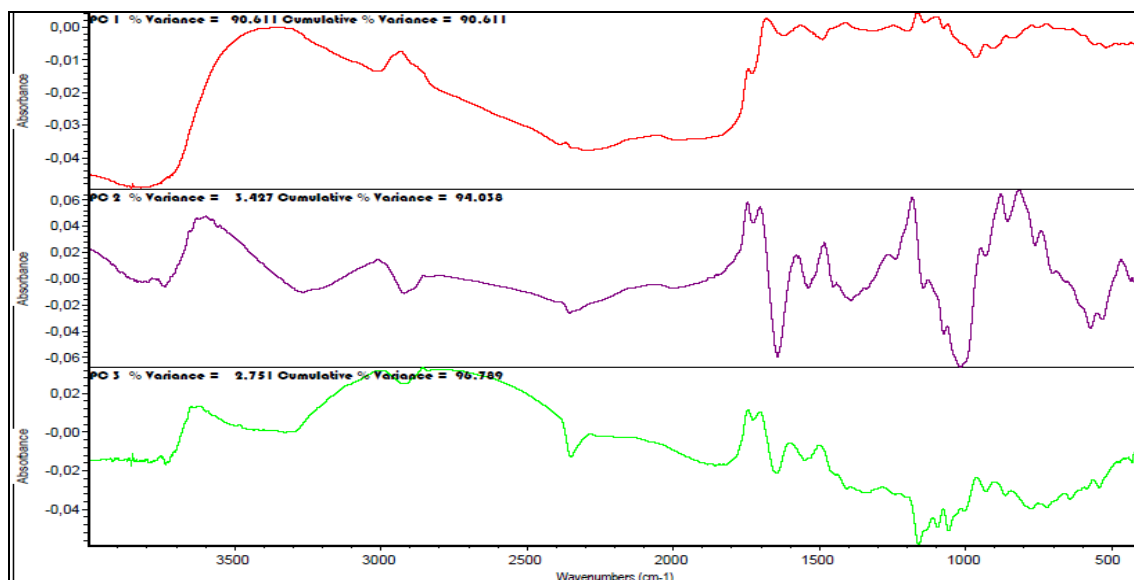
Πίνακας 6.4.2: Ταξινόμηση δειγμάτων στις χωριζόμενες κλάσεις της πρώτης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι κύριες συνιστώσες που αναπτύχθηκαν από την πρώτη μέθοδο. Στην στήλη Full Spectrum Contribution φαίνεται η συμβολή του φάσματος των κύριων συνιστωσών στη μέθοδο, δηλαδή το ποσοστό του συνόλου της φασματικής μεταβολής που περιγράφει, ενώ στην στήλη Analysis Region Contribution φαίνεται το ποσοστό της φασματικής μεταβολής που περιγράφει μόνο στην περιοχή που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί.

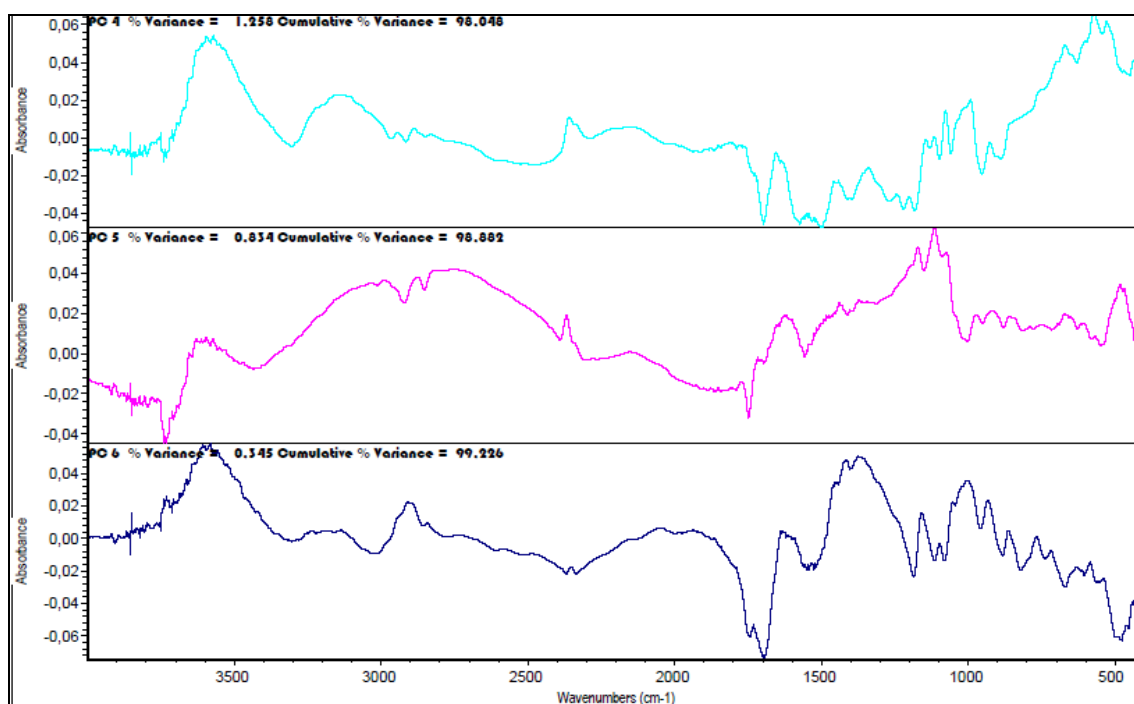
Principal Component	Full Spectrum Contribution	Analysis Region Contribution
1	90,6114	96,7108
2	94,0382	98,7547
3	96,7895	99,4424
4	98,0478	99,6395
5	98,8816	99,7707
6	99,2264	99,8404
7	99,4855	99,8915
8	99,6224	99,9313
9	99,7183	99,9511
10	99,7902	99,9688
11	99,8511	99,9797
12	99,8869	99,9860
13	99,9184	99,9910
14	99,9437	99,9942
15	99,9592	99,9956
16	99,9698	99,9956
17	99,9771	99,9956
18	99,9835	99,9956

Πίνακας 6.4.3: Κύριες συνιστώσες πρώτης μεθόδου

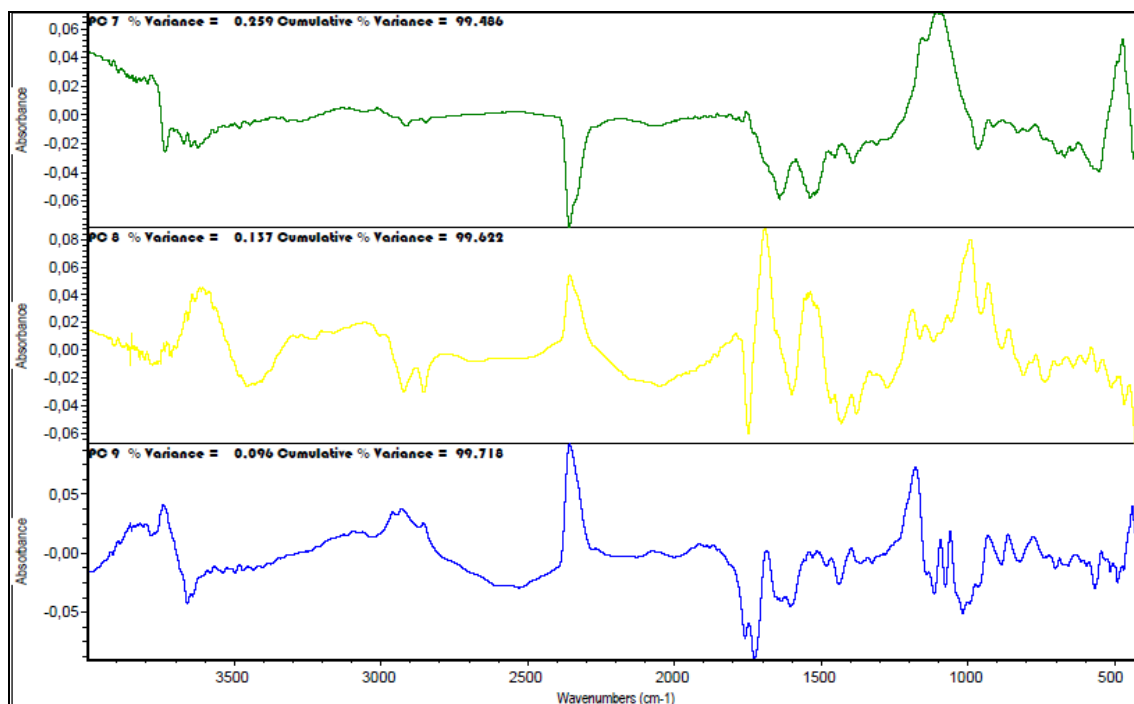
Παρατηρούμε πως οι περισσότερες κύριες συνιστώσες που χρησιμοποιήθηκαν περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής τόσο στο σύνολο του φάσματος του δείγματος όσο και στην περιοχή 2692 cm^{-1} με 1745 cm^{-1} όπου ήταν η περιοχή που επιλέχθηκε από τα πρότυπα δείγματα να χρησιμοποιηθεί στην μέθοδο. Στην συνέχεια παραθέτονται τα φάσματα των κύριων συνιστωσών ώστε να διαπιστωθεί πως η περιοχή του φάσματος που χρησιμοποιήθηκε περιέχει σημαντικές φασματικές πληροφορίες και για αυτό το λόγο οι κύριες συνιστώσες είναι ικανές να περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής:



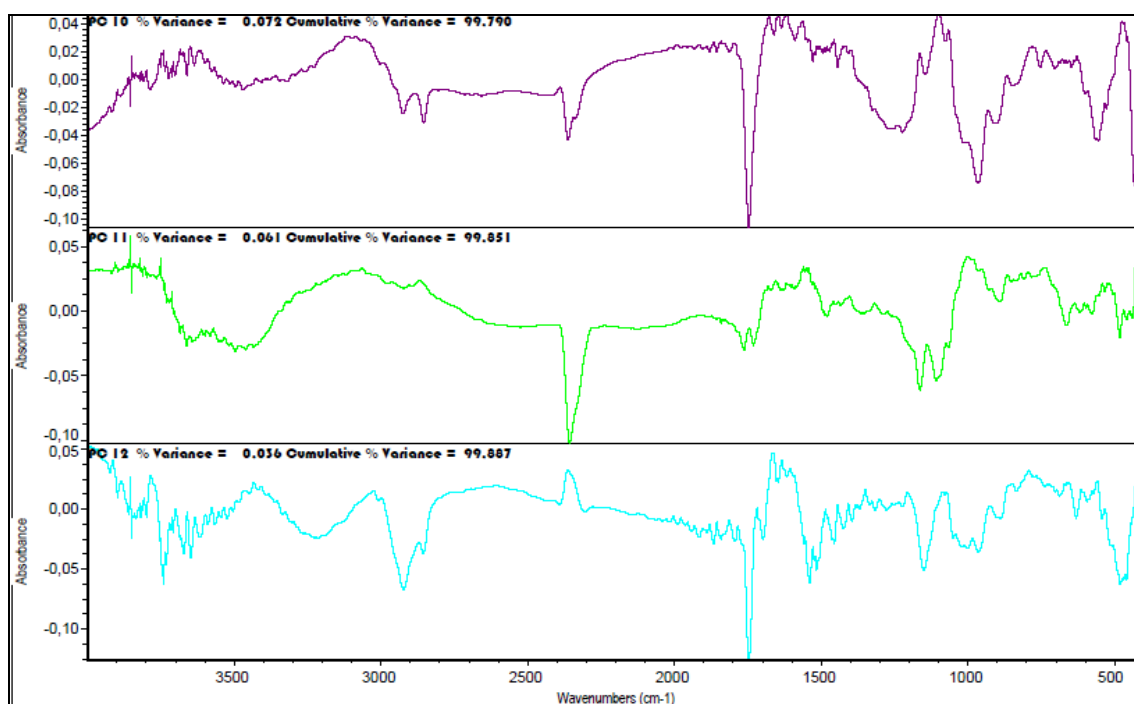
Σχήμα 6.4.2: Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 1,2,3



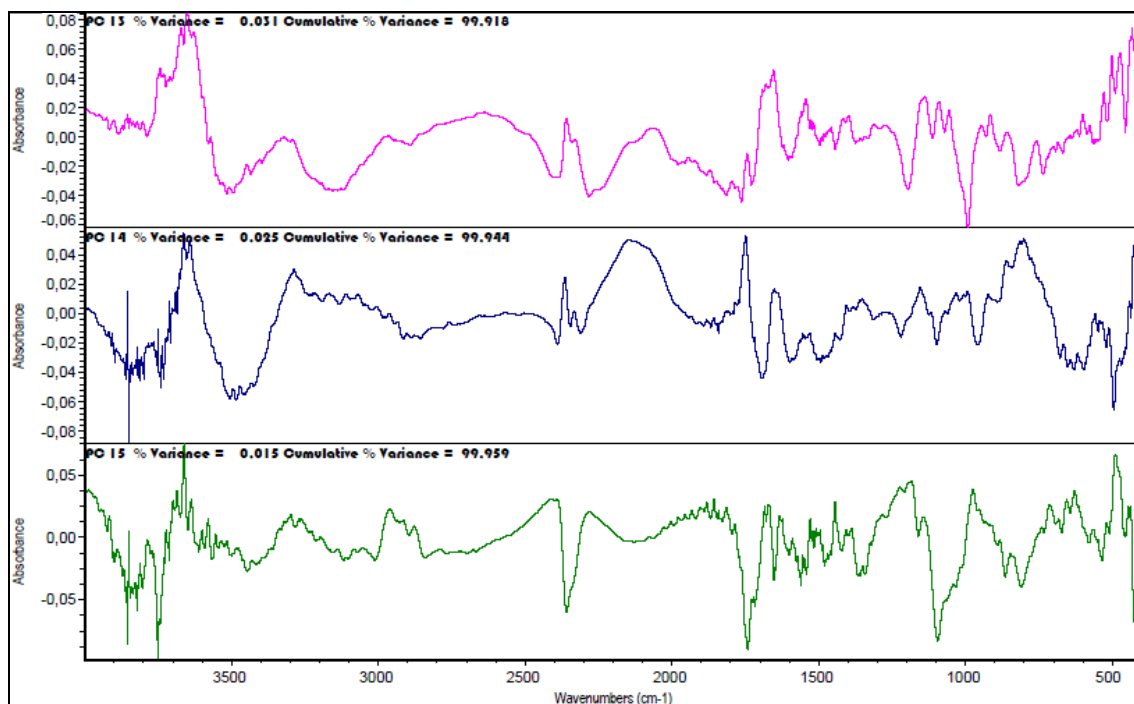
Σχήμα 6.4.3: Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 4,5,6



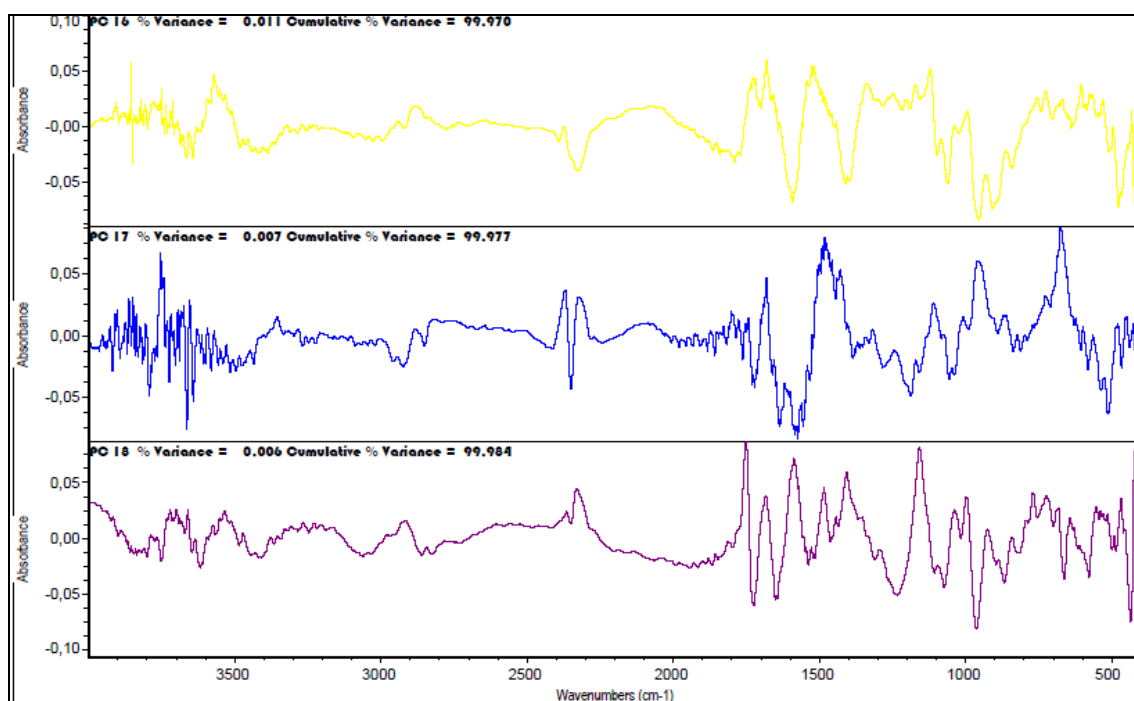
Σχήμα 6.4.4: Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 7,8,9



Σχήμα 6.4.5: Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 10,11,12



Σχήμα 6.4.6: Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 13,14,15



Σχήμα 6.4.7: Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 16,17,18

Στα **σχήματα 6.4.2 – 6.4.7** παρατηρούμε ότι τα φάσματα των κύριων συνιστωσών παρουσιάζουν μεταξύ τους μία έντονη διαφοροποίηση στην περιοχή 1700 cm^{-1} όπου είναι η περιοχή κυρίως του -C=O των πρωτεϊνών. Συνεπώς οι κύριες συνιστώσες αποδίδουν την φασματική πληροφορία που έχουν λάβει από τα φάσματα των πρότυπων δειγμάτων και αφορά κυρίως πρωτεΐνες.

