



**ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ & ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΤΡΟΦΙΜΑ, ΔΙΑΤΡΟΦΗ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Αξιολόγηση εκχυλισμάτων βοτάνων ως προς την αντιοξειδωτική τους δράση και το φαινολικό τους περιεχόμενο - Αξιοποίηση του βέλτιστου εκχυλίσματος στην παρασκευή εδώδιμων μεμβρανών παρουσία πηκτινών και καρραγενάνης

Ισιδώρα Π. Αποστολίδη

Επιβλέπουσα καθηγήτρια:

Ευαγγελίου Βασιλική, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΓΠΑ

ΑΘΗΝΑ, 2022

**ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ & ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Αξιολόγηση εκχυλισμάτων βοτάνων ως προς την αντιοξειδωτική τους δράση και το φαινολικό τους περιεχόμενο – Αξιοποίηση του βέλτιστου εκχυλίσματος στην παρασκευή εδώδιμων μεμβρανών παρουσία πηκτινών και καρραγενάνης

“Evaluation of herbal extracts in terms of their antioxidant capacity and phenolic content – Utilization of the optimal extract in the preparation of edible films in the presence of pectins and carrageenan”

Ισιδώρα Π. Αποστολίδη

Εξεταστική επιτροπή

Ευαγγελίου Βασιλική, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΓΠΑ (Επιβλέπουσα)

Μαντάλα Ιωάννα, Καθηγήτρια ΓΠΑ

Γαρδέλη Χρυσανγή, Επίκουρη Καθηγήτρια ΓΠΑ

Αξιολόγηση εκχυλισμάτων βοτάνων ως προς την αντιοξειδωτική τους δράση και το φαινολικό τους περιεχόμενο – Αξιοποίηση του βέλτιστου εκχυλίσματος στην παρασκευή εδώδιμων μεμβρανών παρουσία πηκτινών και καρραγενάνης

ΠΜΣ Τρόφιμα, Διατροφή και Υγεία

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου

Εργαστήριο Χημείας και Ανάλυσης Τροφίμων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μία αυξανόμενη τάση στην χρήση ανανεώσιμων υλικών από τις βιομηχανίες, με στόχο την ενίσχυση της προστασίας του περιβάλλοντος. Στο πλαίσιο αυτό έχει ενταχθεί και η βιομηχανία τροφίμων, αντικαθιστώντας τις πλαστικές συσκευασίες με εδώδιμες μεμβράνες, αποτελούμενες από βιοδιασπώμενα βιοπολυμερή.

Στόχος της παρούσας μελέτης ήταν η παρασκευή εδώδιμων μεμβρανών με ισχυρή αντιοξειδωτική δράση από εκχυλίσματα βοτάνων, παρουσία διαφορετικών τύπων βιοπολυμερών, υδατανθρακικής προέλευσης. Αξιολογήθηκε πληθώρα βοτάνων ως προς το φαινολικό τους περιεχόμενο και την αντιοξειδωτική τους ικανότητα μέσω των μεθόδων Folin – Ciocalteau και DPPH αντίστοιχα και το βέλτιστο εξ' αυτών, δηλαδή το μελισσόχορτο, χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή των μεμβρανών. Τα βιοπολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η πηκτίνη υψηλής μεθυλίωσης, η πηκτίνη χαμηλής μεθυλίωσης και η ι-καρραγενάνη, ενώ ακόμα προστέθηκε και γλυκερόλη ως πλαστικοποιητής. Παρασκευάστηκαν έξι διαφορετικοί τύποι μεμβρανών, τρεις με δομικό υλικό κάθε ένα από τα βιοπολυμερή ξεχωριστά και τρεις με βάση τα μίγματά τους. Στις μεμβράνες που περιείχαν ένα βιοπολυμερές η συγκέντρωση του βιοπολυμερούς ήταν 1,5% w/w, ενώ στα μίγματα δύο βιοπολυμερών, κάθε ένα από αυτά βρισκόταν σε συγκέντρωση 0,75% w/w (δηλαδή τελικά 1,5% w/w). Οι μεμβράνες αξιολογήθηκαν ως προς το βάρος, το πάχος, την πυκνότητα, την υγρασία, τη θολερότητα, το χρώμα, τις μηχανικές ιδιότητες, τις ιδιότητες φραγμού, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο και την αντιοξειδωτική τους δράση.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τα περισσότερα από τα βότανα που αξιολογήθηκαν έχουν υψηλή αντιοξειδωτική ικανότητα (>80%), ενώ ως προς το φαινολικό περιεχόμενο το μελισσόχορτο κατέλαβε την υψηλότερη θέση (0,235 mg GAE/0,5 mL). Ως προς τις μεμβράνες, φάνηκε πως η παρουσία των εκχυλισμάτων επηρεάζει θετικά την αντιοξειδωτική τους ικανότητα, ενώ ταυτόχρονα, ο τύπος του βιοπολυμερούς παίζει σημαντικό ρόλο για όλες

τις ιδιότητες, αφού η παρουσία των διαφόρων βιοπολυμερών και των μιγμάτων τους επηρέασε με διαφορετικό τρόπο τις μετρήσεις. Όλες οι μεμβράνες είχαν στατιστικά το ίδιο βάρος και την ίδια πυκνότητα. Η μεμβράνη με μίγμα πηκτινών υψηλής και χαμηλής μεθυλίωσης παρουσίασε το μεγαλύτερο πάχος (90μm), ενώ όλες οι μεμβράνες που περιείχαν ι-καρραγενάνη εμφάνισαν μεγάλη θολερότητα. Οι μεμβράνες με πηκτίνη χαμηλής μεθυλίωσης και ι-καρραγενάνη είχαν τη μεγαλύτερη ελαστικότητα ενώ παράλληλα, η μεμβράνη με πηκτίνη χαμηλής μεθυλίωσης και οι μεμβράνες με μίγματα πηκτίνης υψηλής μεθυλίωσης/ ι-καρραγενάνης και πηκτίνης χαμηλής μεθυλίωσης/ ι-καρραγενάνης είχαν την μικρότερη αντοχή. Η μεμβράνη αποτελούμενη από το μίγμα πηκτινών υψηλής και χαμηλής μεθυλίωσης εμφάνισε τη μεγαλύτερη διαπερατότητα σε υδρατμούς, ενώ ως προς το ρυθμό μετάδοσης υδρατμών η μεμβράνη με ι-καρραγενάνη καθώς και όλες οι μεμβράνες αποτελούμενες από μίγμα βιοπολυμερών εμφάνισαν τις υψηλότερες τιμές. Η μεμβράνη με πηκτίνη υψηλής μεθυλίωσης παρουσίασε το υψηλότερο φαινολικό περιεχόμενο (0,180 mg GAE/ 0,5 mL) καθώς και την υψηλότερη αντιοξειδωτική δράση (>90%), ενώ η μεμβράνη με ι-καρραγενάνη το μικρότερο. Ως προς την αντιοξειδωτική δράση των υπόλοιπων μεμβρανών, όλες εμφάνισαν τιμές >87%, με εξαίρεση την μεμβράνη με ι-καρραγενάνη (79,17%).

Τα παραπάνω αποτελέσματα, υποδηλώνουν πως τα διάφορα βιοπολυμερή αλληλεπιδρούν διαφορετικά με το εκχύλισμα και ιδιαίτερα με τα φαινολικά συστατικά του, με την ι-καρραγενάνη να παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, εφόσον παρουσία αυτής πολλές από τις ιδιότητες διαφοροποιούνται σημαντικά σε σχέση με τις μεμβράνες που περιέχουν πηκτίνες.

Επιστημονική περιοχή: Χημεία Τροφίμων

Λέξεις κλειδιά: βότανα, αντιοξειδωτική ικανότητα, φαινολικό περιεχόμενο, πηκτίνες, καρραγενάνη, εδώδιμες μεμβράνες

Evaluation of herbal extracts in terms of their antioxidant capacity and phenolic content – Utilization of the optimal extract in the preparation of edible films in the presence of pectins and carrageenan

*MSc Food Nutrition and Health
Department of Food Science and Human Nutrition
Laboratory of Food Chemistry and Analysis*

ABSTRACT

In recent years there has been an increasing trend in the use of renewable materials by industries, with the aim of enhancing environmental protection. In this context, the food industry has joined, replacing plastic packaging with edible films, consisting of biodegradable biopolymers.

The aim of the present study was to prepare edible films with herbal extracts (thus, having great antioxidant activity) in the presence of different types of biopolymers, of carbohydrate origin. A variety of herbs were evaluated for their total phenolics content and antioxidant capacity through the Folin - Ciocalteu and DPPH methods, respectively, and the one with the optimum performance in both properties, namely lemon balm, was used in the preparation of the films. The biopolymers used were high methoxy pectin, low methoxy pectin and ι-carrageenan, while glycerol was also added as a plasticizer. Six different types of films were prepared. Three of them had each of the biopolymers at a concentration of 1.5% w/w. The remaining three, had mixtures of the biopolymer mixtures; each biopolymer in the mixture having a concentration of 0.75% w/ w (.ie .total concentration 1.5% w/w). Films were evaluated for their weight, thickness, density, moisture, opacity, color, mechanical properties, barrier properties, total phenolics content and antioxidant activity.

According to the results, the majority of the studied herbs had high antioxidant capacity (> 80%), while in terms of phenolics content lemon balm had the best performance (0.235 mg GAE / 0.5 mL). As for the films, it appeared that the presence of the extracts positively affects their antioxidant capacity, while at the same time, the type of biopolymer played an important role for all properties, since the presence of different biopolymers and their mixtures affected the measurements in different ways. All films had statistically the same weight and density. The films with a mixture of high and low methoxy pectins showed the greatest thickness (90µm), while all films containing ι-carrageenan showed high opacity. The films with low

methoxy pectin and i-carrageenan had the highest elasticity while the film with low methoxy pectin and those with mixtures of high methoxy pectin/ i-carrageenan and low methoxy pectin/ i-carrageenan had the highest. The film consisting of the mixture of high and low methoxy pectins showed the highest vapor permeability, while in terms of water vapor transmission rate the film with i-carrageenan as well as all films consisting of a mixture of biopolymers showed the highest values. The film with high methoxy pectin showed the highest phenolic content (0.180 mg GAE / 0.5 mL) as well as the highest antioxidant activity (> 90%), while the film with i-carrageenan showed the lowest. Regarding the antioxidant activity of the other films, all showed values >87%, except for the film with i-carrageenan (79.17%).

The above results suggest that different biopolymers interact differently with the extract and especially with its phenolic components, with i-carrageenan being of great interest, since in its presence many of the properties differ significantly from films containing pectins.

Scientific area: Food Chemistry

Keywords: Herbs, antioxidant capacity, phenolic content, pectins, carrageenan, edible films

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ θερμά την επιβλέπουσα της διπλωματικής διατριβής κ. Ευαγγελίου Βασιλική, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, για την πολύτιμη καθοδήγηση, αμέριστη υποστήριξη και άριστη συνεργασία κατά την εκπόνηση και συγγραφή αυτής της διατριβής.

Επίσης, ευχαριστώ την Καθηγήτρια Μαντάλα Ιωάννα και την Επίκουρη Καθηγήτρια Γαρδέλη Χρυσσαυγή που απαρτίζουν την επιτροπή εξέτασης της διατριβής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στην υποψήφια διδάκτορα Ζιώγα Μαριάνθη για την πολύτιμη και ανιδιοτελή βοήθειά της καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την συμπαράσταση και την υποστήριξη όλα αυτά τα χρόνια.

Αθήνα, Μάρτιος 2022

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ	12
<u>1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ</u>	12
<u>1.2 ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ</u>	14
<u>1.2.1 ΠΗΚΤΙΝΕΣ</u>	16
<u>1.2.1.1 ΕΙΔΗ ΠΗΚΤΙΝΩΝ</u>	18
<u>1.2.1.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΟΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΠΗΚΤΗΣ</u>	20
<u>1.2.1.3 ΧΡΗΣΕΙΣ ΠΗΚΤΙΝΩΝ</u>	22
<u>1.2.2 ΚΑΡΡΑΓΕΝΑΝΕΣ</u>	23
<u>1.2.2.1 ΕΙΔΗ ΚΑΡΡΑΓΕΝΑΝΗΣ</u>	24
<u>1.2.2.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΑΡΡΑΓΕΝΑΝΗΣ</u>	25
<u>1.2.2.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΡΡΑΓΕΝΑΝΗΣ</u>	26
<u>1.2.3. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΥΟ ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΩΝ</u>	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΟΤΑΝΑ	29
<u>2.1 ΜΕΛΙΣΣΟΧΟΡΤΟ (<i>Melissa officinalis L.</i>)</u>	29
<u>2.2 ΑΓΡΙΑΔΑ (<i>Agropyron repens</i>)</u>	30
<u>2.3 ΑΓΡΙΜΟΝΙΟ (<i>Agrimonia eupatoria</i>)</u>	32
<u>2.4 ΑΧΙΛΛΕΑ (<i>Achillea millefolium</i>)</u>	33
<u>2.5 ΓΑΛΛΙΟ (<i>Galium aparine</i>)</u>	34
<u>2.6 ΒΑΛΕΡΙΑΝΑ (<i>Valeriana officinalis</i>)</u>	35
<u>2.7 ΓΛΥΚΑΝΙΣΟΣ (<i>Pimpinella anisum</i>)</u>	36
<u>2.8 ΜΑΝΤΖΟΥΡΑΝΑ (<i>Origanum majorana L.</i>)</u>	37
<u>2.9 ΔΥΟΣΜΟΣ (<i>Mentha spicata L.</i>)</u>	38
<u>2.10 ΕΠΙΛΟΒΙΟ (<i>Epilobium angustifolium</i>)</u>	39
<u>2.11 ΔΙΚΤΑΜΟ (<i>Origanum Dictamnus</i>)</u>	40
<u>2.12 ΕΣΤΡΑΓΚΟΝ (<i>Artemisia dracunculus</i>)</u>	42
<u>2.13 ΕΥΚΑΛΥΠΤΟΣ (<i>Eucalyptus globulus</i>)</u>	43
<u>2.14 ΚΡΑΤΑΙΓΟΣ (<i>Crataegus oxyacantha L.</i>)</u>	44
<u>2.15 ΛΕΒΑΝΤΑ (<i>Lavandula angustifolia L.</i>)</u>	45
<u>2.16 ΛΟΥΙΖΑ (<i>Aloysia citrodora</i>)</u>	46
<u>2.17 ΜΕΝΤΑ (<i>Mentha piperita</i>)</u>	47
<u>2.18 ΤΣΟΥΚΝΙΔΑ (<i>Urtica dioica</i>)</u>	48
<u>2.19 ΤΙΛΙΟ (<i>Tilia Platyphyllos</i>)</u>	49
<u>2.20 ΦΥΛΛΑ ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΑΣ (<i>Senna alexandrina</i>)</u>	50

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ</u>	52
<u>3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ</u>	52
<u>3.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ</u>	53
<u>3.2.1 ΑΠΛΕΣ ΦΑΙΝΟΛΕΣ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΟΞΕΑ</u>	53
<u>3.2.2 ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΗ</u>	54
<u>3.2.3 ΑΛΛΕΣ ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ</u>	57
<u>3.2.4 ΜΕΘΟΔΟΣ FOLIN-CIOCALTEAU</u>	58
<u>3.3 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ</u>	59
<u>3.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ</u>	61
<u>3.4.1 Μέθοδος του 2,2-διφαινυλ-1-πικρυλνδραζυλίου- DPPH</u>	61
<u>3.4.2 Μέθοδος του 2,2'-αζινοδι-(3-αιθυλβενζοδιαζολινο-6-σουλφονικού οξέος)-ABTS</u> ..	61
<u>3.4.3 Μέθοδος προσδιορισμού αναγωγικής δράσης-FRAP (Ferric Reducing Activity Power-FRAP)</u>	62
<u>3.4.5 Μέθοδος ORAC</u>	62
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΔΩΔΙΜΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ</u>	63
<u>4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u>	63
<u>4.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΔΩΔΙΜΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ</u>	63
<u>4.3 ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΔΩΔΙΜΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ</u>	64
<u>4.3.1 ΠΟΛΥΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ</u>	65
<u>4.3.2 ΠΡΟΣΘΕΤΑ</u>	66
<u>4.3.2.1 ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΕΣ</u>	66
<u>4.3.2.2 ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ</u>	66
<u>4.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΕΔΩΔΙΜΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ</u>	67
<u>4.5 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΔΩΔΙΜΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ</u>	68
<u>4.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΕΔΩΔΙΜΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ</u>	71
<u>II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</u>	72
<u>1. ΣΚΟΠΟΣ ΜΕΛΕΤΗΣ</u>	72
<u>2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ, ΦΥΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ, ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΣΚΕΥΗ</u>	72
<u>2.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ</u>	72
<u>2.2 ΦΥΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ</u>	73
<u>2.3 ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΣΚΕΥΗ</u>	74
<u>3. ΕΚΤΕΛΕΣΗ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΩΝ</u>	74
<u>3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ ΒΟΤΑΝΩΝ</u>	74
<u>3.2 ΧΡΩΜΑ</u>	74
<u>3.3 ΟΛΙΚΟ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ</u>	75
<u>3.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ</u>	76

<u>3.5 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ</u>	76
<u>3.6 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ</u>	77
<u>3.6.1 ΠΑΧΟΣ</u>	77
<u>3.6.2 ΒΑΡΟΣ</u>	77
<u>3.6.3 ΧΡΩΜΑ</u>	77
<u>3.6.4 ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ</u>	77
<u>3.6.5 ΥΓΡΑΣΙΑ</u>	78
<u>3.6.6 ΘΟΛΕΡΟΤΗΤΑ</u>	78
<u>3.6.7 ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ ΥΔΡΑΤΜΩΝ</u>	78
<u>3.6.8 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</u>	79
<u>3.6.9 ΟΛΙΚΟ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ</u>	79
<u>3.6.10 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ</u>	80
4. <u>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ</u>	81
5. <u>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ</u>	95
6. <u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>	98

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Επίδραση της θερμοκρασίας στο σχηματισμό πηκτής της ΗΜ πηκτίνης	20
Πίνακας 2: Εφαρμογές καρραγενάνης.....	27
Πίνακας 3: Ταξινόμηση φαινολικών ενώσεων βάσει του ανθρακικού σκελετού.....	53
Πίνακας 4: Κατηγορίες φλαβονοειδών, δομές και κυριότεροι εκπρόσωποι αυτών	57
Πίνακας 5: Ενδεικτικές εφαρμογές εδώδιμων μεμβρανών.....	71
Πίνακας 6: Αναλυτική παρουσίαση των βοτάνων που χρησιμοποιήθηκαν	73
Πίνακας 7: Σύσταση των υπό μελέτη δειγμάτων	77
Πίνακας 8: Σύσταση εδώδιμων μεμβρανών	87
Πίνακας 9: Αποτελέσματα μηχανικών ιδιοτήτων των έξι μεμβρανών	92
Πίνακας 10: Ιδιότητες φραγμού εδώδιμων μεμβρανών	93

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

Γράφημα 1: Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης γαλλικού οξέος	75
Γράφημα 2: Ολικό φαινολικό περιεχόμενο για τα εκχυλίσματα βοτάνων.....	81
Γράφημα 3: Αντιοξειδωτική ικανότητα για τα εκχυλίσματα βοτάνων	82
Γράφημα 4: Τιμές της χρωματικής παραμέτρου L^* για τα εκχυλίσματα βοτάνων.....	83
Γράφημα 5: Τιμές της χρωματικής παραμέτρου a^* για τα εκχυλίσματα βοτάνων	84
Γράφημα 6: Τιμές της χρωματικής παραμέτρου b^* για τα εκχυλίσματα βοτάνων	85
Γράφημα 7: Αποτελέσματα των εδώδιμων μεμβρανών ως προς το βάρος	88
Γράφημα 8: Αποτελέσματα των εδώδιμων μεμβρανών ως προς το πάχος	88
Γράφημα 9: Αποτελέσματα των εδώδιμων μεμβρανών ως προς την πυκνότητα	89
Γράφημα 10: Αποτελέσματα των εδώδιμων μεμβρανών ως προς το ποσοστό υγρασίας	89
Γράφημα 11: Αποτελέσματα εδώδιμων μεμβρανών ως προς την παράμετρο της θολερότητας	90
Γράφημα 12: Τιμές παραμέτρων L^* , a^* , b^* των μεμβρανών	90
Γράφημα 13: Ολικό φαινολικό περιεχόμενο και αντιοξειδωτική ικανότητα των μεμβρανών....	94

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Πολυμερή ονομάζονται τα μακρομόρια (μόρια με μεγάλο μοριακό βάρος), τα οποία αποτελούνται από πολλές επαναλαμβανόμενες υπομονάδες που ονομάζονται μονομερή. Ο σχηματισμός των πολυμερών προκύπτει από την ένωση των μονομερών με ομοιοπολικούς, κυρίως, δεσμούς, έχοντας ως αποτέλεσμα τη δημιουργία χαρακτηριστικών μακρών αλύσων. Το μονομερές που επαναλαμβάνεται σε όλη τη δομή του πολυμερούς ονομάζεται επαναλαμβανόμενη ή δομική μονάδα (repeating/ structural unit) και ανάλογα με το πλήθος των μονομερών προκύπτουν τα ολιγομερή (<10 δομικές μονάδες) και τα πολυμερή (>10 δομικές μονάδες). (Belitz et al., 2009)

Έστω -A- η δομική μονάδα, τότε το πολυμερές θα έχει τη μορφή: -A-A-A-A-...-A-A-A-A ή συνοπτικά [-A-]_v. Ο αριθμός των επαναλήψεων του εκάστοτε μονομερούς (v) ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού DP (degree of polymerization) και σχετίζεται με το μοριακό βάρος του πολυμερούς και το μήκος της μοριακής αλυσίδας, επηρεάζοντας έτσι τόσο τις φυσικές, όσο και τις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών.

Σύμφωνα λοιπόν με τις διαφορετικές ιδιότητες που μπορεί να εμφανίσει ένα πολυμερές, προκύπτουν και διαφορετικοί τρόποι ταξινόμησής τους, οι οποίοι συνοψίζονται ως εξής:

A) Ταξινόμηση βάσει της αρχιτεκτονικής της πολυμερικής αλυσίδας

- **Γραμμικό (linear):** Τα μόρια του πολυμερούς έχουν τη μορφή απλής αλυσίδας και αναπτύσσονται σε μία διάσταση του χώρου (πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο, πολυαμίδια).
- **Διακλαδισμένο (branched):** Τα μόρια του πολυμερούς έχουν τη μορφή κλάδων δέντρου. Αποτελούνται από μία βασική αλυσίδα από την οποία εκκίπτουν πλευρικές διακλαδώσεις που δεν ανήκουν στη δομή του μονομερούς. Αυτά τα πολυμερή αναπτύσσονται σε δύο διαστάσεις (π.χ. συμπολυμερές αιθυλενίου-εξενίου).
- **Δικτυωτό ή διασταυρούμενο ή πλέγμα (crosslinked/ network):** Τα μόρια του πολυμερούς αποτελούνται από διαφορετικές αλυσίδες που συνδέονται μεταξύ τους με διασταυρούμενες συνδέσεις. Έτσι, προκύπτει η δημιουργία πλέγματος και η ανάπτυξη του πολυμερούς λαμβάνει χώρα σε τρεις διαστάσεις (πολυεστέρες, πολυουρεθάνες, πολυεποξειδικές ενώσεις, φορμοφαινόλη).
- **B) Ταξινόμηση βάσει του είδους των δομικών μονάδων**
- **Ομοπολυμερή (homopolymers):** Αυτά τα πολυμερή αποτελούνται μόνο από ένα είδος δομικής μονάδας και φέρουν τη μορφή -A-A-A-A-A-A-A-A-A-

- **Συμπολυμερή (copolymers):** Αυτά τα πολυμερή αποτελούνται από δύο ή περισσότερα είδη δομικής μονάδας (μονομερούς). Έστω -A- και -B- τα δύο διαφορετικά μονομερή, τότε ανάλογα με τη διαδοχή τους στο πολυμερές, προκύπτουν κάποιες διακρίσεις.
 - Εάν η διάταξη των μονομερών δεν ακολουθεί κάποιο συγκεκριμένο μοτίβο π.χ. -A-A-A-B-B-A-B-A-A-B-B-, τα συμπολυμερή ονομάζονται τυχαία.
 - Εάν η διάταξη των μονομερών είναι εναλλασσόμενη π.χ. -A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-, τότε τα συμπολυμερή ονομάζονται εναλλασσόμενα.
 - Εάν κάθε ομοπολυμερές τμήμα ακολουθεί ένα άλλο π.χ. -A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-, τότε τα συμπολυμερή που αναπτύσσονται, ονομάζονται συσταδικά ή αδρομερή.
 - Εάν κατά μήκος ενός πολυμερούς «ενοφθαλμίζονται» ως διακλαδώσεις συστάδες άλλου ομοπολυμερούς, τότε τα συμπολυμερή ονομάζονται ενοφθαλισμένα

π.χ. -A-A-A-A-A-A-A-A-

I I I I I I I I I

B B B B B B B B

Γ) Ταξινόμηση βάσει της προέλευσης

- **Φυσικά πολυμερή:** προέρχονται απευθείας από τη φύση (π.χ. μετάξι, μαλλί)
- **Ημισυνθετικά πολυμερή:** προκύπτουν από τον χημικό μετασχηματισμό ποικίλων φυσικών προϊόντων (π.χ. νιτροκυτταρίνη, εβονίτης)
- **Συνθετικά πολυμερή:** τα μονομερή από τα οποία αποτελούνται δεν υπάρχουν στη φύση (π.χ. χλωριούχο πολυβινύλιο, nylon 6)

δ) Ταξινόμηση βάσει της χρήσης

- **Πολυμερή ευρείας χρήσης (commodity polymers):** παράγονται σε μεγάλες ποσότητες, είναι φθηνά και εφαρμόζονται ευρέως σε διάφορα πεδία της καθημερινής ζωής (π.χ. πολυαιθυλένιο, πολυστερένιο, πολυβινυλοχλωρίδιο- PVC).
- **Τεχνικά πολυμερή (engineering polymers):** αυτού του τύπου τα πολυμερή διαθέτουν εξελιγμένες μηχανικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα πολυμερή ευρείας χρήσης και χρησιμοποιούνται σε τμήματα μηχανών και κατασκευών, ως αντικαταστάτες μεταλλικών τμημάτων τους (π.χ. πολυαμίδια, πολυανθρακικά, εποξειδικές ρητίνες)
- **Προηγμένα πολυμερή (high performance polymers):** πρόκειται για πολυμερή με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες που εμφανίζουν μεγάλη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Παράγονται σε μικρές ποσότητες και προορίζονται για ειδικές εφαρμογές.

- Κυριότερα παραδείγματα είναι τα πολυϊμίδια, το πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA) και το πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE).

1.2 ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ

Βιοπολυμερή (ή υδροκολλοειδή ή υδρόφιλα κολλοειδή) ονομάζονται τα πολυμερή μόρια που παράγονται από ζωντανούς οργανισμούς. Πρόκειται για φυσικά πολυμερή, των οποίων χαρακτηριστική ιδιότητα είναι η υδατοδιαλυτότητά τους. Από τα κυριότερα παραδείγματα βιοπολυμερών είναι η κυτταρίνη, το άμυλο, η ζελατίνη, τα πεπτίδια, το DNA και το RNA, στα οποία οι δομικές μονάδες (μονομερή), είναι σάκχαρα, αμινοξέα και νουκλεοτίδια. (Belitz et al., 2009)

Τα βιοπολυμερή είναι οργανικές ενώσεις που λόγω της υδατοδιαλυτότητάς τους, είναι ικανές να τροποποιήσουν τις φυσικές ιδιότητες των υδατικών συστημάτων που βρίσκονται σε μορφή πηκτώματος ή γαλακτώματος. Σχηματίζονται από επαναλαμβανόμενες συστάδες υδατοδιαλυτών μονομερών που είτε παρεμβάλλονται ως υποκαταστάτες στην κεντρική πολυμερική αλυσίδα, είτε είναι ενσωματωμένες κατά μήκος αυτής, ενώ οι υδρόφιλες ομάδες μπορεί να είναι ανιονικές, κατιονικές ή και επαμφοτερίζουσες. Στις ιδιότητές τους περιλαμβάνεται η ενυδάτωση, η ικανότητα συγκράτησης νερού, το ιξώδες, η πήξη και η ικανότητα να δρουν ως γαλακτωματοποιητές ή αφριστικοί παράγοντες. Οι ιδιότητες αυτές είναι ιδιαίτερα χρήσιμες και αξιοποιούνται ευρέως από τη βιομηχανία τροφίμων. (Belitz et al., 2009)

Όπως προαναφέρθηκε, από τα κυριότερα παραδείγματα βιοπολυμερών είναι η κυτταρίνη και το άμυλο. Οι ενώσεις αυτές είναι υδατανθρακικές και συγκεκριμένα πρόκειται για πολυσακχαρίτες οι οποίοι προέρχονται από συνένωση με συμπύκνωση απλών σακχάρων. Στους πολυσακχαρίτες, ο δεσμός ανάμεσα σε δύο μόρια σακχάρου ονομάζεται γλυκοζιτικός και κατά τη δημιουργία του, προκύπτει απόσπαση ενός μορίου ύδατος.

Η ζελατίνη και τα πεπτίδια ανήκουν σε μία ακόμα σπουδαία κατηγορία βιοπολυμερών, τις πρωτεΐνες. Σε αυτά τα πολυμερή, τα αμινοξέα έχουν το ρόλο των μονομερών και ο δεσμός που αναπτύσσεται μεταξύ τους (αμινομάδα ενός αμινοξέος και καρβοξυλομάδα του γειτονικού αμινοξέος) ονομάζεται πεπτιδικός ή αμιδικός. Αυτού του είδους τα πολυμερή ονομάζονται πολυπεπτίδια και στον σχηματισμό των πρωτεϊνών συμμετέχουν 23 αμινοξέα.

Τα νουκλεϊκά οξέα απαρτίζονται από νουκλεοτίδια (αζωτούχος βάση, πεντόζη και φωσφορική ομάδα) και οι δύο τύποι που απαντώνται σε όλους τους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς είναι το δεοξυριβονουκλεϊκό και το ριβονουκλεϊκό οξύ (DNA και RNA αντίστοιχα). Μεταξύ των νουκλεοτιδίων που βρίσκονται στην ίδια αλυσίδα δημιουργούνται φωσφοδιεστερικοί δεσμοί, ενώ μεταξύ των νουκλεοτιδίων σε αντιπαράλληλες αλυσίδες σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου.

Τα βιοπολυμερή έχουν άμεση σχέση με τα τρόφιμα αφού αφ' ενός αποτελούν βασικά συστατικά τους και αφ' ετέρου χρησιμοποιούνται ευρέως στα επεξεργασμένα τρόφιμα όπου όπως προαναφέρθηκε, τροποποιούν τη δομή τους. Μπορούν να παραχθούν μέσω διαφόρων διαδικασιών όπως έκχυση (π.χ. αραβικό κόμμι), εκχύλιση (πηκτίνη καραγεννάνες), βιοσύνθεση ή ζύμωση (π.χ. ξανθάνη, δεξτράνη), χημική τροποποίηση (π.χ. παράγωγα κελλοβιόζης, τροποποιημένα άμυλα) και άλευρα (π.χ. άμυλο, γκούαρ). Οι πηγές από τις οποίες προέρχονται είναι σπόροι φυτών (π.χ. άμυλο από δημητριακά), κυτταρικά τοιχώματα φυτών (π.χ. κυτταρίνη, πηκτίνη), φύκια (π.χ. καραγεννάνη), μικροοργανισμοί (π.χ. ζελλάνη), ζώα (π.χ. ζελατίνη) κ.α.

Γενικά τα βιοπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ποικίλες εφαρμογές που κατηγοριοποιούνται σε δυο βασικά πεδία, την βιοϊατρική και την βιομηχανική χρήση. Στον τομέα της βιοϊατρικής, τα βιοπολυμερή χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό για τη μηχανική ιστών, τις ιατρικές συσκευές και τη φαρμακευτική βιομηχανία, ενώ παράλληλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την αναγεννητική ιατρική λόγω των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Παρέχουν χαρακτηριστικά όπως επούλωση πληγών και κατάλυση βιοδραστικότητας. Σε σύγκριση με τα συνθετικά πολυμερή, τα οποία μπορεί να παρουσιάζουν διάφορα μειονεκτήματα όπως ανοσολογική απόρριψη και τοξικότητα μετά την αποικοδόμηση, πολλά βιοπολυμερή είναι συνήθως καλύτερα ως προς την ενσωμάτωσή τους στον ανθρώπινο οργανισμό, καθώς διαθέτουν επίσης πιο πολύπλοκες δομές, παρόμοιες με το ανθρώπινο σώμα. Παραδείγματα βιοπολυμερών που χρησιμοποιούνται για εφαρμογές στην βιοϊατρική είναι το κολλαγόνο και η χιτοζάνη. (Rebelo et al., 2017)

Ως προς τις βιομηχανικές εφαρμογές, οι κυριότεροι τομείς στους οποίους γίνεται χρήση βιοπολυμερών είναι τα τρόφιμα, η συσκευασία και ο καθαρισμός νερού. Στη βιομηχανία τροφίμων, χρησιμοποιούνται για συσκευασίες, βρώσιμες μεμβράνες ενθυλάκωσης και επικάλυψη τροφίμων. Το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) είναι πολύ διαδεδομένο στη βιομηχανία τροφίμων λόγω της διαύγειάς του και της αντοχής του στο νερό. Εντούτοις, τα περισσότερα βιοπολυμερή έχουν υδρόφιλη φύση (υδροκολλοειδή) και αρχίζουν να αλλοιώνονται όταν εκτίθενται στην υγρασία. Τα βιοπολυμερή χρησιμοποιούνται επίσης ως εδώδιμες μεμβράνες. Αυτές οι μεμβράνες μπορούν να φέρουν αντιοξειδωτικά, ένζυμα, προβιοτικά, μέταλλα και βιταμίνες. Η τροφή που καταναλώνεται ενθυλακωμένη με τη μεμβράνη βιοπολυμερούς μπορεί να παρέχει αυτά τα συστατικά στο σώμα, ενώ ταυτόχρονα παρατείνεται και η διάρκεια ζωής του προϊόντος. (Aksakal et al., 2021)

Όσον αφορά στη συσκευασία, τα πιο κοινώς χρησιμοποιούμενα βιοπολυμερή είναι το πολυυδροξυαλκανοϊκό (PHA), το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) και το άμυλο. Το άμυλο και το PLA είναι εμπορικά διαθέσιμα και βιοδιασπώμενα, καθιστώντας τα μια κοινή επιλογή για συσκευασία, ωστόσο οι ιδιότητες φραγμού και οι θερμικές τους ιδιότητες δεν είναι ιδανικές. Τα υδρόφιλα πολυμερή, επιτρέπουν στο νερό να περάσει μέσα από τη συσκευασία, κάτι που μπορεί να επηρεάσει

το περιεχόμενο της συσκευασίας. Το πολυγλυκολικό οξύ (PGA) είναι ένα βιοπολυμερές που έχει εξαιρετικά χαρακτηριστικά φραγμού και πλέον χρησιμοποιείται ως αντικατάσταση του PLA και του αμύλου. (Aksakal et al., 2021)

Τέλος, η χιτοζάνη που όπως προαναφέρθηκε χρησιμοποιείται για βιοϊατρικές εφαρμογές, βρίσκει χρήση και στον καθαρισμό του νερού. Χρησιμοποιείται ως κροκιδωτικό που χρειάζεται μόνο λίγες εβδομάδες ή μήνες παρά χρόνια για να αποικοδομηθεί στο περιβάλλον. Η χιτοζάνη καθαρίζει το νερό μέσω χηλίωσης (οι θέσεις δέσμευσης κατά μήκος της αλυσίδας του πολυμερούς συνδέονται με το μέταλλο στο νερό σχηματίζοντας χηλικές ενώσεις) και έχει αποδειχθεί ότι είναι εξαιρετικός υποψήφιος για χρήση στην επεξεργασία όμβριων και λυμάτων. (Aksakal et al., 2021)

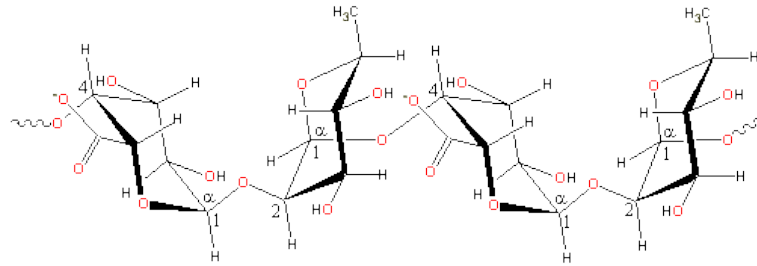
1.2.1 ΠΗΚΤΙΝΕΣ

Οι πηκτίνες (pectins) είναι ετεροπολυσακχαρίτες υψηλού μοριακού βάρους, οι οποίες βρίσκονται στο κυτταρικό τοίχωμα αλλά και τις ενδιάμεσες μεμβράνες των περισσότερων φρούτων και λαχανικών. Παράγονται από τις φλούδες εσπεριδοειδών (αποτελούν το 20-40% της ξηρής ουσίας τους) και τον χυμό μήλων και άλλων φρούτων (αποτελούν το 10-20% του υπολείμματος σύνθλιψης και συμπίεσης) (Espitia et al., 2014). Γενικά, η περιεκτικότητα σε πηκτίνη εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως το είδος του φρούτου, την ποικιλία και το στάδιο ωρίμανσης (λιγότερο ώριμα φρούτα έχουμε μεγαλύτερη περιεκτικότητα από τα υπερώριμα). Στα φρούτα με υψηλή περιεκτικότητα σε πηκτίνη συγκαταλέγεται το λευκό μέρος της φλούδας πορτοκαλιών και λεμονιών, η σάρκα των μήλων, τα κυδώνια και τα δαμάσκηνα. Μέτρια περιεκτικότητα διαθέτουν τα βερίκοκα, το αβοκάντο και οι φράουλες και τέλος χαμηλή περιεκτικότητα σε πηκτίνες έχουν ο ανανάς, τα ροδάκινα, τα αχλάδια και τα κεράσια.

Οι πηκτίνες συμβάλλουν στις μεταβολές της υφής και της συνεκτικότητας των φρούτων και των λαχανικών, μέσω των μεταβολών που υφίστανται οι ίδιες. Συγκεκριμένα, μπορούν να προκαλέσουν «μαλάκωμα» της σάρκας των φρούτων κατά την ωρίμανση, απώλεια της κολλοειδούς σταθερότητας χυμούς, καθώς και μεταβολές που σχετίζονται με τη θολερότητα σε πολτούς και συμπυκνωμένους χυμούς.

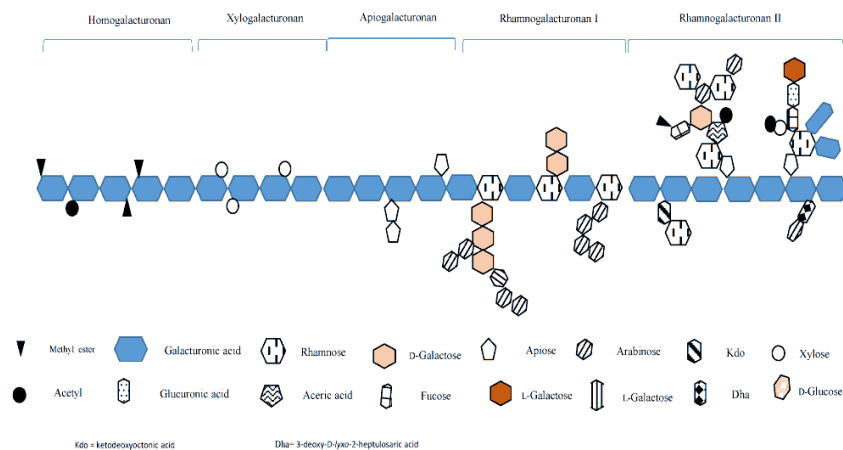
Αποτελούνται από 200 έως 1000 μονάδες α-D-γαλακτουρονικού οξέος, ενωμένες με α-1,4-γλυκοζιτικό δεσμό, ενώ ταυτόχρονα μπορεί να υπάρχουν διακλαδώσεις ραμνόζης που ενώνονται με α-1,2-γλυκοζιτικούς δεσμούς. Ακόμα, περιέχονται πλευρικές αλυσίδες σακχάρων (π.χ. γαλακτόζη, αραβινόζη, ξυλόζη, κ.α.) και άλλοι υποκαταστάτες όπως μεθανόλη, οξικό οξύ, αμινικές ομάδες και μεταλλοκατιόντα (Ca^+ , Mg^+). Ο βαθμός υποκατάστασης από μεθανόλη ονομάζεται βαθμός εστεροποίησης (DE, Degree of Esterification) και χρησιμοποιείται για την διάκριση των πηκτινών σε είδη. (Belitz et al., 2009)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, όταν το τελικό πολυμερές διαθέτει μόνο μία δομική μονάδα ονομάζεται ομοπολυμερές ενώ όταν διαθέτει δύο δομικές μονάδες ονομάζεται συμπολυμερές ή ετεροπολυμερές. Στην περίπτωση των πηκτινών, ομοπολυμερείς ονομάζονται όταν δομική μονάδα είναι μόνο το γαλακτουρονικό οξύ (GalA, galacturonic acid) και ετεροπολυμερείς όταν εκτός από το γαλακτουρονικό οξύ περιέχεται και ραμνόζη (Rha). Οι ομοπολυμερείς πηκτίνες ονομάζονται γαλακτουρονάνες και οι ετεροπολυμερείς, ραμνογαλακτουρονάνες οι οποίες μπορεί να φέρουν σε μικρότερη αναλογία γαλακτόζη και αραβινόζη.



