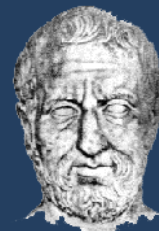




Εθνικόν και Καποδιστριακόν Πανεπιστήμιον Αθηνών

Τμήμα Βιολογίας

Τομέας Βοτανικής



Μελέτη υδατικής κατάστασης και μικροαναγλύφου φυτικών ιστών



Διδακτορική Διατριβή

Δανάη Ιωάννα Κούκου

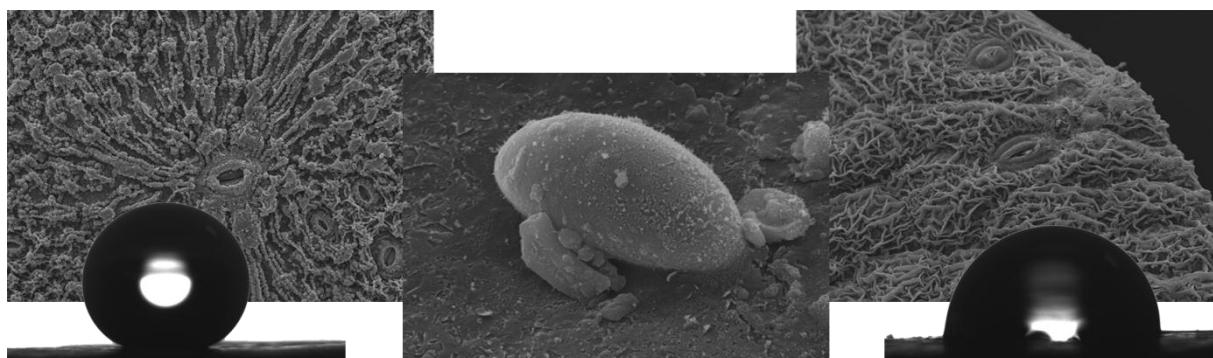
ΑΘΗΝΑ 2015



**Εθνικόν και Καποδιστριακόν Πανεπιστήμιον
Αθηνών
Τμήμα Βιολογίας
Τομέας Βοτανικής**



Μελέτη υδατικής κατάστασης και μικροαναγλύφου φυτικών ιστών



Διδακτορική Διατριβή

Δανάη Ιωάννα Κούκου

ΑΘΗΝΑ 2015



National and Kapodistrian University of Athens

Faculty of Biology

Department of Botany



Water status and microsculpturing of plant tissues



Ph.D. Thesis

Danae Joanna Koukos

Athens 2015

Φωτογραφίες εξωφύλλου από αριστερά προς τα δεξιά:

Ηλεκτρονιογραφία SEM κάτω επιφάνειας φύλλου *Arbutus andrachne* (M: x400)

Ηλεκτρονιογραφία SEM κάτω επιφάνειας φύλλου *Quercus ilex* (M: x6000)

Ηλεκτρονιογραφία SEM άνω επιφάνειας φύλλου *Capparis spinosa* (M: x1000)

«Η έγκριση Διδακτορικής Διατριβής από τη Σχολή Θετικών Επιστημών του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμών του συγγραφέα»

(Ν. 5343/1932, άρθρο 202)

Επιβλέπουσα

Σοφία Ριζοπούλου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Βιολογίας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών (ΕΚΠΑ)

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Σοφία Ριζοπούλου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Βιολογίας, ΕΚΠΑ

Μαρία-Σόνια Μελετίου-Χρήστου, Λεκτορας, Τμήμα Βιολογίας, ΕΚΠΑ

Κώστας Φωτάκης, Καθηγητής

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Κυριάκος Γεωργίου, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Βιολογίας, ΕΚΠΑ

Κωσταντίνος Θάνος, Καθηγητής, Τμήμα Βιολογίας, ΕΚΠΑ

Σοφία Ριζοπούλου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Βιολογίας, ΕΚΠΑ

Εμμανουήλ Στρατάκης, Ειδικός Λειτουργικός Ερευνητής Β, Ι.Τ.Ε., Ηράκλειο, Κρήτη

Κώστας Φωτάκης, Καθηγητής

Μαρία-Σόνια Μελετίου-Χρήστου, Λεκτορας, Τμήμα Βιολογίας, ΕΚΠΑ

Νικόλαος Χριστοδουλάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής, ΕΚΠΑ

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.

στους γονείς μου

στον αδερφό μου

στην γιαγιά

Πρόλογος

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στον Τομέα Βοτανικής του Τμήματος Βιολογίας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών και στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας στο Ηράκλειο της Κρήτης κατά το χρονικό διάστημα 2008-2015. Σε όλη την διάρκεια της Διατριβής έχουν συμβάλει ουσιαστικά με διαφορετικούς τρόπους πολλοί άνθρωποι, ο καθένας με τον τρόπο του.

Στην επιβλέπουσα της Διδακτορικής μου Διατριβής, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Σοφία Ριζοπούλου θα ήθελα να εκφράσω την ειλικρινή μου ευγνωμοσύνη για την στήριξη που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια, την επιστημονική καθοδήγησή της, την υπομονή της, την κατανόησή της και την συνεχή ενθάρρυνσή της μπροστά σε όλες τις δυσκολίες. Την ευχαριστώ θερμά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε δίνοντας μου την ευκαιρία να εργαστώ μαζί της, τον χρόνο που μου αφιέρωσε και τον ενθουσιασμό της για την επιστημονική αναζήτηση που μου μετέδωσε.

Ευχαριστώ την Λέκτορα Μαρία-Σόνια Μελετίου-Χρήστου και τον Καθηγητή Κώστα Φωτάκη για την τιμή που μου έκαναν να συμμετέχουν στην Τριμελή Συμβουλευτική Επιτροπή, και τα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, τον Αναπληρωτή Καθηγητή Κυριάκο Γεωργίου, τον Καθηγητή Κωσταντίνο Θάνο, τον Αναπληρωτή Καθηγητή Νικόλαο Χριστοδουλάκη και τον Ειδικό Λειτουργικό Ερευνητή Μανώλη Στρατάκη για τις υποδείξεις τους σε όλη τη διάρκεια της διατριβής και για τον χρόνο που μου αφιέρωσαν.

Επίσης, τη Λέκτορα Μαρία-Σόνια Μελετίου-Χρήστου ευχαριστώ θερμά για την επιστημονική της συνδρομή, τις συμβουλές της σε όλη την διάρκεια της διατριβής και πάνω από όλα για την συνεχή της στήριξη και την εξαιρετική συνεργασία.

Για την φιλοξενία στο Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας στο Ηράκλειο, όπου και πραγματοποιήθηκε μεγάλο μέρος της Διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Καθηγητή Κώστα Φωτάκη. Εκτιμώ βαθύτατα την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ στους χώρους του Ι.Τ.Ε. και να γνωρίσω ανθρώπους που συνέβαλαν καθοριστικά στην ολοκλήρωση της Διατριβής μου. Δεν θα μπορούσα να αναφερθώ στην φιλοξενία στο Ι.Τ.Ε. χωρίς να ευχαριστήσω επίσης την Μάγδα Κοκολάκη που διευκόλυνε την παραμονή μου στο Ηράκλειο με κάθε τρόπο και πάντα με χαμόγελο.

Για την συνεργασία, τις συμβουλές και τον χρόνο που μου αφιέρωσε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων μέτρησης γωνιών επαφής όλα αυτά τα χρόνια θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ Μανώλη Στρατάκη. Για την συνεργασία της στα πειράματα της ηλεκτρονικής

μικροσκοπίας σάρωσης και θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ Αλεξάνδρα Σιάκουλη. Για την καθοριστική του συμβολή στην ολοκλήρωση των πειραμάτων στο Ι.Τ.Ε. κατά το τελευταίο χρονικό διάστημα της διατριβής, με τις συμβουλές του, και την γενικότερη προθυμία του να βοηθήσει οπουδήποτε χρειάστηκε, θέλω να πω ένα ειλικρινές ευχαριστώ στον Δρ Λάμπρο Παπουτσάκη.

Ευχαριστώ τον Δρ Νίκο Μ. Πάνγκα από την Φιλοδασική Ένωση Αθηνών για την πρόσβαση στον Βοτανικό Κήπο της ΦΕΑ στην Καισαριανή για συλλογές φύλλων, για το ενδιαφέρον που έδειξε και τις συζητήσεις σχετικά με τα φυτά με τα οποία ασχολήθηκα.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το Επιστημονικό προσωπικό του Τομέα Βοτανικής, του Τμήματος Βιολογίας του ΕΚΠΑ για την ενθάρρυνση, την βοήθεια όταν την χρειάστηκα, και το ευχάριστο και εποικοδομητικό κλίμα που συνέβαλε στο να ξεπεραστούν οι όποιες δυσκολίες σε όλη την διάρκεια της Διατριβής. Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ Μαρία Δούση και την Δρ Πηνελόπη Δεληπέτρου για την συμπαράσταση, τις συμβουλές και παρατηρήσεις τους.

Την φίλη και συνοδοιπόρο Υποψήφια Διδάκτορα Χρυσάνθη Χειμώνα ευχαριστώ ειλικρινά για την βοήθειά της που προσέφερε με αμέτρητους τρόπους αυθόρμητα όλα αυτά τα χρόνια, τις συζητήσεις γύρω από τα θέματα των διατριβών μας και την συνεχή συμπαράστασή της.

Τον φίλο Υποψήφιο Διδάκτορα Δημήτρη Γκίκα ευχαριστώ θερμά για τις συζητήσεις μας και τις εύστοχες παρατηρήσεις του όλα τα χρόνια ως βιολόγος, αλλά και ως φυσικός, και ιδιαίτερα το τελευταίο διάστημα κατά την συγγραφή της Διατριβής.

Τους συνεργάτες και φίλους Γιάννη Πούρη, Σοφία Παπαδοπούλου, Άντια Γιακουμπίνη, Ελένη Βακουφτσή, Παντελή Λιβανό και Εβελίνα Σκούρτη ευχαριστώ θερμά για την βοήθεια και συμπαράσταση που μου παρείχαν. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ Αποστόλη Αργυρόπουλο που διευκόλυνε τον εγκλιματισμό μου τόσο στο Τμήμα Βοτανικής του ΕΚΠΑ, όσο και στους χώρους του Ι.Τ.Ε. στην αρχή της Διατριβής.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω από βάθους καρδιάς τους γονείς μου και τον αδερφό μου. Η στήριξή τους με κάθε τρόπο, η αγάπη τους και η συνεχή ενθάρρυνσή τους όλα αυτά τα χρόνια με βοήθησαν να φτάσω στην ολοκλήρωση αυτής της Διατριβής.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή	1
1.1. Η εφυμενίδα	1
1.1.1. Προέλευση της εφυμενίδας	1
1.1.2. Λειτουργίες της εφυμενίδας	3
1.1.3. Δομή της εφυμενίδας	5
1.1.4. Βιοσύνθεση κηρών εφυμενίδας	7
1.1.4.1. Εισαγωγή	7
1.1.4.2. Σχηματισμός του μηλονυλο-συνενζύμου A	8
1.1.4.3. Η <i>de novo</i> σύνθεση των ακυλο-αλυσίδων	8
1.1.4.4. Επιμήκυνση και τροποποίηση της ακυλο-αλυσίδας	10
1.1.4.5. Εναπόθεση κηρών εφυμενίδας	11
1.1.5. Κρυσταλλική δομή κηρών εφυμενίδας	12
1.1.6. Επίδραση αβιοτικής καταπόνησης στους κηρούς της εφυμενίδας	13
1.1.6.1. Επίδραση της σχετικής υγρασίας	13
1.1.6.2. Υδατική καταπόνηση	14
1.1.6.3. Αλατότητα και ψύχος	15
1.1.6.4. Μηχανική καταπόνηση	15
1.2. Υδατική κατάσταση επιφανειών	16
1.2.1. Δημιουργία σταγόνων νερού	16
1.2.2. Γωνία επαφής	18
1.2.3. Υστέρηση γωνίας επαφής	20
1.2.4. Πρότυπα διάβρεξης επιφανειών	23
1.2.5. Ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια	27
1.2.5.1. Εισαγωγή	27
1.2.5.2. Προσέγγιση van Oss-Chaudhury-Good	29
1.2.5.2.1. Αλληλεπιδράσεις Lifshitz-van der Waals (LW)	29
1.2.5.2.2. Αλληλεπιδράσεις οξέων-βάσεων Lewis (AB)	31
1.2.5.2.3. Υπολογισμός τμημάτων ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας	31
1.2.6. Διάβρεξη βιολογικών επιφανειών	33
1.3. Βιομημητική	36
1.4. Σκοπός της Διδακτορικής Διατριβής	37
2. Υλικά και μέθοδοι	39
2.1. Προπειράματα	39
2.2. Φυτικό υλικό	39

2.3. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	41
2.4. Σύστημα μέτρησης γωνιών επαφής	43
2.4.1. Στατική γωνία επαφής (static contact angle)	44
2.4.2. Υστέρηση γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)	44
2.4.3. Γωνία ολίσθησης (sliding angle)	45
2.4.4. Ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια (surface free energy)	46
2.5. Μέγιστη συγκράτηση νερού από φύλλα	47
2.6. Ανάλυση λιπαρών οξέων	48
2.6.1. Ολικά λίπη φύλλων	48
2.6.1.1. Εκχύλιση ολικών λιπών	48
2.6.1.2. Ποσοτικός προσδιορισμός ολικών λιπών	48
2.6.1.3. Παραγωγή μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων	49
2.6.2. Εφυμενικοί κηροί	49
2.6.2.1. Αφαίρεση κηρών από τις φυλλικές επιφάνειες	49
2.6.2.2. Παραγωγή μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων	50
2.6.3. Ανάλυση σύστασης λιπαρών οξέων με αέρια χρωματογραφία (GC)	51
2.7. Στατιστική επεξεργασία αποτελεσμάτων	52
3. Αποτελέσματα	53
3.1. <i>Arbutus andrachne</i> L.	53
3.1.1. Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	54
3.1.2. Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)	56
3.1.3. Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)	57
3.1.4. Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle)	57
3.1.5. Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού	58
3.1.6. Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας	59
3.1.7. Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας	60
3.2. <i>Arbutus unedo</i> L.	61
3.2.1. Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	62
3.2.2. Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)	64
3.2.3. Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)	65
3.2.4. Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle)	65
3.2.5. Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού	66
3.2.6. Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας	67
3.2.7. Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας	68
3.3. <i>Ceratonia siliqua</i> L.	69
3.3.1. Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	70

3.3.2. Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)	72
3.3.3. Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)	73
3.3.4. Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle)	73
3.3.5. Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού	74
3.3.6. Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας	75
3.3.7. Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας	76
3.4. <i>Medicago arborea</i> L.	77
3.4.1. Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	78
3.4.2. Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)	80
3.4.3. Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)	81
3.4.4. Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle)	81
3.4.5. Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού	82
3.4.6. Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας	83
3.4.7. Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας	84
3.5. <i>Quercus ilex</i> L.	85
3.5.1. Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	86
3.5.2. Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)	88
3.5.3. Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)	89
3.5.4. Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle)	89
3.5.5. Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού	90
3.5.6. Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας	91
3.5.7. Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας	92
3.6. <i>Quercus pubescens</i> Wild.	93
3.6.1. Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	94
3.6.2. Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)	96
3.6.3. Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)	97
3.6.4. Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle)	97
3.6.5. Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού	98
3.6.6. Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας	99
3.6.7. Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας	100
3.7. <i>Myrtus communis</i> L.	101
3.7.1. Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	101
3.7.2. Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)	104
3.7.3. Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)	105
3.7.4. Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle)	105
3.7.5. Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού	106

3.7.6. Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας	107
3.7.7. Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας	108
3.8. <i>Eucalyptus camaldulensis</i> Dehnh.	109
3.8.1. Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	110
3.8.2. Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)	112
3.8.3. Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)	113
3.8.4. Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle)	113
3.8.5. Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού	114
3.8.6. Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας	115
3.8.7. Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας	116
3.9. <i>Olea europaea</i> L.	117
3.9.1. Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	118
3.9.2. Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)	120
3.9.3. Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)	121
3.9.4. Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle)	121
3.9.5. Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού	122
3.9.6. Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας	123
3.9.7. Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας	124
3.10. <i>Ligustrum japonicum</i> Thunb.	125
3.10.1. Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	126
3.10.2. Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)	128
3.10.3. Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)	129
3.10.4. Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle)	129
3.10.5. Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού	130
3.10.6. Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας	131
3.10.7. Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας	132
3.11. <i>Pittosporum tobira</i> (Thunb.) W.T.Aiton	133
3.11.1. Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	134
3.11.2. Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)	136
3.11.3. Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)	137
3.11.4. Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle)	137
3.11.5. Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού	138
3.11.6. Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας	139
3.11.7. Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας	140
3.12. <i>Pistacia lentiscus</i> L.	141

3.12.1. Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	142
3.12.2. Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)	144
3.12.3. Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)	145
3.12.4. Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle)	145
3.12.5. Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού	146
3.12.6. Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας	147
3.12.7. Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας	148
3.13. <i>Nerium oleander</i> L.	149
3.13.1. Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	150
3.13.2. Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)	152
3.13.3. Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)	153
3.13.4. Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle)	153
3.13.5. Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού	154
3.13.6. Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας	155
3.13.7. Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας	156
3.14. <i>Capparis spinosa</i> L.	157
3.14.1. Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	158
3.14.2. Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)	160
3.14.3. Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)	161
3.14.4. Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle)	161
3.14.5. Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού	162
3.14.6. Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας	163
3.14.7. Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας	164
3.15. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα	165
4. Συζήτηση	175
4.1. Μικροσκοπική παρατήρηση αναγλύφου φύλλων	175
4.2. Μετρήσεις ‘διαβρεξιμότητας’ επιφανειών	177
4.3. Ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια	184
4.4. Ανάλυση σύστασης ολικών λιπών και εφυμενιακών κηρών σε λιπαρά οξέα	186
4.5. Υδατική κατάσταση επιφανειών	187
Βιβλιογραφία	190
Περίληψη	204
Summary	210

1 Εισαγωγή

1.1 Η εφυμενίδα

1.1.1 Προέλευση της εφυμενίδας

Πριν από περίπου 450 εκατομμύρια χρόνια, στον Παλαιοζωικό αιώνα, ξεκίνησε η «εισβολή» πράσινων φυκών από το υδάτινο περιβάλλον στην ξηρά (Graham 1993). Οι συνθήκες που αντιμετώπισαν αυτά τα πρώτα φυτά περιελάμβαναν ξηρασία, ακραίες θερμοκρασίες, βαρύτητα και αυξημένη έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία. Η μετάβασή τους από το υδάτινο περιβάλλον σε αυτό της ξηράς δεν θα ήταν δυνατή χωρίς την εξέλιξη μορφολογικών και φυσιολογικών χαρακτηριστικών που θα τους επέτρεπαν να επιβιώσουν υπό τις νέες συνθήκες. Ένα τέτοιο χαρακτηριστικό είναι για παράδειγμα τα κυτταρικά τοιχώματα που προσδίδουν μηχανική στήριξη στο φυτό και προστασία, η εξέλιξη του οποίου μπορεί να εντοπιστεί στα Χαροφύκη (Sørensen et al. 2011).

Η επιρροή της εξέλιξης στα φυτά γενικότερα έχει συμβάλει στην ανάπτυξη ιδιοτήτων που τους παρέχουν την δυνατότητα να επιβιώσουν υπό συνθήκες καταπόνησης που δεν είναι ιδανικές για τη διατήρηση κανονικής φυσιολογίας. Η αβιοτική καταπόνηση είναι αποτέλεσμα της έκθεσης των φυτών σε ακραίες κλιματικές συνθήκες όπως η ξηρασία, οι υψηλές θερμοκρασίες, το ψύχος και ο παγετός, καθώς και της επιρροής της ηλιακής ακτινοβολίας, της σκιάς, του υψομέτρου, των θρεπτικών συστατικών του εδάφους, της διαθεσιμότητας του νερού και της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Για να αντιμετωπίσουν αυτές τις συνθήκες, τα φυτά μπορούν να προσαρμοστούν, να αποφύγουν και να ξεπεράσουν την καταπόνηση μέσω διαφόρων φυσιολογικών και βιοχημικών μηχανισμών, όπως της εξέλιξης ενός γονότυπου που τους δίνει την δυνατότητα αντίστασης ή μέσω της ανάπτυξης γονιδίων που δίνουν οικολογικά προσαρμοσμένους φαινοτύπους. Οι μηχανισμοί αντίστασης στην καταπόνηση σε γενικές γραμμές διακρίνονται σε δυο κατηγορίες, αποφυγής και ανοχής, που μπορεί να εκδηλώνονται ταυτόχρονα σε ένα φυτό. Η αποφυγή αφορά την δημιουργία τέτοιων εσωτερικών συνθηκών που τα κύτταρα του φυτού να μην υφίστανται καταπόνηση (stress) παρόλο που οι εξωτερικές συνθήκες μπορεί να προκαλούν καταπόνηση, όπως για παράδειγμα η ρύθμιση της

υψηλής θερμοκρασίας των φύλλων μέσω της διαπνοής και η αποφυγή της αφυδάτωσης και αποξήρανσης μέσω της διατήρησης της πρόσληψης του νερού. Η ανοχή αφορά την ανεκτικότητα στην καταπόνηση με τέτοιο τρόπο που τα φυτά να είναι ικανά να λειτουργήσουν υπό ακραίες συνθήκες εξωτερικής αλλά και εσωτερικής καταπόνησης. Παράδειγμα είναι η ανοχή των φυτών στο υδατικό έλλειμμα (Meletiou-Christou & Rhizopoulou 2012). Η ανάπτυξη εξειδικευμένων φυσιολογικών μηχανισμών είναι συνήθως χαρακτηριστικό της ανοχής, ενώ με την αποφυγή συνήθως γίνεται χρήση της ικανότητας των γενικών φυσιολογικών διεργασιών να προσδίδουν στο φυτό μορφολογικά χαρακτηριστικά που προασπίζουν το φυτό από την επιρροή των ακραίων συνθηκών. Η ανοχή σε μια μορφή καταπόνησης μπορεί να παρέχει κάποια αντίσταση σε άλλες μορφές καταπόνησης. Για παράδειγμα συχνά συνδέονται η αντίσταση στην ξηρασία με τις υψηλές θερμοκρασίες, όπως και αντίστοιχα η αντίσταση στον παγετό με την κυτταρική αφυδάτωση (Shepherd & Griffiths 2006).

Μια από τις πιο κρίσιμες προσαρμογές για την επιτυχή μετάβαση των φυτών στην ξηρά ήταν η ικανότητα να περιορίζουν τις απώλειες του νερού για να αποφύγουν την αποξήρανση των ιστών τους. Αυτό που κάλυψε αυτή τη βασική ανάγκη των φυτών στην ξηρά ήταν η δημιουργία ενός υδρόφοβου επιφανειακού στρώματος γύρω από όλα τα υπέργια τμήματα των φυτών. Αυτό το στρώμα είναι η εφυμενίδα, εντοπίζεται σε όλα τα εμβρυόφυτα, και είναι μια από τις πιο σημαντικές ανακαλύψεις στην ιστορία της εξέλιξης των φυτών (Domínguez et al. 2011, Yeats & Rose 2013).

Ο Hooke το 1665 ήταν ο πρώτος που περιέγραψε με σχετική λεπτομέρεια την επιφάνεια των φύλλων της τσουκνίδας (*Urtica dioica*) (Thurston 1974, Hooke 2003). Η παρουσία μιας μη-κυτταρικής επιφανειακής μεμβράνης προτάθηκε από τον Ludwig το 1757. Αυτή η μεμβράνη απομονώθηκε από τον Brongniart (1830-1834) από το λάχανο (*Brassica*), και από τον Henslow (1831) από ιστούς της *Digitalis purpurea* (Juniper & Jeffree 1983, Domínguez et al. 2011). Η χρήση του όρου εφυμενίδα πέρασε από διάφορα στάδια. Η σύγχρονη χρήση της λέξης ως «ένα επιφανειακό στρώμα αποτελούμενο από τα εξωτερικά στρώματα υμενίνης των επιφανειακών τοιχωμάτων των επιδερμικών κυττάρων» ενός φυτού έχει τις ρίζες της στην χρήση του όρου το 1827 από τον Ελβετό Βοτανικό de Candolle με αυτήν την έννοια (Riederer 2006). Έτσι, η εφυμενίδα δεν όριζε μια στρώση κυττάρων, αλλά μια συνεχή εξωκυτταρική μεμβράνη (Shepherd & Griffiths 2006).

1.1.2 Λειτουργίες της εφυμενίδας

Η στρατηγική θέση της εφυμενίδας στο όριο του φυτού με την ατμόσφαιρα που το περιβάλλει έχει ως αποτέλεσμα να έχει σημαντικό ρόλο σε πολλές λειτουργίες των φυτών, ιδιαίτερα όσον αφορά στην αλληλεπίδρασή τους με το περιβάλλον (Bernard & Joubès 2013). Η λειτουργία με την οποία συνδέεται περισσότερο η εφυμενίδα είναι ο περιορισμός της απώλειας του νερού, δίνοντας την δυνατότητα στο φυτό να ρυθμίσει δυναμικά την ανταλλαγή αερίων και τη διαπνοή μέσω του ελέγχου της κίνησης των στομάτων.

Η εφυμενίδα ελέγχει την μετακίνηση του νερού μεταξύ του εξωτερικού κυτταρικού τοιχώματος των επιδερμικών κυττάρων και του εξωτερικού περιβάλλοντος. Ο μηχανισμός μεταφοράς του νερού διαμέσου της εφυμενίδας είναι μια απλή διαδικασία διάχυσης κατά μήκος της διαβάθμισης του υδατικού δυναμικού του νερού (Riederer & Schreiber 2001). Η διερεύνηση της διαπνοής σε διάφορα φυτικά είδη έδειξε ότι τα φυτά παρουσιάζουν οικοφυσιολογικές προσαρμογές στις κλιματικές παραμέτρους των φυσικών τους ενδιαιτημάτων που σχετίζονται με την διαπερατότητα της εφυμενίδας από το νερό. Φυτά που προέρχονται από ξηρά κλίματα τείνουν να εμφανίζουν μικρότερες τιμές διαπερατότητας της εφυμενίδας τους από το νερό σε σχέση με φυτά πιο εύκρατων περιοχών (Schreiber & Riederer 1996).

Η φαινομενικά αυτονόητη σκέψη ότι το πάχος της εφυμενίδας σχετίζεται με την ικανότητά της να εμποδίζει την απώλεια του νερού, ωστόσο, διαψεύδεται από τα πειραματικά δεδομένα. Μια έρευνα του 1930 από τον Kamp έδειξε ότι δεν υπήρχε συσχετισμός ανάμεσα στο πάχος της εφυμενίδας και την διαπνοή μέσω αυτής (Kamp 1930). Παρόμοιες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί από τότε με χρήση εφυμενίδων και με απουσία στομάτων, απέτυχαν επίσης να αποδείξουν κάποια συσχέτιση ανάμεσα στο πάχος της εφυμενίδας και την διαπνοή της εφυμενίδας (Schönherr 1982, Becker et al. 1986, Lenzian & Kerstiens 1991, Schreiber & Riederer 1996). Ομοίως, πειράματα που επιχείρησαν να διερευνήσουν τον ρόλο της υμενίνης δεν έδειξαν κάποια συσχέτιση ανάμεσα στην ποσότητά της και τη διαπερατότητα της εφυμενίδας από το νερό (Isaacson et al. 2009). Αντί για το πάχος της εφυμενίδας ή την ποσότητα της υμενίνης, αυτό που τα πειραματικά δεδομένα υποδεικνύουν ως το πραγματικό φράγμα στη διάχυση του νερού και διαλυτών είναι οι εφυμενιοκοί κηροί (Schönherr 1982, Schönherr & Riederer 1989, Riederer &

Schreiber 2001). Στην περίπτωση των κηρών, δεν είναι η ποσότητά τους, αλλά η σύστασή τους που σχετίζεται με την ικανότητα παρεμπόδισης της διάχυσης του νερού (Schreiber & Riederer 1996, Leide et al. 2007, Buschhaus & Jetter 2012). Συγκεκριμένες κατηγορίες χημικών ενώσεων, όπως τα αλκάνια και άλλες μη-πολικές ενώσεις, τείνουν να συνδέονται με μείωση της διαπερατότητας της εφυμενίδας από το νερό (Parsons et al. 2012), ενώ μη-αλειφατικές ενώσεις όπως τα τριτερπένια είναι λιγότερο αποτελεσματικές ως φράγμα στην απώλεια νερού (Leide et al. 2007). Συνοψίζοντας, ο περιορισμός της απώλειας του νερού από την εφυμενίδα οφείλεται κυρίως στους κηρούς και δεν οφείλεται στην υμενίνη, χωρίς να υπάρχει συσχέτιση με την ποσότητά τους. Το κρίσιμο στοιχείο φαίνεται ότι είναι το μείγμα κηρών και η οργάνωσή τους μέσα στην εφυμενίδα (Yeats & Rose 2013).

Εκτός από αυτήν τη βασική λειτουργία, η εφυμενίδα εξυπηρετεί και αρκετές δευτερεύουσες (Yeats & Rose 2013). Είναι η πρώτη γραμμή άμυνας απέναντι σε παθογόνους μικροοργανισμούς. Ωστόσο, έχει διαπιστωθεί η ύπαρξη μυκήτων που έχουν την ικανότητα να διαπερνούν την εφυμενίδα με μηχανικές και ενζυμικές διεργασίες (Deising et al. 2000). Σε περιπτώσεις έκκρισης ενζύμων (cutinases) για την υδρόλυση του πολυεστέρα της υμενίνης από τους μύκητες, τα μονομερή της υμενίνης που απελευθερώνονται ενεργούν έτσι ώστε να διεγείρεται η αμυντική απόκριση του φυτού, που μπορεί να είναι η παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου ή κάποια άλλη μορφή άμυνας (Schweizer et al. 1996, Kauss et al. 1999, Longhi & Cambillau 1999). Όσον αφορά την αμυντική λειτουργία της εφυμενίδας απέναντι σε παθογόνους μικροοργανισμούς το πιο σημαντικό συστατικό της είναι η υμενίνη, χωρίς όμως να είναι ξεκάθαρη η συσχέτιση της ποσότητάς της με την αποτελεσματικότητά της (Yeats & Rose 2013). Η ελάττωση της υμενίνης μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις να οδηγήσει σε μειωμένη άμυνα απέναντι σε μικροοργανισμούς (Isaacson et al. 2009), ή σε αύξηση της αντίστασης του φυτού (Bessire et al. 2007, 2011, Chassot et al. 2007, Tang et al. 2007). Εκτός από την υμενίνη, που έχει τον κεντρικό ρόλο στην αμυντική λειτουργία της εφυμενίδας απέναντι σε παθογόνα, έχει αποκαλυφθεί ότι και οι εφυμενιοκοί κηροί συμβάλλουν σε αυτή τη διεργασία. Πιο συγκεκριμένα, σε μερικές περιπτώσεις ορισμένες αλδεϋδες έχουν σχετιστεί με την ενίσχυση της αντίστασης της εφυμενίδας (Hansjakob et al. 2011, Uppalapati et al. 2012).

Είναι γνωστό ότι η υπεριώδης ακτινοβολία (UV) μπορεί να έχει αρνητική επίδραση στο γενετικό υλικό των φυτών, τη φωτοσυνθετική τους λειτουργία, καθώς και τα λιπίδια των μεμβρανών τους (Rozema et al. 1997). Στην προστασία του εσωτερικού των φυτών από την υπερβολική έκθεση σε αυτήν την ακτινοβολία συμβάλλει και η εφυμενίδα, με την δράση λιπόφιλων φαινολικών ενώσεων που σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με την υμενίνη ή είναι συνδεδεμένες με συστατικά των κηρών, εμποδίζοντας την διέλευση της UV-B ακτινοβολίας χωρίς να επηρεάζουν τα μήκη κύματος που είναι απαραίτητα για την φωτοσύνθεση (Krauss et al. 1997, Pfündel et al. 2006). Οι κηροί συμβάλλουν στην αντιμετώπιση της ακτινοβολίας και με άλλο τρόπο, αντανakλώντας την. Η παρουσία εφυμενιικών κηρών με την μορφή κρυστάλλων συνδέεται με μεγάλα ποσοστά ανάκλασης της UV-B ακτινοβολίας, ενώ φύλλα με λεία εφυμενίδα τείνουν να αντανakλούν σχετικά μικρά ποσοστά του προσπίπτοντος φωτός (Mulroy 1979, Pfündel et al. 2006, Yeats & Rose 2013).

Άλλες λειτουργίες της εφυμενίδας είναι η αποφυγή συσσώρευσης μικροσωματιδίων σκόνης ή άλλων σωματιδίων που παρεμποδίζουν το ηλιακό φως με την συμβολή των επιφυμενιδιακών κρύσταλλων, οι οποίοι σε ορισμένα φυτά την καθιστούν αυτοκαθαριζόμενη, ο καθορισμός των ορίων των φυτικών οργάνων κατά την ανάπτυξη του φυτού, ο έλεγχος της ανταλλαγής αερίων και υδρατμών, η μεταφορά λιπόφιλων ουσιών, και σε ορισμένες περιπτώσεις η αποφυγή της προσκόλλησης εντόμων και μετακίνησης πάνω σε αυτήν άλλων οργανισμών (Barthlott & Neinhuis 1997, Riedel et al. 2007, Zorba et al. 2008, Boroditch et al. 2010, Yeats & Rose 2013).