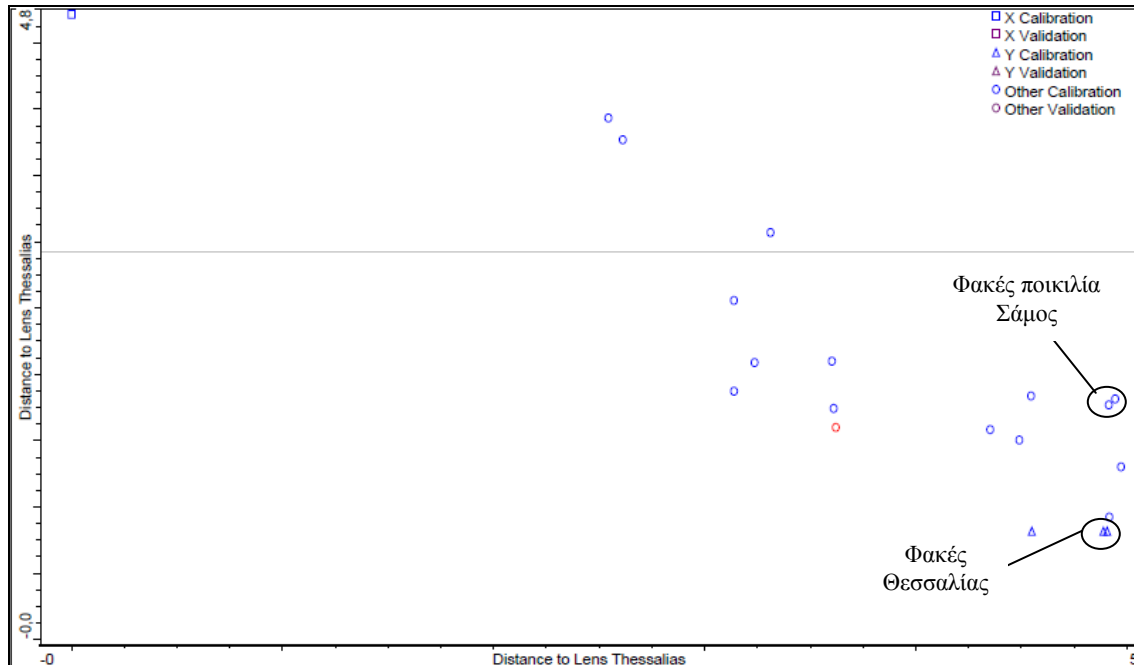
Τα αποτελέσματα της πρώτης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης που αναπτύχθηκε είχαν ποσοστό επιτυχίας 95,8% με λανθασμένα υπολογισμένο δείγμα μόνο το L-11 όπου από την ποικιλία *Richlea* προέλευσης Καναδά, αναγνωρίστηκε από την μέθοδο ως ποικιλία φακής Πρέβεζας. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης:

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Class Distance
1	Lens 3A - L03	Lens 3A	Lens 3A	0,0000	Lens Thessalia	1,8371
2	Lens Bio Italy - L15	Lens Italy	Lens Italy	0,0000	Lens Prevezas	1,5028
3	Lens Canada - L06	Lens Canada	Lens Canada	0,8660	Lens Prevezas	1,3400
4	Lens Canada - L16	Lens Canada	Lens Canada	0,8661	Lens Prevezas	1,3916
5	Lens Dimitra Kozanis - L22	Lens Kozanis	Lens Kozanis	0,0000	Lens Tsothli	1,7837
6	Lens Eglouvis - L24	Lens Leukadas	Lens Leukadas	0,0000	Lens Turkish	1,5956
7	Lens Evrou - L17	Lens Evrou	Lens Evrou	0,0000	Lens Kastorias	0,9644
8	Lens Green Eston - L08	Lens Canada	Lens Canada	0,8659	Lens Prevezas	1,0690
9	Lens Kastorias - L10	Lens Kastorias	Lens Kastorias	0,0000	Lens Evrou	0,9644
10	Lens Larisa - L07	Lens Thessalia	Lens Thessalia	0,0000	Lens Turkish	2,5437
11	Lens Larisas - L20	Lens Thessalia	Lens Thessalia	0,8164	Lens Thivon	0,9436
12	Lens Prevezas - L23	Lens Prevezas	Lens Prevezas	0,0000	Lens Canada	0,7383
13	Lens Red Turkish - L12	Lens Turkish	Lens Turkish	0,0000	Lens Italy	1,5346
14	Lens Red Xanthi - L13	Lens Xanthis	Lens Xanthis	0,0000	Lens Turkish	2,7602
15	Lens Richlea Canada 3A L11	Lens Canada	Lens Prevezas	0,5523	Lens Canada	0,8659
16	Lens Samos - L04	Lens Samos	Lens Samos	0,8662	Lens Tsothli	1,1169
17	Lens Samos Kozanis - L21	Lens Samos	Lens Samos	0,8660	Lens Evrou	1,1749
18	Lens Samos Madoudiou - L19	Lens Samos	Lens Samos	0,8661	Lens Evrou	1,2811
19	Lens Samos3A - L09	Lens Samos	Lens Samos	0,8661	Lens Tsothli	1,2725

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Class Distance
20	Lens Thessalias - L01	Lens Thessalia	Lens Thessalia	0,8166	Lens Thivon	1,3768
21	Lens Thessalias - L18	Lens Thessalia	Lens Thessalia	0,8164	Lens Kastorias	1,0113
22	Lens Thivon - L05	Lens Thivon	Lens Thivon	0,0000	Lens Thessalia	0,9230
23	Lens Trofino - L14	Lens Trofino	Lens Trofino	0,0000	Lens Italy	1,5038
24	Lens Tsothli - L02	Lens Tsothli	Lens Tsothli	0,0000	Lens Samos	1,2108

Πίνακας 6.4.4: Αποτελέσματα πρώτης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης.

Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνονται οι αποστάσεις μεταξύ μερικών δειγμάτων στην διαχωριστική ανάλυση:



Σχήμα 6.4.8: Αποστάσεις μερικών δειγμάτων της πρώτης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης.

Στην συνέχεια παραθέτονται οι αποστάσεις των δειγμάτων από τις κύριες συνιστώσες 1 και 2

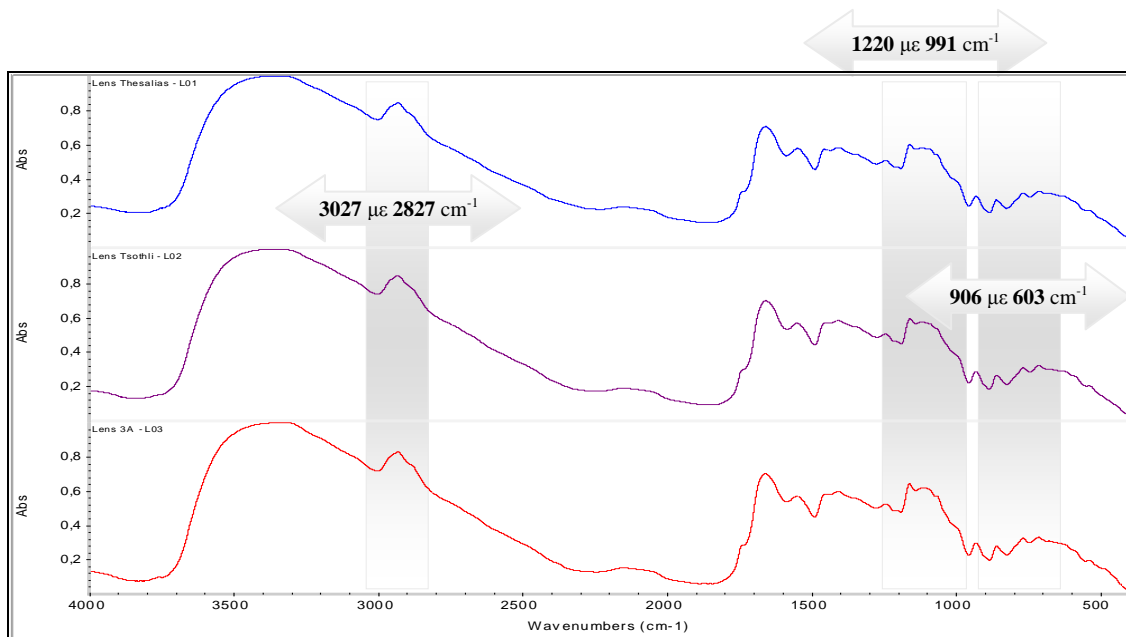
Index	Spectrum Title	Απόσταση από πρώτη κύρια συνιστώσα	Απόσταση δεύτερη κύρια συνιστώσα
1	Lens 3A - L03	-0,03405	0,00295
2	Lens Bio Italy - L15	-0,02778	-0,00052
3	Lens Canada - L06	0,03083	-0,00371
4	Lens Canada - L16	-0,01486	0,00096
5	Lens Dimitra Kozanis - L22	-0,02559	0,00950
6	Lens Eglouvis - L24	0,00965	-0,00647

Index	Spectrum Title	Απόσταση από πρώτη κύρια συνιστώσα	Απόσταση δεύτερη κύρια συνιστώσα
7	Lens Evrou - L17	0,03536	-0,00026
8	Lens Green Eston- L08	0,03349	-0,00402
9	Lens Kastorias - L10	0,02093	0,00245
10	Lens Larisa - L07	0,02278	-0,01004
11	Lens Larisas - L20	0,00170	0,00306
12	Lens Prevezas - L23	0,00208	-0,00066
13	Lens Red Turkish - L12	-0,03625	-0,00304
14	Lens Red Xanthi - L13	-0,06618	-0,00807
15	Lens Richlea Canada 3A L11	-0,01975	0,00030
16	Lens Samos - L04	0,02558	0,00201
17	Lens Samos Kozanis - L21	0,00649	0,00253
18	Lens Samos Madoudiou - L19	0,04514	0,00149
19	Lens Samos3A - L09	0,02674	-0,00157
20	Lens Thesalias - L01	0,02055	0,00489
21	Lens Thessalias - L18	-0,00109	0,00263
22	Lens Thivon - L05	-0,00055	0,00356
23	Lens Trofino - L14	-0,05526	-0,00019
24	Lens Tsothli - L02	0,00005	0,02240

Πίνακας 6.4.5: Αποστάσεις δειγμάτων από τις κύριες συνιστώσες 1 και 2 της πρώτης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης.

6.5 Αποτελέσματα διαχωριστικής ανάλυσης με βάση τις Γεωγραφικές Ηπείρους

Στην δεύτερη μέθοδο διαχωριστικής ανάλυσης που αναπτύχθηκε στο λογισμικό TQ Analyst Professional Edition (7.2.0.161 Release, Thermo Electron Corp.), χρησιμοποιήθηκαν οι περιοχές του φάσματος των δειγμάτων: α) από τα 3027 cm^{-1} έως τα 2827 cm^{-1} που αντιστοιχεί στην περιοχή των $-\text{C}-\text{H}$, β) από τα 1220 cm^{-1} έως τα 991 cm^{-1} όπου αντιστοιχεί στη δόνηση $\text{C}-\text{O}$ των εστέρων και των σακχάρων και γ) από τα 906 cm^{-1} έως τα 603 cm^{-1} όπου παρατηρείται κυρίως δόνηση αιώρησης των $-\text{CH}_2-$ (σχήμα 6.5.1). Οι διαφορές στα φάσματα των δειγμάτων οφείλονται κατά κύριο λόγο σε διαφορετική περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες, σάκχαρα και λιπαρά οξέα στην κάθε ποικιλία φακής.



Σχήμα 6.5.1: Τμήμα φάσματος δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκε στην δεύτερη μέθοδο διαχωριστικής ανάλυσης.

Τα δείγματα χωρίστηκαν σε συνολικά εννέα κλάσεις οι οποίες φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

Index	Class name	Abbrev
1	Θεσσαλία	C0
2	Αμερικάνικη Ήπειρος	C1
3	Βόρεια Ελλάδα	C2
4	Στερεά Ελλάδα	C3
5	Ασία	C4
6	Ιόνιοι Νήσοι	C5
7	Εύβοια	C6
8	Ευρώπη	C7
9	Ήπειρος	C8

Πίνακας 6.5.1: Κλάσεις δειγμάτων δεύτερης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης.

Στον **πίνακα 6.5.2** φαίνεται η ταξινόμηση των δειγμάτων που έγινε σύμφωνα με τις κλάσεις που αναπτύχθηκαν:

Index	Title	Usage	Class
1	Lens 3A - L03	Calibration	Αμερικάνικη Ήπειρος
2	Lens Bio Italy - L15	Calibration	Ευρώπη
3	Lens Canada - L06	Calibration	Αμερικάνικη Ήπειρος
4	Lens Canada - L16	Calibration	Αμερικάνικη Ήπειρος
5	Lens Dimitra Kozanis - L22	Calibration	Βόρεια Ελλάδα
6	Lens Eglouvis - L24	Calibration	Ιόνιοι νήσοι
7	Lens Evrou - L17	Calibration	Βόρεια Ελλάδα
8	Lens Green Eston- L08	Calibration	Αμερικάνικη Ήπειρος
9	Lens Kastorias - L10	Calibration	Βόρεια Ελλάδα
10	Lens Larisa - L07	Calibration	Θεσσαλία
11	Lens Larisas - L20	Calibration	Θεσσαλία
12	Lens Prevezas - L23	Calibration	Ήπειρος
13	Lens Red Turkish - L12	Calibration	Ασία
14	Lens Red Xanthi - L13	Calibration	Βόρεια Ελλάδα
15	Lens Richlea Canada 3A L11	Calibration	Αμερικάνικη Ήπειρος
16	Lens Samos - L04	Calibration	Βόρεια Ελλάδα
17	Lens Samos Kozanis - L21	Calibration	Βόρεια Ελλάδα
18	Lens Samos Madoudiou - L19	Calibration	Εύβοια
19	Lens Samos3A - L09	Calibration	Βόρεια Ελλάδα
20	Lens Thesalias - L01	Calibration	Θεσσαλία
21	Lens Thessalias - L18	Calibration	Θεσσαλία
22	Lens Thivon - L05	Calibration	Στερεά Ελλάδα
23	Lens Trofino - L14	Calibration	Αμερικάνικη Ήπειρος
24	Lens Tsothli - L02	Calibration	Βόρεια Ελλάδα

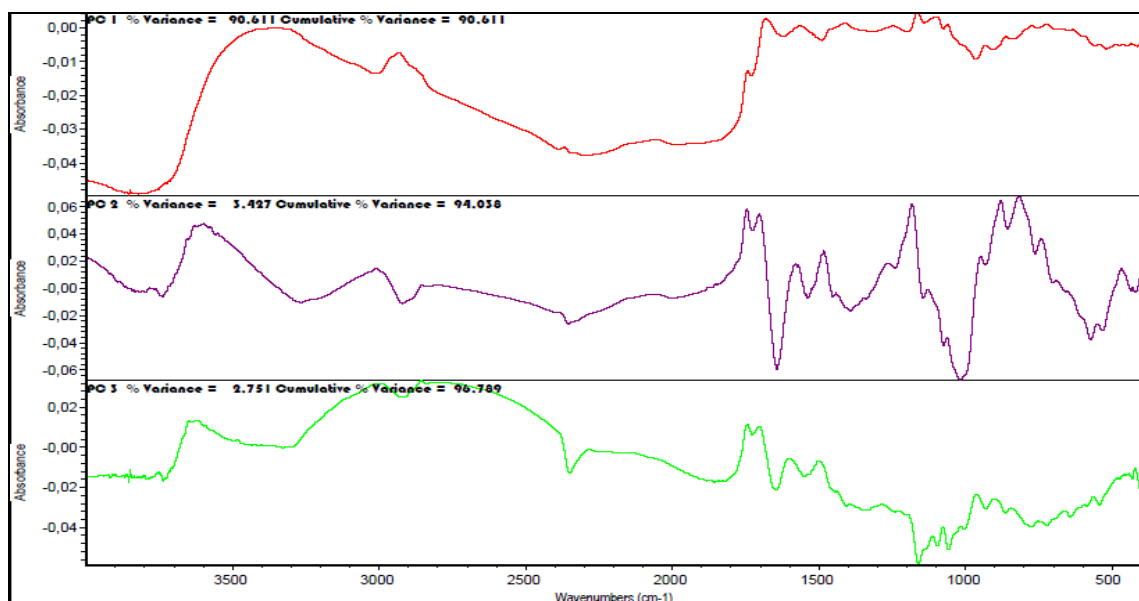
Πίνακας 6.5.2: Ταξινόμηση δειγμάτων στις χωριζόμενες κλάσεις της δεύτερης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης.

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι κύριες συνιστώσες που αναπτύχθηκαν από την πρώτη μέθοδο. Στην στήλη Full Spectrum Contribution φαίνεται η συμβολή του φάσματος των κύριων συνιστωσών στην μέθοδο, δηλαδή το ποσοστό του συνόλου της φασματικής μεταβολής που περιγράφει, ενώ στην στήλη Analysis Region Contribution φαίνεται το ποσοστό της φασματικής μεταβολής που περιγράφει μόνο στην περιοχή που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί στην μέθοδο:

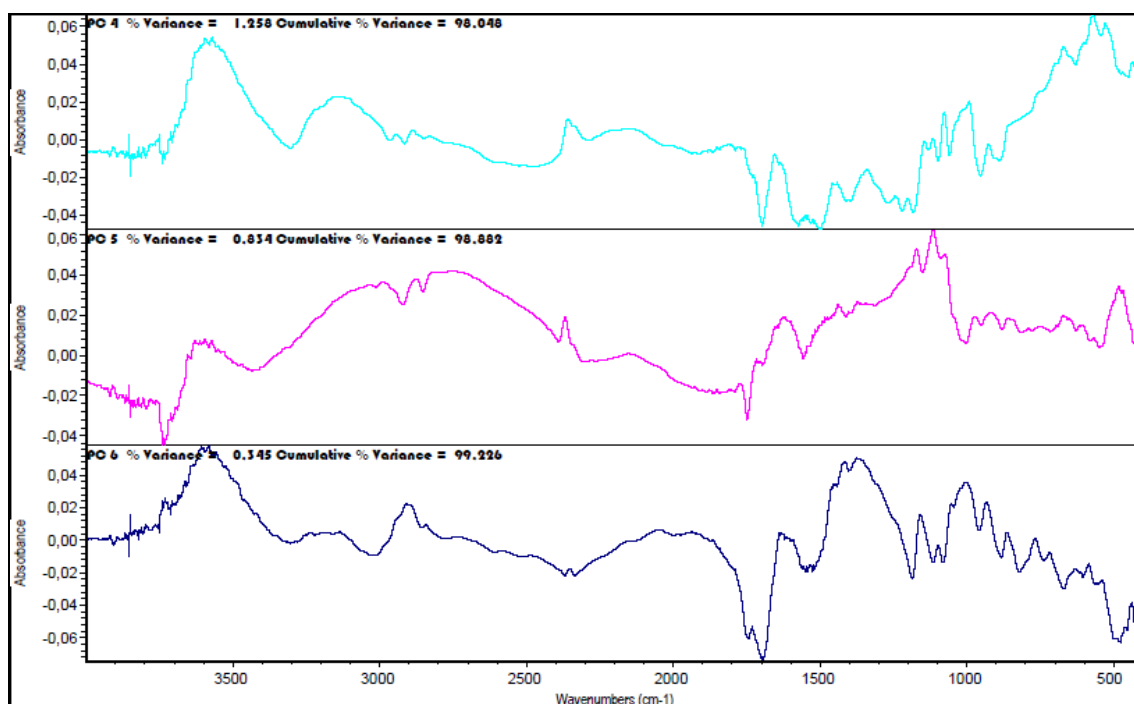
Principal Component	Full Spectrum Contribution	Analysis Region Contribution
1	90,6114	67,0273
2	94,0382	85,7993
3	96,7895	97,8466
4	98,0478	98,8393
5	98,8816	99,4254
6	99,2264	99,6603
7	99,4855	99,8014
8	99,6224	99,8906
9	99,7183	99,9348
10	99,7902	99,9617
11	99,8511	99,9734