Εικόνα 1: Χημική δομή πηκτίνης (Πηγή: Google.gr)

Η κυρίως δομή της πηκτίνης αποτελείται από μερικώς μεθυλιωμένο πολύ- α -(1 \rightarrow 4)-D-γαλακτουρονικό οξύ. Εντούτοις, υπάρχουν και σημαντικές περιοχές (hairly regions) που δεν σχηματίζουν πηκτή, οι οποίες αποτελούνται από εναλλασσόμενα α -(1 \rightarrow 2)-L-ραμνοζυλο- α -(1 \rightarrow 4)-D-γαλακτουρονο-ζυλο- τμήματα, τα οποία περιέχουν σημεία διακλαδώσεων με ουδέτερες πλευρικές αλυσίδες (1-20 μονάδες), κυρίως L-αραβινόζης και D γαλακτόζης. Μπορεί όμως να περιέχονται και μονάδες D-ξυλόζης, L- φουκόζης και D γαλακτουρονικού οξέος (Andress E., 1999).



Εικόνα 2: Χημική δομή πηκτίνης (Πηγή: Google.gr)

1.2.1.1 ΕΙΔΗ ΠΗΚΤΙΝΩΝ

Οι πηκτίνες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με το βαθμό εστεροποίησης ή βαθμό υποκατάστασης από μεθανόλη (DE, DM), δηλαδή το ποσοστό των καρβοξυλικών ομάδων που εστεροποιήθηκαν με μεθανόλη (Whistler, BeMiller, 1992). Έτσι λοιπόν, προκύπτουν οι πηκτίνες υψηλής μεθυλίωσης και οι πηκτίνες χαμηλής μεθυλίωσης. Ακόμα, υπάρχουν οι πρωτοπηκτίνες, δηλαδή η μητρική μη υδατοδιαλυτή ουσία που βρίσκεται στα φυτά.

A) Πηκτίνες υψηλής μεθυλίωσης (High Methoxy Pectins, HM)

Ο βαθμός εστεροποίησης είναι μεγαλύτερος από 50% και η δημιουργία πηκτών γίνεται παρουσία σακχάρου ή οξέος. Αυτό συμβαίνει διότι όταν η περιεκτικότητα των μεθυλεστέρων είναι άνω του 50%, τα ιόντα Ca^{2+} εμφανίζουν μία στοιχειώδη αλληλεπίδραση, αλλά δεν σχηματίζουν πηκτές. Έτσι, η ισχύς της πηκτής εξαρτάται από την περιεκτικότητα σακχάρου ή οξέος, αλλά και από την ποσότητα της πηκτίνης (Belitz et al., 2009).

Οι βέλτιστες συνθήκες πήξης των HM-πηκτινών απαιτούν χαμηλό pH=2,8-3,5 με βέλτιστη τιμή pH=3, συγκέντρωση πηκτίνης 0,3-1% και συγκέντρωση διαλυτών στερεών 60-65%. Σπουδαίο ρόλο παίζει και η θερμοκρασία, αφού οι HM-πηκτίνες διαθέτουν μία κρίσιμη θερμοκρασία πάνω από την οποία δεν γίνεται πήξη. Η κρίσιμη θερμοκρασία εξαρτάται από τον βαθμό εστεροποίησης και είναι ευθέως ανάλογη του. Οι πηκτές τελικώς δημιουργούνται με ψύξη και δεν είναι θερμοαντιστρεπτές (δεν υγροποιούνται κατά την θέρμανση ώστε να ξαναπήξουν κατά την ψύξη).

Σύμφωνα με τον ρυθμό με τον οποίο γίνεται η πήξη, οι HM-πηκτίνες μπορούν να διακριθούν σε κάποιες υποκατηγορίες:

- **Βραδείας πήξεως:** ο βαθμός εστεροποίησης κυμαίνεται σε ποσοστά της τάξης του 50-60% και για να σχηματιστεί πηκτή απαιτείται θερμοκρασία δωματίου (25-30°C). Στα πλεονεκτήματά τους είναι η χαμηλή τους τιμή και η καταλληλότητά τους για την παρασκευή διαυγών ζελέ και μαρμελάδων, αφού επιτρέπουν τη διαφυγή φυσαλίδων αέρα από τη μάζα του προϊόντος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της διαύγειας και την αποφυγή καταστροφής της υφής του. Ακόμα, χρησιμοποιούνται από τη βιομηχανία τροφίμων στην παρασκευή πελτέδων και μαρμελάδων λόγω της θερμοκρασίας πήξης, η οποία επιτρέπει την δημιουργία της πηκτής αφού πληρωθούν τα δοχεία με το καυτό υγρό.
- **Μεσαίας πήξεως:** έχουν βαθμό εστεροποίησης 61-70% και χρησιμοποιούνται κυρίως στην παρασκευή μαρμελάδων που περιέχουν κομμάτια φρούτου, λόγω της ικανότητάς τους να εξασφαλίζουν γρήγορο εγκλωβισμό του φρούτου στην μαρμελάδα, αποφεύγοντας έτσι να προκύψει επίπλευση των κομματιών στην επιφάνεια. Η πήξη γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες

(~85°C) και πρακτικά (στη βιομηχανία) λαμβάνει χώρα εντός των δοχείων συσκευασίας. Οι πηκτίνες μεσαίας πήξεως είναι πιο ακριβές από τις πηκτίνες βραδείας πήξεως.

- **Ταχείας πήξεως:** ο βαθμός εστεροποίησης κυμαίνεται από 71-90% και πήζουν μόνο παρουσία σακχάρου, με ταυτόχρονη απομάκρυνση νερού. Δεν απαιτείται η παρουσία οξέος και η πήξη είναι ιδιαίτερος ταχεία. Οι χρήσεις τους αφορούν κυρίως προϊόντα καραμελοποιίας και όχι πηκτές.

B) Πηκτίνες χαμηλής μεθυλίωσης (Low Methoxy Pectins, LM)

Ο βαθμός εστεροποίησης είναι μικρότερος του 50% και η δημιουργία πηκτών απαιτεί την παρουσία δισθενών ιόντων όπως το Ca^{2+} . Η πήξη μπορεί να συμβεί σε ένα ευρύ φάσμα τιμών pH (2,5-6,5) και διαλυτών στερεών αλλά η συγκέντρωση πηκτίνης παραμένει στα ίδια επίπεδα με την HM-πηκτίνη (0,3-1%). Ο μηχανισμός της πήξης περιλαμβάνει τη δημιουργία γέφυρας μεταξύ δύο γειτονικών αλυσίδων, μέσω ενώσεων που περιέχουν δισθενή ιόντα όπως το Ca^{2+} . Η ικανότητα σχηματισμού πηκτής των δισθενών ιόντων κατά φθίνουσα σειρά είναι $Mg^{2+} \ll Ca^{2+}$, $Sr^{2+} < Ba^{2+}$, ενώ τα Na^+ και K^+ δεν σχηματίζουν πηκτές. Οι πηκτίνες με τους χαμηλότερους βαθμούς εστεροποίησης απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες για την ζελατινοποίηση και παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευαισθησία (πιο μικρές απαιτήσεις) σε Ca^{+2} .

Η παρουσία ζάχαρης δεν είναι απαραίτητη για την πήξη των LM πηκτινών, εντούτοις μικρή ποσότητα ενισχύει το πήκτωμα και προλαμβάνει τη συναίρεση. Οι LM πηκτίνες χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον στην παρασκευή διαιτητικών προϊόντων με χαμηλή περιεκτικότητα σε ζάχαρη ή χωρίς καθόλου ζάχαρη (ζελέ, προϊόντα που απευθύνονται σε διαβητικούς κ.α.).

Παραλαμβάνονται από τις HM-πηκτίνες ύστερα από χημική ή ενζυμική απομεθυλίωση και η κατανομή των ελεύθερων καρβοξυλομάδων είναι τυχαία, γεγονός που τις καθιστά πιο κατάλληλες για τη δημιουργία πηκτωμάτων. Εντούτοις, όσες έχουν υποστεί ενζυμική διεργασία δεν διαθέτουν τυχαία κατανομή καρβοξυλίων. Οι πηκτές που σχηματίζονται μέσω γεφυρών Ca^{+2} , σχηματίζονται ταχέως ενώ είναι και θερμοαντιστρεπτές (υγροποιούνται κατά τη θέρμανση και πήζουν εκ νέου κατά την ψύξη). Οι περισσότερες LM-πηκτίνες που κυκλοφορούν στο εμπόριο είναι εμπλουτισμένες με αμμωνία κατά την βιομηχανική τους παραγωγή, είναι δηλαδή αμινοποιημένες και ο βαθμός αμινοποίησης κυμαίνεται από 15-22%. Η αμινοποίηση προκαλεί πήξη σε υψηλότερες θερμοκρασίες (30-70°C) απ' ό,τι στις μη αμιδούχες πηκτίνες και απαιτείται λιγότερο Ca^{+2} .

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ο βαθμός πηκτίνης (Jelly grades ή Pectin grades), ένα μέτρο βάσει του οποίου γίνεται ακόμα μία διάκριση των πηκτινών. Ορίζεται ως η ποσότητα της ζάχαρης που μπορεί να μετατρέψει η πηκτίνη σε πηκτή (gel) συγκεκριμένων ποιοτικών χαρακτηριστικών, υπό καθορισμένες συνθήκες. Για παράδειγμα, πηκτίνη 100 βαθμών σημαίνει ότι 1 kg πηκτίνης μπορεί να μετατρέψει

100 kg ζάχαρης σε πηκτή. Στη βιομηχανία πηκτών και μαρμελάδων χρησιμοποιούνται συνήθως πηκτίνες 150 βαθμών.

1.2.1.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΟΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΠΗΚΤΗΣ

Τα μόρια της πηκτίνης σε ένα διάλυμα πριν από τη δημιουργία της πηκτής, περιβάλλονται από μόρια νερού και είναι ανεξάρτητα το ένα από το άλλο. Όταν οι συνθήκες γίνουν κατάλληλες για κάθε είδος πηκτίνης, οι δεσμοί ανάμεσα στα μόρια νερού και πηκτίνης εξασθενούν και τελικά το νερό απομακρύνεται, έχοντας ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός τρισδιάστατου δικτύου. Το δίκτυο αυτό τελικά θα δώσει τις ιδιότητες ακαμψίας και ιξώδους στο τελικό προϊόν. Σύμφωνα με τα παραπάνω, γίνεται αντιληπτό ότι για τον σχηματισμό της πηκτής υπεισέρχονται κάποιες μεταβολές (φυσικές, χημικές) οι οποίες θα μειώσουν τη διαλυτότητα της πηκτίνης ώστε τελικά να ευνοηθεί ο σχηματισμός τοπικής κρυστάλλωσης. Στους παράγοντες που επιδρούν σε αυτές τις μεταβολές συγκαταλέγονται η θερμοκρασία του διαλύματος, ο βαθμός εστεροποίησης της πηκτίνης, το μοριακό της βάρος, το pH, τα σάκχαρα και άλλες διαλυτές ουσίες και η παρουσία ιόντων.

1. Θερμοκρασία διαλύματος

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της θερμοκρασίας στον σχηματισμό της πηκτής για περίπτωση HM-πηκτίνης (Λάζος, Ε.Σ. 2002). Όπως φαίνεται, η ελάττωση της θερμοκρασίας οδηγεί σε γρηγορότερη πήξη.

Πίνακας 1: Επίδραση της θερμοκρασίας στο σχηματισμό πηκτής της HM πηκτίνης

Τύπος	Βαθμός	Χρόνος πήξης			
		Όταν ψύχεται στους	85°C	75°C	65°C
HM-Πηκτίνης	Εστεροποίησης	Όταν ψύχεται στους			
		95°C	85°C	75°C	65°C
Ταχεία πήξεως	73.5	60 min	10 min	Προ-πήξη	Προ-πήξη
Μεσαίας πήξεως	69.5	Όχι πήξη	40 min	5 min	Προ-πήξη
Βραδείας πήξεως	64.5	Όχι πήξη	Όχι πήξη	Όχι πήξη	30 min

(pH=3.0, SS=65%, συγκέντρωση πηκτίνης=0.43%)

2. Βαθμός εστεροποίησης

Ο βαθμός εστεροποίησης (βαθμός μεθοξυλίωσης) επηρεάζει τη διαλυτότητα, την ικανότητα σχηματισμού πηκτής, καθώς και τη θερμοκρασία στην οποία θα σχηματιστεί η πηκτή. Όπως προαναφέρθηκε, ανάλογα με το βαθμό εστεροποίησης οι πηκτίνες διαιρούνται σε δύο κατηγορίες που σχηματίζουν πηκτές με διαφορετικούς μηχανισμούς. Για $DE > 50\%$, δηλαδή για ΗΜ-πηκτίνες, απαιτείται μία ελάχιστη ποσότητα διαλυτών στερεών (π.χ. γλυκόζη, σουκρόζη) και $pH < 3.5$, προκειμένου να δώσουν πηκτώματα. Για $DE < 50\%$, δηλαδή για ΛΜ-πηκτίνες, προκύπτουν θερμοαντιστρεπτές πηκτές παρουσία ιόντων ασβεστίου, σε τιμές $pH = 3.5-4$, ενώ δεν απαιτούνται οξέα και σάκχαρα.

3. Μοριακό βάρος

Για σταθερό βαθμό εστεροποίησης και τιμές pH , η ικανότητα πήξης είναι ευθέως ανάλογη του μοριακού βάρους. Το μοριακό βάρος μιας πηκτίνης ποικίλει ανάλογα με το είδος του φρούτου, το βαθμό ωρίμανσης, καθώς και από τη μέθοδο παραλαβής της. Γενικά, ο μέσος όρος μοριακού βάρους της εμπορικής πηκτίνης κυμαίνεται μεταξύ 5×10^4 και $1,8 \times 10^5$.

4. pH

Όταν το pH είναι υψηλό το μόριο της πηκτίνης παίρνει αρνητικό φορτίο, το ιζώδες αυξάνεται, εντούτοις δεν προκύπτει συνεκτική δομή διότι δεν υπάρχει σχηματισμός της τρισδιάστατης δομής ώστε να δεσμευτεί ποσότητα υγρού. Σε $pH = 7$ δεν σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου διότι η πηκτίνη είναι ισχυρά ενυδατωμένη, με αποτέλεσμα την ανάγκη χρήσης σακχάρων (ζάχαρη, σορβιτόλη), ώστε να προκληθεί μερική αφυδάτωση. Τέλος, σε χαμηλό pH (2,8-3,6), γειτονικές αλυσίδες πολυγαλακτουρονικού οξέος που απαρτίζουν την πηκτίνη μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου, οπότε και σχηματίζεται πηκτή. Η πηκτίνη έχει τιμή $pK_a \approx 3.5$ και οι ΗΜ-πηκτίνες απαιτούν τιμές $pH < 3.5$ για να σχηματίσουν πηκτή, ενώ οι ΛΜ-πηκτίνες σχηματίζονται σε pH 1-7 ή και υψηλότερο.

5. Σάκχαρα και άλλες διαλυτές ουσίες

Τα σάκχαρα είναι ανταγωνιστές της πηκτίνης ως προς το νερό που είναι διαθέσιμο για ενυδάτωση και έτσι τείνουν να αφυδατώσουν τα μόρια της πηκτίνης στο διάλυμα (Λάζος, Ε.Σ. 2002). Υψηλές συγκεντρώσεις στερεών σημαίνει λιγότερο διαθέσιμο νερό και άρα λιγότερη κρυστάλλωση ή σχηματισμό πηκτής. Με συγκεντρώσεις διαλυτών στερεών $> 85\%$, η επίδραση της αφυδάτωσης είναι πολύ ισχυρή, οπότε δεν υπάρχει έλεγχος πήξεως οποιασδήποτε εμπορικής πηκτίνης. Οι ΗΜ-πηκτίνες σχηματίζουν πηκτές σε περιεκτικότητες διαλυτών στερεών περίπου 55% . Για κάθε τιμή διαλυτών στερεών $> 55\%$ υπάρχει μια τιμή pH για άριστη πήξη για την ΗΜ-πηκτίνη και επίσης μία

περιοχή pH εντός της οποίας πρακτικά λαμβάνεται πηκτή. Οι LM-πηκτίνες μπορούν να πήξουν σε οποιαδήποτε συγκέντρωση διαλυτών στερεών. Για κάθε πηκτίνη, η θερμοκρασία πήξεως μειώνεται με τη μείωση των διαλυτών στερεών.

Παρουσία ιόντων

Όπως προαναφέρθηκε, οι πηκτίνες χαμηλής μεθυλίωσης σχηματίζουν πηκτές παρουσία δισθενών κατιόντων, συνήθως ασβεστίου. Η προσθήκη κατιόντων προκαλεί μείωση του ιξώδους μεσώ της εξουδετέρωσης των αρνητικών φορτίων των καρβοξυλομάδων, των οποίων οι απωστικές δυνάμεις προκαλούν την ακαμψία του μορίου. Όσο πιο μικρός είναι ο βαθμός εστεροποίησης, τόσο πιο έντονη είναι η μείωση του ιξώδους. Όταν ο βαθμός εστεροποίησης είναι μικρός, τότε τα ιόντα ασβεστίου μπορούν να οδηγήσουν στον σχηματισμό πηκτής. Η δομή αυτή είναι πιο σταθερή από το συνδυασμό χαμηλού pH και σακχάρων και χρησιμοποιείται για παρασκευή γλυκισμάτων διαίτης. Επίσης, ο βαθμός εστεροποίησης μπορεί να ελαττωθεί με τη χρήση πηκτικικής μεθυλεστεράσης. Το αποτέλεσμα είναι υψηλότερο ιξώδες και πιο στερεές πηκτές, παρουσία ιόντων Ca^{2+} .

1.2.1.3 ΧΡΗΣΕΙΣ ΠΗΚΤΙΝΩΝ

Η πηκτίνη είναι μία λευκή, υποκίτρινη ή υπόφαια, σχεδόν άοσμη σκόνη, η οποία έχει ευρεία εφαρμογή στη βιομηχανία τροφίμων. Διαλύεται πλήρως στο νερό και ευκολότερα σε σιρόπια ή έπειτα από ανάμιξη με ζάχαρη. Κατέχει ιδιαίτερη θέση στην παρασκευή κοινών μαρμελάδων και ζελέδων (HM-πηκτίνη) ή διαιτητικών χωρίς ζάχαρη μαρμελάδων (LM-πηκτίνη). Ακόμη, χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής-γαλακτωματοποιητής σε προϊόντα γάλακτος (γιαούρτι, παγωτά κ.α.) και ροφήματα με βάση το γάλα όπου έχουν χαμηλό pH (LM-πηκτίνη).

Χρησιμοποιείται επίσης ως μέσο διαύγασης θολών χυμών. Στη βιομηχανία τροφίμων είναι επιθυμητή τόσο η διαύγαση (στα κρασιά, χυμό μήλων κλπ) όσο και η διατήρηση της θολερότητας (χυμός εσπεριδοειδών, τοματοχυμών, αναψυκτικών κλπ). Και οι δυο ιδιότητες εξαρτώνται από τις πηκτικικές ουσίες και τα πηκτολυτικά ένζυμα. Η διατήρηση της θολερότητας επιτυγχάνεται με την παρεμπόδιση της αποεστεροποίησης της πηκτίνης, μέσω αδρανοποίησης των εστερασών της πηκτίνης με θέρμανση μετά την εκχύμωση.

Επιπρόσθετα, η πηκτίνη προκαλεί αύξηση του ιξώδους στο σιρόπι κονσερβοποιημένων φρούτων και σε χυμούς φρούτων, δρα και ως σταθεροποιητής σε προϊόντα που περιέχουν νερό και λάδι μαζί, ενώ παράλληλα χρησιμοποιείται στην παραγωγή ζελέ.

Οι LM-πηκτίνες χρησιμοποιούνται για εδωδιμες μεμβράνες σε τεμάχια επεξεργασμένου κρέατος, λουκάνικα, χοιρομέρια και σακχαρόπηκτα αφυδατωμένα φρούτα (εμβάπτιση του προϊόντος σε διάλυμα πηκτίνης, έπειτα σε διάλυμα CaCl₂ και ξήρανση).

Τέλος, έχει φανεί ότι οι πηκτίνες έχουν ευεργετικό ρόλο στην ανθρώπινη υγεία. Γενικά, η πηκτίνη δεσμεύεται από ουσίες που βρίσκονται στο έντερο. Η κατανάλωση της μειώνει τα επίπεδα χοληστερόλης και αυτό δικαιολογείται από την αύξηση του ιξώδους (μείωση ρευστότητας) στο έντερο με συνέπεια τη μειωμένη απορρόφηση χοληστερόλης από τα χολικά οξέα ή την τροφή. Στο παχύ έντερο και το κόλον, οι μικροοργανισμοί αποδομούν την πηκτίνη και ελευθερώνονται λιπαρά οξέα μικρών αλυσίδων με θετικά αποτελέσματα για την υγεία (προβιοτικός παράγοντας).

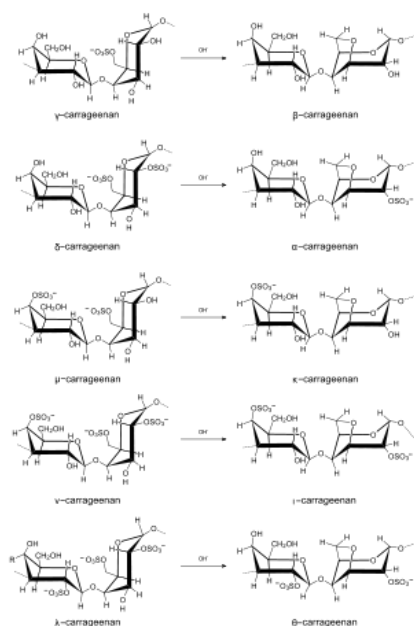
1.2.2 ΚΑΡΡΑΓΕΝΑΝΕΣ

Η καρραγενάνες είναι μία ομάδα γραμμικών, ανιονικών και υδατοδιαλυτών πολυσακχαριτών, που προέρχονται από τα κόκκινα φύκη (Rhodophyta) και αποτελούν για τα φύκη, ό,τι αποτελεί η κυτταρίνη για τα φρούτα. Το πιο γνωστό κόκκινο φύκη που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των υδρόφιλων κολλοειδών για την παραγωγή καρραγενάνης είναι το *Chondrus crispus*, το οποίο είναι ένα σκούρο κόκκινο φυτό που μοιάζει με μαϊντανό και αναπτύσσεται προσκολλημένο στα βράχια (Abdou, Sorour, 2014).

Τα ζελατινώδη εκχυλίσματα των φυκιών *Chondrus crispus* έχουν χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετα τροφίμων περίπου από τον δέκατο πέμπτο αιώνα. Η καρραγενάνη είναι μια χορτοφαγική και vegan εναλλακτική της ζελατίνης σε ορισμένες εφαρμογές, επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αντικαταστήσει τη ζελατίνη στη ζαχαροπλαστική και σε άλλα τρόφιμα. Δεν υπάρχουν κλινικά στοιχεία για την καρραγενάνη ως μη ασφαλές συστατικό τροφίμων, κυρίως επειδή η μοίρα της μετά την πέψη δεν έχει καθοριστεί επαρκώς.

Από χημικής άποψης, πρόκειται για μεγάλα, εξαιρετικά εύκαμπτα μόρια που σχηματίζουν ελικοειδείς δομές. Αυτό τους δίνει τη δυνατότητα να σχηματίζουν μια ποικιλία διαφορετικών πηκτωμάτων σε θερμοκρασία δωματίου. Χρησιμοποιούνται ευρέως στα τρόφιμα και σε άλλες βιομηχανίες ως πηκτικά και σταθεροποιητικά μέσα. Όλες οι καρραγενάνες είναι πολυσακχαρίτες υψηλού μοριακού βάρους και η δομική τους μονάδα είναι εναλλασσόμενες β(1-3) και α(1-4) συνδεδεμένες γαλακτόζες (συγκεκριμένα η D-γαλακτόζη και η 3,6-άνυδρη-D-γαλακτόζη), δηλαδή ένας δισακχαρίτης. Η βασική δομή μπορεί να διαφοροποιηθεί μέσω υποκατάστασης των -OH των σακχάρων από θειικές ομάδες, μεθανόλη κ.α., καθώς και μέσω της απουσίας του 3,6-αιθερικού δεσμού. Αποτέλεσμα αυτών των διαφοροποιήσεων είναι η ύπαρξη διαφόρων ειδών καρραγενάνης (κ, μ, ν, ι, λ, θ, ξ), με πιο σημαντικές

από αυτές για τη βιομηχανία τροφίμων να είναι οι κ, λ και ι. (Abdou, Sorour, 2014; Campo et al., 2009).



Εικόνα 3: Χημικές δομές των διαφορετικών τύπων καρραγενάνης (Πηγή: Google.gr)

1.2.2.1 ΕΙΔΗ ΚΑΡΡΑΓΕΝΑΝΗΣ

Οι καρραγενάνες έχουν 15-40% περιεκτικότητα σε θειικό εστέρα, γεγονός που τις καθιστά ανιονικούς πολυσακχαρίτες. Όπως προαναφέρθηκε, υπάρχουν πολλά είδη καρραγενάνης ανάλογα με τους υποκαταστάτες των -OH των σακχάρων, εντούτοις για τη βιομηχανία τροφίμων ιδιαίτερο ρόλο παίζουν οι κ, λ και ι, οι οποίες διαφοροποιούνται με βάση την περιεκτικότητά τους σε θειικά άλατα (η κ-καρραγενάνη έχει μία θειική ομάδα ανά δισακχαρίτη, η ι-καρραγενάνη έχει δύο και η λ-καρραγενάνη έχει τρεις). Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι μόνο η κ- και ι-καρραγενάνη έχουν την ικανότητα να πήζουν (Jancikova et al., 2020; Campo et al., 2009)

Η κ-καρραγενάνη προέρχεται κυρίως από το *Kappaphycus alvarezii*, αντιδρά με πρωτεΐνες γαλακτοκομικών προϊόντων και σχηματίζει ισχυρά, άκαμπτα πηκτώματα, παρουσία ιόντων καλίου (ή ρουβιδίου), μετά από ψύξη. Η προσθήκη K⁺, είναι απαραίτητη για την δημιουργία της τελικής πηκτής, διότι μέσω αυτών προκύπτει η συσσωμάτωση των ελίκων της καρραγενάνης και άρα η δημιουργία συνεκτικού δικτύου. Η πηκτή που προκύπτει είναι αντιστρεπτή αλλά παρουσιάζει θερμική υστέρηση, η οποία αποδίδεται στην συσσωμάτωση των ελίκων παρουσία ιόντων καλίου. Αυτό συμβαίνει διότι τα προκύπτοντα συσσωματώματα είναι σταθερότερα στην θερμοκρασία σε σχέση με την κάθε διπλή έλικα ξεχωριστά. Άλλα μονοθενή ή δισθενή κατιόντα (π.χ. Na⁺, Ca²⁺) μπορούν να χρησιμοποιηθούν

ως μέσα συσσωμάτωσης αλλά δεν προτιμώνται λόγω του ότι δεν είναι συμφέροντα (απαιτείται 10-60 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση για να επιφέρουν το ίδιο αποτέλεσμα). (Jancikova et al., 2020; Campo et al., 2009)

Η ι-καρραγενάνη παράγεται κυρίως από το *Eucheuma denticulatum*, έχει τη μορφή τυχαίου σπειράματος σε υψηλές θερμοκρασίες και ύστερα από ψύξη μεταπίπτει σε δομή διπλής έλικας. Η πηκτή προκύπτει παρουσία Ca^{2+} , είναι μαλακή και θερμοαντιστρεπτή, χωρίς να παρουσιάζει θερμική υστέρηση. (Campo et al., 2009).

Οι κύριες διαφορές που επηρεάζουν τις ιδιότητες των τριών τύπων καρραγενάνης, είναι ο αριθμός και η θέση των ομάδων θειικού εστέρα στις επαναλαμβανόμενες μονάδες γαλακτόζης. Υψηλότερα επίπεδα θειικού εστέρα μειώνουν τη θερμοκρασία διαλυτότητας της καρραγενάνης και παράγουν πηκτώματα χαμηλότερης αντοχής ή συμβάλλουν στην αναστολή της γέλης (λ-καρραγενάνη). Όλα τα είδη καρραγενάνης είναι διαλυτά στο ζεστό νερό, αλλά στο κρύο νερό, μόνο η μορφή λ και τα άλατα νατρίου των ι και κ, είναι διαλυτά (Campo et al., 2009).

1.2.2.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΑΡΡΑΓΕΝΑΝΗΣ

Μετά τη συγκομιδή, τα επιλεγμένα φύκια πλένονται και κοσκινίζονται, ώστε να απομακρυνθούν ακαθαρσίες όπως άμμος και αλάτι. Στη συνέχεια εκχυλίζονται με ζεστό, αραιό αλκαλικό διάλυμα (συνήθως 5-8% KOH) για 1-24h και ακολούθως γίνεται διήθηση (ή φυγοκέντριση) για τον διαχωρισμό του κλάσματος των καρραγενανών. Το προκύπτον διάλυμα καρραγενάνης συμπυκνώνεται με εξάτμιση σε τελική συγκέντρωση 2-3%, και έπειτα υπάρχουν τρεις τρόποι επεξεργασίας, που οδηγούν στην ταξινόμηση της καρραγενάνης σε **ημι-εξευγενισμένη (semi-refined)** και **εξευγενισμένη (refined)**. (Jancikova et al., 2020; Yegappan et al., 2018; Campo et al., 2009)

1. Ημι-εξευγενισμός (Semi-refinement)

Για την παραγωγή της ημι-εξευγενισμένης καρραγενάνης, μετά από το στάδιο της συμπύκνωσης του διαλύματος ώστε να προκύψει η τελική συγκέντρωση, ακολουθεί μία διαδικασία πήξης παρουσία χλωριούχου καλίου. Στη συνέχεια η πηκτή που δημιουργείται πιέζεται, ώστε να απομακρυνθεί το νερό και τελικά ξηραίνεται και αλέθεται, σύμφωνα με τις προδιαγραφές.

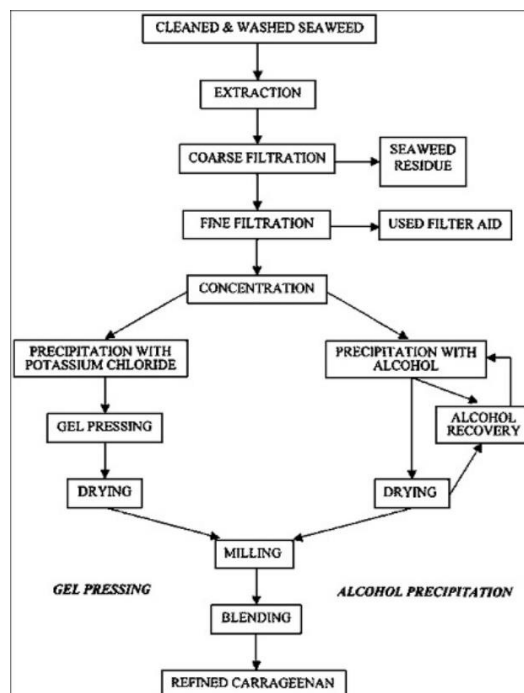
Εξευγενισμός (Refinement)

Σε αυτή την επεξεργασία, η καρραγενάνη πρώτα διαλύεται και φιλτράρεται, ώστε να αφαιρεθούν τα υπολείμματα του κυτταρικού τοιχώματος και στη συνέχεια, κατακρημνίζεται από το διαυγές διάλυμα, είτε με ισοπροπυλική αλκοόλη (προπαν-2-όλη) είτε με χλωριούχο κάλιο. Έπειτα διαχωρίζεται και

πιέζεται ώστε να αφαιρεθεί η περίσσεια υγρού. Και σε αυτή την επεξεργασία το τελικό στάδιο παραμένει ίδιο, δηλαδή ακολουθεί ξήρανση και άλεση σύμφωνα με τις προδιαγραφές.

2. Μικτή επεξεργασία

Υπάρχει μια υβριδική τεχνολογία στην οποία τα φύκια επεξεργάζονται ετερογενώς όπως στην ημι-εξευγενισμένη διαδικασία, αλλά παράλληλα χρησιμοποιείται ισοπροπυλική αλκοόλη ή υψηλά επίπεδα άλατος, για την αναστολή της διάλυσης. Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιείται συχνά σε φύκια της Νότιας Αμερικής και προσφέρει μερικά από τα οφέλη χαμηλού κόστους της ημι-εξευγενισμένης επεξεργασίας, ενώ ταυτόχρονα επιτρέπει την επεξεργασία ενός ευρύτερου φάσματος φυκιών.



Εικόνα 4: Διαδικασία παραγωγής καρραγενάνης (Πηγή: Google.gr)

1.2.2.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΡΡΑΓΕΝΑΝΗΣ

Οι διάφοροι τύποι καρραγενάνης χρησιμοποιούνται ευρέως από τη βιομηχανία για ποικίλες εφαρμογές, ενώ όπως γίνεται αντιληπτό κατέχουν ιδιαίτερη θέση και στη βιομηχανία τροφίμων. Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται κάποιες από τις κυριότερες εφαρμογές:

Πίνακας 2: Εφαρμογές καρραγενάνης

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	ΤΡΟΠΟΣ ΔΡΑΣΗΣ
Επιδόρπια, παγωτά, κρέμες, γιαούρτια, σάλτσες για σαλάτες	Πηκτικό μέσο, γαλακτοματοποιητής
Σάλτσες	Αύξηση ιξώδους
Μπύρα	Διαγαστικό μέσο (αφαίρεση πρωτεϊνών που προκαλούν θολότητα)
Επεξεργασμένο κρέας, πατέ	Υποκαθιστούν το λίπος, αυξάνουν την κατακράτηση νερού, αυξάνουν τον όγκο ή βελτιώνουν τον τεμαχισμό
Οδοντόκρεμα	Σταθεροποιητής για την πρόληψη του διαχωρισμού των συστατικών
Σαμπουάν και καλλυντικές κρέμες	Πυκνωτικό μέσο
Αφρός πυρόσβεσης	Πυκνωτικό μέσο που κάνει τον αφρό κολλώδη
Γυαλιστικό παπουτσιών	Αύξηση ιξώδους
Βιοτεχνολογία	Ακινητοποίηση κυττάρων και ενζύμων
Φαρμακευτική	Ως ανενεργό έκδοχο σε χάπια και δισκία
Γάλα σόγιας και άλλα φυτικά γάλατα	Πηκτικό μέσο
Αναψυκτικά διαίτης	Ενίσχυση της υφής και αναστολή αρωμάτων

1.2.3. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΥΟ ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν, τα βιοπολυμερή καλύπτουν ένα ευρύ πεδίο εφαρμογής σε ποικίλες βιομηχανίες, με κυριότερη αυτή των τροφίμων λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους. Εντούτοις, πολλές φορές το επιθυμητό αποτέλεσμα στο τελικό προϊόν δεν μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση μόνο ενός βιοπολυμερούς. Έτσι, σε κάποιες περιπτώσεις απαιτείται συνδυασμός δύο βιοπολυμερών, ώστε το καθένα να προσδώσει τις επιθυμητές ιδιότητες που λείπουν από το άλλο.

Σε αυτές τις περιπτώσεις, τα δύο βιοπολυμερή που συνυπάρχουν δεν παραμένουν αδρανή το ένα ως προς το άλλο, αλλά αλληλεπιδρούν. Αυτή η αλληλεπίδραση μπορεί να είναι είτε θετική, είτε αρνητική και έτσι προκύπτουν κάποιες περιπτώσεις.

1. Θερμοδυναμική ασυμβατότητα

Στην περίπτωση της θερμοδυναμικής ασυμβατότητας, τα δύο εμπλεκόμενα βιοπολυμερή δεν είναι παρόμοια μεταξύ τους και έτσι δεν προκύπτει ανάμιξη αλλά αμοιβαία εκτόπιση. Όταν μάλιστα τα δύο αναμιγνύομενα διαλύματα είναι σχετικά πυκνά, αυτή η αμοιβαία εκτόπιση γίνεται άμεσα ορατή αφού η μία φάση διασπείρεται σαν σταγόνες στη δεύτερη. Ακόμα, προκύπτει θολερότητα και τελικώς έχουμε δύο διακριτές φάσεις όπου κάθε μία είναι πλούσια στο ένα βιοπολυμερές και έχει μικρή ποσότητα από το άλλο. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται διαχωρισμός φάσεων.

Στην περίπτωση των πηκτών (όταν δηλαδή και τα δύο χρησιμοποιούμενα βιοπολυμερή έχουν την ικανότητα να πήζουν, π.χ. ΗΜ-πηκτίνη και κ-καρραγενάνη), βάσει του φαινομένου της θερμοδυναμικής ασυμβατότητας προκύπτουν τρία διαφορετικά είδη πηκτής.

- Πηκτή αλληλοδιείσδυσης (Interpenetrating): Τα δύο βιοπολυμερή πήζουν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο και τελικά σχηματίζονται δύο διαφορετικά δίκτυα που αλληλεπιδρούν μέσω κάποιων μπλεγμένων περιοχών.
- Συζευγμένη πηκτή (Coupled): Σε αυτές τις πηκτές τα δύο εμπλεκόμενα βιοπολυμερή σχηματίζουν ένα κοινό δίκτυο, εξαιτίας άμεσης αλληλεπίδρασής τους. Αυτή η άμεση αλληλεπίδραση συνήθως οφείλεται στη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών.
- Πηκτές διαχωρισμένης φάσης (Phase-separated): Όταν τα δύο βιοπολυμερή δεν αλληλεπιδρούν θετικά μεταξύ τους, τότε η θερμοδυναμική ασυμβατότητα μεταξύ των αλυσίδων τους οδηγεί το ένα να τείνει να αποκλείσει το άλλο. Όσο πιο χαμηλές είναι οι συγκεντρώσεις, τόσο πιο εύκολα μπορούν να παραμείνουν σε μία φάση, όταν όμως τα συστήματα είναι πυκνά, προκύπτουν δύο διακριτές φάσεις, με το ένα βιοπολυμερές να σχηματίζει συνεκτικό δίκτυο και το άλλο να είναι διεσπαρμένο μέσα στο πρώτο. Αυτού του είδους οι πηκτές διαθέτουν ένα σημαντικό χαρακτηριστικό, το σημείο αναστροφής της φάσης όπου το συνεκτικό δίκτυο του ενός βιοπολυμερούς μεταπηδά στην άλλη φάση (και αντίστοιχα συμβαίνει με την διασπορά του δεύτερου βιοπολυμερούς). Γενικά, σημαντικό ρόλο στη δημιουργία αυτής της πηκτής παίζει η ταχύτητα πήξης κάθε συστατικού. Σε περίπτωση που ο διαχωρισμός συμβεί όσο το σύστημα είναι στη μορφή διαλύματος, και τα δύο βιοπολυμερή θα πήξουν σε συγκέντρωση μεγαλύτερη της αρχικής, ενώ αν μόνο ένα από τα δύο αρχίσει να πήζει όσο το σύστημα είναι διάλυμα, θα πήξει με την αρχική του συγκέντρωση και το δεύτερο θα πήξει στη συνέχεια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο διαλύτης να απομακρυνθεί από το δίκτυο του πρώτου βιοπολυμερούς.

2. Αναμιξιμότητα

Σε αντίθεση με ό,τι συμβαίνει στην περίπτωση της θερμοδυναμικής ασυμβατότητας, όταν τα δύο αναμιγνύμενα βιοπολυμερή είναι παρόμοια (δηλαδή η επαφή τους προσομοιάζει την επαφή μεταξύ δύο όμοιων βιοπολυμερών), τότε προκύπτει αυθόρμητη ανάμιξή τους και το διάλυμα είναι ομογενές.

3. Συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις

Σε αυτές τις περιπτώσεις, η πιο συχνά απαντώμενη κατάσταση είναι η ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ ενός πολυανιόντος και ενός πολυκατιόντος. Σε υψηλές συγκεντρώσεις, τα διαλύματα που περιέχουν δύο βιοπολυμερή μπορούν να οδηγηθούν είτε σε πήξη, είτε σε καταβύθιση του δημιουργηθέντος ιζήματος, γεγονός που θεωρείται διαχωρισμός φάσεων (η μία φάση πλούσια σε διαλύτη, η δεύτερη φάση πλούσια στο σύμπλοκο).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΟΤΑΝΑ

2.1 ΜΕΛΙΣΣΟΧΟΡΤΟ (*Melissa officinalis* L.)