1.1.2 Δομή της εφυμενίδας

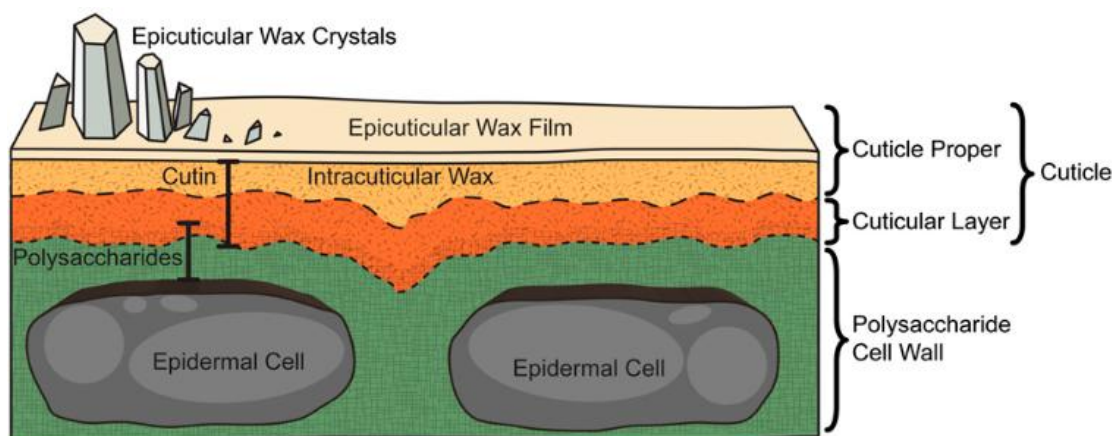
Η εφυμενίδα ως δομή είναι ιδιαίτερα ανθεκτική και δεν αποσυντίθεται εύκολα, με αποτέλεσμα υπό τις κατάλληλες συνθήκες να μπορεί να διατηρηθεί για εκατομμύρια χρόνια. Η υμενίνη, το βασικό συστατικό της εφυμενίδας, διατηρείται σχεδόν ανέπαφη, με αποτέλεσμα την εύρεση ουσιαστικά ανέπαφων εφυμενίδων σε απολιθώματα. Τα παλαιότερα απολιθώματα φυτών με παρουσία εφυμενίδας χρονολογούνται πριν από 400 εκατομμύρια χρόνια περίπου, πριν από το τέλος της Σιλουρίου και τις αρχές της Δεβονίου περιόδου. Οι πρώτες εφυμενίδες, με δομή όπως

την εννοούμε σήμερα, βρέθηκαν σε ιζήματα και ανήκουν σε σποριάγγεια ρυνιοφύτων (rhyniophytes). Σε αυτά τα δείγματα δεν υπάρχουν στόματα, ωστόσο σε άλλα δείγματα από την αρχή της Δεβονίου περιόδου οι εφυμενίδες παρουσιάζουν αποτυπώματα παραστοματικών και καταφρακτικών κυττάρων παρόμοια με τα σύγχρονα στοματικά σύμπλοκα (Riederer 2006).

Η εφυμενίδα υπάρχει στις εξωτερικές επιφάνειες των επιδερμικών κυττάρων των εναέριων επιφανειών των τραχειοφύτων, καθώς και στα σπορόφυτα και ορισμένα γαμετόφυτα βρυοφύτων. Τα επιδερμικά κύτταρα των ριζών δεν έχουν εφυμενίδα. Στα φύλλα η εφυμενίδα βρίσκεται στην άνω και στην κάτω επιφάνεια, στα στοματικά ανοίγματα, στον μεσοκυττάριο χώρο, αλλά δεν εντοπίζεται στο μεσόφυλλο (με ελάχιστες εξαιρέσεις). Η εφυμενίδα είναι πιο παχιά επάνω από τα αντικλινή κυτταρικά τοιχώματα, συχνά διεισδύοντας βαθιά ανάμεσα στα αντικλινή τοιχώματα γειτονικών κυττάρων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η εφυμενίδα να αποτυπώνει το σχήμα των επιδερμικών κυττάρων του δεδομένου οργάνου (Jeffree 2006).

Η εφυμενίδα είναι μια σύνθετη δομή που αποτελείται κυρίως από το πολυμερές υμενίνη (cutin) και υδρόφοβους κηρούς (waxes). Η υμενίνη είναι ένας πολικός, διακλαδισμένος πολυεστέρας που δεν είναι διαλυτός σε οργανικούς διαλύτες, και αποτελείται κυρίως από ύδροξυ- και έποξυ- λιπαρά οξέα με 16 και 18 άτομα άνθρακα συνδεδεμένα μεταξύ τους με εστερικούς δεσμούς. Οι κηροί είναι ένα μίγμα λιπαρών οξέων μεγάλης αλειφατικής αλυσίδας, αλκανίων, αλκοολών, διολών, αλδεϋδών, κετονών, εστέρων, στερολών, τριτερπενικών ενώσεων και φλαβονοειδών. Η εφυμενίδα και το κυτταρικό τοίχωμα στην πραγματικότητα δεν είναι ξεχωριστές δομές, αλλά είναι συνδεδεμένες και έχουν μερικές κοινές λειτουργίες. Δομικά η εφυμενίδα μπορεί να διαχωριστεί σε δύο περιοχές, με βάση ιστοχημικές χρώσεις και την χημική σύσταση (Εικόνα 1.1). Η μια περιοχή είναι η εφυμενιακή στοιβάδα (cuticular layer), που περιέχει υμενίνη και πολυσακχαρίτες. Η δεύτερη περιοχή, που βρίσκεται επάνω από την εφυμενιακή στοιβάδα, είναι το εφυμενιακό κλάσμα (cuticle proper). Αυτή η περιοχή περιέχει λιγότερους πολυσακχαρίτες, αλλά περισσότερους κηρούς. Οι κηροί βρίσκονται είτε εντός του δικτύου υμενίνης (intracuticular wax), είτε στην επιφάνεια της εφυμενίδας με την μορφή επιεφυμενιακού στρώματος κηρών (epicuticular wax) ή επιεφυμενιακών κρυστάλλων. Εκτός από υμενίνη, συναντάται και ένα πολυμερές πολυμεθυλενο-αλυσίδων (cutan), καθώς και το πολυμερές λιγνίνη

(lignin). Το πάχος της εφυμενίδας κυμαίνεται από μερικά νανόμετρα έως μερικά μικρόμετρα (Kunst & Samuels 2003, Koch et al. 2009, Domínguez et al. 2011, Yeats & Rose 2013).



Εικόνα 1.1. Δομή εφυμενίδας. Σχηματικό διάγραμμα των κυριότερων δομικών χαρακτηριστικών της εφυμενίδας (Yeats & Rose 2013).

1.1.3 Βιοσύνθεση κηρών εφυμενίδας

1.1.4.1 Εισαγωγή

Η βιοσύνθεση των κηρών της εφυμενίδας ξεκινάει με την *de novo* βιοσύνθεση λιπαρών οξέων με υδρογονανθρακική αλυσίδα 16 και 18 ατόμων άνθρακα (C_{16} & C_{18}) στα πλαστίδια των επιδερμικών κυττάρων. Η σύνθεση αυτών των βασικών συστατικών των κηρών πραγματοποιείται μέσω της διαδοχικής επιμήκυνσης ενός εκκινητή C_2 που έχει προέλθει από το ακετυλο-συνένζυμο Α (acetyl-CoA), με 2 άτομα άνθρακα που έχουν προέλθει από μηλονυλο-συνένζυμο Α (malonyl-CoA). Σε αυτήν την διαδικασία συμπίκνωσης – επιμήκυνσης σχηματίζονται *de novo* ακυλο-αλυσίδες μέχρι C_{16} και C_{18} και στη συνέχεια επιμηκύνονται μέχρι C_{30} και άνω, με ένα δεύτερο σύστημα επιμήκυνσης που εντοπίζεται στο ενδοπλασματικό δίκτυο των επιδερμικών κυττάρων. Με τροποποίηση της ακυλο-αλυσίδας προκύπτουν παράγωγα όπως αλκάνια, αλδεΐδες, πρωτοταγείς ή δευτεροταγείς αλκοόλες, αλκυλεστέρες, κετόνες και άλλα μόρια (Kolattukudy 1996, Kunst & Samuels 2003, Shepherd 2003, Yeats & Rose 2013).

1.1.4.2 Σχηματισμός του μηλονυλο-συνενζύμου A

Η έναρξη της σύνθεσης των διαφόρων συστατικών των κηρών γίνεται με τον σχηματισμό μηλονυλο-συνενζύμου A από ακετυλο-συνένζυμο A με καταλύτη το ενζυμικό σύστημα ακετυλο-συνένζυμο A καρβοξυλάση (acetyl-CoA carboxylase – ACCase). Υπάρχουν δύο τύποι ACCase, ένας στα πλαστίδια που χρησιμοποιείται για την παραγωγή μηλονυλο-συνενζύμου A για την *de novo* σύνθεση, και ένας στο κυτοδιάλυμα που παράγει μηλονυλο-συνένζυμο A για την επιμήκυνση της ακυλο-αλυσίδας που έχει δημιουργηθεί προηγουμένως στα πλαστίδια (Schultz & Ohlrogge 2002).

1.1.4.3 Η *de novo* σύνθεση των ακυλο-αλυσίδων

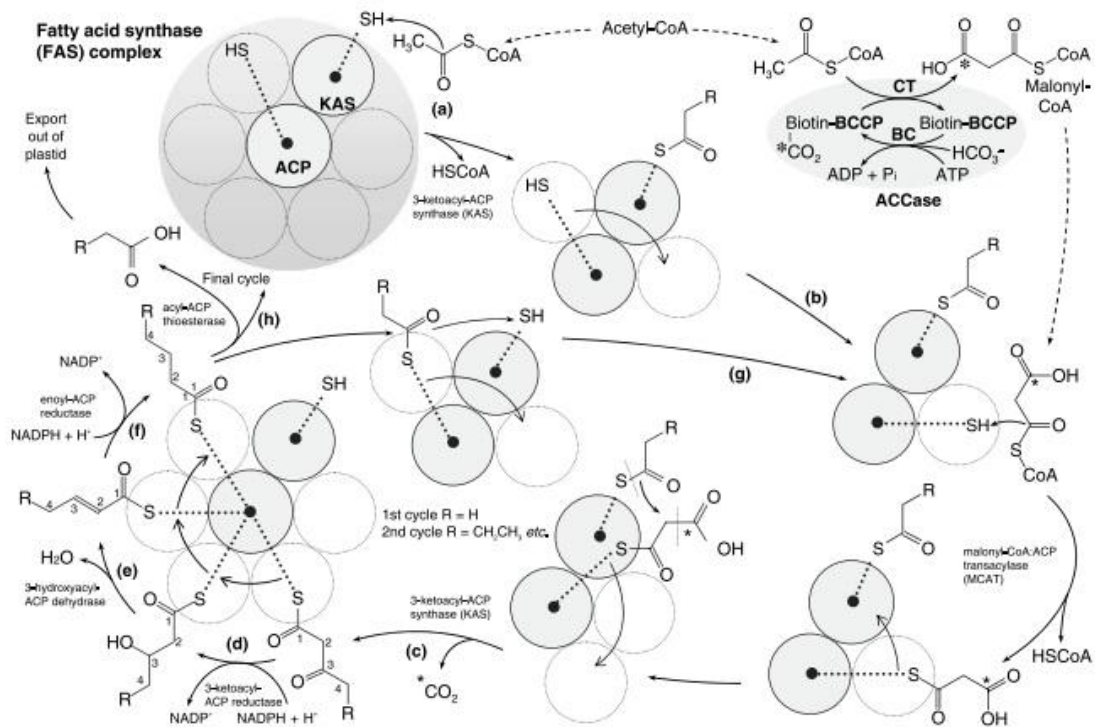
Η *de novo* σύνθεση των ακυλο-αλυσίδων πραγματοποιείται στα πλαστίδια με καταλύτη το ενζυμικό σύμπλοκο συνθάση λιπαρών οξέων (fatty acid synthase – FAS) (Εικόνα 1.2). Δύο σημαντικά τμήματα του συμπλόκου FAS είναι η ακυλο-μεταφέρουσα πρωτεΐνη (acyl carrier protein – ACP) και η 3-κετοακυλο-ACP-συνθάση (KAS). Στην ACP βρίσκονται συνδεδεμένες ακυλο-ομάδες (RCO^-) μέσω μιας προσθετικής ομάδας (pantetheine-4'-phosphate) (Schultz & Ohlrogge 2002).

Η διαδικασία σύνθεσης μιας ακυλο-αλυσίδας είναι η ακόλουθη:

- i. Μεταφορά μιας ακυλο-ομάδας από το ακετυλο-συνένζυμο A σε μια θειόλη (R-SH) κυστεΐνης της KAS, δημιουργώντας έτσι έναν C_2 εκκινητή για επιμήκυνση.
- ii. Η επιμήκυνση επιτυγχάνεται με την βοήθεια ενός υποστρώματος C_2 που αποτελείται από μια μηλονυλομάδα που μεταφέρεται από το μηλονυλο-συνένζυμο A στη θειόλη του παντεθείνης του ACP.
- iii. Το μηλονυλο-ACP που συντίθεται αποκαρβοξυλιώνεται από το KAS και στη συνέχεια η καρβονυλομάδα υπόκειται μιας αντίδρασης συμπύκνωσης Claisen με την ακυλο-καρβονυλομάδα του εκκινητή, που βρίσκεται συνδεδεμένος με την KAS. Έτσι δημιουργείται ακετοακυλο-ACP (acetoacyl-ACP) από την ακυλο-ομάδα που μεταφέρεται από τον εκκινητή στο C-2 του μηλονυλο-ACP.
- iv. Ακολουθούν 3 αντιδράσεις που ολοκληρώνουν τον 1^ο κύκλο επιμήκυνσης
 - Αναγωγής του 3-κετοακυλο-ACP
 - Αφυδάτωσης του D-3(R)-υδροξυακυλο-ACP

- Αναγωγής του $\Delta^2(E)$ -2,3-enoyl ακυλο-ACP, δημιουργώντας το ανάλογο C_4 ακυλο-ACP.
- v. Η C_4 ακυλο-ομάδα μεταφέρεται από την ACP στη θειόλη κυστεΐνης της KAS, ξεκινώντας έτσι τον επόμενο κύκλο και ελευθερώνοντας την ACP που είναι έτοιμη να δεχθεί μια νέα μηλονυλομάδα.
- vi. Αν επαναληφθεί ο κύκλος ακόμη 6 φορές δημιουργείται παλμιτυλο-ACP (16:0-ACP), και στον επόμενο κύκλο στεατυλο-ACP (18:0-ACP). Με την βοήθεια της ακυλο-ACP δεσατουράσης μπορεί να εισαχθεί διπλός δεσμός ανάμεσα στα C-9 και C-10 των ακυλο-αλυσίδων με 16 ή 18 άτομα άνθρακα .

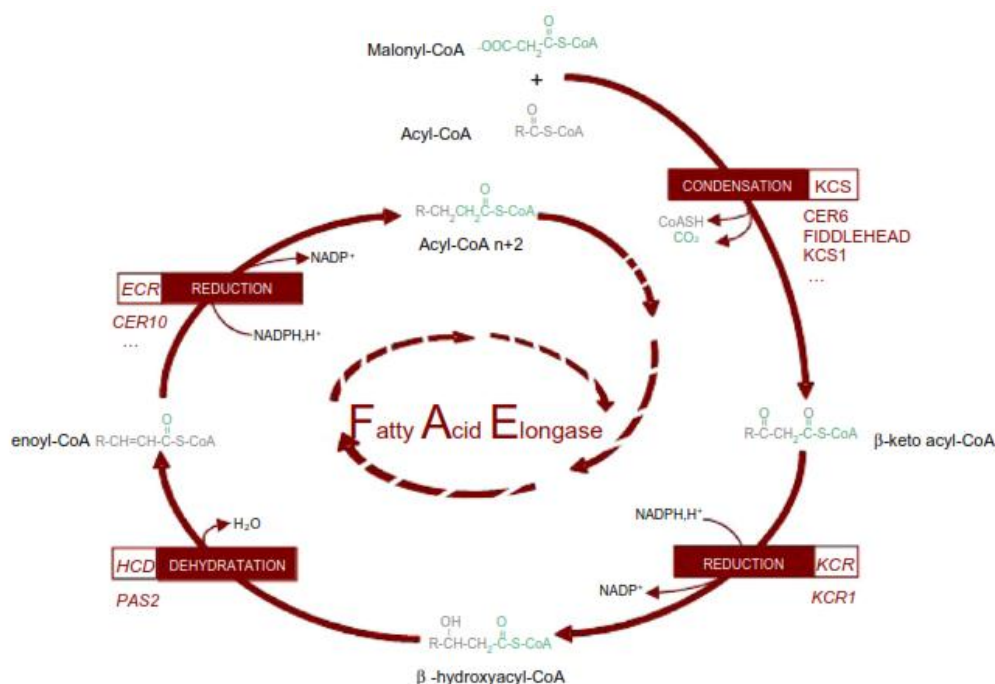
Σε αυτό το στάδιο οι ακυλο-αλυσίδες υδρολύονται από θειοεστεράσες, δημιουργώντας λιπαρά οξέα που μεταφέρονται, έξω από τα πλαστίδια, μέσω του πλαστιδιακού φακέλου. Στο εξωτερικό του πλαστιδικού φακέλου μια συνθετάση ακυλο-συνενζύμου A μετατρέπει τα ελεύθερα λιπαρά οξέα σε παράγωγα ακυλο-συνενζύμου A, τα οποία μεταφέρονται τελικά στο ενδοπλασματικό δίκτυο με ένα μηχανισμό που παραμένει άγνωστος (Shepherd & Griffiths 2006, Pulsifer et al. 2012, Yeats & Rose 2013).



Εικόνα 1.2. Η *de novo* σύνθεση ακυλο-αλυσίδων από το σύμπλοκο FAS στα πλαστίδια (Shepherd & Griffiths 2006).

1.1.4.4 Επιμήκυνση και τροποποίηση της ακυλο-αλυσίδας

Μια περαιτέρω επιμήκυνση των ακυλο-αλυσίδων ακολουθεί στο ενδοπλασματικό δίκτυο των επιδερμικών κυττάρων με τη βοήθεια των ενζυμικών συστημάτων επιμήκυνσης (Fatty acyl elongases – FAEs). Οι FAE περιλαμβάνουν μια σειρά ενζύμων (3-ketoacyl-CoA synthase – KCS, 3-ketoacyl-CoA reductase – KCR, 3(R)-hydroxyacyl-CoA dehydrase – HCD και (E)-2,3-enoyl-CoA reductase – ECR). Παρόμοια με την δράση του FAS, τα FAE καταλύουν μια σειρά αντιδράσεων συμπύκνωσης, αναγωγής, αφυδάτωσης και αναγωγής (Εικόνα 1.3). Η δράση των FAE διαφέρει από αυτή της FAS στο ότι χρησιμοποιούν για την επιμήκυνση μονάδες C_2 που προέρχονται από το μηλονυλο-συνένζυμο Α αντί για μηλονυλο-ACP, και ότι η ακυλο-αλυσίδα που επιμηκώνεται είναι συνδεδεμένη με το συνένζυμο Α αντί για την ACP. Στη συνέχεια ακολουθούν δύο οδοί μέσω των οποίων δημιουργούνται οι διάφορες κατηγορίες ενώσεων που αποτελούν συστατικά των κηρών, η αναγωγική και αυτή της αποκαρβονυλίωσης (Millar & Kunst 1997).



Εικόνα 1.3. Επιμήκυνση των ακυλο-αλυσίδων στο ενδοπλασματικό δίκτυο των επιδερμικών κυττάρων με την βοήθεια των ενζυμικών συστημάτων επιμήκυνσης (Bernard & Joubès 2013).

Μέσω της οδού αποκαρβονυλίωσης το ακυλο-συνένζυμο Α ανάγεται σε ενδιάμεσες αλδεΐδες, οι οποίες αποκαρβονυλιώνονται σχηματίζοντας αλκάνια. Τα

αλκάνια υδροξυλιώνονται σχηματίζοντας δευτεροταγείς αλκοόλες, που οξειδώνονται παράγοντας την αντίστοιχη κετόνη. Οι αλκοόλες μπορούν επίσης να εστεροποιηθούν με λιπαρά οξέα σχηματίζοντας διόλες, υδροξυκετόνες και δικετόνες μέσω υδροξυλίωσης και οξείδωσης (Shepherd & Griffiths 2006, Bernard & Joubès 2013).

Μέσω της αναγωγικής οδού το ακυλο-συνένζυμο Α ανάγεται σε ενδιάμεσες αλδεΐδες, και στη συνέχεια σε πρωτοταγείς αλκοόλες. Με υδρόλυση του ακυλο-συνενζύμου Α δημιουργούνται ελεύθερα λιπαρά οξέα. Οι εστέρες δημιουργούνται με διάφορους μηχανισμούς, όπως εστεροποίηση οξέων με αλκοόλες και μεταφορά ακυλο-ομάδων από φωσφολιπίδια, γλυκερολιπίδια ή ακυλο-συνένζυμο Α σε αλκοόλες. Επίσης μπορούν να παραχθούν κετοαλδεΐδες, κετοαλκοόλες, διόλες και υδρόξυ-λιπαρά οξέα με την εισαγωγή οξυγονωμένων υποκαταστατών στην ακυλο-αλυσίδα. Αυτές οι ενώσεις μπορούν να βρεθούν ελεύθερες, ως εστέρες, ή κάποιες από αυτές μόνο ως μέρη πολυμερών όπως η υμενίνη και η φελλίνη (Shepherd & Griffiths 2006, Bernard & Joubès 2013).

1.1.4.5 Εναπόθεση κηρών εφυμενίδας

Ο μηχανισμός με τον οποίο τα διάφορα συστατικά των κηρών μεταφέρονται στην επιφάνεια του φύλλου μέσω του κυτταρικού τοιχώματος και της εφυμενίδας μετά την σύνθεσή τους δεν είναι πλήρως κατανοητός. Η μεταφορά των υδρόφοβων συστατικών των κηρών διαμέσου του υδρόφιλου περιβάλλοντος του κυτοδιαλύματος παραμένει άγνωστη. Μια πιθανή οδός είναι η μεταφορά στην πλασματική μεμβράνη κατευθείαν από το ενδοπλασματικό δίκτυο σε σημεία που αυτά είναι κοντά, ή μέσω ενδοκυτταρικών κυστιδίων, από εξωκύτωση του ενδοπλασματικού δικτύου, του Golgi και της πλασματικής μεμβράνης. Η επακόλουθη μεταφορά μέσω του κυτταρικού τοιχώματος και της εφυμενίδας πιθανόν πραγματοποιείται με διάχυση, με τη συμβολή διαλύτη μέσω προσωρινών ανοιγμάτων. Έχει προταθεί η πιθανότητα ύπαρξης μικρών υδρόφοβων πρωτεϊνών για την μεταφορά λιπιδίων που κινούνται από την πλασματική μεμβράνη στο εξωτερικό του κυτταρικού τοιχώματος. Μια τέτοια πρωτεΐνη έχει βρεθεί ως συστατικό των κηρών στο μπρόκολο, χωρίς όμως να έχει αποδειχθεί η συγκεκριμένη λειτουργία της (Pyee et al. 1994, Kunst & Samuels 2003, Carrasco & Meyer 2011, Bernard & Joubès 2013).

1.1.5 Κρυσταλλική δομή κηρών εφυμενίδας

Οι κηροί της εφυμενίδας διαχωρίζονται σε τρία επίπεδα, τους ενδοεφυμενιακούς κηρούς, τους επιεφυμενιακούς κηρούς και τους επιεφυμενιακούς κρυστάλλους που εξέχουν από το επίπεδο των επιεφυμενιακών κηρών. Οι επιεφυμενιακοί κρυστάλλοι δεν συναντώνται σε όλα τα είδη φυτών που έχουν κηρούς, αλλά όπου υπάρχουν σχηματίζουν κρυσταλλικές δομές όπως ράβδους, ταινίες, ίνες, σωλήνες και πλάκες. Οι δομές αυτές σχετίζονται με την παρουσία συγκεκριμένων ενώσεων, και συχνά οφείλονται στην συσσώρευση μιας ένωσης που επικρατεί, χωρίς όμως αυτό να ισχύει πάντα. Το όριο μεταξύ των επιπέδων των επιεφυμενιακών κηρών και των ενδοεφυμενιακών κηρών θεωρείται ότι δείχνει το εξωτερικό όριο του δικτύου της υμενίνης. Σε είδη όπου έχει διερευνηθεί η σύσταση των επιμέρους κηρών έχει παρατηρηθεί διαφορετική σύσταση στα δύο επίπεδα (Haas & Rentschler 1984, Jetter et al. 2000, Jetter & Schäffer 2001, van Maarseveen & Jetter 2009).

Σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν από τον Jeffree το 1996, στα οποία ανακρυσταλλώθηκαν κηροί από διάφορους διαλύτες, οι κηροί δημιούργησαν δομές παρόμοιες με αυτές που παρατηρούνται στα φύλλα (Jeffree 1996). Επίσης, οι Kirsch et al. (1997) βρήκαν ότι η διαπερατότητα ανακρυσταλλωμένων κηρών ήταν ίδια με αυτή των απομονωμένων εφυμενιακών μεμβρανών και φύλλων με κηρούς. Το συμπέρασμα στο οποίο κατέληξαν οι ερευνητές και στις δύο περιπτώσεις είναι ότι η δομή των κρυστάλλων οφείλεται περισσότερο στις φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων που τις αποτελούν, παρά στην δομή της εφυμενιακής μεμβράνης. Η μορφολογία των κηρών επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, την ένταση του φωτός και την υγρασία.

Γενικά η υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν δομές παράλληλες στην επιφάνεια της εφυμενίδας, όπως πλάκες και νιφάδες, ενώ μερικές φορές προκύπτουν πιο σύνθετες δομές, όπως στην περίπτωση των δενδριτικών δικτύων που παρουσιάζονται στους κηρούς των *Brassica* που θυμίζουν κόμη τροπικών δασών (Baker 1974). Χαμηλότερες θερμοκρασίες συνήθως ευνοούν πιο κάθετες δομές όπως ράβδους και σωλήνες. Η μεγαλύτερη ένταση του φωτός ευνοεί την δημιουργία κοντύτερων, λιγότερο περίπλοκων δομών. Με την αλλαγή των συνθηκών, οι ήδη υπάρχουσες δομές ενδέχεται να αλλάξουν μορφή. Οι σωληνοειδείς μορφές είναι θερμοδυναμικά

ασταθείς λόγω της υψηλής αναλογίας επιφάνειας/όγκου και με την προσθήκη ενέργειας, όπως για παράδειγμα το φως, μετατρέπονται σε πιο συμπαγείς επίπεδες δομές. Στο *Brassica oleracea* var. *Gemmifera* η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 15 °C στους 35 °C προκάλεσε μέσα σε 48 ώρες την μετατροπή των σωληνοειδών μορφών σε δενδριτικές μορφές.

Η ευκολία της μετατροπής ανάμεσα στις διάφορες κρυσταλλικές μορφές εξηγείται πιο εύκολα αν οι κηροί μεταφέρονται στην επιφάνεια της εφυμενίδας μέσα σε έναν διαλύτη. Η εξώθηση των πρόδρομων ενώσεων δια μέσου ειδικών πόρων της εφυμενίδας για παράδειγμα, για τους οποίους επίσης δεν υπάρχουν στοιχεία, δεν θα εξηγούσε την κρυσταλλοποίηση δομών όπως οι δενδρίτες. Τα φυτά παράγουν πολλές οργανικές ενώσεις όπως τα τερπένια, μικρές αλδεϋδες, κετόνες, αλκοόλες και εστέρες που θα μπορούσαν να λειτουργήσουν ως διαλύτες μεταφοράς των κηρών στην επιφάνεια. Οι διαθέσιμες ποσότητες είναι μικρές, ωστόσο επαρκούν λόγω της συνεχούς παραγωγής τους, και υπό τις κατάλληλες συνθήκες μπορούν να συμβάλλουν στην κρυσταλλοποίηση αλλά και στη μετατροπή των κρυσταλλικών δομών των κηρών (von Wettstein-Knowles 1974).

1.1.6 Επίδραση αβιοτικής καταπόνησης στους κηρούς της εφυμενίδας

1.1.6.1 Επίδραση της σχετικής υγρασίας

Σε ιστοκαλλιέργειες υπό συνθήκες μεγάλης υγρασίας και μικρής έντασης φωτός παρατηρείται μείωση της παραγωγής κηρών. Φυτά που αναπτύσσονται *in vitro* συχνά δεν παράγουν τις κανονικές ποσότητες κηρών με αποτέλεσμα να αποξηραίνονται πιο εύκολα. Για να αποφευχθεί αυτό, απαιτείται να τοποθετηθούν σε κατάλληλο προστατευτικό περιβάλλον (έλεγχος σχετικής υγρασίας, σκιάς) για 8-10 ημέρες προκειμένου να παραχθούν οι ανάλογοι κηροί και να είναι έτοιμα τα φυτά να επιβιώσουν σε θερμοκήπια. Οι συνθήκες μεγάλης υγρασίας ενδέχεται να επηρεάσουν και την μορφολογία των κηρών, όπως στη περίπτωση των *E. gunni* και *B. oleracea*. Υπάρχουν όμως και είδη όπου η ποσότητα και σύσταση των κηρών δεν επηρεάζονται από την μεγάλη σχετική υγρασία, όπως για παράδειγμα τα φύλλα ειδών *Citrus*, και *T. majus* (Baker 1974, Sutter & Langhans 1982, Riederer & Schneider 1990, Koch et al. 2006).

1.1.6.2 Υδατική καταπόνηση

Στη διαπνοή των φύλλων συμβάλλουν τα στόματα και η εφυμενίδα. Η διαπνοή της εφυμενίδας επηρεάζεται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας του φύλλου, όπως το στρώμα των κηρών και η μικροδομή του, που καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την υδραυλική διαπερατότητα της επιφάνειας του φύλλου και τα χαρακτηριστικά μεταφοράς της. Σε ακραίες συνθήκες έλλειψης νερού, όταν τα στόματα κλείνουν και η αγωγιμότητα τους μειώνεται, η απώλεια νερού από την εφυμενίδα αποκτά μεγαλύτερη σημασία. Η μέτρηση της διαπνοής μέσω της εφυμενίδας με ακρίβεια είναι τεχνικά δύσκολη, με το ατελές κλείσιμο των στομάτων να είναι το μεγαλύτερο πρόβλημα ακόμα και υπό συνθήκες που ευνοούν το μέγιστο κλείσιμο των στομάτων. Έτσι, χρησιμοποιείται ο όρος ελάχιστη αγωγιμότητα της εφυμενίδας για να συμπεριληφθεί η όποια συμβολή από τα στόματα. Εκτός από περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται φύλλα χωρίς στόματα, αυτή είναι τιμή που υπολογίζεται πειραματικά (Riederer & Schreiber 1995, Kerstiens 1996).

Η εναπόθεση των κηρών στη εφυμενίδα είναι συχνή απάντηση στην υδατική καταπόνηση και είναι δυνατό να συμβεί μέσα σε διάστημα μερικών ημερών (Premachandra et al. 1991). Φυτά που αποκρίνονται στην καταπόνηση, για παράδειγμα αυτά που έχουν προσαρμοστεί σε άνυδρες συνθήκες, συχνά έχουν πιο παχύ στρώμα κηρών από ότι φυτά πιο εύκρατων περιοχών. Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα που αφορά τις λειτουργίες της εφυμενίδας, αυτό είναι ένα χαρακτηριστικό που δεν ισχύει πάντα. Σε έρευνα σε φυτά *Paspalum notatum* που ανέχονται την ζέστη, όταν εξετάσθηκε η γεωγραφική τους θέση, το ποσοστό κάλυψης από κηρούς και η ανοχή της ζέστης, δεν βρέθηκε κάποια συσχέτιση (Tischler & Burson 1995). Παρόλο που γενικά δεν φαίνεται να υπάρχει σχέση ανάμεσα στην ελάχιστη αγωγιμότητα και την ποσότητα των κηρών, υπάρχουν ενδείξεις για σχέση της με το μήκος της αλυσίδας των συστατικών των κηρών. Στην περίπτωση του κισσού *Hedera helix*, βρέθηκε αύξηση του μέσου μήκους αλυσίδας των συστατικών των κηρών από C₂₇ σε C₃₃ κατά τις πρώτες 60 ημέρες ανάπτυξης που αναλογούσε με την μείωση της ελάχιστης αγωγιμότητας (Hauke & Schreiber 1998).

1.1.6.3 Αλατότητα και ψύχος

Φυτά όπως η *Arachis hypogaea*, και η ευαίσθητη στην αλατότητα *Simmondsia chinensis* (Jojoba), όταν εκτεθούν σε συνθήκες καταπόνησης από αλατότητα, η αυξημένη εναπόθεση κηρών φαίνεται να είναι κυρίως απάντηση στο έλλειμμα νερού (Mills et al. 2001). Η καπόνηση από το ψύχος εξαρτάται κυρίως από την έντασή της και η επίδρασή της ποικίλλει. Η έκθεση του καλαμποκιού για 7 ημέρες σε ψύχος μείωσε τις ποσότητες των εφυμενιακών κηρών στο τρίτο φύλλο φυτών κατά 29%, με αποτέλεσμα την αυξημένη ‘διαβρεξιμότητα’ (wettability) και συγκράτηση ζιζανιοκτόνων (Gauvrit & Gaillardon 1991). Σε συνθήκες πεγετού το παγωμένο έδαφος προκαλεί υδατικό έλλειμμα που ελαττώνει το υδατικό δυναμικό και εμποδίζει την διαπνοή και την απορρόφηση του CO₂ λόγω κλεισίματος των στομάτων (Esch & Mengel 1998). Στην ιτιά (*Salix* sp.) η μειωμένη ανοχή στον παγετό συσχετίστηκε με την αύξηση στην ποσότητα των κηρών και των *n*-αλκανίων. Οι επιφάνειες των φύλλων ήταν καλυμμένες με περισσότερους κρυστάλλους με σφαιρικό σχήμα. Τα δέντρα που παρήγαγαν αυξημένες ποσότητες κηρών και ήταν πιο ευάλωτα στο ψύχος, είχαν και πιο υδρόφοβους κηρούς με γωνίες επαφής 93°, περίπου 20° υψηλότερες από τους υπόλοιπα δέντρα (Hietala et al. 1997).

1.1.6.4 Μηχανική καταπόνηση

Σε συνθήκες μεγάλης έντασης ανέμων οι κηροί της εφυμενίδας ενδέχεται να διαβρωθούν λόγω θραύσης των κρυστάλλων, τριβής από αεροδυναμική φόρτηση, πρόσκρουση των σταγόνων της βροχής, της σκόνης, του χιονιού καθώς και λόγω της επαφής μεταξύ των φύλλων. Σε πειράματα με τα είδη *Picea stichensis* και *Pinus sylvestris* σε αεροδυναμική σήραγγα οι κηροί μετά από μία εβδομάδα έκθεσης σε ταχύτητα ανέμου 11 m s⁻¹ ήταν πεπλατυσμένοι στην περίπτωση του *P. stichensis*, και οι δομές γύρω από τα στόματα και των δύο ειδών είχαν επηρεαστεί εμφανώς. Οι κηροί μπορούν να ανασχηματιστούν μετά από μηχανική καταπόνηση, όμως το τάχος της αντικατάστασης μπορεί να μην επαρκεί για να διατηρηθούν τα κανονικά επίπεδα κηρών (van Gardingen et al. 1991).