Πίνακας 6.5.3: Κύριες συνιστώσες δεύτερης μεθόδου

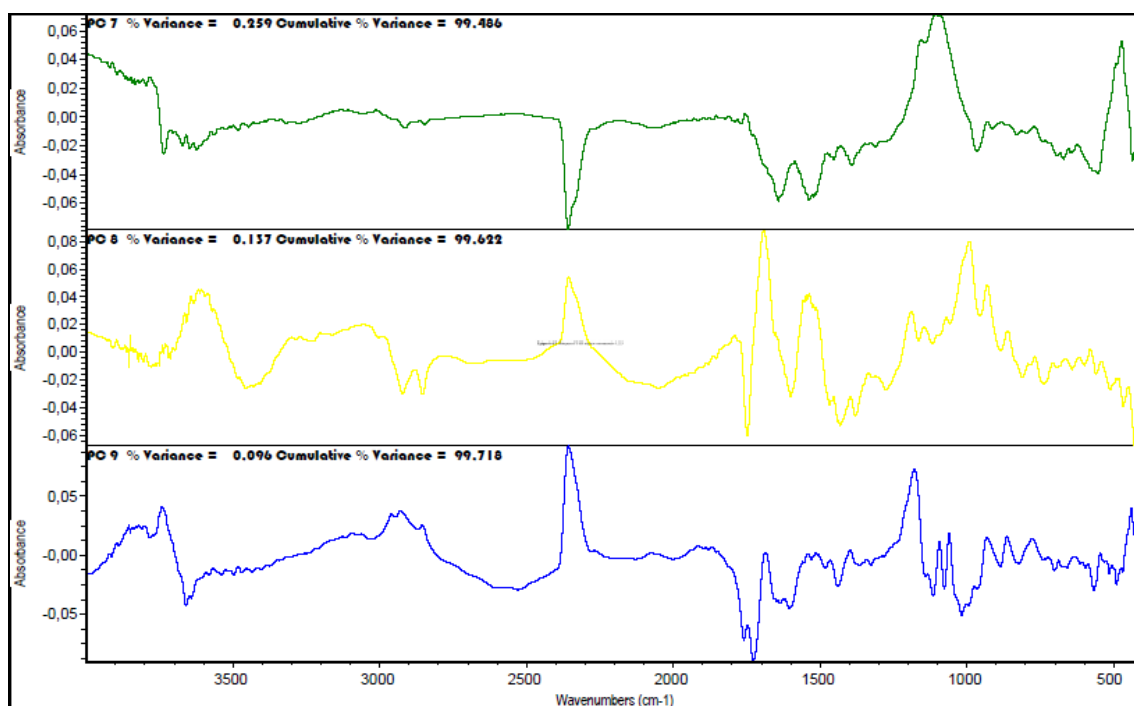
Παρατηρούμε πως οι περισσότερες κύριες συνιστώσες που χρησιμοποιήθηκαν περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής τόσο στο σύνολο του φάσματος του δείγματος όσο και στην περιοχή που επιλέχθηκε από τα πρότυπα δείγματα να χρησιμοποιηθεί στην μέθοδο. Η πρώτη κύρια συνιστώσα προσφέρει μικρή σχετικά ποσότητα φασματικής πληροφορίας σε κάποιες από τις περιοχές του φάσματος που επιλέχθηκαν σε σχέση με τις υπόλοιπες συνιστώσες και για αυτό το λόγο είναι ικανή να περιγράψει μόνο το 67% της φασματικής μεταβολής. Στην συνέχεια παραθέτονται τα φάσματα των κύριων συνιστωσών ώστε να διαπιστωθεί πως η περιοχή του φάσματος που χρησιμοποιήθηκε περιέχει σημαντικές φασματικές πληροφορίες και για αυτό το λόγο οι περισσότερες κύριες συνιστώσες είναι ικανές να περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής:



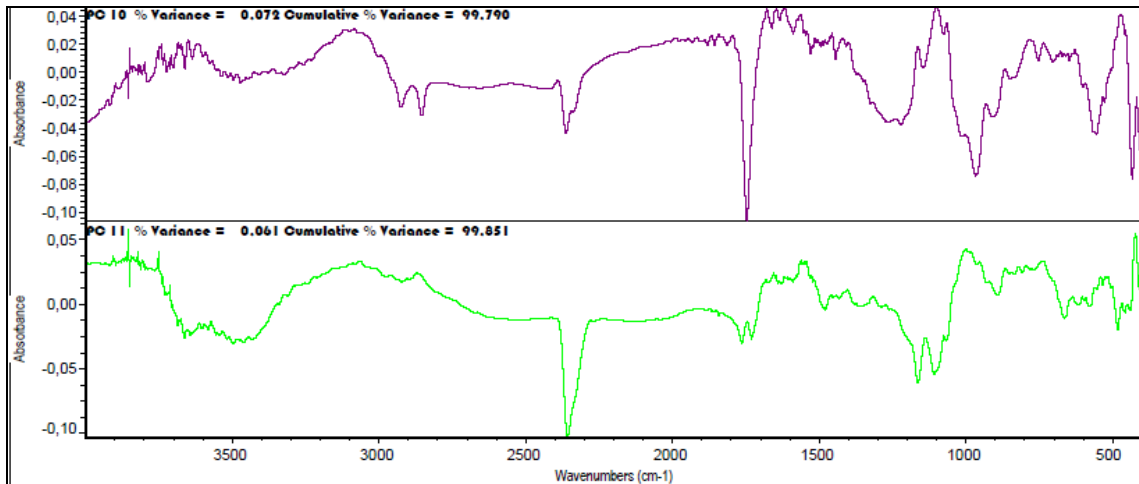
Σχήμα 6.5.2: Φάσματα FT-IR κύριων συστατικών 1,2,3



Σχήμα 6.5.3: Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 4,5,6



Σχήμα 6.5.4: Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 7,8,9



Σχήμα 6.5.5: Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 10,11

Στα **σχήματα 6.5.2 – 6.5.5** παρατηρούμε ότι τα φάσματα των κύριων συνιστωσών παρουσιάζουν μεταξύ τους μία έντονη διαφοροποίηση στην περιοχή 2900 cm^{-1} όπου απορροφούν τα -C-H , στην περιοχή 1200 cm^{-1} όπου είναι η περιοχή του -C-O και στην περιοχή $900\text{ cm}^{-1} - 600\text{ cm}^{-1}$ όπου παρατηρούνται οι δονήσεις αιώρησης των $\text{-CH}_2\text{-}$. Συνεπώς οι κύριες συνιστώσες αποδίδουν την φασματική πληροφορία που έχουν λάβει από τα φάσματα των πρότυπων δειγμάτων και οφείλονται σε εστέρες, πρωτεΐνες και σάκχαρα της φακής. Σε αντίθεση με τις άλλες κύριες συνιστώσες, η πρώτη κύρια συνιστώσα δεν παρουσιάζει σημαντικές πληροφορίες από τα 1200 cm^{-1} και κάτω, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να περιγράψει σημαντικό ποσοστό φασματικής μεταβολής.

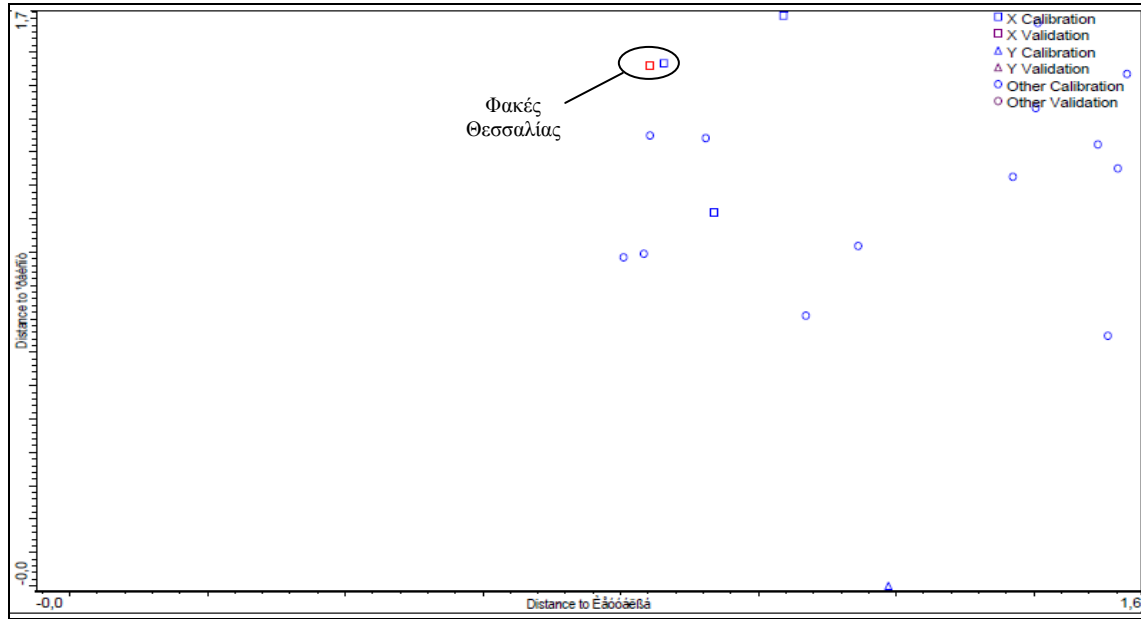
Τα αποτελέσματα της δεύτερης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης που αναπτύχθηκε είχαν ποσοστό επιτυχίας 87,5% με λανθασμένα υπολογισμένα δείγματα το L-16 όπου από ποικιλία Καναδά, αναγνωρίστηκε από την μέθοδο ως ποικιλία φακής Θεσσαλίας, το L-21 όπου από ποικιλία Βορείου Ελλάδας αναγνωρίστηκε ως ποικιλία της Ηπείρου και το L-02 όπου από ποικιλία Βορείου Ελλάδας αναγνωρίστηκε ως ποικιλία Αμερικής. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης:

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Class Distance
1	Lens 3A - L03	Αμερικάνικη Ήπειρος	Αμερικάνικη Ήπειρος	1,0104	Θεσσαλία	1,1116
2	Lens Bio Italy - L15	Ευρώπη	Ευρώπη	0,0000	Αμερικάνικη Ήπειρος	1,3792
3	Lens Canada - L06	Αμερικάνικη Ήπειρος	Αμερικάνικη Ήπειρος	0,7546	Βόρεια Ελλάδα	0,7627

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Class Distance
4	Lens Canada - L16	Αμερικάνικη Ήπειρος	Θεσσαλία	0,8426	Αμερικάνικη Ήπειρος	0,9601
5	Lens Dimitra Kozanis - L22	Βόρεια Ελλάδα	Βόρεια Ελλάδα	0,9604	Αμερικάνικη Ήπειρος	1,2480
6	Lens Eglouvis - L24	Ιόνιοι νήσοι	Ιόνιοι νήσοι	0,0000	Ήπειρος	1,4999
7	Lens Evrou - L17	Βόρεια Ελλάδα	Βόρεια Ελλάδα	0,6954	Θεσσαλία	0,8043
8	Lens Green Eston- L08	Αμερικάνικη Ήπειρος	Αμερικάνικη Ήπειρος	1,0448	Ασία	1,1609
9	Lens Kastorias - L10	Βόρεια Ελλάδα	Βόρεια Ελλάδα	0,5606	Ήπειρος	0,8097
10	Lens Larisa - L07	Θεσσαλία	Θεσσαλία	1,0364	Αμερικάνικη Ήπειρος	1,4456
11	Lens Larisas - L20	Θεσσαλία	Θεσσαλία	0,9352	Βόρεια Ελλάδα	0,9621
12	Lens Prevezas - L23	Ήπειρος	Ήπειρος	0,0000	Βόρεια Ελλάδα	0,6548
13	Lens Red Turkish - L12	Ασία	Ασία	0,0000	Αμερικάνικη Ήπειρος	1,4489
14	Lens Red Xanthi - L13	Βόρεια Ελλάδα	Βόρεια Ελλάδα	1,1252	Ήπειρος	1,2508
15	Lens Richlea Canada 3A L11	Αμερικάνικη Ήπειρος	Αμερικάνικη Ήπειρος	0,8650	Ευρώπη	1,1041
16	Lens Samos - L04	Βόρεια Ελλάδα	Βόρεια Ελλάδα	0,8938	Ήπειρος	1,2259
17	Lens Samos Kozanis - L21	Βόρεια Ελλάδα	Ήπειρος	0,7495	Βόρεια Ελλάδα	0,9663
18	Lens Samos Madoudiou - L19	Εύβοια	Εύβοια	0,0000	Αμερικάνικη Ήπειρος	1,9753
19	Lens Samos3A - L09	Βόρεια Ελλάδα	Βόρεια Ελλάδα	0,8348	Ήπειρος	1,0186
20	Lens Thesalias - L01	Θεσσαλία	Θεσσαλία	0,8416	Βόρεια Ελλάδα	1,1498
21	Lens Thessalias - L18	Θεσσαλία	Θεσσαλία	0,8628	Αμερικάνικη Ήπειρος	1,2025
22	Lens Thivon - L05	Στερεά Ελλάδα	Στερεά Ελλάδα	0,0000	Θεσσαλία	1,4057
23	Lens Trofino - L14	Αμερικάνικη Ήπειρος	Αμερικάνικη Ήπειρος	0,9141	Ευρώπη	1,1130
24	Lens Tsothli - L02	Βόρεια Ελλάδα	Αμερικάνικη Ήπειρος	0,6113	Θεσσαλία	0,9236

Πίνακας 6.5.4: Αποτελέσματα δεύτερης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης.

Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνονται οι αποστάσεις μεταξύ μερικών δειγμάτων στην διαχωριστική ανάλυση:



Σχήμα 6.5.6: Αποστάσεις μερικών δειγμάτων της δεύτερης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης.

Στην συνέχεια παραθέτονται οι αποστάσεις των δειγμάτων από τις κύριες συνιστώσες 1 και 2

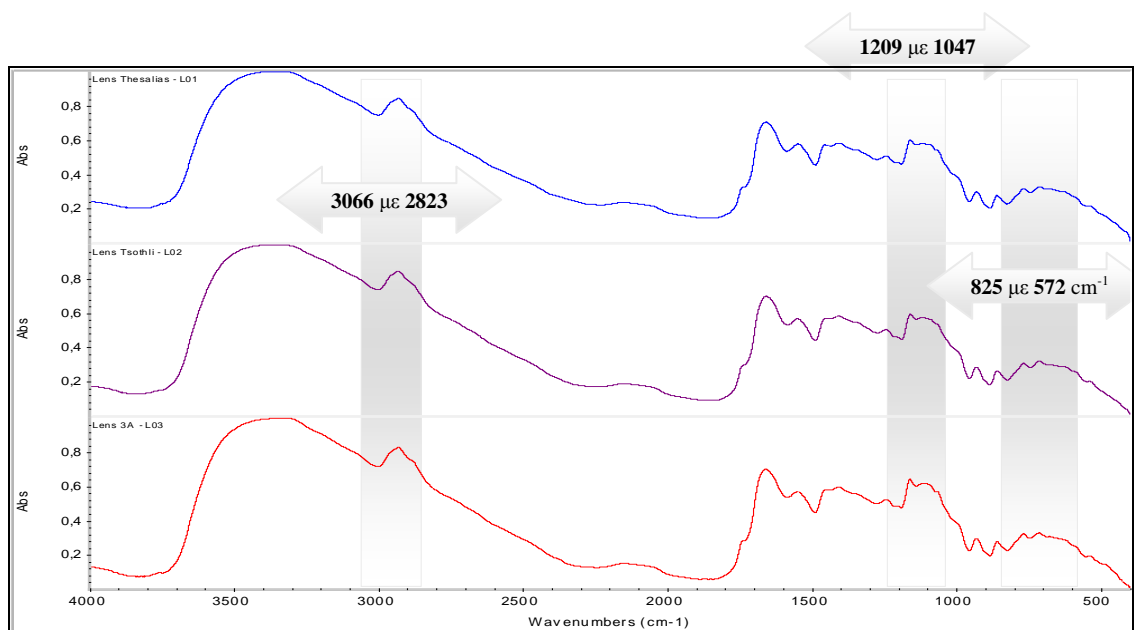
Index	Spectrum Title	Απόσταση από πρώτη κύρια συνιστώσα	Απόσταση από δεύτερη κύρια συνιστώσα
1	Lens 3A - L03	-0,30924	0,17465
2	Lens Bio Italy - L15	-0,21894	-0,01359
3	Lens Canada - L06	0,20391	0,01685
4	Lens Canada - L16	-0,01557	-0,26213
5	Lens Dimitra Kozanis - L22	-0,19305	0,09503
6	Lens Eglouvis - L24	0,16089	-0,09833
7	Lens Evrou - L17	0,19927	0,04540
8	Lens Green Eston- L08	0,16875	0,08372
9	Lens Kastorias - L10	0,08210	0,05092
10	Lens Larisa - L07	0,30400	-0,02772
11	Lens Larisas - L20	0,07916	-0,13807
12	Lens Prevezas - L23	0,02580	-0,00116
13	Lens Red Turkish - L12	-0,01772	-0,01883
14	Lens Red Xanthi - L13	-0,34180	-0,10677
15	Lens Richlea Canada 3A L11	-0,11933	0,02141
16	Lens Samos - L04	0,01495	-0,02263
17	Lens Samos Kozanis - L21	-0,01952	0,01916
18	Lens Samos Madoudiou - L19	0,24764	0,14776
19	Lens Samos3A - L09	0,12471	-0,02626
20	Lens Thesalias - L01	0,06106	-0,01107
21	Lens Thessalias - L18	-0,08191	0,04698

Index	Spectrum Title	Απόσταση από πρώτη κύρια συνιστώσα	Απόσταση από δεύτερη κύρια συνιστώσα
22	Lens Thivon - L05	0,01820	-0,01472
23	Lens Trofino - L14	-0,37771	-0,03643
24	Lens Tsothli - L02	0,02932	-0,09658

Πίνακας 6.5.5: Αποστάσεις δειγμάτων από τις κύριες συνιστώσες 1 και 2 της δεύτερης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης.

6.6 Αποτελέσματα διαχωριστικής ανάλυσης με βάση εγχώρια ή αλλοδαπή προέλευση

Στην τρίτη μέθοδο διαχωριστικής ανάλυσης που αναπτύχθηκε στο λογισμικό TQ Analyst Professional Edition (7.2.0.161 Release, Thermo Electron Corp.), χρησιμοποιήθηκαν οι περιοχές του φάσματος των δειγμάτων α) από τα 3066 cm^{-1} έως τα 2823 cm^{-1} που αντιστοιχεί στην περιοχή των -C-H , β) από τα 1209 cm^{-1} έως τα 1047 cm^{-1} όπου αντιστοιχεί στο C-O των σακχάρων και των εστέρων και γ) από τα 825 cm^{-1} έως τα 572 cm^{-1} (χρησιμοποιήθηκε η πρώτη παράγωγος των φασμάτων) όπου παρατηρούνται οι δονήσεις αιώρησης των $\text{-CH}_2\text{-}$ (σχήμα 6.6.1). Οι διαφορές στα φάσματα των δειγμάτων οφείλονται κατά κύριο λόγο σε διαφορετική περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες, σάκχαρα και λιπαρά οξέα στην κάθε ποικιλία φακής.



Σχήμα 6.6.1: Τμήμα φάσματος δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκε στην τρίτη μέθοδο διαχωριστικής ανάλυσης.

Τα δείγματα χωρίστηκαν σε συνολικά δύο κλάσεις οι οποίες φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

Index	Class name	Abbrev
1	Ξένες Φακές	C0
2	Ελληνικές Φακές	C1

Πίνακας 6.6.1: Κλάσεις δειγμάτων τρίτης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης.