Το μελισσόχορτο είναι ένα φαρμακευτικό φυτό με συστηματική ονομασία *Melissa officinalis* L., που ανήκει στην οικογένεια Lamiaceae. Το κοινό όνομα του φυτού προέρχεται από την χαρακτηριστική οσμή λεμονιού που αναδίδει. Περιλαμβάνει περίπου 236 γένη με 6900-7200 είδη και μεταξύ των υποειδών υπάρχουν τρία ευρέως γνωστά που είναι εγγενή από την περιοχή της Μεσογείου, το *M. officinalis subsp. officinalis*, το *M. officinalis subsp. inodora* και το *M. officinalis subsp. Altissima*. (Shakeri et al., 2016)

Προέρχεται από την δυτική Ασία, την περιοχή της ανατολικής Μεσογείου, τη Νότια Ευρώπη, την περιοχή του Καυκάσου και το βόρειο Ιράν, εντούτοις σήμερα αναπτύσσεται παγκοσμίως σε αμμόδεις, θαμνώδεις περιοχές και σε υψόμετρο που κυμαίνεται από το επίπεδο της θάλασσας, έως τα βουνά. (Shakeri et al., 2016; Carvalho et al., 2021)



Εικόνα 5: *Melissa officinalis* L. (Πηγή: Google.gr)

Το *M. officinalis* είναι είδος διασταυρούμενης επικονίασης. Το φυτό έχει συνήθως ύψος 30–125 cm, άνθη λευκά ή ανοιχτό ροζ και ωοειδή μίσχο, μήκους 6 cm και πλάτους 3 cm. Οι σπόροι του είναι μικροί (μήκους 1–1,5 mm), με σκούρο καφέ ή μαύρο χρώμα. Το τριχωτό ριζικό σύστημα με πολυάριθμες πλευρικές ρίζες που διαθέτει, επιτρέπει στο φυτό να προσαρμοστεί σε διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Στις αρχές του χειμώνα, τα ανώτερα μέρη του φυτού πεθαίνουν και νέοι βλαστοί ξαναβγαίνουν από τις ρίζες στην αρχή της άνοιξης. (Carvalho et al., 2021)

Στις χρήσεις του φυτού περιλαμβάνεται η παραδοσιακή ιατρική, ενώ αποτελεί και συστατικό σε τρόφιμα και καλλυντικά. Μπορεί ακόμα να καταναλωθεί με τη μορφή αφεψήματος, παρουσιάζοντας ποικίλα οφέλη. Σε αυτά περιλαμβάνεται η μείωση των αερίων και η διευκόλυνση της πέψης μετά το φαγητό, η ανακούφιση των συμπτωμάτων του κοινού κρυολογήματος, καθώς επίσης της αϋπνίας και της ημικρανίας. Το μελισσόχορτο θεωρείται επίσης ευεργετικό στη θεραπεία ποικίλων νόσων όπως οι ρευματισμοί, η ναυτία και ο ίλιγγος, οι παθήσεις του θυρεοειδούς αδένα, η αναιμία Graves', η νόσος Alzheimer's, η βρογχίτιδα, το άσθμα, η

αμηνόρροια, οι καρδιαγγειακές διαταραχές, το αίσθημα κόπωσης και κακουχίας, η επιληψία και η κατάθλιψη, μεταξύ άλλων. (Shakeri et al., 2016)

Ως προς την χημική σύσταση του *M. Officinalis*, τα φλαβονοειδή, τα τριτερπένια, τα φαινολικά οξέα και οι πτητικές ενώσεις είναι τα βασικότερα από τα βιοδραστικά συστατικά που διαθέτει. Συγκεκριμένα στην κατηγορία των φαινολικών οξέων, τα οποία διακρίνονται σε υδροξυκιναμικά και υδροξυβενζοϊκά, το μελισσόχορτο διαθέτει ποικιλία παραγώγων τους όπως το γαλλικό και το καφεϊκό οξύ, ενώ σε μεγάλη συγκέντρωση βρίσκεται το ροσμαρινικό οξύ. Πρόκειται για παράγωγο του υδροξυκιναμικού οξέος και αποτελεί πάνω από το 4% των συνολικών υδροξυκιναμικών οξέων του φυτού. Επιπρόσθετα, περιλαμβάνει 0,02-0,03% αιθέριο έλαιο με ποικίλες ενώσεις, οι κυριότερες εκ των οποίων (>60%) είναι μονοτερπένια, όπως σιτρονελλάλη, νεράλη και γερανιάλη. Ακόμα, περιλαμβάνει μια ποικιλία σεσκιτερπενίων (>35%), όπως β-καρνοφυλλένιο και β-καρνοφυλλενοξειδίο αλλά και μονοτερπενικές αλκοόλες όπως νερόλη, γερανιόλη και σιτρονελλόλη. Το αιθέριο έλαιο του μελισσόχορτου έχει χαρακτηριστική οσμή λεμονιού και κίτρινο χρώμα και μπορεί να εξαχθεί από τα άνθη, τα φύλλα ή τα κλαδιά με χημική εκχύλιση ή απόσταξη με ατμό. Η σύνθεση του αιθέριου ελαίου ποικίλλει ανάλογα με τις κλιματικές, εποχιακές και γεωγραφικές συνθήκες, τον χρόνο συγκομιδής και τις διαδικασίες της τεχνικής απόσταξης που χρησιμοποιείται (Shakeri et al., 2016; Carvalho et al., 2021)

Τέλος, το μελισσόχορτο εμφανίζει διάφορες βιολογικές δραστηριότητες, συμπεριλαμβανομένων των αντιοξειδωτικών, υπογλυκαιμικών, υπολιπιδαιμικών, αντιμικροβιακών, αντικαρκινικών, αντικαταθλιπτικών, αγχολυτικών, αντιφλεγμονωδών και σπασμολυτικών δράσεων. (Shakeri et al., 2016)

2.2 ΑΓΡΙΑΔΑ (*Agropyron repens*)

Η αγριάδα είναι ένα φαρμακευτικό, πολυετές φυτό με συστηματική ονομασία *Agropyron repens*, που ανήκει στην οικογένεια Poaceae / Gramineae. Είναι εγγενές από την εύκρατη ζώνη της Ευρώπης έως την κεντρική Ασία, ενώ βρίσκεται και στην βόρεια Αφρική. Εισήχθη ευρέως σε διάφορες περιοχές ανά τον κόσμο ως μολυσματικός παράγοντας του άχυρου και πλέον φύεται και στην Αμερική και τον Καναδά. Η αγριάδα, είναι ένα φυτό που ευδοκimeί τόσο σε φυσικά λιβάδια, όσο και σε γεωργικές περιοχές και ως επί το πλείστον μπορεί να βρεθεί σε μέρη με υψηλά ποσοστά υγρασίας. (Al-Snafi, 2015)



Εικόνα 6: *Agropyron repens* (Πηγή: Google.gr)

Στις παραδοσιακές χρήσεις του *Agropyron repens* περιλαμβάνεται η καταπραϊντική δράση έναντι παθήσεων του ουροποιητικού συστήματος και συγκεκριμένα χρησιμοποιείται ως διουρητικό και ως παυσίπονο ενάντια στους σπασμούς. Ακόμα, βρίσκει ευρεία χρήση σε παιδικές ασθένειες που σχετίζονται με το ουροποιητικό σύστημα (π.χ. ακράτεια ούρων), καθώς επίσης και σε νόσους που αφορούν τον προστάτη, σε ρευματισμούς, σε περιπτώσεις ουρολιθίασης και τέλος σε διάφορες ουρολοιμώξεις (κυστίτιδα, ουρηθρίτιδα, προστατίτιδα).

Ως προς τη χημική του σύσταση, το *Agropyron repens* περιέχει υδατάνθρακες (γλυκόζη, φρουκτόζη, ινουλίνη, μαννιτόλη), βλεννογόνες ουσίες (σε ποσοστό 10%), πηκτίνη, τριτικίνη, κυανογενείς γλυκοζίδες, φλαβονοειδείς ενώσεις, σαπωνίνες, πτητικά έλαια (σε ποσοστό 5%), αιθέριο έλαιο (σε ποσοστό 0,01-0,02%), μονοτερπένια όπως καρβακρόλη, trans-ανηθόλη, θυμόλη και μενθόλη μεταξύ άλλων (σε ποσοστό 25%), καθώς και σεσκιτερπένια (σε ποσοστό 0.85%). Επιπρόσθετα, διαθέτει γλυκοζίδες της βανιλίνης, σίδηρο και άλλα μέταλλα, καθώς και μεγάλες ποσότητες πυριτίου. Συγκεκριμένα για την κατηγορία των φλαβονοειδών ενώσεων, έχει βρεθεί ότι περιέχει π-υδροξυβενζοϊκά και π-κουμαρικά οξέα, βανιλικό οξύ, χλωρογενικό οξύ, καθώς και π-υδροξυκιναμικά οξέα και εστέρες αυτών. (Al-Snafi, 2015)

Το *Agropyron repens*, με την πλούσια χημική σύσταση που το διακρίνει, εμφανίζει και ποικίλες βιολογικές δραστηριότητες που σχετίζονται άμεσα με τις προαναφερθείσες χρήσεις του. Αναλυτικότερα, έρευνες που διεξήχθησαν σε ποντικούς έδειξαν ότι η κατανάλωση αγριάδας σχετίζεται με μείωση του σακχάρου στο αίμα (υπογλυκαιμική δράση), με μείωση της χοληστερόλης (υπολιπιδαιμική δράση), με αντιφλεγμονώδη καθώς και με διουρητική δράση. Στην διουρητική δράση του φυτού, φάνηκε ότι συνεισφέρουν οι σαπωνίνες, οι βανιλίνες και κυρίως η μαννιτόλη που υπάρχει σε μεγάλο ποσοστό το βότανο. Πρόκειται για ένα σάκχαρο που είναι γνωστό ως τυπικό «ωσμωτικό διουρητικό», δηλαδή απορροφάται ολόκληρο από το λεπτό έντερο και απεκκρίνεται σε μεγάλο βαθμό από τα σωληνάκια των νεφρών. Το γεγονός ότι απεκκρίνεται από τα νεφρικά σωληνάκια, σημαίνει ότι πρέπει να συγκερατηθεί επιπλέον νερό, προκειμένου να διατηρηθεί η ωσμωτική πίεση. (Al-Snafi, 2015)

2.3 ΑΓΡΙΜΟΝΙΟ (*Agrimonia eupatoria*)

Το αγριμόνιο, είναι ένα φαρμακευτικό φυτό με συστηματική ονομασία *Agrimonia eupatoria*, που ανήκει στην οικογένεια Rosaceae. Πρόκειται για ένα όρθιο πολυετές φυτό (30-60 cm), εγγενές στην ηπειρωτική Ευρώπη, που βρίσκεται σε όλη την Μικρά Ασία και τη βόρεια Αφρική. Απαντάται κυρίως σε έλη, ερημικές περιοχές και λιβάδια με μεγάλη υγρασία, ενώ είναι αυτοφυές. Ακόμα, διαθέτει υψηλή ενεργητική πλαστικότητα γεγονός που το καθιστά ικανό να διατηρήσει σταθερή ανάπτυξη βλαστών σε ποικίλες συνθήκες φωτός και θερμοκρασίας. Εντούτοις, βέλτιστα αποτελέσματα βλάστησης παρατηρούνται σε θερμοκρασίες 15-25°C. (Ghobadi et al., 2020)



Εικόνα 7: *Agrimonia eupatoria* (Πηγή: Google.gr)

Το *Agrimonia eupatoria*, χρησιμοποιείται ως φαρμακευτικό βότανο από τον 15^ο αιώνα, μιας και διαθέτει ισχυρή θεραπευτική/αναπλαστική δράση, γεγονός που έχει αποδοθεί στην υψηλή περιεκτικότητά του σε πυρίτιο. Στη σημερινή εποχή χρησιμοποιείται ως αντιβακτηριδιακό, στυπτικό, αντιπυρετικό, διουρητικό, αντιδιαβητικό, αντιφλεγμονώδες, αντισηπτικό, αντιικό, ζιζανιοκτόνο, τονωτικό, ουρικολυτικό, εμμηναγωγό, μυκητοκτόνο, αιμοστατικό και λιθολυτικό, μεταξύ άλλων.

Ως προς τη χημική του σύσταση, έχει βρεθεί ότι περιέχει ταννίνες (με κυρίαρχη την αγριμονίνη), πτητικά έλαια και κουμαρίνες, κόμμι, φυτοστερόλες, πολυσακχαρίτες, προανθοκυανιδίνες και φλαβονοειδείς ενώσεις (π.χ. λουτεολίνη). Το σύμπλεγμα πολυφαινολών-πολυσακχαριτών, αποτελείται κυρίως από πηκτίνες και πολυφαινολικά τμήματα αποτελούμενα από μονάδες σχετιζόμενες με τη λιγνίνη, με κυρίαρχες τις δομές διμεθοξυφαινυλίου. Η υδατανθρακική σύνθεση του *Agrimonia eupatoria* είναι αρκετά πολύπλοκη και περιέχει σε μεγάλα ποσοστά υψηλά εστεροποιημένο γαλακτουρονικό οξύ, συνιστώντας με αυτόν τον τρόπο ένα υψηλά μεθυλιωμένο δίκτυο πηκτίνης. Στο δίκτυο αυτό εκτός από αραβινογαλακτάνη τύπου II, περιέχεται και η υψηλού βαθμού εστεροποίησης ομογαλακτουρονάνη, καθώς και η ραμνογαλακτουρονάνη τύπου I, ενώ ορισμένες μονάδες είναι μερικώς μεθυλιωμένες. Από την κατηγορία των πρωτογενών μεταβολιτών έχουν ταυτοποιηθεί 17 αμινοξέα, στα οποία περιλαμβάνεται ασπαραγινικό οξύ, η θρεονίνη, η σερίνη, το γλουταμινικό οξύ, η προλίνη, η κυστεΐνη, η γλυκίνη, η αλανίνη, η βαλίνη, η μεθειονίνη,

η ισολευκίνη, η λευκίνη, η τυροσίνη, η φαινυλαλανίνη, η ιστιδίνη, η λυσίνη και η αργινίνη. Γενικά, από την ανάλυση της χημικής σύστασης του *Agrimonia eupatoria*, προκύπτει ότι οι φαινολικές ενώσεις αποτελούν τα κυρίαρχα συστατικά του, γεγονός που σχετίζεται άμεσα και με την υψηλή αντιοξειδωτική ικανότητα που εμφανίζει (Ghobadi et al., 2020).

2.4 ΑΧΙΛΛΕΑ (*Achillea millefolium*)

Η αχιλλέα, είναι ένα φυτό που όπως και τα προαναφερθέντα, χρησιμοποιείται στην παραδοσιακή ιατρική. Ανήκει στην οικογένεια Asteraceae και περιλαμβάνει περισσότερα από 130 είδη, εγγενή της Ευρώπης και της Ασίας (Si et al., 2006). Ευδοκίμει σε ξηρά ή ημίξηρα ενδιαιτήματα και το πιο γνωστό και πιο διαδεδομένο είδος (*Achillea millefolium* L.), συγκαταλέγεται στα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα είδη φυτών τόσο στη λαϊκή, όσο και στη συμβατική ιατρική για πάνω τρεις χιλιατίες (Radusiene and Gudaityte, 2005). Περιλαμβάνει μία μεγάλη ποικιλία χημικών συστατικών όπως φαινολικές ενώσεις και αιθέρια έλαια, στα οποία αποδίδονται και οι φαρμακευτικές του ιδιότητες. Το πιο ενεργό μέρος του φυτού είναι το άνθος του (όπου εμπεριέχονται τα αιθέρια έλαια) και χρησιμοποιείται ως θεραπευτικό μέσο για διάφορες ασθένειες όπως η γρίπη και η διάρροια. Το αφέψημα που προκύπτει από την αχιλλέα, εμφανίζει επίσης θεραπευτικές ιδιότητες έναντι σε παθήσεις του γαστρεντερικού σωλήνα, όπως δυσπεψία, κοιλιακό άλγος, μετεωρισμός και διαταραχές πέψης.



Εικόνα 8: *Achillea Millefolium* (Πηγή: Google.gr)

Ως προς τη χημική του δομή, το *Achillea millefolium* αποτελείται από μία μεγάλη ποικιλία φυτοχημικών συστατικών, κυρίως φαινολικής προέλευσης. Πιο συγκεκριμένα, από την κατηγορία των φαινολικών οξέων και απλών φαινολών, περιλαμβάνει ενδεικτικά γλωρογενικό οξύ, καφεϊκό οξύ, ρ-κουμαρικό οξύ, φερουλικό οξύ, καρβοξυλικό οξύ, σαλικυλικό οξύ, καθώς και διάφορους γλυκοζίτες (π.χ. 4-O-γλυκοζίτη της απιγενίνης, 4-O-γλυκοζίτη της λουτεολίνης). Όσον αφορά τα φλαβονοειδή, οι κυριότερες ενώσεις που περιλαμβάνει είναι η ρεσβερατρόλη, η ναρινγκίνη, η ναρινγκενίνη, η

καμπερόλη, η κερσετίνη, η μυρικετίνη και η μορίνη (morin). Ακόμα, περιέχει σεσκιτερπενοειδείς ενώσεις, μονοτερπένια υδρογονανθράκων, οξυγονωμένα μονο- και σεσκιτερπένια, προαζουλένια και αιθέρια έλαια που αποτελούνται κατά 90% από μονοτερπένια. (Imtiyaz Ali, et al., 2017)

Στις κυριότερες φαρμακολογικές του ιδιότητες περιλαμβάνεται η αντιοξειδωτική, αντιϋπερτασική, αντιμικροβιακή, αντισπασμωδική, γαστροπροστατευτική, ηπατοπροστατευτική και ανθελονοσιακή δράση. Ακόμα, εμφανίζει και αντικαρκινική και αντιφλεγμονώδη δράση, ενώ γενικά, θεωρείται και καρδιοπροστατευτικός παράγοντας. Όλες αυτές οι δράσεις, οφείλονται στην πληθώρα βιοδραστικών συστατικών που διαθέτει. (Imtiyaz Ali, et al., 2017)

2.5 ΓΑΛΛΙΟ (*Galium aparine*)

Το γάλλιο, είναι ένα φαρμακευτικό φυτό της οικογένειας Rubiaceae, με συστηματική ονομασία *Galium aparine*. Πρόκειται για αναρριχητικό φυτό, που προσκολλάται στους περιβάλλοντες ξενιστές μέσω των φύλλων του, τα οποία είναι καλυμμένα με αγκυλωτά τριχώματα. Περιλαμβάνει πληθώρα βιοδραστικών συστατικών όπως φαινολικές ενώσεις, флаβονοειδή και ταννίνες με αποτέλεσμα να εμφανίζει θεραπευτική δράση ενάντια σε ποικίλες ασθένειες (Al-Snafi, 2018).



Εικόνα 9: *Galium aparine* (Πηγή: Google.gr)

Σύμφωνα με μελέτες που διεξήχθησαν σε αιθανολικά και μεθανολικά εκχυλίσματα του γάλλιου, φάνηκε ότι η χημική του δομή απαρτίζεται κυρίως από φαινόλες, флаβονοειδή, ταννίνες, αλκαλοειδή, κουμαρίνες, αλκάνια, σαπωνίνες, ανθρακινόνες, ιριδοειδή και ασπερουλοσίδη. Πιο συγκεκριμένα, από τις φαινολικές ενώσεις, στο αιθανολικό εκχύλισμα έχει ταυτοποιηθεί το καφεϊκό οξύ, το p-κουμαρικό οξύ, το χλωρογενικό οξύ, το φερούλικό οξύ, η ρουτίνη, η λουτεολίνη, η κερσετίνη κ.α., ενώ στο μεθανολικό εκχύλισμα ταυτοποιείται το βανιλλικό οξύ, το γαλλικό οξύ, το p-υδροξυκιναμικό οξύ, το 3,4-διυδροξυβενζοϊκό οξύ, η 1,4-υδροξυφαινολο-αιθανόνη και το 4-υδροξυτροξυλικό οξύ. Ακόμα, από το φυτοχημικό προφίλ λιπόφιλων συμπλεγμάτων του *Galium aparine* φάνηκε η παρουσία 4,79%

συνολικών πτητικών ουσιών, 0,29% δικαρβοξυλικών οξέων, 0,04% αρωματικών οξέων, 0,95% κορεσμένων λιπαρών οξέων, 1,68% ακόρεστων λιπαρών οξέων, 1,68% ακόρεστων λιπαρών οξέων, 2,8% περιεκτικότητας σε λιπαρά οξέα 0,6% και 0,04% στεροειδή (Vasilevna et al., 2016).

Ως προς το φαρμακολογικό προφίλ του φυτού, έχει φανεί ότι εμφανίζει αντιμικροβιακή, αντικαρκινική ηπατοπροστατευτική και αντιοξειδωτική δράση. Ειδικότερα όσον αφορά την αντιοξειδωτική δράση, έρευνες έχουν δείξει υψηλές τιμές σάρωσης ελευθέρων ριζών και ειδικά του αιθανολικού εκχυλίσματος, μέσω της μεθόδου DPPH, καθώς και καλή συσχέτιση μεταξύ της αντιοξειδωτικής ικανότητας και του πολυφαινολικού περιεχομένου (Vlase et al., 2014).

2.6 ΒΑΛΕΡΙΑΝΑ (*Valeriana officinalis*)

Η *Valeriana* είναι ένα γένος ανθοφόρων φυτών της οικογένειας *Caprifoliaceae*, τα μέλη της οποίας μπορούν κανονικά να ονομάζονται βαλεριάνες. Το όνομα βαλεριάνα προέρχεται από το *Valerius*, τον λατινικό όρο "valere", που σημαίνει υγεία ή ευεξία (Grieve, 1976; Hobs, 1989). Υπάρχουν περισσότερα από 200 είδη, εγγενή στην Ευρώπη, την Ασία και την Βόρεια Αμερική, τα οποία χρησιμοποιούνται φαρμακευτικά εδώ και 2000 χρόνια. Ανατομικά, η *Valeriana officinalis* είναι ένα πολυετές, λείο φυτό, που φτάνει έως και το 1,5cm σε ύψος. Τα φύλλα του είναι διαχωρισμένα με πτερύγια και τα άνθη του είναι λευκά ή ροζ. Οι σπόροι είναι μικροί, κωνικοί και δεν φέρουν σχεδόν καθόλου τρίχες. Πρόκειται για ένα φυτό που διαθέτει ποικιλία βιοδραστικών συστατικών και χρησιμοποιείται ως θεραπευτικό μέσο για πλειάδα νόσων (Nandhini et al., 2018).



Εικόνα 10: *Valeriana officinalis* (Πηγή: Google.gr)

Αποτελείται από 150-200 χημικά συστατικά, φλαβονοειδή με κυρίαρχη δράση στο κεντρικό νευρικό σύστημα και λιγνάνες. Οι ρίζες και τα ριζώματα περιλαμβάνουν κυρίως σεσκικτερπένια τα οποία εντοπίζονται στο πτητικό έλαιο (βαλερενικό οξύ, βαλερανόνη, βαλερανάλη, κ.α.) και ιριδοειδή (βαλτράτη, ισοβαλτράτη). Ακόμα, περιέχεται γ-αμινοβουτυρικό οξύ (GABA) και αλκαλοειδή (π.χ. βαλεριανίνη, βαλερίνη). Λόγω της ιστορικής χρήσης της βαλεριάνας στην παραδοσιακή ιατρική για διάφορους σκοπούς, όπως για καταστολή ή ανακούφιση από τον πόνο, η εργαστηριακή έρευνα έχει

κατευθυνθεί στον υποδοχέα GABA_A, μια κατηγορία υποδοχέων στους οποίους δρουν οι βενζοδιαζεπίνες (Mennini, Bernasconi et al., 1989). Το βαλερικό οξύ, το οποίο είναι υπεύθυνο για την τυπική οσμή των κυρίως παλαιότερων ριζών βαλεριάνας, δεν έχει ηρεμιστικές ιδιότητες. Το βαλπροϊκό οξύ, ένα ευρέως συνταγογραφούμενο αντισπασμωδικό, αποτελεί παράγωγο του βαλερικού οξέος.

Στις παραδοσιακές χρήσεις του φυτού περιλαμβάνεται η ηρεμιστική, αντισπασμωδική και αντιαρρυθμική του δράση. Ακόμα, έχει χρησιμοποιηθεί σε περιπτώσεις επιληψίας και ως θεραπευτικό μέσο για την αϋπνία, αν και δεν υπάρχουν επαρκείς ενδείξεις για την αποτελεσματικότητά του (Leach, Page, 2015; Miyasaka et al., 2006). Παρόλα αυτά, ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Φαρμάκων (ΕΟΦ) ενέκρινε τον ισχυρισμό υγείας ότι η βαλεριάνα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως παραδοσιακό φυτικό φάρμακο για την ανακούφιση της ήπιας νευρικής έντασης και για την ενίσχυση του ύπνου, διότι αν και δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία από κλινικές μελέτες, η αποτελεσματικότητά του ως αποξηραμένου εκχυλίσματος θεωρείται εύλογη. Τέλος, έρευνες έχουν δείξει ότι διαθέτει αντικαρκινική, κυτταροπροστατευτική και αντιβρογχοσπαστική δράση (Circosta et al., 2007).

2.7 ΓΛΥΚΑΝΙΣΟΣ (*Pimpinella anisum*)

Ο γλυκάνισος, είναι ένα αρωματικό φυτό με συστηματική ονομασία *Pimpinella anisum*, που ανήκει στην οικογένεια Umbelliferae και έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως για τις αντικαρκινικές, απολυμαντικές, γαλακταγωγές και αρωματικές του ιδιότητες (Shojai και Fard, 2012). Είναι ένα ετήσιο βότανο με ύψος 30–50 cm, λευκά άνθη και μικρούς πράσινους έως κίτρινους σπόρους, που φύτεται στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου, στη Δυτική Ασία, στη Μέση Ανατολή, στο Μεξικό, στην Αίγυπτο και στην Ισπανία (Salehi Surmanghi, 2010). Το *P. anisum* καλλιεργείται κυρίως για τους καρπούς του (γλυκάνισο), των οποίων η συγκομιδή γίνεται τον Αύγουστο και τον Σεπτέμβριο. Οι σπόροι γλυκάνισου περιέχουν 1,5-5% αιθέριο έλαιο και χρησιμοποιούνται ως αρωματικό, χωνευτικό, ανθρακούχο και ανακουφιστικό από γαστρεντερικούς σπασμούς. Στη βιομηχανία τροφίμων, ο γλυκάνισος χρησιμοποιείται ως αρωματικός παράγοντας για προϊόντα ψαριών, παγωτά, γλυκά και τσίχλες.



Εικόνα 11: *Pimpinella anisum* (Πηγή: Google.gr)

Ο γλυκάνισος περιέχει 1,5–6,0 % w/w ενός πτητικού ελαίου που αποτελείται κυρίως από τρανς-ανηθόλη και επίσης έως και 8–11 % w/w λιπίδια πλούσια σε λιπαρά οξέα, όπως παλμιτικό και ελαϊκό οξύ, καθώς και περίπου 4 % w/w υδατάνθρακες και 18 % w/w πρωτεΐνη (Besharati-Seidani, et al., 2005). Ακόμα, περιέχονται φλαβονοειδείς ενώσεις και γλυκοζίτες αυτών (π.χ. ρουτίνη, λουτεολίνη, ισοοριεντίνη, ισοβιτεξίνη, γλυκοζίτες της λουτεολίνης, κ.α.) (Kunzemann et al., 1977).

Ως προς τις φαρμακολογικές του χρήσεις και ιδιότητες, ο γλυκάνισος λόγω των βιοδραστικών συστατικών του, φαίνεται να έχει θεραπευτική δράση απέναντι σε ποικίλες νόσους. Διαθέτει αντιμικροβιακή, αντισπασμωδική, αναλγητική, καθαρτική, αντιδιαβητική, υπολιπιδαιμική και αντιοξειδωτική δράση, μεταξύ άλλων (Shojai & Fard, 2012). Ακόμα, έχει ευεργετική δράση απέναντι σε νόσους του γαστρεντερικού σωλήνα όπως το γαστρικό έλκος και η ναυτία, καθώς και σε διαταραχές που σχετίζονται με την έμμηνο ρύση. Τέλος, όπως προαναφέρθηκε χρησιμοποιείται ως γαλακταγωγό σε θηλάζουσες μητέρες.

2.8 MANTZOYRANA (*Origanum majorana* L.)

Η μαντζουράνα είναι ένα πολυετές βότανο ή υποθάμνος, ευαίσθητο στο κρύο με γλυκιά γεύση και άρωμα πεύκου και εσπεριδοειδών. Σε ορισμένες χώρες της Μέσης Ανατολής, η μαντζουράνα είναι συνώνυμη με τη ρίγανη και εκεί χρησιμοποιούνται τα ονόματα γλυκιά μαντζουράνα και μαντζουράνα με κόμπους για να τη διακρίνουν από άλλα φυτά του γένους *Origanum*. Είναι εγγενής στην Μεσόγειο, την Κύπρο, την Τουρκία, τη Δυτική Ασία και την Αραβική χερσόνησο και πρόκειται για ένα φυτό με λεία φύλλα, ωσειδή μίσχο και κωνική βάση. (Bina & Rahimi, 2017)



Εικόνα 12: *Origanum majorana* (Πηγή: Google.gr)

Καλλιεργείται για τα αρωματικά της φύλλα (φρέσκα ή αποξηραμένα), για γαστρονομικούς σκοπούς. Οι κορυφές κόβονται καθώς τα φυτά αρχίζουν να ανθίζουν και στεγνώνουν αργά στη σκιά. Τα ανθισμένα φύλλα και οι κορυφές της μαντζουράνας αποστάζονται με ατμό για να παραχθεί ένα αιθέριο έλαιο που έχει κιτρινωπό χρώμα (σκούρο προς καφέ καθώς γερνάει). Περιέχει πληθώρα χημικών συστατικών, όπως μονο-, δι-, τρι- και σεσκιτερπένια (π.χ. καρβακρόλη, θυμόλη, α- και β-πινένιο, κουρκουμίνη), φαινολικά οξέα (όπως καφεϊκό, σιναπικό, p-υδροξυβενζοϊκό, γλωρογενικό και βανιλλικό οξύ), φαινόλες (π.χ. υδροκινόνη) και γλυκοζίτες αυτών (π.χ. βιτεξίνη), φλαβονοειδή (π.χ. καμπερόλη, κατεχίνη, λουτεολίνη) και γλυκοζίτες αυτών (π.χ. ρουτίνη, 3-O-γλυκοζίτης της κερκετίνης), εστέρες, φυτοστερόλες, λιπαρά οξέα (ολεανολικό οξύ) και βιταμίνες (A, D) (Bina και Rahimi, 2017).

Οι φαρμακολογικές της ιδιότητες είναι ποικίλες χάρη στα βιοδραστικά συστατικά που περιέχει και σε αυτές περιλαμβάνεται η διουρητική, αντιασθματική, αντιμικροβιακή, αντικαρκινική, κυτταροστατική και αντιοξειδωτική δράση. Ιδιαίτερα για την αντιοξειδωτική δράση, το υδατικό εκχύλισμα, το αιθέριο έλαιο και το εκχύλισμα οξικού αιθυλεστέρα του εναέριου τμήματος του φυτού, εμφανίζουν τη μεγαλύτερη δραστηριότητα η οποία οφείλεται στην ύπαρξη φαινολικών ενώσεων (Bina και Rahimi, 2017).

2.9 ΔΥΟΣΜΟΣ (*Mentha spicata* L.)

Η μέντα είναι ένα πολυετές βότανο που ανήκει στην οικογένεια Lamiaceae και καλλιεργείται εμπορικά παγκοσμίως. Φρέσκα και αποξηραμένα φύλλα από δυόσμο χρησιμοποιούνται για την παρασκευή τσαγιού και αρωματικών παραγόντων (Ali-Shtayeh et al., 2019). Η *Mentha spicata* χρησιμοποιείται ως θεραπευτικό μέσο γαστρεντερικών και αναπνευστικών νόσων, κακοσμίας, ενώ διαθέτει και αντισπασμωδική, διουρητική και ηρεμιστική δράση.



Εικόνα 13: *Mentha spicata* (Πηγή: Google.gr)

Η επιτυχής αξιοποίηση των φυτών από τις βιομηχανίες, βασίζεται στην πλήρη κατανόηση και χαρτογράφηση των βιολογικά ενεργών δευτερογενών μεταβολιτών τους (Koblovská et al., 2008). Τα φύλλα του *M.spicata* έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά έλαια, φαινόλες, φλαβονοειδή και λιγνάνες. Αναλυτικότερα, διαθέτει φαινολικά οξέα (ροσμαρινικό, καφεϊκό οξύ κ.α.), ποικίλες φλαβονοειδείς ενώσεις όπως λουτεολίνη, δυοσμίνη και θυμόνη καθώς και τις ενώσεις Α- και Β-σπικατολιγνάνη. Ως προς το αιθέριο έλαιο του φυτού, έχουν ταυτοποιηθεί τερπενοειδείς ενώσεις όπως καρβόνη, λιμονένη και πιπεριτόνη. (Mahendran et al., 2021)

Αναφορικά με τις φαρμακολογικές δράσεις του δυόσμου, διάφορες έρευνες έχουν δείξει ότι εμφανίζει θεραπευτική δράση απέναντι σε πλειάδα νόσων. Συγκεκριμένα, εμφανίζει αντιβακτηριδιακή δράση ενάντια διαφόρων βακτηρίων όπως *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhi*, *Staphylococcus aureus* κ.α. γεγονός που αποδίδεται κυρίως σε ενώσεις όπως η καρβόνη και η *cis*-καρβεόλη. Ακόμα, διαθέτει αντιμυκητιασική, αντιοξειδωτική, κυτταροστατική και αντιφλεγμονώδη δράση. (Mahendran et al., 2021)

2.10 ΕΠΙΛΟΒΙΟ (*Epilobium angustifolium*)

Το *Epilobium angustifolium* είναι ένα θεραπευτικό φυτό που ανήκει στην οικογένεια Onagraceae, η οποία περιέχει περισσότερα από 200 διαφορετικά είδη. Στα είδη του επιλοβίου, το *E.angustifolium* είναι ένα από τα πιο γνωστά φαρμακευτικά φυτά που χρησιμοποιείται παγκοσμίως στη παραδοσιακή ιατρική. Εκχυλίσματα του φυτού, δείχνουν μια ποικιλία φαρμακολογικών επιδράσεων. Το *Epilobium angustifolium* χρησιμοποιείται ευρέως στη μη παραδοσιακή ιατρική ως θεραπεία για γαστρεντερικές διαταραχές, βλάβες του βλεννογόνου όπως στοματικά έλκη, επούλωση πληγών και οιδήματα (Granica et al., 2014).



Εικόνα 14: *Epilobium angustifolium* (Πηγή: Google.gr)

Αποτελεί πλούσια πηγή δευτερογενών μεταβολιτών όπως πολυφαινόλες, συμπεριλαμβανομένων των φλαβονοειδών, φαινολικών οξέων και ελλαγι-τανινών (Granica et al., 2014). Ακόμα, στο *E.angustifolium* έχουν ταυτοποιηθεί ορισμένες λιπόφιλες ενώσεις όπως τα στεροειδή, τα τριτερπενοειδή και τα λιπαρά οξέα. Τα φλαβονοειδή αποτελούνται από άγλυκα τμήματα φλαβονόλης (κερσετίνη, καεμπφερόλη και μυρικετίνη) και γλυκοζίτες φλαβονοειδών, όπως η αφελίνη, ζουγκλαλίνη, αιβουλαρίνη, υπεροσίδη, ισο-κερκετίνη, κερκετίνη και μικελιανίνη. Η μικελιανίνη είναι το κύριο φλαβονοειδές στο *Epilobium angustifolium*, μεταξύ των γλυκοζιτών των φλαβονοειδών που περιέχει. Τέλος, το επιλόβιο περιέχει χοληστερόλη, καμπεστερόλη, καθώς και γλυκοζίτες και εστέρες των β-σιτοστερολανθιδίων.

Οι επανορθωτικές επιδράσεις των πολυφαινολών του *Epilobium angustifolium* προκαλούνται από πολλαπλούς μηχανισμούς, συμπεριλαμβανομένης της άμεσης θανάτωσης καρκινικών κυττάρων και μικροβίων, της αντιοξειδωτική δράσης, της μεταλλικής χηλίωσης και της προφλεγμονώδους και αντιφλεγμονώδους ανοσορύθμιση.

2.11 ΔΙΚΤΑΜΟ (*Origanum Dictamnus*)

Το *Origanum dictamnus* L. είναι ένα ελληνικό ενδημικό είδος του νησιού της Κρήτης, όπου αναπτύσσεται από το επίπεδο της θάλασσας μέχρι τα ψηλά βουνά (Fernandes & Heywood, 1972, Ietswaart, 1980). Ανήκει στην οικογένεια Lamiaceae και πρόκειται για ένα φυτό γνωστό από την αρχαιότητα για τις φαρμακευτικές του εφαρμογές (θεραπεία τραυμάτων), που σχετίζονταν με τους αρχαίους Έλληνες Θεούς και τη μυθολογία (Baumann, 1996). Στις μέρες μας, το δίκταμο εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρέως, ως φυτό τσαγιού, ως καρύκευμα και σε αποστακτήρια του εξωτερικού, κατέχοντας μεγάλη εμπορική αξία για την τοπική ελληνική οικονομία. Λόγω της ευρείας εφαρμογής του ως παραδοσιακού φυτικού φαρμακευτικού προϊόντος, λαμβάνει αυξανόμενη προσοχή από τη σύγχρονη φαρμακολογία (Liolios et al., 2010).



Εικόνα 15: *Origanum dictamnus* L. (Πηγή: Google.gr)

Η λιπιδική σύνθεση, των αποξηραμένων και των φρέσκων φύλλων του *O. dictamnus* L. έχει εντοπιστεί από τους Komaitis et al. (1988) και Revinthi-Moraiti et al. (1985), καθώς και μια ποικιλία μη πολικών συστατικών όπως τα λιπαρά οξέα, τα λιπίδια, οι στερόλες και το αιθέριο έλαιο. Ένας τεράστιος αριθμός πολυφαινολικών συστατικών, φλαβονοειδών και κουμαρινών έχει επίσης απομονωθεί και ταυτοποιηθεί από το εκχύλισμα μεθανόλης των εναέριων μερών του φυτού (Harvala και Skaltsa, 1986; Skaltsa και Harvala, 1987). Γενικά τα εκχυλίσματα *O. dictamnus* με πολικούς διαλύτες, περιέχουν υψηλότερες ποσότητες φαινολικών ενώσεων από εκείνα με μη πολικούς διαλύτες. Αναλυτικότερα, στο δίκταμο έχουν ταυτοποιηθεί απλές φαινόλες (ροσμαρινικό οξύ και μεθυλεστέρας αυτού, p-κουμαρικό οξύ, φερουλικό οξύ, κατεχίνη), μονοτερπένια (2-O-β-γλυκοκυρανοζίτες της θυμοκινόνης και θυμοκινόλης), τριτερπένια (ολεανολικό οξύ, ουρσολικό οξύ), φλαβονοειδή (απιγενίνη, καμπφερόλη, εριοδικτυόλη, ναρινγκενίνη, ταξιφολίνη, κερκετίνη) και λιπίδια (φωσφατιδικό οξύ, στερόλες, λιπαρές αλκοόλες, ελεύθερα λιπαρά οξέα, κηροί, ίχνη τριακυλογλυκερολών, κερεβροζίτες, φωσφατυδylαιθανολαμίνη, -σερίνη, -ινοσιτόλη, -χολίνη, -γλυκερόλη) (Liolios et al., 2010). Τέλος, το αιθέριο έλαιο το οποίο περιέχει τις ενώσεις που αποδίδουν χαρακτηριστική γεύση και άρωμα στο φυτό, περιλαμβάνει ποικιλία ενώσεων με πιο χαρακτηριστικές την καρβακρόλη, την θυμόλη, το α-πινένιο, το β-καρυοφυλλένιο, τη λιναλοόλη, την θυμοκινόνη και την υδροθυμοκινόνη.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, γίνεται αντιληπτό ότι το *O. Dictamnus* L., εμφανίζει πλούσια βιολογική δραστηριότητα, η οποία αντικατοπτρίζεται στην αντιμικροβιακή, αντιοξειδωτική και κυτταροτοξική του δράση. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι αν και η περίφημη επουλωτική δράση του βοτάνου δεν έχει μελετηθεί ή αποδειχθεί ποτέ πειραματικά, εξακολουθεί να χρησιμοποιείται, σύμφωνα με όλες τις αναφορές ανά τους αιώνες, από την αρχαιότητα, μέχρι τις μέρες μας. ένδειξη, με βάση τη μακροχρόνια παραδοσιακή πρακτική (Liolios et al., 2010).