Οι Jenks et al. (2002) μελέτησαν την εποχική ανάπτυξη των κηρών τριών ειδών, *Hosta plantaginea*, *H. lancifolia* και τον στιλπνό γονότυπο *Hosta* ‘Krossa Regal’. Η

κάλυψη των φύλλων από κηρούς αυξήθηκε κατά την περίοδο επέκτασης των φύλλων μέχρι την άνοιξη, μειώθηκε μέχρι το καλοκαίρι και αυξήθηκε ξανά από το καλοκαίρι έως το φθινόπωρο. Η ενδιάμεση μείωση εξηγήθηκε ως αποτέλεσμα της καταπόνησης από την βροχόπτωση, τον αέρα και την υψηλή θερμοκρασία που παρατηρήθηκαν κατά το χρονικό διάστημα (εβδομάδες) πριν από τις μετρήσεις. Επίσης, ανάμεσα στις μετρήσεις της άνοιξης και του καλοκαιριού υπήρξε ανθοφορία, που έχει συνδεθεί στο παρελθόν με μείωση της ποσότητας των κηρών σε αρκετά φυτά. Δεν είναι ξεκάθαρο αν οι μεγαλύτερες ποσότητες κηρών την άνοιξη πριν την ανθοφορία είναι αποτέλεσμα προσαρμογής που συμβάλλει στην προστασία του φυτού από παράγοντες βιοτικής και αβιοτικής καταπόνησης που μειώνουν την αναπαραγωγική ικανότητα του φυτού. Συγκεκριμένα συστατικά των κηρών, οι β-δικετόνες, υπήρχαν σε αφθονία και στις δύο επιφάνειες των φύλλων του 'Krossa Regal' μέχρι την άνοιξη, αλλά στη συνέχεια μειώθηκαν στην εξωτερική άνω επιφάνεια, πιθανόν λόγω μεγαλύτερης καταπόνησης. Η έκταση της διάβρωσης των κηρών ανά εποχή διαφέρει από είδος σε είδος. Στην περίπτωση του *Ginko biloba* και του *Quercus robur*, οι Neinhuis & Barthlott (1998) έδειξαν ότι οι κηροί του *Quercus robur* διαβρώνονται πολύ πιο γρήγορα από το *Ginko biloba*. Η αιτία για τις διαφορές δεν είναι ξεκάθαρη αλλά πιθανόν να σχετίζεται με το γεγονός ότι κάποιες κρυσταλλικές δομές είναι πιο εύαλwes από άλλες, ή με διαφορετική ικανότητα αναγέννησης των κηρών.

Ένα συμπέρασμα που προκύπτει από τις παραπάνω παρατηρήσεις που αφορούν την επίδραση της καταπόνησης στους κηρούς της εφυμενίδας, είναι ότι οι συνθήκες που επικρατούν στο ενδιαίτημα των φυτών που εξετάζονται είναι καθοριστικής σημασίας και πρέπει να αξιολογούνται σε οποιαδήποτε μελέτη αφορά εφυμενιακούς κηρούς.

1.2 Υδατική κατάσταση επιφανειών

1.2.1 Δημιουργία σταγόνων νερού

Στην μελέτη της υδατικής κατάστασης επιφανειών είναι χρήσιμη η διερεύνηση των δυνάμεων που συμβάλλουν στην δημιουργία των σταγόνων ή των στρώσεων του νερού που αλληλεπιδρούν με τις επιφάνειες. Το σχήμα μιας σταγόνας υγρού

καθορίζεται, υπό ιδανικές συνθήκες, από την επιφανειακή τάση του υγρού. Η κατάσταση των μορίων που βρίσκονται κοντά στην επιφάνειά της είναι διαφορετική από αυτήν των μορίων του εσωτερικού της, λόγω του ασύμμετρου περιβάλλοντος των πρώτων. Στο εσωτερικό μιας σταγόνας το κάθε μόριο του υγρού σχηματίζει δεσμούς με τα γειτονικά του μόρια, που βρίσκονται σε όλες τις κατευθύνσεις. Η συνισταμένη των δυνάμεων που δρουν πάνω σε κάθε μόριο του υγρού είναι κατά μέσο όρο μηδέν. Τα επιφανειακά μόρια, ωστόσο, δέχονται δυνάμεις μόνο από τα υποκείμενα και παράπλευρα μόρια, και άρα σχηματίζουν λιγότερους δεσμούς συνολικά από τα αντίστοιχα εσωτερικά μόρια με αποτέλεσμα να έχουν μεγαλύτερη ενέργεια (Jung 2009). Αυτή η ενέργεια εκφράζεται ποσοτικά ως επιφανειακή τάση ή ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια (γ). Επειδή η συνισταμένη των δυνάμεων που ασκούνται πάνω στα επιφανειακά μόρια έχει κατεύθυνση προς το εσωτερικό της σταγόνας του υγρού, δημιουργείται μια εσωτερική πίεση. Ως συνέπεια όλων αυτών, το υγρό τείνει να μειώσει την έκταση της επιφάνειάς του, προκειμένου να πετύχει την μικρότερη δυνατή επιφανειακή τάση. Η τάση των υγρών να σχηματίζουν σταγόνες οφείλεται σε αυτήν την επιφανειακή τάση. Υπό ιδανικές συνθήκες, ένα υγρό θα σχηματίσει σφαιρική σταγόνα, δηλαδή με το σχήμα που εξασφαλίζει το μικρότερο δυνατό εμβαδόν για δεδομένο όγκο υγρού. Υπό πραγματικές συνθήκες, εξωτερικές δυνάμεις όπως η βαρύτητα συμβάλλουν στον καθορισμό του σχήματος που θα λάβει μια σταγόνα (Yuan & Lee 2013).

Η επιφανειακή τάση είναι ουσιαστικά μέτρο της τάσης των επιφανειών να γίνουν όσο πιο μικρές είναι δυνατόν. Θερμοδυναμικά, ερμηνεύεται ως η αύξηση της ενέργειας Gibbs του συστήματος που παρατηρείται όταν η διεπιφάνεια που εξετάζεται αυξηθεί αναστρεπτά κατά ένα ελάχιστο ποσό dA υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας (T), πίεσης (p) και σύστασης (n), και εκφράζεται με την ακόλουθη εξίσωση (Lyklema 1995, Lobato 2004):

$$\gamma = \left(\frac{\delta G}{\delta A} \right)_{T,p,n} \quad (1)$$

Από αυτήν την θερμοδυναμική ερμηνεία της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας προκύπτει ότι μπορεί να εκφραστεί σε μονάδες ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας (J/m^2). Μπορεί όμως να ερμηνευθεί και ως δύναμη αντίστασης ανά μονάδα μήκους μιας στρώσης νερού στην εξάπλωσή της και την αύξηση του εμβαδού της, ή το έργο

που απαιτείται για να δημιουργηθεί μια νέα μονάδα επιφάνειας του υγρού. Επομένως, εκφράζεται και σε μονάδες δύναμης ανά μονάδα μήκους (N/m) (Hsu et al. 2011).

Οι όροι επιφανειακή τάση και ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια χρησιμοποιούνται στην σύγχρονη βιβλιογραφία εναλλακτικά. Ωστόσο, στην περίπτωση των στερεών ο όρος ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια θεωρείται πιο κατάλληλος, επειδή απαιτείται έργο προκειμένου να επιτευχθεί αύξηση του εμβαδού της επιφάνειας, λόγω των ελαστικών δυνάμεων και της πλαστικής αντίστασης του μέσου (Good 1979). Θερμοδυναμικά, η επιφανειακή τάση και η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια ορίζονται διαφορετικά (Orowan 1970, Kumikov & Khokonon 1983). Ωστόσο, όσον αφορά στην μελέτη υδρόφιλων και υδρόφοβων επιφανειών, είναι αριθμητικά ισοδύναμες έννοιες, αρκεί η θερμοκρασία και η πίεση να είναι σταθερές και να μην παρατηρείται προσρόφιση στην διεπιφάνεια στερεού-υγρού. Αν ικανοποιούνται αυτές οι συνθήκες, οι δύο έννοιες είναι ισοδύναμες (Ip & Toguri 1994, Yan et al. 2011).

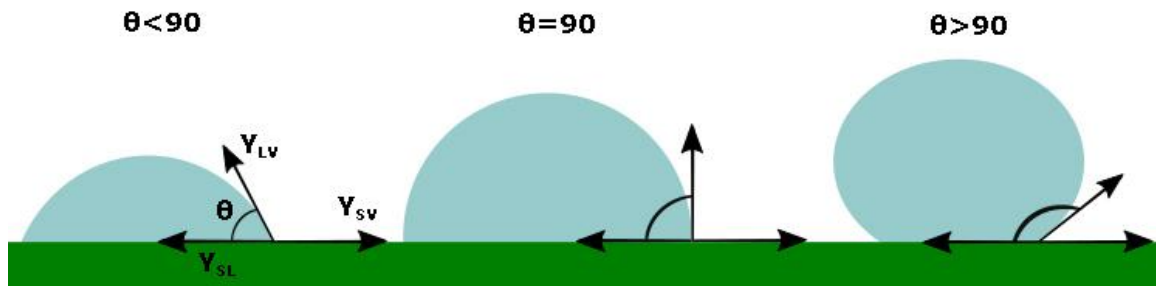
1.2.2 Γωνία επαφής

Όταν μία σταγόνα νερού ακουμπά σε ένα στερεό υπάρχουν τρεις διεπιφάνειες, μία ανάμεσα στο υγρό και το αέριο που το περιβάλλει, μία ανάμεσα στο υγρό και το στερεό, και μία ανάμεσα στο στερεό και το αέριο. Σε αυτές τις τρεις διεπιφάνειες επάγονται και οι αντίστοιχες επιφανειακές τάσεις, γ_{LV} , γ_{SL} και γ_{SV} (L,V, και S αναφέρονται στο υγρό, αέριο, και στερεό αντίστοιχα) (Nosonovsky & Bhushan 2012). Η ισορροπία ανάμεσα σε αυτές τις τάσεις είναι και το στοιχείο που καθορίζει το σχήμα της σταγόνας, το αν θα απλωθεί διαβρέχοντας την επιφάνεια ή θα παραμείνει σε μορφή σταγόνας, και την έκταση που θα καταλάβει στην επιφάνεια. Με την σειρά τους, οι επιφανειακές τάσεις καθορίζονται από τις αλληλεπιδράσεις των μορίων τους. Όταν μια επιφάνεια είναι στεγνή, η επιφανειακή τάση της είναι γ_{SV} . Στην περίπτωση που νερό έρθει σε επαφή με την επιφάνεια, μπορεί είτε να απλωθεί διαβρέχοντάς την, είτε να σχηματίσει σταγόνα. Αυτή η διάβρεξη της επιφάνειας μπορεί να εκτιμηθεί από την παράμετρο εξάπλωσης (spreading parameter), S:

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{LV} + \gamma_{SL}) \quad (2)$$

Όταν η παράμετρος είναι θετική ($S>0$), δηλαδή $\gamma_{SV} > \gamma_{LV} + \gamma_{SL}$, το υγρό τείνει να απλωθεί στην επιφάνεια του στερεού για να μειωθεί η επιφανειακή ενέργεια. Στην περίπτωση που είναι αρνητική ($S<0$), δηλαδή $\gamma_{SV} < \gamma_{LV} + \gamma_{SL}$ το υγρό διαβρέχει μερικώς την επιφάνεια του στερεού, σχηματίζοντας σταγόνα με γωνία ισορροπίας με την στερεά επιφάνεια (Εικόνα 1.4). Η τιμή της γωνίας εξαρτάται από την ισορροπία των τριών επιφανειακών τάσεων, γ_{LV} , γ_{SL} και γ_{SV} . Η γωνία αυτή ονομάζεται γωνία επαφής, και είναι αυτή που σχηματίζεται στο σημείο επαφής των τριών φάσεων (στερεού-υγρού-αερίου) ανάμεσα στις εφαιπόμενες της διεπιφάνειας υγρού-αερίου, και περιγράφεται από την εξίσωση του Young (Shirtcliffe et al. 2010, Hsu et al. 2011):

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (3)$$



Εικόνα 1.4. Γωνία επαφής σταγόνας υγρού με στερεή επιφάνεια

Ο Young ήταν ο πρώτος που πραγματοποίησε μετρήσεις γωνιών επαφής, το 1805 (Young 1805). Στο έργο του, στην πραγματικότητα δεν συμπεριέλαβε καμία μαθηματική εξίσωση, αλλά περιέγραψε με σαφήνεια την σχέση που έγινε γνωστή ως εξίσωση του Young (Lobato 2004, Yuan & Lee 2013).

Όταν μια γωνία επαφής είναι $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$, το υγρό τείνει να εξαπλωθεί στην στερεή επιφάνεια, και στην περίπτωση που το υγρό είναι νερό η επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως υδρόφιλη. Όταν η γωνία επαφής με το νερό είναι $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$, η περιοχή της επιφάνειας που διαβρέχεται περιορίζεται και η επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως υδρόφοβη. Επιφάνειες με γωνία επαφής με το νερό μεταξύ 150° και 180° χαρακτηρίζονται ως υπερυδρόφοβες, ενώ επιφάνειες με γωνία επαφής $< 10^\circ$ χαρακτηρίζονται ως υπερυδρόφιλες (Koch & Barthlott 2009). Η τιμή του $\cos \theta$

κυμαίνεται από -1 (γωνία επαφής 180°) μέχρι 1 (γωνία επαφής 0°). Από την εξίσωση του Young φαίνεται ότι υγρά με μικρή επιφανειακή τάση, γ_{LV} , τείνουν να διαβρέχουν στερεές επιφάνειες, και ότι για τις υδρόφοβες επιφάνειες ισχύει $\gamma_{SL} > \gamma_{SV}$, ενώ για τις υδρόφιλες επιφάνειες ισχύει το αντίθετο, δηλαδή $\gamma_{SL} < \gamma_{SV}$ (Hsu et al. 2011).

Μετά τον Young η επόμενη σημαντική εξέλιξη στην μελέτη της διάβρεξης των επιφανειών ήρθε από τους Dupré, που εισήγαγαν τις έννοιες του έργου της συνάφειας W^a (work of adhesion), και του έργου της συνοχής W^c (work of cohesion) (Dupré & Dupré 1869). Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας στην περίπτωση που δύο ανόμοια σώματα έρθουν σε επαφή αντιστρεπτά είναι η ελεύθερη ενέργεια της συνάφειας, $\Delta G_{1,2}^a$, ή το αντίθετο του έργου της συνάφειας, $-W_{1,2}^a$ (όπου 1,2 τα δύο ανόμοια σώματα). Για αυτή την περίπτωση, και αν υποθέσουμε ότι τα δύο σώματα είναι ένα υγρό και ένα στερεό, ισχύει η εξίσωση Dupré:

$$\Delta G_{SL}^a = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} - \gamma_{LV} = -W_{SL}^a \quad (4)$$

όπου γ_{SV} και γ_{LV} είναι οι ελεύθερες ενέργειες των διεπιφανειών των δύο σωμάτων με τον αέρα, και γ_{SL} η ελεύθερη ενέργεια της μεταξύ τους διεπιφάνειας. Το έργο συνοχής αναφέρεται σε περιπτώσεις που τα δύο σώματα που έρχονται σε επαφή σχηματίζουν ένα ενιαίο σώμα, με την διεπιφάνειά τους να 'χάνεται' φαινομενικά. Ένα στερεό, όπως η επιφάνεια ενός φύλλου, που έρχεται σε επαφή με ένα υγρό, όπως το νερό, ανήκει στην περίπτωση της συνάφειας (Good 1992, Lobato 2004).

Συνδυάζοντας την εξίσωση του Young, (3), με αυτήν των Dupré, (4), προκύπτει η ακόλουθη σχέση που είναι γνωστή ως εξίσωση Young-Dupré :

$$(1 + \cos \theta)\gamma_{LV} = -\Delta G_{SL}^a \quad (5)$$

Από τις εξισώσεις (4) και (5) προκύπτει ότι το έργο της συνάφειας ενός υγρού με μια στερεή επιφάνεια μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση (Kwok & Neumann, 1999):

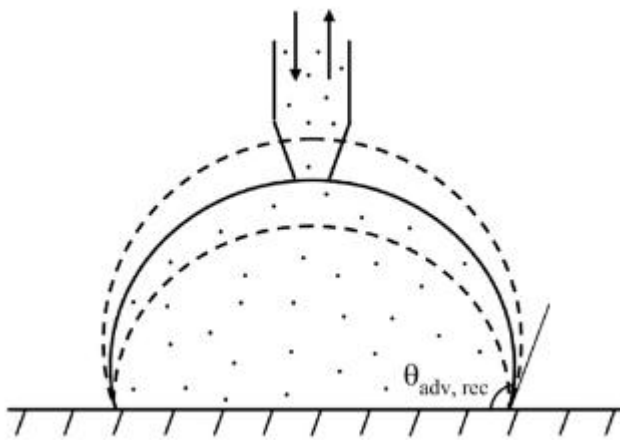
$$W_{SL}^a = (1 + \cos \theta)\gamma_{LV} \quad (6)$$

Το έργο της συνάφειας μπορεί να προσφέρει μια ποσοτικοποίηση του βαθμού συνάφειας μιας σταγόνας υγρού με μια επιφάνεια (Fernández et al. 2014).

1.2.3 Υστέρηση γωνίας επαφής

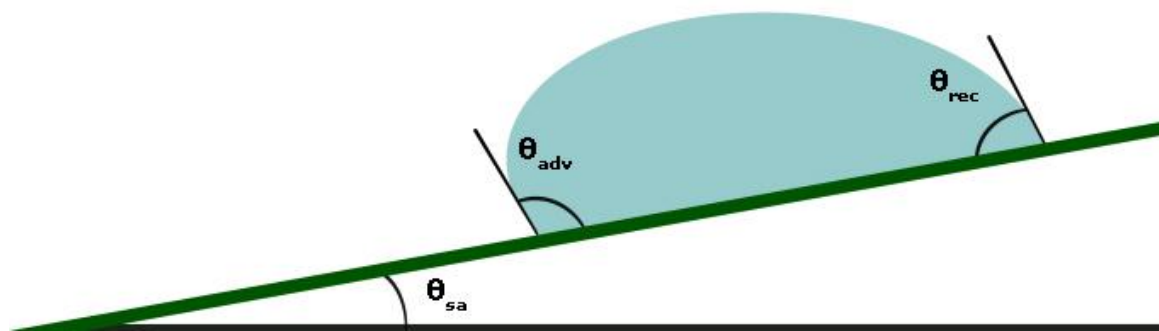
Η γωνία επαφής ενός υγρού πάνω σε στερεό, έτσι όπως περιγράφεται στην εξίσωση του Young, εξαρτάται από την ισορροπία τριών παραμέτρων, τις επιφανειακές τάσεις των διεπιφανειών του συστήματος στερεού-υγρού-αερίου. Στην πράξη, οι γωνίες επαφής που παρατηρούνται δεν είναι ίσες με αυτήν που περιγράφει ο Young. Η τραχύτητα της στερεής επιφάνειας αλλά και η χημική της σύνθεση επιδρούν στο υγρό, με τελικό αποτέλεσμα την παρατηρούμενη γωνία (Yan et al. 2011). Επίσης, το φαινόμενο της διάβρεξης μιας επιφάνειας δεν είναι απαραίτητα στατικό, αφού το υγρό μπορεί να ολισθαίνει πάνω στην επιφάνεια αλληλεπιδρώντας με αυτήν. Συνεπώς, η μέτρηση μίας μοναδικής στατικής γωνίας επαφής δεν είναι επαρκής για τον χαρακτηρισμό της συμπεριφοράς διάβρεξης μιας επιφάνειας. Από την στιγμή που το σημείο επαφής των τριών φάσεων, στερεού-υγρού-αερίου, μετακινείται, η γωνία επαφής που παρατηρείται χαρακτηρίζεται ως δυναμική. Η γωνία επαφής που σχηματίζεται καθώς ένα υγρό εξαπλώνεται σε μια στερεή επιφάνεια ονομάζεται προελαύνουσα γωνία επαφής (advancing contact angle, θ_{adv}), ενώ η γωνία επαφής που σχηματίζεται καθώς ένα υγρό υποχωρεί ονομάζεται υποχωρούσα γωνία επαφής (receding contact angle, θ_{rec}) (Εικόνα 1.5). Η διαφορά ανάμεσα στις τιμές της προελαύνουσας και της υποχωρούσας γωνίας επαφής ονομάζεται υστέρηση της γωνίας επαφής (contact angle hysteresis, CAH):

$$CAH = \theta_{hys} = \theta_{adv} - \theta_{rec} \quad (7)$$



Εικόνα 1.5. Προελαύνουσα γωνία επαφής (θ_{adv}), υποχωρούσα γωνία επαφής (θ_{rec}) σταγόνας υγρού με στερεή επιφάνεια (Bhushan & Jung 2011).

Η υστέρηση της γωνίας επαφής είναι μια παράμετρος που επάγεται από την τραχύτητα και την χημική ανομοιογένεια της επιφάνειας (Jung 2009, Hsu et al. 2011). Ένας δεύτερος τρόπος εξήγησης της υστέρησης προκύπτει με την βοήθεια μιας επιφάνειας στην οποία μπορεί να δοθεί κλίση (Εικόνα 1.6). Μια σταγόνα υγρού που βρίσκεται πάνω σε αυτήν την επιφάνεια θα ξεκινήσει να κινείται μόλις δοθεί επαρκής κλίση στην στερεή επιφάνεια. Η γωνία που σχηματίζεται στο σημείο επαφής των τριών φάσεων στην μετωπική ή μπροστινή πλευρά της σταγόνας κατά την φορά της κίνησης, είναι η προελαύνουσα γωνία επαφής. Αντίστοιχα, η γωνία που σχηματίζεται στο σημείο επαφής των τριών φάσεων στην πίσω πλευρά της σταγόνας, αντίθετα με την φορά της κίνησης, είναι η υποχωρούσα γωνία επαφής. Ουσιαστικά, κατά την φορά της κίνησης το υγρό ‘εξαπλώνεται’ και πραγματοποιείται διάβρεξη ή ύγρανση (wetting) καινούριων περιοχών της επιφάνειας, ενώ αντίθετα με την φορά της κίνησης το υγρό ‘υποχωρεί’ και παρατηρείται απώλεια διάβρεξης ή ύγρανσης (dewetting) (Nosonovsky & Bhushan 2009, Yan et al. 2011). Η γωνία που πρέπει να αποκτήσει η στερεή επιφάνεια προκειμένου η σταγόνα του υγρού να αρχίσει να κινείται, ονομάζεται γωνία ολίσθησης (sliding angle, θ_{sa})(Yan et al. 2011).



Εικόνα 1.6. Προελαύνουσα γωνία επαφής (θ_{adv}), υποχωρούσα γωνία επαφής (θ_{rec}), και γωνία ολίσθησης (θ_{sa}) σταγόνας υγρού με στερεή επιφάνεια.

Η υστέρηση της γωνίας επαφής επηρεάζεται από παράγοντες όπως η τραχύτητα της στερεής επιφάνειας και η χημική ανομοιογένειά της (Yuan & Lee 2013). Σε ιδανικές περιπτώσεις, όταν οι επιφάνειες είναι λείες και χημικά ομοιογενείς, η διαφορά της υποχωρούσας γωνίας επαφής από την προελαύνουσα θα είναι πολύ μικρή. Αντίθετα, αν παρατηρείται χημική ανομοιογένεια σε μια επιφάνεια, αυτό έχει συνήθως σαν αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής της διαφοράς των δύο γωνιών. Η υστέρηση δεν είναι αποτέλεσμα του ιξώδους του υγρού, επειδή εξακολουθεί να

παρατηρείται ακόμα και στις περιπτώσεις που η ταχύτητα της κίνησης ή της μεταβολής του όγκου της σταγόνας είναι πάρα πολύ μικρή. Η υστέρηση είναι παρόμοια με την τριβή των στερεών, που συμβαίνει ακόμα και σε πολύ μικρές ταχύτητες ολίσθησης και δεν μπορεί να μηδενιστεί. Η υστέρηση μπορεί επίσης να θεωρηθεί ως μέτρο της διάχυσης της ενέργειας κατά τον κύκλο διάβρεξης ή ύγρυνσης – απώλειας διάβρεξης ή ύγρυνσης (wetting – dewetting) (Nosonovsky & Bhushan 2009).

1.2.4 Πρότυπα διάβρεξης επιφανειών

Η εξίσωση του Young, (3), αφορά την ιδανική περίπτωση μιας στερεής επιφάνειας που είναι τελείως λεία και χημικά ομοιογενής. Στην πραγματικότητα, οι περισσότερες επιφάνειες παρουσιάζουν κάποιον παράγοντα τραχύτητας. Η διάβρεξη των επιφανειών που έχουν τραχύτητα μελετήθηκε για πρώτη φορά από τον Wenzel το 1936 (Wenzel 1936). Στην λεγόμενη κατάσταση Wenzel το τραχύ ανάγλυφο της στερεής επιφάνειας έρχεται ολόκληρο σε επαφή με το νερό της σταγόνας, η οποία εφαρμόζει στη μορφολογία της επιφάνειας (Εικόνα 1.7). Η γωνία επαφής σε αυτήν την περίπτωση περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\cos \theta_w = R_f \left[\frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \right] \quad (8)$$

όπου το R_f είναι παράγοντας τραχύτητας, που ορίζεται ως:

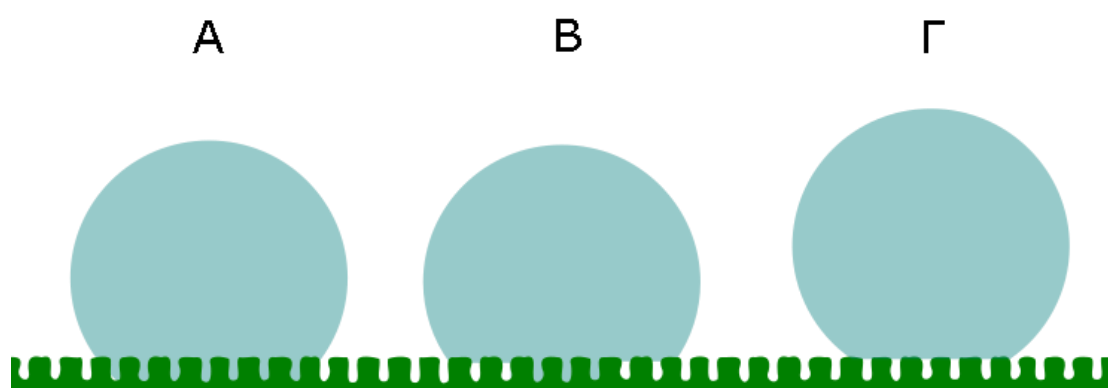
$$R_f = \frac{\text{πραγματικό εμβαδό}}{\text{προβαλλόμενο εμβαδό}} \quad (9)$$

Το προβαλλόμενο εμβαδό είναι το εμβαδό της επιφάνειας αν ήταν λεία, ενώ το πραγματικό εμβαδό περιλαμβάνει την τραχύτητα του αναγλύφου. Συνδυάζοντας την εξίσωση (8) με την εξίσωση του Young, (3), προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση:

$$\cos \theta_w = R_f \cos \theta_0 \quad (10)$$

όπου θ_w είναι η γωνία επαφής σύμφωνα με το πρότυπο Wenzel, και θ_0 η γωνία επαφής σύμφωνα με το πρότυπο του Young (Bhushan & Jung 2011, Hsu et al. 2011,

Yan et al. 2011). Από τον ορισμό του παράγοντα τραχύτητας μπορούμε να συμπεράνουμε ότι θα ισχύει πάντα $R_f > 1$. Ακολούθως θα ισχύουν επίσης $\theta_w < \theta_0 < 90^\circ$ και $\theta_w > \theta_0 > 90^\circ$, όπου θ_0 η γωνία επαφής που θα είχε η σταγόνα αν έπεφτε σε λεία επιφάνεια. Δηλαδή, η τραχύτητα μίας στερεής επιφάνειας ουσιαστικά ‘ενισχύει’ τις ‘υδρόφοβες’ ή τις ‘υδρόφιλες’ ιδιότητές της (Hsu et al. 2011).



Εικόνα 1.7. Πρότυπα διάβρεξης επιφανειών: Α) Πρότυπο Wenzel, Β) Ενδιάμεση κατάσταση, Γ) Πρότυπο Cassie-Baxter.

Το πρότυπο Wenzel μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης για την εξήγηση της μεταβολής της υστέρησης της γωνίας επαφής καθώς αυξάνεται η επιφανειακή τραχύτητα. Αυτό που παρατηρείται είναι μια αρχική απότομη μείωση της τιμής της υποχωρούσας γωνίας επαφής, που μπορεί να εξηγηθεί αν υποθέσουμε ότι το νερό, επειδή βρίσκεται σε πλήρη επαφή με το τραχύ ανάγλυφο του στερεού, έχει συνάφεια με την επιφάνεια. Σε μεγαλύτερες τιμές τραχύτητας, η κατάσταση αλλάζει τελείως, και η τιμή της υποχωρούσας γωνίας αυξάνει απότομα μαζί με την τιμή της προελαύνουσας. Το πρότυπο Wenzel δεν επαρκεί για να ερμηνευθεί αυτή η αύξηση (Johnson & Dettre 1964).

Ενώ το πρότυπο Wenzel περιγράφει μια ομοιογενή διάβρεξη της στερεής επιφάνειας, με το υγρό να διεισδύει στο ανάγλυφο, υπάρχουν περιπτώσεις που μπορεί να παγιδευτεί αέρας ανάμεσα στο στερεό και το υγρό. Αυτό το φαινόμενο ετερογενούς διάβρεξης περιγράφεται από το πρότυπο Cassie-Baxter (Cassie & Baxter 1944) (Εικόνα 1.7). Με την αύξηση της επιφανειακής τραχύτητας το υγρό κάποια στιγμή παύει να ακολουθεί το ανάγλυφο της επιφάνειας, επειδή ισχύει $\gamma_{SL} > \gamma_{SV}$ για υδρόφοβες επιφάνειες. Αν παραμείνει αέρας ανάμεσα στο στερεό και το υγρό, αυτό

έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ενέργειας του συστήματος. Σύμφωνα με αυτήν την θεωρία, η γωνία επαφής δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση Cassie:

$$\cos \theta = f_{SL} \cos \theta_0 + f_{VL} \cos \theta_V \quad (11)$$

όπου θ_0 η γωνία επαφής στην επιφάνεια αν ήταν λεία, θ_V η γωνία επαφής με τον παγιδευμένο αέρα, και f_{SL} και f_{VL} κλάσματα αέρα και στερεού, αντίστοιχα, της συνολικής περιοχής που καλύπτονται από την σταγόνα του υγρού ($f_{SL} + f_{VL}=1$). Για την γωνία επαφής θ_V ισχύει $\theta_V = 180^\circ$, και επομένως $\cos \theta_V = -1$, αφού θεωρείται ότι ένα σταγονίδιο υγρού που αιωρείται σχηματίζει σφαίρα. Συνεπώς, από την εξίσωση (11), σε συνδυασμό με την εξίσωση Wenzel, (10), προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση Cassie-Baxter (Nosonovsky & Bhushan 2009, Yan et al. 2011):

$$\cos \theta_{CB} = R_f f_{SL} \cos \theta_0 - 1 + f_{SL} \quad (12)$$

Από την εξίσωση (12), συμπεραίνεται ότι όσο μικρότερη περιοχή μιας σταγόνας βρίσκεται σε επαφή με την στερεή επιφάνεια, τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η γωνία επαφής της. Σε αντίθεση με το πρότυπο Wenzel, εδώ αν δοθεί τραχύτητα σε μια λεία επιφάνεια, η γωνία επαφής ενός υγρού μπορεί να αυξηθεί ακόμα κι αν αρχικά είναι μικρότερη των 90° . Δηλαδή η επιφανειακή τραχύτητα πάντα ενισχύει την ‘υδρόφοβη’ ιδιότητά της (Hsu et al. 2011). Η εξίσωση Cassie-Baxter είναι πιο κατάλληλη για την ερμηνεία της πολυεπίπεδης τραχύτητας ιεραρχικών επιφανειακών δομών, που μορφολογικά προσεγγίζουν καλύτερα το φυσικό πρότυπο υπερυδρόφοβων επιφανειών (Koch et al 2008, Yan et al. 2011).

Πιο πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι τα πρότυπα Wenzel και Cassie-Baxter είναι σωστά μόνο αν το μέγεθος της σταγόνας είναι επαρκώς μεγάλο σε σύγκριση με την κλίμακα της τραχύτητας της επιφάνειας (Wolansky & Marmur 1999, Brandon et al. 2003). Γενικότερα η υστέρηση της γωνίας επαφής όταν η διάβρεξη ακολουθεί το πρότυπο Cassie-Baxter είναι μικρότερη σε σύγκριση με την διάβρεξη που ακολουθεί το πρότυπο Wenzel, και επομένως είναι πιθανό ότι η κατάσταση Cassie-Baxter είναι πιο σταθερή (Callies & Quéré 2005). Επίσης, είναι δυνατόν να παρατηρηθεί μετάβαση μεταξύ των δύο καταστάσεων, της ομοιογενούς διάβρεξης που περιγράφει το πρότυπο Wenzel και της ετερογενούς διάβρεξης που περιγράφει το πρότυπο Cassie-Baxter υπό ορισμένες συνθήκες (Yan et al. 2011).