Στον **πίνακα 6.6.2** φαίνεται η ταξινόμηση των δειγμάτων που έγινε σύμφωνα με τις κλάσεις που αναπτύχθηκαν:

Index	Title	Usage	Class
1	Lens 3A - L03	Calibration	Ξένες φακές
2	Lens Bio Italy - L15	Calibration	Ξένες φακές
3	Lens Canada - L06	Calibration	Ξένες φακές
4	Lens Canada - L16	Calibration	Ξένες φακές
5	Lens Dimitra Kozanis - L22	Calibration	Ελληνικές φακές
6	Lens Eglouvis - L24	Calibration	Ελληνικές φακές
7	Lens Evrou - L17	Calibration	Ελληνικές φακές
8	Lens Green Eston- L08	Calibration	Ξένες φακές
9	Lens Kastorias - L10	Calibration	Ελληνικές φακές
10	Lens Larisa - L07	Calibration	Ελληνικές φακές
11	Lens Larisas - L20	Calibration	Ελληνικές φακές
12	Lens Prevezas - L23	Calibration	Ελληνικές φακές
13	Lens Red Turkish - L12	Calibration	Ξένες φακές
14	Lens Red Xanthi - L13	Calibration	Ελληνικές φακές
15	Lens Richlea Canada 3A L11	Calibration	Ξένες φακές
16	Lens Samos - L04	Calibration	Ελληνικές φακές
17	Lens Samos Kozanis - L21	Calibration	Ελληνικές φακές
18	Lens Samos Madoudiou - L19	Calibration	Ελληνικές φακές
19	Lens Samos3A - L09	Calibration	Ελληνικές φακές
20	Lens Thesalias - L01	Calibration	Ελληνικές φακές
21	Lens Thessalias - L18	Calibration	Ελληνικές φακές
22	Lens Thivon - L05	Calibration	Ελληνικές φακές
23	Lens Trofino - L14	Calibration	Ξένες φακές
24	Lens Tsothli - L02	Calibration	Ελληνικές φακές

Πίνακας 6.6.2: Ταξινόμηση δειγμάτων στις χωριζόμενες κλάσεις της τρίτης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης

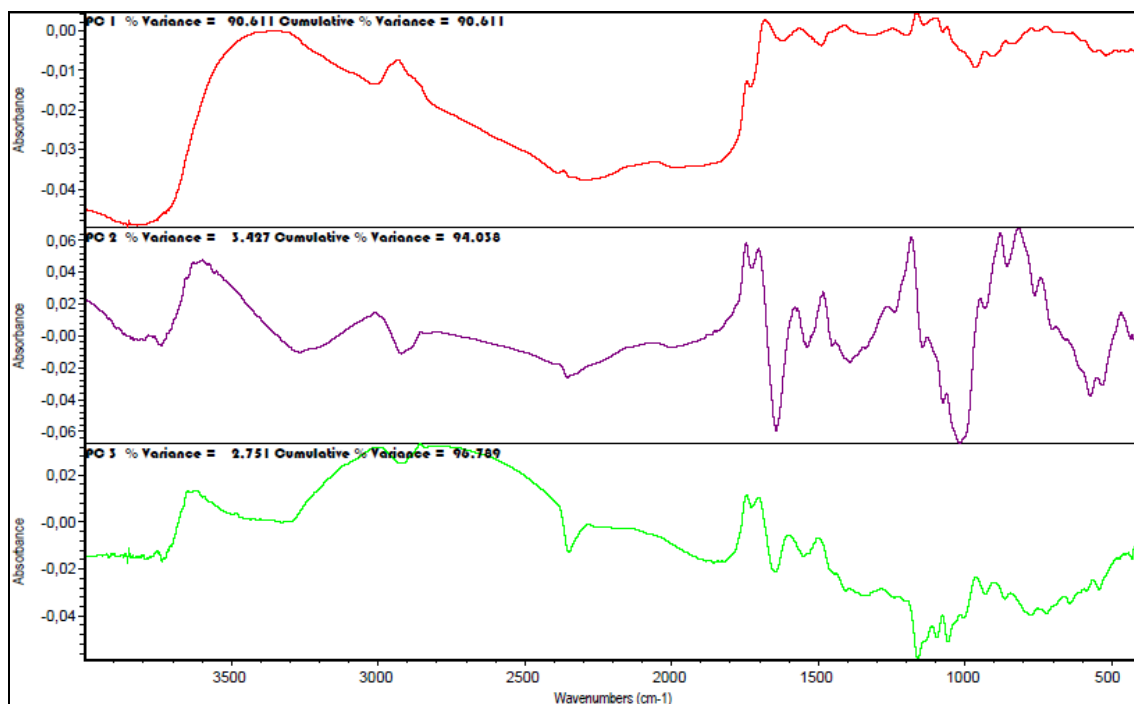
Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι κύριες συνιστώσες που αναπτύχθηκαν από την πρώτη μέθοδο. Στην στήλη Full Spectrum Contribution φαίνεται η συμβολή του φάσματος των κύριων συνιστωσών στην μέθοδο, δηλαδή το ποσοστό του συνόλου της φασματικής μεταβολής

που περιγράφει, ενώ στην στήλη Analysis Region Contribution φαίνεται το ποσοστό της φασματικής μεταβολής που περιγράφει μόνο στην περιοχή που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί στην μέθοδο:

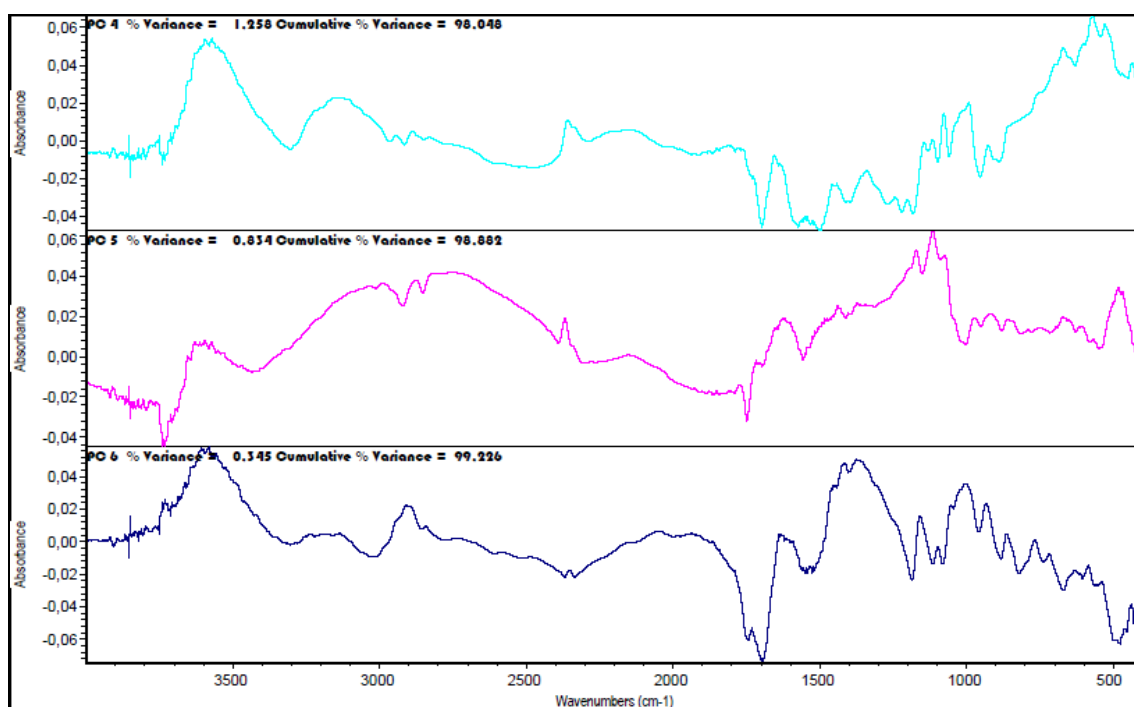
Principal Component	Full Spectrum Contribution	Analysis Region Contribution
1	90,6114	37,6525
2	94,0382	70,4950
3	96,7895	91,7822
4	98,0478	97,0817
5	98,8816	98,8001
6	99,2264	99,2456
7	99,4855	99,5457
8	99,6224	99,6928
9	99,7183	99,8054
10	99,7902	99,9617

Πίνακας 6.6.3: Κύριες συνιστώσες τρίτης μεθόδου

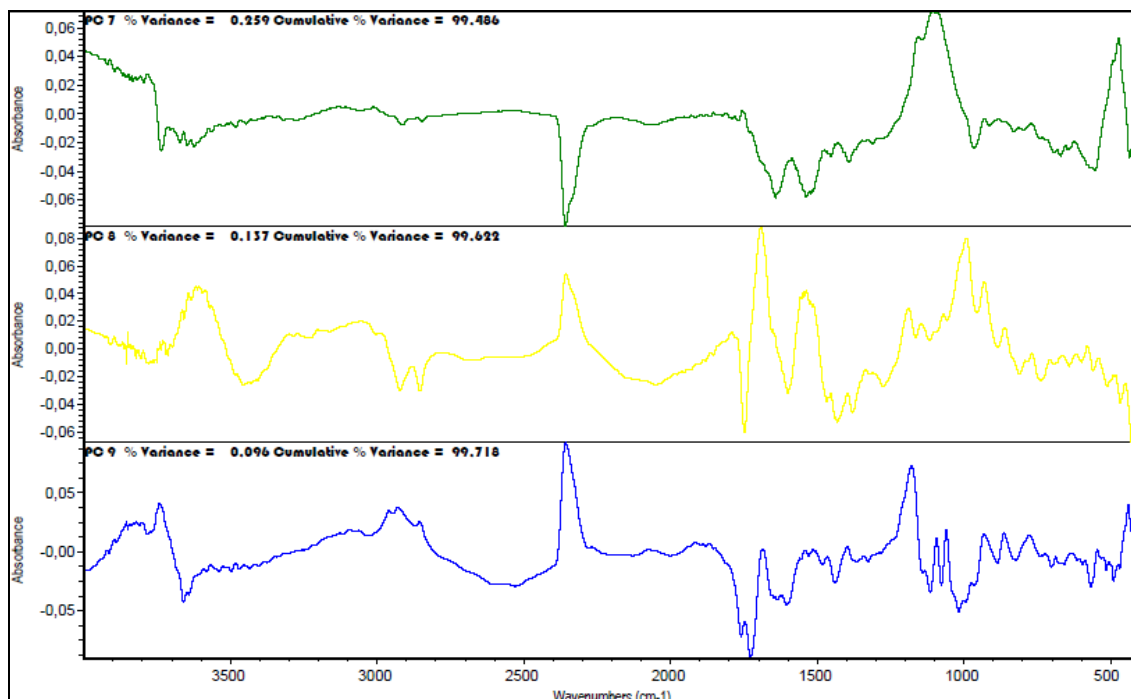
Παρατηρούμε πως οι περισσότερες κύριες συνιστώσες που χρησιμοποιήθηκαν περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής τόσο στο σύνολο του φάσματος του δείγματος όσο και στην περιοχή που επιλέχθηκε από τα πρότυπα δείγματα να χρησιμοποιηθεί στην μέθοδο. Η πρώτη και η δεύτερη κύρια συνιστώσα προσφέρουν μικρή σχετικά ποσότητα φασματικής πληροφορίας σε κάποιες από τις περιοχές του φάσματος που επιλέχθηκαν σε σχέση με τις υπόλοιπες συνιστώσες και για αυτό το λόγο είναι ικανή να περιγράψει η πρώτη μόνο το 37% της φασματικής μεταβολής ενώ η δεύτερη το 70%. Στην συνέχεια παραθέτονται τα φάσματα των κύριων συνιστωσών ώστε να διαπιστωθεί πως η περιοχή του φάσματος που χρησιμοποιήθηκε περιέχει σημαντικές φασματικές πληροφορίες και για αυτό το λόγο οι περισσότερες κύριες συνιστώσες είναι ικανές να περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής:



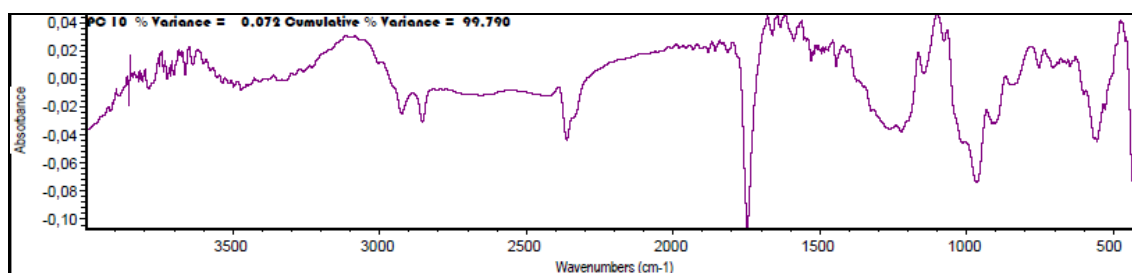
Σχήμα 6.6.2: Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 1,2,3



Σχήμα 6.6.3: Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 4,5,6



Σχήμα 6.6.4: Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 7,8,9



Σχήμα 6.6.5: Φάσμα FT-IR κύριας συνιστώσας 10

Στα **σχήματα 6.6.2 – 6.6.5** παρατηρούμε ότι τα φάσματα των κύριων συνιστωσών παρουσιάζουν μεταξύ τους μία έντονη διαφοροποίηση στην περιοχή 2900 cm^{-1} όπου είναι η περιοχή του -C-H , στην περιοχή 1200 cm^{-1} όπου είναι η περιοχή -C-O και στην περιοχή $800\text{ cm}^{-1} - 600\text{ cm}^{-1}$ όπου παρατηρούνται οι δονήσεις αιώρησης των $\text{-CH}_2\text{-}$. Συνεπώς οι κύριες συνιστώσες αποδίδουν την φασματική πληροφορία που έχουν λάβει από τα φάσματα των πρότυπων δειγμάτων και οφείλονται σε εστέρες, πρωτεΐνες και σάκχαρα της φακής. Σε αντίθεση με τις άλλες κύριες συνιστώσες, η πρώτη κύρια συνιστώσα δεν παρουσιάζει σημαντικές πληροφορίες από τα 1200 cm^{-1} και κάτω, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να περιγράψει σημαντικό ποσοστό φασματικής μεταβολής. Στην ίδια κατεύθυνση είναι και η δεύτερη κύρια συνιστώσα η οποία παρουσιάζει λίγες πληροφορίες στα 2900 cm^{-1} και στην περιοχή $800\text{ cm}^{-1} - 600\text{ cm}^{-1}$.

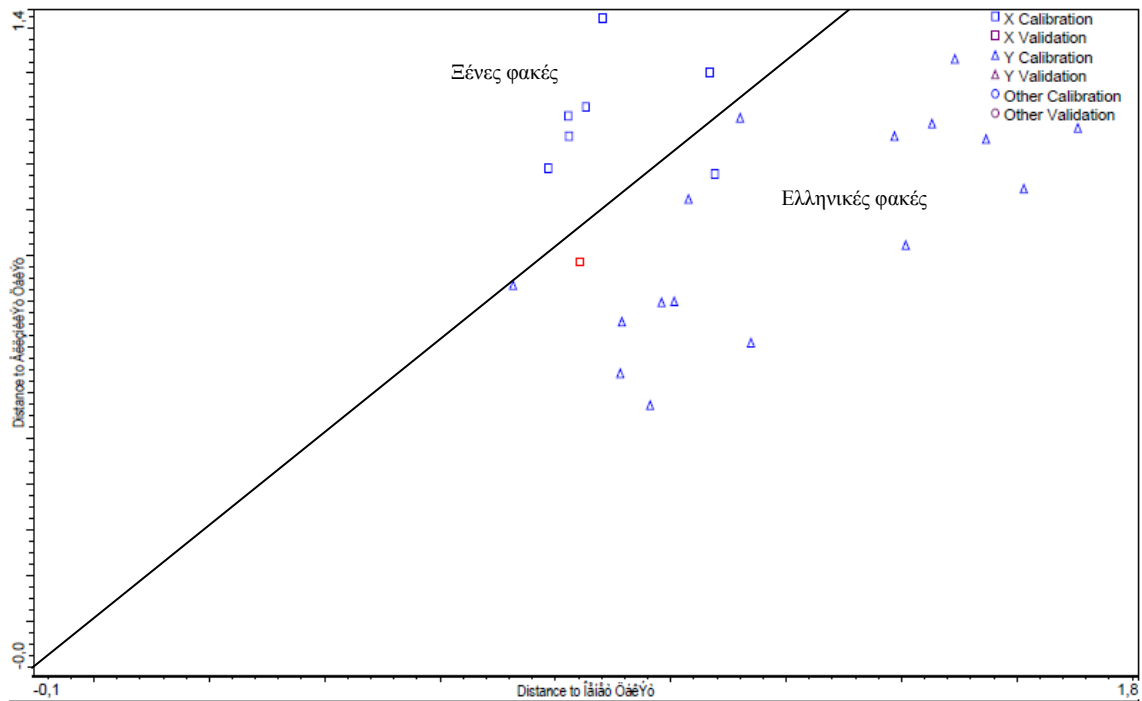
Τα αποτελέσματα της τρίτης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης που αναπτύχθηκε είχαν ποσοστό επιτυχίας 91,6% με λανθασμένα υπολογισμένα δείγματα το L-13 όπου από ποικιλία κόκκινης φακής Ξάνθης Ελληνική, αναγνωρίστηκε από την μέθοδο ως ξένη ποικιλία και το L-02 όπου από Ελληνική ποικιλία Τσότγλι, αναγνωρίστηκε ως ξένη ποικιλία. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης:

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	Lens 3A - L03	Ξένες φακές	Ξένες φακές	1,0682	Ελληνικές φακές	1,3007
2	Lens Bio Italy - L15	Ξένες φακές	Ξένες φακές	0,8817	Ελληνικές φακές	1,4216
3	Lens Canada - L06	Ξένες φακές	Ξένες φακές	0,8418	Ελληνικές φακές	0,8872
4	Lens Canada - L16	Ξένες φακές	Ξένες φακές	1,0762	Ελληνικές φακές	1,0796
5	Lens Dimitra Kozanis - L22	Ελληνικές φακές	Ελληνικές φακές	1,1622	Ξένες φακές	1,3879
6	Lens Eglouvis - L24	Ελληνικές φακές	Ελληνικές φακές	1,1804	Ξένες φακές	1,7058
7	Lens Evrou - L17	Ελληνικές φακές	Ελληνικές φακές	0,7561	Ξένες φακές	0,9153
8	Lens Green Eston-L08	Ξένες φακές	Ξένες φακές	0,7876	Ελληνικές φακές	1,0921
9	Lens Kastorias - L10	Ελληνικές φακές	Ελληνικές φακές	0,8009	Ξένες φακές	1,0060
10	Lens Larisa - L07	Ελληνικές φακές	Ελληνικές φακές	1,3312	Ξένες φακές	1,4927
11	Lens Larisas - L20	Ελληνικές φακές	Ελληνικές φακές	0,7987	Ξένες φακές	0,9841
12	Lens Prevezas - L23	Ελληνικές φακές	Ελληνικές φακές	0,5736	Ξένες φακές	0,9642
13	Lens Red Turkish - L12	Ξένες φακές	Ξένες φακές	0,8529	Ελληνικές φακές	1,2261
14	Lens Red Xanthi - L13	Ελληνικές φακές	Ξένες φακές	1,1203	Ελληνικές φακές	1,2025
15	Lens Richlea Canada 3A L11	Ξένες φακές	Ξένες φακές	0,8223	Ελληνικές φακές	1,2063
16	Lens Samos - L04	Ελληνικές φακές	Ελληνικές φακές	0,7106	Ξένες φακές	1,1391
17	Lens Samos Kozanis - L21	Ελληνικές φακές	Ελληνικές φακές	0,9240	Ξένες φακές	1,4075
18	Lens Samos Madoudiou - L19	Ελληνικές φακές	Ελληνικές φακές	1,1894	Ξένες φακές	1,4529
19	Lens Samos3A - L09	Ελληνικές φακές	Ελληνικές φακές	0,6435	Ξένες φακές	0,9125
20	Lens Thesalias - L01	Ελληνικές φακές	Ελληνικές φακές	1,1558	Ξένες φακές	1,5467

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
21	Lens Thessalias - L18	Ελληνικές φακές	Ελληνικές φακές	1,0249	Ξένες φακές	1,0308
22	Lens Thivon - L05	Ελληνικές φακές	Ελληνικές φακές	1,0474	Ξένες φακές	1,6121
23	Lens Trofino - L14	Ξένες φακές	Ξένες φακές	0,8235	Ελληνικές φακές	1,1618
24	Lens Tsothli - L02	Ελληνικές φακές	Ξένες φακές	0,7266	Ελληνικές φακές	0,8366

Πίνακας 6.6.4: Αποτελέσματα τρίτης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης.

Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνονται οι αποστάσεις μεταξύ μερικών δειγμάτων στην διαχωριστική ανάλυση:



Σχήμα 6.6.6: Αποστάσεις μερικών δειγμάτων της τρίτης μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης.

Στην συνέχεια παραθέτονται οι αποστάσεις των δειγμάτων από τις κύριες συνιστώσες 1 και 2

Index	Spectrum Title	Απόσταση από πρώτη κύρια συνιστώσα	Απόσταση από δεύτερη κύρια συνιστώσα
1	Lens 3A - L03	-0,33919	0,03772
2	Lens Bio Italy - L15	-0,13289	0,17440

Index	Spectrum Title	Απόσταση από πρώτη κύρια συνιστώσα	Απόσταση από δεύτερη κύρια συνιστώσα
3	Lens Canada - L06	0,17364	-0,12375
4	Lens Canada - L16	0,15841	0,33605
5	Lens Dimitra Kozanis - L22	-0,16301	0,15109
6	Lens Eglouvis - L24	0,14014	-0,15670
7	Lens Evrou - L17	0,20676	0,00377
8	Lens Green Eston- L08	0,10579	-0,14148
9	Lens Kastorias - L10	0,11274	0,06951
10	Lens Larisa - L07	0,27955	-0,11822
11	Lens Larisas - L20	0,15043	0,15391
12	Lens Prevezas - L23	-0,01361	-0,13174
13	Lens Red Turkish - L12	-0,18175	-0,03658
14	Lens Red Xanthi - L13	-0,34222	-0,12397
15	Lens Richlea Canada 3A L11	-0,09620	0,07154
16	Lens Samos - L04	0,12336	-0,04311
17	Lens Samos Kozanis - L21	-0,20196	-0,38549
18	Lens Samos Madoudiou - L19	0,07550	-0,20959
19	Lens Samos3A - L09	0,09260	-0,12478
20	Lens Thesalias - L01	-0,00195	-0,06123
21	Lens Thessalias - L18	0,01746	0,24954
22	Lens Thivon - L05	0,09294	0,18373
23	Lens Trofino - L14	-0,31206	0,14455
24	Lens Tsothli - L02	0,05550	0,08083

Πίνακας 6.6.5: Αποστάσεις δειγμάτων από τις κύριες συνιστώσες 1 και 2 της τρίτης μεθόδου

6.7 Δείγματα για την επιβεβαίωση της μεθόδου

Τα δείγματα L-25, L-26 και L-27 χρησιμοποιήθηκαν για να διαπιστωθεί η ορθότητα των μεθόδων που αναπτύχθηκαν. Στον **πίνακα 6.7.1** συνοψίζονται τα αποτελέσματα από την παράμετρο Quantify του TQ Analyst:

Method	Spectrum title	True class name	Calculated class name	Pass / Fail
Ποικιλία σε συνδιασμό με την Γεωγραφική προέλευση	Lens 3A - L25	Lens Canada	Lens Canada	Pass
Ποικιλία σε συνδιασμό με την Γεωγραφική προέλευση	Lens Prevezas - L26	Lens Preveza	Lens 3A	Fail
Ποικιλία σε συνδιασμό με την Γεωγραφική προέλευση	Lens Prevezas - L27	Lens Prevezas	Lens Tsothli	Fail

Method	Spectrum title	True class name	Calculated class name	Pass / Fail
Γεωγραφική προέλευση με βάση την Γεωγραφική Ήπειρο	Lens 3A - L25	Αμερικάνικη Ήπειρος	Στερεά Ελλάδα	Fail
Γεωγραφική προέλευση με βάση την Γεωγραφική Ήπειρο	Lens Prevezas - L26	Ήπειρος	Ασία	Fail
Γεωγραφική προέλευση με βάση την Γεωγραφική Ήπειρο	Lens Prevezas - L27	Ήπειρος	Ήπειρος	Pass
Εγχώρια και Αλλοδαπη προέλευση	Lens 3A - L25	Ξένες φακές	Ελληνικές φακές	Fail
Εγχώρια και Αλλοδαπη προέλευση	Lens Prevezas - L26	Ελληνικές φακές	Ελληνικές φακές	Pass
Εγχώρια και Αλλοδαπη προέλευση	Lens Prevezas - L27	Ελληνικές φακές	Ελληνικές φακές	Pass

Πίνακας 6.7.1: Πίνακας με τα αποτελέσματα των δειγμάτων επιβεβαίωσης μεθόδου

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι μέθοδοι που αναπτύχθηκαν μπορούν να λειτουργήσουν για την γεωγραφική ταξινόμηση των άγνωστων δειγμάτων οσπρίων φακής με μεγαλύτερη ακρίβεια όταν η ταξινόμηση αφορά εγχώριες ή αλλοδαπές ποικιλίες. Η ταξινόμηση έχει μεγαλύτερη επιτυχία όσο περισσότερα είναι τα δείγματα που συλλέγονται για την ανάπτυξη της μεθόδου. Επίσης τα δείγματα επιβεβαίωσης μεθόδου πρέπει να σημειωθεί ότι έχουν παρθεί από την λαϊκή αγορά Περιστερίου που σημαίνει ότι δεν μπορεί να είναι γνωστή με βεβαιότητα η γεωγραφική προέλευσή τους.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι διατροφικές ανάγκες της εποχής, έχουν οδηγήσει σε αυξημένη ζήτηση οικονομικών και υγιεινών πηγών πρωτεϊνών όπως είναι τα όσπρια. Παράλληλα η αυξημένη ζήτηση των οσπρίων στην εγχώρια αγορά έχει οδηγήσει σε έναν όλο και αυξανόμενο όγκο εισαγωγής οσπρίων από τρίτες χώρες. Η οικονομική αξία των εισαγόμενων οσπρίων φακής είναι μικρότερη από αυτή των εγχώριων ποικιλιών με αποτέλεσμα να αποτελεί δέλεαρ για τους εμπόρους, η νοθεία των οσπρίων. Αντικείμενο της παρούσας μελέτης ήταν η ανάπτυξη μίας γρήγορης και οικονομικής μεθόδου για τον προσδιορισμό της γεωγραφικής προέλευσης της φακής.

Η επεξεργασία των σπόρων φακής έγινε με την βοήθεια σφαιρόμυλου ενώ τα φάσματα των δειγμάτων παρελήφθησαν κατευθείαν από την σκόνη των σπόρων με την μέθοδο DRIFT του φασματοφωτομέτρου FT-IR. Τα δείγματα της φακής ταξινομήθηκαν με τρεις διαφορετικούς τρόπους. α) με βάση την γεωγραφική προέλευση σε συνδυασμό με την ποικιλία, β) με βάση την γεωγραφική προέλευση ανά ήπειρο και γ) με βάση την εγχώρια ή εισαγόμενη καλλιέργεια. Στην συνέχεια, με τη βοήθεια της χημειομετρίας (διαχωριστική ανάλυση) αναπτύχθηκε ένα μοντέλο προσδιορισμού γεωγραφικής προέλευσης των δειγμάτων φακής από τα καταγεγραμμένα φάσματα FT-IR, του κονιοποιημένου φυτικού υλικού. Το μοντέλο λειτούργησε με την μεγαλύτερη ακρίβεια στη φασματική περιοχή από τα 2700 έως τα 1700 cm^{-1} και οι αποκλίσεις που έδωσε σε σχέση με την γεωγραφική ταξινόμηση ήταν της τάξεως από 4,2% στην μέθοδο με την μεγαλύτερη ακρίβεια και 12,5% στην μέθοδο με την μικρότερη ακρίβεια.

Η φασματοσκοπία υπερύθρου (FT – IR) με την τεχνική DRIFT και τη βοήθεια της χημειομετρίας φαίνεται ότι λειτουργεί αποτελεσματικά στο προσδιορισμό της γεωγραφικής προέλευσης δειγμάτων φακής. Αναπτύχθηκαν τα τρία μοντέλα διαχωριστικής ανάλυσης τα οποία λειτουργώντας έδειξαν ότι μπορούν να ταξινομήσουν τα δείγματα της φακής και να αναγνωρίσουν την προέλευση άλλων άγνωστων δειγμάτων σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό. Για ασφαλέστερα αποτελέσματα χρειάζεται διεύρυνση της βάσης δεδομένων για τη διαχωριστική ανάλυση, δηλαδή μεγαλύτερος αριθμός δειγμάτων από όλα τα μέρη που καλλιεργείται η φακή.

Ανακεφαλαιώνοντας, συμπεραίνουμε πως η φασματοσκοπία υπερύθρου με την τεχνική DRIFTS σε προσδιορισμούς γεωγραφικής προέλευσης δειγμάτων φακής είναι αρκετά ακριβής, οικονομική και γρήγορη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Διεθνής Βιβλιογραφία

Cubero J.I. (1981). Origin, taxonomy and domestication. In: Webb C., Hawtin G. (eds.) Lentils. CAB, Slough, UK, pp.15-38.

De Pascual-Teresa S., Santos-Buelga C., Rivas-Gonzalo J. C. (2000). Quantitative analysis of flavan-3-ols in Spanish Foodstuffs and Beverages. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 5331-5337.

Duenas M., Sun B., Hernandez T., Estrella I., Spranger M.I. (2003) Proanthocyanidin composition in the seed coat of lentils (*Lens Culinaris L.*). *J. Agric. Food Chem.*, 51, 7999-8004.

Erskine W. (1997). Lessons for breeders from land. *Euphytica* 93: 107-112.

Fiocchetti F., Laddomada B., Roseli M., Crinò P., Lucretti S. (2009). Fingerprinting of three typical macrosperma Italian lentil (*Lens culinaris Medik.*) landraces using fluorescence-based AFLP markers. *Scientia Horticulturae* 121: 383-387.

Furman B.J. (2006). Methodology to establish a composite collection: case study in lentil. *Plant Genetic Resources* 4: 2-12.

Kalogeropoulos N, Andrikopoulos NK, Hassapidou M, Karathanos VT. (2007). Πρακτικά, 3ος τόμος, 5ο Διεθνές Συνέδριο Τεχνολογίας Τροφίμων.

Lampe, J. W. (1999). Health effects of vegetables and fruits: assessing mechanisms of action in human experimental studies. *Am. J. Clin. Nutr.*, 70 (Suppl.), 174-490.

Muehlbauer F. J., Kaiser W.J., Clement S. L., Summerfield R. J. (1995). Production and breeding of lentil. *Advances in Agronomy* 54:283-332.

Muehlbauer F.J., Cho S., Sarker A., McPhee K.E., Coyne C.J., Rajesh P.N., Ford R. (2006). Application of biotechnology in breeding lentil for resistance to biotic and abiotic stress. *Euphytica* 147: 149-165.

- Phillippy, B. Q. (2003). Inositol phosphates in food. *Adv. Food Nutr. Res.*, 45, 1-60.
- Rubeena, Ford R., Taylor P.W.J. (2003). Construction of an intraspecific linkage map of lentil (*Lens culinaris* ssp. *Culinaris*). *Theoretical and Applied Genetics* 107: 910-916.
- Sarker A., Erskine W. (2006). Recent progress in the ancient lentil. *Journal of Agricultural Science* 144: 19-29.
- Saxena M. C., Hawtin G. C. (1981). Morphology and growth pattern. In Webb C. And Hawtin G. (eds.) *Lentils*, CAB International, U. K., pp. 39-52.
- Setchell, K. D.; Brown, N. M.; Lydeking-Olsen, E.(2002). The clinical importance of the metabolite equol a clue to the effectiveness of soy isoflavones. *J. Nutr.*, 132, 3577-3584.
- Sonante G., Pignone D. (2001). Assessment of genetic variation in a collection of lentil using molecular tools. *Euphytica* 120:301-307.
- Toklu F., Bicer B.T., Karakoy T. (2009). Agro-morphological characterization of the Turkish lentil landraces. *African Journal of Biotechnology* 8.
- World Health Organization (2003). *Diet, Nutrition and the Prevention of Chronic Diseases*; WHO Technical Report Series 916, WHO: Geneva, Switzerland.

Ελληνική βιβλιογραφία

- Skoog**, Hollen & Nieman (2005). *Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*. Εκδόσεις Κωσταράκης, έκδοση Ε, Αθήνα, σελ.474-475.
- Δαλιάνης Κ. (1993). *Ψυχανθή για καρπό και σανό*. Αθήνα, σελ. 159-191.
- Ηλιάδης Κωνσταντίνος (2011). *Καλλιέργεια Φακής - Ρεβίθια*. Καστοριά.
- Ραγκούση**-Ιγνατιάδου Βαλεντίνα (2009). *Χημεία φυσικών προϊόντων*. Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα.

Σάλτας Κ. Δημήτριος (2012). Προσδιορισμός του Ροσμαρινικού Οξέος σε Βότανα με την Εφαρμογή της Υγρής Χρωματογραφίας, της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου και της Χημειομετρίας. Μεταπτυχιακή μελέτη. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Παπακώστα-Τασοπούλου Δ. (2005). Ψυχανθή (Καρποδοτικά-Χορτοδοτικά). Θεσσαλονίκη, σελ.105-109, 161-178.

Παππάς Χρήστος (2000). Φασματοσκοπική μελέτη συστατικών του φυτού κενάφ (*Hibiscus cannabinus* L.). Διδακτορική διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Σιδερούδη Θεοχαρία (2006). Φασματοσκοπική Μελέτη Οφθαλμικών Παθήσεων και Ανίχνευση Μορίων Φαρμάκων. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Ταραντίλης Πέτρος (2004). Τεχνικές εκχύλισης και απόσταξης, χρωματογραφικές τεχνικές ενόργανης ανάλυσης - Παραλαβή, διαχωρισμός, απομόνωση, καθαρισμός και ταυτοποίηση φυσικών προϊόντων. Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων (2007). Προοπτικές ανάπτυξης τομέα οσπρίων και κτηνοτροφικών φυτών (Με βάση προτάσεις & συμπεράσματα Περιφερειακών μελετών νέας ΚΑΠ).

Διαδικτυακές πηγές

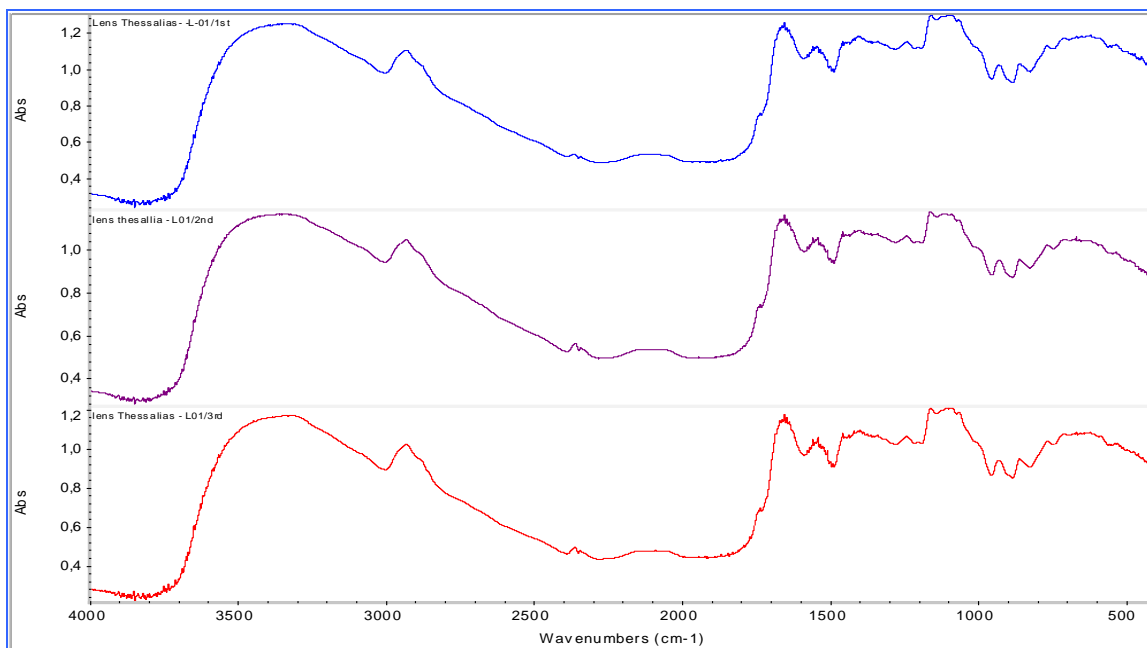
(www.nutrition.med.uoc.gr/drastiriotites/oil_gr/rolos.htm)

www.nut.uoa.gr/Dafnesoftweb (DafneSoftWeb, 2006).