2.12 ΕΣΤΡΑΓΚΟΝ (*Artemisia dracunculus*)

Το εστραγκόν είναι ένα αρωματικό βότανο της οικογένειας Asteraceae, με συστηματική ονομασία *Artemisia Dracunculus* L. Πρόκειται για ένα άτριχο πολυετές φυτό, που φτάνει σε ύψος έως και 150cm και φέρει κίτρινα άνθη. Είναι εγγενές στη Σιβηρία και τη Μογγολία, χρησιμοποιείται κυρίως ως καρύκευμα και είναι ευρέως διαδεδομένο στην Ευρώπη την Ασία και την Αμερική. Εκτός από καρύκευμα, χρησιμοποιείται και ως θεραπευτικό μέσο από την παραδοσιακή ιατρική, για ασθένειες που σχετίζονται με τον γαστρεντερικό σωλήνα καθώς και ως υπνωτικό, αναισθητικό και αντιεπιληπτικό μέσο. Ακόμα, έχει φανεί ότι αποτελεί αποτελεσματική θεραπεία για την φλεγμονή, τον πυρετό και την ελμινθίαση (λοιμώξη από παρασιτικούς σκώληκες) (Ekiert et al., 2021).



Εικόνα 16: *Artemisia dracunculus* L. (Πηγή: Google.gr)

Κύριο συστατικό του εστραγκόν είναι το αιθέριο έλαιο, του οποίου η σύσταση ποικίλει ανάλογα με την τοποθεσία που φύτευται, την ποιότητα του χώματος και την ηλικία του φυτού. Στα κυριότερα συστατικά του αιθέριου ελαίου συγκαταλέγεται η εστραγόλη, η μεθυλική ευγενόλη, η ελιμκίνη, η λιμονένη κ.α. (Ekiert et al., 2021). Τα φαινυλοπροπανοειδή (73,5%) αποτελούν την κύρια ομάδα ενώσεων αιθέριων ελαίων, ενώ τα μονοτερπενοειδή (24,3%) και τα σесκιτερπενοειδή (0,2%) υπάρχουν στο έλαιο σε σημαντικά μικρότερες ποσότητες (Bedini et al., 2017). Επιπρόσθετα, έχει βρεθεί ότι το *A.dracunculus* περιέχει φλαβονοειδή σε σχετικά μικρές ποσότητες (0,5-4.9%). Οι κυριότεροι εκπρόσωποι είναι η καμπερόλη, η λουτεολίνη, η κερκετίνη, η ισορχαμνεντίνη και οι γλυκοζίτες τους, καθώς επίσης και η ναρινγκενίνη, η ανναγενίνη, η πινοκεμβρίνη και η εστραγονοσίδη. Ακόμα, έχουν ταυτοποιηθεί φαινολικά οξέα (καφεϊκό, χλωρογενικό, βανιλικό), πολυακετυλένια, ταννίνες, βιταμίνη C, λιπαρά οξέα και στερόλες, αλκαμίδια, ιωδιούχες ενώσεις, υπεροξειδάση και τέλος ενώσεις που προσδίδουν πικρή γεύση. (Ekiert et al., 2021)

Τα βιοδραστικά συστατικά του εστραγκόν συμβάλουν στην υψηλή βιολογική δραστηριότητα που παρουσιάζει. Έρευνες έχουν δείξει ότι το *A.dracunculus* L., διαθέτει αντιβακτηριδιακή, αντιμυκητιασική, αντιφλεγμονώδη, αναλγητική, ανοσοτροποποιητική, αντικαταθλιπτική, αντικαρκινική, ηπατοπροστατευτική, υπογλυκαιμική και αντιοξειδωτική δράση (Ekiert et al., 2021).

Ακόμα, χρησιμοποιείται στην βιομηχανία καλλυντικών ως συστατικό προϊόντων περιποίησης του δέρματος, και στην βιομηχανία τροφίμων ως καρύκευμα σε προϊόντα κρέατος, σάλτσες, ψάρια και μαρινάδες. Τέλος, είναι συντηρητικό αλλά και βελτιωτικό γεύσης και για αυτό χρησιμοποιείται από ανθρώπους που κάνουν δίαιτα ελεύθερη άλατος.

2.13 ΕΥΚΑΛΥΠΤΟΣ (*Eucalyptus globulus*)

Ο ευκάλυπτος ο σφαιρικός (*Eucalyptus globulus*), είναι ένα είδος ευκαλύπτου της οικογένειας Myrtaceae. Πρόκειται για ένα αειθαλές δέντρο που μπορεί να φτάσει σε ύψος μέχρι και τα 80 μέτρα. Είναι εγγενής της Αυστραλίας και της Τασμανίας, αλλά μπορεί να βρεθεί και στην Ευρώπη, στη Νέα Ζηλανδία, στη Νότια Αφρική, στην Καλιφόρνια και στην Χαβάη. Ο κορμός του είναι σκληρός, έχει γκρι χρώμα, με γλαυκό χρώμα και επιμήκη φύλλα, ενώ τα άνθη του είναι λευκά και έπειτα από την γονιμοποίηση μετατρέπονται σε γκριζες κάψες. Το όνομά του σημαίνει μικρή σφαίρα και προέρχεται από το σχήμα του καρπού (κάψα). Αποτελεί την κορυφαία πηγή αιθέριου ελαίου από όλα τα είδη ευκαλύπτου παγκοσμίως. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην μαζική χρήση του δέντρου από την βιομηχανία χάρτου και ξύλου, έχοντας ως αποτέλεσμα την ευρεία χρήση των αποβλήτων αυτής της βιομηχανίας στην παραγωγή του ελαίου (Chandorkar, Tamba, et al., 2021).



Εικόνα 17: *Eucalyptus globulus* (Πηγή: Google.gr)

Χημικά, το προφίλ του αιθέριου ελαίου του *E.globulus* χαρακτηρίζεται από υψηλή συγκέντρωση πτητικών ενώσεων όπως μονο- και σεσκιτερπένια, φαινυλοπροπανοειδή κ.α. Η πιο σημαντική ένωση που διαθέτει είναι η 1,8-κινεόλη (κινεόλη ή ευκαλυπτόλη), η οποία καταλαμβάνει περισσότερο από το 70% των συνολικών χημικών συστατικών του. Άλλες σημαντικές ενώσεις που περιέχει είναι η λιμονένη, η α-τερπινεόλη, φαινολικές και φλαβονοειδείς ενώσεις, αλκαλοειδή, ταννίνες, τερπενοειδείς φαινυλαλδεΐδες, κ.α. (Chandorkar, Tamba, et al., 2021)

Ο φλοιός και τα φύλλα διαφόρων ειδών ευκαλύπτου έχουν χρησιμοποιηθεί ως φάρμακα από την παραδοσιακή ιατρική από την αρχαιότητα, για τη θεραπεία διαφόρων παθήσεων. Η 1,8-κινεόλη είναι το κύριο βιοδραστικό συστατικό του ευκαλύπτου που αποδίδει τις φαρμακευτικές του ιδιότητες.

Έρευνες έχουν δείξει ότι το *E.globulus* διαθέτει αντιδιαβητικές, αντικαρκινικές, αντιμικροβιακές, αντιοξειδωτικές, αναλγητικές, αναισθητικές, βρογχοδιασταλτικές, αντιφλεγμονώδεις, αντισπασμωδικές και αντϊικές ιδιότητες. Η πληθώρα των πλεονεκτημάτων για την υγεία που προσφέρει το γένος *Eucalyptus* μπορεί να λειτουργήσει ως επαναστατική ανακάλυψη στο μέλλον της υγειονομικής περίθαλψης επιλύοντας κυρίως ζητήματα που σχετίζονται με την ανθεκτικότητα σε ποικίλα φάρμακα, τη διαχείριση του πόνου και τη θεραπεία πολλών σοβαρών ασθενειών, όπως ο COVID-19, ο καρκίνος, ο διαβήτης, το Αλτσχάιμερ , η υπέρταση κ.α. (Chandorkar, Tambe, et al., 2021).

2.14 ΚΡΑΤΑΙΓΟΣ (*Crataegus oxyacantha* L.)

Ο κράταιγος είναι ένα φαρμακευτικό βότανο της οικογένειας Rosaceae και έχει αναγνωριστεί από την ομοιοπαθητική ιατρική ως επίσημη θεραπεία διαφόρων παθήσεων του καρδιαγγειακού συστήματος. Το όνομά του σημαίνει αιχμηρό αγκάθι και μορφολογικά, πρόκειται για ένα μικρό έως μέτριο φυλλοβόλο δέντρο (5-15m), με συστάδες σε σχήμα ομπρέλας, γυαλιστερά οδοντωτά φύλλα, λευκά ή ροζ άνθη και γυαλιστερούς κόκκινους καρπούς (μούρα). Ευδοκίμει σε εύκρατα κλίματα και μπορεί να βρεθεί στην Ευρώπη, στη Νότια Αμερική, στη Δυτική Ασία, στην Ινδία, στην Κίνα και στη Νότια Αφρική. (Kashyap, Arya et al., 2012)



Εικόνα 18: *Crataegus oxyacantha* L. (Πηγή: Google.gr)

Χημικά, το *C. oxyacantha* L. Αποτελείται από μία πλειάδα ενώσεων όπως πολυμερή φλαβάνης, μονοαμίνες της νοραδρεναλίνης, προκυανιδίνες, φλαβονοειδή (π.χ. 2''-Ο-ραμνοζίτης της βιτεξίνης), ισοβουτυλαμίνη, ουρσολικό οξύ, καφεϊκό οξύ, ολεανολικό οξύ, κερκετίνη, κ.α., ενώ η σημαντικότερη ένωση που περιέχει είναι ο γλυκοζίτης της επταϋδροξυφλαβάνης. Γενικά, τα πολυμερή φλαβάνης και οι φλαβονοειδείς ενώσεις που περιέχει είναι τα κυριότερα χημικά συστατικά που αποδίδουν τις φαρμακολογικές ιδιότητες του φυτού και βρίσκονται στα φύλλα, στον ανθό και στον καρπό του. (Kashyap, Arya et al., 2012)

Οι φαρμακολογικές ιδιότητες που παρουσιάζει περιλαμβάνουν την αντιαρρυθμική δράση, την προληπτική δράση ως προς το έμφραγμα του μυοκαρδίου, την καρδιακή ανεπάρκεια και την καρδιακή ισχαιμία, καθώς και την αντιφλεγμονώδη, γαστροπροσπευτική, αντιμικροβιακή, αγχολυτική, ανοσοτροποποιητική, αντιυπερτασική, υπολιπιδαιμική και αντιοξειδωτική δράση. Ακόμα, αποτελούν αναστολείς του μετατρεπτικού ενζύμου της αγγειοτενσίνης, γεγονός που ενισχύει την αντιυπερτασική του δράση. (Kashyap, Arya et al., 2012)

2.15 ΛΕΒΑΝΤΑ (*Lavandula angustifolia* L.)

Η λεβάντα (*Lavandula angustifolia*) είναι θάμνος της οικογένειας Lamiaceae, εγγενής στην περιοχή της Μεσογείου. Πρόκειται για ένα φαρμακευτικό βότανο με μια σειρά από ευεργετικές ιδιότητες για τον ανθρώπινο οργανισμό. Εκτός από την εφαρμογή της στη θεραπεία με βότανα, η λεβάντα χρησιμοποιείται ευρέως στις βιομηχανίες καλλυντικών, αρωμάτων, τροφίμων και αρωματοθεραπείας. Η *L. angustifolia* L., είναι ένα αειθαλές πολυετές φυτό που καλλιεργείται παγκοσμίως και η ονομασία του Το όνομα προέρχεται από το λατινικό ρήμα *lavare* που σημαίνει πλένω ή καθαρίζω. Η λεβάντα φτάνει σε ύψος τα 40–60cm και σχηματίζει συμπαγείς, κανονικές συστάδες. Το κάτω μέρος του στελέχους είναι ξυλώδες, ενώ το πάνω μέρος είναι πράσινο. Η λεβάντα έχει γραμμικά ή λογχοειδή φύλλα με κατσαρά άκρα και πολύ διακλαδισμένο ινώδες ριζικό σύστημα. Διαθέτει ασημί-πράσινα φύλλα και τα άνθη της αναπτύσσονται σε καρφία, διατεταγμένα σε κύκλους (3-5 άνθη ανά κύκλο) στο επάνω μέρος του στελέχους. Έχουν απαλό ιώδες χρώμα αλλά υπάρχουν και ποικιλίες με ροζ ή λευκό χρώμα. Οι βέλτιστες συνθήκες ανάπτυξης περιλαμβάνουν ηλιοφάνεια και προστασία από τον αέρα. (Prusinowska και Śmigielski, 2014)



Εικόνα 19: *Lavandula angustifolia* L. (Πηγή: Google.gr)

Από χημικής άποψης, η λεβάντα αποτελείται από αιθέριο έλαιο, ανθοκυανίνες, σάκχαρα, φυτοστερόλες, κουμαρικό, γλυκολικό, βαλερικό και ουρσολικό οξύ, κουμαρίνη, 7-μεθοξικουμαρίνη και ταννίνες. Ακόμα, περιέχει μέταλλα και ιχνοστοιχεία (κάλιο, νάτριο, ασβέστιο, ψευδάργυρο, μαγγάνιο, σίδηρο, χαλκό). Το αιθέριο έλαιο περιλαμβάνει μία πλειάδα συστατικών (>300), κυριότερα

εκ των οποίων είναι η λιναλοόλη και ο οξικός λιναλυνεστέρας. Στα υπόλοιπα συστατικά του αιθέριου ελαίου περιλαμβάνονται οξυγονωμένα μονοτερπένια (και κυρίως μονοτερπενοειδείς αλκοόλες) όπως βορνεόλη, α-τερπινεόλη, οξικός εστέρας της λαβαντουλόλης και καρυοφυλλένιο. Η υψηλή συγκέντρωση σε λαβαντουλόλη και σε οξικό εστέρα αυτής, προσδίδει το χαρακτηριστικό άρωμα στη λεβάντα. (Lawrence, 1993; Adnan et al., 2010)

Το αιθέριο έλαιο λεβάντας χρησιμοποιείται σε αρώματα, καλλυντικά και οικιακές χημικές ουσίες ενώ ταυτόχρονα έχει αντιμικροβιακή και αντιβακτηριδιακή δράση. Επιπρόσθετα, έχει φανεί ότι διαθέτει αντιοξειδωτική, σπασμολυτική, υπολιπιδαιμική καθώς και αγγολυτική δράση. Γενικά, τόσο η λεβάντα, όσο και οι δευτερογενείς μεταβολίτες της έχουν ευρεία βιολογική δραστηριότητα και μπορούν να δράσουν συνεργιστικά με τα συνθετικά φάρμακα, προσφέροντας έτσι μία λύση στο πρόβλημα της ανθεκτικότητας των μικροβίων στα αντιβιοτικά. (Prusinowska και Śmigielski, 2014)

2.16 ΛΟΥΙΖΑ (*Aloysia citrodora*)

Η λουίζα είναι ένα φαρμακευτικό φυτό της οικογένειας Verbenaceae, με συστηματική ονομασία *Aloysia citrodora*. Πρόκειται για έναν πολυετή θάμνο με ύψος έως 3 μέτρα, ραβδωτά κλαδιά, λογχοειδή φύλλα 7–10 cm με κοντούς μίσχους και μικροσκοπικά άνθη που έχουν λευκό ή γαλάζιο χρώμα. Είναι εγγενής στη Νότια Αμερική, τη Βόρεια Αφρική και τη Νότια Ευρώπη, εντούτοις λόγω του ευχάριστου αρώματος λεμονιού και της εφαρμογής σε βιομηχανίες τροφίμων και καλλυντικών, καθώς και ως οικιακή θεραπεία για πολλά προβλήματα υγείας, είναι σήμερα διαθέσιμη και σε άλλα μέρη του κόσμου (Carnat et al., 1999)



Εικόνα 20: *Aloysia citrodora* (Πηγή: Google.gr)

Η χημική δομή του *A. Citrodora* παρουσιάζει ποικιλομορφία. Διάφορα φλαβονοειδή έχουν απομονωθεί από μεθανολικά, αιθανολικά ή υδατικά εκχυλίσματα του φυτού. Επιπλέον, το αιθέριο έλαιο αποτελείται κυρίως από μονοτερπένια και μονοτερπενοειδή, σεσκιτερπένια και σεσκιτερπενοειδή, καθώς και μερικές λιπαρές αλκοόλες. Αναλυτικότερα, τα τερπένια και ειδικά αυτά που βρίσκονται στα αιθέρια έλαια, θεωρούνται κατάλληλοι ενισχυτές διείσδυσης στη φαρμακευτική βιομηχανία, καθώς μπορούν να βελτιώσουν τον συντελεστή διαπερατότητας φαρμάκων που δεν

απορροφώνται πλήρως. Χρησιμοποιούνται επίσης ως ενισχυτές γεύσης και αρώματος στις βιομηχανίες τροφίμων λόγω των ευχάριστων οργανοληπτικών τους ιδιοτήτων. Τα κυριότερα μονοτερπένια που διαθέτει είναι η γερανιάλη, η νεράλη και η λιμονένη, ενώ από την κατηγορία των σесκιτερπενοειδών (τα οποία δεν περιορίζονται μόνο στο αιθέριο έλαιο αλλά βρίσκονται και σε άλλα μέρη του φυτού) το κυριότερο είναι το β-καρνοφυλλένιο. Ακόμα, έχουν βρεθεί φαινυλαιθανοειδή και φαινυλοπροπανοειδή, καθώς επίσης και φλαβονοειδή. Στα φλαβονοειδή, έχουν ανακαλυφθεί και τρεις νέες ενώσεις έπειτα από αναλύσεις στη λουΐζα, η τζακεοσιδίνη, η νεπετίνη και η νεπιτρίνη, ενώ από την κατηγορία των φαινυλαιθανοειδών, η βερμπασκοσίδη είναι η σημαντικότερη ταυτοποιούμενη ένωση (για το μεθανολικό εκχύλισμα) (Korkina, 2007; Zhang et al., 2015). Εκτός από τα προαναφερθέντα φυτοχημικά, ορισμένες άλλες χημικές δομές όπως π.χ λιπαρές αλκοόλες, κετόνες, λιγνάνες και τριτερπένια έχουν ταυτοποιηθεί επίσης στο το αιθέριο έλαιο, καθώς και στο υδατικό και αλκοολικό εκχύλισμα των εναέριων μερών του *A. Citrodora*. η (Bahramsoltani et al., 2018).

Στις φαρμακολογικές-θεραπευτικές ιδιότητες, περιλαμβάνεται η αντιμικροβιακή, νευροπροστατευτική, γαστροπροστατευτική, κυτταροπροστατευτική, αντιοξειδωτική, αντιερεθιστική, αντιφλεγμονώδης, καρδιοπροστατευτική και αντικαρκινική δράση, ενώ ταυτόχρονα φαίνεται να έχει και θετικές επιδράσεις ως προς τον μεταβολισμό και τα επίπεδα οιστρογόνων (Bahramsoltani et al., 2018).

2.17 MENTA (*Mentha piperita*)

Μεταξύ των φαρμακευτικών φυτών, η μέντα με συστηματική ονομασία *Mentha piperita* (οικογένεια Lamiaceae) είναι ένα από τα βότανα που χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερη κλίμακα παγκοσμίως, με μακρά ιστορία ασφαλούς χρήσης σε φαρμακευτικά σκευάσματα. Είναι εγγενής στην Ευρώπη και τη Μέση Ανατολή, αλλά πλέον καλλιεργείται σε παγκόσμιο επίπεδο. Πρόκειται για ένα ποώδες, ριζωματώδες, πολυετές φυτό που έχει ύψος 30–90 cm, με λείους βλαστούς και τετράγωνη διατομή. Τα φύλλα είναι σκούρα πράσινα με κοκκινωπές φλέβες, και τα άνθη είναι μωβ, μακριά, με τετράλοβο στεφάνη. Γενικά, η μέντα είναι ένα ταχέως αναπτυσσόμενο φυτό από τη στιγμή που θα φυτρώσει. (Barbalho, 2017)



Εικόνα 21: *Mentha piperita* (Πηγή: Google.gr)

Χημικά, η μέντα έχει υψηλή περιεκτικότητα σε μενθόλη. Το αιθέριο έλαιο περιέχει επίσης μενθόνη και καρβοξυλικούς εστέρες και ιδιαίτερα οξικό μεθυλεστέρα. Η αποξηραμένη μέντα έχει συνήθως 0,3–0,4% πτητικό έλαιο που περιέχει μενθόλη (7–48%), μενθόνη (20–46%), οξικό μεθυλεστέρα (3–10%), μεντοφουράνιο (1–17%) και 1,8– κινεόλη (3–6%). Το έλαιο μέντας περιέχει επίσης μικρές ποσότητες πολλών πρόσθετων ενώσεων, όπως λιμονένιο, πουλεγόνη, καρυοφυλλένιο και πινένιο. Η μέντα περιέχει επίσης τερπενοειδή και флаβονοειδή όπως η εριοκίτρινη, η εσπεριδίνη, η καεμπερόλη 7-O-ρουτινοσίδη, ναριρουτίνη, η λουτεολίνη-7-O-ρουτινοσίδη, η ισοροϊφολίνη, η δυοσμίνη, το ροσμαρινικό οξύ και η 5, 7-διυδροξυκρομόνη-7-O-ρουτινοσίδη (Leung, 1980; Dolzhenko et al., 2010).

Τα φύλλα της χρησιμοποιούνται ως φάρμακο για το κοινό κρυολόγημα, τη φλεγμονή του στόματος, του φάρυγγα, του ήπατος, καθώς και για διαταραχές του γαστρεντερικού σωλήνα όπως ναυτία, έμετο, διάρροια, κράμπες, μετεωρισμό και δυσπεψία. Χρησιμοποιείται επίσης ως αντιοξειδωτικό, αντιμικροβιακό, αντιικό, αντιφλεγμονώδες και αντικαρκινογόνο. Όπως προαναφέρθηκε, διαθέτει πολλά φυτοχημικά συμπεριλαμβανομένων των πολυφαινόλων που είναι εξαιρετικά αποτελεσματικά αντιοξειδωτικά και είναι λιγότερο τοξικά από τα συνθετικά. Αυτή η ιδιότητα το κάνει να παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον για τη βιομηχανία τροφίμων, καθώς οι φαινολικές ενώσεις επιβραδύνουν την οξειδωτική αποικοδόμηση των λιπιδίων βελτιώνοντας την ποιότητα και τη θρεπτική αξία των τροφίμων. Τέλος, η παρουσία των флаβονοειδών φέρει και αντιαλλεργικά αποτελέσματα. (Barbalho, 2017)

2.18 ΤΣΟΥΚΝΙΔΑ (*Urtica dioica*)

Η τσουκνίδα είναι ένα ποώδες, πολυετές, ανθοφόρο φυτό της οικογένειας Urticaceae. Είναι εγγενές στην Ευρώπη, στην εύκρατη Ασία και στη δυτική Βόρεια Αφρική και πλέον φέεται παγκοσμίως, συμπεριλαμβανομένης της Νέας Ζηλανδίας και της Βόρειας Αμερικής. Φέρει μικρά πράσινα ή καφέ άνθη και πράσινα οδοντωτά φύλλα, τα οποία είναι ιδιαίτερα τριχωτά, όπως και οι μίσχοι. Η ύπαρξη

των τριχών προκαλεί το χαρακτηριστικό επώδυνο «τσίμπημα» (παραίσθησία) κατά το άγγιγμα, αφού οι τρίχες μετατρέπονται σε βελόνες και εκκρίνουν διάφορες χημικές ουσίες που προκαλούν πόνο (Cammings, et al., 2011).



Εικόνα 22: *Urtica dioica* (Πηγή: Google.gr)

Χημικά, η τσουκνίδα διαθέτει υψηλά μέταλλα και έχει υψηλή περιεκτικότητα και ποιότητα σε πρωτεΐνη, όταν συγκρίνεται με άλλα φυλλώδη χόρτα. Ακόμα, περιέχει καροτενοειδή όπως β-καροτένιο και λουτεΐνη, λιπαρά οξέα όπως λινολεϊκό και α-λινολενικό οξύ και βιταμίνες όπως ριβοφλαβίνη, παντοθενικό οξύ, ασκορβικό οξύ και τοκοφερόλες, μεταξύ άλλων (Dhouibi et al., 2019).

Χρησιμοποιείται από την παραδοσιακή ιατρική ως γαλακταγωγό σε θηλάζουσες μητέρες ενώ έχει φανεί ότι δρα θεραπευτικά στους ρευματισμούς. Επιπρόσθετα, δρα προστατευτικά ως προς το κεντρικό νευρικό και το καρδιαγγειακό σύστημα, ενισχύει τον μεταβολισμό και το ανδρικό αναπαραγωγικό σύστημα και επίσης είναι παράγοντας που δρα ενάντια σε φλεγμονές. Ακόμα, έχει αντιυική, αντιμυκητιασική, ανοσοτροποποιητική, γαστροπροστατευτική, αντιαλλεργική, αναλγητική, αντιδιαβητική και κυτταροπροστατευτική δράση (Dhouibi et al., 2019).

2.19 ΤΙΛΙΟ (*Tilia Platyphyllos*)

Το τίλιο, είναι ένα είδος ανθοφόρου φυτού της οικογένειας Malvaceae (Tiliaceae). Είναι φυλλοβόλο δέντρο, εγγενές σε μεγάλο μέρος της Ευρώπης, που αναπτύσσεται σε εδάφη πλούσια σε ασβέστη και σε εύκρατα κλίματα. Είναι ένα στενό θολωτό δέντρο με μέτριο ρυθμό ανάπτυξης και μπορεί τελικά να φτάσει σε ύψος 40 m. Οι κοκκινοκαφέ νεαροί μίσχοι αργότερα αναπτύσσουν σκούρο γκρι φλοιό με λεπτές σχισμές και αυλάκια. Φέρει μικρά κίτρινο-λευκά άνθη και λευκοπράσινα φύλλα με ωοειδές σχήμα (plants.usda.com).



Εικόνα 23: *Tilia Platyphyllos* (Πηγή: Google.gr)

Από χημικής άποψης, το *T. Platyphyllos* περιλαμβάνει μία πλειάδα βιοδραστικών συστατικών, φαινολικής και φλαβονοειδούς προέλευσης. Αναλυτικότερα, περιέχει κερκετίνη και γλυκοζίτες αυτής, καφεοϋλκινικό οξύ, κατεχίνη, τρι-, τετρα- και πενταμερές της προκυανιδίνης, καθώς και γλυκοζίτες της ναρινγκενίνης και της καμπφερόλης. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι χαρακτηριστικότερες ενώσεις του είναι το πρωτοκατεχικό οξύ και η επικατεχίνη (Jabeur et al., 2017).

Τα συστατικά τα οποία περιέχει, λόγω της φύσης τους (φαινολικές και φλαβονοειδείς ενώσεις), προσδίδουν στο τίλιο αντιοξειδωτική, αντιφλεγμονώδη και αντικαρκινική δράση ενώ ταυτόχρονα έχει διουρητικές, γαστροπροστατευτικές, αντισπασμωδικές, ηπατοπροστατευτικές και αναλγητικές ιδιότητες (Jabeur et al., 2017).

2.20 ΦΥΛΛΑ ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΑΣ (*Senna alexandrina*)

Τα φύλλα Αλεξάνδρειας, με συστηματική ονομασία *Senna alexandrina*, ανήκουν σε ένα μεγάλο γένος ανθοφόρων φυτών της οικογένειας ψυχανθών (Fabaceae). Αυτό το ποικιλόμορφο γένος είναι εγγενές σε όλες τις τροπικές περιοχές, με μικρό αριθμό ειδών σε εύκρατες περιοχές. Πρόκειται για ένα θαμνώδες φυτό που φτάνει το 0,5-1m σε ύψος και σπανιότερα στα 2m, με διακλαδισμένο, ωχροπράσινο όρθιο μίσχο και μακριά απλωμένα κλαδιά που φέρουν τέσσερα ή πέντε ζεύγη φύλλων. Τα άνθη είναι κίτρινα προς καφέ και μεγάλα σε μέγεθος και ο καρπός είναι επιμήκης και επίπεδος. (Yuniarto, Sukandar, et al., 2018)



Εικόνα 24: *Senna alexandrina* (Πηγή: Google.gr)

Τα κύρια συστατικά των φύλλων Αλεξάνδρειας είναι οι σεννοσίδες Α και Β, οι οποίες είναι γλυκοζίτες (Krumbiegel & Schulz, 1993), ενώ περιλαμβάνει και αλκαλοειδή. Εμφανίζει αντιοξειδωτική δράση και παράλληλα διεγείρει την κινητικότητα του γαστρεντερικού σωλήνα, είναι δηλαδή καθαρτικός παράγοντας. Τέλος, έρευνες έχουν δείξει ότι τα εκχυλίσματα του *S.Alexandrina* έχουν μεγάλη ικανότητα αναστολής του ενζύμου α-γλυκοσιδάσης, ένα ένζυμο που σχετίζεται με την έκκριση ινσουλίνης και ενοχοποιείται για την εμφάνιση του σακχαρώδη διαβήτη. (Yuniarto, Sukandar, et al., 2018)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Οι φαινολικές ενώσεις είναι ουσίες ευρέως διαδεδομένες στο φυτικό βασίλειο και αποτελούν βασικό συστατικό του φυτού στο σύνολό του. Περιλαμβάνουν ενώσεις με μεγάλη ποικιλία ως προς τη δομή και τη λειτουργικότητά τους, βασικό χαρακτηριστικό των οποίων είναι ότι αποτελούν παράγωγα βενζολίου, με ένα ή περισσότερα υδροξύλια στον φαινολικό δακτύλιο. Πρόκειται για ιδιαίτερες δραστικές ενώσεις λόγω του όξινου χαρακτήρα των υδροξυλομάδων και των πυρηνόφιλων ιδιοτήτων των φαινολικών δακτυλίων, ενώ παράλληλα τείνουν να είναι υδατοδιαλυτές μιας και πολύ συχνά είναι συνδεδεμένες με σάκχαρα ως γλυκοζίτες (Belitz et.al., 2009).

Μία από τις σημαντικότερες δράσεις των φαινολικών συστατικών είναι η ικανότητά τους να απελευθερώνονται στο περιβάλλον του φυτού που τις εκκρίνει, παρεμποδίζοντας με αυτό τον τρόπο την ανάπτυξη άλλων φυτών. Έτσι, μειώνεται ο ανταγωνισμός για θρεπτικά συστατικά και νερό. (Ιγνατιάδου-Ραγκούση, 2009).

Δομικά, οι φαινολικές ενώσεις εμφανίζουν μεγάλη ποικιλομορφία ως προς την πολυπλοκότητά τους. Τα φαινολικά οξέα για παράδειγμα είναι απλές ενώσεις, αποτελούμενες από έναν ανθρακικό σκελετό έξι ατόμων άνθρακα, ενώ ταυτόχρονα υπάρχουν και σύνθετες ενώσεις αποτελούμενες από πολυμερισμένα μόρια, όπως οι ταννίνες. Η ταξινόμησή τους προκύπτει σε σχέση με τη δομή τους, λαμβάνοντας υπόψη είτε τον αριθμό των βενζολικών δακτυλίων, είτε την κατασκευή της ανθρακικής αλυσίδας.

Σύμφωνα με την πρώτη κατηγοριοποίηση, βάσει δηλαδή του αριθμού των βενζολικών δακτυλίων, οι φαινολικές ενώσεις διακρίνονται σε φαινόλες και πολυφαινόλες. Οι φαινόλες είναι αρωματικά (βενζολικά) υδροξυπαράγωγα, όπου η υδροξυλομάδα -OH είναι άμεσα ενωμένη με τον αρωματικό δακτύλιο, έχοντας τη μορφή ArOH. Η ονομασία τους προκύπτει από την φαινόλη, που αποτελεί το απλούστερο υδροξυπαράγωγο. Οι πολυφαινόλες από την άλλη, αποτελούν δευτερεύοντα συστατικά των φρούτων, των χυμών και των αλκοολούχων ποτών (π.χ. κρασί) και περιέχουν τρεις ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους (Belitz et.al., 2009).

Σύμφωνα με την δεύτερη κατηγοριοποίηση, δηλαδή λαμβάνοντας υπόψη τη δομή της ανθρακικής αλυσίδας, προκύπτουν περισσότερες κατηγορίες που παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 3: Ταξινόμηση φαινολικών ενώσεων βάσει του ανθρακικού σκελετού.

Αριθμός ατόμων άνθρακα	Τύπος ανθρακικού σκελετού	Κατηγορία ενώσεων	Κύριος εκπρόσωπος
6	C6	Απλές φαινόλες	Υδροκινόνη, Κατεχόλη, Καρβακρόλη
7	C6-C1	Φαινολικά οξέα Παράγωγα υδροξυβενζοϊκού	4- υδροξυβενζοϊκό οξύ
8	C6-C2	Ακετοφαινόλες	4- υδροξυακετοφαινόλη φαινυλοξικό οξύ
9	C6-C3	Κουμαρίνες Παράγωγα υδροξυκιναμικού οξέος	Καφεϊκό οξύ Ευγενόλη Εσκουλετίνη
10	C6-C4	Ναφθακινόνες	Γιουγκλόνη
13	C6-C1-C6	Ξανθόνες	Ματζιφερίνη
14	C6-C2-C6	Στιλβένια Ανθροκινόνες	Εμοντίνη, Ρεσβερατρόλη
15	C6-C3-C6	Φλαβανοειδή, Ισοφλαβονοειδή	Κερκετίνη
18	(C6-C3) ₂	Λιγνάνες	Πινορεσινόλη
30	(C6-C3-C6) ₂	Διφλαβονοειδή	Αμεντοφλαβόνη
N	(C6-C3) _n	Λιγνίνες	Πολυμερή γουαϊακόλης
N	(C6-C3-C6) _n	Τανίνες	Πολυμερή κατεχίνης

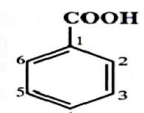
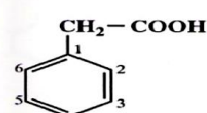
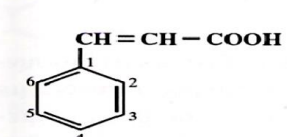
3.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

3.2.1 ΑΠΛΕΣ ΦΑΙΝΟΛΕΣ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΟΞΕΑ

Δομικά, οι απλές φαινόλες είναι μονομερή συστατικά των πολυμερών πολυφαινολών και οξέων και όπως προαναφέρθηκε, αποτελούν σημαντικό μέρος των φυτικών ιστών μαζί με άλλες ενώσεις όπως η λιγνίνη και οι ταννίνες (Kaufman et al., 1999). Ο κυριότερος και πιο συχνά απαντώμενος εκπρόσωπος των φαινολών είναι η υδροκινόνη, ενώ η καρβακρόλη και η θυμόλη απαντώνται επίσης συχνά σε φυτά της οικογένειας Lamiaceae (π.χ. στο μελισσόχορτο).

Τα φαινολικά οξέα, είναι η δεύτερη πιο συχνά απαντώμενη κατηγορία φαινολικών ενώσεων και μπορούν να βρεθούν στα περισσότερα φυτικά τρόφιμα (Manach et al., 2004). Προκύπτουν από την

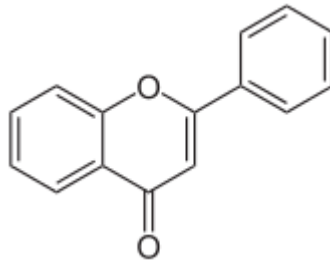
αποικοδόμηση φαινυλοπροπανοειδών και αποτελούν τη δομική μονάδα της λιγνίνης, που όπως αναφέρθηκε είναι με τη σειρά της δομικό στοιχείο των φυτικών ιστών. Διαθέτουν όξινο χαρακτήρα ο οποίος συμβάλλει στην απομόνωση των φαινολικών παραγώγων από τα υπόλοιπα συστατικά, μέσω εκχύλισης με υδατικό ανθρακικό νάτριο. Εντούτοις, η απομόνωση μπορεί να μην επιφέρει θετικό αποτέλεσμα καθώς τα φαινολικά παράγωγα μπορεί να συνενωθούν με τις πρωτεΐνες μέσω δεσμών υδρογόνου και μέσω της ευαισθησίας στην ενζυμική οξείδωση που μπορεί να προκύψει κατά την όλη διαδικασία (Ιγνατιάδου-Ραγκούση, 2009). Στα φαινολικά οξέα ανήκουν τα υδρόξυ-παράγωγα του βενζοϊκού οξέος, τα παράγωγα του κινναμικού οξέος, καθώς και τα παράγωγα του φαινυλοξικού οξέος. Κυριότερος εκπρόσωπος των φαινολικών οξέων είναι το καφεϊκό οξύ, ενώ άλλα ευρέως διαδεδομένα φαινολικά οξέα είναι το γαλλικό οξύ, το κουμαρικό οξύ, το βανιλικό οξύ, το φερουλικό οξύ και το σιναπικό οξύ (Manach et al., 2004).

Γενική δομή	Υδροξυ-παράγωγα	Υποκαταστάτης
 <p>Βενζοϊκό οξύ</p>	Υδροξυβενζοϊκό οξύ Βανιλικό οξύ Συριγγικό οξύ Πρωτοκατεχικό οξύ Γαλλικό οξύ	4-OH 4-OH, 3-OCH ₃ 4-OH, 3,5-OCH ₃ 3,4-OH 3,4,5-OH
 <p>Φαινυλοξικό οξύ</p>	π-Υδροξυφαινυλοξικό οξύ Ομοβανιλικό οξύ	4-OH 4-OH, 3-OCH ₃
 <p>Κινναμικό οξύ</p>	ο-Κουμαρικό οξύ π-Κουμαρικό οξύ Καφεϊκό οξύ Φερουλικό οξύ Σιναπικό οξύ Χλωρογενικό οξύ Ροσμαρινικό οξύ	2-OH 4-OH 3,4-OH 4-OH, 3-OCH ₃ 4-OH, 3,5-OCH ₃ Εστέρας του καφεϊκού με κινικό οξύ Διμερές του καφεϊκού οξέος

Εικόνα 25: Δομή φαινολικών οξέων (Παπαγεωργίου, 2005)

3.2.2 ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΗ

Τα φλαβονοειδή αποτελούν την κυριότερη και μεγαλύτερη κατηγορία των φαινολικών ενώσεων. (Manach et al., 2004). Πρόκειται για έγχρωμες ως επί το πλείστον ενώσεις των φυτικών τροφίμων, που προέρχονται από την ίδια μητρική ένωση, την φλαβόνη. Δομικά, είναι πολυφαινολικά συστατικά αποτελούμενα από 2 αρωματικούς (βενζολικούς) δακτυλίους, ενωμένα με γέφυρα 3 ανθράκων και ο ανθρακικός τους σκελετός αποτελείται από 15 άτομα άνθρακα με δομή C6-C3-C6. Πολλές φορές σε αυτή τη γέφυρα συνενώνεται και ένα άτομο O, δημιουργώντας και τρίτο δακτύλιο. Ανάλογα με τον βαθμό οξείδωσης του πυρανικού δακτυλίου των φλαβονοειδών, γίνεται και η διάκρισή τους. Γενικά, είναι ενώσεις με μεγάλη αντιοξειδωτική ικανότητα (παρεμπόδιση οξείδωσης άλλων σημαντικών μορίων λόγω αντίδρασης με ελεύθερες ρίζες).

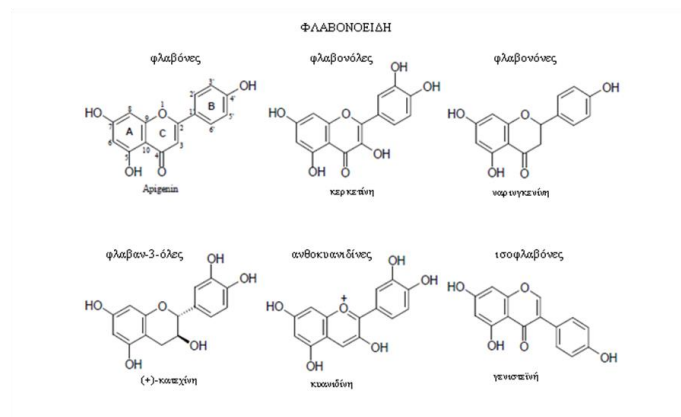


Εικόνα 26: Βασική δομή φλαβονοειδών (Πηγή: Google.gr)

Η τάξη των τυπικών φλαβονοειδών αποτελείται από τις φλαβόνες, τις ισοφλαβόνες, τις φλαβονόλες, τις φλαβανόλες, τις φλαβανόνες, τις ανθοκυανίνες και τις προανθοκυανιδίνες. Οι διαφορές αυτών των οικογενειών έγκεινται κυρίως στον ετεροκυκλικό C-δακτύλιο.