Ιδιαίτερα στην περίπτωση των υπερυδροφобων επιφανειών, δηλαδή επιφάνειες όπου η στατική γωνία επαφής με το νερό είναι πάνω από 150° , η μέτρηση της υστέρησης είναι απαραίτητη για να διαπιστωθεί η σταθερότητα της υπερυδροφобης κατάστασης. Για να θεωρηθεί η υπερυδροφобη κατάσταση μιας επιφάνειας σταθερή, θα πρέπει να συνδυάζεται με όσο το δυνατόν μικρότερη τιμή της υστέρησης γωνίας επαφής ($\theta_{hys} < 5^\circ$). Αν σε μια επιφάνεια η προελαύνουσα γωνία επαφής είναι $\theta_{adv} > 150^\circ$, αλλά η υποχωρούσα γωνία επαφής είναι $\theta_{rec} < 150^\circ$, τότε είναι πιθανό να αλλάξει η κατάσταση της διάβρεξης. Τέτοιες επιφάνειες δεν θεωρούνται πραγματικά υπερυδροφобες. Συνεπώς, για τον χαρακτηρισμό της διάβρεξης μιας επιφάνειας είναι απαραίτητη η μέτρηση όχι μόνο της στατικής γωνίας επαφής, αλλά και της προελαύνουσας και της υποχωρούσας γωνίας επαφής (Nosonovsky & Bhushan 2009, Yan et al. 2011).

Οι παράγοντες που μπορούν να συμβάλλουν στην μετάβαση της κατάστασης διάβρεξης μιας επιφάνειας από το πρότυπο Cassie-Baxter στο πρότυπο Wenzel είναι πολλοί. Επειδή η ενέργεια του συστήματος στην κατάσταση Cassie-Baxter είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με αυτήν του συστήματος στην κατάσταση Wenzel, είναι πιο σύνηθες να παρατηρείται η μετάβαση από την κατάσταση Cassie-Baxter στην κατάσταση Wenzel, παρά το αντίθετο που είναι σπάνιο φαινόμενο. Εξωτερικές διαταραχές, όπως κραδασμοί ή πίεση είναι ένας τρόπος που μπορεί να πραγματοποιηθεί η προαναφερθείσα μετάβαση (Lafuma & Quéré 2003, McHale et al. 2005, Liu & Lange 2006, Bormashenko et al. 2007a,b). Το βάρος της σταγόνας είναι μια παράμετρος που έχει προταθεί ως παράγοντας που οδηγεί στην μετάβαση όταν το βάρος της ξεπεράσει την επιφανειακή τάση στο σημείο επαφής των τριών φάσεων (Extrand 2003). Ως 'μεταβατικοί' παράγοντες έχουν επίσης προταθεί ο τρόπος σχηματισμού της σταγόνας (Patankar 2004), η κυρτότητα της σταγόνας (Quéré 2005), η μερική εξάτμιση της σταγόνας (McHale et al. 2005) και άλλοι παράγοντες (Ishino & Okumura 2006, Nosonovsky 2007, Bormashenko et al. 2007a,b, Nosonovsky & Bhushan 2008). Ο μηχανισμός με τον οποίο συμβαίνει αυτό το φαινόμενο δεν έχει ακόμα ξεκαθαριστεί (Nosonovsky & Bhushan 2009).

1.2.5 Ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια

1.2.5.1 Εισαγωγή

Η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια είναι μια παράμετρος που επηρεάζει διαδικασίες της επιφάνειας όπως είναι η προσρόφηση, η διάβρεξη και η συνάφεια (Ginld et al. 2001). Η μέτρηση της επιφανειακής τάσης των υγρών και των αερίων είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί πειραματικά, και για αρκετά υγρά οι τιμές είναι γνωστές (Lobato 2004). Στην περίπτωση των στερεών, ωστόσο, η απευθείας μέτρηση της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας δεν είναι δυνατόν να γίνει. Αντί αυτού, η τιμή της προσεγγίζεται έμμεσα, μέσω του υπολογισμού της γωνίας επαφής διαφορετικών υγρών με μια επιφάνεια. Ο υπολογισμός της βασίζεται στην εξίσωση του Young, (3), που μπορεί να γραφεί και ακολούθως:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (13)$$

όπου θ η γωνία επαφής κατά την ισορροπία του συστήματος υγρού-στερεού και γ_{LV} , γ_{SV} , και γ_{SL} η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια των διεπιφανειών υγρού-αερίου, στερεού-αερίου και στερεού-υγρού. Σε αυτήν την εξίσωση υπάρχουν δύο άγνωστοι, γ_{SV} , και γ_{SL} .

Για τον υπολογισμό των δύο παραμέτρων, γ_{SV} , και γ_{SL} , υπάρχουν αρκετές μέθοδοι. Μια από τις πιο σημαντικές προσεγγίσεις ήταν αυτή του Zisman (Zisman 1963). Η μέθοδος που ανέπτυξε βασίστηκε στον υπολογισμό της γωνίας επαφής που σχηματίζει μια σειρά υγρών πάνω σε στερεές επιφάνειες μικρής ενέργειας. Από αυτές τις μετρήσεις κατασκεύασε γραφική παράσταση με τα συνημίτονα των γωνιών επαφής έναντι της επιφανειακής τάσης, γ_{LV} , του κάθε υγρού. Η γραμμική σχέση των δύο μεγεθών περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\cos \theta = 1 - b(\gamma_{LV} - \gamma_{SV}) \quad (14)$$

όπου b είναι η κλίση της γραμμής παλινδρόμησης που προκύπτει. Σύμφωνα με την θεωρία του Zisman, η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια ενός στερεού είναι ίση με την επιφανειακή τάση ενός υγρού ικανού να διαβρέξει πλήρως την επιφάνεια, δηλαδή να σχηματίσει γωνία επαφής $\theta = 0^\circ$. Την ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια αυτή την

ονόμασε κρίσιμη ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια (γ_c). Από την εξίσωση (14) για $\cos \theta = 1$ ($\theta = 0^\circ$) προκύπτει η τιμή της επιφανειακής τάσης αυτού του υγρού, που είναι και ίση με την ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια της στερεής επιφάνειας (Ginld et al. 2001, Żenkiewicz 2007). Σήμερα η μέθοδος δεν χρησιμοποιείται συνήθως λόγω ανεπαρκούς θεωρητικής δικαιολόγησης και της χρονοβόρας πειραματικής διαδικασίας που απαιτεί (Żenkiewicz 2007).

Μετά από την εργασία του Zisman προέκυψαν δύο κατηγορίες προσεγγίσεων του προβλήματος. Η μια κατηγορία βασίζεται σε καταστατική εξίσωση και απαιτεί την μέτρηση γωνίας επαφής ενός μόνο υγρού. Η δεύτερη κατηγορία βασίζεται στον διαχωρισμό της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας σε επιμέρους τμήματα, και απαιτεί μέτρηση γωνιών επαφής με δύο ή τρία υγρά ανά περίπτωση (Ginld et al. 2001).

Στην πρώτη κατηγορία ανήκει η προσέγγιση που είναι γνωστή ως μέθοδος Neumann (Neumann et al. 1974). Από τους υπολογισμούς του Neumann και των συνεργατών του προέκυψε η ακόλουθη καταστατική εξίσωση για την διεπιφανειακή τάση υγρών-στερεών:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - 2\sqrt{\gamma_{LV}\gamma_{SV}} e^{-\beta(\gamma_{LV}-\gamma_{SV})^2} \quad (15)$$

όπου β είναι μια εμπειρική σταθερά. Ο υπολογισμός της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας με αυτήν την μέθοδο δεν δίνει πληροφορίες για τα επιμέρους τμήματά της (Gindl et al. 2001, Hejda et al. 2010).

Η δεύτερη κατηγορία προσεγγίσεων βασίζεται στην ιδέα ότι η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια καθορίζεται από αλληλεπιδράσεις στην διεπιφάνεια υγρού-στερεού που εξαρτώνται από τις ιδιότητες και των δύο μέσων. Ο πρώτος που χρησιμοποίησε μια τέτοια προσέγγιση ήταν ο Fowkes (Fowkes 1964, 1972, 1987) που χώρισε την ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια σε επιμέρους τμήματα που αφορούν αλληλεπιδράσεις πολικές, δυνάμεων διασποράς, υδρογόνου, επαγωγής, οξέων-βάσεων και άλλες. Η θεωρία του Fowkes εξελίχθηκε από τους Owens και Wendt (Owens & Wendt 1969) που ένωσαν τα περισσότερα τμήματα μεταξύ τους, καταλήγοντας με δύο, τις πολικές αλληλεπιδράσεις, και τις δυνάμεις διασποράς.

Ο Wu επίσης διαχώρισε την ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια σε δύο τμήματα, το πολικό, και αυτό των δυνάμεων διασποράς, χρησιμοποιώντας μια διαφορετική

μέθοδο με βάση αρμονικό μέσο των αλληλεπιδράσεων (16) αντί για το γεωμετρικό μέσο (17) που χρησιμοποίησαν οι Owens και Wendt (Wu 1971, 1973).

$$H = \frac{n}{\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} + \dots + \frac{1}{x_n}} \quad (16)$$

$$G = \sqrt[n]{x_1 x_2 \dots x_n} \quad (17)$$

όπου $x_1, x_2, \dots, x_n$ πραγματικοί θετικοί αριθμοί, H ο αρμονικός μέσος, και G ο γεωμετρικός μέσος.

1.2.5.2 Προσέγγιση van Oss-Chaudhury-Good

Μια πιο πρόσφατη προσέγγιση, είναι αυτή των van Oss, Chaudhury και Good (van Oss et al. 1986, 1987, 1988a,b). Σε αυτήν την μέθοδο έγινε διαχωρισμός της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας σε δύο τμήματα, ένα που περιλαμβάνει τις πιο μακρινές αλληλεπιδράσεις των δυνάμεων London, Keesom και Debye, που συνολικά ονομάστηκε τμήμα Lifshitz-van der Waals (γ^{LW}), και ένα που περιλαμβάνει τις κοντινές αλληλεπιδράσεις οξέων βάσεων (γ^{AB}).

1.2.5.2.1 Αλληλεπιδράσεις Lifshitz-van der Waals (LW)

Ο Ολανδός φυσικός van der Waals το 1873, κατά την μελέτη των αποκλίσεων στην συμπεριφορά των αερίων στην πράξη, από τον ιδανικό νόμο των αερίων, πρότεινε την ύπαρξη μη-ομοιοπολικών δεσμών και μη-ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ ουδέτερων ατόμων και μορίων (van Oss 2006). Αυτές οι δυνάμεις, που έγιναν γνωστές ως δυνάμεις van der Waals, είναι λιγότερο ισχυρές από τις δυνάμεις Coulomb ή τους δεσμούς υδρογόνου, αλλά υπάρχουν παντού και είναι πάντα ελκτικές δυνάμεις ανάμεσα σε όμοια μόρια (Lobato 2004).

Οι δυνάμεις van der Waals προέρχονται από τρεις ξεχωριστές αλληλεπιδράσεις (Israelachvili 2011):

- Τις αλληλεπιδράσεις προσανατολισμού. Ο Keesom έδειξε ότι ένα μόνιμο μοριακό ηλεκτρικό δίπολο δημιουργεί ηλεκτρικό πεδίο, με συνέπεια να επηρεάζει τον προσανατολισμό άλλων μονίμων διπόλων με τέτοιο τρόπο που να έλκονται από το πρώτο.
- Τις αλληλεπιδράσεις επαγωγής. Ο Debye παρατήρησε ότι το ηλεκτρικό πεδίο ενός μόνιμου διπόλου επάγει την δημιουργία ενός διπόλου σε ένα πολώσιμο άτομο ή και ο προσανατολισμός του νέου διπόλου θα είναι τέτοιος ώστε να έλκεται από το πρώτο δίπολο.
- Τις αλληλεπιδράσεις διασποράς, που περιγράφηκαν από τον London. Ένα δίπολο που έχει προέλθει από στιγμιαία ασυμμετρία της κατανομής του ηλεκτρονιακού νέφους του ατόμου ή μορίου, επάγει την δημιουργία άλλων διπόλων στα γύρω άτομα ή μόρια, τα οποία θα έλκονται από το πρώτο.

Από αυτά τα τρία είδη αλληλεπιδράσεων, τα πρώτα δύο απαιτούν την ύπαρξη μόνιμων διπόλων στα μόρια ενός υλικού, και κατά συνέπεια δεν υπάρχουν σε όλα τα υλικά. Αντίθετα, για τις αλληλεπιδράσεις London αρκεί η ύπαρξη ηλεκτρονίων και συνεπώς υπάρχουν σε όλα τα υλικά. Επειδή όλα τα άτομα και μόρια είναι εν δυνάμει προσωρινά πολώσιμα, οι δυνάμεις διασποράς London είναι οι κυρίαρχες δυνάμεις σε πολλά συστήματα. Σε φαινόμενα όπως αυτά της συνάφειας, της επιφανειακής τάσης, της διάβρεξης και των ιδιοτήτων των αερίων και υγρών, οι δυνάμεις διασποράς παίζουν σημαντικό ρόλο (Vial & Carré 1991, Bergström 1997, Yildirim 2001). Ο E. Lifshitz (Lifshitz 1955, Dzyaloshinskii et al. 1961) υπολόγισε την ενέργεια των αλληλεπιδράσεων αυτών με μια προσέγγιση που βασίζεται στην κβαντική ηλεκτροδυναμική θεωρία (Israelachvili & Ninham 1977, Lobato 2004).

Χρησιμοποιώντας την προσέγγιση του Lifshitz για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων van der Waals, ο Chaudhury απέδειξε πειραματικά το 1984 ότι η συνεισφορά της διασποράς (London), επαγωγής (Debye) και διπόλων (Keesom) στο Lifshitz-van der Waals τμήμα της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας, γ^{LW} , μπορούν να προστεθούν δίνοντας το σύνολο των μη-πολικών ή Lifshitz-van der Waals αλληλεπιδράσεων (Chaudhury 1984):

$$\gamma^{LW} = \gamma^L + \gamma^D + \gamma^K \quad (18)$$

1.2.5.2.2 Αλληλεπιδράσεις οξέων-βάσεων Lewis (AB)

Εκτός από τις μη-πολικές αλληλεπιδράσεις, που συνολικά αποτελούν τις αλληλεπιδράσεις Lifshitz-van der Waals, υπάρχουν και πολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο μέσων. Η κυριότερη τέτοια αλληλεπίδραση είναι οι δεσμοί υδρογόνου, όπου υπάρχουν δότες και δέκτες (van Oss 2006). Οι πολικές επιφανειακές αλληλεπιδράσεις δεν αφορούν μόνο δεσμούς υδρογόνου, αλλά περιλαμβάνουν όλες τις περιπτώσεις που μόρια δέχονται και δίνουν ηλεκτρόνια, σύμφωνα με την γενικότερη θεωρία περί οξέων και βάσεων του G.N.Lewis (van Oss et al. 1986, 1987, 1988a, Fowkes 1987).

1.2.5.2.3 Υπολογισμός τμημάτων ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας

Τα πολικά και μη-πολικά τμήματα της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας μπορούν να προστεθούν (van Oss et al. 1987, 1988b) ως ακολούθως:

$$\gamma^{Total} = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (19)$$

όπου γ^{LW} η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια που οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις Lifshitz-van der Waals, και γ^{AB} αντίστοιχα για τις αλληλεπιδράσεις οξέων-βάσεων (acid-base).

Το τμήμα της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας που περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις οξέων-βάσεων, μπορεί να εκφραστεί ακολούθως (Mohammed-Ziegler et al. 2004):

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (20)$$

Επίσης, για μια διεπιφάνεια υγρού-στερεού, ισχύει (van Oss 1993, 2006):

$$\gamma_{sl}^{LW} = \left(\sqrt{\gamma_{lv}^{LW}} - \sqrt{\gamma_{sv}^{LW}} \right)^2 \quad (21)$$

και

$$\gamma_{sl}^{AB} = 2 \left(\sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{sv}^-} + \sqrt{\gamma_{lv}^+ \gamma_{lv}^-} - \sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{lv}^-} - \sqrt{\gamma_{sv}^- \gamma_{lv}^+} \right) \quad (22)$$

όπου τα s, l, και v αναφέρονται στην στερεή, υγρή, και αέρια φάση, το γ^+ δηλώνει την όξινη παράμετρο (δέκτη ηλεκτρονίων) και το γ^- την βασική παράμετρο (δότη ηλεκτρονίων) της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας.

Συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις (20), (21), και (22), με την εξίσωση του Young (13), προκύπτει η ακόλουθη σχέση:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_{lv} = 2 \left(\sqrt{\gamma_{sv}^{LW} \gamma_{lv}^{LW}} + \sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{lv}^-} + \sqrt{\gamma_{sv}^- \gamma_{lv}^+} \right) \quad (23)$$

Αυτή η σχέση είναι μια εξίσωση με τρεις αγνώστους (γ_{sv}^{LW} , γ_{sv}^+ , γ_{sv}^-), και συνεπώς απαιτούνται μετρήσεις γωνιών επαφής (θ) τριών ξεχωριστών υγρών. Το ένα υγρό θα πρέπει να είναι μη-πολικό, και τα άλλα δύο πολικά. Για το μη-πολικό υγρό, οι τιμές γ_{lv}^- , και γ_{lv}^+ θα είναι μηδέν, απλοποιώντας την εξίσωση και διευκολύνοντας τον υπολογισμό του Lifshitz-van der Waals τμήματος της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας ακολούθως (Mohammed-Ziegler et al. 2004):

$$\gamma_{sv}^{LW} = 0.25 \gamma_{dv}^{LW} (1 + \cos \theta_d)^2 \quad (24)$$

όπου d το μη-πολικό υγρό που χρησιμοποιείται. Από τα πιο συνήθη υγρά που χρησιμοποιούνται για αυτόν το σκοπό είναι το δι-ιωδομεθάνιο (diiodomethane), και για αυτόν τον λόγο επιλέχθηκε ο συγκεκριμένος συμβολισμός.

Αφού υπολογιστεί το Lifshitz-van der Waals τμήμα της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας, οι μετρήσεις των γωνιών επαφής των άλλων δύο υγρών μπορούν να χρησιμοποιηθούν, με τελική κατάληξη δύο εξισώσεις με δύο αγνώστους. Η επίλυση αυτών των εξισώσεων δίνει τις τιμές της όξινης και της βασικής παραμέτρου της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας της διεπιφάνειας υγρού-στερεού (γ_{sv}^+ και γ_{sv}^-). Από αυτές τις παραμέτρους μπορεί ακολούθως να υπολογιστεί και η τιμή του συνόλου του πολικού τμήματος γ_{sl}^{AB} από την εξίσωση (20).

Ο υπολογισμός της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας σε επιφάνειες φύλλων γίνεται κυρίως τα τελευταία 10 χρόνια περίπου από ερευνητικές ομάδες που μελετούν

τις ιδιότητες επιφανειών σαρκοφάγων φυτών (Gorb et al. 2004, Gorb & Gorb 2006, 2009), την απορρόφηση αγροχημικών από φυτικές επιφάνειες (Khayet & Fernández 2012, Fernández & Khayet 2015), και γενικότερα την υδατική κατάσταση φυλλικών επιφανειών (Fernández et al. 2011, 2014, Wang et al. 2014).

1.2.6 Διάβρεξη βιολογικών επιφανειών

Η διάβρεξη (wetting) περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο έρχεται ένα υγρό σε επαφή με μια στερεή επιφάνεια (Koch & Barthlott 2009). Από τότε που παρατηρήθηκαν επιφάνειες με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά διάβρεξης σε φυτά, οι δομές αυτών των επιφανειών έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών. Η διερεύνηση αυτών των δομών αποκάλυψε την ύπαρξη ιεραρχικών δομών σε αυτές τις επιφάνειες, με μικρο- και νανοδομές να παίζουν σημαντικό ρόλο στον βαθμό διάβρεξης της επιφάνειας (Zhang et al. 2012). Στην φύση βρέθηκαν και άλλες επιφάνειες με διαφορετικές ιδιότητες, όπως η αυτοκαθαριζόμενη επιφάνεια των φύλλων του λωτού (*Nelumbo nucifera*), η ανισοτροπική αποδιάβρεξη (dewetting) φύλλων ρυζιού και φτερών πεταλούδων (Barthlott & Neinhuis 1997, Feng et al. 2002, Gao & Jiang 2004, Solga et al. 2007, Mei et al. 2011), οι υπερυδρόφοβες δυνάμεις στα πόδια των εντόμων του γένους *Gerris*, ο μηχανισμός προσκόλλησης των *Gekko gecko*, τα χρώματα των φτερών του παγωνιού, πεταλούδων και μερικών σκαθαριών, και το δομικό χρώμα των πετάλων του ρόδου (Srinivasarao 1999, Shi et al. 2007, Murphy et al. 2009, Wei et al. 2009, Feng et al. 2010, Kamperman et al. 2010).

Η προσαρμογή των φυτικών επιφανειών στα διάφορα ενδιαιτήματα έχει αναδείξει τεράστια δομική πολυμορφία και την ανάπτυξη προστατευτικών, πολυλειτουργικών διεπιφανειών. Η ποικιλομορφία που παρατηρείται στις φυτικές επιφάνειες βασίζεται στην ποικιλία των κυτταρικών σχημάτων, μικρο- και νανοδομών στις επιφάνειες των κυττάρων, και από τον σχηματισμό πολυκυτταρικών δομών. Η μικρομορφολογία των φυτικών επιφανειών οφείλεται στο περίγραμμα και το ανάγλυφο των επιδερμικών κυττάρων (Koch et al. 2008).

Στα φυτά, δύο είδη δομών στις επιφάνειες των κυττάρων είναι συνήθη, οι επιεφυμενικοί κηροί και σχηματισμοί της εφυμενίδας (Koch et al. 2008). Η χημική σύσταση των κηρών παρουσιάζει μεγάλη ποικιλομορφία ανάμεσα στα είδη, τα όργανα ενός είδους, και κατά την οντογένεση των οργάνων (Jeffree 2006, Jetter et al.

2006). Ο δεύτερος τρόπος δόμησης της επιφάνειας των κυττάρων αφορά σε σχηματισμούς της εφυμενίδας. Αυτές οι δομές της εφυμενίδας έχουν βρεθεί σχεδόν σε όλες τις υπέργειες επιφάνειες των φυτών, αλλά είναι πιο συνήθεις στα πέταλα των ανθέων και στην επιφάνεια καρπών. Συναντώνται ως αναδιπλώσεις που οφείλονται στην ίδια την εφυμενίδα, στο κυτταρικό τοίχωμα που βρίσκεται από κάτω της, ή σε υποεφυμενικά ένθετα (Barthlott & Ehler 1977, Koch & Barthlott 2009).

Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε περισσότερα από 200 φυτά με υδρόφοβα φύλλα, βρέθηκε ότι τα περισσότερα διέθεταν ιεραρχικές δομές, που σχηματίζονταν από τα επιδερμικά κύτταρα σε συνδυασμό με εφυμενικούς κηρούς διαφόρων σχημάτων (Neinhuis & Barthlott 1997). Σε πολλές φυτικές επιφάνειες εμφανίζεται πολυεπίπεδη τραχύτητα που οφείλεται σε επιδερμικά κύτταρα, τρίχες, και τρισδιάστατους εφυμενικούς κηρούς (Neinhuis & Barthlott 1997, Herminghaus 2000, Wagner et al. 2003, Fürstner et al. 2005). Παραδείγματα τέτοιων ιεραρχικών δομών βρίσκονται σε φύλλα *Leymus arenarius*, *Colocasia esculata*, καθώς και στην γνωστή περίπτωση του *Nelumbo nucifera* όπου η επιφανειακή ιεραρχική δομή αποτελείται από υδρόφοβους σωληνοειδείς κηρούς, με τυχαίο ποσανατολισμό, πάνω σε θηλώδη κύτταρα. Αυτή η δομή καθιστά την συγκεκριμένη επιφάνεια, εκτός από υπερυδρόφοβη, και αυτοκαθαριζόμενη. Οι σταγόνες του νερού ολισθαίνουν πολύ εύκολα πάνω στην επιφάνεια ‘μαζεύοντας και μεταφέροντας’ οτιδήποτε σωματίδιο υπάρχει εκεί (Barthlott & Neinhuis 1997).

Άλλα φυτά, όπως τα *Alchemilla vulgaris*, *Solanum lycopersicum* και *Dicliptera suberecta* έχουν φύλλα και μίσχους καλυμμένα από τρίχωμα. Οι τρίχες έχουν αναλογία μήκους – διαμέτρου >100 , και οι σταγόνες του νερού σχηματίζουν τέλεια σφαιρικά σχήματα ακουμπώντας πάνω σε αυτές τις τρίχες, χωρίς να έρχονται σε επαφή με την εφυμενίδα του φύλλου (Otten & Herminghaus 2004, Hsu et al. 2011). Φύλλα με κηρώδεις τρίχες είναι επίσης αποτελεσματικά στην απώθηση του νερού, όπως στις περιπτώσεις φύλλων *Salvinia auriculata* και *Pistia stratiotes*. Οι τρίχες στα φύλλα της *Salvinia auriculata* έχουν ύψος αρκετά εκατοντάδων μικρομέτρων και καλύπτονται από υδρόφοβους κρυσταλλικούς κηρούς (Koch & Barthlott 2009). Οι φυλλικές επιφάνειες της *Salvinia auriculata* μπορούν να παραμείνουν κάτω από την επιφάνεια του νερού για 17 ημέρες, διατηρώντας ένα στρώμα αέρα (Cerman et al. 2009). Υπερυδρόφοβες επιφάνειες που οφείλονται σε τρίχες συναντώνται και σε

ζωικούς οργανισμούς, όπως στις περιπτώσεις υδρόβιων σκαθαριών και αραχνών (Genzer & Marmur 2008).

Υπερυδρόφοβες επιφάνειες βρίσκονται συχνά σε φυτά υγροτόπων (Neinhuis & Barthlott 1997), όπου επικρατούν συνθήκες μεγάλης σχετικής υγρασίας που ευνοούν την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Οι υπερυδρόφοβες επιφάνειες αποτρέποντας τον σχηματισμό στρώσεων νερού, προσφέρουν προστασία έναντι παθογόνων μικροοργανισμών (Stosch et al. 2007), και ταυτόχρονα διευκολύνουν της ανταλλαγή αερίων στο φύλλο. Σημειώνεται πως το CO₂ διαχέεται 10.000 φορές πιο αργά διαμέσου του νερού από ότι στον αέρα (Brewer et al. 1991, Ishibashi & Terashima 1995). Τα στρώματα αέρα που δημιουργούνται από υπερυδρόφοβες επιφάνειες φύλλων που βρίσκονται βυθισμένα στο νερό, ευνοούν την ανταλλαγή αερίων από αυτά τα φύλλα και επομένως την φωτοσύνθεση και διαπνοή (Colmer & Pedersen 2008).

Στην φύση, εκτός από υδρόφοβες φυτικές επιφάνειες, συναντώνται και υδρόφιλες. Οι υπερυδρόφιλες επιφάνειες φυτών διαχωρίζονται σε αυτές που είναι μονίμως διαβρεγμένες, αυτές που απορροφούν νερό από τις επιφάνειές τους και αυτές που επιτρέπουν το νερό να απλωθεί σε όλη την επιφάνειά τους (Koch & Barthlott 2009). Μονίμως διαβρεγμένες επιφάνειες συναντώνται σε φυτά που βρίσκονται βυθισμένα στο νερό. Σε αυτά τα φυτά τα φύλλα έχουν σχετικά λεία επιφάνεια κυττάρων και απουσιάζουν οι τρισδιάστατοι κηροί, τα θηλοειδή κύτταρα και οι τρίχες (Neinhuis & Barthlott 1997). Φυτά που απορροφούν νερό από τις επιφάνειές τους διαθέτουν κατάλληλες δομές όπως πόρους, πορώδεις επιφάνειες, και πολυκύτταρες τρίχες (Koch & Barthlott 2009).

Γενικότερα, η υδατική κατάσταση των φυλλικών επιφανειών είναι σημαντική για τον έλεγχο φυτικών ασθενειών (Bradley et al. 2003), για την φωτοσύνθεση (Hanba et al. 2004), και τις διαδικασίες ανταλλαγής αερίων του φύλλου, που επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό όταν υπάρχει διάβρεξη των φυλλικών επιφανειών (Smith & McClean 1989, Tanaka 2002). Μια παράμετρος που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της υδατικής κατάστασης είναι η μέγιστη δυνατότητα συγκράτησης νερού από τις φυλλικές επιφάνειες. Η μέγιστη δυνατότητα συγκράτησης νερού θεωρείται ότι έχει επιτευχθεί όταν προσθήκη επιπλέον νερού προκαλεί απορροή του ήδη υπάρχοντος (Watanabe & Mizutani 1996, Wilson et al. 1999, Dunkerley 2000, Wohlfahrt et al

2006). Η παράμετρος αυτή θέτει και ένα όριο στην διάρκεια της διάβρεξης των φυλλικών επιφανειών, και επομένως και στον χρόνο κατά τον οποίο το φύλλο είναι ιδιαίτερα ευάλωτο σε παθογόνους μικροοργανισμούς. Επίσης, είναι μια από τις παραμέτρους που καθορίζουν το ποσοστό του νερού της βροχόπτωσης ή της σχετικής πρωινής υγρασίας που μπορεί να συγκρατηθεί από τα φυτά και εν μέρει το ποσοστό του νερού που θα περάσει στο έδαφος (Leuning et al. 1994, Klaassen et al. 1996).

1.3 Βιομιμητική

Από τότε που υπολογίζεται ότι πρωτοεμφανίστηκε η ζωή στην Γη, πριν από περίπου 3.8-4.5 εκατομμύρια χρόνια, η συνεχής εξέλιξη έχει φέρει ως αποτέλεσμα την δημιουργία υλικών και αντικειμένων υψηλής απόδοσης, που παρουσιάζουν μια αξιοθαύμαστη αρμονία ανάμεσα στην δομή και λειτουργία τους (Bhushan & Jung 2011, Zhang et al. 2012). Η σύγχρονη επιστήμη έχει προσπαθήσει να περιγράψει λεπτομερώς αυτά τα υλικά που προσδίδουν στους διαφόρους οργανισμούς εξειδικευμένες ιδιότητες, μηχανικές, οπτικές, πρόσφυσης, αίσθησης και απόκρισης κ.α. (Stratakis et al. 2011).

Οι βιολογικές επιφάνειες ιδιαίτερα, αποτελούν εξελικτικά ανεπτυγμένες διεπιφάνειες που προσφέρουν μεγάλη ποικιλία δομών και λειτουργιών (Koch et al. 2009a). Η φύση είναι μια ανεξάντλητη πηγή παραδειγμάτων τέτοιων λειτουργικών επιφανειών (Celia et al. 2013). Οι λειτουργικές αυτές επιφάνειες έχουν συνήθως πολυεπίπεδη μορφολογική οργάνωση με δομές που έχουν χαρακτηριστικά με διαστάσεις που κυμαίνονται από την μικρο- μέχρι την νανο-κλίμακα (Bhushan & Jung 2011, Stratakis et al. 2011). Η διερεύνηση της σχέσης δομής και λειτουργίας υλικών και επιφανειών που έχουν τέτοιες μικρο- και νανο-δομές αποτελεί αντικείμενο έντονου ερευνητικού ενδιαφέροντος τα τελευταία χρόνια (Zhang et al. 2012). Η κατανόηση των διαφόρων βιολογικών λειτουργιών και δομών μπορεί αποτελέσει έμπνευση για την κατασκευή καινοτόμων τεχνητών προηγμένων υλικών με πρότυπο την φύση. Αυτή η προσέγγιση λέγεται ‘βιομιμητική’, δηλαδή μίμηση της βιολογίας ή φύσης, και αφορά την χρήση ιδεών, εννοιών και υποκείμενων αρχών που συναντώνται στην φύση και εφαρμογή τους στην τεχνολογία (Koch et al. 2009b, Bhushan & Jung 2011, Stratakis et al. 2011). Ο όρος πρωτοχρησιμοποιήθηκε από τον Otto Schmitt το 1957, που ως υποψήφιος διδάκτορας δημιούργησε μία κατασκευή

μίμησης της διάδοσης της ηλεκτρικής ώσης, όπως συμβαίνει σε ένα νευρώνα (Bhushan & Jung 2011), αλλά το ευρύτερο πεδίο έχει γνωρίσει ιδιαίτερη άνθηση τα τελευταία 15 χρόνια λόγω των εξελίξεων στα πεδία της νανο- και βιοτεχνολογίας (Stratakis et al. 2011).

Το πεδίο της βιομιμητικής είναι διεπιστημονικό, απαιτώντας την συνδρομή βιολόγων, φυσικών, χημικών, επιστημόνων υλικών και μηχανικών τόσο για την κατανόηση των βιολογικών συστημάτων, λειτουργιών, δομών και αρχών, όσο και για τον επακόλουθο σχεδιασμό και δημιουργία τεχνητών κατασκευών εμπορικού ενδιαφέροντος (Bhushan & Jung 2011). Σήμερα ένα μεγάλο μέρος της βιομιμητικής έρευνας αφορά την μελέτη μικρο- και νανο-δομών, με στόχο την κατασκευή βιομιμητικών υλικών και δομών που σχετίζονται με ελαφριές κατασκευές, δυναμική υγρών, ρομποτική, μικρο- και νανο-ηλεκτρομηχανικά συστήματα (MEMS, NEMS), μηχανισμούς ενίσχυσης αισθητηρίων, απώθηση νερού, αυτοκαθαρισμό, επικαλύψεις μικρής τριβής, μετατροπή και συντήρηση ενέργειας, πρόσφυση, υλικά και ίνες με μεγάλη μηχανική δύναμη, αντανάκλαση, δομικό χρωματισμό κ.α. (Koch et al. 2009a, Guo et al 2011, Stratakis et al. 2011). Οι πρακτικές αυτές εφαρμογές των τεχνητών υλικών στην βιομηχανία είναι ο παράγοντας που έχει δώσει και την μεγαλύτερη ώθηση για περαιτέρω εξέλιξη στο πεδίο, με τα θεωρητικά μοντέλα των υπό μελέτη δομών να βελτιώνονται συνεχώς μέσω νέων πειραματικών αποτελεσμάτων (Zhang et al. 2012, Abbasi et al. 2015, Goto et al. 2015, Huang et al. 2015, Lopez et al. 2015, Murr 2015).

1.4 Σκοπός της διδακτορικής διατριβής

Σκοπός της Διδακτορικής Διατριβής ήταν η μελέτη της υδατικής κατάστασης φυλλικών επιφανειών Μεσογειακών φυτών, σε σύγκριση με ορισμένα ξενικά είδη, και ο συνολικός χαρακτηρισμός της υδατικής κατάστασης και των επιφανειών ως προς την ‘διαβρεξιμότητά’ (wettability) τους.