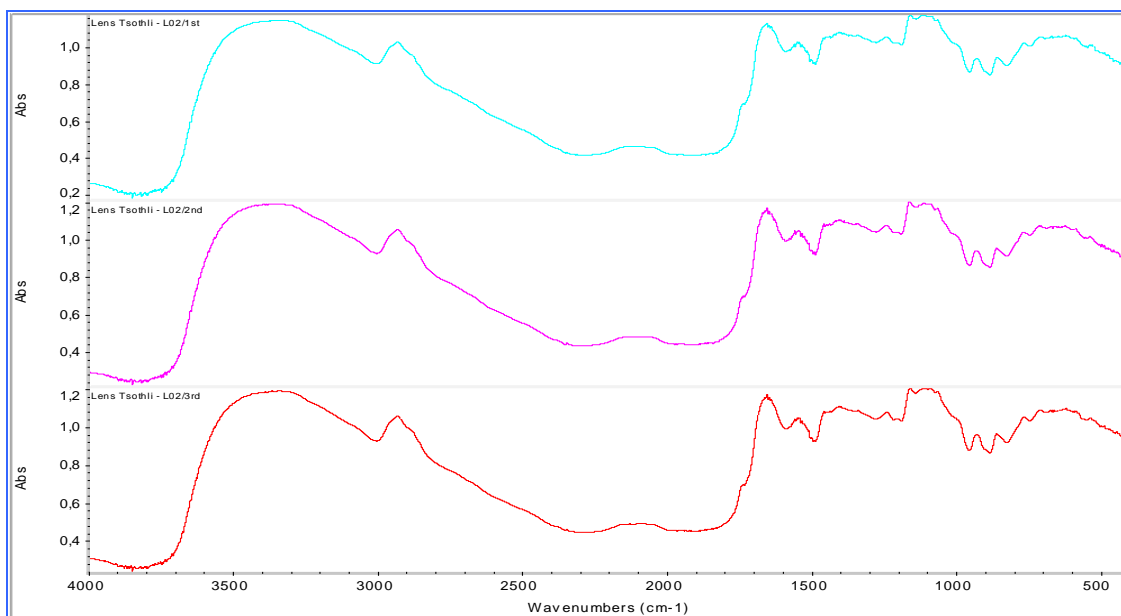
<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ
ΠΡΩΤΟΤΥΠΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

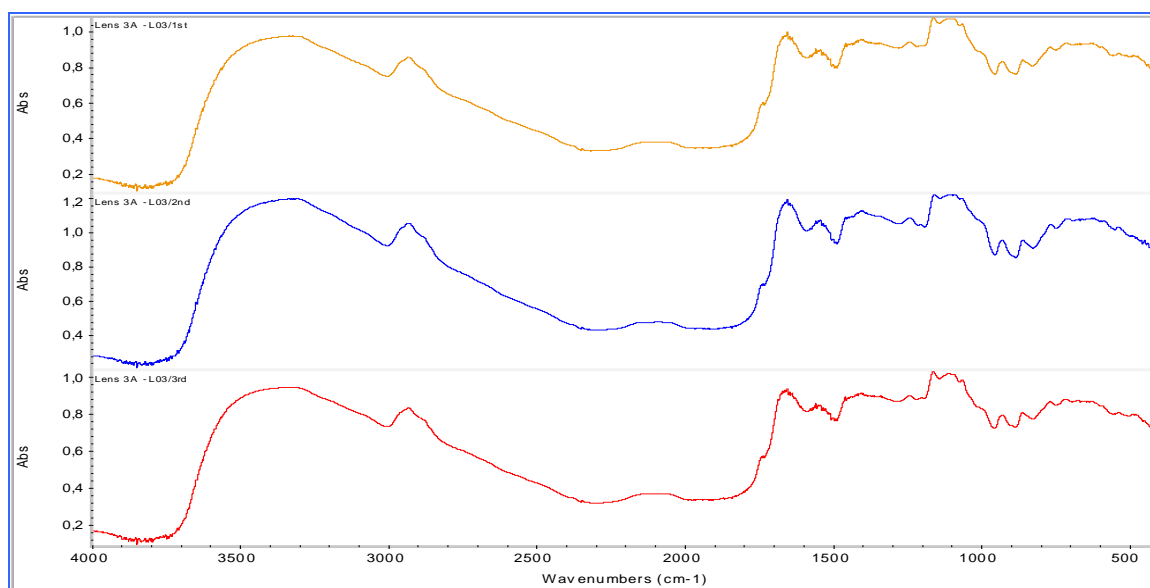
L-01: Φάσματα FT-IR από Φακές χονδρές (Θεσσαλία)



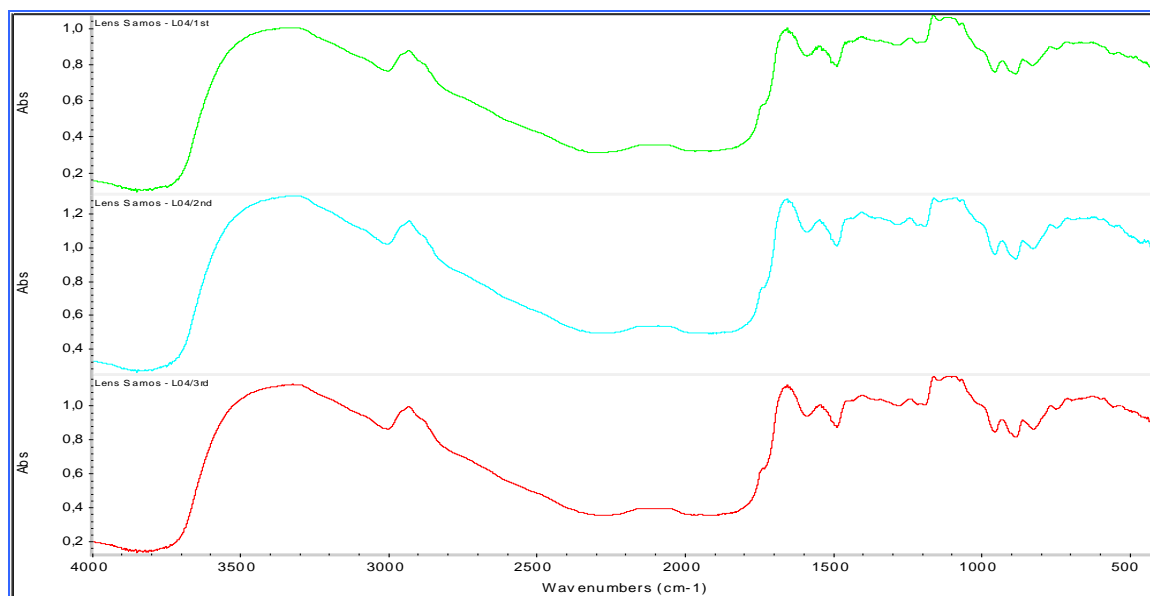
L-02: Φάσματα FT-IR από Φακές ψιλές Τσότγλι Κοζάνης



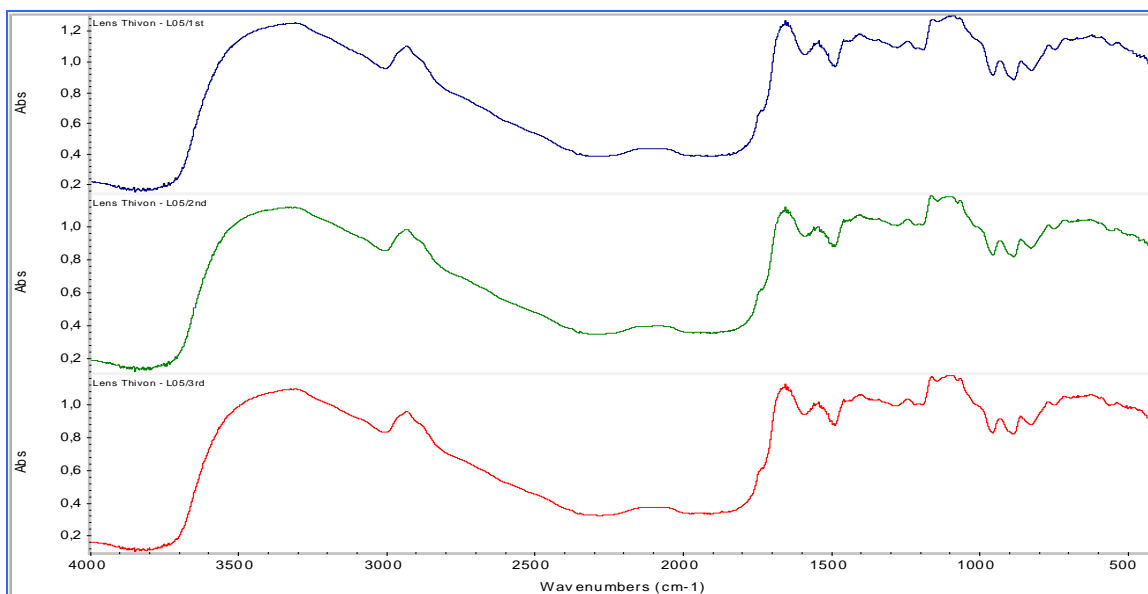
L-03: Φάσματα FT-IR από Φακές ψιλές εισαγωγής εταιρείας 3A



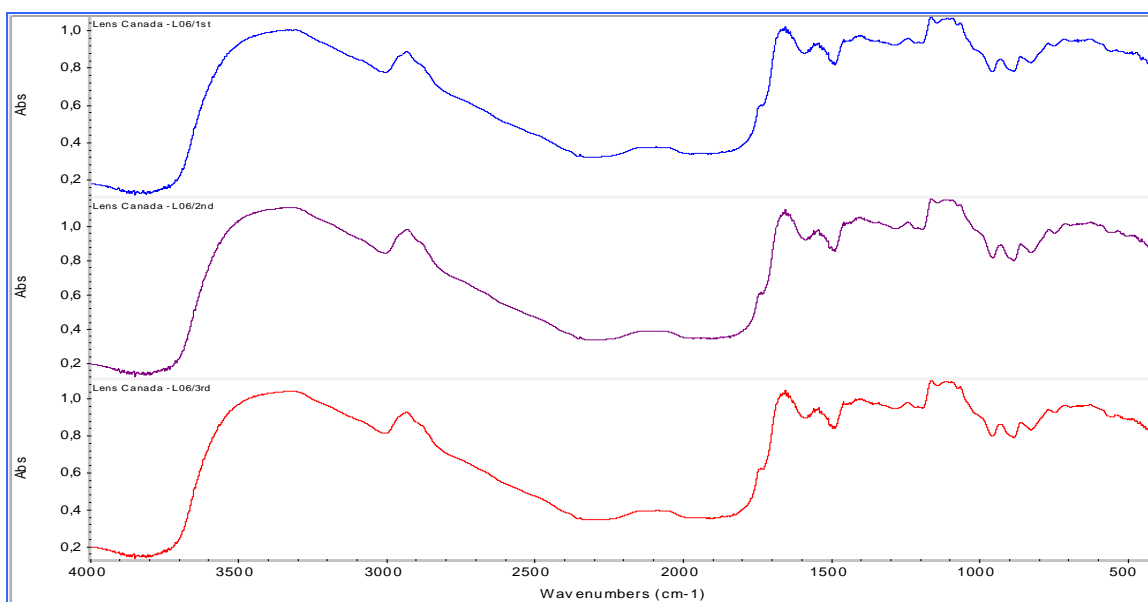
L-04: Φάσματα FT-IR από Φακές ψιλές Σάμος



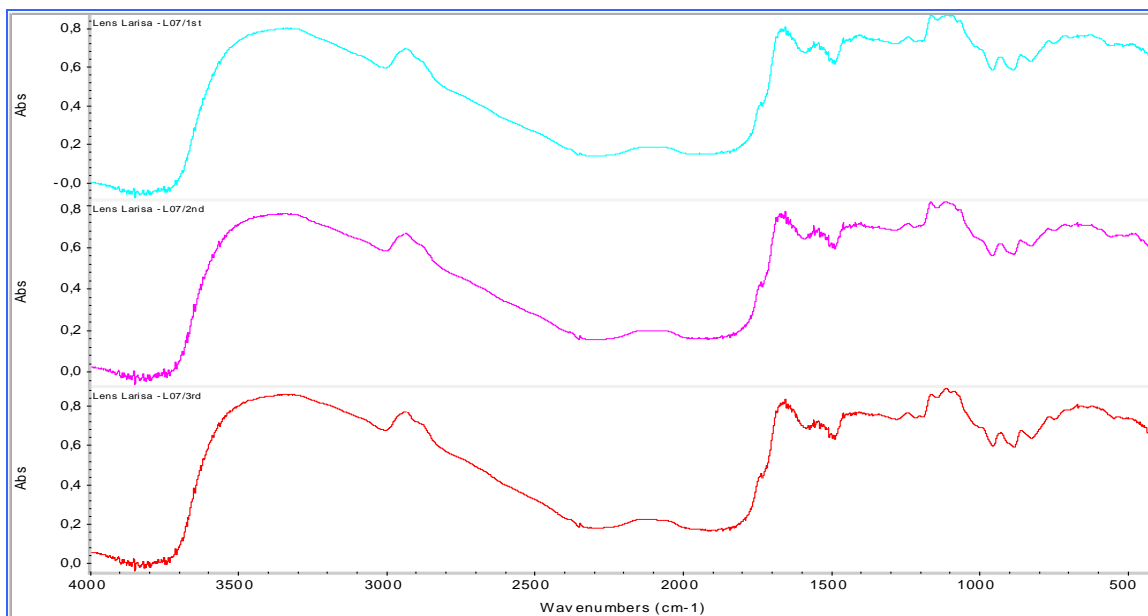
L-05: Φάσματα FT-IR από Φακές ψιλές Θήβας



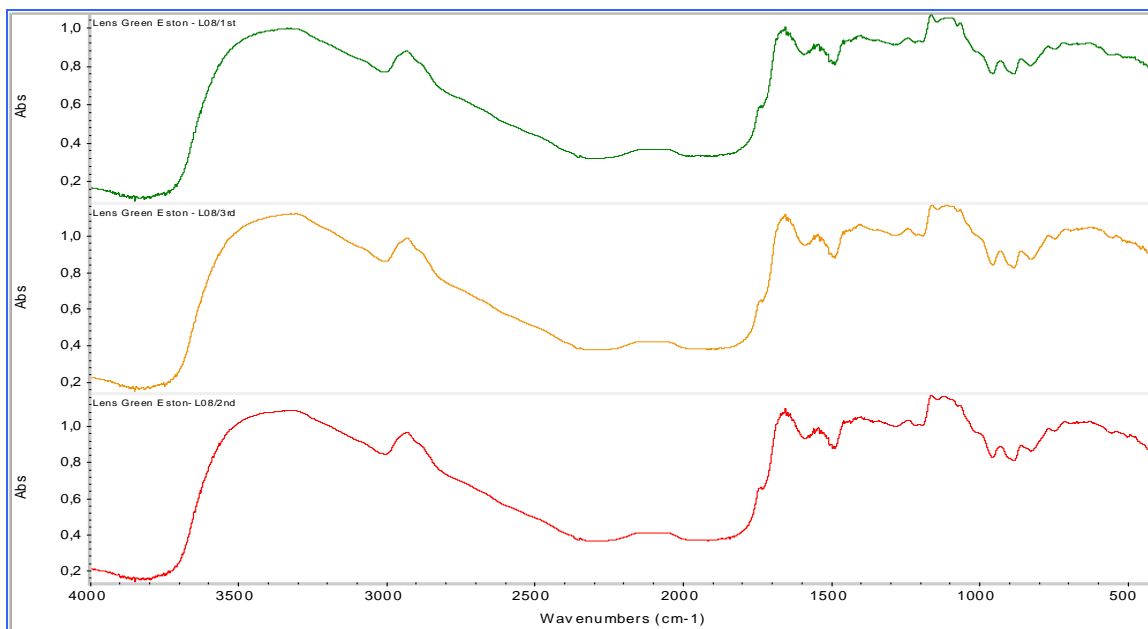
L-06: Φάσματα FT-IR από Φακές χονδρές Καναδά



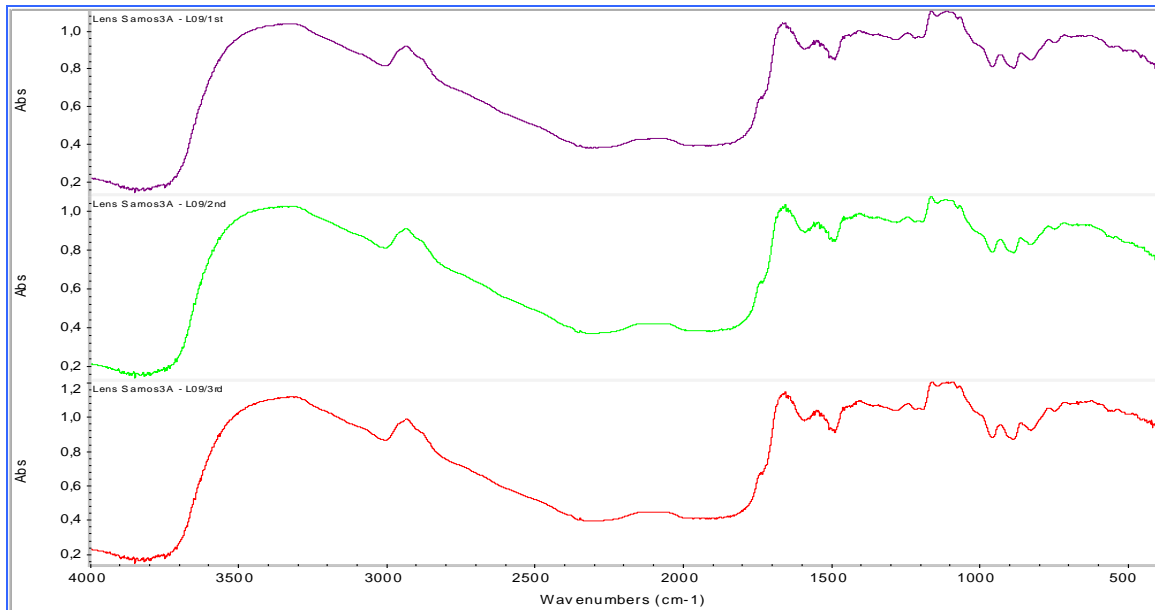
L-07: Φάσματα FT-IR από Φακές ψιλές Λάρισας



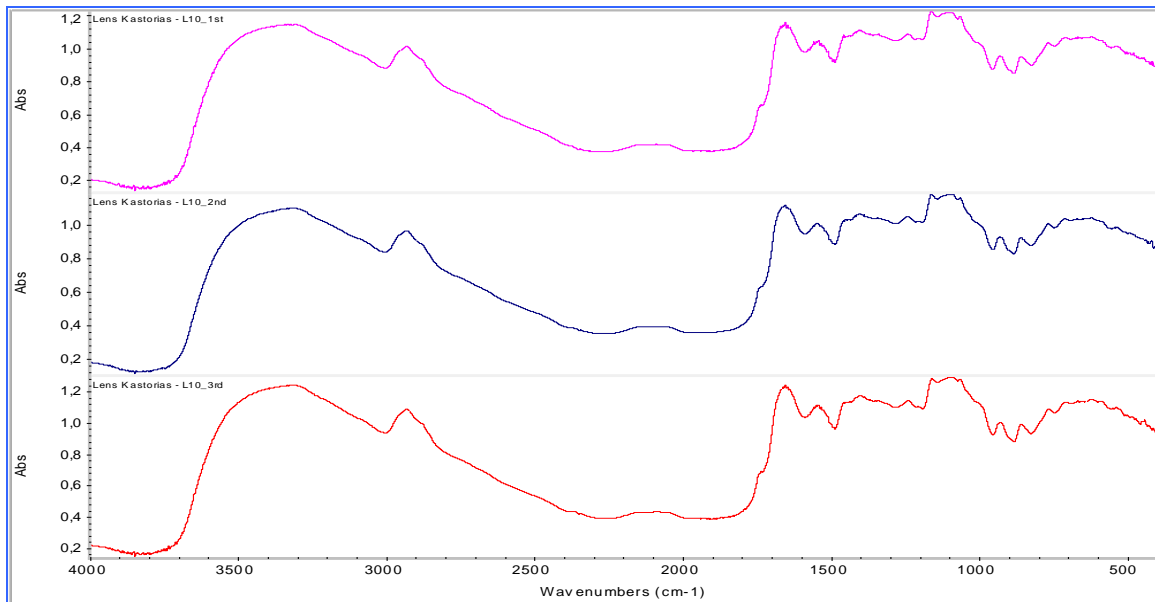
L-08: Φάσματα FT-IR από Φακές ψιλές Green Eston Καναδά