Πρόκειται για υδατοδιαλυτές ενώσεις, που προσδίδουν χαρακτηριστική γεύση και άρωμα στο εδώδιμο μέρος των φυτών. Η μορφή στην οποία βρίσκονται είναι ως O-γλυκοζίτες, είναι δηλαδή ενωμένες με σάκχαρα μέσω ημιακεταλικών δεσμών (αντίδραση σακχάρου με μία ή περισσότερες υδροξυλομάδες των φλαβονοειδών). Παράλληλα, μπορούν να βρεθούν και στη μορφή γλυκοζιτικών παραγώγων, όπου το σάκχαρο σχηματίζει απευθείας δεσμούς C-C με τον πυρήνα του φλαβονοειδούς.

Η βιοσύνθεση κάθε ομάδας πραγματοποιείται μέσω του ίδιου «μονοπατιού». Ο αρωματικός δακτύλιος B και η γέφυρα μεταξύ των τριών ατόμων άνθρακα είναι μια φαινυλοπροπανική μονάδα που προέρχεται από το μονοπάτι του σισκιμικού οξέος ενώ τα έξι άτομα άνθρακα του δακτυλίου A προέρχονται από το μονοπάτι του μαλονικού οξέος, (Vermerris, Nicholson, 2009).



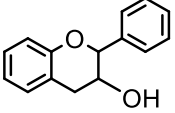
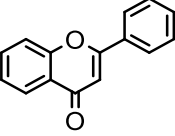
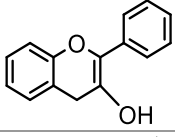
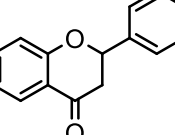
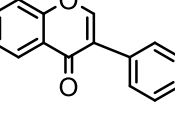
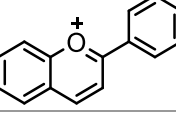
Εικόνα 27: Κύριες κατηγορίες φλαβονοειδών

- Οι **φλαβονόλες** είναι τα πιο διαδεδομένα φλαβονοειδή στα τρόφιμα, με κύριους εκπροσώπους την κερκετίνη και την καμπερόλη. Είναι ενώσεις που προκύπτουν από τις φλαβόνες με την εισαγωγή ενός υδροξυλίου στη θέση C3. Οι πλουσιότερες πηγές αυτών είναι τα κρεμμύδια, τα πράσσα, τα μπρόκολα, τα βατόμουρα και το κινέζικο λάχανο. Βρίσκονται κυρίως συνδεδεμένα με μόρια γλυκόζης, ραμνόζης ή/και γαλακτόζης, αραβινόζης, ξυλόζης και γλυκορονικού οξέος. Η

βιοσύνθεσή τους ενεργοποιείται από το φως, με αποτέλεσμα να βρίσκονται κυρίως στην εξωτερική επιφάνεια των φρούτων, στην επιδερμίδα και στα φύλλα (Manach et al., 2004).

- Οι **φλαβόνες** είναι παράγωγα της 2-φαινυλοχρωμόνης, με μία κετόνη στη θέση 4 του δακτυλίου και σε αυτές περιλαμβάνεται η ισοοριεντίνη, η ισοβιτεξίνη, οι 6,8 διγλυκοζίτες της απιγενίνης, η μυρικικτρίνη, η γλυκοζυλοξυφλαβόνη κ.α. Βρίσκονται σε μικρότερη συχνότητα από τις φλαβονόλες στα φρούτα και τα λαχανικά και κύριες πηγές τους είναι το σέλινο, ο μαϊντανός, οι γλυκές κόκκινες πιπεριές, ο φλοιός του κίτρου και ορισμένα δημητριακά, όπως το κεχρί και το σιτάρι (Manach et al., 2004).
- Οι **φλαβανόνες** δεν είναι ευρύτατα διαδεδομένες στο φυτικό βασίλειο, αλλά απαντώνται στα εσπεριδοειδή σε αξιόλογη ποσότητα. Οι κυριότεροι εκπρόσωποι της κατηγορίας αυτής είναι η εσπεριτίνη και η ναρινγκενίνη. Η απευθείας αφυδρογόνωση των φλαβανονών οδηγεί στο σχηματισμό των αντίστοιχων φλαβονών (Ιγνατιάδου-Ραγκούση, 2009).
- Οι **φλαβανόλες ή κατεχίνες** είναι και αυτές παράγωγα της 2-φαινυλοχρωμανόνης και αποτελούνται από 2 βενζολικούς δακτυλίους που συνενώνονται με έναν οξυγονωμένο ετεροδακτύλιο άνθρακα. Η θέση που ανευρίσκονται κάθε φορά οι -OH καθώς και η ύπαρξη ή όχι γαλλικών εστέρων καθορίζει το είδος τους. Δεν εμφανίζονται ως γλυκοζίτες στη φύση και γενικά πρόκειται για άχρωμα μόρια λόγω της χημικής τους δομής. Οι κυριότεροι εκπρόσωποι αυτής της ομάδας είναι η κατεχίνη, η γαλλοκατεχίνη, η επικατεχίνη, η επιγαλλοκατεχίνη και οι γαλλικοί εστέρες της επικατεχίνης και επιγαλλοκατεχίνης.
- Οι **ανθοκυάνες** αποτελούν μία ακόμα κατηγορία φλαβονοειδών ενώσεων. Είναι παράγωγα του χλωριούχου 2-φαινυλοβενζοπρυλίου (ή χλωριούχου φλαβυλίου) και απαντώνται σε 2 μορφές, τον γλυκοζίτη και το άγλυκο. Ο γλυκοζίτης των ανθοκυανών ονομάζεται ανθοκυανίνη και το άγλυκο ανθοκυανιδίνη. Οι ανθοκυανίνες αποτελούν τη σπουδαιότερη ομάδα φυτικών χρωστικών και σε αυτές οφείλονται οι ποικίλοι έντονοι και ελκυστικοί χρωματισμοί των ανθέων και των φυτών. Στα φυτά βρίσκονται υπό την μορφή γλυκοζιτών, κυρίως στη θέση C3. Κυριότεροι εκπρόσωποι είναι η πελαργονιδίνη, η κυανιδίνη και η δελφινιδίνη καθώς και τα αιθερικά παράγωγα παιονιδίνη, πετουνιδίνη και δελφινιδίνη. Οι ανθοκυανίνες είναι υδατοδιαλυτές ενώσεις και έχουν επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα. Τα όξινα άλατα είναι συνήθως κόκκινα και τα μεταλλικά συνήθως μπλε.

Πίνακας 4: Κατηγορίες φλαβονοειδών, δομές και κυριότεροι εκπρόσωποι αυτών

ΤΑΞΗ	ΓΕΝΙΚΗ ΔΟΜΗ	ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΗ
Φλαβονόλη		(+)-κατεχίνη (-)-επικατεχίνη επιγαλλοκατεχίνη γαλλικού οξέος
Φλαβόνη		χρυσίνη απιγενίνη ρουτίνη λουτεολίνη γλυκοζίτης της λουτεολίνης
Φλαβονόλη		καμφερόλη κερκετίνη μυρισετίνη ταμαριζετίνη
Φλαβανόνη		ναριγκινίνη ναριγκενίνη ταξιφολίνη εριοδικτυόλη εσπεριδίνη
Ισοφλαβόνη		γενιστίνη γενιστεΐνη δαιζδίνη δαιΐδεΐνη
Ανθοκυανιδίνη		απιγενιδίνη κυανιδίνη

3.2.3 ΑΛΛΕΣ ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

1. Λιγνίνες

Πρόκειται για φαινολικά πολυμερή συστατικά (πολυφαινόλες) που ανευρίσκονται στα κυτταρικά τοιχώματα των φυτών και μαζί με την κυτταρίνη συμβάλλουν σε μεγάλο βαθμό στην στήριξη των φυτών. Είναι από τα πλέον διαδεδομένα οργανικά συστατικά των ξυλωδών φυτών, λαμβάνοντας υπόψη ότι πάνω σχεδόν το 30% της οργανικής ύλης των δέντρων αποτελείται από λιγνίνη. Η δομή τους διαφέρει ανάλογα από το προερχόμενο φυτό αλλά και από τη μέθοδο απομόνωσης. Τα τρία πιο σημαντικά μονομερή από τα οποία σχηματίζεται είναι η σιναπυλική αλκοόλη, η κωνιφερυλική αλκοόλη και η p-κουμαρυλική αλκοόλη. Όταν αποικοδομείται, παράγονται απλά φαινολικά συστατικά όπως p-υδροξυβενζαλδεΐδη, βανιλλοαλδεΐδη (βανιλίνη), πρωτοκατεχικό οξύ, συριγγινοαλδεΐδη, ευγενόλη, κ.α.

2. Λιγνάνες

Πρόκειται για διμερή ή ολιγομερή που σχηματίζονται από την σύζευξη μονολιγνολών, με κυριότερη μονολιγνόλη, την κονιφερόλη. Συνήθως με τον όρο λιγνάνη ονομάζονται τα διμερή των μονολιγνολών τα οποία συνδέονται με 8-8'(β-β') δεσμό. Όταν τα διμερή ή ολιγομερή συνδέονται και με άλλους δεσμούς, τότε οι ενώσεις ονομάζονται νεολιγνάνες. Μπορούν να βρεθούν σε γυμνόσπερμα και αγγειόσπερμα φυτά, καθώς και σε φτέρες, ενώ ακόμα εντοπίζονται και σε ξυλώδη στελέχη και σπόρους, λειτουργώντας ως εντομοαπωθητικά.

3. Τανίνες

Οι τανίνες είναι ενώσεις που υπάρχουν σχεδόν σε όλους τους φυτικούς ιστούς, σε ποικίλες ποσότητες, αλλά συνηθέστερα βρίσκονται σε τραχειόφυτα και χαρακτηριστικό τους είναι ότι προσδίδουν έντονα στυφή γένση. Αντιδρούν με πρωτεΐνες προς σχηματισμό μη υδατοδιαλυτών συμπολυμερών και στη φύση βρίσκονται σε δύο μορφές, την υδρολυόμενη και την συμπυκνωμένη. Οι υδρολυόμενες τανίνες προέρχονται από το γαλλικό οξύ και αποτελούνται κυρίως από εστέρες του γαλλικού και ελλαγιικού οξέος με γλυκόζη, οπότε προκύπτει περαιτέρω διάκριση σε γαλλοτανίνες και ελλαγιτανίνες. Οι συμπυκνωμένες τανίνες σχηματίζονται έπειτα από συμπύκνωση των κατεχινών, ονομάζονται προανθοκυανιδίνες και αποτελούν ολιγομερή ή πολυμερή φλαβαν-3-ολών.

4. Κινόνες

Οι κινόνες περιέχουν στο μόριό τους έναν κινοειδή δακτύλιο και διαθέτουν έντονο χρώμα που καλύπτει όλο το φάσμα του ορατού. Εντούτοις, συχνά το χρώμα τους υπερκαλύπτεται από άλλες χρωστικές, διότι βρίσκονται στις εσωτερικές περιοχές του φυτού και επομένως δε μεταδίδουν το χρώμα τους σε ολόκληρο το φυτό (Kaufman et al., 1999). Εκτός από τα φυτά, οι κινόνες ανευρίσκονται και σε ζωικούς ιστούς (θαλάσσιους οργανισμούς, έντομα), λειχήνες, βακτήρια και μύκητες. Δομικά αποτελούνται από το δακτύλιο της p-βενζοκινόνης, η οποία αποτελείται από δύο καρβονυλομάδες σε συζυγία με δύο διπλούς δεσμούς C=C. Επίσης περιέχουν στο μόριο τους υδροξύλια με φαινολικές ιδιότητες και βρίσκονται στα φυτά είτε ενωμένες με σάκχαρα ως γλυκοζίτες είτε ως διμερείς κινόλες. Σε κάθε περίπτωση η όξινη υδρόλυση οδηγεί σε ελεύθερες κινόνες. Γενικά οι κινόνες διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες: τις βενζοκινόνες, τις ναφθοκινόνες, τις ανθρακινόνες και τις ισοπρενοειδείς κινόνες.

3.2.4 ΜΕΘΟΔΟΣ FOLIN-CIOCALTEAU

Η μέθοδος Folin-Ciocalteu είναι μια φωτομετρική μέθοδος που βασίζεται σε οξειδοαναγωγική αντίδραση, με την οποία προσδιορίζεται το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο χωρίς διάκριση μεταξύ μονομερών, διμερών και πολυμερών φαινολικών συστατικών.

Σε αλκαλικό περιβάλλον, οι φαινολικές ενώσεις οξειδώνονται με ταυτόχρονη αναγωγή των οξέων προς μείγμα οξειδίων του βολφραμίου (W_8O_{23}) και του μολυβδαινίου (MO_8O_{23}), πιθανώς

(PMoW₁₁O₄₀)⁴⁻, χαρακτηριστικού κυανού χρώματος. Πιστεύεται ότι το μολυβδαίνιο ανάγεται πιο εύκολα σε σύμπλοκο και ότι πραγματοποιείται μια αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίου: Mo (VI) + e Mo (V).

Η αντίδραση πραγματοποιείται σε αλκαλικό περιβάλλον, διότι αποτελεί προϋπόθεση παρουσίας των φαινολικών ιόντων. Η ανάμιξη του δείγματος και του αντιδραστηρίου γίνεται πριν την προσθήκη του βασικού διαλύματος. Σε αυτές τις συνθήκες δε διαταράσσεται η σταθερότητα του αντιδραστηρίου και του προϊόντος της αντίδρασης (παραμονή για περίπου 6 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος). Η ρύθμιση του pH γίνεται με προσθήκη κορεσμένου διαλύματος Na₂CO₃ 20% (w/v) στο τέλος και επιδιώκεται pH ~ 10. Η άγνωστη συγκέντρωση σε φαινολικά συστατικά υπολογίζεται από καμπύλη αναφοράς χρησιμοποιώντας πρότυπη φαινολική ουσία (γαλλικό οξύ, καφεϊκό οξύ, κατεχίνη, ταννικό οξύ κ.α). Εκφράζεται ως ισοδύναμα πρότυπης ουσίας ανά g φυτικού υλικού ή mL εκχυλίσματος. (Belitz et al., 2009)

3.3 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ

Ως αντιοξειδωτικό μπορεί να οριστεί: «κάθε ουσία που, όταν υπάρχει σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε σύγκριση με εκείνη ενός οξειδωσιμου υποστρώματος, καθυστερεί σημαντικά ή αναστέλλει την οξείδωση του εν λόγω υποστρώματος» (Halliwell et al., 1995). Τα αντιοξειδωτικά είναι ενώσεις που αναστέλλουν ή καθυστερούν την οξείδωση άλλων μορίων με την αναστολή της έναρξης ή διάδοσης των οξειδωτικών αλυσιδωτών αντιδράσεων και μπορούν να είναι είτε ενδογενείς ενώσεις, που παράγονται από τον οργανισμό ως μέρος της ROS άμυνας, είτε εξωγενείς ενώσεις που αποκτήθηκαν από τη διατροφή. (Abravaya et al., 1992).

Υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες αντιοξειδωτικών, τα συνθετικά και τα φυσικά. Φυσικά αντιοξειδωτικά υπάρχουν στα τρόφιμα και σε άλλα βιολογικά υλικά και έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της υποτιθέμενης ασφάλειάς τους και των δυνατικών θρεπτικών και θεραπευτικών επιδράσεων. Είναι γνωστό ότι οι πολυφαινόλες αποτελούν μια μεγάλη οικογένεια φυσικών ενώσεων οι οποίες, από χημικής άποψης, χαρακτηρίζονται από την παρουσία ενός ή περισσότερων -OH άμεσα συνδεδεμένων σε βενζολικό δακτύλιο (Harborne 1989). Οι πολυφαινόλες έχουν άμεση σχέση με ορισμένα χαρακτηριστικά των τροφίμων, όπως την γευστικότητα και την θρεπτική τους αξία, και έχουν ιδιαίτερη σημασία για τα χαρακτηριστικά και την ποιότητα των ερυθρών οίνων. Μελέτες in vitro και in vivo δείχνουν ότι κάποιες πολυφαινόλες εμφανίζουν αντιοξειδωτική δράση και δρουν ως δεσμευτές ελευθέρων ριζών (Frankel et al., 1993; Frankel E.N. Waterhouse et al., 1993; Visioli et al., 1998).

Συνθετικά αντιοξειδωτικά, ονομάζονται τα αντιοξειδωτικά που προστίθενται στα λίπη και στα τρόφιμα που περιέχουν λιπαρές ύλες, για να επιβραδύνουν την οξείδωση για την οποία ευθύνονται οι ελεύθερες ρίζες, διατηρώντας παράλληλα τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Έχουν ισχυρότερη αντιοξειδωτική δράση συγκριτικά με τα φυσικά αντιοξειδωτικά, εμφανίζουν μεγαλύτερη σταθερότητα, και έχουν χαμηλό κόστος.

Ως ελεύθερη ρίζα ορίζεται κάθε είδος ατόμου ή χημικής ένωσης που έχει την ικανότητα ανεξάρτητης (ελεύθερης) ύπαρξης και μπορεί να περιέχει ένα ή και περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Πρόκειται για ασταθή και πολύ δραστικά μόρια, που παράγονται ως συνέπεια μεταβολικών διεργασιών εντός του κυττάρου, αλλά και σαν αποτέλεσμα επίδρασης εξωγενών παραγόντων. Μπορούν να αντιδράσουν με όλα τα βασικά συστατικά του κυττάρου και εύκολα να οξειδώσουν και να τροποποιήσουν ζωτικά βιολογικά μόρια, όπως λίπη, υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και DNA, όπως και τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, που είναι ενσωματωμένα στις κυτταρικές μεμβράνες και είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην οξείδωση.

Ο μηχανισμός δράσης των ελευθέρων ριζών συνοπτικά περιλαμβάνει αρχικά, τη δημιουργία της ελεύθερης ρίζας, που αποτελεί ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα (έναρξη). Τα κυριότερα από τα αρχικά προϊόντα της αυτοοξειδωσης, είναι τα υδρουπεροξειδία. Αυτά στην συνέχεια δίνουν νέες ρίζες υπεροξειδίων, άλλα υδρουπεροξειδία, και νέες ρίζες από το υδρογιοανθρακικό τμήμα του μορίου (διάδοση). Με αυτόν τον τρόπο οι αντιδράσεις των ελευθέρων ριζών τείνουν να είναι αλυσιδωτές, αναγεννώντας συνεχώς νέα άτομα ή ενώσεις με ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Η αντίδραση θα τερματιστεί όταν όλες οι ελεύθερες ρίζες αντιδράσουν προς προϊόντα που δεν παρέχουν πλέον νέες ελεύθερες ρίζες.

Μια ουσία για να χαρακτηριστεί ως αντιοξειδωτικό θα πρέπει να συνδυάζει τις εξής ιδιότητες (Μπόσκος, 1997) :

- Να είναι αποτελεσματικό σε πολύ μικρή περιεκτικότητα
- Να μην έχει καμία βλαβερή επίδραση στην ανθρώπινη υγεία
- Να μην προσδίδει στο τρόφιμο δυσάρεστη οσμή και γεύση
- Να είναι έστω και ελάχιστα λιποδιαλυτό
- Να είναι όσο γίνεται σταθερό στα διάφορα στάδια επεξεργασίας του τροφίμου

Λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων, τα αντιοξειδωτικά έχουν μελετηθεί εκτενώς στην επίδραση της καταπολέμησης χρόνιων και εκφυλιστικών νοσημάτων όπως οι καρδιαγγειακές ασθένειες, η γήρανση και ο καρκίνος. Η ικανότητα των αντιοξειδωτικών να απομακρύνουν τις ελεύθερες ρίζες από τον

ανθρώπινο οργανισμό και επομένως να μειώνουν την καταστροφή σημαντικών μορίων για την λειτουργία των κυττάρων όπως DNA, πρωτεΐνες και λιπίδια, αποτελεί έναν από τους βασικότερους προστατευτικούς μηχανισμούς τους. Εκτός από τις ευεργετικές τους δράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό, τα αντιοξειδωτικά χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην συντήρηση των τροφίμων, φέροντας προστατευτικό ρόλο έναντι της φθοράς, της τάγγισης ή του αποχρωματισμού που μπορεί να λάβει χώρα κατά την οξείδωση (Μπόσκος, 1997). Επίσης, πλήθος επιστημονικών ερευνών έχουν πραγματοποιηθεί αναφορικά με την χρήση των αντιοξειδωτικών στην ανθρώπινη διατροφή και τις ευεργετικές τους ιδιότητες σε αυτήν.

3.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ

3.4.1 Μέθοδος του 2,2-διφαινυλ-1-πικρυλυδραζύλιου- DPPH

Το (2,2-διφαινυλ-1-πικρυλυδραζύλιο) είναι μια σταθερή ελεύθερη ρίζα, λόγω του απεντοπισμού του μονήρους ηλεκτρονίου σε ολόκληρο το μόριο. Έτσι, το DPPH• δεν διμερίζεται, όπως συμβαίνει με τις περισσότερες ελεύθερες ρίζες. Η ρίζα DPPH• εμφανίζει σκούρο μωβ χρώμα, ενώ η ζώνη απορρόφησης έχει μέγιστο περίπου στα 520 nm. Όταν το DPPH• αντιδρά με ένα δότη υδρογόνου, η μειωμένη (μοριακή) μορφή (DPPH), συνοδεύεται από την εξαφάνιση του μωβ χρώματος. Ως εκ τούτου, η μείωση της απορρόφησης εξαρτάται γραμμικά από τη συγκέντρωση του αντιοξειδωτικού (Pisoschi and Negulescu 2011).

3.4.2 Μέθοδος του 2,2'-αζινοδι-(3-αιθυλβενζοδιαζολινο-6-σουλφονικού οξέος)-ABTS

Η ABTS ή TEAC μέθοδος (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity) στηρίζεται στην αναστολή από τα αντιοξειδωτικά, όπως οι φαινολικές ενώσεις, της απορρόφησης του 2,2-azino-bis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonate) (ABTS•), το οποίο παρουσιάζει χαρακτηριστική απορρόφηση στα 734 nm. Η προσχηματισμένη κατιονική ρίζα ABTS είναι ένα πράσινο-μπλε χρωμοφόρο που με προσθήκη αντιοξειδωτικών ανάγεται σε ABTS. Το σταθερό διάλυμα ABTS• παρασκευάζεται με την αντίδραση υδατικού διαλύματος ABTS• με διάλυμα υπερθεϊκού καλίου ($K_2S_2O_8$) και παραμονή του μίγματος στο σκοτάδι για 24 ώρες. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου, οι σχηματιζόμενες ρίζες ABTS• αναμειγνύονται με το δείγμα (που περιέχει πολυφαινόλες) σε ένα μέσο αντίδρασης και υπολογίζεται το ποσοστό της αναστολής της απορρόφησης στα 734 nm, το οποίο καθορίζει την ποσότητα των πολυφαινολών. Η χρήση του Trolox ως πρότυπο επιτρέπει την ονομασία της μεθόδου TEAC. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως ισοδύναμα Trolox, που ορίζονται ως η συγκέντρωση του διαλύματος Trolox (mmol/l), με ένα δυναμικό ισοδύναμο αντιοξειδωτικού σε 1 mmol/l διαλύματος του δείγματος. (Belitz et al., 2009)

3.4.3 Μέθοδος προσδιορισμού αναγωγικής δράσης-FRAP (Ferric Reducing Activity Power-FRAP)

Η μέθοδος FRAP αναπτύχθηκε για πρώτη φορά από τους Benzie και Strain (1996) για τον καθορισμό της αντιοξειδωτικής δράσης του πλάσματος του αίματος και από τότε έχει τροποποιηθεί για την χρήση της και σε άλλα φυσικά προϊόντα όπως τα φυτικά εκχυλίσματα. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται αποκλειστικά στην ικανότητα του προς εξέταση δείγματος να μεταφέρει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο για την αναγωγή του συμπλόκου του τρισθενούς σιδήρου με 2,4,6-τρι-(2-πυριδυλ-)-τριαζίνη (Fe^{3+} - TPTZ) σε δισθενή σίδηρο (Fe^{2+} -TPTZ) με έντονο μπλε χρώμα το οποίο εμφανίζει απορρόφηση στα 593 nm. Η αντίδραση διεξάγεται σε pH = 3,6 για τη διατήρηση της διαλυτότητας του σιδήρου στο διαλύτη (Dayan, 2008).

3.4.5 Μέθοδος ORAC

Μια από τις πιο τυποποιημένες μεθόδους για τον προσδιορισμό των αντιοξειδωτικών είναι η μέθοδος ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity). Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην εξουδετέρωση των ελεύθερων ριζών (ROS) με την βοήθεια θέρμανσης και του AAPH (2,2'-azobis-(2-amidino-propane)dihydrochloride) που είναι ελεύθερες ρίζες αζώτου και η αντίδραση επιτυγχάνεται με την ύπαρξη ενός φθορισμομετρικού δείκτη. Η προσθήκη ενός δείγματος που περιέχει αντιοξειδωτικά, όπως είναι το σταφύλι, οδηγεί σε αναστολή της φθοράς φθορισμού της φθορίζουσας ουσίας, η οποία υπολογίζεται με την χρήση φθορισμόμετρου. Οι φθορίζουσες ουσίες που χρησιμοποιούνται περισσότερο είναι οι βήταφυκοερυθρίνη, φλουορεσκεΐνη και πυρογαλλόλη οι οποίες εμφανίζουν διαφορές στη σταθερότητα και την δραστηριότητα. Τα αντιοξειδωτικά συναγωνίζονται με το υπόστρωμα για τις ρίζες και εμποδίζουν ή επιβραδύνουν την οξείδωση του υποστρώματος. (Prior et al, 2005) Η μέθοδος μετρά την αντιοξειδωτική δράση απομάκρυνσης έναντι της υπεροξυλικής ρίζας, που προκαλείται από το 2,2'-αζωδισ-(2-αμιδινο-προπάνιο) διϋδροχλωρίδιο (AAPH), στους 37° C. Συνήθως η χρονική υστέρηση στην απώλεια του φθορισμού που προκαλείται από τα αντιοξειδωτικά, συγκρίνεται με αυτή ενός διαλύματος control που δεν περιέχει αντιοξειδωτικά. Το εμβαδόν της καθαρής περιοχής είναι ανάλογο της αντιοξειδωτικής ενεργότητας του δείγματος. (Thaipong et al., 2006)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΔΩΔΙΜΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ως εδώδιμη μεμβράνη ορίζεται ένα λεπτό στρώμα αποτελούμενο από φυσικά πολυμερή, το οποίο αφού πάρει το τελικό του σχήμα μπορεί να τοποθετηθεί επάνω στο τρόφιμο ή ακόμα και ανάμεσα στα συστατικά του (McHugh, 2000). Πρόκειται για ανεξάρτητες δομές που προστίθενται στην επιφάνεια του εκάστοτε προϊόντος και δεν πρέπει να συγχέονται με τις εδώδιμες επικαλύψεις, οι οποίες αποτελούν λεπτά στρώματα που σχηματίζονται απευθείας στην επιφάνεια του προϊόντος με ποικίλες μεθόδους (π.χ. με ψεκασμό). Χρησιμοποιούνται ευρέως από την βιομηχανία τροφίμων ως μέσα συσκευασίας, και η ιδέα για την ανάπτυξή τους προέρχεται από τον προστατευτικό ρόλο που έχουν οι φλοιοί φρούτων και λαχανικών.

Ο κυριότερος λόγος για τον οποίο χρησιμοποιούνται οι εδώδιμες συσκευασίες στο σύνολό τους, είναι η παράταση ζωής του προϊόντος καθώς και η δυνατότητα να καταναλωθούν μαζί με τα τρόφιμα. Προσφέρουν προστασία σε ποικίλα επίπεδα, όπως είναι η απώλεια υγρασίας και η απώλεια άλλων σημαντικών συστατικών (π.χ. αρωματικές ενώσεις). Ακόμα συνεισφέρουν μέσω των ιδιοτήτων φραγμού που διαθέτουν, στην μείωση απώλειας αερίων όπως το οξυγόνο, το αιθυλένιο και το διοξείδιο του άνθρακα. Δομικά, φέρουν ποικίλες ιδιότητες (φυσικές, χημικές, μηχανικές) και ένα βασικό τους χαρακτηριστικό είναι ότι ως επί το πλείστον το πάχος τους δεν ξεπερνά τα 0.3mm (Greener-Donhowe και Fennema, 1994).

Αξίζει να σημειωθεί ότι τόσο οι μεμβράνες, όσο και οι επικαλύψεις, έχουν επικουρικό ρόλο ως προς τις συνήθεις συνθετικές συσκευασίες και δεν δύνανται να τις αντικαταστήσουν πλήρως, κυρίως λόγω της υδατοδιαλυτής τους φύσης.

4.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΔΩΔΙΜΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν, γίνεται αντιληπτό ότι η χρήση εδώδιμων μεμβρανών επιφέρει πλειάδα θετικών αποτελεσμάτων στην βιομηχανία τροφίμων, αρχής γενομένης από την μείωση του κόστους. Λόγω της σύστασής τους (παραγωγή από εδώδιμα, φυσικά υλικά) οι μεμβράνες είναι δυνατόν να καταναλωθούν μαζί με το προϊόν και παράλληλα υπόκεινται σε εύκολη βιοαποικοδόμηση, συμβάλλοντας έτσι στη μείωση των ρύπων. Έτσι, οι βιομηχανίες είναι σε θέση να χρησιμοποιήσουν τα υποπροϊόντα τους ως πρώτες ύλες για την παρασκευή των μεμβρανών, οι οποίες αποτελούν μία οικολογική απάντηση έναντι των πλαστικών συσκευασιών.

Επιπρόσθετα, συμβάλλουν στην βελτίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών ενός τροφίμου, των μηχανικών και διατροφικών ιδιοτήτων του, καθώς και της συντήρησής του. Αυτός ο ρόλος εκπληρώνεται μέσα από τις ρυθμιστικές ιδιότητες των μεμβρανών, που αφορούν την μείωση του

ρυθμού μεταφοράς υγρασίας και αερίων, την επιβράδυνση απομάκρυνσης λιπαρών ουσιών, την επιβράδυνση μεταφοράς ουσιών διαλυμένων στο τρόφιμο καθώς και την συγκράτηση των αρωματικών ουσιών του προϊόντος. Ακόμα, μπορούν να λειτουργήσουν ως φορείς αντιοξειδωτικών, αντιμικροβιακών και άλλων συντηρητικών συστατικών, ελέγχοντάς την απελευθέρωσή τους στην επιφάνεια του προϊόντος (Guilbert, et al., 1996, Rojas-Grau et al., 2009)

Γενικά, οι εδώδιμες μεμβράνες λόγω της χρήσης τους επάνω σε τρόφιμα, θα πρέπει να διαθέτουν κάποια συγκεκριμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά. Αρχικά, θα πρέπει να είναι εύγευστες, εύοσμες, με αποδεκτό χρώμα και φυσική κατάσταση, ενώ ταυτόχρονα θα πρέπει να προσκολλώνται στα τρόφιμα με ευκολία. Επιπλέον, θα πρέπει να είναι τέτοιας σύστασης ώστε να επιτρέπεται η κίνηση αερίων (παρεμπόδιση εξόδου CO₂ - υδρατμών και εισόδου O₂), ενώ το υδρόφοβο τμήμα θα πρέπει να καθορίζει τον βαθμό περιορισμού απώλειας υγρασίας. Ακόμα, σημαντικό είναι να διαθέτουν την ικανότητα παρεμπόδισης προσβολής των τροφίμων από μικροοργανισμούς και τέλος, θα πρέπει η εφαρμογή τους να μην αλλοιώνει τα ήδη υπάρχοντα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τροφίμου και να διαθέτει καλή αντοχή στις εκάστοτε συνθήκες αποθήκευσης.

4.3 ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΔΩΔΙΜΩΝ MEMBRANΩΝ

Οι εδώδιμες μεμβράνες, αποτελούνται τουλάχιστον από δύο βασικά συστατικά, ένα βιοπολυμερές που θα συντελέσει στην δημιουργία τις συνεκτικής δομής και έναν διαλύτη (συνήθως νερό), ενώ τα βιοπολυμερή που χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον είναι υδροκολλοειδή (πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες) και λιπίδια (Otoni, et al., 2017, Cao, et al., 2018). Ανάλογα με το βιοπολυμερές που χρησιμοποιείται κάθε φορά, γίνεται και η κατηγοριοποίηση των μεμβρανών. Τα βιοπολυμερή είναι συνήθως υδρόφιλες ενώσεις, οπότε παρουσιάζουν ισχυρή παρεμποδιστική δράση έναντι σε υδρόφοβες ουσίες όπως λίπη, οξυγόνο, κ.α.

Αναλυτικότερα, τα υδροκολλοειδή, όπως αναλύθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, είναι πολυμερή με βασική ιδιότητα την αύξηση του ιξώδους των διαλυμάτων στα οποία βρίσκονται. Ταυτόχρονα, έχουν την ικανότητα σχηματισμού πηκτής, γαλακτωμάτων και αφρών, ενώ ακόμα μπορούν να δράσουν ως μιμητές λίπους, αλλά και να συνεισφέρουν στον εγκλεισμό και μεταφορά διαφόρων ουσιών. Από την κατηγορία των πολυσακχαριτών, συνηθέστερα χρησιμοποιούνται στην παρασκευή εδώδιμων μεμβρανών το άμυλο, τα παράγωγα κυτταρίνης, οι πηκτίνες, οι καρραγενάνες, τα αλγινικά, η ζελάνη, η πολλουλάνη και η χιτοζάνη και γενικά προτιμώνται από τη βιομηχανία τροφίμων, διότι είναι διαθέσιμοι σε μεγάλες ποσότητες, δεν παρουσιάζουν τοξικότητα και έχουν χαμηλό κόστος (Fennema και Donhowe, 1994). Από την κατηγορία των πρωτεϊνών, χρησιμοποιούνται κυρίως πρωτεΐνες ορού γάλακτος, καζεΐνη, κολλαγόνο, πρωτεΐνες σίτου (γλουτένη), σόγιας και άλλων προϊόντων (Baldwin και Baker, 2002, Han και Gennadios 2005). Ως προς τα λιπίδια, συχνότερα χρησιμοποιούνται φυσικοί

κηροί και μονο-, δι- και τριακυλογλυκερόλες και γενικά αποτελούν καλούς φραγμούς ενάντια στο νερό και άλλες υδατοδιαλυτές ουσίες, λόγω της υδρόφοβης φύσης τους. Πρέπει επίσης να αναφερθεί, ότι σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται μίγματα βιοπολυμερών για την παραγωγή εδώδιμων μεμβρανών, με σκοπό να ληφθούν βέλτιστα αποτελέσματα τόσο μέσω των επιμέρους ιδιοτήτων τους, όσο και μέσω της συνεργιστικής τους δράσης (Altenhofen et al., 2009).

4.3.1 ΠΟΛΥΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ

Οι εδώδιμες μεμβράνες που ως δομικό συστατικό περιλαμβάνουν πολυσακχαρίτες, είναι διαφανείς, ομοιογενείς και με καλές μηχανικές ιδιότητες. Εντούτοις είναι υδρόφιλες, γεγονός που καθιστά την εφαρμογή τους περιορισμένη σε περιπτώσεις τροφίμων όπου δεν είναι ζητούμενο ο περιορισμός διαφυγής υδρατμών. Διαθέτουν ωστόσο καλές ιδιότητες φραγμού, όσον αφορά στα λιπίδια, το οξυγόνο και το διοξείδιο του άνθρακα. Έτσι, οι πολυσακχαρίτες αξιοποιούνται από την βιομηχανία συνήθως αφού αναμιχθούν με κάποιο άλλο βιοπολυμερές, υδρόφοβα υλικά (π.χ. λιπαρά οξέα), ή έπειτα από χημική τροποποίηση της δομής του πολυμερούς (Xu et al., 2005, Marques et al., 2006).

Γενικά, οι μεμβράνες και οι επικαλύψεις που προέρχονται από υδατοδιαλυτούς πολυσακχαρίτες, οδήγησαν την ανάπτυξη νέων τύπων επικαλύψεων εξαιτίας της εκλεκτικής διαπερατότητας σε οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα που παρουσίαζαν οι επικαλύψεις που τους περιείχαν. Αυτού του τύπου οι επικαλύψεις είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν για την τροποποίηση της ατμόσφαιρας του περιβάλλοντος του τροφίμου, μειώνοντας έτσι την αναπνοή των φρέσκων φρούτων και λαχανικών χωρίς όμως να δημιουργούνται αναερόβιες συνθήκες οι οποίες ευνοούν την παραγωγή αιθανόλης. Έχουν όμως, μεγάλη διαπερατότητα στην υγρασία, οπότε ο μόνος τρόπος να αποτρέψουν την αφυδάτωση του τροφίμου είναι να δράσουν ως δέκτες της υγρασίας (sacrificial agents). Επιπλέον, η διαλυτότητα των μεμβρανών αυτών τους δίνει πλεονέκτημα όταν πρόκειται για τρόφιμα που θερμαίνονται πριν την κατανάλωση τους, καθώς με την θέρμανση η μεμβράνη θα λιώσει και έτσι, δεν θα επηρεαστούν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος (Γιαλαμάς, 2009).

Όπως ισχύει για όλα τα είδη μεμβρανών, έτσι και για αυτές που σχηματίζονται από πολυσακχαρίτες, η προστασία που προσφέρουν στο τρόφιμο έγκειται στην διαπερατότητά τους σε οξυγόνο. Αυτή η ιδιότητα επηρεάζεται από ποικίλους παράγοντες όπως η ατμοσφαιρική υγρασία, η θερμοκρασία, η ύπαρξη λιπόφιλων ή υδρόφιλων ιδιοτήτων των συστατικών και η αλληλεπίδραση των αλυσίδων του πολυμερούς. Στην περίπτωση λοιπόν των πολυσακχαριτών, δρουν ως καλύτεροι φραγμοί οξυγόνου σε σχέση με τα συνθετικά πολυμερή, γεγονός που σχετίζεται με την ποικιλία δεσμών μεταξύ των αλυσίδων (ομοιοπολικοί, Wan den Waals, δεσμοί υδρογόνου), οι οποίοι προκαλούν ελικοειδή διέλευση των αερίων μέσα από τη μήτρα που σχηματίζουν (Sahraee, et al., 2019).

4.3.2 ΠΡΟΣΘΕΤΑ

Κατά την παρασκευή των εδώδιμων μεμβρανών, εκτός από το βιοπολυμερές και τον διαλύτη συνήθως προστίθενται και κάποια άλλα συστατικά, με στόχο την βελτίωση των οργανοληπτικών, διατροφικών, μηχανικών και προστατευτικών ιδιοτήτων τους. Σε αυτά τα συστατικά περιλαμβάνονται οι πλαστικοποιητές, τα λειτουργικά πρόσθετα (αντιοξειδωτική, αντιμικροβιακή δράση), οι παράγοντες διασύνδεσης, κ.α.

4.3.2.1 ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΕΣ

Οι πλαστικοποιητές είναι ουσίες που έχουν την ικανότητα να βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών και διακρίνονται σε εξωτερικούς και εσωτερικούς. Οι εξωτερικοί πλαστικοποιητές, είναι μη πτητικές ενώσεις με χαμηλό μοριακό βάρος, οι οποίες δεν δεσμεύονται από την βασική αλυσίδα. Οι εσωτερικοί, είναι ενώσεις που έχουν την ικανότητα να μεταβάλλουν την χημική δομή του πολυμερούς.

Η προσθήκη τους στα διαλύματα βιοπολυμερών είναι μεγάλης σημασίας, καθώς απουσία αυτών οι μεμβράνες που προκύπτουν είναι εύθραυστες λόγω ισχυρών διαμοριακών δυνάμεων (δισουλφιδικοί δεσμοί, ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις κ.α.). Συνεπώς, η παρουσία τους στις μεμβράνες μειώνει αυτές την ευθραυστότητα και την ακαμψία και ενισχύει ιδιότητες όπως η σκληρότητα, η ελαστικότητα και η ευκαμψία. Το μειονέκτημα που παρουσιάζει η προσθήκη τους, έγκειται στο γεγονός ότι τελικά αυξάνεται ο τελικός όγκος και η κινητικότητα των μορίων και άρα προκύπτει αύξηση της διαπερατότητας σε οξυγόνο, υδρατμούς και CO₂.

Οι συνηθέστεροι πλαστικοποιητές που χρησιμοποιούνται από την βιομηχανία είναι οι μονο-, δι- και ολιγοσακχαρίτες, καθώς και οι πολυόλες όπως η γλυκερόλη, η σορβιτόλη και η προπυλενογλυκόλη. Δεν πρέπει βέβαια να παραλειφθεί πως και το νερό αποτελεί πλαστικοποιητή, γεγονός που αιτιολογεί την αύξηση της ευθραυστότητας των μεμβρανών σε συνθήκες χαμηλής υγρασίας (Oses, et al., 2009; Coupland, et al., 2000). Η διαφορά στο μέγεθος, τη σύνθεση, τη δομή και το σχήμα των πλαστικοποιητών επηρεάζουν άμεσα τη λειτουργία τους στο δίκτυο της μεμβράνης. Τέλος, έχει βρεθεί ότι ο ίδιος πλαστικοποιητής μπορεί να έχει διαφορετική επίδραση στις μεμβράνες που βασίζονται σε διαφορετικά συστατικά (Cao, et al., 2018).