Μελετήθηκαν οι φυλλικές επιφάνειες 14 φυτών συνολικά, με διάφορες πειραματικές προσεγγίσεις. Με την χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης παρατηρήθηκε το μικροανάγλυφο των φυλλικών επιφανειών. Με την χρήση του συστήματος μέτρησης γωνιών επαφής πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις που αφορούν

την αλληλεπίδραση των φυλλικών επιφανειών με σταγόνες νερού. Στην διερεύνηση του χημικού φορτίου των επιφανειών συνέβαλε η ανάλυση της σύστασης των εφυμενιακών κηρών σε λιπαρά οξέα. Ακολούθησε συσχέτιση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων.

Ανάλογη βασική έρευνα και μελέτη για τα φυτά του Μεσογειακού οικοσυστήματος δεν έχει γίνει ακόμη. Έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες που αφορούν την λεπτομερή διερεύνηση φυλλικών επιφανειών με ‘ιδανικά’ χαρακτηριστικά, όπως αυτά έχουν χαρακτηριστεί στην περίπτωση του *Nelumbo nucifera*, καθώς και ευρύτερες μελέτες που αφορούν την ‘διαβρεξιμότητα’ φυλλικών επιφανειών σε διάφορα ενδιαιτήματα, με έμφαση σε μια ή δύο παραμέτρους (π.χ. γωνία επαφής, γωνία ολίσθησης). Σε αυτήν την διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε μια συνολικότερη διερεύνηση της υδατικής κατάστασης φυλλικών επιφανειών από φυτά που αναπτύσσονται στο Μεσογειακό οικοσύστημα, με χρήση σύγχρονων τεχνικών. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτών των ειδών συμπληρώνουν την υπάρχουσα γνώση της υδατικής συμπεριφοράς, του μεταβολισμού και τις ανατομίας αρκετών από αυτά.

2 Υλικά και Μέθοδοι

2.1 Προπειράματα

Μια σειρά προπειραμάτων πραγματοποιήθηκαν σε αρκετά φυτικά είδη με στόχο τον εντοπισμό επιφανειών με υδρόφοβες ή υδρόφιλες ιδιότητες. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στον Τομέα Βοτανικής του Τμήματος Βιολογίας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών (ΕΚΠΑ), στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ (ΙΗΛΔ) του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ) στο Ηράκλειο Κρήτης, και στο Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας «Βασίλης Γαλανόπουλος» του Τμήματος Βιολογίας του Πανεπιστημίου Κρήτης στο Ηράκλειο.

Στον Τομέα Βοτανικής του ΕΚΠΑ πραγματοποιήθηκε η αρχική επιλογή και συλλογή του φυτικού υλικού από τον περιβάλλοντα χώρο της Πανεπιστημιούπολης, καθώς και τα πρώτα στάδια προετοιμασίας του νωπού υλικού για τα πειράματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης που πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Βιολογίας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Σε αυτό το στάδιο πραγματοποιήθηκε συλλογή και αποξήρανση φύλλων από τα φυτικά είδη σε κλίβανο (Gallenkamp Incubator, model IH-150, Gallenkamp Co. Ltd, England) στους 60 °C για 3 ημέρες, και αποθήκευση του ξηρού υλικού σε σκοτεινό χώρο για χρήση σε επακόλουθα πειράματα ανάλυσης λιπαρών οξέων. Στο Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, πραγματοποιήθηκαν πειράματα μέτρησης γωνίας επαφής (contact angle, CA) σε όλες τις φυλλικές επιφάνειες, με στόχο τον χαρακτηρισμό των επιφανειών ως υδρόφοβες ή υδρόφιλες. Μετά την ολοκλήρωση αυτού του αρχικού κύκλου πειραμάτων έγινε η τελική επιλογή των φυτικών ειδών για περαιτέρω μελέτη.

2.2 Φυτικό υλικό

Επιλέχθηκαν φύλλα από 11 αυτοφυή φυτικά είδη της Ελληνικής χλωρίδας, ένα είδος (*Eucalyptus camaldulensis*) που προέρχεται από την Αυστραλία αλλά πλέον αναπτύσσεται ευρέως στην Ελλάδα, ιδιαίτερα στις νότιες περιοχές της χώρας, και δύο είδη (*Ligustrum japonicum*, *Pittosporum tobira*) που προέρχονται από την Ανατολική Ασία, αλλά καλλιεργούνται στην Ελλάδα ως καλλωπιστικά φυτά. Συνολικά, τα 14 φυτικά είδη που μελετήθηκαν είναι τα ακόλουθα (Dimopoulos et al. 2013):

- *Arbutus andrachne* L. (Ericaceae)
- *Arbutus unedo* L. (Ericaceae)
- *Capparis spinosa* L. (Capparaceae)
- *Ceratonia siliqua* L. (Cesalpiniaceae)
- *Eucalyptus camaldulensis* Dehnh. (Myrtaceae)
- *Ligustrum japonicum* Thunb. (Oleaceae)
- *Medicago arborea* L. (Fabaceae)
- *Myrtus communis* L. (Myrtaceae)
- *Nerium oleander* L. (Apocynaceae)
- *Olea europaea* L. (Oleaceae)
- *Pistacia lentiscus* L. (Anacardiaceae)
- *Pittosporum tobira* (Thunb.) W.T.Aiton (Pittosporaceae)
- *Quercus ilex* L. (Fagaceae)
- *Quercus pubescens* Willd. (Fagaceae)

Τα συγκεκριμένα φυτικά είδη επιλέχθηκαν γιατί είναι είδη που συναντώνται ευρέως στο Μεσογειακό οικοσύστημα, και ιδιαίτερα σε περιοχές της Αττικής. Στα φυτικά είδη περιλαμβάνονται θάμνοι, δέντρα, αείφυλλα και φυλλοβόλα, αυτοφυή και καλλωπιστικά φυτά. Με βάση τα πρώτα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, διαπιστώθηκε ότι οι επιφάνειές τους καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα διαβρεξιμότητας, που κυμαίνεται από έντονα υδρόφοβες επιφάνειες μέχρι υδρόφιλες, και παρουσιάζουν ποικιλομορφία στο ανάγλυφό τους.

Φυτικό υλικό συλλέχθηκε από την ευρύτερη περιοχή της Πανεπιστημιούπολης του ΕΚΠΑ (37°58'Β, 23°47'Α, 260-270 m υψόμετρο) από *Capparis spinosa*, *Ceratonia siliqua*, *Eucalyptus camaldulensis*, *Ligustrum japonicum*, *Medicago arborea*, *Myrtus communis*, *Nerium oleander*, *Olea europaea*, *Pistacia lentiscus*, *Pittosporum tobira*, *Quercus ilex* και *Quercus pubescens*. Φύλλα των *Arbutus andrachne* και *Arbutus unedo* συλλέχθηκαν από τον Βοτανικό Κήπο της Φιλοδασικής Ένωσης Αθηνών στην Καισαριανή (37°58'Β, 23°48'Α, 370-380 m υψόμετρο) κατόπιν συνεννόησης με τους υπευθύνους.

Η συλλογή των φύλλων όλων των φυτικών ειδών πραγματοποιήθηκε από το τέλος του καλοκαιριού μέχρι τις πρώτες δύο εβδομάδες του Σεπτεμβρίου, πριν από την έναρξη της περιόδου των βροχοπτώσεων. Η μέση βροχόπτωση τον Αύγουστο για

τα έτη 2011-2015 ήταν 0,88 mm, και τις δύο πρώτες εβδομάδες του Σεπτεμβρίου 4,88 mm. Τα δεδομένα λήφθηκαν από τον μετεωρολογικό σταθμό που βρίσκεται στην Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου του Εθνικού Μετσόβειου Πολυτεχνείου (<http://hoa.ntua.gr/>).

Η συλλογή των φύλλων κάθε φυτικού είδους για όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις κατά τις πρωινές ώρες. Για τα πειράματα που απαιτούσαν την χρήση ξηρού υλικού, την συλλογή των φύλλων ακολουθούσε προσεκτικός καθαρισμός των επιφανειών τους με απεσταγμένο νερό, όπου κρίθηκε απαραίτητο, και αποξήρανση σε κλίβανο (Gallenkamp Incubator, model IH-150, Gallenkamp Co. Ltd, England) στους 60 °C για 3 ημέρες. Εν συνεχεία, το αφυδατωμένο φυτικό υλικό λειοτριβήθηκε με την χρήση πορσελάνινου γουδιού ή εργαστηριακού μύλου (MFC type DCFH 48, Janke & Kunkel GmbH & Co, IKA-Labortechnik, Staufen, Germany) και αποθηκεύτηκε σε γυάλινα δοχεία που κλείνουν αεροστεγώς προκειμένου να διατηρηθεί το υλικό ανέπαφο μέχρι να χρησιμοποιηθεί. Τα γυάλινα δοχεία αποθηκεύτηκαν σε σκοτεινό χώρο. Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων που απαιτούσαν νωπό υλικό τα φύλλα είτε χρησιμοποιήθηκαν άμεσα μετά τη συλλογή τους, είτε φυλάχθηκαν προσεκτικά σε ψυγείο (4 °C). Όταν επιβαλλόταν η μεταφορά νωπού υλικού από την Πανεπιστημιούπολη του ΕΚΠΑ στα εργαστήρια του ΙΤΕ στην Κρήτη, αυτό γινόταν τις βραδινές ώρες με την χρήση ισοθερμικών δοχείων, καθώς και των ψυγείων του πλοίου από τον Πειραιά μέχρι το Ηράκλειο.

2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Οι επιφάνειες (άνω και κάτω) των φύλλων όλων των ειδών προετοιμάστηκαν και παρατηρήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Τα βασικά στάδια της προετοιμασίας του υλικού ήταν ένας αρχικός καθαρισμός του, μονιμοποίηση, αφυδάτωση, ξήρανση και επικάλυψη της επιφάνειας με χρυσό (20nm).

Ο αρχικός καθαρισμός των νωπών φύλλων μετά την συλλογή τους έγινε με απεσταγμένο νερό, και έπειτα με ένα διάλυμα 2% TWIN 20 (Polysorbate, C₅₈H₁₁₄O₂₆) στους 4 °C και την παραμονή τους σε αυτό μέχρι την επόμενη ημέρα. Το διάλυμα καθαρισμού αφαιρέθηκε και ξεπλύθηκε με φωσφορικό ρυθμιστικό διάλυμα

0,025 M με pH 7 για 30 min σε θερμοκρασία δωματίου. Σε αυτό το στάδιο, μικρότερα τμήματα των φύλλων (3-5 mm x 3-5 mm) επιλέχθηκαν και κόπηκαν με προσοχή για να μην αλλοιωθεί η επιφάνεια. Επίσης, για να είναι δυνατόν να αναγνωριστεί και να διαχωριστεί η άνω από την κάτω επιφάνεια του κάθε τμήματος στη συνέχεια, σημαδεύτηκε προσεκτικά η άνω επιφάνεια με βελόνα.

Μετά από άλλο ένα ξέπλυμα με φωσφορικό ρυθμιστικό διάλυμα για 30 λεπτά, ακολούθησε η διαδικασία μονιμοποίησης των ιστών με βύθιση σε διάλυμα γλουταρικής αλδεϋδης (C_5H_8O) 3% σε φωσφορικό ρυθμιστικό διάλυμα 0,025 M με pH 7 για 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Το υλικό ξεπλύθηκε με φωσφορικό ρυθμιστικό διάλυμα 3 φορές για 30 min κάθε φορά. Η μονιμοποίηση του υλικού συνεχίστηκε με διάλυμα 1% OsO_4 στο ίδιο ρυθμιστικό διάλυμα στους 4 °C για 4-5 ώρες. Ο ρόλος της γλουταρικής αλδεϋδης (C_5H_8O) και του τετροξειδίου του οσμίου (OsO_4) είναι η σταθεροποίηση των κυτταρικών δομών του φυτικού υλικού (Αργυρόπουλος 2009). Αυτό το στάδιο της προετοιμασίας ολοκληρώθηκε με ξέπλυμα με φωσφορικό ρυθμιστικό διάλυμα 3 φορές για 30 min κάθε φορά.

Το επόμενο στάδιο προετοιμασίας του φυτικού υλικού ήταν η αφυδάτωσή του, με τελικό στόχο την αντικατάσταση όλου του νερού των ιστών από ακετόνη. Αναλυτικά, η αφυδάτωση επιτυγχάνεται με την διαδοχική βύθιση των ιστών σε διαλύματα ακετόνης αυξανόμενης συγκέντρωσης (30%, 50%, 70%, 80%, 90%, και δύο φορές απόλυτη) για 15-20 min σε κάθε διάλυμα (Apostolakis et al. 1990). Η απόλυτη ακετόνη (100%) διατηρείται σε δοχείο που περιέχει θειϊκό χαλκό ($CuSO_4$), για διατήρηση άνυδρων συνθηκών.

Το αφυδατωμένο πλέον φυτικό υλικό μεταφέρθηκε σε συσκευή ξήρανσης κρίσιμου σημείου (critical point dryer, BAL-TEC CPD 030) όπου η ακετόνη αντικαθίσταται από υγρό διοξείδιο του άνθρακα υπό κενό. Με τις κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης το υγρό διοξείδιο του άνθρακα σταδιακά εξαερώνεται και απομακρύνεται, και επιτυγχάνεται τελικά η αποξήρανση του ιστού χωρίς να αλλοιωθεί η δομή του (Juniper & Jeffree 1983).

Στη συνέχεια ο ξηρός ιστός μεταφέρεται και τοποθετείται σε μεταλλικές βάσεις με τη βοήθεια ειδικής, αγωγίμης διπλο-κολλητικής ταινίας. Ακολουθεί κάλυψη των δειγμάτων με στρώση χρυσού πάχους 20 nm σε συσκευή sputter coater Bal-tec SCP 050. Η κάλυψη με χρυσό πραγματοποιείται προκειμένου να γίνει το υλικό αγωγίμο

(Juniper & Jeffree 1983). Η παρατήρηση των επιφανειών έγινε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL JSM-6390LV, και οι ηλεκτρονιογραφίες λήφθηκαν με την ψηφιακή κάμερα του μικροσκοπίου και αποθηκεύτηκαν σε υπολογιστή με χρήση κατάλληλου λογισμικού που είναι συνδεδεμένο με το μικροσκόπιο.

Με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παρατηρήθηκαν επίσης οι φυλλικές επιφάνειες όλων των φυτικών ειδών μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών με εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο (CHCl_3) για 10-12 min (Buschhaus et al. 2007, Kolyva et al. 2012). Τα πειράματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας «Βασίλης Γαλανόπουλος» στο Τμήμα Βιολογίας του Πανεπιστημίου Κρήτης στο Ηράκλειο.

2.4 Σύστημα μέτρησης γωνιών επαφής

Οι μετρήσεις γωνιών επαφής και ολίσθησης πραγματοποιήθηκαν στην άνω και κάτω επιφάνεια των φύλλων του κάθε είδους με χρήση συστήματος μέτρησης γωνίας επαφής (Dataphysics OCA 35, TBU 90E, Dataphysics Instruments) και κατάλληλου λογισμικού (Dataphysics SCA 20, Dataphysics Instruments). Το πρώτο ‘τηλεσκοπικό-γωνιόμετρο’ για την μελέτη υδρόφοβων και ελαιόφοβων επιφανειών δημιουργήθηκε από τους Bigelow et al. (1946). Το πρώτο εμπορικά διαθέσιμο γωνιόμετρο για την μέτρηση γωνίας επαφής σχεδιάστηκε από τον Zisman την δεκαετία του 1960 (Yuan & Lee 2013). Τα αντίστοιχα σημερινά συστήματα μέτρησης γωνιών επαφής ακολουθούν την ίδια βασική διάταξη με τα παλαιότερα, με επιμέρους βελτιώσεις και τροποποιήσεις για την επίτευξη μεγαλύτερης ακρίβειας.

Η βασική διάταξη του συστήματος μέτρησης γωνίας επαφής αποτελείται από μια μετακινούμενη βάση τοποθέτησης των δειγμάτων, μια σύριγγα που περιέχει το υγρό με το οποίο θα πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις, μια φωτεινή πηγή για τον κατάλληλο φωτισμό της σταγόνας του υγρού πάνω στο δείγμα, και μια κάμερα που μπορεί να συλλέξει εικόνες και βίντεο. Όλο το σύστημα είναι συνδεδεμένο με υπολογιστή εξοπλισμένο με κατάλληλο λογισμικό που επιτρέπει τον χειρισμό του συστήματος, την λήψη εικόνων και βίντεο, και την επακόλουθη επεξεργασία τους για τις ανάλογες μετρήσεις. Για κάθε φυτικό είδος, μετά την συλλογή των φύλλων, ακολουθούσε προσεκτικός καθαρισμός της επιφάνειας με απεσταγμένο νερό όπου κρινόταν

απαραίτητο. Στη συνέχεια, με κατάλληλο νυστέρι κόπηκαν τμήματα του φύλλου (0,5-2 cm x 0,5-2,0 cm περίπου), και τοποθετήθηκαν στην βάση του συστήματος με την βοήθεια διπλο-κολλητικής ταινίας.

2.4.1 Στατική γωνία επαφής (static contact angle)

Η πιο ευρέως διαδεδομένη μέθοδος μέτρησης της στατικής γωνίας επαφής υγρού πάνω σε στερεό είναι η απευθείας μέτρηση της γωνίας που σχηματίζεται από την εφαπτομένη του περιγράμματος της σταγόνας στο σημείο επαφής των τριών φάσεων, υγρού-στερεού-αερίου, με την επιφάνεια του στερεού (sessile drop method) (Yuan & Lee 2013). Στην επιφάνεια των δειγμάτων, που έχουν προετοιμαστεί και βρίσκονται στην βάση τοποθέτησης δειγμάτων του συστήματος, τοποθετείται σταγόνα δισαπεσταγμένου νερού (5μl) με τη βοήθεια σύριγγας. Η τοποθέτηση ξεκινά με την δημιουργία σταγόνας νερού στην άκρη της σύριγγας, που ελέγχεται μέσω του υπολογιστή με το κατάλληλο λογισμικό, επιτρέποντας την ρύθμιση του όγκου της σταγόνας και την ταχύτητα της ροής του νερού. Έπειτα, η βάση τοποθέτησης δειγμάτων μετακινείται αργά και προσεκτικά μέχρι να έρθει η σταγόνα σε επαφή με την επιφάνεια του δείγματος. Αφού τοποθετηθεί η σταγόνα του νερού, απομακρύνεται η σύριγγα με προσοχή προκειμένου να μην διαταραχθεί η σταγόνα, και λαμβάνεται εικόνα της σταγόνας επάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Από αυτήν την εικόνα, με χρήση του ειδικού λογισμικού που συνοδεύει το σύστημα, υπολογίζεται η γωνία επαφής. Για κάθε φυλλική επιφάνεια πραγματοποιήθηκαν 20 μετρήσεις, ενώ πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις και σε φυλλικές επιφάνειες μετά την αφαίρεση των εφυμενιικών κηρών με εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο (CHCl_3) για 10-12 min.

2.4.2 Υστέρηση γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)

Για τον υπολογισμό της υστέρησης (hysteresis) της γωνίας επαφής είναι απαραίτητη η μέτρηση της προελαύνουσας (advancing) και της υποχωρούσας (receding) γωνίας επαφής του νερού με τις φυλλικές επιφάνειες. Η προελαύνουσα γωνία επαφής μετρήθηκε ακολουθώντας αρχικά την ίδια μεθοδολογία με αυτήν που ακολουθήθηκε για την μέτρηση της στατικής γωνίας επαφής, με την διαφορά ότι η σύριγγα δεν απομακρύνεται από την σταγόνα του δισαπεσταγμένου νερού αφού έρθει σε επαφή

με την επιφάνεια του φύλλου. Σε αυτό το στάδιο προστίθεται σταδιακά και αργά επιπλέον όγκος νερού στην σταγόνα, μέχρι να μετακινηθεί το σημείο επαφής των τριών φάσεων, στερεού-υγρού-αερίου, στις δύο πλευρές του περιγράμματος της σταγόνας. Όλη η διαδικασία καταγράφεται από την κάμερα του συστήματος και αποθηκεύεται ως βίντεο. Με χρήση του ειδικού λογισμικού που συνοδεύει το σύστημα μπορεί να γίνει ανάλυση του βίντεο και να υπολογιστεί η προελαύνουσα γωνία επαφής, που καταγράφεται αμέσως πριν από την μετακίνηση του σημείου επαφής των τριών φάσεων. Αντίστοιχη διαδικασία ακολουθήθηκε και για την μέτρηση της υποχωρούσας γωνίας επαφής, με την σταδιακή αφαίρεση νερού και την ελάττωση του όγκου νερού από την υπάρχουσα σταγόνα επάνω στις φυλλικές επιφάνειες. Για κάθε φυλλική επιφάνεια πραγματοποιήθηκαν 15 μετρήσεις. Οι διαδικασίες μέτρησης της προελαύνουσας και της υποχωρούσας γωνίας επαφής σε φυλλικές επιφάνειες παρουσιάζουν αρκετές δυσκολίες, λόγω της ανομοιομορφίας επιφάνειας πολλών φύλλων που συχνά προκαλεί μετακίνηση της σταγόνας κατά την προσθήκη ή αφαίρεση όγκου νερού, ή ασύμμετρη αύξηση ή μείωση του όγκου της σταγόνας. Για την αντιμετώπιση αυτών των δυσκολιών είναι απαραίτητο η φυλλική επιφάνεια να τοποθετηθεί με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι όσο είναι δυνατόν πιο επίπεδη, και το τάχος ροής της σταγόνας να είναι αρκετά μικρό.

2.4.3 Γωνία ολίσθησης (sliding angle)

Η γωνία ολίσθησης υπολογίστηκε (sliding angle) για όλες τις φυλλικές επιφάνειες. Μετά την αρχική τοποθέτηση της σταγόνας του δισαπεσταγμένου νερού (50 μl) στην κάθε επιφάνεια, ακολουθώντας την ίδια μεθοδολογία με αυτή που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής, δίνεται σταδιακά κλίση στο σύστημα, και συνεπώς στη βάση τοποθέτησης δειγμάτων, η οποία περιέχει την φυλλική επιφάνεια με την τοποθετημένη σταγόνα, μέχρι να παρατηρηθεί μετακίνηση της σταγόνας. Η ταχύτητα της κίνησης του μηχανήματος και η κλίση ελέγχονται μέσω του λογισμικού του συστήματος. Όλη η διαδικασία καταγράφεται από την κάμερα του συστήματος και αποθηκεύεται ως βίντεο. Η ανάλυση του βίντεο αποκαλύπτει και την κλίση που είχε η βάση όταν μετακινήθηκε η σταγόνα του νερού. Ο όγκος των 50 μl επιλέχθηκε αντί του όγκου των 5 μl ως καλύτερη προσέγγιση του μεγέθους των σταγόνων που δημιουργούνται κατά τη βροχόπτωση στο ύπαιθρο, και για να μπορεί να πραγματοποιηθεί σύγκριση των τιμών που μετρήθηκαν σε όλα τα είδη, δεδομένου

ότι σε επιφάνειες που παρατηρείται μεγάλη υστέρηση της γωνίας επαφής οι μικρότερες σταγόνες δεν ολισθαίνουν. Επίσης, ο όγκος των 50 μl είναι μια τιμή που έχει χρησιμοποιηθεί σε παρόμοιες μελέτες που εξετάζουν φυλλικές επιφάνειες με διαφορετικά χαρακτηριστικά διάβρεξης (Brewer & Smith 1997, Pandey & Nagar 2003, Brewer & Nunez 2007). Μεγάλη γωνία ολίσθησης ($>60^\circ$) είναι ένδειξη ότι η επιφάνεια τείνει να συγκρατεί τις σταγόνες νερού, ενώ μικρή γωνία ολίσθησης ($<20^\circ$) ότι οι σταγόνες ολισθαίνουν εύκολα (Brewer & Nunez 2007). Για κάθε φυλλική επιφάνεια πραγματοποιήθηκαν 10 μετρήσεις.

2.4.4 Ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια

Για τον υπολογισμό της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας απαιτείται η μέτρηση γωνίας επαφής τριών διαφορετικών υγρών (5 μl) με την κάθε φυλλική επιφάνεια, σύμφωνα με την ίδια διαδικασία που ακολουθείται και για τις μετρήσεις με δισαπεσταγμένο νερό (20 επαναλήψεις). Ως μη-πολικό υγρό επιλέχθηκε το δι-ιωδομεθάνιο (diiodomethane, CH_2I_2). Ως πολικά υγρά επιλέχθηκαν το δισαπεσταγμένο νερό και η γλυκερόλη (glycerol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$). Η συγκεκριμένη τριάδα υγρών επιλέχθηκε λόγω της συχνής χρήσης της στην βιβλιογραφία (Hejda et al. 2010, Fernández et al. 2011, 2014, 2015, Khayet & Fernández 2012).

Με βάση τις μετρήσεις, πραγματοποιήθηκε ακολούθως υπολογισμός της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας για κάθε φυλλική επιφάνεια, καθώς και των διαφορετικών τμημάτων της με χρήση του λογισμικού που συστήματος μέτρησης γωνιών επαφής.

Πίνακας 2.1. Τιμές της επιφανειακής τάσης των τριών υγρών που χρησιμοποιήθηκαν, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Kwok & Neumann 2000, van Oss 2006).

Υγρό	Ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια (mJ m^{-2})		
	γ_{lv}^{LW}	γ_{lv}^+	γ_{lv}^-
Νερό	21,8	25,5	25,5
Γλυκερόλη	34,0	3,92	57,4
Δι-ιωδομεθάνιο	50,8	0,0	0,0

Το έργο της συνάφειας (W_a) του κάθε υγρού με τις φυλλικές επιφάνειες υπολογίστηκε από την εξίσωση (6) (Kwok & Neumann, 1999):

$$W_a = (1 + \cos \theta) \gamma_{LV}$$

όπου γ_{LV} η επιφανειακή τάση του κάθε υγρού. Το ποσοστό πολικότητας υπολογίστηκε από τον λόγο του πολικού τμήματος της επιφανειακής ενέργειας (γ^{AB}) προς την συνολική επιφανειακή ενέργεια (γ^{tot}) της κάθε φυλλικής επιφάνειας.

Όλες οι μετρήσεις γωνιών επαφής πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ (ΙΗΛΔ) του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ) στο Ηράκλειο Κρήτης.

2.5 Μέγιστη συγκράτηση νερού από φύλλα

Για τον υπολογισμό της μέγιστης δυνατότητας συγκράτησης νερού από τα φύλλα των υπό μελέτη ειδών πραγματοποιήθηκε συλλογή φύλλων τις πρωινές ώρες του φθινοπώρου. Επιλέχθηκαν πλήρως ανεπτυγμένα και άθικτα φύλλα διαφόρων μεγεθών. Μετά τη ζύγιση του κάθε φύλλου ξεχωριστά σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας (Kern 770, Kern & Sohn GmbH, Balingen, Germany), ακολούθησε διάβρεξη της μιας επιφάνειάς του, άνω ή κάτω, με ψεκασμό, μέχρι τον κορεσμό της φυλλικής επιφάνειας. Η μέγιστη δυνατότητα συγκράτησης νερού από την επιφάνεια θεωρήθηκε ότι είχε επιτευχθεί όταν περαιτέρω ψεκασμός προκαλούσε απορροή. Το φυλλό αφέθηκε να στάξει για περίπου 10 δευτερόλεπτα, και ακολούθησε προσεκτική στέγνωση της αντίθετης πλευράς του φύλλου με χρήση διηθητικού χαρτιού. Αμέσως πραγματοποιήθηκε νέα ζύγιση του φύλλου. Όλη η διαδικασία διαρκούσε λιγότερο από 1 min, περιορίζοντας την επίδραση της απώλειας νερού από το φύλλο λόγω διαπνοής ή εξάτμισης στα αποτελέσματα. Όλη η διαδικασία πραγματοποιήθηκε διαδοχικά στην άνω και την κάτω φυλλική επιφάνεια (20 επαναλήψεις).

Το βάρος του νερού που συγκρατήθηκε από κάθε επιφάνεια υπολογίστηκε από την διαφορά των δύο ζυγίσεων των φύλλων, πριν και μετά την διαβροχή με νερό. Το εμβαδόν της επιφάνειας των φύλλων υπολογίστηκε με την χρήση σαρωτή (CanoScan LiDE 20, Canon Inc.) και ακολούθη επεξεργασία της εικόνας με κατάλληλο λογισμικό (ImageJ, Version 1.36b, National Instruments of Health, Bethesda, MD, USA). Η μέγιστη συγκράτηση του νερού από κάθε επιφάνεια υπολογίστηκε σε g νερού ανά τετραγωνικό μέτρο επιφάνειας φύλλου (g/m^2),

σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία (Monson et al 1992, Wohlfahrt et al 2006, Adriaenssens et al 2011, Holder 2013, Wang et al 2014).

Οι μετρήσεις της μέγιστης συγκράτησης του νερού από τα φύλλα πραγματοποιήθηκαν στον Τομέα Βοτανικής του Τμήματος Βιολογίας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών (ΕΚΠΑ).

2.6 Ανάλυση λιπαρών οξέων

2.6.1 Ολικά λίπη φύλλων

2.6.1.1 Εκχύλιση ολικών λιπών

Για να επιτευχθεί η εκχύλιση των ολικών λιπών των φύλλων χρησιμοποιήθηκαν 300 mg ξηρού υλικού για κάθε δείγμα. Το ξηρό υλικό τοποθετήθηκε σε κωνική φιάλη στην οποία προστέθηκαν 25 mL διαλύματος χλωροφορμίου-μεθανόλης (2:1, v/v), η οποία καλύφθηκε με αλουμινόχαρτο (Meletiou-Christou et al. 1994). Ακολούθησε ανάδευση της φιάλης για μία ώρα. Στη συνέχεια ακολούθησε διήθηση του εκχυλίσματος σε διαχωριστική χοάνη με την χρήση πτυχωτού ηθμού από διηθητικό χαρτί. Στην διαχωριστική χοάνη προστέθηκαν επιπλέον 20 mL διαλύματος χλωροφορμίου-μεθανόλης (2:1, v/v) που χρησιμοποιήθηκαν και για να ξεπλυθεί η κωνική φιάλη, καθώς και 10 mL ml NaCl 0,9 % (Meletiou-Christou et al. 1992). Έπειτα από προσεκτική ανάδευση, η διαχωριστική χοάνη αφέθηκε μέχρι να διαχωριστούν οι φάσεις του περιεχομένου τους για περίπου 20 ώρες (Bligh & Dyer 1959, Winter 1963). Οι δύο φάσεις που προέκυψαν από αυτήν τη διαδικασία ήταν:

- Η επάνω φάση που αποτελείται από την μεθανόλη (CH_4O) και το NaCl, καθώς και οποιαδήποτε μη-λιποδιαλυτή ουσία εκχυλίστηκε από το ξηρό υλικό.
- Η κάτω φάση που αποτελείται από τα ολικά λίπη διαλυμένα στο χλωροφόρμιο.

2.6.1.2 Ποσοτικός προσδιορισμός ολικών λιπών

Η κάτω φάση συλλέχθηκε σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη, και το χλωροφόρμιο εξατμίστηκε σε απαγωγό με χρήση υδατόλουτρου 45 ° C, υπό συνεχή παροχή αζώτου

για την αποφυγή οξείδωσης των λιπαρών οξέων. Με ακόλουθο ζύγισμα της σφαιρικής φιάλης, αφού επανήλθε σε θερμοκρασία δωματίου, υπολογίστηκε το βάρος των ολικών λιπών από τη διαφορά των δύο ζυγίσεων.

2.6.1.3 Παραγωγή μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων

Στη σφαιρική φιάλη με τα ολικά λίπη προστέθηκαν 10 mL μεθανόλη και 0.5 mL πυκνό H_2SO_4 (98%), και η φιάλη τοποθετήθηκε σε υδατόλουτρο 80 °C συνδεδεμένη με κάθετο ψυκτήρα για 2 ώρες (Stoffel et al. 1959). Με αυτόν τον τρόπο πραγματοποιήθηκε αντίδραση διάσπασης των τριγλυκεριδίων και η μετατροπή των λιπαρών οξέων σε μεθυλεστέρες. Στη συνέχεια τα περιεχόμενα της φιάλης μεταφέρθηκαν σε διαχωριστική χοάνη στην οποία προστέθηκαν 10 mL πετρελαϊκού αιθέρα με τα οποία είχε ξεπλυθεί και η σφαιρική φιάλη, και 10 mL απεσταγμένο νερό. Έπειτα από προσεκτική ανάδευση της διαχωριστικής χοάνης προέκυψαν δύο φάσεις:

- Η κάτω υδατική φάση που απορρίφθηκε.
- Η επάνω φάση διαλύματος μεθυλεστέρων σε πετρελαϊκό αιθέρα.

Η επάνω φάση μεταφέρθηκε σε φιαλίδιο που κλείνει αεροστεγώς, (το οποίο ήταν δυνατό να φυλαχθεί σε ψυγείο (4 °C) μέχρι να πραγματοποιηθεί η ανάλυση του δείγματος με χρήση αέριας χρωματογραφίας), και στη συνέχεια ο πετρελαϊκός αιθέρας εξατμίστηκε σε απαγωγό με χρήση υδατόλουτρου 45 °C, υπό συνεχή παροχή αζώτου. Στους μεθυλεστέρες προστέθηκε 1 mL εξάνιο. Από αυτό το τελικό διάλυμα χρησιμοποιήθηκαν 2 μ l για ανάλυση με τον αέριο χρωματογράφο. Για κάθε φυτικό είδος πραγματοποιήθηκαν τρεις επαναλήψεις.