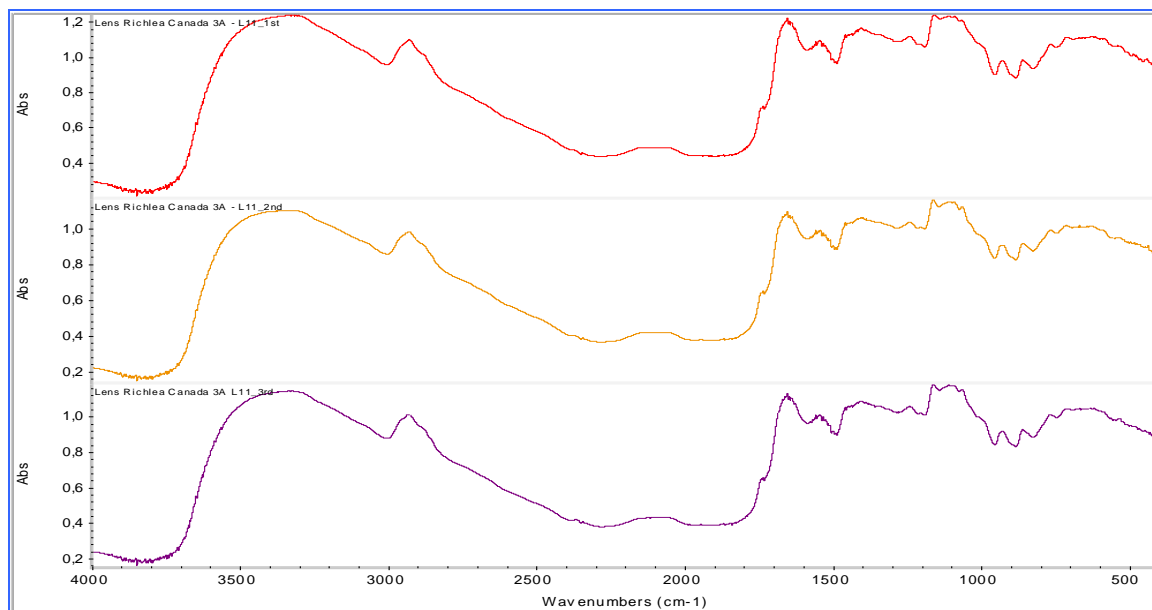
L-09: Φάσματα FT-IR από Φακές ψιλές Σάμος



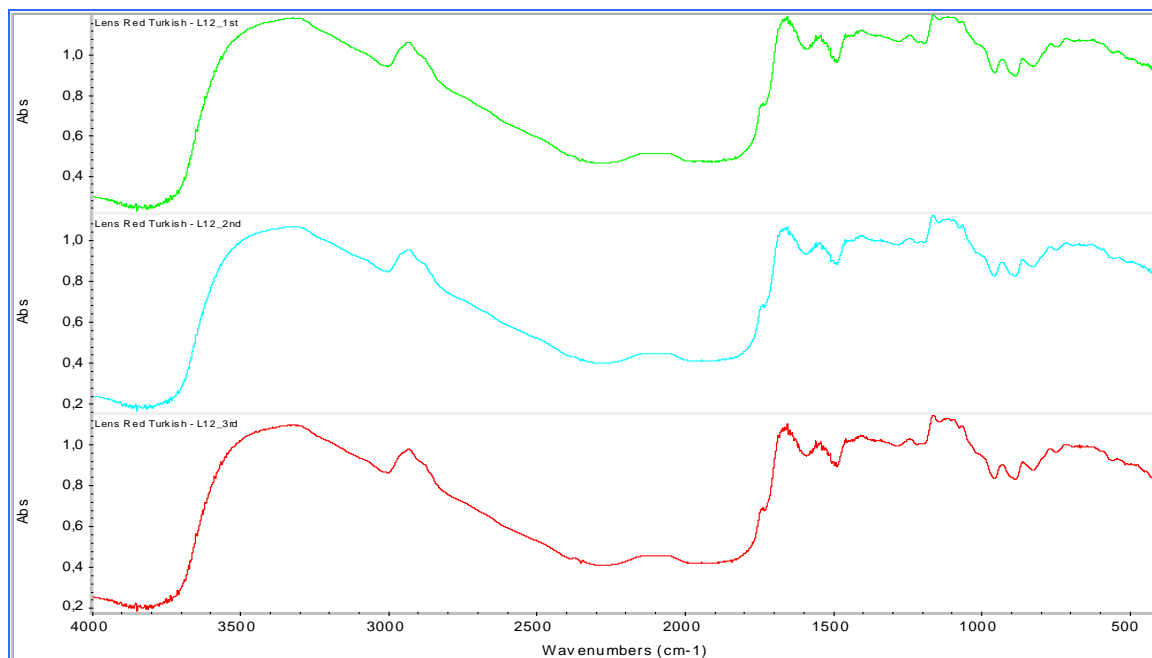
L-10: Φάσματα FT-IR από Φακές ψιλές Καστοριάς



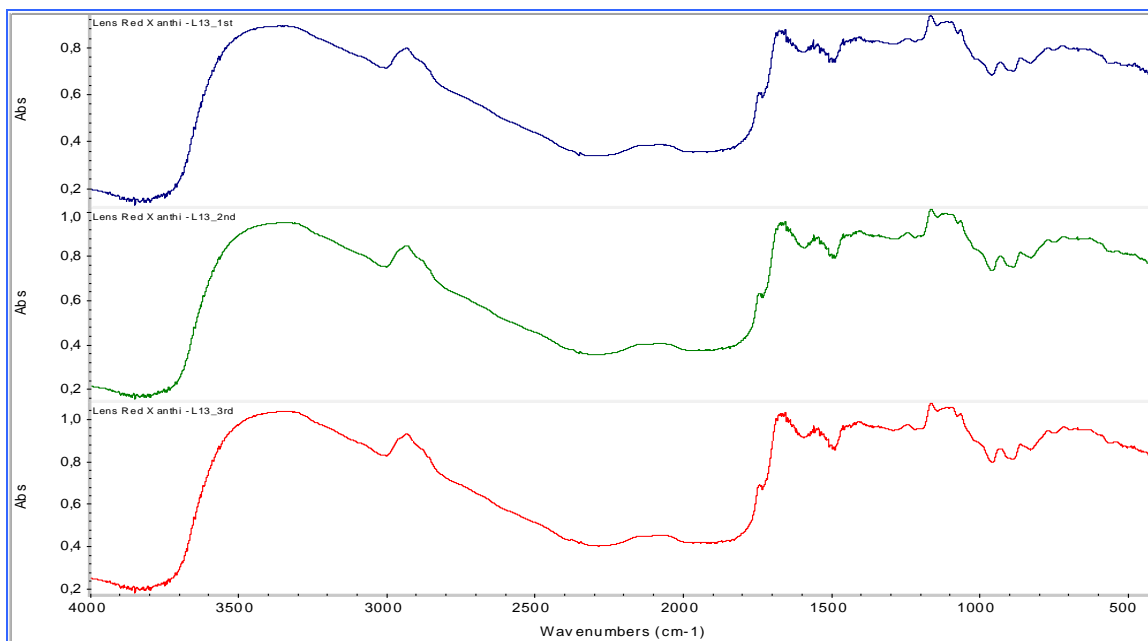
L-11: Φάσματα FT-IR από Φακές χονδρές Richlea Καναδά



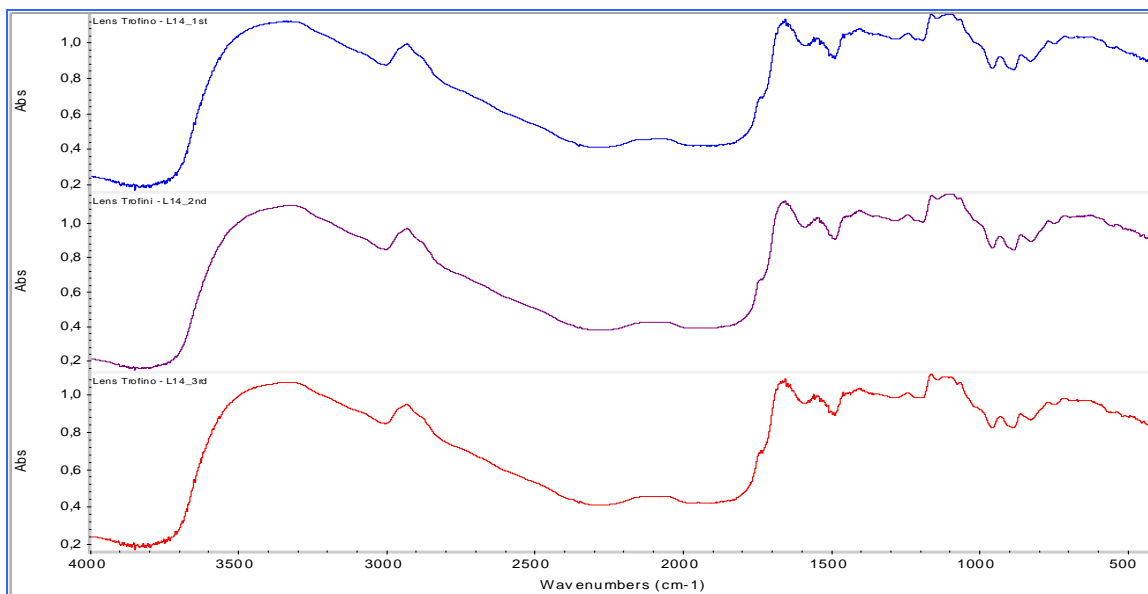
L-12: Φάσματα FT-IR από Φακές κόκκινες Τουρκίας



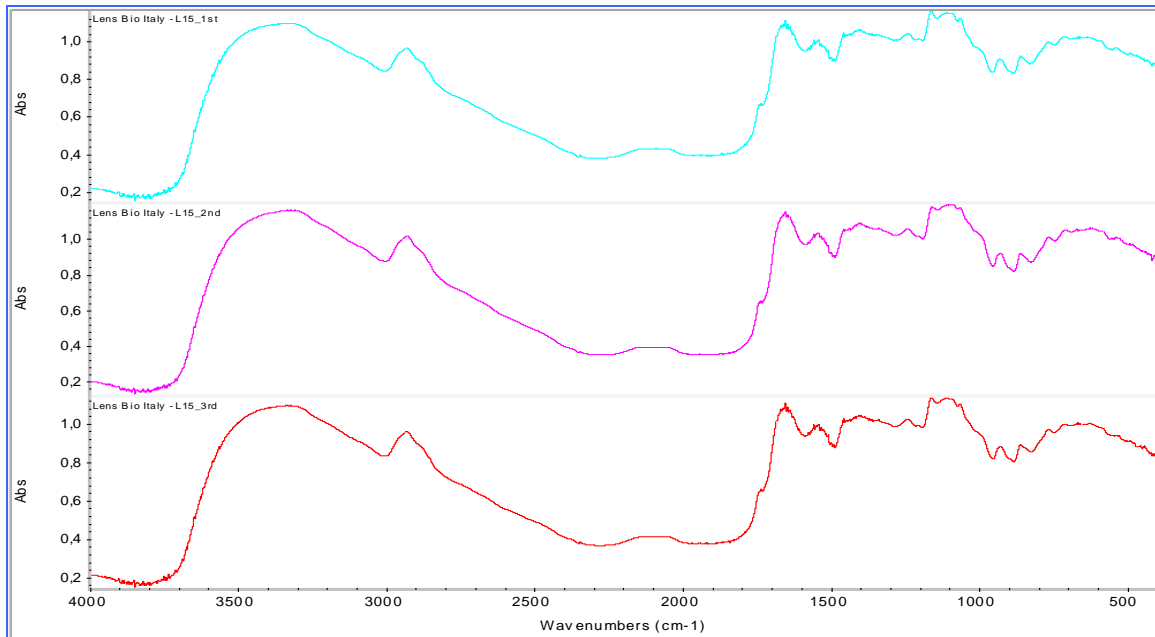
L-13: Φάσματα FT-IR από Φακές κόκκινες Ξάνθης



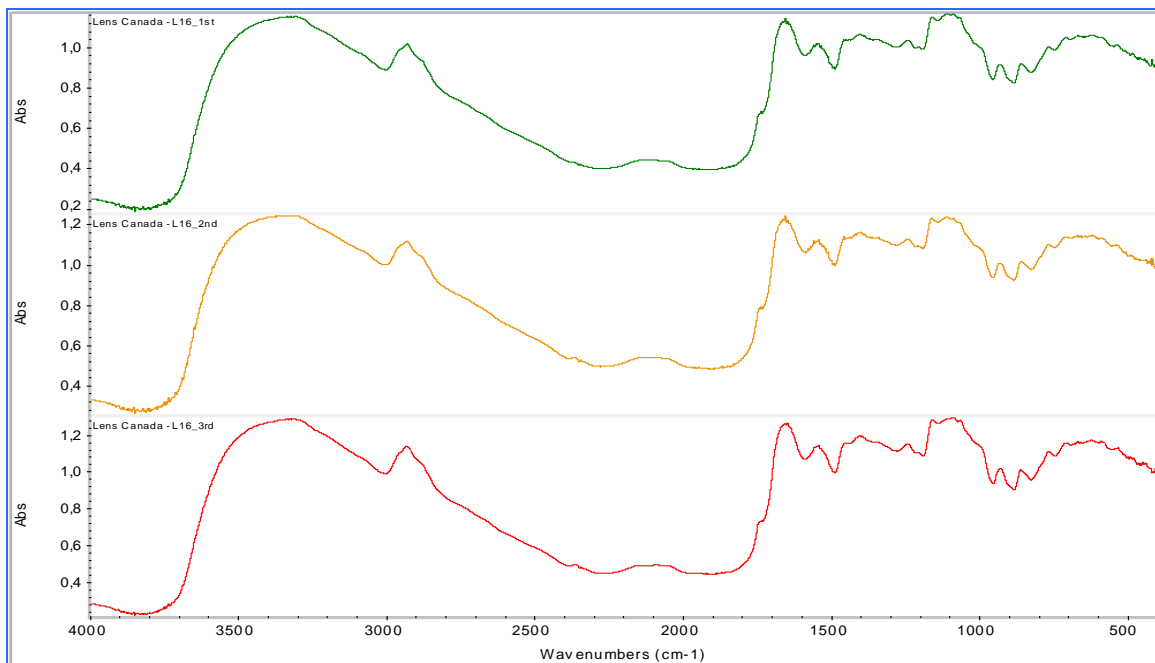
L-14: Φάσματα FT-IR από Φακές ψιλές εισαγωγής



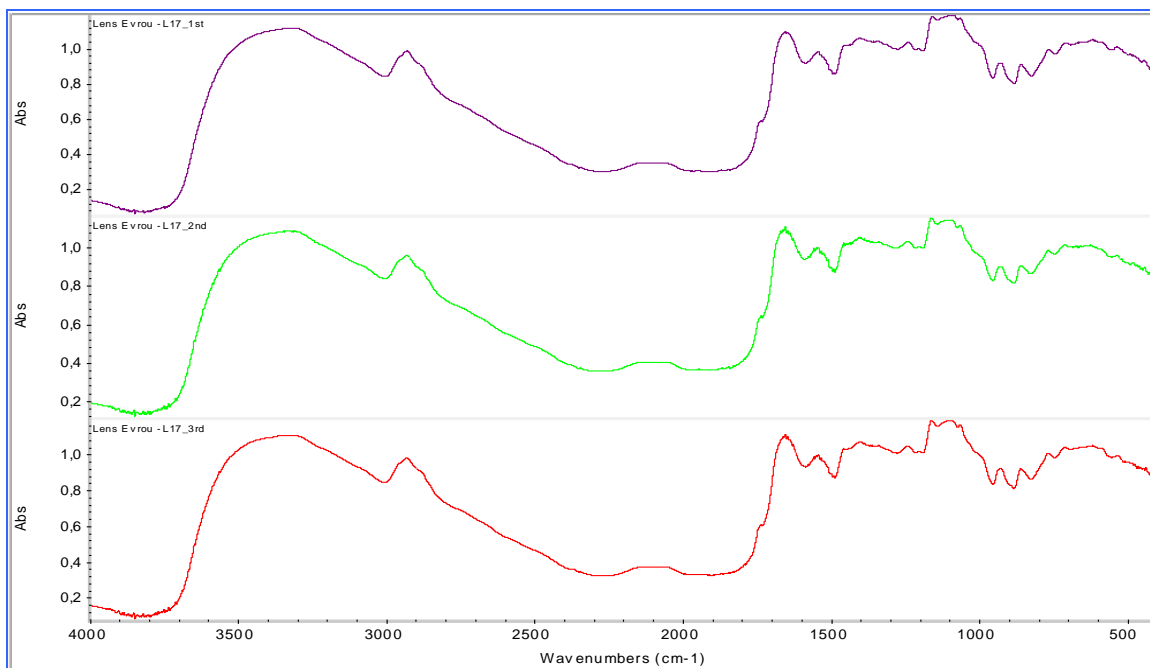
L-15: Φάσματα FT-IR από Φακές βιολογικές Ιταλίας



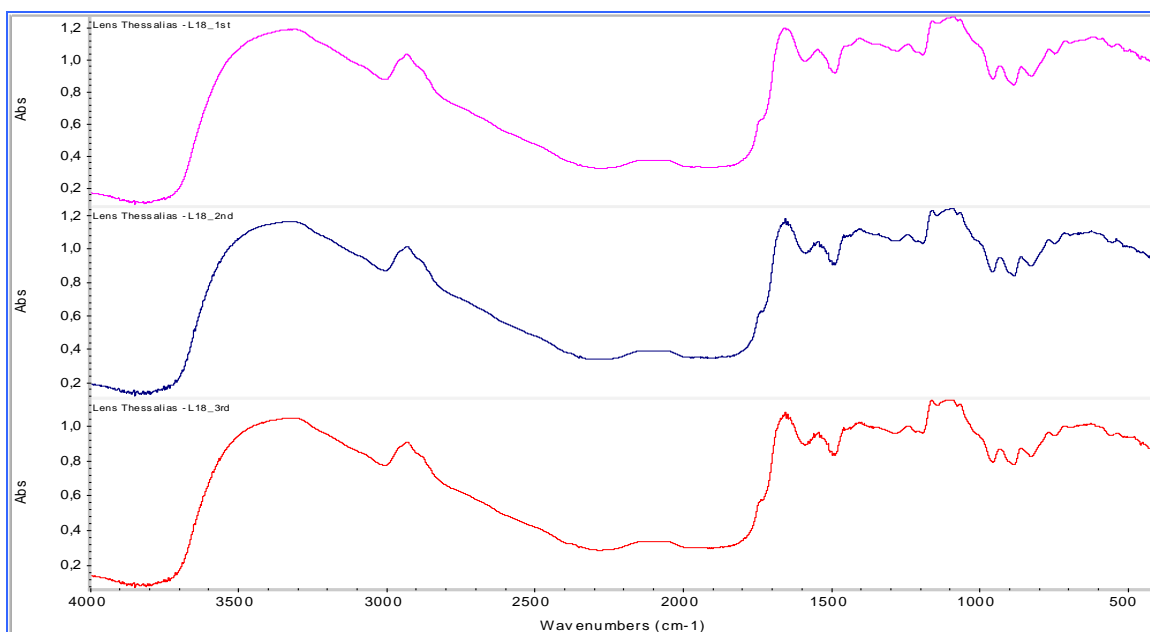
L-16: Φάσματα FT-IR από Φακές ψιλές Καναδά