4.3.2.2 ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ

Σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν, το οξυγόνο αποτελεί τον κυριότερο παράγοντα υποβάθμισης της ποιότητας των τροφίμων, οπότε είναι υψίστης σημασίας η εισαγωγή αντιοξειδωτικών παραγόντων ώστε να παραταθεί ο χρόνος ζωής τους. Στην βιομηχανική πρακτική γίνεται χρήση κυρίως

συνθετικών αντιοξειδωτικών ουσιών όπως ΒΗΤ και ΒΗΑ, εξαιτίας του χαμηλού τους κόστους, της αποτελεσματικότητάς τους και της υψηλής σταθερότητας που διαθέτουν. Εντούτοις, τα συνθετικά αντιοξειδωτικά ελλοχεύουν πιθανούς κινδύνους για την υγεία των καταναλωτών, έχοντας ως αποτέλεσμα την δημιουργία αυστηρού νομοθετικού πλαισίου αναφορικά με τη χρήση τους σε τρόφιμα και μεμβράνες. Ως αποτέλεσμα αυτού, οι έρευνες έχουν στρέψει το ενδιαφέρον τους στη χρήση φυσικών αντιοξειδωτικών ουσιών, τα οποία εκτός από την παράταση ζωής του προϊόντος, μπορούν να προσφέρουν οφέλη που αφορούν τη βελτίωση της θρεπτικής και αισθητικής τους αξίας (Kenawi , et al., 2011).

Τα φυσικά αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιούνται ευρέως στις εδώδιμες μεμβράνες είναι οι πολυφαινόλες και τα αιθέρια έλαια. Οι πολυφαινόλες (φαινολικά οξέα, φλαβονοειδή, ταννίνες), εκτός από την συνεισφορά τους στην βελτίωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των τροφίμων, δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες οξυγόνου στο ανθρώπινο σώμα και έτσι εκτός από την αντιοξειδωτική τους δράση, εμφανίζουν και αντικαρκινογόνο, αντι-αθηροσκληρογενή και αντιφλεγμονώδη. Τα αιθέρια έλαια όπως και παράγωγα αυτών, εμφανίζουν τόσο αντιοξειδωτική, όσο και αντιμικροβιακή δράση. Τα κυριότερα συστατικά αιθερίων ελαίων που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι η κιτράλη, η καρβακρόλη και η κινναμάλδεϋδη, που προέρχονται από τα αιθέρια έλαια του λεμονιού, της ρίγανης και της κανέλας αντίστοιχα (Otoni, et al., 2017).

4.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΕΔΩΔΙΜΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Οι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά την παρασκευή των εδώδιμων μεμβρανών η απλή συσσωμάτωση, η σύνθετη συσσωμάτωση και ο σχηματισμός πηκτής ή θερμικής πήξης, ενώ η παραγωγή τους μπορεί να επιτευχθεί με διάφορες μεθόδους όπως έγχυση σε επιφάνειες, εξώθηση, ψεκάσμος και επικάλυψη με λεπίδα (knife-coating).

Η απλή συσσωμάτωση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο το υδροκολλοειδές στην υδατική φάση καθιζάνει ή αλλάζει φάση με εξάτμιση του διαλύτη, προσθήκη άλλου διαλύτη στον οποίο είναι αδιάλυτο (αιθανόλη), προσθήκη ηλεκτρολυτών που προκαλούν εξαλάτωση, δημιουργούν γέφυρες ή ρυθμίζουν το pH. (Deasy, 1984;Bankan, 1973). Η σύνθετη συσσωμάτωση αποτελεί τη διαδικασία κατά την οποία δύο υδροκολλοειδή διαλύματα αντίθετου φορτίου συνδυάζονται προκαλώντας αντίδραση και καθίζηση του συμπλέγματος πολυμερών. (Glicksman, 1982). Τέλος κατά τον σχηματισμό πηκτής ή τη θερμική πήξη συναντάμε το φαινόμενο της μετουσίωσης των πρωτεϊνών με την θέρμανση και συνεπώς τη δημιουργία της πηκτής (Kester και Fennema, 1989).

Κατά την διαδικασία παρασκευής των εδώδιμων μεμβρανών, υπάρχουν κάποια βήματα που πρέπει να ακολουθηθούν:

1. Δημιουργία διαλύματος διασποράς του πολυμερούς: Όλα τα συστατικά πρέπει να αναμιχθούν καλά για να ληφθούν ομοιογενείς εδώδιμες μεμβράνες. Η ανάδευση μπορεί να είναι χαμηλής ή υψηλής ταχύτητας με την συνδρομή υπερήχων ή και υψηλής πίεσης.
2. Απαέρωση μίγματος και απομάκρυνση αφρού: Οι μικροφουσαλίδες αέρα που παραμένουν στο διάλυμα τείνουν να εγκλωβίζονται και εντός της αποξηραμένης μεμβράνης όπου λειτουργούν ως κατασκευαστικά ελαττώματα που προκαλούν μηχανικές βλάβες. Οι τρόποι απαέρωσης περιλαμβάνουν την απαέρωση κενού, την ανάπαυση του μίγματος και την φυγοκέντρωση.
3. Σχηματισμός μεμβρανών: Λόγω της θερμοευαισθησίας των βιοπολυμερών, για το σχηματισμό των μεμβρανών απαιτείται να ακολουθηθεί κάποια διαδικασία που να μην περιλαμβάνει υψηλές θερμοκρασίες. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγονται ανεπιθύμητες αντιδράσεις όπως η αποικοδόμηση των πολυμερών και θρεπτικές και οργανοληπτικές απώλειες.

Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω, η πιο διαδεδομένη μέθοδος σχηματισμού των εδώδιμων μεμβρανών είναι η έγχυση σε επιφάνειες ή καλούπια. Τα καλούπια μπορούν να αποτελούνται από διάφορα υλικά, συνήθως το σχήμα τους είναι κυκλικό και το τελικό πάχος της μεμβράνης που παράγεται ελέγχεται κυρίως από την ποσότητα διαλύματος που αρχικά εκχύνεται σε αυτά. Ο διαλύτης εξατμίζεται αφήνοντας τα μακρομόρια να αναδιαμορφωθούν σε συνεκτικό, αυτόνομο στρώμα, το οποίο αποκολλάται στη συνέχεια από την επιφάνεια του καλουπιού. Σημαντικές παράμετροι της διαδικασίας είναι το υγρό πάχος, η θερμοκρασία ξήρανσης, η σχετική υγρασία καθώς και η ταχύτητα και η κυκλοφορία του αέρα στον θάλαμο ξήρανσης. Η ξήρανση συνήθως πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου ή σε φούρνους κυκλοφορίας αέρα με τη θερμοκρασία να μην ξεπερνά τους 30-40 °C και διάρκεια από 12 έως 48 ώρες, ανάλογα με την θερμοκρασία. Με αύξηση της θερμοκρασίας στους 60 °C προκύπτει μείωση του χρόνου ξήρανσης σε 6 έως 12 ώρες. Η παρατεταμένη διάρκεια αποτελεί και το βασικό μειονέκτημα της διαδικασίας καθώς την καθιστά μη πρακτική για τη βιομηχανία (Otoni, et al., 2017). Πιο συμβατή τεχνική παρασκευής εδώδιμων μεμβρανών για τη βιομηχανία είναι η συνεχής έγχυση σε μεταφορικές ταινίες χάλυβα ή σε γραμμή επικάλυψης.

4.5 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΔΩΔΙΜΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Οι κλασικές μέθοδοι αξιολόγησης των μηχανικών ιδιοτήτων και των ιδιοτήτων διαπερατότητας των υλικών συσκευασίας, μπορούν να εφαρμοστούν και στις εδώδιμες μεμβράνες, οι οποίες είναι πιο ευαίσθητες σε μέσες συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας.

Οι μηχανικές ιδιότητες των εδώδιμων μεμβρανών και επικαλύψεων αξιολογούνται χρησιμοποιώντας μηχανικούς αναλυτές, όπως μετρητές υφής (texture analyzer), μετρητές τάσεως εφελκυσμού ή μετρητές συμπίεσης.

Οι ιδιότητες φραγμού των εδώδιμων μεμβρανών, αξιολογούνται με τη μέτρηση της διαπερατότητάς τους (permeability) σε διάφορα αέρια, όπως οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα, υγρασία και διαλυτές ουσίες. Σε ιδανικές συνθήκες, η διαπερατότητα σε υδρατμούς των μεμβρανών είναι ανεξάρτητη από τη διαβάθμιση της σχετικής υγρασίας, εάν το συστατικό που διαπερνά (νερό) και το πολυμερές, δεν αλληλεπιδρούν. Εντούτοις, αυτό δεν ισχύει στην περίπτωση των υδρόφιλων πολυμερών, όπως οι πολυσακχαρίτες και οι πρωτεΐνες, τα οποία πλαστικοποιούνται από το νερό με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο ελεύθερος όγκος και η κινητικότητα των μακρομοριακών αλυσίδων και επομένως να μεταβάλλεται και ο συντελεστής διάχυσης των αερίων μέσω της μεμβράνης. Ως εκ τούτου, ο συντελεστής διαπερατότητας σε υδρατμούς (water vapor permeability coefficient, WVPC) των εδώδιμων μεμβρανών αυξάνεται εκθετικά με την αύξηση της RH (McHugh και Krochta, 1994, Bravin et al., 2006).

Όμοια με το νερό, υπάρχουν και άλλοι πλαστικοποιητές (π.χ. πολυόλες) που αυξάνουν τον WVPC των μεμβρανών των πολυσακχαριτών και πρωτεϊνών (Yang και Paulson, 2000). Έρευνες έχουν δείξει ότι οι πρωτεϊνικές μεμβράνες (π.χ. πρωτεΐνες ορού γάλακτος, λεύκωμα αυγού, γλουτένη σίτου) που πλαστικοποιήθηκαν με σορβιτόλη, παρουσίασαν καλύτερες στεγανοποιητικές ιδιότητες από τις μεμβράνες που πλαστικοποιήθηκαν με PEG και γλυκερόλη (McHugh et al., 1994). Οι Siew et al. (1999) έδειξαν ότι σε παρόμοιες συγκεντρώσεις γλυκερόλης και PEG, οι μεμβράνες του καζεϊνικού νατρίου που περιέχουν PEG έχουν υψηλότερο WVPC, γεγονός που σε έναν βαθμό αποδόθηκε στο βαθμό ενυδάτωσης των πλαστικοποιητών. Η PEG, συμβάλει στην αποτελεσματικότερη προσρόφηση των μορίων νερού στην επιφάνεια των μεμβρανών και ως εκ τούτου, συνεισφέρει στη μεταφορά και διάχυση του νερού στη μεμβράνη.

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαπερατότητα των βιοπολυμερών σε αέρια, είναι ο ελεύθερος όγκος, η χημική δομή του πολυμερούς, η κρυσταλλικότητα του συστήματος, ο μοριακός προσανατολισμός των αλυσίδων, κ.α. (Miller και Krochta, 1997). Η παρουσία μεγαλύτερων πλευρικών ομάδων στη δομή του πολυμερούς, εμποδίζει την στενή σύνδεση των αλυσίδων μεταξύ τους και αυξάνει τον ελεύθερο όγκο μεταξύ των αλυσίδων, αυξάνοντας έτσι και τη διαπερατότητα σε αέρια. Γενικά, οι πρωτεϊνικές μεμβράνες παρουσιάζουν χαμηλότερη διαπερατότητα σε οξυγόνο από τις μη ιονικές μεμβράνες των πολυσακχαριτών (McHugh και Krochta, 1994a).

Η διαδικασία της διάχυσης μέσω της μεμβράνης, εξαρτάται κυρίως από το σχήμα, το μέγεθος και την πολικότητα των μορίων που διαχέονται. Επιπρόσθετα, η διάχυση εξαρτάται ακόμα από το δομικό πλέγμα της μεμβράνης, τους δεσμούς δηλαδή μεταξύ των μορίων που σχηματίζουν το πλέγμα, την κρυσταλλικότητα, την παρουσία πλαστικοποιητών και διαφόρων προσθέτων, τις ομοιοπολικές γέφυρες μεταξύ μορίων (cross-linking), κ.α. (Pascat, 1986).

Εκτός από τη διαπερατότητα, οι εδώδιμες μεμβράνες και επικαλύψεις αξιολογούνται και από άλλες ιδιότητες τους, όπως είναι η διαλυτότητα, τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, οι ιδιότητες ρόφησης νερού, η φυσικοχημική και μικροβιολογική σταθερότητα κ.α.

Στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, εκτός από την γεύση και την οσμή, περιλαμβάνονται το χρώμα και η θολερότητα. Το χρώμα είναι μια φυσική ιδιότητα των σωμάτων, η οποία παρόλο που γίνεται πλήρως αντιληπτή από το ανθρώπινο μάτι, δεν είναι δυνατόν να μετρηθεί. Οφείλεται στην αντανάκλαση των ακτινών που ανήκουν στο φάσμα του ορατού φωτός και η επιστήμη που ασχολείται με τον ποσοστικό προσδιορισμό και την φυσική περιγραφής της ανθρώπινης αντίληψης του χρώματος, ονομάζεται χρωματομετρία. Υπάρχουν διάφορα χρωματικά μοντέλα βάσει των οποίων γίνεται η ποσοτικοποίηση και η φυσική περιγραφή, όπως το RGB (βασίζεται στην αρχή των τριών διεγέρσεων του ανθρώπινου ματιού, το κόκκινο, το πράσινο και το μπλε) και το CIELab. Στο μοντέλο CIELab, το κάθε χρώμα περιγράφεται από τρεις συντεταγμένες όπως και στο χρωματικό μοντέλο RGB. Στο συγκεκριμένο χρωματικό μοντέλο οι χρωματικές συντεταγμένες ονομάζονται L^* (φωτεινότητα), a^* και b^* και απεικονίζονται σε τρισδιάστατο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων. Ο παράγοντας L^* παίρνει τιμές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό). Οι παράγοντες a^* και b^* περιγράφουν την πληροφορία χρώματος. Θετικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κόκκινου ενώ αρνητικές τιμές του αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του πράσινου. Θετικές τιμές του b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κίτρινου ενώ αρνητικές τιμές b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του μπλε (Χατζής, 2020). Το χρωματικό μοντέλο CIELab είναι ανεξάρτητο από ιδιότητες συσκευών καταγραφής ή απεικόνισης κάτι που δεν συμβαίνει με τα υπόλοιπα χρωματικά μοντέλα, για αυτό το λόγο αποτελεί και το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο μοντέλο στα χρωματόμετρα.

Η θολερότητα μιας μεμβράνης σχετίζεται με την απορρόφηση της ακτινοβολίας από τα συστατικά της μεμβράνης, τη σκέδαση, την ανάκλαση ή και την διασπορά των ακτινών μέσα στη μεμβράνη. Σχετίζεται άμεσα με την εμφάνιση των συσκευασμένων προϊόντων και ως εκ τούτου με την αποδοχή τους από τους καταναλωτές. Μπορεί να επηρεάσει να επηρεάσει την ποιότητα των τροφίμων που επικαλύπτονται από τις μεμβράνες και κυρίως εκείνων που περιέχουν φωτοευαίσθητα συστατικά. Αυτό συμβαίνει, διότι η μετάδοση του φωτός μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητες χημικές αντιδράσεις, όπως η φωτοξείδωση, ο σχηματισμός δυσάρεστων γεύσεων ή/και οσμών ή ακόμα και πιθανών τοξικών ενώσεων (Aloui, et al., 2019). Ο υπολογισμός της πραγματοποιείται φασματοσκοπικά και στην περίπτωση των μεμβρανών, καταγράφεται το φάσμα απορρόφησής τους από τα 400 έως τα 800nm και η θολερότητα ορίζεται ως το εμβαδόν κάτω από την καταγεγραμμένη καμπύλη του φάσματος απορρόφησης. Εκφράζεται ως AU.nm (Hewage & Vithanarachch, 2009).

4.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΕΔΩΔΙΜΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Οι εδώδιμες μεμβράνες μπορούν να βρουν εφαρμογή σε μία πλειάδα προϊόντων, παρέχοντας τον προστατευτικό τους ρόλο και παρατείνοντας τη διάρκεια ζωής τους. Διαφορετικές μεμβράνες (ως προς το βιοπολυμερές ή/και τα πρόσθετα) είναι καταλληλότερες για διαφορετικά τρόφιμα, ανάλογα με τις ιδιότητές τους κυρίως ως προς τον φραγμό (π.χ υδρόφιλες, λιπόφιλες μεμβράνες), εντούτοις μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες κατηγορίες τροφίμων (φρούτα, λαχανικά, τυριά, κρέας, κατεψυγμένα προϊόντα). Στον πίνακα που ακολουθεί, παρατίθενται κάποιες ενδεικτικές εφαρμογές των εδώδιμων μεμβρανών.

Πίνακας 5: Ενδεικτικές εφαρμογές εδώδιμων μεμβρανών

<i>Μεμβράνη</i>	<i>Τρόφιμο</i>	<i>Λειτουργίες μεμβράνης</i>	<i>Αναφορά</i>
k-καρυγεννίνη	Ημισκληρα τυριά Ξηρά-λευκά τυριά	Μείωση της απώλειας βάρους, βελτίωση της υφής και των οργανοληπτικών ιδιοτήτων	Kampf και Nussinovitch (2000)
Ζελάνη	Ημισκληρα τυριά Ξηρά-λευκά τυριά	Μείωση της απώλειας βάρους, βελτίωση της υφής και των οργανοληπτικών ιδιοτήτων	Kampf και Nussinovitch (2000)
Αλγινικά	Μανιτάρια	Μείωση της απώλειας βάρους, διατήρηση της συνεκτικότητας	Nussinovitch και Kampf (1993)
Αλγινικά	Ημισκληρα τυριά Ξηρά-λευκά τυριά	Μείωση της απώλειας βάρους, βελτίωση της υφής και των οργανοληπτικών ιδιοτήτων	Kampf και Nussinovitch (2000)
Χιτοζάνη & ελαϊκό οξύ	Φράουλες	Διατήρηση της συνεκτικότητας και του χρώματος, προστασία κατά των μυκήτων, μείωση της απώλειας νερού	Vargas et al. (2006)
Χιτοζάνη	Κεράσια	Καθυστέρηση της αποσύνθεσης	Romanazzi et al. (2003)
Καζεϊνικό νάτριο με κερι μέλισσας	Κεράσια	Καθυστέρηση αλλαγής χρώματος, απώλειας συνεκτικότητας και βάρους	Certel et al. (2004)
Καζεϊνικό νάτριο	Πράσινη πιπεριά	Μείωση απορρόφησης οξυγόνου και διοξειδίου του άνθρακα	J.M. Krochta (1996)
Πρωτεΐνη γάλακτος με κερι μέλισσας	Κεράσια	Καθυστέρηση αλλαγής χρώματος, απώλειας συνεκτικότητας και βάρους	Certel et al. (2004)
Ζεΐνη	Μήλα	Στυλνότητα, μείωση της αναπνοής, παράταση της διάρκειας ζωής	Bai et al. (2003)
Ζεΐνη	Φρέσκο μπρόκολο	Διατήρηση της συνεκτικότητας και του χρώματος, μείωση της αναπνοής	Rakotonirainy et al. (2001)
Μεθυλοκυτταρίνη	Σοκολάτα	Μείωση μετανάστευσης ελαίων	Nelson και Fennema (1991)
Μεθυλοκυτταρίνη-παλμιτικό οξύ	Κυπέλλια παγωτού	Μείωση μεταφοράς της υγρασίας από το παγωτό στο κύπελλο, διατήρηση τραγανότητας του κυπέλλου	Rico-Peña και Torres (1990)
Μεθυλοκυτταρίνη-κερί μέλισσας	Brownies	Μειωμένη πρόσληψη υγρασίας	Greener και Fennema (1989)
Μεθυλοκυτταρίνη-άμυλο-σογιέλαιο	Κράκερ	Αυξανόμενη αντίσταση στη μεταφορά υγρασίας, παράταση της διάρκειας ζωής του προϊόντος	Bravin et al. (2006)
Πουλλουλάνη-εστέρες λιπαρού οξέος/σακχαρόζης	Φράουλες	Μείωση της αναπνοής, διατήρηση της συνεκτικότητας και του χρώματος, μείωση της απώλειας βάρους	Diab et al. (2001)
Υδροξυπροπυλο-μεθυλοκυτταρίνη	Ζύμη	Μείωση απορρόφησης λίπους κατά το τηγάνισμα	Williams και Mittal (1999)
Στεατικό οξύ – παλμιτικό οξύ	Κεράσια	Καθυστέρηση αλλαγής χρώματος, απώλειας συνεκτικότητας και βάρους	Certel et al. (2004)

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΣΚΟΠΟΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Η παρούσα μελέτη ασχολήθηκε με τον προσδιορισμό του φαινολικού περιεχομένου και της αντιοξειδωτικής ικανότητας εκχυλισμάτων διαφόρων βοτάνων. Κατόπιν, το εκχύλισμα που παρουσίασε υψηλό φαινολικό περιεχόμενο και αντιοξειδωτική ικανότητα χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή εδώδιμων μεμβρανών παρουσία πηκτινών (HM, LM) και ι-καραγεννάνης. Οι μεμβράνες που προέκυψαν μελετήθηκαν ως προς τις μηχανικές, οπτικές, δομικές ιδιότητές τους, καθώς και τις ιδιότητες φραγμού ενώ αξιολογήθηκε το φαινολικό περιεχόμενο και η αντιοξειδωτική τους ικανότητα.

2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ, ΦΥΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ, ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΣΚΕΥΗ

2.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- Πηκτίνη υψηλής μεθυλίωσης (HMP, με βαθμό εστεροποίησης 65-69%, GENU® pectin 150 USA – SAG type A medium rapid set) από φλούδα εσπεριδοειδών, προερχόμενη από την CPKelco (Lille Skensved, Δανία).
- Πηκτίνη χαμηλής μεθυλίωσης (LMP, με βαθμό εστεροποίησης 30%, GENU® pectin LM – 102 AS) από φλούδα εσπεριδοειδών, προερχόμενη από την CPKelco (Lille Skensved, Δανία).
- ι-καραγεννάνη (CAR, GENUVISCO® carrageenan type I) από κόκκινα φύκη, προερχόμενη από την CPKelco (Lille Skensved, Δανία).
- Γλυκερόλη (που χρησιμοποιήθηκε ως πλαστικοποιητής), προερχόμενη από την Merck (Darmstadt, Γερμανία).
- Αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu (Darmstadt, Germany)
- DPPH (1,1-diphenyl-2-picryl hydrazyl)
- Απεσταγμένο νερό
- Άνυδρο ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3)
- Διάλυμα αιθανόλης (EtOH) 80% v/v
- Γαλλικό οξύ ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$)

2.2 ΦΥΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ

Βότανα που ελήφθησαν από τοπική αγορά (Αθήνα, Ελλάδα), όπως φαίνονται στον Πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 6).

Πίνακας 6: Αναλυτική παρουσίαση των βοτάνων που χρησιμοποιήθηκαν

A/A	Κοινό όνομα	Αγγλικό όνομα	Είδος	Εταιρεία
1	Αγριάδα	Graminace	<i>Agropyron repens</i>	Fino Herbs (Τσίρμπας & ΣΙΑ ΟΕ)
2	Αγριμόνιο	Agrimony	<i>Agrimonia eupatoria</i>	BioArt
3	Αχιλλέα	Yarrow	<i>Achillea millefolium</i>	BioPlus
4	Βαλεριάνα	Valeriana	<i>Valeriana officinalis</i>	Εύριπος Λαδερός Βότανα ΙΚΕ
5	Γάλλιο	Goosegrass	<i>Galium aparine</i>	Fino Herbs (Τσίρμπας & ΣΙΑ ΟΕ)
6	Γλυκάνισο	Anise	<i>Pimpinella anisum</i>	Εύριπος Λαδερός Βότανα ΙΚΕ
7	Δίκταμος	Dittany	<i>Origanum dictamnus</i>	Κοπέλι Τσάι βοτάνων (Αραπάκος & Κογγυλάκη ΟΕ)
8	Δυόσμος	Spearmint	<i>Mentha spicata</i>	Εύριπος Λαδερός Βότανα ΙΚΕ
9	Επιλόβιο	Willow herb	<i>Epilobium angustifolium</i>	BioPlus
10	Εστραγκόν	Tarragon	<i>Artemisia dracunculus</i>	Ήλιος
11	Ευκάλυπτος	Eucalyptus	<i>Eucalyptus globulus</i>	Fino Herbs (Τσίρμπας & ΣΙΑ ΟΕ)
12	Κράταιγος	Hawthorn	<i>Crataegus oxyacantha</i>	BioPlus
13	Λεβάντα	Lavender	<i>Lavandula angustifolia</i>	Κτήμα Καλόν Όρος
14	Λουίζα	Lemon verbena	<i>Aloysia citrodora</i>	Fino Herbs (Τσίρμπας & ΣΙΑ ΟΕ)
15	Μαντζουράνα	Marjoram	<i>Origanum majorana</i>	Fino Herbs (Τσίρμπας & ΣΙΑ ΟΕ)
16	Μελισσόχορτο	Lemon balm	<i>Melissa officinalis</i>	Arogaia
17	Μέντα	Peppermint	<i>Menta piperita</i>	Εύριπος Λαδερός Βότανα ΙΚΕ
18	Τίλιο	Linden	<i>Tilia platyphyllos</i>	Εύριπος Λαδερός Βότανα ΙΚΕ
19	Τσουκνίδα	Nettles	<i>Urtica dioica</i>	Το χωριό των βοτάνων
20	Φύλλα Αλεξάνδρειας	Senna	<i>Senna alexandrina</i>	Fino Herbs (Τσίρμπας & ΣΙΑ ΟΕ)

2.3 ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΣΚΕΥΗ

- Κωνικές φιάλες 50 mL, 250 mL
- Δοκιμαστικοί σωλήνες
- Υάλινα ποτήρια ζέσεως 50 mL, 100 mL, 250mL, 1L
- Ογκομετρικές φιάλες 100mL
- Ογκομετρικοί κύλινδροι 50 mL, 100 mL
- Υάλινο χωνί
- Πλαστικοί σωλήνες falcon
- Θερμόμετρο
- Υάλινα τρυβλία Petri (10cm)
- Κυψελίδες χαλαζία 1 cm
- Υδροβολείς
- Στατό
- Πιπέτες Pasteur 3mL
- Μηχανική πιπέτα 1000μl
- Εστία με μαγνητικό αναδευτήρα
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας 0,0001
- Ξηραντήρας
- Φασματοφωτόμετρο UV-Vis
- Χρωματόμετρο (LC 100, Lovibond, Dortmund, Germany)
- Φούρνος (Mettler, Schwabach, Γερμανία)

3. ΕΚΤΕΛΕΣΗ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΩΝ

3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ ΒΟΤΑΝΩΝ

Τα εκχυλίσματα βοτάνων παρασκευάστηκαν μέσω έγχυσης 1g από κάθε βότανο σε 100g βραστό νερό για 10 λεπτά, υπό ελαφρά ανάδευση και έπειτα ακολούθησε διήθηση. Η διόρθωση του τελικού βάρους έγινε με την προσθήκη νερού.

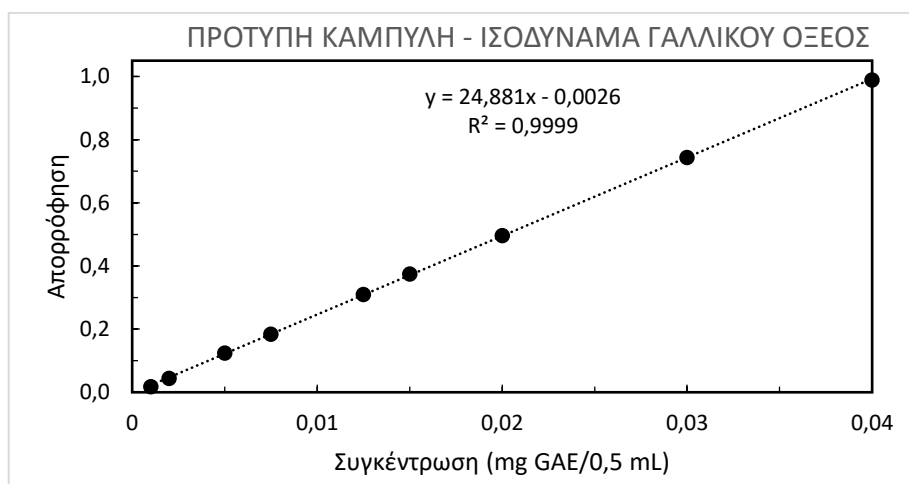
3.2 ΧΡΩΜΑ

Για την μέτρηση των χρωματικών παραμέτρων σύμφωνα με το σύστημα CIELAB χρησιμοποιήθηκε ένα χρωματόμετρο (LC 100, Lovibond, Dortmund, Germany). Οι μετρήσεις επαναλήφθηκαν 3 φορές

για κάθε εκχύλισμα βοτάνου και καταγράφηκαν οι τιμές φωτεινότητας L^* ($L^*=100$ σημαίνει λευκό, $L^*=0$ σημαίνει μαύρο), a^* (θετικές τιμές του a^* αντιστοιχούν σε ερυθρές αποχρώσεις ενώ αρνητικές τιμές αντιστοιχούν σε πράσινες αποχρώσεις) και b^* (θετικές τιμές του b^* αντιστοιχούν σε κίτρινες αποχρώσεις ενώ αρνητικές τιμές αντιστοιχούν σε μπλε αποχρώσεις).

3.3 ΟΛΙΚΟ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

Ο προσδιορισμός του ολικού φαινολικού περιεχομένου πραγματοποιήθηκε μέσω της χρωματομετρικής μεθόδου Folin-Ciocalteu, όπως αυτή προτάθηκε από τους Singleton και Rossi (1965). Το εκχύλισμα βοτάνων (0,5 mL) προστέθηκε σε γυάλινο σωλήνα μαζί με 2,25 mL απεσταγμένου νερού και 0,25 mL του αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu. Το μείγμα αναδεύτηκε για 1 λεπτό με τη χρήση Vortex και έπειτα τοποθετήθηκε για 8 λεπτά στο σκοτάδι. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 2 mL Na_2CO_3 (7,5% w/v) και το μείγμα που προήλθε από την αντίδραση αναδεύτηκε ξανά με τη χρήση Vortex και τοποθετήθηκε σε συνθήκες σκότους για 60 λεπτά, σε θερμοκρασία δωματίου. Η απορρόφηση μετρήθηκε σε φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης UV-Vis (UV1800, Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, Germany) στα 765 nm έναντι ενός τυφλού διαλύματος. Ο προσδιορισμός του ολικού φαινολικού περιεχομένου επιτεύχθηκε μέσω σύγκρισης με μία καμπύλη βαθμονόμησης, που κατασκευάστηκε από γαλλικό οξύ. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος ανά 0,5 mL.



Γράφημα 1: Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης γαλλικού οξέος

Για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης, ζυγίστηκε η απαραίτητη ποσότητα γαλλικού οξέος (0,0010 g) σε αναλυτικό ζυγό και έπειτα έγιναν διαδοχικές αραιώσεις ώστε να προκύψουν τελικά εννέα διαφορετικές συγκεντρώσεις (0,04, 0,03, 0,02, 0,0150, 0,0125, 0,0075, 0,005, 0,0020, 0,0010

mg/ 0,5 mL). Στη συνέχεια, για κάθε διαφορετική συγκέντρωση γαλλικού οξέος ακολουθήθηκε η μέθοδος Folin-Ciocalteu και μετρήθηκε η απορρόφηση των δειγμάτων στα 765 nm εις τριπλούν. Τέλος, οι μέσοι όροι των τιμών της απορρόφησης συσχετίστηκαν με τις διαφορετικές συγκεντρώσεις και προέκυψε η εξίσωση που φαίνεται στο Γράφημα 1. Έτσι, επιλύοντας αυτή την εξίσωση και θέτοντας όπου $y =$ η απορρόφηση κάθε εκχυλίσματος στα 765 nm, υπολογίστηκε το φαινολικό περιεχόμενο των βοτάνων ως ισοδύναμο γαλλικού οξέος ανά 0,5 mL. Στο γράφημα που ακολουθεί (Γράφημα 1), παρουσιάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης.

Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν.

3.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ

Ακολουθώντας την μέθοδο των Drakos et al. (2017), τα εκχυλίσματα βοτάνων (0,5 mL) αναμίχθηκαν με 1,5 mL νερό και 2 mL του διαλύματος 0,1 mM DPPH σε 80% (v/v) υδατική αιθανόλη. Τα διαλύματα που προέκυψαν καθώς και το τυφλό διάλυμα (που περιείχε 2mL νερό και 2 mL διαλύματος DPPH) διατηρήθηκαν στο σκοτάδι, σε θερμοκρασία δωματίου για 30 λεπτά. Στη συνέχεια, η απορρόφηση μετρήθηκε στα 517 nm σε φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης UV-Vis (UV1800, Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, Germany). Η επί τοις εκατό ικανότητα σάρωσης της DPPH υπολογίστηκε ακολούθως:

$$\% \text{ Αντιοξειδωτική Ικανότητα} = \frac{\text{Απορρόφηση τυφλού} - \text{Απορρόφηση εκχυλίσματος}}{\text{Απορρόφηση τυφλού}} \times 100\%$$

3.5 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Τα εκχυλίσματα βοτάνων ταξινομήθηκαν σε φθίνουσα σειρά βάσει του ολικού φαινολικού περιεχομένου και της αντιοξειδωτικής ικανότητας (%) και επιλέχθηκε το δείγμα με τον βέλτιστο συνδυασμό τιμών αντιοξειδωτικής ικανότητας/φαινολικών συστατικών για τη δημιουργία εδώδιμων μεμβρανών. Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για το σχηματισμό των μεμβρανών (Film-forming solutions, FFS) παρασκευάστηκαν με διάλυση των κατάλληλων ποσοτήτων βιοπολυμερών (HMP, LMP ή CAR) στο έγχυμα βοτάνων στους 90°C με μαγνητική ανάδευση, για να ληφθεί τελική συγκέντρωση 1,5% (w/w). Μετά την πλήρη διάλυσή τους, προστέθηκε γλυκερόλη (50% w/w βιοπολυμερούς) ως πλαστικοποιητής και τα μίγματα ήρθαν στο σωστό συνολικό βάρος με προσθήκη νερού. Για τα δείγματα με μίγμα δύο βιοπολυμερών, αρχικά παρασκευάστηκαν διαλύματα μεμονωμένων βιοπολυμερών (1,5% w/w) και στη συνέχεια αναμίχθηκαν σε αναλογία 1:1 πριν από την προσθήκη γλυκερόλης (όπως περιγράφηκε προηγουμένως). Η ολική συγκέντρωση βιοπολυμερών

αυτών των δειγμάτων ήταν 1,5% (w/w), 0,75% (w/w) το κάθε ένα από αυτά. Στη συνέχεια, 30 g από κάθε FFS χύθηκαν σε αποστειρωμένα γυάλινα τρυβλία Petri (διαμέτρου 10 cm) και ξηράθηκαν σε φούρνο (Memmert, Schwabach, Γερμανία) στους 50°C για 24 ώρες. Τέλος, οι ξηρές μεμβράνες αποκολλήθηκαν και διατηρήθηκαν σε ξηραντήρα με silica gel μέχρι την ανάλυση. Παρασκευάστηκαν πέντε μεμβράνες ανά σύσταση. Η σύσταση όλων των δειγμάτων παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7: Σύσταση των υπό μελέτη δειγμάτων

Δείγμα	Βιοπολυμερές			Γλυκερόλη g/g βιοπολυμερούς
	HMP	LMP	CAR	
HMP	1.5%			50%
LMP		1.5%		50%
CAR			1.5%	50%
HMP/LMP	0.75%	0.75%		50%
HMP/CAR	0.75%		0.75%	50%
LMP/CAR		0.75%	0.75%	50%

3.6 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

3.6.1 ΠΑΧΟΣ

Το πάχος μετρήθηκε με μικρόμετρο (Holex, Μόναχο, Γερμανία) με ακρίβεια 0,01mm. Μετρήθηκαν τρεις μεμβράνες ανά σύσταση και κάθε αντίγραφο χαρακτηρίστηκε από τη μέση τιμή του πάχους σε δέκα τυχαίες θέσεις στην επιφάνεια των μεμβρανών. (Drakos et al., 2018)

3.6.2 ΒΑΡΟΣ

Το βάρος μετρήθηκε με εργαστηριακό ζυγό με ακρίβεια δύο δεκαδικών ψηφίων, σε θερμοκρασία δωματίου.

3.6.3 ΧΡΩΜΑ

Οι χρωματικές παράμετροι του συστήματος CIELab μετρήθηκαν με ένα χρωμόμετρο (LC 100, Lovibond, Dortmund, Γερμανία). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε πέντε τυχαίες θέσεις κάθε μεμβράνης και καταγράφηκαν οι τιμές φωτεινότητας L*, a* και b*. Μετρήθηκαν τρεις μεμβράνες ανά σύσταση. (Drakos et al., 2018)

3.6.4 ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ

Για τον προσδιορισμό της πυκνότητας των μεμβρανών, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των Sartori et al. (2018). Αρχικά, τα δείγματα μεμβράνης κόπηκαν σε τετράγωνα 2 x 2 cm και η πυκνότητα της

μεμβράνης υπολογίστηκε ως η αναλογία μεταξύ του βάρους της μεμβράνης και του όγκου της μεμβράνης (πάχος μεμβράνης x περιοχή μεμβράνης). Τα πειράματα πυκνότητας πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν.

$$\text{Film Density} = \frac{\text{Film Weight}}{\text{Film Volume}} = \frac{\text{Film Weight}}{\text{Film Thickness} \times \text{Film Area}}$$

3.6.5 ΥΓΡΑΣΙΑ

Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε υγρασία και της διαλυτότητας των μεμβρανών στο νερό, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των Farhan et al. (2017). Τα δείγματα μεμβρανών (2 cm × 2 cm) ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό (m_1), ξηράθηκαν σε φούρνο θερμού αέρα (Memmert, Schwabach, Γερμανία) στους 103°C για 24 ώρες και ζυγίστηκαν ξανά (m_2). Μετρήθηκαν τρεις μεμβράνες ανά σύσταση. Η περιεκτικότητα σε υγρασία (%) υπολογίστηκε σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\text{Moisture Content (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

3.6.6 ΘΟΛΕΡΟΤΗΤΑ

Η θολερότητα των μεμβρανών προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης UV-Vis (UV1800, Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, Γερμανία) χρησιμοποιώντας τη μέθοδο που περιγράφεται από τους Drakos et al. (2018). Εν συντομία, μια ορθογώνια λωρίδα μεμβράνης (1 cm x 4 cm) τοποθετήθηκε απευθείας σε μια κυψέλη φασματοφωτόμετρου και το φάσμα (400-800 nm) της διαπερατότητας (%) καταγράφηκε, χρησιμοποιώντας ένα κενό κελί φασματοφωτόμετρου ως αναφορά. Η θολερότητα σχετίστηκε με το εμβαδό της περιοχής που περικλείεται από την καμπύλη του φάσματος. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν δύο φορές για κάθε μεμβράνη ενώ μετρήθηκαν τρεις μεμβράνες ανά σύσταση.