2.6.2 Εφυμενιακοί κηροί

2.6.2.1 Αφαίρεση κηρών από τις φυλλικές επιφάνειες

Ολόκληρα φύλλα του κάθε είδους βυθίστηκαν σε χλωροφόρμιο ($CHCl_3$) και αναδεύτηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 10-12 min (Buschhaus et al. 2007, Kolyva et al. 2012), μέσα σε κωνική φιάλη. Δοκιμάστηκαν διαφορετικές χρονικές διάρκειες εμβάπτισης των φύλλων για κάθε είδος, με στόχο να αποφευχθεί

αλλοίωση του ιστού λόγω αφυδάτωσης. Με αυτήν τη μέθοδο αφαιρούνται κυρίως επιεφυμενιοκοί κηροί (epicuticular waxes), αλλά και μικρή ποσότητα ενδοεφυμενιοκοίων κηρών (intracuticular waxes) (Juniper & Jeffree 1983, Jetter et al. 2000, Jetter & Schäffer 2001). Με βάση την βιβλιογραφία (Juniper & Jeffree 1983, Jetter et al. 2000, Jetter & Schäffer 2001, Buschhaus et al. 2007, Buschhaus & Jetter 2012, Kolyva et al. 2012), ο χρόνος που βυθίστηκαν τα φύλλα στο χλωροφόρμιο θεωρήθηκε επαρκής για να έχει επιτευχθεί η αφαίρεση σχεδόν όλων των επιεφυμενιοκοίων κηρών, γεγονός που επιβεβαιώθηκε με εξέταση των επιφανειών με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Ακολούθησε διήθηση του διαλύματος με πτυχωτό ηθμό σε δεύτερη προζυγισμένη κωνική φιάλη. Η αρχική φιάλη ξεπλύθηκε με χλωροφόρμιο και το έκπλυμα προστέθηκε στο χωνί για διήθηση. Το χλωροφόρμιο εξατμίστηκε σε απαγωγό με χρήση υδατόλουτρου 45 °C, υπό συνεχή παροχή αζώτου, και αφού επανήλθε η φιάλη σε θερμοκρασία δωματίου ξαναζυγίστηκε. Η διαφορά των δύο ζυγίσεων ισούται με το συνολικό βάρος των κηρών που αφαιρέθηκαν από την επιφάνεια των φύλλων (Dzierżanowski et al. 2011).

2.6.2.2 Παραγωγή μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων

Οι κηροί διαλύθηκαν σε 5 mL μεθανόλη, και 5 mL διάλυμα νατρίου 2N σε μεθανόλη για να γίνει μετατροπή των λιπαρών οξέων σε μεθυλεστέρες. Αυτό το διάλυμα παρασκευάστηκε διαλύοντας 4,6 g Na σε 100 mL μεθανόλη. Σε απαγωγό προστέθηκαν στάγδην 2 mL HCl 37% με συχνή ανάδευση για 20 min. Η αντίδραση σταμάτησε με την προσθήκη 20 mL απεσταγμένο νερό, και τα περιεχόμενα της φιάλης μεταφέρθηκαν σε διαχωριστική χοάνη, όπου προστέθηκαν επιπλέον 10 mL απεσταγμένο νερό (μετά το ξέπλυμα της φιάλης) και 10 mL πετρελαϊκού αιθέρα. Έπειτα από προσεκτική ανάδευση της χοάνης διαχωρίστηκαν οι δύο φάσεις. Η επάνω φάση των μεθυλεστέρων, διαλυμένων σε πετρελαϊκό αιθέρα, μεταφέρθηκε σε σφαιρική φιάλη, και ακολούθησε εξάτμιση του πετρελαϊκού αιθέρα σε απαγωγό με χρήση υδατόλουτρου 45 °C, υπό συνεχή παροχή αζώτου. Οι μεθυλεστέρες ξαναδιαλύθηκαν σε 5 mL πετρελαϊκού αιθέρα και μεταφέρθηκαν σε δοκιμαστικό σωλήνα. Επιπλέον 10 mL πετρελαϊκού αιθέρα προστέθηκαν στον σωλήνα μετά το ξέπλυμα της σφαιρικής φιάλης (2 φορές x 5 mL). Ο πετρελαϊκός αιθέρας εξατμίστηκε ξανά σε απαγωγό με χρήση υδατόλουτρου 45 °C, υπό συνεχή παροχή αζώτου, και στον σωλήνα προστέθηκε 0,5 mL χλωροφόρμιο. Τα περιεχόμενα του σωλήνα

μεταφέρθηκαν σε μικρό φιαλίδιο, και ο σωλήνας ξεπλύθηκε 2 φορές με 0,5 mL χλωροφόρμιο, τα οποία προστέθηκαν στο φιαλίδιο. Τέλος, το χλωροφόρμιο εξατμίστηκε σε απαγωγό με χρήση υδατόλουτρου 45 °C, υπό συνεχή παροχή αζώτου, και στο φιαλίδιο προστέθηκαν 200 μl εξάνιου. Από αυτό το διάλυμα μεθυλεστέρων σε εξάνιο χρησιμοποιήθηκαν 2 μl για τον αέριο χρωματογράφο (Christie 1993, Christie & Han 2010). Για κάθε φυτικό είδος πραγματοποιήθηκαν τρεις επαναλήψεις.

2.6.3 Ανάλυση σύστασης λιπαρών οξέων με αέρια χρωματογραφία (GC)

Η αέρια χρωματογραφία είναι μια μέθοδος διαχωρισμού των ενώσεων ενός δείγματος με βάση την ικανότητά τους να κατανεμηθούν μεταξύ μιας κινητής και μιας στατικής φάσης. Η κινητή φάση στη αέρια χρωματογραφία είναι το λεγόμενο φέρον αέριο (συνήθως He, Ar, ή N₂), ενώ η στατική φάση, που μπορεί να είναι στερεή ή υγρή, συγκρατείται στην χρωματογραφική στήλη, που μπορεί να είναι γεμάτη ή ανοιχτή τριχοειδής (Harvey 2000).

Για την ανάλυση των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων διαλυμένων σε εξάνιο λήφθηκαν 2 μl με ειδική μικροσύριγγα, με την οποία έγινε εισαγωγή του δείγματος στην στήλη του αέριου χρωματογράφου. Ο αέριος χρωματογράφος (Hewlett-Packard 5890 series II) ήταν εξοπλισμένος με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (flame ionization detector - FID), και το φέρον αέριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν άζωτο καθαρότητας 99,9999% με ροή 1 mL min⁻¹. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν η HP-INNOWAX που είναι τριχοειδής πολική γυάλινη στήλη μήκους 30 m, εσωτερικής διαμέτρου 0,32 mm, με επικάλυψη πολυαιθυλενογλυκόλης (πάχους 0,5 μm). Η αρχική θερμοκρασία του κλίβανου ήταν 150 °C, αυξήθηκε κατά 15 °C min⁻¹ μέχρι τους 200 °C, και κατά 2 °C min⁻¹ μέχρι τους 240 °C. Αυτή η θερμοκρασία διατηρήθηκε για επιπλέον 20 min. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα ρυθμίστηκε στους 220 °C, και του ανιχνευτή στους 275 °C. Ο ποιοτικός προσδιορισμός των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων πραγματοποιήθηκε με σύγκριση του χρόνου κατακράτησής τους με αντίστοιχους χρόνους προτύπων αναφοράς (AccuStandard, FAMQ-005), καθώς και με την βοήθεια της βιβλιογραφίας (Almeida et al. 2009, Chung et al. 2013). Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με ειδικό λογισμικό που συνοδεύει τον χρωματογράφο (HP ChemStation). Τα ποσά των λιπαρών οξέων δίνονται ως ποσοστό των συνολικών λιπαρών οξέων (Emre et al. 2010).

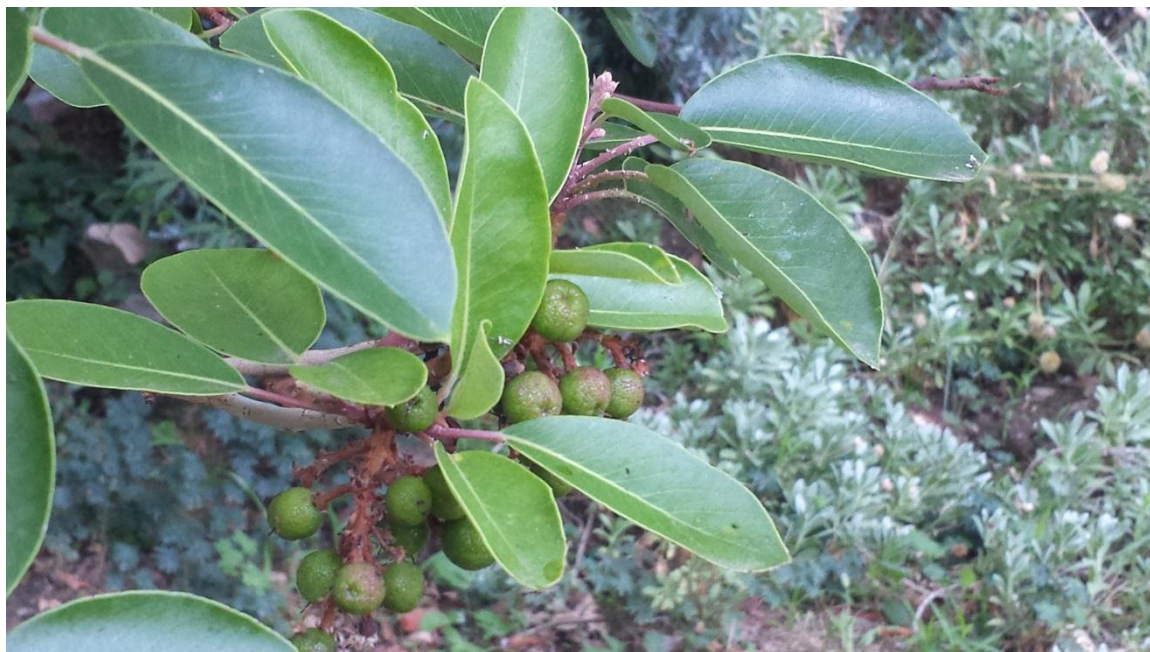
Η προετοιμασία όλων των δειγμάτων, και η ακόλουθη ανάλυση της σύστασής τους σε λιπαρά οξέα με χρήση αέριας χρωματογραφίας πραγματοποιήθηκαν στον Τομέα Βοτανικής του Τμήματος Βιολογίας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών (ΕΚΠΑ).

2.7 Στατιστική επεξεργασία αποτελεσμάτων

Για την στατιστική επεξεργασία όλων των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό IBM SPSS Statistics (IBM Corp. 2013, version 22.0, Armonk, New York). Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι το t-test ανεξάρτητων δειγμάτων (Independent samples t-test), η ανάλυση διακύμανσης κατά ένα παράγοντα (one-way ANOVA), ακολουθούμενη από τον έλεγχο πολλαπλών συγκρίσεων Tukey HSD, και η απλή γραμμική παλινδρόμηση (simple linear regression). Η ομοιογένεια της διακύμανσης ελέγχθηκε με το Levene's test. Η γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων έγινε με την χρησιμοποίηση του λογισμικού OriginPro 9 (OriginLab Corp. 2013, version 9.0.0 SR2, Northampton, MA).

3 Αποτελέσματα

3.1 *Arbutus andrachne* L.

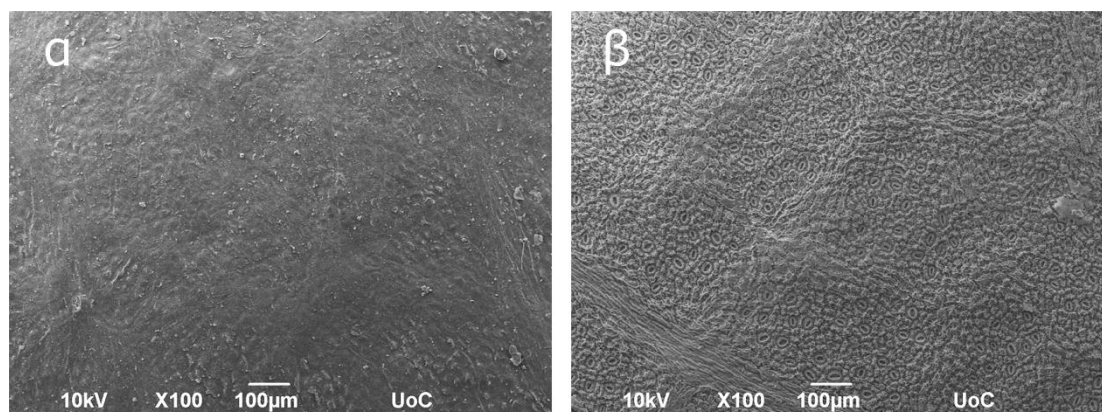


αγριοκουμαριά

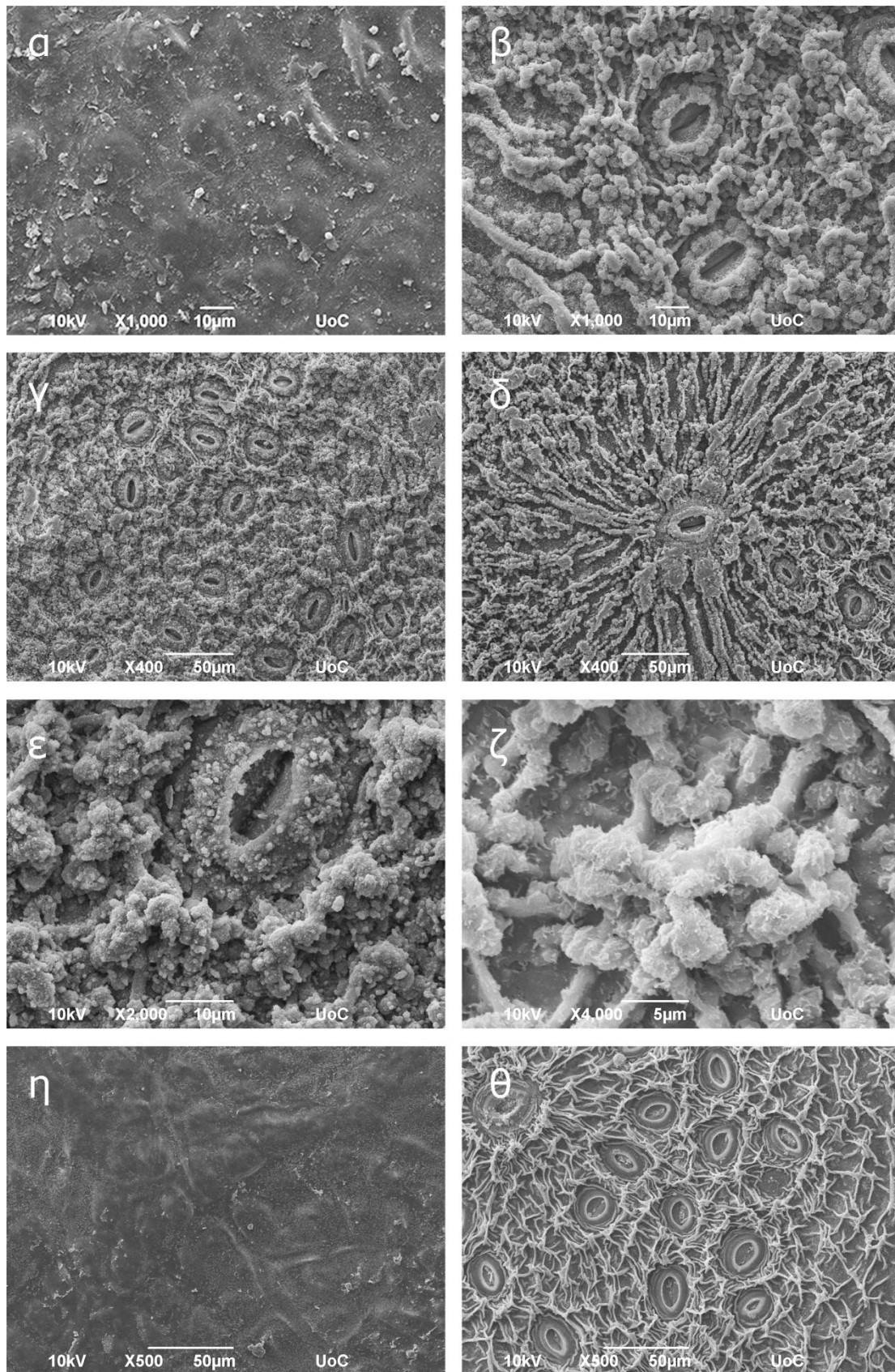
Οικογένεια	Είδος
Ericaceae	<i>Arbutus andrachne</i> L.

3.1.1 Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Στις ηλεκτρονιογραφίες των επιφανειών φύλλων *Arbutus andrachne* φαίνεται πως στην άνω επιφάνεια του φύλλου η εφυμενίδα καλύπτεται από μια λεία στρώση κηρών. Δεν εντοπίζονται στόματα σε αυτήν την επιφάνεια (Εικόνα 3.1.α). Σε αντίθεση, στην κάτω επιφάνεια του φύλλου η εφυμενίδα καλύπτεται από συσσωρευμένους επιεφυμενιδικούς κηρούς και κρυστάλλους που προσδίδουν έντονη τραχύτητα στην επιφάνεια (Εικόνα 3.2.β, γ, δ, ε, ζ). Στην κάτω επιφάνεια επίσης εντοπίζονται στόματα, που βρίσκονται κατανεμημένα σε ‘νησίδες’ (Εικόνα 3.1.β). Οι συσσωρεύσεις των κηρών φαίνεται να σχηματίζουν «δακτυλίους» γύρω από τα καταφρακτικά κύτταρα των στομάτων, όπου είναι έντονη η παρουσία κρυστάλλων (Εικόνα 3.2.ε). Εκτός από τους κηρούς, στην τραχύτητα της επιφάνειας φαίνεται να συνεισφέρει και η υποκείμενη επιδερμίδα (Εικόνα 3.2.ζ), γεγονός που επιβεβαιώνεται από την εμφάνιση του αναγλύφου μετά την απομάκρυνση των κηρών από τους ιστούς με εμβάπτισή τους σε χλωροφόρμιο (Εικόνα 3.2.θ). Μετά την απομάκρυνση των κηρών φαίνεται το ανάγλυφο της εφυμενίδας στην άνω επιφάνεια, ενώ στην κάτω επιφάνεια αποκαλύπτονται οι αναδιπλώσεις της εφυμενίδας, πάνω στις οποίες συσσωρεύονται οι κηροί στην φυσική επιφάνεια (Εικόνα 3.2.η, θ).



Εικόνα 3.1. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α) και κάτω (β) επιφάνειας φύλλου *Arbutus andrachne*. Μεγέθυνση: x100.



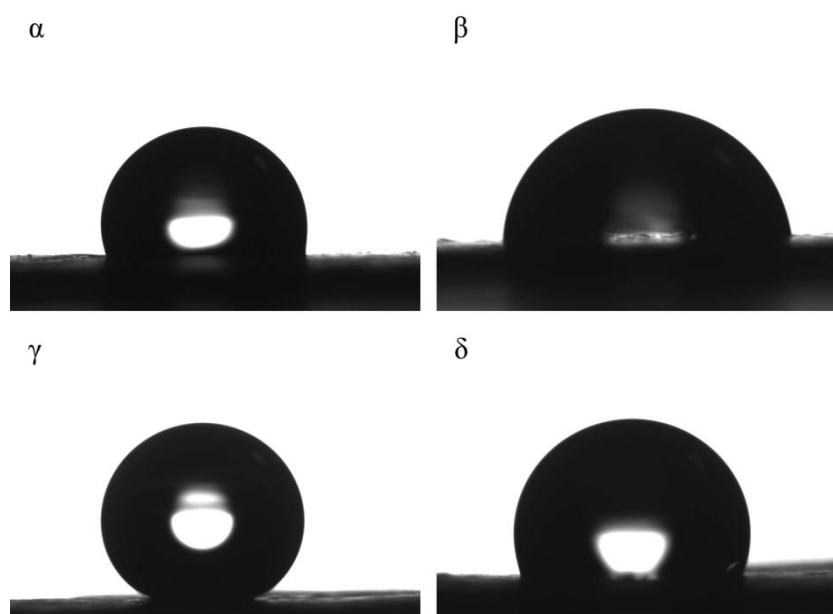
Εικόνα 3.2. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α) και κάτω (β, γ, δ, ε, ζ) επιφάνειας φύλλου *Arbutus andrachne*. Μεγέθυνση: x400 (γ, δ), x1000 (α, β), x2000 (ε) και x4000 (ζ). Άνω (η) και κάτω (θ) επιφάνεια μετά από αφαίρεση κηρών με εμβάπτιση του φύλλου σε χλωροφόρμιο. Μεγέθυνση: x500 (η, θ).

3.1.2 Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)

Οι μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής έδειξαν ότι και οι δύο επιφάνειες των φύλλων του *Arbutus andrachne* είναι υδρόφοβες (Πίνακας 3.1). Η άνω επιφάνεια είναι σχετικά υδρόφοβη, ενώ η κάτω επιφάνεια είναι σχεδόν υπερυδρόφοβη. Μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών από τις φυλλικές επιφάνειες με εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο, μόνο η κάτω επιφάνεια του φύλλου παραμένει υδρόφοβη. Η άνω επιφάνεια μετατρέπεται σε οριακά υδρόφιλη. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στις τιμές που μετρήθηκαν στην άνω και κάτω επιφάνεια ($P<0,05$) πριν αλλά και μετά την εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο ($P<0,05$). Το ίδιο ισχύει και για τις συγκρίσεις των τιμών που μετρήθηκαν για κάθε επιφάνεια πριν και μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών ($P<0,05$).

Πίνακας 3.1. Μέση γωνία επαφής νερού με επιφάνειες φύλλων *Arbutus andrachne* πριν και μετά την εμβάπτιση φύλλων σε χλωροφόρμιο ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Γωνία επαφής (°)	Γωνία επαφής (°) (με επιφάνειες χωρίς κηρούς)
Άνω	$99,6 \pm 4,0$	$86,2 \pm 5,1$
Κάτω	$142,2 \pm 6,4$	$117,8 \pm 7,6$



Εικόνα 3.1.3. Φωτογραφίες σταγόνων νερού (5μl) στην άνω επιφάνεια φύλλων *Arbutus andrachne* πριν (α) και μετά (β) την αφαίρεση των κηρών, και στην κάτω επιφάνεια πριν (γ) και μετά (δ) την αφαίρεση των κηρών.

3.1.3 Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)

Οι μετρήσεις της προελαύνουσας και την υποχωρούσας γωνίας επαφής στην άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Arbutus andrachne* έδειξαν ότι για την άνω επιφάνεια η μέση τιμή της προελαύνουσας γωνία επαφής αντιστοιχεί στην υδρόφοβη περιοχή ($\theta > 90^\circ$), ενώ η μέση τιμή της υποχωρούσας γωνίας επαφής στην υδρόφιλη περιοχή ($\theta < 90^\circ$) (Πίνακας 3.2). Για την κάτω επιφάνεια η μέση τιμή της προελαύνουσας γωνία επαφής αντιστοιχεί στην υπερυδρόφοβη περιοχή ($\theta > 150^\circ$), ενώ η μέση τιμή της υποχωρούσας γωνίας επαφής στην υδρόφοβη περιοχή ($\theta > 90^\circ$). Η σύγκριση των τιμών της υστέρησης έδειξε ότι οι τιμές που υπολογίστηκαν για τις δύο επιφάνειες είναι παρόμοιες, με την μικρότερη μέση τιμή να υπολογίζεται για την κάτω επιφάνεια. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών της προελαύνουσας γωνίας επαφής που μετρήθηκαν για τις δύο επιφάνειες ($P < 0,05$), όπως και αντίστοιχα για τις τιμές της υποχωρούσας γωνίας επαφής ($P < 0,05$). Από την σύγκριση των τιμών της υστέρησης που υπολογίστηκε προέκυψε ότι η διαφορά είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.2. Μέση προελαύνουσα και υποχωρούσα γωνία επαφής σε επιφάνειες φύλλων *Arbutus andrachne* και μέση υστέρηση γωνίας επαφής ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Προελαύνουσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υποχωρούσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υστέρηση γωνίας επαφής ($^\circ$)
Άνω	108,3 $\pm$ 4,3	44,9 $\pm$ 7,1	63,4 $\pm$ 7,4
Κάτω	153,0 $\pm$ 4,8	98,4 $\pm$ 6,8	54,6 $\pm$ 10,1

3.1.4 Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle)

Από τις μετρήσεις γωνίας ολίσθησης σε φύλλα *Arbutus andrachne* προέκυψαν διαφορετικές τιμές για την άνω και κάτω επιφάνεια, με την κάτω επιφάνεια να παρουσιάζει την μικρότερη μέση τιμή. Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η διαφορά ανάμεσα στις τιμές των δύο επιφανειών είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.3. Μέση γωνία ολίσθησης σε επιφάνειες φύλλων *Arbutus andrachne* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

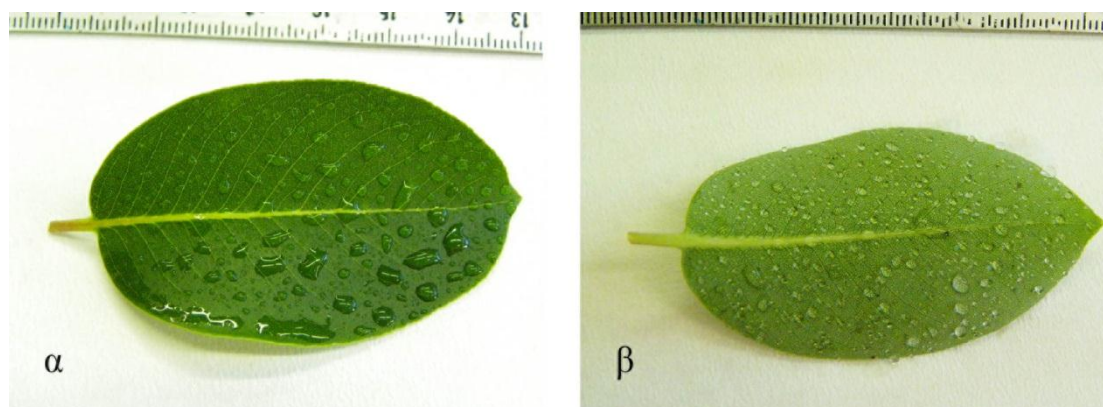
Επιφάνεια φύλλου	Γωνία ολίσθησης (°)
Άνω	43,8 $\pm$ 2,8
Κάτω	35,6 $\pm$ 2,6

3.1.5 Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού

Παρατηρώντας τις φωτογραφίες της άνω και της κάτω φυλλικής επιφάνειας μετά από ψεκασμό με νερό, φαίνεται ότι και στις δύο περιπτώσεις διατηρείται μεγάλο μέρος της επιφάνειας στεγνό και δεν δημιουργείται συνεχής στρώση νερού (Εικόνα 3.4). Οι σταγόνες που σχηματίζονται στην κάτω επιφάνεια είναι πιο σφαιρικές σε σύγκριση με αυτές που σχηματίζονται στην άνω επιφάνεια που είναι πιο πεπλατισμένες. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μέγιστης συγκράτησης νερού από την άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Arbutus andrachne* έδειξαν ότι η κάτω επιφάνεια συγκρατεί λιγότερο νερό ανα μονάδα επιφάνειας σε σύγκριση με την πάνω επιφάνεια (Πίνακας 3.4). Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, έδειξε ότι η διαφορά μεταξύ των τιμών που μετρήθηκαν στις δύο επιφάνειες δεν είναι στατιστικά σημαντική ($P>0,05$).

Πίνακας 3.4. Μέση τιμή μέγιστης συγκράτησης νερού σε επιφάνειες φύλλων *Arbutus andrachne* (μέσος όρος $\pm$ την τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Συγκράτηση (g m ⁻²)
Άνω	81,0 $\pm$ 16,2
Κάτω	69,4 $\pm$ 26,6



Εικόνα 3.4. Άνω (α) και κάτω (β) επιφάνεια φύλλου *Arbutus andrachne* μετά από ψεκασμό με νερό.

3.1.6 Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας

Οι μετρήσεις της γωνίας επαφής του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με τις επιφάνειες φύλλων *Arbutus andrachne* έδειξαν ότι στην άνω επιφάνεια η μεγαλύτερη γωνία επαφής παρατηρείται με το νερό, ενώ στην κάτω επιφάνεια με την γλυκερόλη (Πίνακας 3.5). Οι τιμές του έργου της συνάφειας του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι και στις δύο επιφάνειες η μεγαλύτερη συνάφεια παρατηρείται με το δι-ιωδομεθάνιο. Αυτό σημαίνει ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο φάσεων, στερεού-υγρού, είναι κυρίως δυνάμεις διασποράς (μη-πολικές). Στην κάτω επιφάνεια παρατηρείται μικρή συνάφεια με το νερό (Πίνακας 3.6). Οι τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας που υπολογίστηκαν για τις επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι η μεγαλύτερη μέση τιμή παρατηρείται στην άνω επιφάνεια, ενώ και στις δύο επιφάνειες το μεγαλύτερο μέρος των αλληλεπιδράσεων είναι μη-πολικές. Το ποσοστό πολικότητας για τις δύο επιφάνειες είναι μικρό (Πίνακας 3.7).

Πίνακας 3.5. Μέση γωνία επαφής δισαπεσταγμένου νερού (θ_w), γλυκερόλης (θ_g), και δι-ιωδομεθανίου (θ_d) με επιφάνειες φύλλων *Arbutus andrachne* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	θ_w (°)	θ_g (°)	θ_d (°)
Άνω	99,6 $\pm$ 4,0	87,7 $\pm$ 2,5	61,9 $\pm$ 2,9
Κάτω	142,2 $\pm$ 6,4	152,7 $\pm$ 2,1	110,9 $\pm$ 2,3

Πίνακας 3.6. Τιμές του έργου της συνάφειας του νερού ($W_{a,w}$), της γλυκερόλης ($W_{a,g}$), και του δι-ιωδομεθανίου ($W_{a,d}$) με επιφάνειες φύλλων *Arbutus andrachne*.

Επιφάνεια φύλλου	$W_{a,w}$	$W_{a,g}$	$W_{a,d}$
	mJ · m⁻²		
Άνω	60,7	66,5	74,7
Κάτω	15,3	7,1	32,7

Πίνακας 3.7. Τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας (γ^{tot}), των τμημάτων της (γ^{LW} , γ^{AB}), και του ποσοστού πολικότητας ($\gamma^{AB} \gamma^{-1}$) επιφανειών φύλλων *Arbutus andrachne*.

Επιφάνεια φύλλου	γ^{tot}	γ^{LW}	γ^{AB}	$\gamma^{AB} \gamma^{-1}$
		mJ · m⁻²		%
Άνω	27,62	27,46	0,22	0,8
Κάτω	5,23	5,23	0,06	1,1

3.1.7 Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας

Τα αποτελέσματα του περιεχομένου των ολικών λιπών και των κηρών της εφυμενίδας φύλλων *Arbutus andrachne* έδειξαν ότι η μέση τιμή που μετρήθηκε για τους κηρούς της εφυμενίδας ήταν σχετικά μεγάλη (Πίνακας 3.8). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των ολικών λιπών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στο λινολενικό οξύ (C18:3), με δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά από το παλμιτικό οξύ (C16:0) (Πίνακας 3.9). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των εφυμενιακών κηρών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στα λιπαρά οξέα με 22 άτομα άνθρακα και ακόρεστη αλυσίδα (C22α) (Πίνακας 3.10).

Πίνακας 3.8. Ολικά λίπη φύλλων (mg g⁻¹ ξηρού υλικού) και κηροί εφυμενίδας (mg cm⁻² επιφάνειας φύλλου) *Arbutus andrachne* (± τυπική απόκλιση).

Ολικά λίπη (mg g ⁻¹)	Κηροί εφυμενίδας (mg cm ⁻²)
59,2 ± 1,3	222,0 ± 7,2

Πίνακας 3.9. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) ολικών λιπών φύλλων *Arbutus andrachne* (± τυπική απόκλιση).

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, ± τυπική απόκλιση)						
C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
3,1 ± 0,1	22,6 ± 0,2	0,8 ± 0,0	2,3 ± 0,2	9,8 ± 0,0	13,0 ± 0,2	42,4 ± 0,5
C20:0	Άγνωστα					
1,5 ± 0,1	4,6 ± 0,2					

Πίνακας 3.10. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) εφυμενιακών κηρών φύλλων *Arbutus andrachne* (± τυπική απόκλιση).

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, ± τυπική απόκλιση)						
C16:0	C18:0	C18α	C20α	C22α	C24:0	C24α
2,5 ± 0,2	1,6 ± 0,2	3,2 ± 0,2	9,1 ± 0,2	49,2 ± 0,5	10,5 ± 1,0	6,3 ± 2,3
C26	C30					
10,7 ± 0,3	6,9 ± 1,5					

3.2 *Arbutus unedo* L.