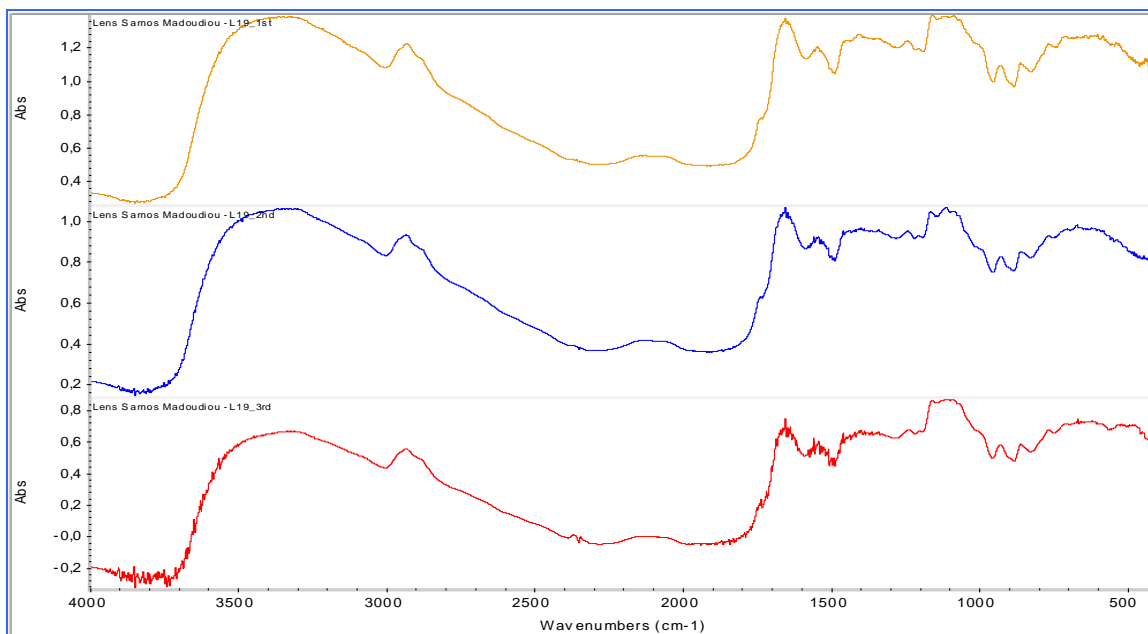
L-17: Φάσματα FT-IR από Φακές ψιλές Έβρου



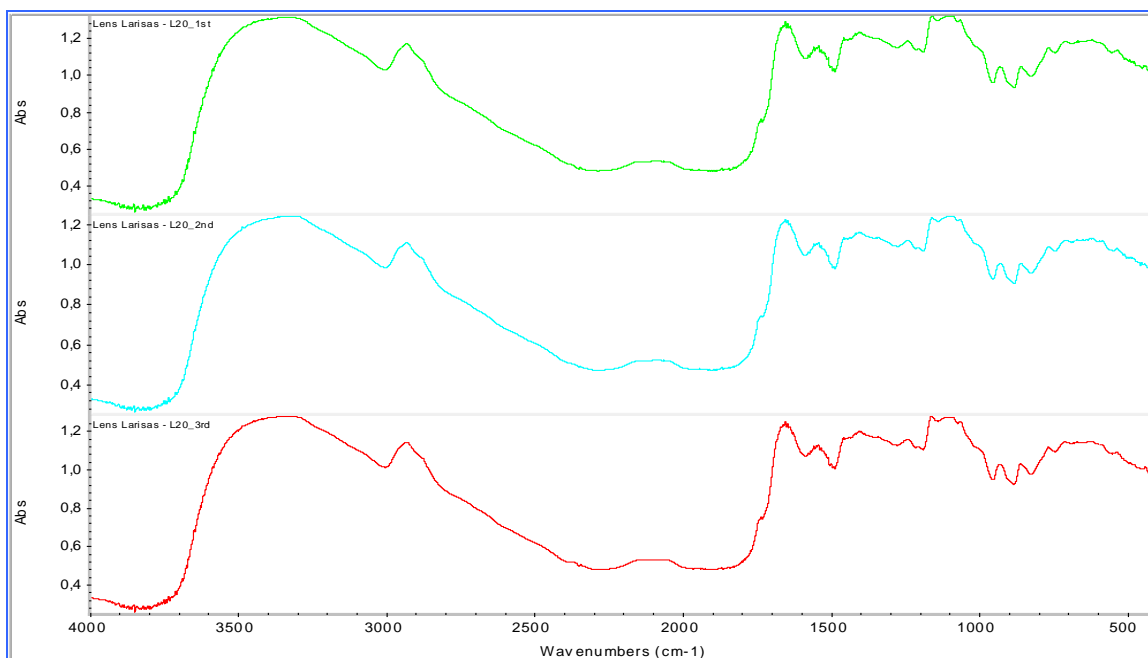
L-18: Φάσματα FT-IR από Φακές ψιλές Θεσσαλίας



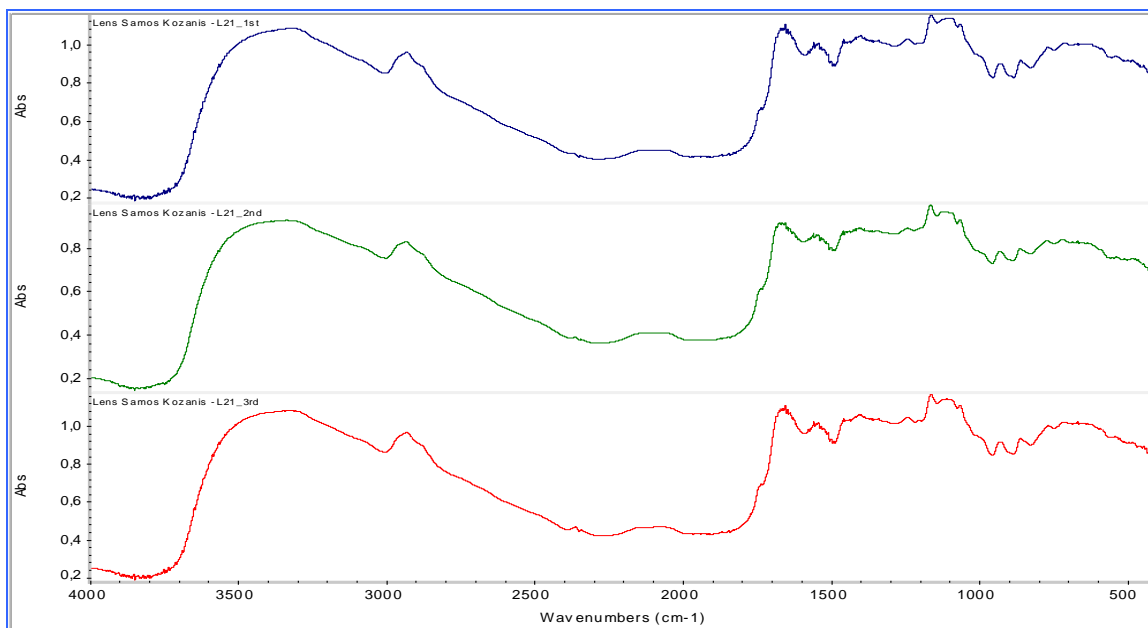
L-19: Φάσματα FT-IR από Φακές ψιλές (Σάμος) Μαντουδίου



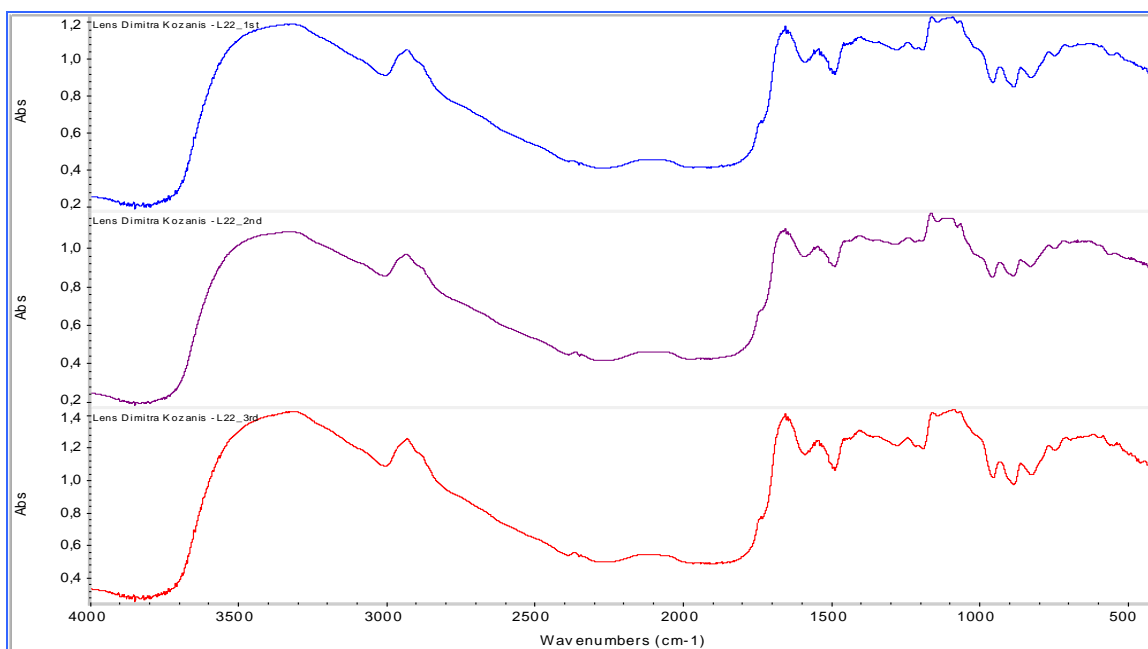
L-20: Φάσματα FT-IR από Φακές ψιλές Λάρισας



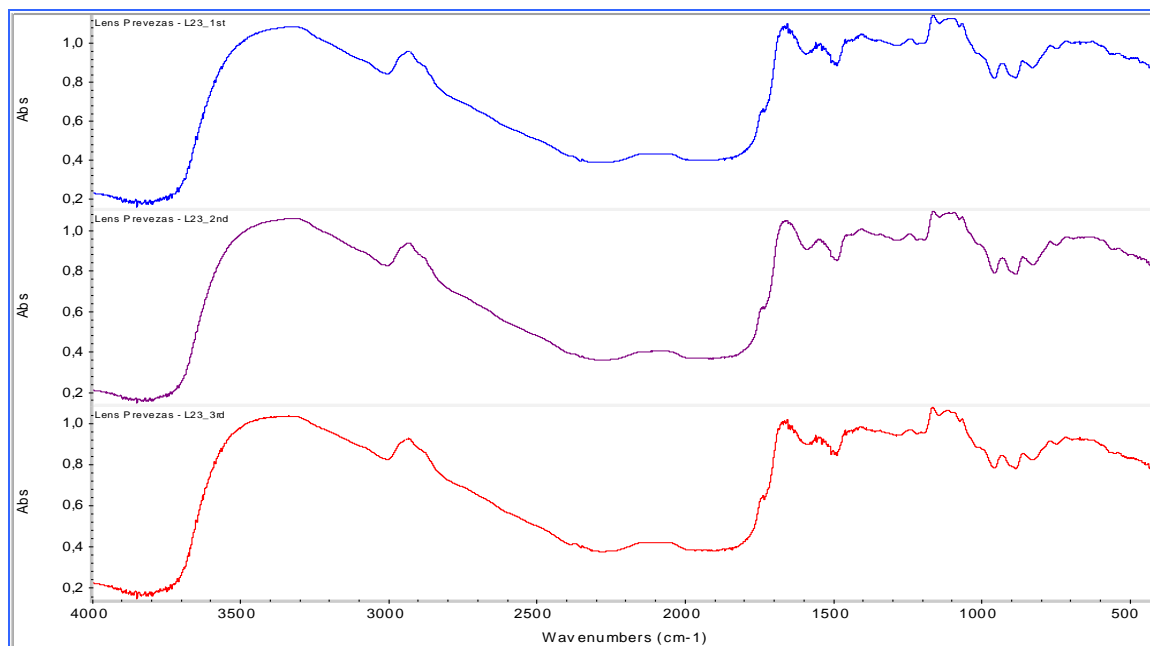
L-21: Φάσματα FT-IR από Φακές ψιλές (Σάμος) Κοζάνης



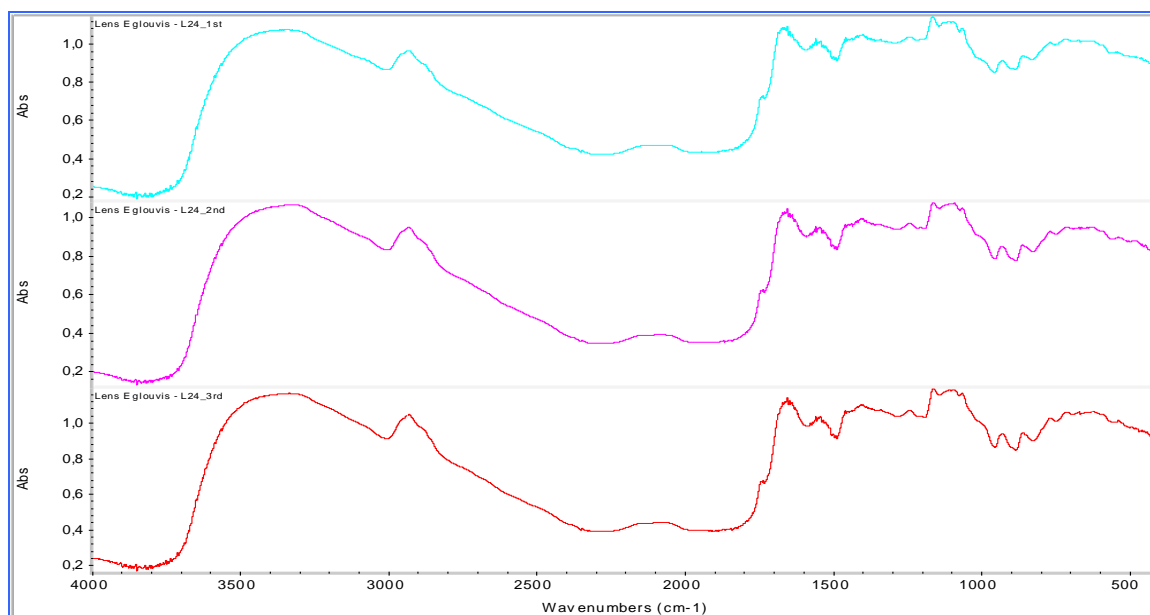
L-22: Φάσματα FT-IR από Φακές ψιλές (Δήμητρα) Κοζάνης



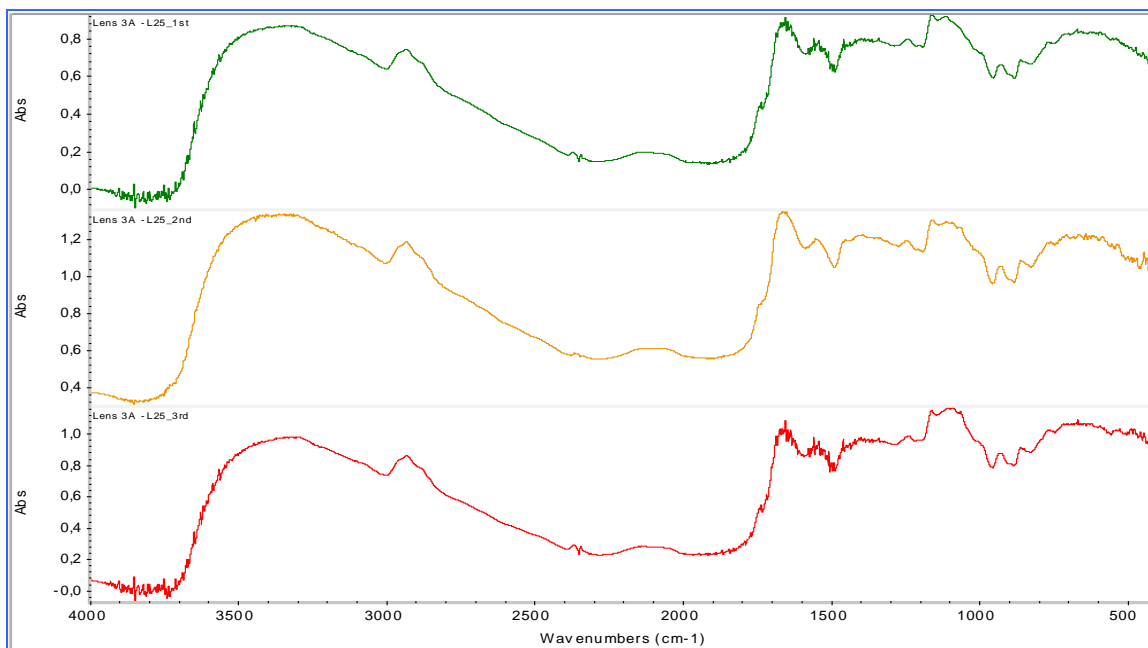
L-23: Φάσματα FT-IR από Φακές ψιλές Πρέβεζας



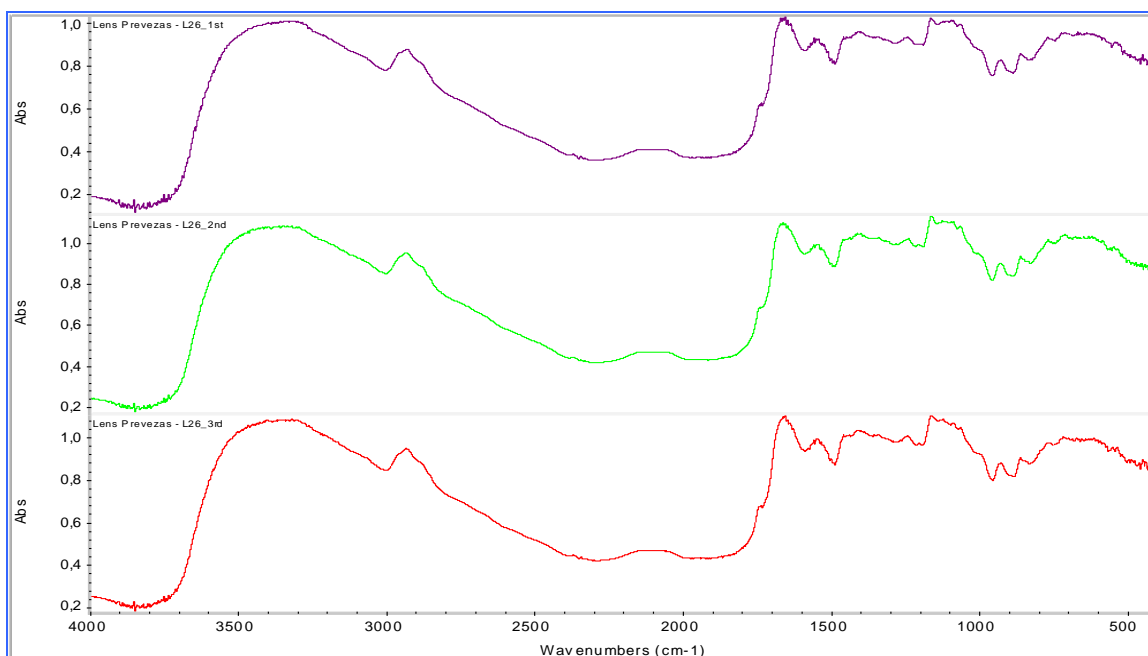
L-24: Φάσματα FT-IR από Φακές ψιλές Εγκλουβής Λευκάδας



L-25: Φάσματα FT-IR από Φακές εισαγωγής εταιρείας 3A



L-26: Φάσματα FT-IR από Φακές ψιλές Πρέβεζας



L-27: Φάσματα FT-IR από Φακές ψιλές Πρέβεζας