3.6.7 ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ ΥΔΡΑΤΜΩΝ

Η διαπερατότητα υδρατμών (Water Vapor Permeability, WVP) προσδιορίστηκε βαρυμετρικά σύμφωνα με τη μέθοδο που προτείνεται από τους Sobral et al. (2001). Δείγματα μεμβράνης σφραγίστηκαν στο ανοιχτό άκρο γυάλινων κυπέλλων (2,9 cm ύψος, διάμετρος 3 cm) που περιείχαν 3g silica gel, χρησιμοποιώντας αδιάβροχη κόλλα (βαζελίνη). Το πυρίτιο χρησιμοποιήθηκε ως ξηραντικό προκειμένου να παραχθεί 0% RH κάτω από τη μεμβράνη. Το διάκενο αέρα μεταξύ της επιφάνειας της μεμβράνης και του αποξηραντικού ήταν περίπου 2 cm. Μια λεπτή επίστρωση στεγανοποιητικού σιλικόνης/παραφίνης εφαρμόστηκε γύρω από την περιφέρεια του κυπέλλου για να αποτραπεί η μεταφορά υδρατμών μέσω της περιοχής του στεγανοποιητικού. Τα κύπελλα τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα με απεσταγμένο νερό (200 mL) για να παρέχουν 100% RH. Μετά την έναρξη της δοκιμής,

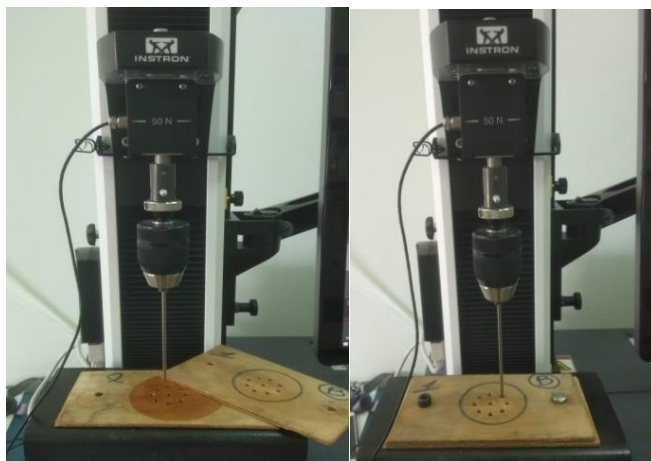
τα κύπελλα μετρήθηκαν σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα (4h, 24h, 30h, 48h, 72h). Η διαπερατότητα υδρατμών (WVP) υπολογίστηκε με την ακόλουθη εξίσωση:

$$WVP = \frac{w}{t} \frac{x}{A \Delta P}$$

Όπου x είναι το μέσο πάχος των βρώσιμων μεμβρανών (μm), A είναι η περιοχή διείσδυσης ($7,065 \text{ cm}^2$), ΔP είναι η διαφορά μερικής τάσης ατμών της ατμόσφαιρας με το silica gel και το καθαρό νερό (2642 Pa , στους 22°C), και ο όρος w/t υπολογίστηκε με γραμμική παλινδρόμηση από τα σημεία αύξησης βάρους και χρόνου, στην περίοδο σταθερού ρυθμού. Για τον προσδιορισμό του WVP χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες χωρίς ελαττώματα όπως τρύπες, φυσαλίδες αέρα και ρωγμές. Κάθε ένα από τα τεστ επαναλήφθηκε τρεις φορές (μονάδα μέτρησης = $10^{-8} \text{ g mm cm}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$).

3.6.8 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Για την μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκε μηχάνημα Instron (Εικόνα 28). Οι μεμβράνες ήταν άρτιες, χωρίς εμφανή ελαττώματα ή φυσαλίδες αέρα και το έμβολο που χρησιμοποιήθηκε ήταν κυλινδρικό, με διάμετρο 3mm. Η κίνηση του εμβόλου είχε σταθερή ταχύτητα 1 mm/s και ήταν κάθετη στην επιφάνεια των μεμβρανών, ενώ η εφαρμόσιμη δύναμη ήταν 50 N. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν ήταν η μέγιστη δύναμη, η μέγιστη τάση και ο συντελεστής Young, σε εννέα τυχαία σημεία των μεμβρανών, την πέμπτη ημέρα αποθήκευσης. Μετρήθηκαν τρεις μεμβράνες ανά σύσταση. (Drakos et al., 2018)



Εικόνα 28: Διάταξη Instron

3.6.9 ΟΛΙΚΟ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

Το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο (Total Phenolic Content, TPC) μετρήθηκε χρησιμοποιώντας τη χρωματομετρική μέθοδο Folin-Ciocalteu. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια που

παρουσιάστηκε στην παράγραφο 3.3, με τη διαφορά ότι αντί για εκχυλίσματα βοτάνων, χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα εκχυλίσματος των μεμβρανών. Τα διαλύματα αυτά παρασκευάστηκαν με προσθήκη 0,125 g μεμβράνης σε 15 mL απεσταγμένου νερού και το μίγμα διατηρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες πριν από την ανάλυση.

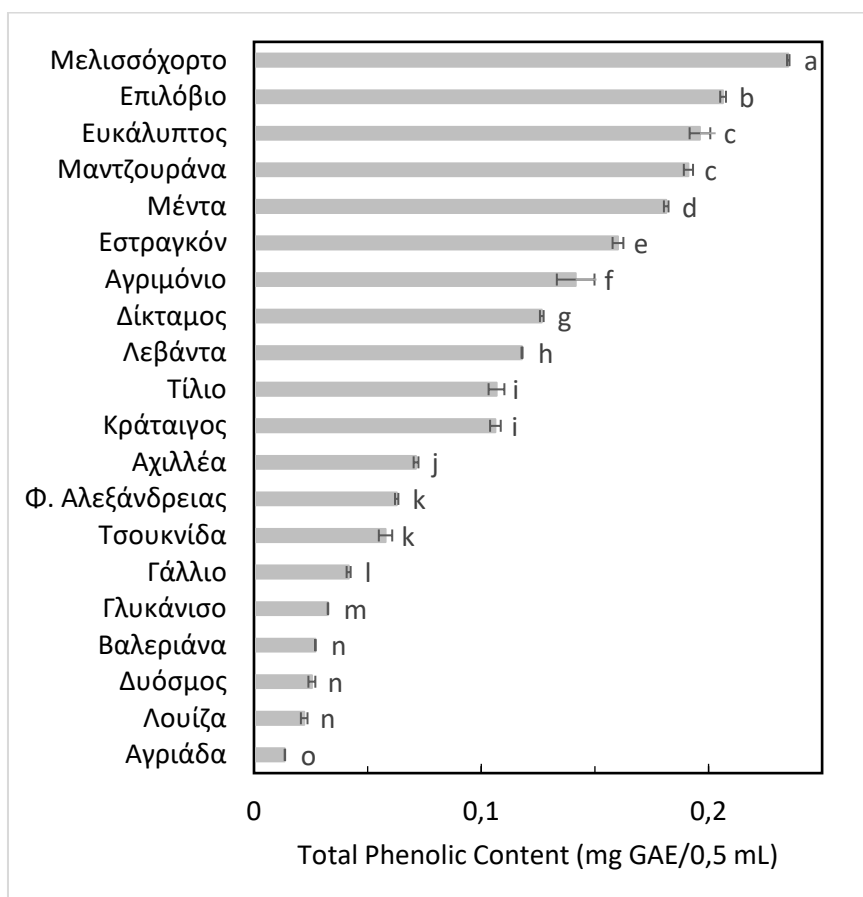
3.6.10 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ

Ο προσδιορισμός της αντιοξειδωτικής ικανότητας πραγματοποιήθηκε με τον ίδιο τρόπο που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 3.4 ενώ όπως και στον προσδιορισμό του ολικού φαινολικού περιεχομένου (παράγραφος 3.7), η ανάλυση έγινε σε διαλύματα εκχυλίσματος των μεμβρανών.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Το πρώτο μέρος της μελέτης επικεντρώθηκε στον προσδιορισμό των ολικών φαινολικών συστατικών και της αντιοξειδωτικής ικανότητας των εκχυλισμάτων των 20 βοτάνων, με τις μεθόδους Folin-Ciocalteu και DPPH, αντίστοιχα.

Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο υπολογίστηκε βάσει της γραμμικής συνάρτησης που προέκυψε από την πρότυπη καμπύλη γαλλικού οξέος και τις τιμές απορροφήσεων όλων των δειγμάτων στα 765nm και εκφράστηκε ως mg GAE/ 0,5 mL εκχυλίσματος. Στο παρακάτω γράφημα (Γράφημα 2), παρουσιάζεται αναλυτικά η περιεκτικότητα των εκχυλισμάτων σε φαινολικά συστατικά, κατά φθίνουσα σειρά (οι δείκτες υποδηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%, p -value < 0,05).



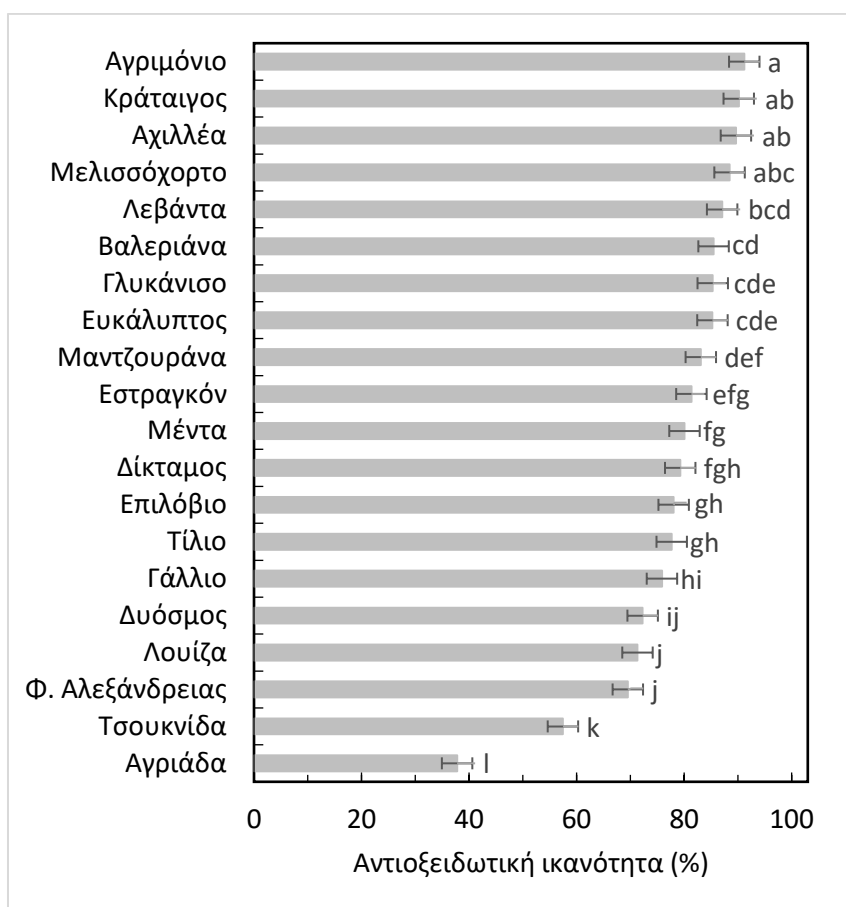
Γράφημα 2: Ολικό φαινολικό περιεχόμενο για τα εκχυλίσματα βοτάνων

*: Διαφορετικά γράμματα δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

Αναλυτικότερα, το μελισσόχορτο εμφάνισε την υψηλότερη περιεκτικότητα σε φαινολικές ουσίες (0,235 mg GAE/0,5 mL), ενώ η αγριάδα παρουσίασε την μικρότερη (0,014 mg GAE/0,5 mL). Ο

ευκάλυπτος και η αγριάδα είχαν στατιστικά την ίδια τιμή φαινολικού περιεχομένου και το ίδιο ισχύει για το τίλιο με τον κράταιγο, για τα φύλλα αλεξάνδρειας με την τσουκνίδα, καθώς και για τη βαλεριάνα, με τον δυόσμο και τη λουίζα.

Η αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων, όπως προαναφέρθηκε, υπολογίστηκε ως το ποσοστό παρεμπόδισης της δημιουργίας ελευθέρων ριζών από το διάλυμα DPPH, το οποίο είναι ευθέως ανάλογο της αντιοξειδωτικής ικανότητας κάθε εκχυλίσματος. Στο γράφημα που ακολουθεί (Γράφημα 3), απεικονίζεται η αντιοξειδωτική δράση των 20 εκχυλισμάτων κατά φθίνουσα σειρά.



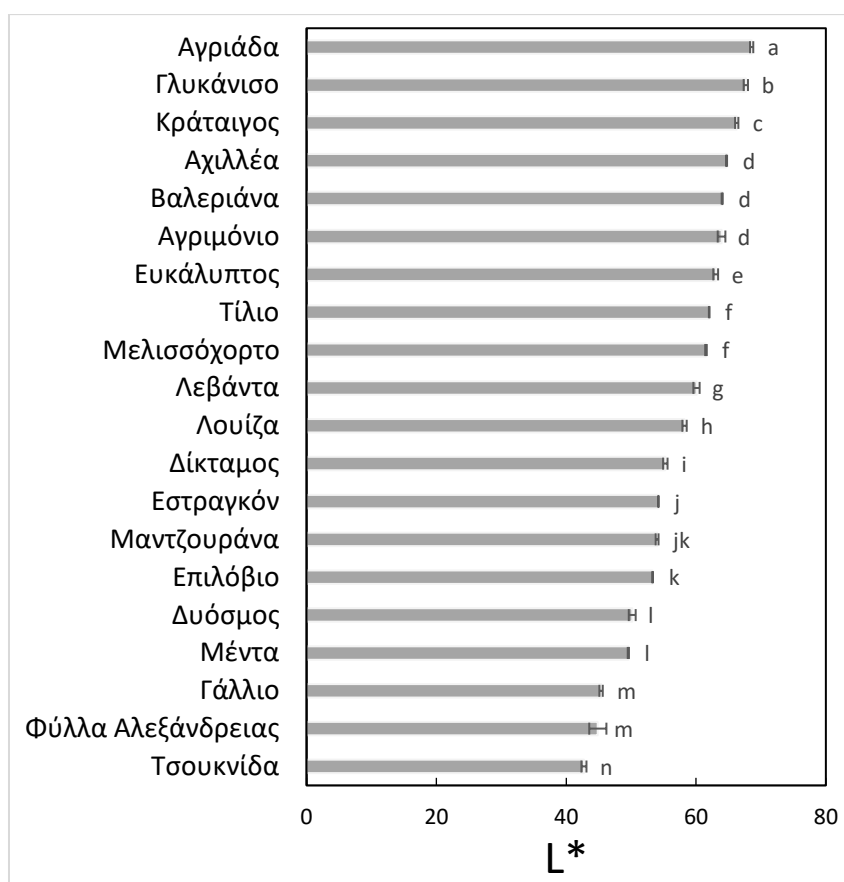
Γράφημα 3: Αντιοξειδωτική ικανότητα για τα εκχυλίσματα βοτάνων

*: Διαφορετικά γράμματα δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

Από τα αποτελέσματα παρατηρούμε ότι το το αγριμόνιο, ο κράταιγος, η αχιλλέα και το μελισσόχορτο εμφανίζουν το υψηλότερο ποσοστό αντιοξειδωτικής ικανότητας (~91 %), ενώ η αγριάδα εμφανίζει το χαμηλότερο (37,70%). Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι περισσότερα από τα μισά εκχυλίσματα φέρουν ποσοστό αντιοξειδωτικής ικανότητας άνω του 80% (μέντα, εστραγκόν, μαντζουράνα, ευκάλυπτος, γλυκάνισο, βαλεριάνα, λεβάντα, μελισσόχορτο, αχιλλέα, κράταιγος, αγριμόνιο). Οι υψηλές αυτές

τιμές ήταν αναμενόμενες βάσει της θεωρίας, εφόσον σχεδόν όλα τα υπό μελέτη βότανα, περιέχουν μεγάλες περιεκτικότητες βιοδραστικών συστατικών όπως φαινολικές, φλαβονοειδείς και τερπενοειδείς ενώσεις (π.χ. φαινολικά οξέα, ταννίνες, ανθοκυανίνες, κατεχίνη, λουτεολίνη κ.α.), που έχουν συσχετιστεί σημαντικά με την ύπαρξη ισχυρής ικανότητας σάρωσης ελευθέρων ριζών. Σύμφωνα με τα παραπάνω, τα βότανα που εμφάνισαν μικρότερα ποσοστά αντιοξειδωτικής δράσης παρουσιάζουν σε γενικές γραμμές μικρότερο συνολικό φαινολικό περιεχόμενο.

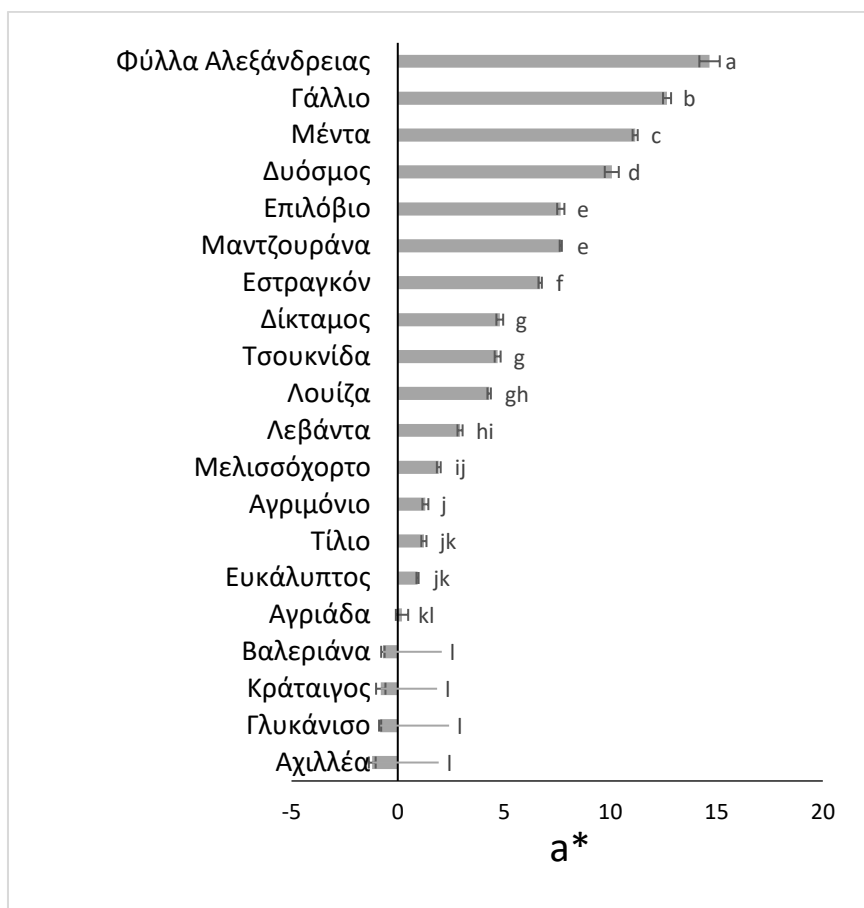
Η μελέτη συνεχίστηκε με τον προσδιορισμό του χρώματος των εκχυλισμάτων βοτάνων. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση χρωματόμετρου και τα αποτελέσματα εκφράστηκαν βάσει των συντεταγμένων του συστήματος CIELab.



Γράφημα 4: Τιμές της χρωματικής παραμέτρου L* για τα εκχυλίσματα βοτάνων

*: Διαφορετικά γράμματα δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

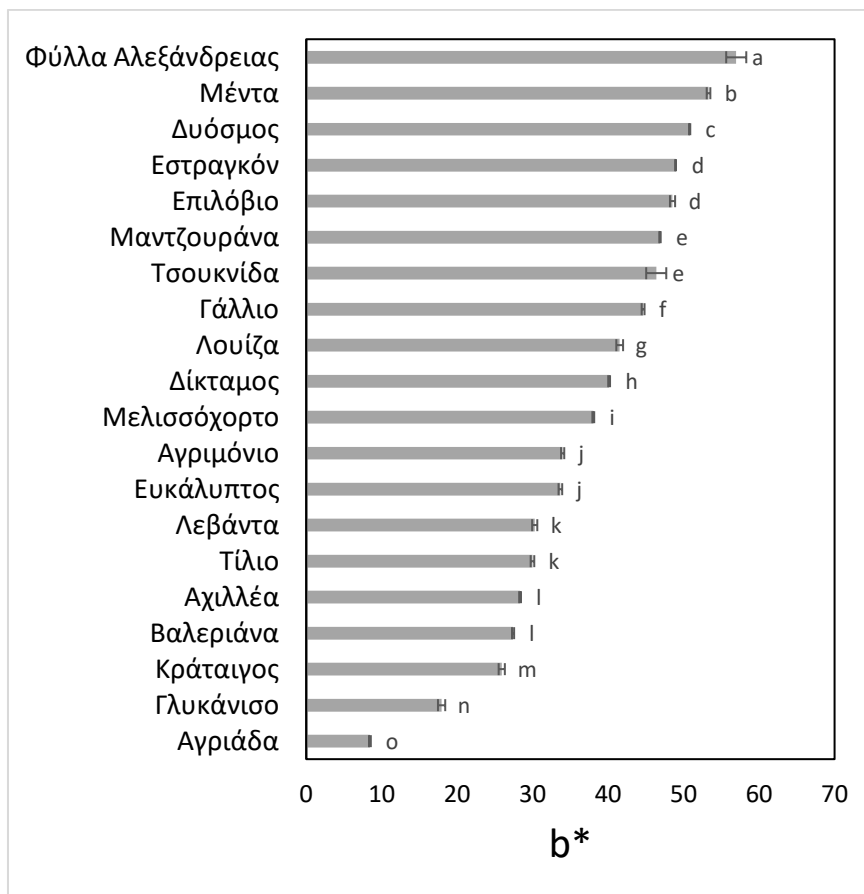
Σύμφωνα με το Γράφημα 4, που παρουσιάζει τις τιμές της παραμέτρου L*, μεγαλύτερη φωτεινότητα εμφανίζει η αγριάδα ακολουθούμενη από τον γλυκάνισο και τον κράταιγο, ενώ την χαμηλότερη φωτεινότητα παρουσιάζει η τσουκνίδα. Γενικά, για όλα τα βότανα οι τιμές του L* κυμάνθηκαν από 42,73 έως 68,57.



Γράφημα 5: Τιμές της χρωματικής παραμέτρου a^* για τα εκχυλίσματα βοτάνων

*: Διαφορετικά γράμματα δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

Ως προς την παράμετρο a^* , όπως φαίνεται και στο Γράφημα 5, όλα τα βότανα εμφάνισαν θετικές τιμές (δηλαδή έτειναν προς τις πράσινες αποχρώσεις), εκτός από την βαλεριάνα, τον κράταιγο, τον γλυκάνισο και την αχιλλέα που εμφάνισαν αρνητικές τιμές (δηλαδή έτειναν προς τις κόκκινες αποχρώσεις). Αναλυτικότερα, η υψηλότερη τιμή a^* αντιστοιχεί στα φύλλα αλεξάνδρειας, ακολουθούμενη από το γάλλιο, τη μέντα και τον δυόσμο, ενώ η χαμηλότερη τιμή στα βότανα βαλεριάνα, κράταιγος, γλυκάνισος και αχιλλέα. Οι τιμές κυμάνθηκαν από -1,2 έως 14,67.



Γράφημα 6: Τιμές της χρωματικής παραμέτρου b^* για τα εκχυλίσματα βοτάνων

*: Διαφορετικά γράμματα δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

Σύμφωνα με το Γράφημα 6, όλα τα εκχυλίσματα έφεραν θετικές τιμές της συντεταγμένης b^* , δηλαδή έτειναν προς τις κίτρινες αποχρώσεις. Η υψηλότερη τιμή ανήκει στα φύλλα αλεξάνδρειας και η χαμηλότερη στην αγριάδα. Οι τιμές κυμάνθηκαν από 8,43 έως 59,97.

Τα παραπάνω αποτελέσματα οπτικοποιούνται από την Εικόνα 29, όπου φαίνεται το χρώμα των είκοσι εκχυλισμάτων.



Εικόνα 29: Απεικόνιση των 20 εκχυλισμάτων βοτάνων

Σκοπός του πρώτου μέρους ήταν η κατάταξη των εκχυλισμάτων ως προς την περιεκτικότητά τους σε φαινολικά συστατικά και την αντιοξειδωτική τους ικανότητα, ώστε να επιλεγθεί το βέλτιστο βότανο για την παρασκευή των εδώδιμων μεμβρανών. Από την ανάλυση προέκυψε πως το εκχύλισμα μελισσόχορτου ήταν εκείνο με τον καλύτερο συνδυασμό τιμών φαινολικού περιεχομένου (0,235 mg GAE/0,5 mL)- αντιοξειδωτικής δράσης (88,45%), οπότε και χρησιμοποιήθηκε τελικά στο επόμενο στάδιο.

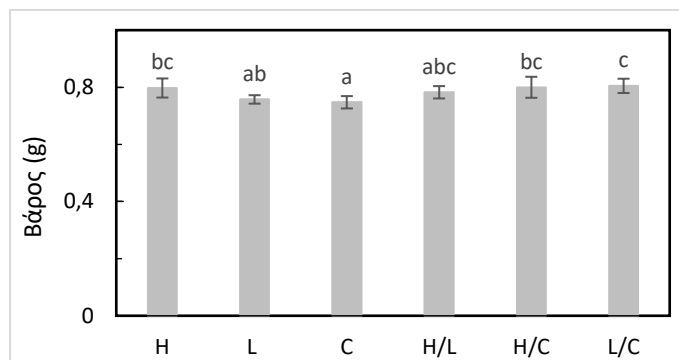
Στο δεύτερο μέρος της μελέτης, πραγματοποιήθηκε παρασκευή εδώδιμων μεμβρανών από το εκχύλισμα μελισσόχορτου, παρουσία πηκτινών υψηλής και χαμηλής μεθυλίωσης (HMP, LMP), ι-καραγεννάνης (CAR) και των συνδυασμών τους. Ακολούθησε μελέτη και σύγκριση των φυσικοχημικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους.

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 8), παρουσιάζεται αναλυτικά η σύσταση των εδώδιμων μεμβρανών που παρασκευάστηκαν από το εκχύλισμα μελισσόχορτου, καθώς και οι κωδικοί που δόθηκαν στις διαφορετικές μεμβράνες βάσει της σύστασής τους προς διευκόλυνση της ανάλυσης.

Πίνακας 8: Σύσταση εδωδιμων μεμβρανών

<i>Δείγμα</i>	Επεξήγηση	Βιοπολυμερές			Γλυκερόλη
		HMP	LMP	CAR	g/g βιοπολυμερούς
<i>H</i>	Μεμβράνη με πηκτινή υψηλής μεθυλίωσης	1.5%			50%
<i>L</i>	Μεμβράνη με πηκτινή χαμηλής μεθυλίωσης		1.5%		50%
<i>C</i>	Μεμβράνη με ι-καραγεννάνη			1.5%	50%
<i>H/L</i>	Μεμβράνη με συνδυασμό πηκτινών υψηλής και χαμηλής μεθυλίωσης	0.75%	0.75%		50%
<i>H/C</i>	Μεμβράνη με συνδυασμό πηκτινής υψηλής μεθυλίωσης και ι-καραγεννάνης	0.75%		0.75%	50%
<i>L/C</i>	Μεμβράνη με συνδυασμό πηκτινής χαμηλής μεθυλίωσης και ι-καραγεννάνης		0.75%	0.75%	50%

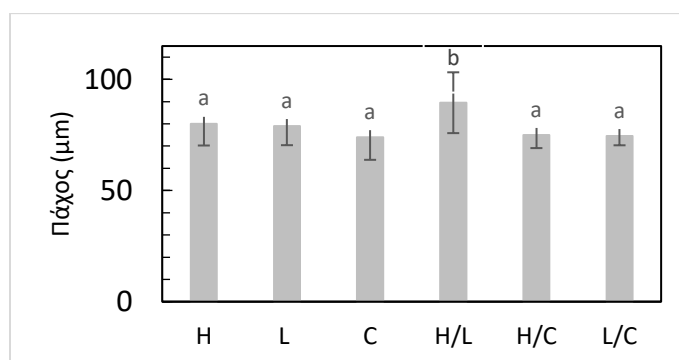
Αρχικά προσδιορίστηκε το βάρος, το πάχος, η πυκνότητα, η υγρασία και η θολερότητα των έξι διαφορετικών μεμβρανών.



Γράφημα 7: Αποτελέσματα των εδώδιμων μεμβρανών ως προς το βάρος

*: Διαφορετικά γράμματα δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

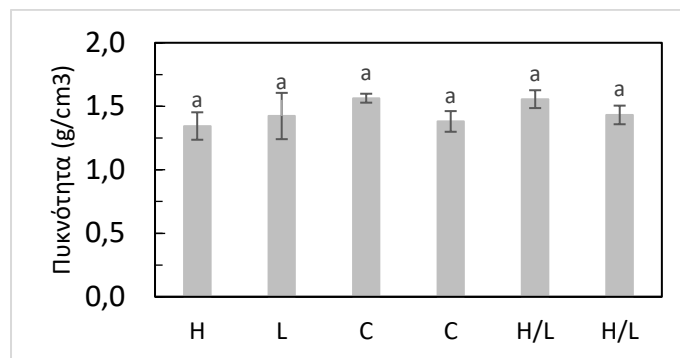
Σύμφωνα με το Γράφημα 7 οι τιμές κυμάνθηκαν από 0,75 έως 0,81 g. Οι μεμβράνες αποτελούμενες από συνδυασμούς βιοπολυμερών καθώς και η H μεμβράνη, στατιστικά έχουν το ίδιο βάρος. Η παρουσία της πηκτίνης υψηλής μεθυλίωσης είτε μόνη της είτε στα μίγματα της με τα άλλα δυο βιοπολυμερή οδήγησε σε μεμβράνες με το ίδιο βάρος. Τα μίγματα με καραγεννάνη είχαν στατιστικά το ίδιο βάρος, μεγαλύτερο από αυτό της μεμβράνης με μόνο καραγεννάνη.



Γράφημα 8: Αποτελέσματα των εδώδιμων μεμβρανών ως προς το πάχος

*: Διαφορετικά γράμματα δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

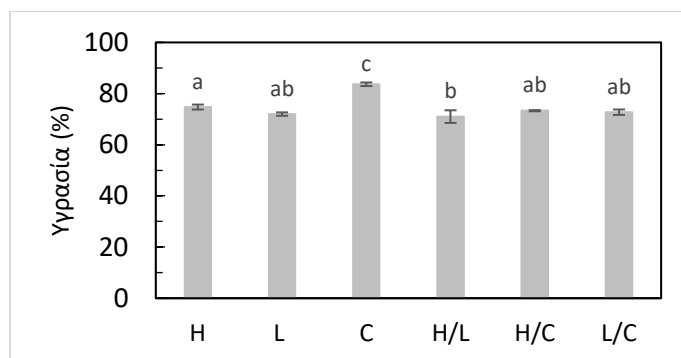
Αναφορικά με το πάχος, η H/L μεμβράνη παρουσίασε την υψηλότερη τιμή ενώ οι υπόλοιπες μεμβράνες είχαν στατιστικά το ίδιο πάχος (Γράφημα 8). Οι τιμές κυμάνθηκαν από 74 έως 90 μm.



Γράφημα 9: Αποτελέσματα των εδώδιμων μεμβρανών ως προς την πυκνότητα

*: Διαφορετικά γράμματα δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95 %

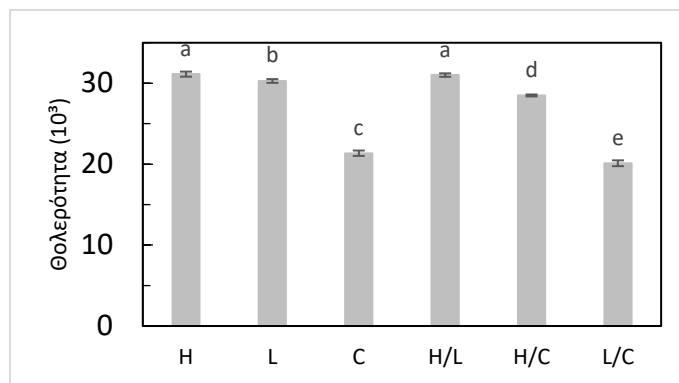
Σύμφωνα με το Γράφημα 9, παρατηρείται ότι όλες οι μεμβράνες είχαν στατιστικά την ίδια πυκνότητα, η οποία ήταν $\sim 1,45 \text{ g/cm}^3$.



Γράφημα 10: Αποτελέσματα των εδώδιμων μεμβρανών ως προς το ποσοστό υγρασίας

*: Διαφορετικά γράμματα δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95 %

Η επόμενη ιδιότητα που προσδιορίστηκε ήταν το ποσοστό υγρασίας (Γράφημα 10). Οι τιμές της κυμάνθηκαν από 71-83,65%. Έπειτα από την ανάλυση παρατηρήθηκε ότι τιμές της επί τοις εκατό υγρασίας των έξι διαφορετικών μεμβρανών εμφάνισαν στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις. Ενώ η μέγιστη τιμή παρατηρήθηκε στην μεμβράνη με βάση την καραγεννάνη. Η παρουσία της πηκτίνης χαμηλής μεθυλίωσης είτε μόνη της είτε στα μίγματα της με τα άλλα δυο βιοπολυμερή οδήγησε σε μεμβράνες με την ίδια περιεχόμενη υγρασία. Τα μίγματα με καραγεννάνη είχαν στατιστικά την ίδια υγρασία, μικρότερη από αυτή της μεμβράνης με μόνο καραγεννάνη.

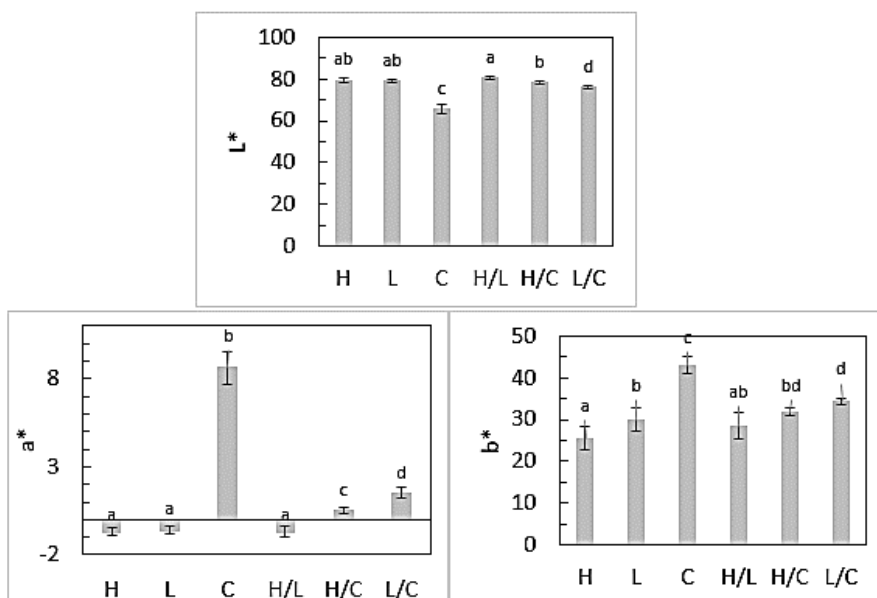


Γράφημα 11: Αποτελέσματα των εδóδιμων μεμβρανών ως προς την παράμετρο της θολερότητας

*: Διαφορετικά γράμματα δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

Ακολούθησε η μελέτη της θολερότητας. Υψηλές τιμές σημαίνουν μικρή θολερότητα. Σύμφωνα με το Γράφημα 11, παρατηρούμε ότι τη μικρότερη στατιστικά θολερότητα εμφάνισαν οι μεμβράνες H και H/L, ακολούθησε η L, η H/C και η C μεμβράνη, ενώ την υψηλότερη θολερότητα εμφάνισε η L/C μεμβράνη. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, φαίνεται πως η παρουσία καραγεννάνης, είτε μόνη της, είτε σε συνδυασμό με τις πηκτίνες οδηγεί σε μικρότερες τιμές και άρα μεγαλύτερη θολερότητα, σε σχέση με τις υπόλοιπες μεμβράνες.

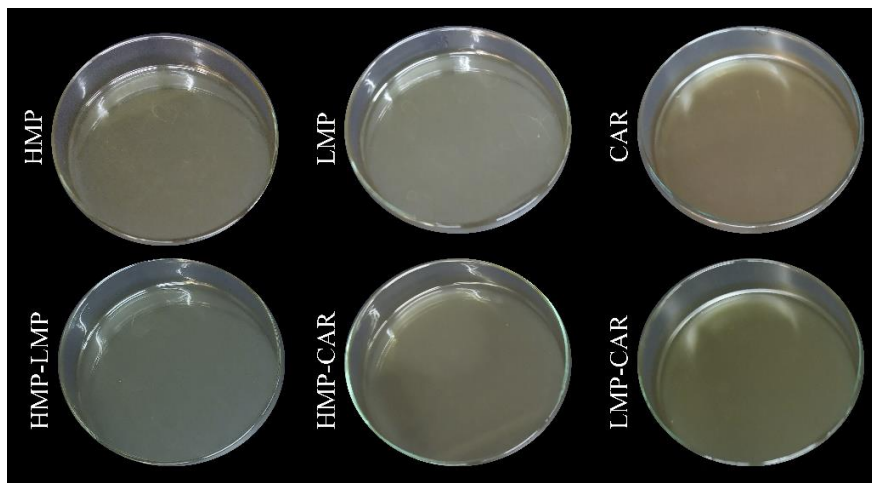
Οι μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων συνεχίστηκαν με τον προσδιορισμό του χρώματος, μέσω του συστήματος CIELab.



Γράφημα 12: Τιμές παραμέτρων L*, a*, b* των μεμβρανών

*: Διαφορετικά γράμματα δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

Σύμφωνα με τις τιμές των τριών παραμέτρων γίνεται ο προσδιορισμός του χρώματος των μεμβρανών, φωτογραφίες των οποίων παρουσιάζονται στην Εικόνα 30. Όλες οι μεμβράνες εμφάνισαν υψηλές τιμές L^* ($>65,7$) και πιο συγκεκριμένα οι H, L, H/L και H/C μεμβράνες είχαν στατιστικά την ίδια τιμή. Η μεμβράνη με καρραγενάνη παρουσίασε την χαμηλότερη τιμή σε σχέση με τις υπόλοιπες, ενώ την αμέσως μεγαλύτερη τιμή εμφάνισε η L/C. Ως προς την παράμετρο a^* , οι H, L, και H/L μεμβράνες έτειναν προς τις πράσινες αποχρώσεις (αρνητικές τιμές a), ενώ στατιστικά (Γράφημα 12) είχαν τις ίδιες τιμές. Αντίθετα, οι C, H/C και L/C μεμβράνες έτειναν προς τις κόκκινες αποχρώσεις (θετικές τιμές a). Φαίνεται δηλαδή πως η παρουσία ή όχι της καρραγενάνης, επηρεάζει τις τιμές της συντεταγμένης a^* και άρα την ύπαρξη κόκκινης ή πράσινης απόχρωσης στις μεμβράνες. Όλες οι μεμβράνες εμφάνισαν θετικές τιμές της παραμέτρου b^* , άρα έτειναν προς τις κίτρινες αποχρώσεις.



Εικόνα 30: Απεικόνιση των έξι διαφορετικών μεμβρανών

Εν συνεχεία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις ως προς τις μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών, μέσω της διάταξης Instron. Συγκεκριμένα μετρήθηκε η μέγιστη δύναμη και ο συντελεστής Young (Young's modulus) και τα αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 9, που ακολουθεί.

Πίνακας 9: Αποτελέσματα μηχανικών ιδιοτήτων των έξι μεμβρανών

Δείγμα	Μέγιστη δύναμη (N)	Young's Modulus (kPa)
H	10,94 ^a ± 1,90	219,15 ^a ± 18,35
L	8,07 ^b ± 1,01	314,50 ^b ± 21,78
C	18,75 ^c ± 1,72	345,43 ^b ± 16,16
H/L	13,82 ^d ± 1,02	245,65 ^{ac} ± 18,52
H/C	8,23 ^b ± 1,76	255,86 ^c ± 21,49
L/C	9,68 ^{ab} ± 0,89	229,00 ^{ac} ± 18,48

*: Διαφορετικά γράμματα δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

Σύμφωνα με τις μετρήσεις ως προς τη μέγιστη δύναμη η οποία αποτελεί μέτρο αντοχής των μεμβρανών, φαίνεται πως μεγαλύτερη αντίσταση παρουσιάζει η μεμβράνη που περιέχει καραγεννάνη (18,75 N), ακολουθούμενη από την H/L μεμβράνη (13,82 N). Οι μεμβράνες L, H/C και L/C είναι οι λιγότερο ισχυρές (~9 N). Τα μίγματα με καραγεννάνη είχαν στατιστικά την ίδια ισχύ, μικρότερη από αυτή της μεμβράνης με μόνο καραγεννάνη. Η μεμβράνη H/L παρουσίασε μεγαλύτερη ισχύ από ότι οι μεμβράνες με την κάθε πηκτική μόνη της.

Ο συντελεστής Young (Young's modulus), ή ο συντελεστής ελαστικότητας είναι μια μηχανική ιδιότητα που συνδέεται με την ακαμψία της μεμβράνης. Οι μεμβράνες C και L εμφάνισαν τη μέγιστη τιμή του συντελεστή (~330 kPa). Τα μίγματα με καραγεννάνη είχαν στατιστικά την ίδια ακαμψία, μικρότερη από αυτή της μεμβράνης με μόνο καραγεννάνη. Η μεμβράνη L παρουσίασε μεγαλύτερη ακαμψία από ότι οι μεμβράνες με τα μίγματά της με τα άλλα δυο βιοπολυμερή.

Από τις μετρήσεις των μηχανικών ιδιοτήτων στο σύνολό τους, παρατηρήθηκε ότι η μεμβράνη με δομικό υλικό την ι-καραγεννάνη είναι τόσο η πιο ανθεκτική, όσο και η πιο ελαστική.