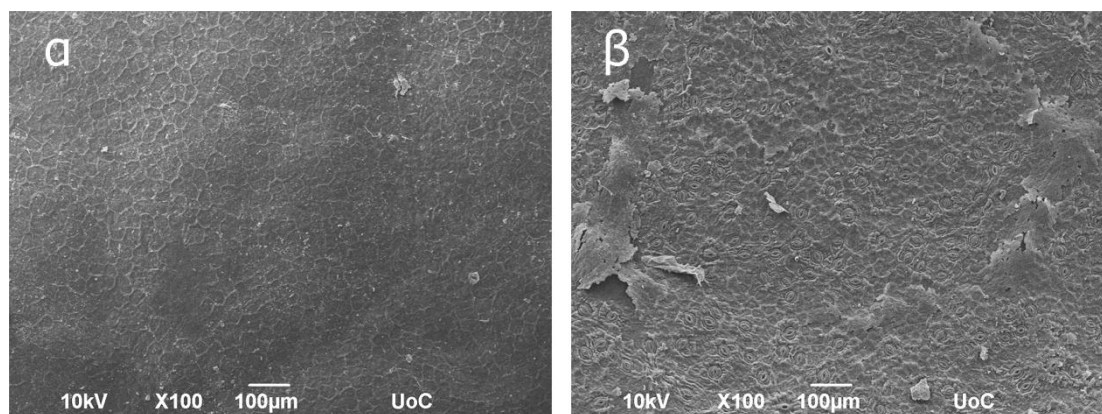


κουμαριά

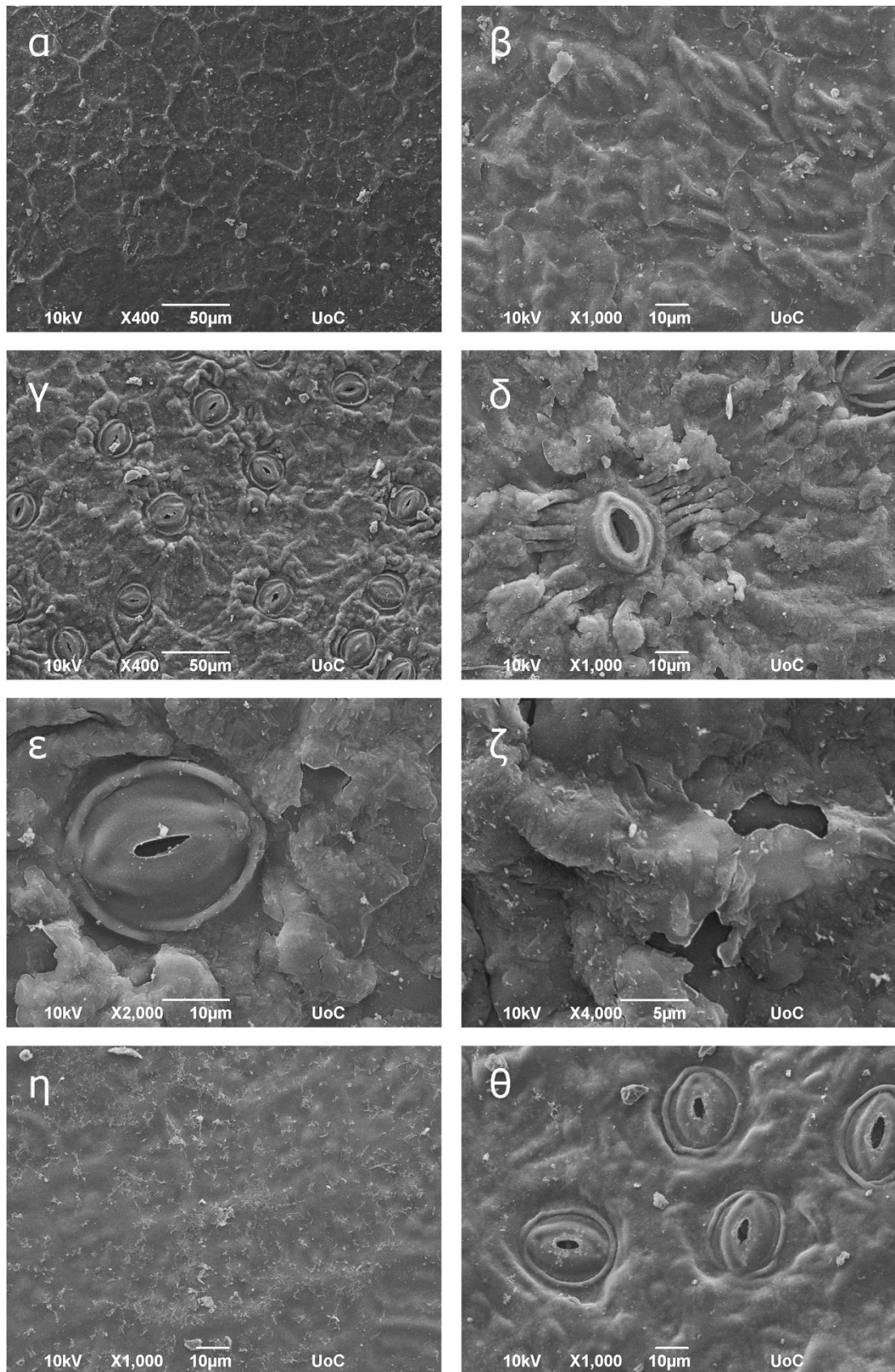
Οικογένεια	Είδος
Ericaceae	<i>Arbutus unedo</i> L.

3.2.1 Παρατηρήσεις σε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Στις ηλεκτρονιογραφίες των επιφανειών φύλλων *Arbutus unedo* φαίνεται πως η άνω επιφάνεια καλύπτεται από μια άμορφη στρώση επιεφυμενιακών κηρών, ενώ δεν εντοπίζονται στόματα σε αυτήν την επιφάνεια (Εικόνα 3.5.α, β). Στην κάτω επιφάνεια των φύλλων είναι πιο έντονη η παρουσία των κηρών που σχηματίζουν έναν φλοιό, και παρατηρείται μια ήπια τραχύτητα. Επίσης, στην κάτω επιφάνεια υπάρχει παρουσία στομάτων (Εικόνα 3.6.γ, δ, ε). Ο στοματικός πόρος είναι καλυμμένος σε μεγάλο βαθμό (Εικόνα 3.6.ε). Μετά την αφαίρεση των επιεφυμενιακών κηρών με εμβάπτιση του φύλλου σε χλωροφόρμιο, παρατηρείται ένα λείο ανάγλυφο στην άνω και κάτω επιφάνεια του φύλλου (Εικόνα 3.6.η, θ). Ο στοματικός πόρος εξακολουθεί να είναι μερικώς καλυμμένος, χωρίς να παρατηρείται κάποια διαφορά σε σύγκριση με την εμφάνισή του πριν την αφαίρεση των κηρών (Εικόνα 3.6.θ).



Εικόνα 3.5. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α) και κάτω (β) επιφάνειας φύλλου *Arbutus unedo*. Μεγέθυνση: x100.



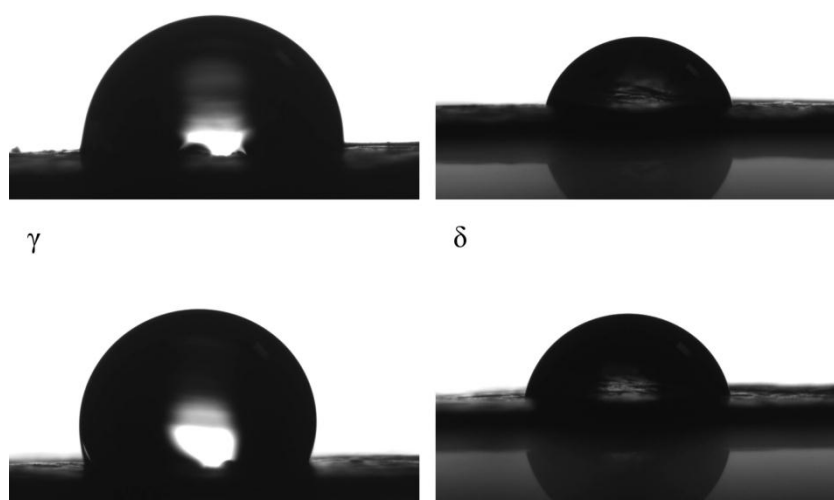
Εικόνα 3.6. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α, β) και κάτω (γ, δ, ε, ζ) επιφάνειας φύλλου *Arbutus unedo*. Μεγέθυνση: x400 (α, γ), x1000 (β, δ), x2000 (ε) και x4000 (ζ). Άνω (η) και κάτω (θ) επιφάνεια μετά από αφαίρεση κηρών με εμβάπτιση του φύλλου σε χλωροφόρμιο. Μεγέθυνση: x1000 (η, θ).

3.2.2 Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)

Οι μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής στην άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Arbutus unedo* έδειξαν ότι και οι δύο επιφάνειες είναι υδρόφοβες (Πίνακας 3.11). Η κάτω επιφάνεια του φύλλου είναι λίγο υδρόφοβη, ενώ η πάνω επιφάνεια είναι οριακά υδρόφοβη. Μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών με εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο οι τιμές της γωνίας επαφής που μετρήθηκαν δείχνουν ότι και οι δύο επιφάνειες μετατράπηκαν σε ελαφρά υδρόφιλες. Από την στατιστική επεξεργασία των προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στις τιμές που μετρήθηκαν στην άνω και κάτω επιφάνεια ($P < 0,05$) πριν την αφαίρεση των κηρών. Μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών, δεν παρατηρείται στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών των δύο επιφανειών ($P > 0,05$). Η συγκριση των τιμών πριν και μετά την αφαίρεση των κηρών έδειξε ότι και για τις δύο επιφάνειες η μείωση της τιμής της γωνίας επαφής είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.11. Μέση γωνία επαφής νερού με επιφάνειες φύλλων *Arbutus unedo* πριν και μετά την εμβάπτιση φύλλων σε χλωροφόρμιο ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Γωνία επαφής (°)	Γωνία επαφής (°) (με επιφάνειες χωρίς κηρούς)
Άνω	90,4 $\pm$ 3,2	81,1 $\pm$ 6,9
Κάτω	96,3 $\pm$ 8,5	84,2 $\pm$ 7,6
α		β



Εικόνα 3.7. Φωτογραφίες σταγόνων νερού (5μl) στην άνω επιφάνεια φύλλων *Arbutus unedo* πριν (α) και μετά (β) την αφαίρεση των κηρών, και στην κάτω επιφάνεια πριν (γ) και μετά (δ) την αφαίρεση των κηρών.

3.2.3 Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)

Οι μετρήσεις της προελαύνουσας και την υποχωρούσας γωνίας επαφής στην άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Arbutus unedo* έδειξαν ότι και για τις δύο επιφάνειες η μέση τιμή της προελαύνουσας γωνία επαφής αντιστοιχεί στην υδρόφοβη περιοχή ($\theta > 90^\circ$), ενώ η τιμή της υποχωρούσας γωνίας επαφής στην υδρόφιλη περιοχή ($\theta < 90^\circ$) (Πίνακας 3.12). Η σύγκριση των τιμών της υστέρησης έδειξε ότι η μέση τιμή που υπολογίστηκε για την κάτω επιφάνεια είναι μικρότερη από την τιμή που υπολογίστηκε για την άνω επιφάνεια. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μέσων τιμών της προελαύνουσας γωνίας επαφής που μετρήθηκαν για τις δύο επιφάνειες ($P < 0,05$), όπως και αντίστοιχα για τις τιμές της υποχωρούσας γωνίας επαφής ($P < 0,05$). Από την σύγκριση των μέσων τιμών της υστέρησης που υπολογίστηκαν για τις δύο επιφάνειες προέκυψε ότι η διαφορά είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.12. Μέση προελαύνουσα και υποχωρούσα γωνίας επαφής σε επιφάνειες φύλλων *Arbutus unedo* και μέση υστέρηση γωνίας επαφής ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Προελαύνουσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υποχωρούσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υστέρηση γωνίας επαφής ($^\circ$)
Άνω	98,9 $\pm$ 4,6	30,0 $\pm$ 3,9	68,8 $\pm$ 3,8
Κάτω	105,8 $\pm$ 7,3	45,3 $\pm$ 3,7	60,4 $\pm$ 9,1

3.2.4 Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle)

Από τις μετρήσεις γωνίας ολίσθησης σε φύλλα *Arbutus unedo* προέκυψαν διαφορετικές τιμές για την άνω και κάτω επιφάνεια, με την κάτω επιφάνεια να παρουσιάζει μικρότερη μέση τιμή (Πίνακας 3.13). Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η διαφορά ανάμεσα στις τιμές των δύο επιφανειών είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.13. Μέση γωνία ολίσθησης σε επιφάνειες φύλλων *Arbutus unedo* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

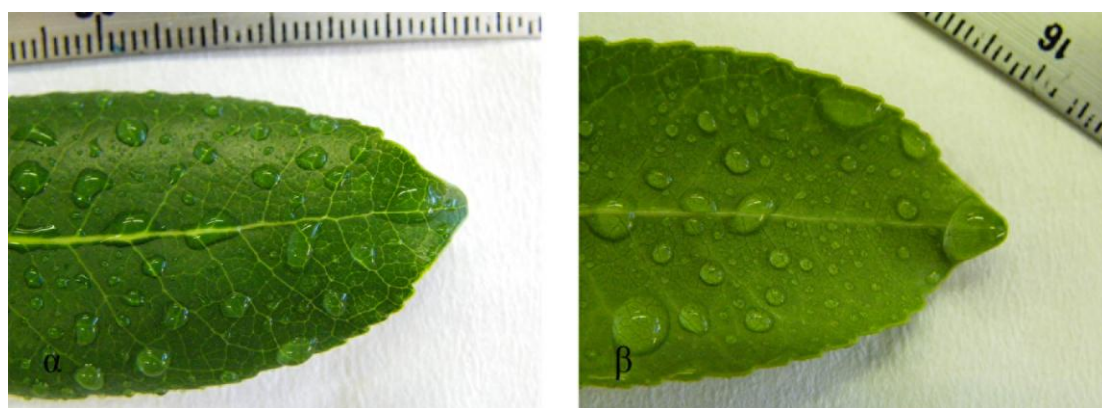
Επιφάνεια φύλλου	Γωνία ολίσθησης ($^\circ$)
Άνω	59,5 $\pm$ 8,8
Κάτω	51,4 $\pm$ 6,1

3.2.5 Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού

Παρατηρώντας τις φωτογραφίες της άνω και της κάτω φυλλικής επιφάνειας μετά από ψεκασμό με νερό, φαίνεται ότι και στις δύο περιπτώσεις διατηρείται μεγάλο μέρος της επιφάνειας στεγνό και δεν δημιουργείται συνεχής στρώση νερού (Εικόνα 3.8). Οι σταγόνες που σχηματίζονται στην κάτω επιφάνεια φαίνονται μεγαλύτερες σε σύγκριση με τις σταγόνες που σχηματίζονται στην άνω επιφάνεια. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μέγιστης συγκράτησης νερού από την άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Arbutus unedo* έδειξαν ότι η κάτω επιφάνεια συγκρατεί περισσότερο νερό ανά μονάδα επιφάνειας σε σύγκριση με την πάνω επιφάνεια (Πίνακας 3.14). Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η διαφορά μεταξύ των τιμών που μετρήθηκαν στις δύο επιφάνειες είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.14. Μέση τιμή μέγιστης συγκράτησης νερού σε επιφάνειες φύλλων *Arbutus unedo* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Συγκράτηση (g m^{-2})
Άνω	$97,2 \pm 21,5$
Κάτω	$110,5 \pm 12,9$



Εικόνα 3.8. Άνω (α) και κάτω (β) επιφάνεια φύλλου *Arbutus unedo* μετά από ψεκασμό με νερό.

3.2.6 Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας

Οι μετρήσεις της γωνίας επαφής του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με τις επιφάνειες φύλλων *Arbutus unedo* έδειξαν ότι στην άνω και στην κάτω επιφάνεια η μεγαλύτερη γωνία επαφής παρατηρείται με το νερό και η μικρότερη με το δι-ιωδομεθάνιο (Πίνακας 3.15). Οι τιμές του έργου της συνάφειας του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι και στις δύο επιφάνειες η μεγαλύτερη συνάφεια παρατηρείται με το δι-ιωδομεθάνιο, χωρίς όμως να υπάρχει μεγάλη διαφορά με τις τιμές που μετρήθηκαν με τα υπόλοιπα υγρά (Πίνακας 3.16). Οι τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας που υπολογίστηκαν για τις επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι η μεγαλύτερη τιμή παρατηρείται στην άνω επιφάνεια, ενώ και στις δύο επιφάνειες το μεγαλύτερο μέρος των αλληλεπιδράσεων είναι μη-πολικές. Το ποσοστό πολικότητας για τις δύο επιφάνειες είναι μικρό (Πίνακας 3.17).

Πίνακας 3.15. Μέση γωνία επαφής δισαπεσταγμένου νερού (θ_w), γλυκερόλης (θ_g), και δι-ιωδομεθανίου (θ_d) με επιφάνειες φύλλων *Arbutus unedo* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	θ_w (°)	θ_g (°)	θ_d (°)
Άνω	90,4 $\pm$ 3,2	86,3 $\pm$ 2,8	58,5 $\pm$ 2,0
Κάτω	96,3 $\pm$ 8,5	89,5 $\pm$ 2,8	70,8 $\pm$ 2,9

Πίνακας 3.16. Τιμές του έργου της συνάφειας του νερού ($W_{a,w}$), της γλυκερόλης ($W_{a,g}$), και του δι-ιωδομεθανίου ($W_{a,d}$) με επιφάνειες φύλλων *Arbutus unedo*.

Επιφάνεια φύλλου	$W_{a,w}$	$W_{a,g}$ $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$W_{a,d}$
Άνω	72,3	68,1	77,3
Κάτω	64,8	64,6	67,5

Πίνακας 3.17. Τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας (γ^{tot}), των τμημάτων της (γ^{LW} , γ^{AB}), και του ποσοστού πολικότητας ($\gamma^{\text{AB}} \gamma^{-1}$) επιφανειών φύλλων *Arbutus unedo*.

Επιφάνεια φύλλου	γ^{tot}	γ^{LW} $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	γ^{AB}	$\gamma^{\text{AB}} \gamma^{-1}$ %
Άνω	28,38	28,38	0,14	0,5
Κάτω	22,88	22,45	0,39	1,7

3.2.7 Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας

Τα αποτελέσματα του περιεχομένου των ολικών λιπών και των κηρών της εφυμενίδας φύλλων *Arbutus unedo* φαίνονται στον Πίνακα 3.18. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των ολικών λιπών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στο λινολενικό οξύ (C18:3), με δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά από το παλμιτικό οξύ (C16:0) (Πίνακας 3.19). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των εφυμενιακών κηρών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στα λιπαρά οξέα με 24 άτομα άνθρακα και ακόρεστη αλυσίδα (C24α), ενώ η δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά είναι από τα λιπαρά οξέα με 22 άτομα άνθρακα και ακόρεστη αλυσίδα (C22α) (Πίνακας 3.20).

Πίνακας 3.18. Ολικά λίπη φύλλων (mg g^{-1} ξηρού υλικού) και κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2} επιφάνειας φύλλου) *Arbutus unedo* (μέσος όρος $\pm$ τυπική απόκλιση).

Ολικά λίπη (mg g^{-1})	Κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2})
85,0 $\pm$ 5,3	253,1 $\pm$ 4,6

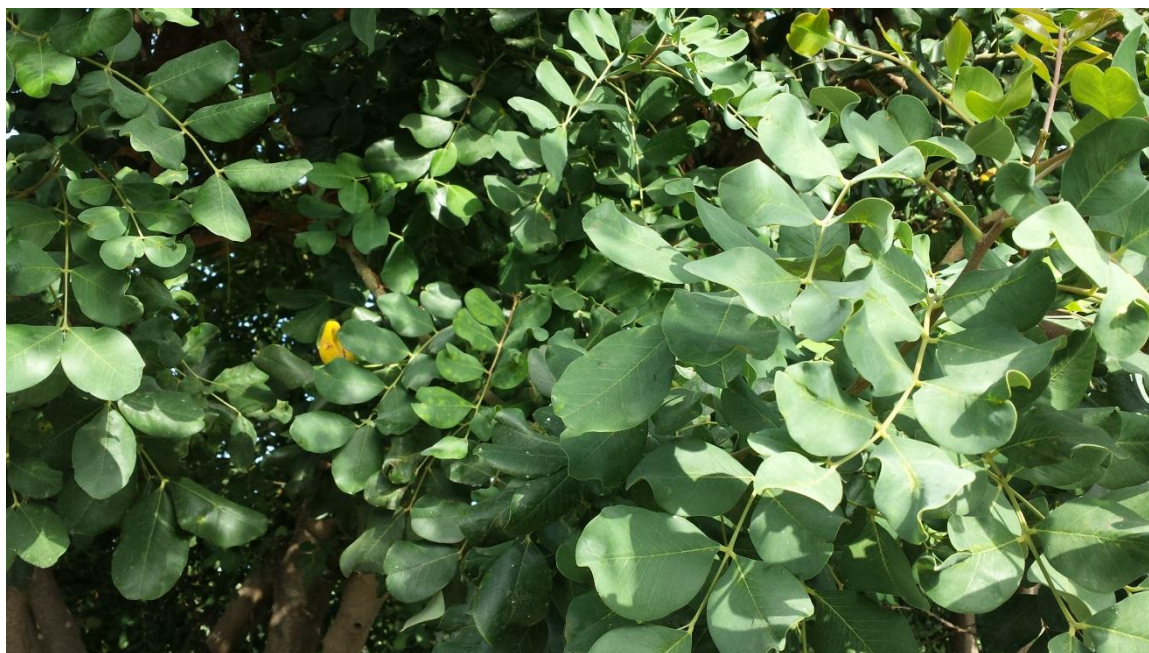
Πίνακας 3.19. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) ολικών λιπών φύλλων *Arbutus unedo* (μέσος όρος $\pm$ τυπική απόκλιση).

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)						
C14:0	C16:0	C16:1	C16:2	C18:0	C18:1	C18:2
5,3 $\pm$ 0,2	25,5 $\pm$ 1,0	0,8 $\pm$ 0,0	0,5 $\pm$ 0,0	2,8 $\pm$ 0,1	6,8 $\pm$ 0,3	7,9 $\pm$ 0,1
C18:3	C20:0					
44,2 $\pm$ 0,5	1,3 $\pm$ 0,0					

Πίνακας 3.20. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) εφυμενιακών κηρών φύλλων *Arbutus unedo* (μέσος όρος $\pm$ τυπική απόκλιση). Όπου α, λιπαρά οξέα με ακόρεστη υδρογονανθρακική αλυσίδα.

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)						
C16:0	C18:0	C18α	C20:0	C20α	C22α	C24:0
5,0 $\pm$ 2,1	3,0 $\pm$ 1,2	7,0 $\pm$ 2,1	1,6 $\pm$ 0,3	4,6 $\pm$ 0,7	27,7 $\pm$ 1,7	2,6 $\pm$ 0,1
C24α	C28					
44,7 $\pm$ 6,5	3,8 $\pm$ 0,7					

3.3 *Ceratonia siliqua* L.

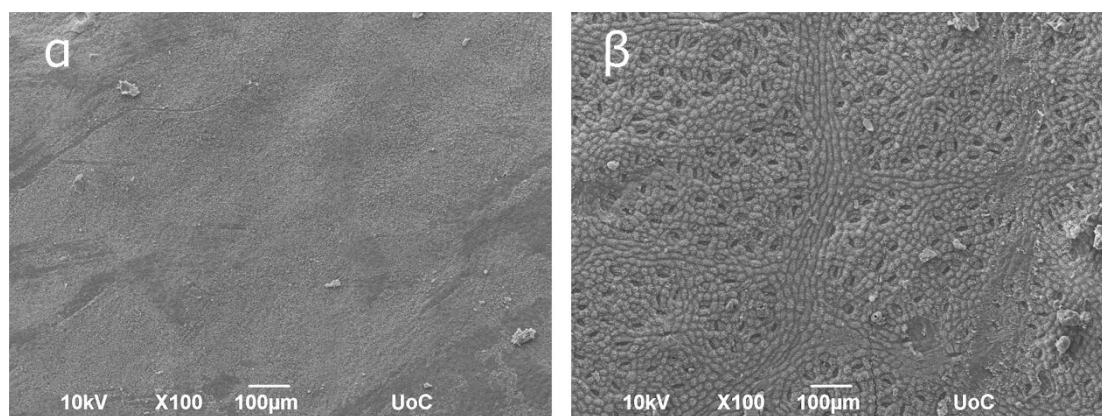


χαρουπιά

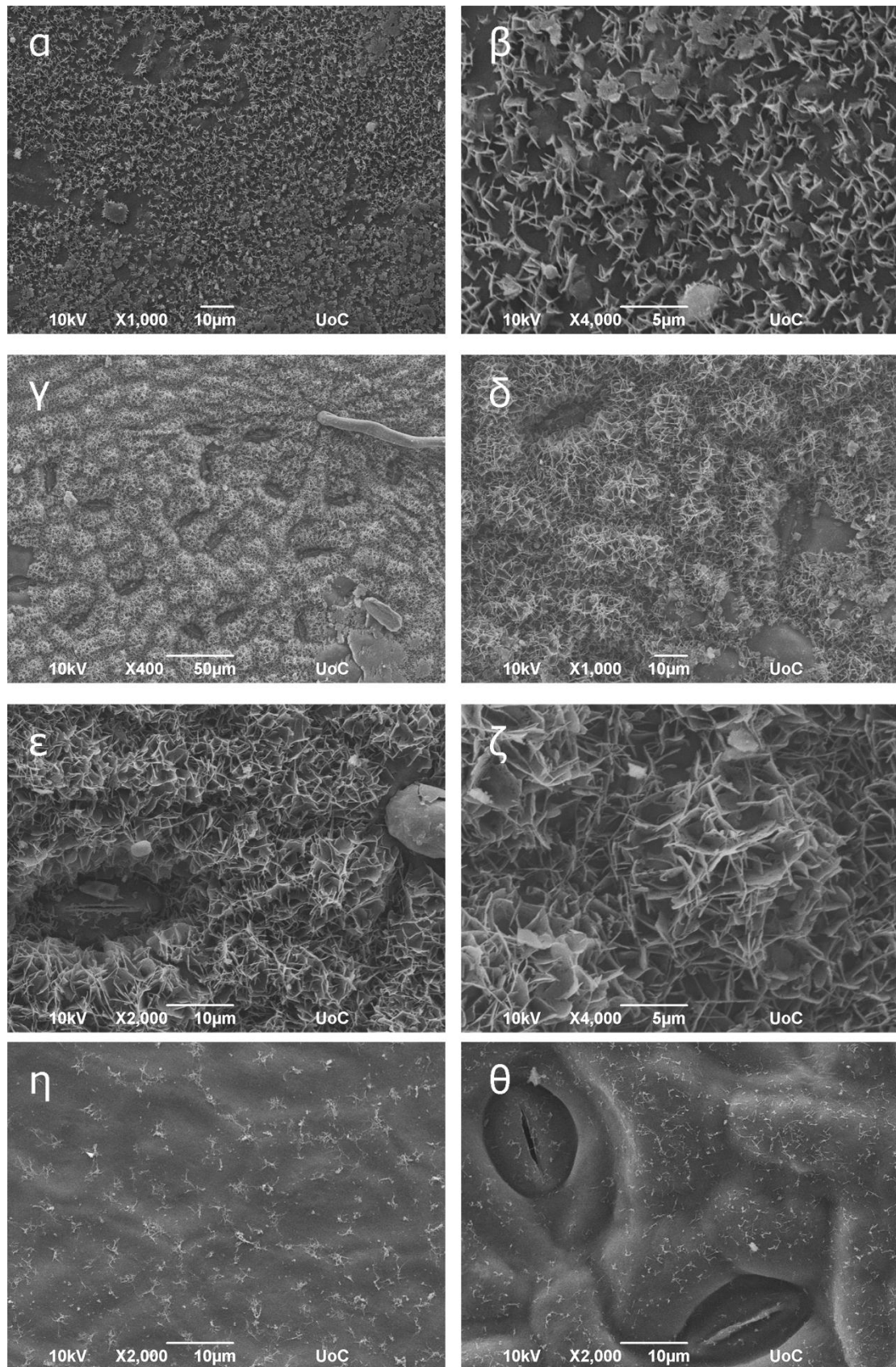
Οικογένεια	Είδος
Caesalpinaceae	<i>Ceratonia siliqua</i> L.

3.3.1 Παρατηρήσεις σε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Η παρατήρηση των ηλεκτρονιογραφιών της άνω επιφάνειας των φύλλων της *Ceratonia siliqua* αποκαλύπτει ένα στρώμα κηρών χωρίς έντονη τραχύτητα (Εικόνα 3.9.α, β). Οι επιεφυμενιακοί κηροί σχηματίζουν πλακίδια, με κατά τόπους αραιώσεις των σχηματισμών (Εικόνα 3.10.α, β). Δεν παρατηρούνται στόματα σε αυτήν την επιφάνεια. Στην κάτω επιφάνεια του φύλλου παρατηρούνται παρόμοια πλακίδια κηρών με πολύ μεγαλύτερη πυκνότητα, ενώ επίσης σχηματίζονται λοφίσκοι, πάνω στους οποίους επικάθονται τα πλακίδια των κηρών (Εικόνα 3.10.γ, δ, ε, ζ). Στην κάτω επιφάνεια παρατηρούνται τα στόματα του φύλλου (Εικόνα 3.10.ε). Τα στόματα δεν βρίσκονται ομοιόμορφα κατανεμημένα στην επιφάνεια, αλλά βρίσκονται συγκεντρωμένα σε ‘νησίδες’ (Εικόνα 3.9.β). Μετά την αφαίρεση των κηρών με εμβάπτιση του φύλλου σε χλωροφόρμιο, αποκαλύπτεται η λεία άνω εφυμενίδα του φύλλου (Εικόνα 3.10.η, θ). Στην κάτω επιφάνεια του φύλλου διακρίνονται πιο καθαρά οι λοφίσκοι που σχηματίζονται από την εφυμενίδα, πάνω στους οποίους συσσωρεύονται οι επιεφυμενιακοί κηροί.



Εικόνα 3.3.1. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α) και κάτω (β) επιφάνειας φύλλου *Ceratonia siliqua*. Μεγέθυνση: x100.



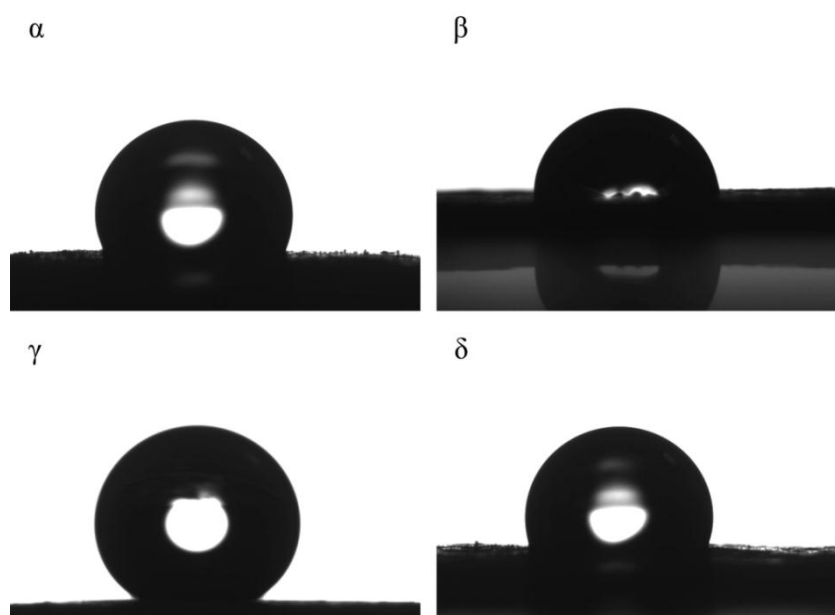
Εικόνα 3.3.2. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α, β) και κάτω (γ, δ, ε, ζ) επιφάνειας φύλλου *Ceratonia siliqua*. Μεγέθυνση: x400 (α), x1000 (α, δ) και x4000 (β, ζ). Άνω (η) και κάτω (θ) επιφάνεια μετά από αφαίρεση κηρών με εμβάπτιση του φύλλου σε χλωροφόρμιο. Μεγέθυνση: x2000 (η, θ).

3.3.2 Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)

Οι μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής του νερού με τις επιφάνειες φύλλων *Ceratonia siliqua* έδειξαν ότι και οι δύο επιφάνειες είναι υδρόφοβες (Πίνακας 3.21). Η κάτω επιφάνεια, ιδιαίτερα, είναι έντονα υδρόφοβη. Μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών με εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο, παρατηρείται μείωση της μέσης τιμής της γωνίας επαφής και στις δύο επιφάνειες. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στις τιμές που μετρήθηκαν στην άνω και κάτω επιφάνεια ($P<0,05$) πριν αλλά και μετά την εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο ($P<0,05$). Το ίδιο ισχύει και για την μείωση της τιμής για κάθε επιφάνεια μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών ($P<0,05$).

Πίνακας 3.21. Μέση γωνία επαφής νερού με επιφάνειες φύλλων *Ceratonia siliqua* πριν και μετά την εμβάπτιση φύλλων σε χλωροφόρμιο ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Γωνία επαφής ($^{\circ}$)	Γωνία επαφής ($^{\circ}$) (με επιφάνειες χωρίς κηρούς)
Άνω	$122,9 \pm 12,0$	$100,7 \pm 5,5$
Κάτω	$150,8 \pm 4,7$	$125,0 \pm 5,0$



Εικόνα 3.11. Φωτογραφίες σταγόνων νερού (5μl) στην άνω επιφάνεια φύλλων *Ceratonia siliqua* πριν (α) και μετά (β) την αφαίρεση των κηρών, και στην κάτω επιφάνεια πριν (γ) και μετά (δ) την αφαίρεση των κηρών.