Έπειτα από τις μηχανικές ιδιότητες, ακολούθησε η μελέτη των **ιδιοτήτων φραγμού** των διαφορετικών μεμβρανών. Αναλυτικότερα, μελετήθηκε η διαπερατότητά τους στο νερό (Water Vapor Permeability, WVP) καθώς και ο ρυθμός μετάδοσης υδρατμών (Water Vapor Transmission, Rate WVTR), όπως φαίνεται και στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 10).

Πίνακας 10: Ιδιότητες φραγμού εδώδιμων μεμβρανών

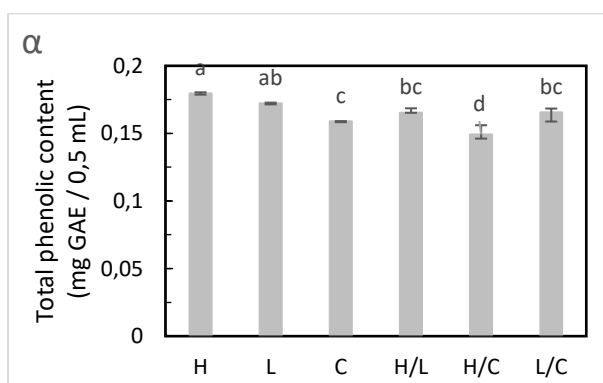
Δείγμα	WVP (10^{-8} g mm/h cm^2 Pa)	WVTR (10^{-4} g/h cm^2)
H	$3,81^a \pm 0,12$	$12,59^{ab} \pm 0,41$
L	$3,74^a \pm 0,05$	$12,51^a \pm 0,16$
C	$3,71^a \pm 0,07$	$13,24^{abc} \pm 0,24$
H/L	$4,67^b \pm 0,13$	$13,70^c \pm 0,38$
H/C	$3,84^a \pm 0,13$	$13,54^{bc} \pm 0,47$
L/C	$3,97^a \pm 0,10$	$13,97^c \pm 0,35$

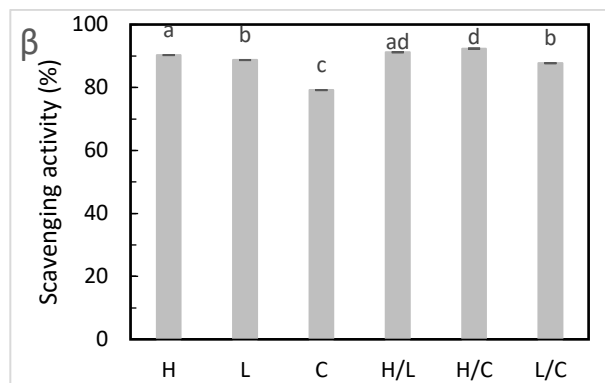
*: Διαφορετικά γράμματα δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

Σύμφωνα με τις μετρήσεις ως προς το WVP, μεγαλύτερη τιμή άρα και μεγαλύτερη διαπερατότητα εμφάνισε η H/L μεμβράνη ($4,67 \cdot 10^{-8}$ g mm/h cm^2 Pa) ενώ σύμφωνα με τον Πίνακα 10, όλες οι υπόλοιπες μεμβράνες δεν διέφεραν στατιστικά ως προς αυτή την παράμετρο και τα αποτελέσματά τους κυμαίνονταν γύρω από την τιμή $3,81 \cdot 10^{-8}$ g mm/h cm^2 Pa.

Όσον αφορά στο WVTR, οι τιμές κυμάνθηκαν από 12,51 έως $13,97 \cdot 10^{-4}$ g/h cm^2 . Όλες οι μικτές μεμβράνες καθώς και η C μεμβράνη παρουσίασαν τον μεγαλύτερο ρυθμό μετάδοσης, ενώ οι H και L μεμβράνες στατιστικά παρουσίασαν τον ίδιο ρυθμό.

Τέλος, μετρήθηκε το **φαινολικό περιεχόμενο** και η **αντιοξειδωτική ικανότητα** στις έξι διαφορετικές μεμβράνες και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Γράφημα 13.





Γράφημα 13: Ολικό φαινολικό περιεχόμενο και αντιοξειδωτική ικανότητα των μεμβρανών

*: Διαφορετικά γράμματα δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%

Ως προς το φαινολικό περιεχόμενο (Γράφημα 13α), υψηλή περιεκτικότητα παρατηρήθηκε στην H (0,180 mg GAE/ 0,5 mL) και στην L μεμβράνη (0,172 mg GAE/ 0,5 mL), ενώ η μικρότερη περιεκτικότητα αντιστοιχεί στη H/C μεμβράνη (0,149 mg GAE/ 0,5 mL). Ακόμα, οι H/L και L/C μεμβράνες είχαν στατιστικά το ίδιο φαινολικό περιεχόμενο.. Η παρουσία της πηκτίνης υψηλής μεθυλίωσης στα μίγματα της με τα άλλα δυο βιοπολυμερή οδήγησε σε μεμβράνες μικρότερο φαινολικό περιεχόμενο από ότι η μεμβράνη με μόνο αυτήν. Αντίστοιχα, η παρουσία της πηκτίνης χαμηλής μεθυλίωσης είτε μόνη της είτε στα μίγματά της οδήγησε σε μεμβράνες με το ίδιο φαινολικό περιεχόμενο.

Όσον αφορά στην αντιοξειδωτική ικανότητα (Γράφημα 13β), οι H/C και H/L μεμβράνες παρουσίασαν το υψηλότερο ποσοστό αντιοξειδωτικής δράσης (~91,8 %), η C μεμβράνη εμφάνισε τη μικρότερη τιμή (79,17%), ενώ οι L και L/C μεμβράνες στατιστικά παρουσίασαν τα ίδια ποσοστά. Γενικά τα υψηλότερα ποσοστά παρατηρήθηκαν στις μεμβράνες που περιείχαν πηκτίνη υψηλής μεθυλίωσης (>90%), ενώ αξίζει ακόμα να σημειωθεί ότι με εξαίρεση τη C μεμβράνη, όλες οι υπόλοιπες εμφάνισαν ποσοστά αντιοξειδωτικής ικανότητας που υπερέβαιναν το 87%.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σύμφωνα με τις σύγχρονες απαιτήσεις των καταναλωτών, η παρασκευή εδώδιμων μεμβρανών με υψηλή αντιοξειδωτική ικανότητα είναι μεγάλης σημασίας για την βιομηχανία τροφίμων και ως εκ τούτου, η έρευνα έχει στραφεί σημαντικά σε αυτόν τον τομέα τα τελευταία χρόνια. Για το λόγο αυτό, επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί ανάλυση μιας πληθώρας βοτάνων ως προς το φαινολικό τους περιεχόμενο και την αντιοξειδωτική τους δράση, με στόχο αφ' ενός την κατάταξή τους για μελλοντική χρήση σε άλλες μελέτες και αφ' ετέρου την εύρεση του βέλτιστου εκχυλίσματος για την παρασκευή των μεμβρανών. Συνοπτικά, τα διάφορα βότανα παρουσίασαν διαφορές ως προς το συνολικό φαινολικό περιεχόμενό τους και την αντιοξειδωτική τους ικανότητα, οι οποίες αποδίδονται στη διαφορετική τους σύσταση σε φαινολικά συστατικά.

Το εκχύλισμα που χρησιμοποιήθηκε εν τέλει προερχόταν από το μελισσόχορτο (*Melissa officinalis* L.), ένα βότανο που πληθώρα μελετών έχουν καταδείξει τον υψηλό βιολογικό του ρόλο. Περιληπτικά, αναφέρονται οι χρήσεις του στην βιομηχανία τροφίμων ως αρωματικό, στη βιομηχανία καλλυντικών, καθώς και ως επικουρική θεραπεία διαφόρων νόσων (π.χ. ίλιγγος, κοινό κρυολόγημα, ρευματισμοί, κ.α.). Πρέπει ακόμα να αναφερθεί, ότι στην ύπαρξη αυτών των ιδιοτήτων συμβάλλει η ποικιλία βιοδραστικών συστατικών που διαθέτει, όπως τα φλαβονοειδή, τα φαινολικά οξέα (γαλλικό, καφεϊκό οξύ), τα μονοτερπένια (π.χ. σιτρονελλάλη) και αλκοόλες αυτών (π.χ. σιτρονελλόλη), καθώς και τα σεσκιτερπένια (π.χ. β-καρνοφυλλένιο). (Shakeri et al., 2016)

Έπειτα από την επιλογή του υποστρώματος των μεμβρανών, σειρά είχε η επιλογή του δομικού υλικού (βιοπολυμερές). Σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, δυνατότητα σχηματισμού συμπαγούς δομής έχουν ποικίλα βιοπολυμερή, τόσο υδατανθρακικής, όσο και πρωτεϊνικής φύσης, αλλά στην παρούσα μελέτη επιλέχθηκαν τρεις πολυσακχαρίτες (HM-πηκτίνη, LM-πηκτίνη, ι-καραγεννάνη), οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν τόσο μεμονωμένα, όσο και σε συνδυασμούς, όπως αναφέρεται αναλυτικά στα αποτελέσματα. Στόχος ήταν η σύγκριση των διαφόρων ιδιοτήτων που μελετήθηκαν ανάμεσα στις διαφορετικές συστάσεις των μεμβρανών, πάντα με γνώμονα την ύπαρξη υψηλής αντιοξειδωτικής ικανότητας που ήταν και το κυριότερο ζητούμενο.

Από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, προέκυψε ότι τόσο οι απλές μεμβράνες, όσο και οι μικτές μεμβράνες παρουσιάζουν στατιστικά την ίδια πυκνότητα. Το ίδιο ισχύει και για το πάχος με εξαίρεση την H/L, που παρουσίασε τη μεγαλύτερη τιμή στο σύνολο των μεμβρανών. Ως προς το βάρος, οι μεμβράνες H/L, H/C, L/C και H, L, C είχαν στατιστικά την ίδια τιμή. Σχετικά με το ποσοστό υγρασίας, οι απλές μεμβράνες H και η L είχαν στατιστικά την ίδια τιμή ενώ η C παρουσίασε το υψηλότερο ποσοστό για το σύνολο των μεμβρανών. Όλες οι μικτές μεμβράνες, είχαν στατιστικά την ίδια περιεχόμενη υγρασία.

Ως προς την θολερότητα οι μεμβράνες με καραγεννάνη, μόνη της ή στα μίγματα, παρουσίασαν υψηλότερη θολερότητα. Οι μεμβράνες H, L, H/L και H/C είχαν στατιστικά την ίδια φωτεινότητα. Η C μεμβράνη ήταν η λιγότερο φωτεινή. Ως προς τις παραμέτρους a^* και b^* οι μεμβράνες C, H/C και L/C εμφάνισαν τις μεγαλύτερες τιμές.

Οι μεμβράνες L, H/C και L/C ήταν οι λιγότερο ισχυρές στα πειράματα διάτρησης ενώ οι μεμβράνες C και H εμφάνισαν τη μέγιστη τιμή του συντελεστή ελαστικότητας.

Για τις ιδιότητες φραγμού, για την παράμετρο WVP (διαπερατότητα υδρατμών), όλες οι μεμβράνες εμφάνισαν στατιστικά την ίδια τιμή, με εξαίρεση την H/L που είχε την υψηλότερη διαπερατότητα σε υδρατμούς. Αναφορικά με την παράμετρο WVTR (ρυθμός μετάδοσης υδρατμών), όλες οι μικτές μεμβράνες καθώς και η C μεμβράνη παρουσίασαν τον μεγαλύτερο ρυθμό μετάδοσης, ενώ οι H και L μεμβράνες στατιστικά παρουσίασαν τον ίδιο ρυθμό.

Κατά την σύγκριση των μεμβρανών σε σχέση με το ολικό φαινολικό περιεχόμενο, βρέθηκε ότι η H μεμβράνη είχε τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα ενώ η H/C μεμβράνη τη μικρότερη. Τα υψηλότερα ποσοστά αντιοξειδωτικής ικανότητας παρατηρήθηκαν στις μεμβράνες που περιείχαν πηκτίνη υψηλής μεθυλίωσης (>90%), ενώ με εξαίρεση τη C μεμβράνη, όλες οι υπόλοιπες εμφάνισαν ποσοστά αντιοξειδωτικής ικανότητας που υπερέβαιναν το 87%.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η χρησιμοποίηση των εκχυλισμάτων επηρέασε θετικά την αντιοξειδωτική ικανότητα των μεμβρανών. Ταυτόχρονα, ο τύπος του βιοπολυμερούς ήταν σημαντικός για όλες τις ιδιότητες, αφού η παρουσία των διαφόρων βιοπολυμερών και των μιγμάτων τους επηρέασε με διαφορετικό τρόπο τις μετρήσεις.

Αρχικά, να αναφερθεί ότι για λόγους σύγκρισης, επιχειρήθηκαν να δημιουργηθούν μεμβράνες με μόνο τα βιοπολυμερή αλλά αυτό δεν κατέστη δυνατό. Άρα, η παρουσία των εκχυλισμάτων ήταν απαραίτητη για το σχηματισμό μεμβρανών.

Οι ιδιότητες των μεμβρανών συνδέονται άμεσα με τη σύστασή τους. Στην παρούσα μελέτη τα κυρίαρχα συστατικά είναι τα βιοπολυμερή και τα φαινολικά. Η βιβλιογραφία για μεμβράνες βιοπολυμερών παρουσία φαινολικών είναι περιορισμένη. Οι περισσότερες μελέτες από αυτές αναφέρονται σε πηκτίνες και προκειμένου να ερμηνεύσουν τις παρατηρήσεις τους, αναφέρονται σε αλληλεπιδράσεις πηκτινών και φαινολικών και πιο συγκεκριμένα, στη δημιουργία δεσμών μεταξύ του υδροξυλίου και της καρβοξυλομάδας της πηκτίνης και του φαινολικού υδροξυλίου με τις συνδέσεις μεταξύ των αλυσίδων των πηκτινών να είναι εξίσου σημαντικές (Lei et al., 2019). Όχι μόνο η παρουσία αλλά και η έκταση αυτών των αλληλεπιδράσεων επηρεάζουν τις ιδιότητες της μεμβράνης όπως π.χ. την πυκνότητα, την ισχύ και την ακαμψία κτλ. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η παρουσία

φαινολικών συστατικών επηρεάζει τη θολερότητα μεμβρανών με βιοπολυμερή λόγω της διασποράς του μέσα στο δίκτυο των βιοπολυμερών (Wang et al., 2013).

Στην παρούσα μελέτη, εκτός από την πηκτίνη υψηλής μεθυλίωσης χρησιμοποιήθηκαν και η πηκτίνη χαμηλής μεθυλίωσης και η ι-καρραγενάνη, καθώς και μίγματά τους. Σύμφωνα με τα ευρήματά μας, η παρουσία της ι-καρραγενάνης ήταν πολύ σημαντική για τις ιδιότητες των μεμβρανών αφού οι μεμβράνες που την περιείχαν εμφάνισαν τις υψηλότερες τιμές υγρασίας, θολερότητας, αντοχής (μέγιστη δύναμη), ακαμψίας (συντελεστής Young), καθώς και το χαμηλότερο ποσοστό αντιοξειδωτικής ικανότητας. Ήταν επίσης οι λιγότερο φωτεινές. Σημαντική επίδραση είχε και όταν ήταν σε μίγμα με τα άλλα βιοπολυμερή. Προφανώς η δομή και οι διαφορετικές δραστικές ομάδες της καρραγενάνης επέδρασαν διαφορετικά με τα φαινολικά συστατικά του εκχυλίσματος.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Abdou, E. S. and * Sorour, M. A. (2014). Preparation and characterization of starch/carrageenan edible films. *International Food Research Journal* 21(1): 189-193
2. Abravaya, K. et al. *Genes and Dev.* 6, 1992, 1153-64., 4. Blair, S.N. et al., *JAMA*, 276 (1996), 205-10
3. Adnan M, Hussain J, Tahir M, Shinwari Z. (2010). Proximate and nutrient composition of medicinal plants of humid and sub-humid regions in north-west Pakistan. *J Med Plants Res.* 4(4):339–345.
4. Aksakal, R.; Mertens, C.; Soete, M.; Badi, N.; Du Prez, F. (2021). "Applications of Discrete Synthetic Macromolecules in Life and Materials Science: Recent and Future Trends". *Advanced Science.* 2021 (2004038): 1–22
5. Ali Esmail Al-Snafi. (2015). Chemical constituents and pharmacological importance of *Agropyron repens* – A review. *Research Journal of Pharmacology and Toxicology*, 01[02]
6. Ali SI, Gopalakrishnan B, Venkatesalu V. Pharmacognosy, Phytochemistry and Pharmacological Properties of *Achillea millefolium* L.: A Review. *Phytother Res.* 2017 Aug;31(8):1140-1161. doi: 10.1002/ptr.5840. Epub 2017 Jun 15. PMID: 28618131.
7. Ali, S. I., Gopalakrishnan, B., & Venkatesalu, V. (2017). Pharmacognosy, Phytochemistry and Pharmacological Properties of *Achillea millefolium* L.: A Review. *Phytotherapy Research*, 31(8), 1140–1161.
8. Aloui, H., Baraket, K., Sendon, R., Silva, A. S., & Khwaldia, K. (2019). Development and characterization of novel composite glycerol-plasticized films based on sodium caseinate and lipid fraction of tomato pomace by-product. *International Journal of Biological Macromolecules*, 139, 128-138.
9. Al-Snafi AE. (2018). Chemical constituents and medical importance of *Galium aparine* – A review. *IAJPS*, 5: 1739-1744.
10. Altenhofen, M., Krause, A. C., & Guenter, T. (2009). Alginate and pectin composite films crosslinked with Ca²⁺ ions: effect of the plasticizer concentration. *Carbohydrate Polymers*, 77, 736-742.
11. Andress, E. (1999). *Preserving Food: Processing Jams and Jellies*. Athens. University of Georgia. Cooperative Extension Service.
12. Ari Yuniarto, Elin Yulinah Sukandar, Irda Fidrianny, Finna Setiawan, I Ketut Adnyana. (2018). Antiobesity, Antidiabetic and Antioxidant Activities of *Senna* (*Senna alexandrina* Mill.) and Pomegranate (*Punica granatum* L.) Leaves Extracts and Its Fractions. *eIJPPR*. 8(3), pp. 18-24

13. Bahramsoltani, R., Rostamiasrabadi, P., Shahpiri, Z., Marques, A. M., Rahimi, R., & Farzaei, M. H. (2018). *Aloysia citrodora* Paláu (Lemon verbena): A review of phytochemistry and pharmacology. *Journal of Ethnopharmacology*, 222, 34–51.
14. Baldwin, E. A., & Baker, R. A. (2002). Use of Protein in edible coatings for whole and minimally processed fruit and vegetables. Gennadios, A., Ed., CRC Press, Boca Raton, FL. In: *Protein-Based Films and Coatings*, Ch. 20, 501-515.
15. Bankan, J. A. (1973). Microencapsulation of Foods and Related Products. *Food Technology*, 34-4.
16. Barbalho, Sandra. (2017). PROPERTIES OF MENTHA PIPERITA: A BRIEF REVIEW. *World Journal of Pharmaceutical and Medical Research*.
17. Baumann, H. (1996). *Greek Wild Flowers and Plant Lore in Ancient Greece*. The Her-bert Press Ltd., London, U.K, p. 119–121
18. Bedini, S., Flamini, G., Cosci, F., Ascrizzi, R., Echeverria, M. C., Guidi, L., et al. (2017). *Artemisia* spp. essential oils against the disease-carrying blowfly *Calliphora vomitoria*. *Parasites Vectors* 10 (1), 1–10. doi:10.1186/s13071-017-2006-y
19. Besharati-Seidani A, Jabbari A, Yamini Y. (2005). Headspace solvent microextraction: a very rapid method for identification of volatile components of Iranian *Pimpinella anisum* seed. *Analytica Chimica Acta*. 530(1):155–161.
20. Bina F., Rahimi R. (2017). Sweet Marjoram: A review of ethnopharmacology, phytochemistry, and biological activities. *Evid. - Based Complement. Altern. Med.* 22:175–185.
21. Bravin, B., Peressini, D., & Sensidoni, A. (2006). Development and application of polysaccharide – lipid edible coating to extend shelf-life of dry bakery products. *Journal of Food Engineering*, 76, 280-290.
22. Campo, V. L., Kawano, D. F., Silva, D. B. da, & Carvalho, I. (2009). Carrageenans: Biological properties, chemical modifications and structural analysis – A review. *Carbohydrate Polymers*, 77(2), 167–180.
23. Cao, L., Liu, W., & Wang, L. (2018). Developing a green and edible film from Cassia gum: The effects. *Journal of Cleaner Production*, 175, 276-282.
24. Carnat, A., Carnat, A., Fraisse, D., Lamaison, J. (1999). The aromatic and polyphenolic composition of lemon verbena tea. *Fitoterapia*. 70, 44-49
25. Carvalho, F., Duarte, A. P., & Ferreira, S. (2021). Antimicrobial activity of *Melissa officinalis* and its potential use in food preservation. *Food Bioscience*, 44, 101437. <https://doi.org/10.1016/J.FBIO.2021.101437>
26. Chandorkar, Tambe, Amin, Madankar. (2021), A systematic and comprehensive review on current understanding of the pharmacological actions, molecular mechanisms, and clinical implications of the genus *Eucalyptus*, *Phytomedicine Plus*, 100089, 1(4)

27. Circosta C, De Pasquale R, Samperi S, Pino A, Occhiuto F. (2007) Biological and analytical characterization of two extracts from *Valeriana officinalis*. *J Ethnopharmacol.* 112:361-7.
28. Çorapçı, B., Köstekli, B., Eyüboğlu, A., and Kocatepe, D. (2020). The effect of different application methods of sumac (*Rhus coriaria*) and tarragon (*Artemisia dracunculus*) on some quality properties of marinated sea bream (*Sparus aurata* L., 1758). *J. Food Process. Preserv.* 44 (10), e14751. doi:10.1111/jfpp.14751
29. Coupland, J. N., Shaw, N. B., Monahan, F. J., O'Riordan, E., & O'Sullivan, M. (2000). Modeling the effect of glycerol on the moisture sorption behavior of whey protein edible films. *Journal of Food Engineering*, 43(1), 25-31.
30. Cummings AJ, Olsen M. (2011). Mechanism of action of stinging nettles. *Wilderness Environ Med.* 22(2):136-9.
31. Cummings, Alexander J; Olsen, Michael (2011). "Mechanism of Action of Stinging Nettles". *Wilderness & Environmental Medicine.* 22 (2): 136–139
32. Dayan N. (2008). *Skin aging handbook: An integrated approach to biochemistry and product development.* William Andrew Inc. 352.
33. Deasy, P. (1984). *Microencapsulation and Related Drug Processes.* New York: Marcel Dekker Inc.
34. Dhoubi, R., Ksouda, K., Ben Salem, M., Sahnoun, Z., Hammami, S., Zeghal, K. M., & Affes, H. (2019). Screening of pharmacological uses of *Urtica dioica* and others benefits. *Progress in Biophysics and Molecular Biology.* doi:10.1016/j.pbiomolbio.2019.05.008
35. Dolzhenko, Yuliya; Berteau, Cinzia M.; Occhipinti, Andrea; Bossi, Simone; Maffei, Massimo E. (2010). "UV-B modulates the interplay between terpenoids and flavonoids in peppermint (*Mentha × piperita* L.)". *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology.* 100 (2): 67-75.
36. Drakos, A., Kyriakakis, G., Evageliou, V., Protonotariou, S., Mandala, I., & Ritzoulis, C. (2017). *Food Chemistry*, 215, 326 – 332.
37. Drakos, A., Pelava, E., & Evageliou, V. (2018). Properties of flour films as affected by the flour' s source and particle size. *Food Research International*, 107, 551 – 558.
38. E. A. Baldwin, & M. O. Nisperos-Carriedo (Eds.), *Edible coatings and films to improve food quality.* Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc, 1- 24.
39. Ekiert H., Świątkowska J., Knut E., Klin P., Rzepiela A., Tomczyk M., Szopa A. (2021). *Artemisia dracunculus* (Tarragon): A Review of Its Traditional Uses, Phytochemistry and Pharmacology, *Frontiers in Pharmacology.*
40. Espitia, P. J. P., Du, W. X., Avena-Bustillos, R. de J., Soares, N. de F. F., & McHugh, T. H. (2014). Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties - A review. *Food Hydrocolloids*, 35, 287–296.

41. Farhan, A. & Hani, N. M. (2017). Characterization of edible packaging films based on semi-refined kappa-carrageenan plasticized with glycerol and sorbitol. *Food Hydrocolloids*, 64, 48 – 58.
42. Fernandes, R., Heywood, V.H. (1972). In: Tutin, T.G., Heywood, V.H., Burges, N.A., Moore, D.M., Valentine, D.H., Walters, S.M., Webb, D.A. (Eds.), *Flora Europaea*, vol. III, 32-9. Cambridge University Press, pp. 171.
43. Frankel, E.N., Kanner, J., German, J.B., Parks, E., and Kinsella, J.E. (1993a) Inhibition of oxidation of human lowdensity lipoprotein by phenolic substances in red wine, *Lancet*. 341, 454–457.
44. Frankel, E.N., Waterhouse, A.L., and Kinsella, J.E. (1993b) Inhibition of human LDL-C oxidation by resveratrol, *Lancet*. 341, 1103–1104.
45. Ghobadi Pour, M., Mirazi, N., Moradkhani, S., Rafieian-kopaei, M., & Rahimi-Madiseh, M. (2020). A comprehensive review on phytochemical, pharmacological and therapeutic properties of *Agrimonia eupatoria* L. *Journal of Herbmed Pharmacology*, 10(1), 14–30.
46. Glicksman, M. (1982). *Food Hydrocolloids* (Vol. 1). Boca Raton , FL: CRC Press.
47. Gómez-Estaca, J., Gimenez, B., Montero, P., & Gomez-Guillen, M. C. (2009). Incorporation of antioxidant borage extract into edible films based on sole skin gelatin or a commercial fish gelatin. *Journal of Food Engineering*, 92, 78 – 85.
48. Granica S, Piwowarski JP, Czerwinska ME, Kiss AK. (2014). Phytochemistry, pharmacology and traditional uses of different *Epilobium* species (Onagraceae): A review. *J Ethnopharmacol*. 156:316-46.
49. Greener Donhowe, I. & Fennema, O. (1994). Edible films and coatings: characteristics, formation, definitions and testing methods. In J. M. Krochta,
50. Grieve M. In: Lye CF, editor. (1976) *A Modern Herbal*. London: Tiger Books International. p. 912
51. Guilbert, S., Gontard, N., & Gorris, L. G. M. (1996). Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *LWT-Food Science and Technology*, 29, 10-17.
52. Han, J. H., & Gennadios, A. (2005). Edible films and coatings: A review. Han, J. H., Ed., Elsevier Academic Press, Amsterdam. In: *Innovations in Food Packaging*, Ch. 15, 239-262.
53. Harvala, C., Skaltsa, H. (1986). Contribution à l'étude chimique d'*Origanum dictamnus* L.-ière communication. *Plantes médicinales et Phytothérapie*, XX, 4, 300–304
54. Hewage, S., & Vithanarachch, S. M. (2009). Preparation and characterization of biodegradable polymer films. *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*, 37(1), 53-59.
55. Hobbs C. *Valerian monograph*. (1989). *Herbal Gram*. 21:19-34.

56. Ietswaart, J.H. (1980). A taxonomic revision of the Genus *Origanum* (Labiatae) Ph.D.Thesis Leiden Botanical Series 4. The Hague: Leiden University. Ietswaart, J.H., 1982. In: Davis, P.H. (Ed.), *Flora of Turkey and the East Aegean Islands* 7:312. Edinburg University Press.
57. Jabeur, I., Martins, N., Barros, L., Calhelha, R. C., Vaz, J., Achour, L., ...Ferreira, I. C. F. R. (2017). Contribution of the phenolic composition to the antioxidant, anti-inflammatory and antitumor potential of *Equisetum giganteum* L. and *Tilia platyphyllos* Scop. *Food & Function*, 8(3), 975–984. doi:10.1039/c6fo01778a
58. Jancikova, Simona, Dani Dordevic, Ewelina Jamroz, Hana Behalova, and Bohuslava Tremlova. (2020). "Chemical and Physical Characteristics of Edible Films, Based on κ - and ι -Carrageenans with the Addition of Lapacho Tea Extract" *Foods* 9, no. 3: 357.
59. Kashyap, C., Arya, V., & Thakur, N. (2012). Ethnomedicinal and phytopharmacological potential of *Crataegus oxyacantha* Linn. – A review. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 2(2), S1194–S1199. doi:10.1016/s2221-1691(12)60383-9
60. Kaufman BP., Cseke, L.J., Warber, S., Duke, J.A., & Brielmann, H.L. (1993). *Natural products from plants*. CRC Press. 20-23.
61. Kenawi , M. A., Zaghlul , M. A., & Abdel-Salam, R. R. (2011). Effect of two natural antioxidants in combination with edible packaging on stability of low fat beef product stored under frozen condition. *Biotechnology in Animal Husbandry*, 27(3), 345-356.
62. Kester, J. J., & Fennema, O. (1989). An edible film of lipids and cellulose ethers: barrier properties to moisture vapor transmission and structural evaluation. *Journal of Food Science*, 54, 1383-1389.
63. Komaitis, M.E., Revinthi-Moraiti, K., Evangelatos, G. (1988). The lipid composition of fresh *Origanum dictamnus* leaves. *Food Chemistry* 27 (1), 25–32
64. Korkina, L. (2007). Phenylpropanoids as naturally occurring antioxidants: from plant defense to human health. *Cell. Mol. Biol.* 53, 15-25
65. Kunzemann J, Herrmann K. (1977). Isolation and identification of flavon(ol)-O-glycosides in caraway (*Carum carvi* L.), fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.), anise (*Pimpinella anisum* L.), and coriander (*Coriandrum sativum* L.), and of flavon-C-glycosides in anise—I. Phenolics of spices. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung*. 164(3):194–200.
66. Lawrence BM. (1993). Progress in essential oils, lavender oils. *Perf Flav.* 18(1):58-6
67. Leach MJ, Page AT (2015). "Herbal medicine for insomnia: A systematic review and meta-analysis". *Sleep Med Rev* (Review). 24: 1-12.
68. Leung, A. Y. (1980). Encyclopedia of Common Natural Ingredients used in food, drugs and cosmetics. New York: John Wiley & Sons. p. 231. ISBN 9780471049548.

69. Liolios, Christos & Graikou, Konstantia & Skaltsa, Eleni & Chinou, Ioanna. (2010). Dittany of Crete: A botanical and ethnopharmacological review. *Journal of ethnopharmacology*. 131. 229-41. 10.1016/j.jep.2010.06.005.
70. Mahendran, G., Verma, S. K., & Rahman, L. U. (2021). The traditional uses, phytochemistry and pharmacology of spearmint (*Mentha spicata* L.): A review. *Journal of Ethnopharmacology*, 278, 114266.
71. Manach C., Scalbert A., Morand C., Remesy C., Jimenez L. (2004) Polyphenols: food sources and bioavailability. *American Journal of Clinical Nutrition*. 724-747
72. Marques, P. T., Lima, A. M. F., Bianco, G., Laurindo, J. B., Borsali, R., Le Meins, J.- F., et al. (2006). Thermal properties and stability of cassava starch films crosslinked with tetraethylene glycol diacrylate. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 726-732.
73. McHugh, T. H., & Krochta, J. M. (1994). Permeability properties of edible films. In J. M. Krochta, E. A. Baldwin, & M. O. Nisperos-Carriedo (Eds.). *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*, Pennsylvania: Technomic Publishing, 139-187.
74. McHugh, T. H., Avena-Bustillos, R., & Krochta, J. M. (1993). Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *Journal of Food Science*, 58, 899-903.
75. Mennini T, Bernasconi P, et al. (1993). "In vitro study in the interaction of extracts and pure compounds from Valerian officinalis roots with GABA, benzodiazepine and barbiturate receptors". *Fitoterapia*. **64**: 291–300.
76. Miller, K. S., & Krochta, J. M. (1997). Oxygen and aroma barrier properties of edible films: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 8, 228-237.
77. Miyasaka LS, Atallah AN, Soares BG (2006). "Valerian for anxiety disorders". *Cochrane Database Syst Rev* (Systematic review) (4).
78. Mohammed S. Ali-Shtayeh, Rana M. Jamous, Salam Y. Abu-Zaitoun, Ahmad I. Khasati, Samer R. Kalbouneh, (2019). Biological Properties and Bioactive Components of *Mentha spicata* L. Essential Oil: Focus on Potential Benefits in the Treatment of Obesity, Alzheimer's Disease, Dermatophytosis, and Drug-Resistant Infections, *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*.
79. Oses, J., Fernández-Pan, I., Mendoza, M., & Mate, J. I. (2009). Stability of the mechanical properties of edible films based on whey protein isolate during storage at different relative humidity. *Food Hydrocolloids*, 23(1), 125-131.
80. Otoni, C. G., Avena-Bustillos, R. J., Azeredo, H. M., Lorevice, M. V., Moura, M. R., Mattoso, L. H., & McHugh, T. H. (2017). Recent Advances on Edible Films Based on Fruits and Vegetables—A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 13, 1151-1169.

81. Pascat B. (1986). Study of some factors affecting permeability. Food packaging preservation. M. Malthouthi, ed., London, UK: Elsevier Applied Science Publishing Co., 7-24.
82. Pisoschi, A.M.; Negulescu, G.P. (2011). Methods for Total Antioxidant Activity Determination: A Review. *Biochemistry and Analytical Biochemistry*.
83. Pour, Mirazi, Moradkhani, Rafieian-kopaei, Rahimi-Madiseh. (2020). A comprehensive review on phytochemical, pharmacological and therapeutic properties of Agrimonia eupatoria L. *Journal of Herbmmed Pharmacology* vol. 10 issue 1 pp: 14-30
84. Prior, R.L.; Wu, X.; Schaich, K. (2005). Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *J. Agric. Food Chem.* 53, 4290–4302.
85. Prusinowska, Renata and Śmigielski, Krzysztof B... (2014). "Composition, biological properties and therapeutic effects of lavender (*Lavandula angustifolia* L). A review" *Herba Polonica*, 60(2), 56-66.
86. Radusiene, Jolita & Gudaityte, Odeta. (2005). Distribution of proazulenes in *Achillea millefolium* s.l. wild populations in relation to phytosociological dependence and morphological characters. *Plant Genetic Resources: Characterization and Utilization*. 3. 136 - 143.
87. Rebelo, R., Fernandes, M., & Fangueiro, R. (2017). Biopolymers in Medical Implants: A Brief Review. *Procedia Engineering*, 200, 236–243. review. *Food Bioscience*, 32, 100451.
88. Revinthi-Moraiti, K., Komaitis, M.E., Evangelatos, G., Kapoulas, V. (1985). Identification and quantitative determination of the lipids of dried *Origanum dictamnus* leaves. *Food Chemistry* 16, 15–24
89. Rojas-Grau, M. A., Soliva-Fortuny, R., & Martín-Belloso, O. (2009). Edible coatings to incorporate active ingredients to freshcut fruits: a review. *Trends in Food Science and Technology*, 20, 438-447.
90. Sahraee, S., Milanib, J. M., Regensteinc, J. M., & Kafil, H. S. (2019). Protection of foods against oxidative deterioration using edible films and coatings: A
91. Salehi Surmaghi MH. (2010). *Medicinal Plants and Phytotherapy*. Vol. 1. Tehran, Iran: Donyay Taghziah Press.
92. Sartori, T., Feltre, G., Sobral, P. J. A., Cunha, R. L., & Menegalli, F. C. (2018). Properties of films produced from blends of pectin and gluten. *Food Packaging and Shelf Life*, 18, 221 – 229.
93. Shakeri, A., Sahebkar, A., & Javadi, B. (2016). *Melissa officinalis* L. – A review of its traditional uses, phytochemistry and pharmacology. *Journal of Ethnopharmacology*, 188, 204–228.
94. Shayista, Zahoor and Phalestine. (2013). Medicinal importance of genus *Origanum*: A review. *Journal of Pharmacognosy and Phytotherapy*. 5(10), pp. 170-177.

95. Shojaii A., Abdollahi Fard M. (2012). Review of Pharmacological Properties and Chemical Constituents of *Pimpinella anisum*. *ISRN Pharm.* 2012:510795.
96. Si, W., Gong, J., Tsao, R., Zhou, T., Yu, H., Poppe, C., Johnson, R. and Du, Z. (2006) Antimicrobial activity of essential oils and structurally related synthetic food additives towards selected pathogenic and beneficial gut bacteria. *J Appl Microbiol* **100**, 296– 305.
97. Singleton, V. L., & Rossi, J. A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphor-molybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, *16*, 144 – 158.
98. Skaltsa, H., Harvala, C. (1987). Contribution a l'étude Chimique d'Origanum dictamnus L. – 2nd communication (Glucosides des Feuilles). *Plantes Médicinales et Phytothérapie* *11*, 56–62.
99. Sobral, M. L., Menegalli, F. C., Hubinger, M. D., & Roques, M. A. (2001). Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids*, *15*, 423 – 432.
100. Sundaresan, Nandhini & Narayanan, Kasthuri & Ilango, Kaliappan. (2018). VALERIANA OFFICINALIS: A REVIEW OF ITS TRADITIONAL USES, PHYTOCHEMISTRY AND PHARMACOLOGY. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*.
101. Thaipong, K.; Boonprakob, U.; Crosby, K.; Cisneros Zevallos, L.; Hawkins Byrn, D. (2006). Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts, *Journal of Food Composition and Analysis* *19*(6–7), 669-675
102. USDA, NRCS (n.d.). "*Tilia platyphyllos*". *The PLANTS Database* (plants.usda.gov). Greensboro, North Carolina: National Plant Data Team. Retrieved 10 December 2015.
103. Vasilevna IT, Volodymyrivna GO, Leonidivna TE, Aleksandrovna KI and Mihaylovna KA. (2016). Antimicrobial activity of the genus Galium L. *Pharmacogn Commn.* *6*[1] 42-47
104. Vasudeva P (2015). *Origanum majorana* L.-phyto-pharmacological review. *Ind J Nat Prod* *6*(4):261–267
105. Visioli, F. and Galli, C. (1998). Olive oil polyphenols and their potential effects on human health, *J. Agric. Food Chem.* *46*, 4292–4296.
106. Vlase L, Mocan A, Hanganu D Benedec D and Gheldiu A. (2014). Comparative study of polyphenolic content, antioxidant and antimicrobial activity from Galium Species [Rubiaceae]. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures.* *9*[3]: 1085 - 1094.
107. Waterhouse, A.L. (2002). Wine phenolics. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* *957*, 21–36.
108. Whistler R.L., BeMiller J.N. (1992). *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists*. Eagan Press, Minnesota
109. Xu, Y. X., Kim, K. M., Hanna, M. A., & Nag, D. (2005). Chitosan-starch composite film: preparation and characterization. *Industrial Crops and Products*, *21*, 185- 192.

110. Yadav, P.; Yadav, H.; Shah, V. G.; Shah, G.; Dhaka, G. (2015). "Biomedical Biopolymers, their Origin and Evolution in Biomedical Sciences: A Systematic Review". *Journal of Clinical and Diagnostic Research*. 9 (9): ZE21–ZE25.
111. Yan, Q., Hou, H., Guo, P., & Dong, H. (2017). Effects of extrusion and glycerol on properties of oxidized and acetylated corn starch-based films. *Carbohydrate Polymers*, 87, 707 – 712.
112. Yang, L., & Paulson, A. T. (2000). Mechanical and water barrier properties of edible gellan films. *Food Research International*, 33, 563-570.
113. Yang, L., & Paulson, A. T. (2000). Mechanical and water barrier properties of edible gellan films. *Food Research International*, 33, 563-570.
114. Yegappan, R., Selvaprithiviraj, V., Amirthalingam, S., & Jayakumar, R. (2018). Carrageenan based hydrogels for drug delivery, tissue engineering and wound healing. *Carbohydrate Polymers*, 198, 385–400.
115. Zhang, Y., Chen, Y., Wang, S., Dong, Y., Wang, T., Qu, L., Li, N., Wang, T. (2015). Bioactive Constituents from the Aerial Parts of *Lippia triphylla*. *Molecules*. 20, 21946-21959.
116. Γιαλαμάς, Χ. (2009). Συνδυασμός μεθόδων βιοπροστασίας και τεχνολογίας εδώδιμων μεμβρανών για την βελτίωση της ασφάλειας των τροφίμων. Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
117. Λάζος, Ε.Σ. (2002). Επεξεργασία τροφίμων II. 3η Έκδοση. Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, ΤΕΙ Αθηνών
118. Μπόσκος, Δ. (1997). Χημεία Τροφίμων. Εκδόσεις Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη. 4η Έκδοση. 230-232
119. Ραγκούση- Ιγνατιάδου, Β. (2009). Χημεία Φυσικών Προϊόντων. Εκδόσεις Συμμετρία. 27-50
120. Χατζής, Ε. (2020, 02 28). GreekColdStorage&LogisticsAssociation. Ανάκτηση από <http://www.cold.org.gr>