3.3.3 Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)

Οι μετρήσεις της προελαύνουσας και την υποχωρούσας γωνίας επαφής στην άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Ceratonia siliqua* έδειξαν ότι για την άνω επιφάνεια η μέση τιμή της προελαύνουσας γωνία επαφής αντιστοιχεί στην υδρόφοβη περιοχή ($\theta > 90^\circ$), ενώ η μέση τιμή της υποχωρούσας γωνίας επαφής οριακά στην υδρόφιλη περιοχή ($\theta < 90^\circ$) (Πίνακας 3.22). Για την κάτω επιφάνεια η μέση τιμή της προελαύνουσας γωνία επαφής αντιστοιχεί στην υπερυδρόφοβη περιοχή ($\theta > 150^\circ$), ενώ η μέση τιμή της υποχωρούσας γωνίας επαφής στην υδρόφοβη περιοχή ($\theta > 90^\circ$). Η σύγκριση των τιμών της υστέρησης έδειξε ότι οι τιμές που υπολογίστηκαν για τις δύο επιφάνειες είναι παρόμοιες, με την μικρότερη μέση τιμή να υπολογίζεται για την κάτω επιφάνεια. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μέσων τιμών της προελαύνουσας γωνίας επαφής που μετρήθηκαν για τις δύο επιφάνειες, όπως και αντίστοιχα για τις τιμές της υποχωρούσας γωνίας επαφής ($P < 0,05$). Από την σύγκριση των μέσων τιμών της υστέρησης που υπολογίστηκε προέκυψε ότι η διαφορά είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.22. Μέση προελαύνουσα και υποχωρούσα γωνία επαφής σε επιφάνειες φύλλων *Ceratonia siliqua* και μέση υστέρηση γωνίας επαφής ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Προελαύνουσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υποχωρούσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υστέρηση γωνίας επαφής ($^\circ$)
Άνω	127,4 $\pm$ 9,2	89,2 $\pm$ 9,2	38,2 $\pm$ 8,1
Κάτω	154,1 $\pm$ 4,6	121,7 $\pm$ 4,5	32,5 $\pm$ 5,7

3.3.4 Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle)

Από τις μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle) σε φύλλα *Ceratonia siliqua* προέκυψαν διαφορετικές τιμές για την άνω και κάτω επιφάνεια, με την κάτω επιφάνεια να παρουσιάζει μικρότερη μέση τιμή. Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η διαφορά ανάμεσα στις τιμές των δύο επιφανειών είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.23. Μέση γωνία ολίσθησης σε επιφάνειες φύλλων *Ceratonia siliqua* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

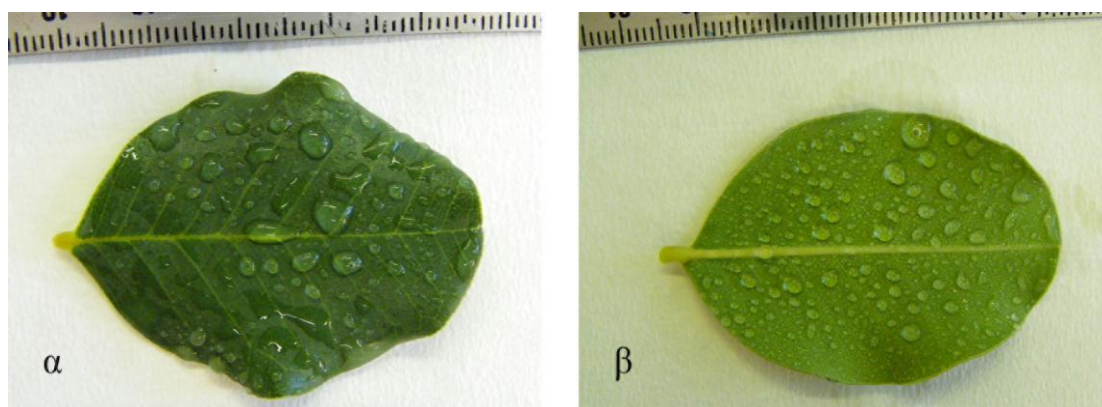
Επιφάνεια φύλλου	Γωνία ολίσθησης (°)
Άνω	$9,6 \pm 3,6$
Κάτω	$5,0 \pm 1,0$

3.3.5 Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού

Παρατηρώντας τις φωτογραφίες της άνω και της κάτω φυλλικής επιφάνειας μετά από ψεκασμό με νερό, φαίνεται ότι και στις δύο περιπτώσεις διατηρείται μεγάλο μέρος της επιφάνειας στεγνό και δεν δημιουργείται συνεχής στρώση νερού (Εικόνα 3.12). Οι σταγόνες που σχηματίζονται στην κάτω επιφάνεια είναι πιο σφαιρικές σε σύγκριση με αυτές που σχηματίζονται στην άνω επιφάνεια που είναι πιο πεπλατισμένες. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μέγιστης συγκράτησης νερού από την άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Ceratonia siliqua* έδειξαν ότι η κάτω επιφάνεια συγκρατεί σημαντικά λιγότερο νερό ανα μονάδα επιφάνειας σε σύγκριση με την πάνω επιφάνεια (Πίνακας 3.24). Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η διαφορά μεταξύ των τιμών που μετρήθηκαν στις δύο επιφάνειες είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.24. Μέση τιμή μέγιστης συγκράτησης νερού σε επιφάνειες φύλλων *Ceratonia siliqua* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Συγκράτηση (g/m^2)
Άνω	$102,6 \pm 27,6$
Κάτω	$56,0 \pm 24,7$



Εικόνα 3.12. Άνω (α) και κάτω (β) επιφάνεια φύλλου *Ceratonia siliqua* μετά από ψεκασμό με νερό.

3.3.6 Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας

Οι μετρήσεις της γωνίας επαφής του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με τις επιφάνειες φύλλων *Ceratonia siliqua* έδειξαν ότι στην άνω και στην κάτω επιφάνεια η μεγαλύτερη γωνία επαφής παρατηρείται με τη γλυκερόλη, ενώ η μικρότερη με το δι-ιωδομεθάνιο (Πίνακας 3.25). Οι τιμές του έργου της συνάφειας του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι και στις δύο επιφάνειες η μεγαλύτερη συνάφεια παρατηρείται με το δι-ιωδομεθάνιο, ενώ η μικρότερη με την γλυκερόλη (Πίνακας 3.26). Οι τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας που υπολογίστηκαν για τις επιφάνειες των φύλλων είναι μικρές, με την μεγαλύτερη τιμή παρατηρείται στην άνω επιφάνεια, ενώ και στις δύο επιφάνειες το μεγαλύτερο μέρος των αλληλεπιδράσεων είναι μη-πολικές. Το ποσοστό πολικότητας για τις δύο επιφάνειες είναι μικρό (Πίνακας 3.27).

Πίνακας 3.25. Μετρήσεις γωνίας επαφής δισαπεσταγμένου νερού (θ_w), γλυκερόλης (θ_g), και δι-ιωδομεθανίου (θ_d) με επιφάνειες φύλλων *Ceratonia siliqua* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	θ_w (°)	θ_g (°)	θ_d (°)
Άνω	122,9 $\pm$ 12,0	148,6 $\pm$ 2,5	104,1 $\pm$ 4,5
Κάτω	150,8 $\pm$ 4,7	152,8 $\pm$ 3,1	113,2 $\pm$ 5,0

Πίνακας 3.26. Τιμές του έργου της συνάφειας του νερού ($W_{a,w}$), της γλυκερόλης ($W_{a,g}$), και του δι-ιωδομεθανίου ($W_{a,d}$) με επιφάνειες φύλλων *Ceratonia siliqua*.

Επιφάνεια φύλλου	$W_{a,w}$	$W_{a,g}$	$W_{a,d}$
		mJ · m⁻²	
Άνω	33,3	9,4	38,4
Κάτω	9,3	7,1	30,8

Πίνακας 3.27. Τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας (γ^{tot}), των τμημάτων της (γ^{LW} , γ^{AB}), και του ποσοστού πολικότητας ($\gamma^{AB} \gamma^{-1}$) επιφανειών φύλλων *Ceratonia siliqua*.

Επιφάνεια φύλλου	γ^{tot}	γ^{LW}	γ^{AB}	$\gamma^{AB} \gamma^{-1}$
		mJ · m⁻²		%
Άνω	7,23	7,23	0,19	2,7
Κάτω	4,64	4,64	0,01	0,2

3.3.7 Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας

Τα αποτελέσματα του περιεχομένου των ολικών λιπών και των κηρών της εφυμενίδας φύλλων *Ceratonia siliqua* φαίνονται στον Πίνακα 3.28. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των ολικών λιπών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στο παλμιτικό οξύ (C16:0), με δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά από το ελαϊκό οξύ (C18:1) (Πίνακας 3.29). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των εφυμενιακών κηρών φύλλων *Ceratonia siliqua* έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στα λιπαρά οξέα με 24 άτομα άνθρακα και ακόρεστη αλυσίδα (C24α), ενώ η δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά είναι από τα λιπαρά οξέα με 28 άτομα άνθρακα (C28) (Πίνακας 3.30).

Πίνακας 3.28. Ολικά λίπη φύλλων (mg g^{-1} ξηρού υλικού) και κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2} επιφάνειας φύλλου) *Ceratonia siliqua* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Ολικά λίπη (mg g^{-1})	Κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2})
$29,6 \pm 2,5$	$97,8 \pm 9,5$

Πίνακας 3.29. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) ολικών λιπών φύλλων *Ceratonia siliqua* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)						
C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
$5,0 \pm 0,4$	$30,5 \pm 2,2$	$2,1 \pm 0,7$	$4,7 \pm 0,4$	$19,5 \pm 1,3$	$9,0 \pm 0,4$	$11,8 \pm 0,4$
C20:0	C24:1	Άγν.				
$2,0 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,5$	$10,6 \pm 3,1$				

Πίνακας 3.30. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) εφυμενιακών κηρών φύλλων *Ceratonia siliqua* ($\pm$ τυπική απόκλιση). Όπου α, λιπαρά οξέα με ακόρεστη υδρογονανθρακική αλυσίδα.

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)				
C20α	C22α	C24α	C26	C28
$9,0 \pm 1,4$	$10,0 \pm 1,3$	$60,7 \pm 1,1$	$3,7 \pm 0,1$	$16,5 \pm 2,5$

3.4 *Medicago arborea* L.

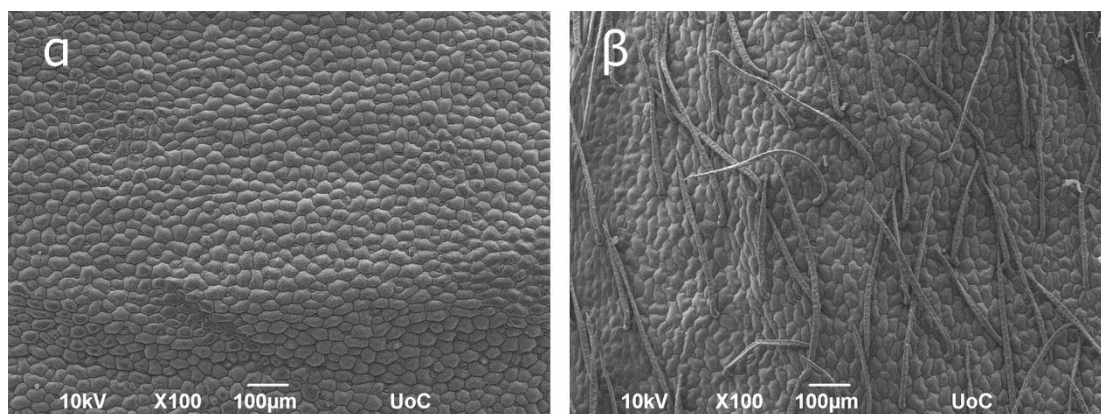


μηδική

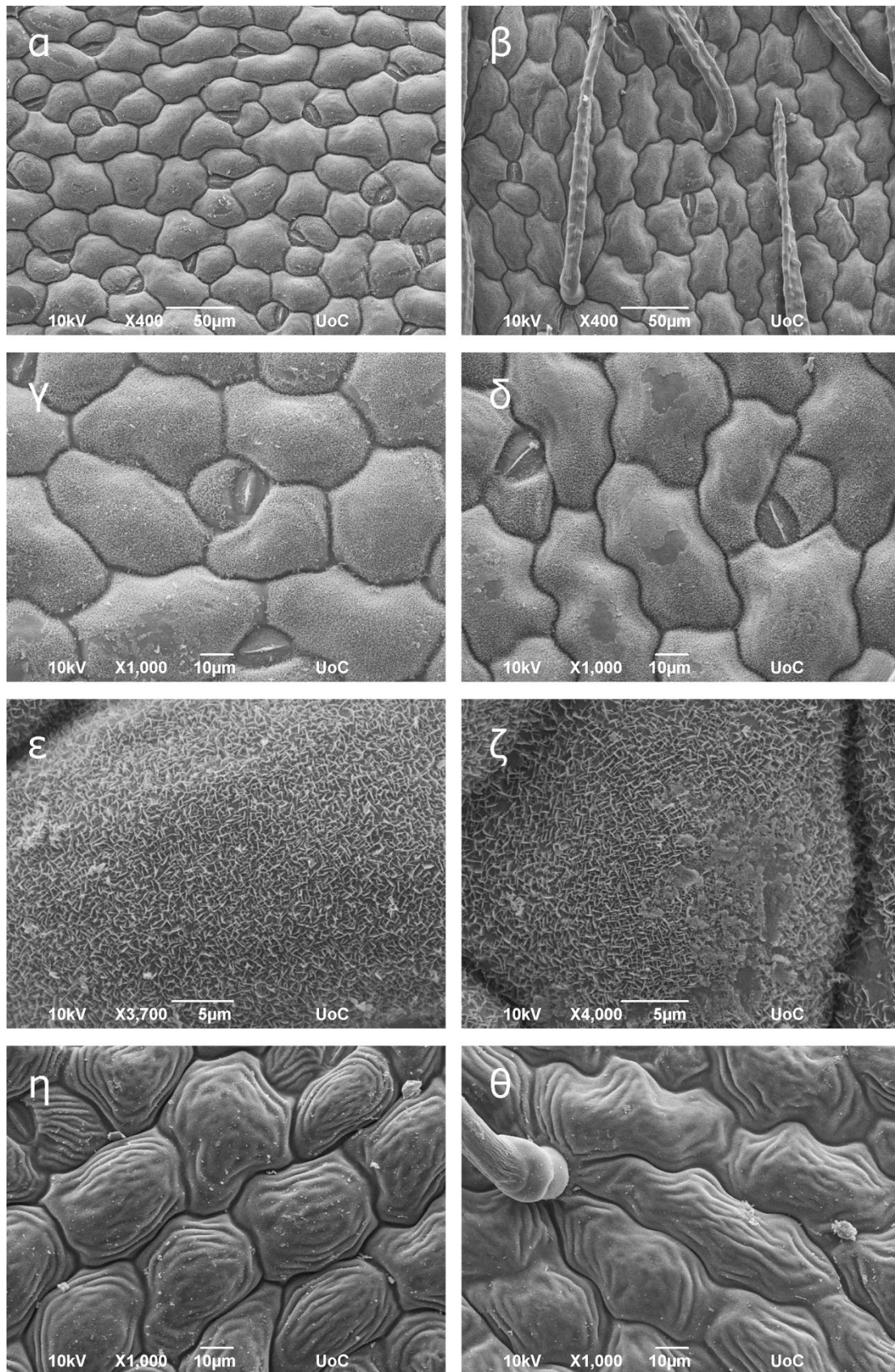
Οικογένεια	Είδος
Fabaceae	<i>Medicago arborea</i> L.

3.4.1 Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Στις ηλεκτρονιογραφίες φαίνεται ότι το *Medicago arborea* έχει το ανάγλυφο των άνω και κάτω φυλλικών επιφανειών δεν είναι λείο, και στην κάτω επιφάνεια του φύλλου διακρίνονται απλές επιμήκεις τρίχες (Εικόνα 3.13.α, β). Υπάρχουν στόματα στην άνω και στην κάτω επιφάνεια του φύλλου, και συνεπώς είναι αμφιστοματικό είδος (Εικόνα 3.14.α-δ). Παρατηρείται ένα πυκνό στρώμα κηρών με την μορφή πλακιδίων στην άνω και στην κάτω επιφάνεια του φύλλου, εκτός από την περιοχή του στοματικού πόρου, όπου δεν διακρίνονται πλακίδια (Εικόνα 3.14.γ-ζ). Δίπλα από τα καταφρακτικά κύτταρα, σε πολλές περιπτώσεις διακρίνεται ένα παραστοματικό κύτταρο μικρότερο σε σύγκριση με τα γειτονικά κύτταρα. Τα στόματα φαίνονται να είναι κατανεμημένα ομοιόμορφα στην επιφάνεια του φύλλου. Τα επιδερμικά κύτταρα της άνω επιφάνειας του φύλλου έχουν διαφορετικό σχήμα από τα αντίστοιχα της κάτω επιφάνειας, που συγκριτικά έχουν ένα πιο επίμηκες σχήμα. Μετά την αφαίρεση των κηρών με εμβάπτιση του φυλλικού ιστού σε χλωροφόρμιο, διακρίνονται ‘ρυτιδώσεις’ στο ανάγλυφο της επιφάνειας της εφυμενίδας (Εικόνα 3.14.η, θ).



Εικόνα 3.13. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α) και κάτω (β) επιφάνειας φύλλου *Medicago arborea*. Μεγέθυνση: x100.



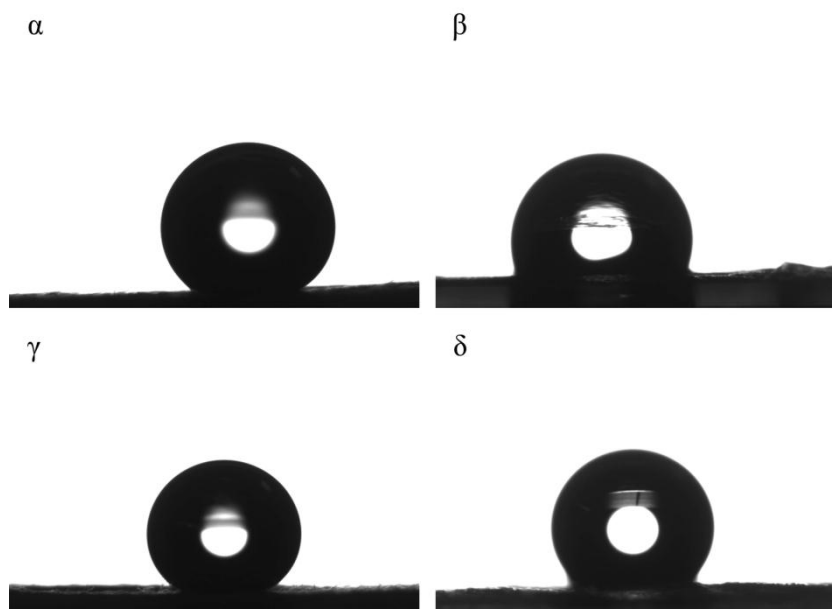
Εικόνα 3.14. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α, γ, ε) και κάτω (β, δ, ζ) επιφάνειας φύλλου *Medicago arborea*. Μεγέθυνση: x400 (α, β), x1000 (γ, δ), x3700 (ε) και x4000 (ζ). Άνω (η) και κάτω (θ) επιφάνεια μετά από αφαίρεση κηρών με εμβάπτιση του φύλλου σε χλωροφόρμιο. Μεγέθυνση: x1000 (η, θ).

3.4.2 Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)

Οι μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής με επιφάνειες φύλλων *Medicago arborea* έδειξαν ότι και οι δύο επιφάνειες είναι έντονα υδρόφοβες, με τιμές πολύ κοντινές μεταξύ τους (Πίνακας 3.31). Μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών με εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο, παρατηρήθηκε μείωση στις τιμές που μετρήθηκαν. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στις τιμές που μετρήθηκαν στην άνω και κάτω επιφάνεια πριν την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών ($P>0,05$). Μετά την αφαίρεση των κηρών παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στις τιμές που μετρήθηκαν στις δύο επιφάνειες ($P<0,05$). Επίσης, η σύγκριση των τιμών πριν και μετά την αφαίρεση των κηρών έδειξε ότι και για τις δύο επιφάνειες η μείωση της τιμής της γωνίας επαφής είναι στατιστικά σημαντική ($P<0,05$).

Πίνακας 3.31. Μέση γωνία επαφής νερού με επιφάνειες φύλλων *Medicago arborea* πριν και μετά την εμβάπτιση φύλλων σε χλωροφόρμιο ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Γωνία επαφής (°)	Γωνία επαφής (°)
		(με επιφάνειες χωρίς κηρούς)
Άνω	$139,6 \pm 6,6$	$114,3 \pm 9,7$
Κάτω	$141,7 \pm 7,9$	$121,6 \pm 6,1$



Εικόνα 3.15. Φωτογραφίες σταγόνων νερού (5μl) στην άνω επιφάνεια φύλλων *Medicago arborea* πριν (α) και μετά (β) την αφαίρεση των κηρών, και στην κάτω επιφάνεια πριν (γ) και μετά (δ) την αφαίρεση των κηρών.

3.4.3 Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)

Οι μετρήσεις της προελαύνουσας και την υποχωρούσας γωνίας επαφής στην άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Medicago arborea* έδειξαν ότι και για τις δύο επιφάνειες η τιμή της προελαύνουσας γωνία επαφής αντιστοιχεί στην υπερυδρόφοβη περιοχή ($\theta > 150^\circ$), ενώ η τιμή της υποχωρούσας γωνίας επαφής στην υδρόφοβη περιοχή ($\theta > 90^\circ$) (Πίνακας 3.32). Η σύγκριση των τιμών της υστέρησης έδειξε ότι οι τιμές που υπολογίστηκαν για τις δύο επιφάνειες είναι παρόμοιες, με την μικρότερη τιμή να υπολογίζεται για την άνω επιφάνεια. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών της προελαύνουσας γωνίας επαφής που μετρήθηκαν για τις δύο επιφάνειες ($P < 0,05$), αλλά δεν υπάρχει αντίστοιχα για τις τιμές της υποχωρούσας γωνίας επαφής ($P > 0,05$). Από την σύγκριση των τιμών της υστέρησης που υπολογίστηκε προέκυψε ότι η διαφορά δεν είναι στατιστικά σημαντική ($P > 0,05$).

Πίνακας 3.32. Μέση προελαύνουσα και υποχωρούσα γωνία επαφής σε επιφάνειες φύλλων *Medicago arborea* και μέση υστέρηση γωνίας επαφής ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Προελαύνουσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υποχωρούσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υστέρηση γωνίας επαφής ($^\circ$)
Άνω	150,7 $\pm$ 3,4	123,8 $\pm$ 4,7	26,9 $\pm$ 4,8
Κάτω	153,8 $\pm$ 2,6	124,5 $\pm$ 2,6	29,3 $\pm$ 2,8

3.4.4 Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle)

Από τις μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle) σε φύλλα *Medicago arborea* προέκυψαν παρόμοιες τιμές για την άνω και κάτω επιφάνεια, με την κάτω επιφάνεια να παρουσιάζει λίγο μεγαλύτερη τιμή (Πίνακας 3.33). Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η διαφορά ανάμεσα στις τιμές των δύο επιφανειών δεν είναι στατιστικά σημαντική ($P > 0,05$).

Πίνακας 3.33. Μέση γωνία ολίσθησης σε επιφάνειες φύλλων *Medicago arborea* ($\pm$ την τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Γωνία ολίσθησης ($^\circ$)
Άνω	10,0 $\pm$ 4,0
Κάτω	13,8 $\pm$ 3,8

3.4.5 Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού

Παρατητώντας τις φωτογραφίες της άνω και της κάτω φυλλικής επιφάνειας μετά από ψεκασμό με νερό, φαίνεται ότι και στις δύο περιπτώσεις διατηρείται σχεδόν όλη η επιφάνεια στεγνή και δεν δημιουργείται συνεχής στρώση νερού (Εικόνα 3.16). Μικρές σφαιρικές σταγόνες σχηματίζονται μόνο στις άκρες του φύλλου, και κατά μήκος του κεντρικού νεύρου στην κάτω επιφάνεια. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μέγιστης συγκράτησης νερού από την άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Medicago arborea* έδειξαν ότι η κάτω επιφάνεια συγκρατεί λίγο περισσότερο νερό ανα μονάδα επιφάνειας σε σύγκριση με την πάνω επιφάνεια (Πίνακας 3.34). Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η διαφορά μεταξύ των τιμών που μετρήθηκαν στις δύο επιφάνειες είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.34. Μέση τιμή μέγιστης συγκράτησης νερού σε επιφάνειες φύλλων *Medicago arborea* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Συγκράτηση (g/m^2)
Άνω	$3,9 \pm 2,5$
Κάτω	$16,5 \pm 8,6$



Εικόνα 3.16. Άνω (α) και κάτω (β) επιφάνεια φύλλου *Medicago arborea* μετά από ψεκασμό με νερό.

3.4.6 Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας

Οι μετρήσεις της γωνίας επαφής του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με τις επιφάνειες φύλλων *Medicago arborea* έδειξαν ότι στην άνω και στην κάτω επιφάνεια η μεγαλύτερη γωνία επαφής παρατηρείται με την γλυκερόλη, ενώ η μικρότερη με το δι-ιωδομεθάνιο (Πίνακας 3.35). Οι τιμές του έργου της συνάφειας του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι και στις δύο επιφάνειες η μεγαλύτερη συνάφεια παρατηρείται με το δι-ιωδομεθάνιο (Πίνακας 3.36). Οι τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας που υπολογίστηκαν για τις επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά ανάμεσα στις τιμές που υπολογίστηκαν για τις δύο επιφάνειες, ενώ και στις δύο επιφάνειες το μεγαλύτερο μέρος των αλληλεπιδράσεων είναι μη-πολικές. Το ποσοστό πολικότητας για τις δύο επιφάνειες είναι μικρό (Πίνακας 3.37).

Πίνακας 3.35. Μέση γωνία επαφής δισαπεσταγμένου νερού (θ_w), γλυκερόλης (θ_g), και δι-ιωδομεθανίου (θ_d) με επιφάνειες φύλλων *Medicago arborea* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	θ_w (°)	θ_g (°)	θ_d (°)
Άνω	139,6 $\pm$ 6,6	153,2 $\pm$ 3,0	109,9 $\pm$ 3,4
Κάτω	141,7 $\pm$ 7,9	155,9 $\pm$ 2,0	109,1 $\pm$ 4,1

Πίνακας 3.36. Τιμές του έργου της συνάφειας του νερού ($W_{a,w}$), της γλυκερόλης ($W_{a,g}$), και του δι-ιωδομεθανίου ($W_{a,d}$) με επιφάνειες φύλλων *Medicago arborea*.

Επιφάνεια φύλλου	$W_{a,w}$	$W_{a,g}$ $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$W_{a,d}$
Άνω	17,4	6,9	33,5
Κάτω	15,7	5,6	34,1

Πίνακας 3.37. Τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας (γ^{tot}), των τμημάτων της (γ^{LW} , γ^{AB}), και του ποσοστού πολικότητας ($\gamma^{\text{AB}} \gamma^{-1}$) επιφανειών φύλλων *Medicago arborea*.

Επιφάνεια φύλλου	γ^{tot}	γ^{LW} $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	γ^{AB}	$\gamma^{\text{AB}} \gamma^{-1}$ %
Άνω	5,49	5,49	0,08	1,4
Κάτω	5,74	5,71	0,07	1,2

3.4.7 Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας

Τα αποτελέσματα του περιεχομένου των ολικών λιπών και των κηρών της εφυμενίδας φύλλων *Medicago arborea* φαίνονται στον Πίνακα 3.38. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των ολικών λιπών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στο λινολενικό οξύ (C18:3), με δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά από το παλμιτικό οξύ (C16:0) (Πίνακας 3.39). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των εφυμενιακών κηρών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στα λιπαρά οξέα με 22 άτομα άνθρακα και ακόρεστη αλυσίδα (C22α), ενώ η δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά είναι από τα λιπαρά οξέα με 24 άτομα άνθρακα και ακόρεστη αλυσίδα (C24α) (Πίνακας 3.40).

Πίνακας 3.38. Ολικά λίπη φύλλων (mg g^{-1} ξηρού υλικού) και κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2} επιφάνειας φύλλου) *Medicago arborea* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Ολικά λίπη (mg g^{-1}) Κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2})	
57,2 $\pm$ 6,8	42,6 $\pm$ 4,5

Πίνακας 3.39. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) ολικών λιπών φύλλων *Medicago arborea* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)						
C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
2,1 $\pm$ 0,1	12,3 $\pm$ 0,3	0,8 $\pm$ 0,0	4,1 $\pm$ 0,3	0,9 $\pm$ 0,25	10,0 $\pm$ 0,5	59,6 $\pm$ 1,9
C20:0	C22:1	C24:1	Άγν.			
1,4 $\pm$ 0,1	1,4 $\pm$ 0,3	1,5 $\pm$ 0,4	5,7 $\pm$ 1,1			

Πίνακας 3.40. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) εφυμενιακών κηρών φύλλων *Medicago arborea* ($\pm$ τυπική απόκλιση). Όπου α, λιπαρά οξέα με ακόρεστη υδρογονανθρακική αλυσίδα.

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)			
C18α	C20α	C22α	C24α
5,2 $\pm$ 0,3	13,0 $\pm$ 1,5	43,2 $\pm$ 0,6	38,7 $\pm$ 1,9

3.5 *Quercus ilex* L.

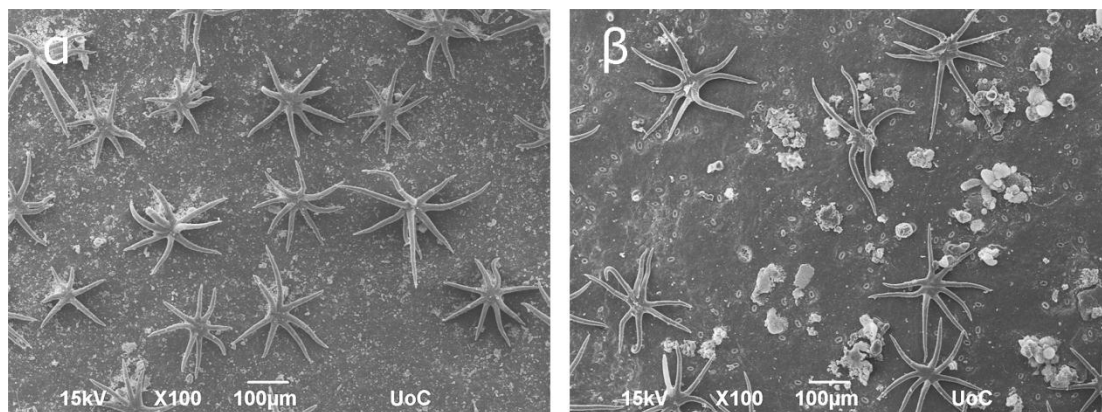


αριά

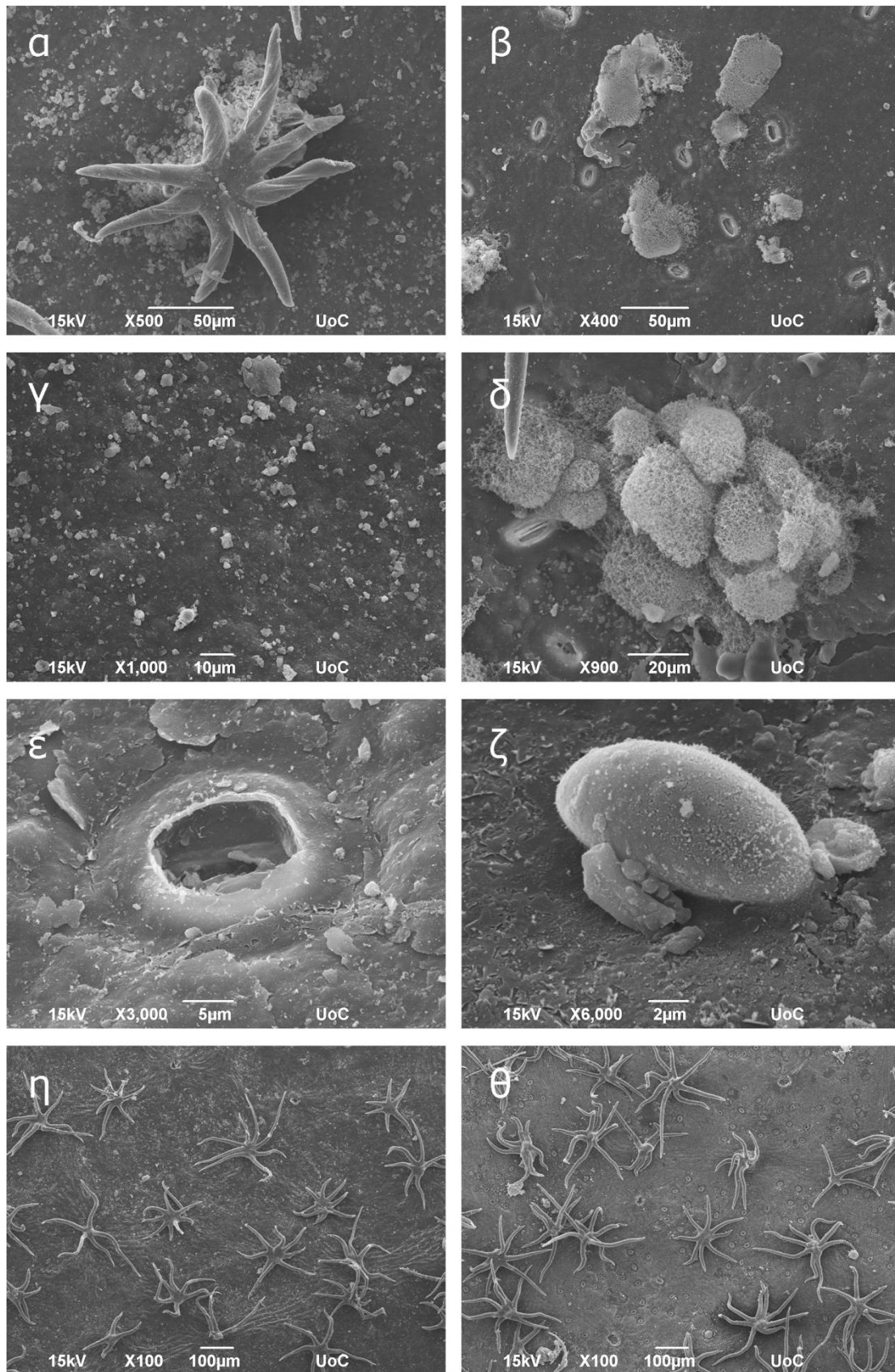
Οικογένεια	Είδος
Fagaceae	<i>Quercus ilex</i> L.

3.5.1 Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Στις ηλεκτρονιογραφίες της άνω και κάτω επιφάνειας φύλλων *Quercus ilex* εντοπίζονται τρίχες με ακτινωτή μορφή (Εικόνα 3.17). Οι τρίχες δεν σχηματίζουν συνεχές στρώμα, και παρατηρούνται σχετικά αραιά. Το ανάγλυφο της επιφάνειας είναι καλυμμένο από ένα λείο άμορφο στρώμα κηρών, με κατά τόπους συσσωρεύσεις κηρών (Εικόνα 3.18.γ). Δεν παρατηρούνται στόματα σε αυτήν την επιφάνεια. Στην κάτω επιφάνεια του φύλλου παρατηρούνται παρόμοιες ακτινωτές τρίχες με τις αντίστοιχες της άνω επιφάνειας, με λίγο μεγαλύτερο μέγεθος (Εικόνα 3.17.β). Το ανάγλυφο της κάτω επιφάνειας καλύπτεται επίσης από λείο άμορφο στρώμα κηρών, με αρκετά μεγάλες συσσωρεύσεις κηρών σε σημεία (Εικόνα 3.18.β, δ, ζ). Οι συσσωρεύσεις σε μερικές περιπτώσεις έχουν εμφάνιση σπογγώδη (Εικόνα 3.18.δ). Μετά την αφαίρεση των κηρών από τις επιφάνειες του φύλλου με εμβάπτισή του σε χλωροφόρμιο παρατηρείται μείωση των συγκεντρώσεων των κηρών πάνω στο ανάγλυφο της άνω και κάτω επιφάνειας (Εικόνα 3.18.η, θ).



Εικόνα 3.17. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α) και κάτω (β) επιφάνειας φύλλου *Quercus ilex*. Μεγέθυνση: x100.



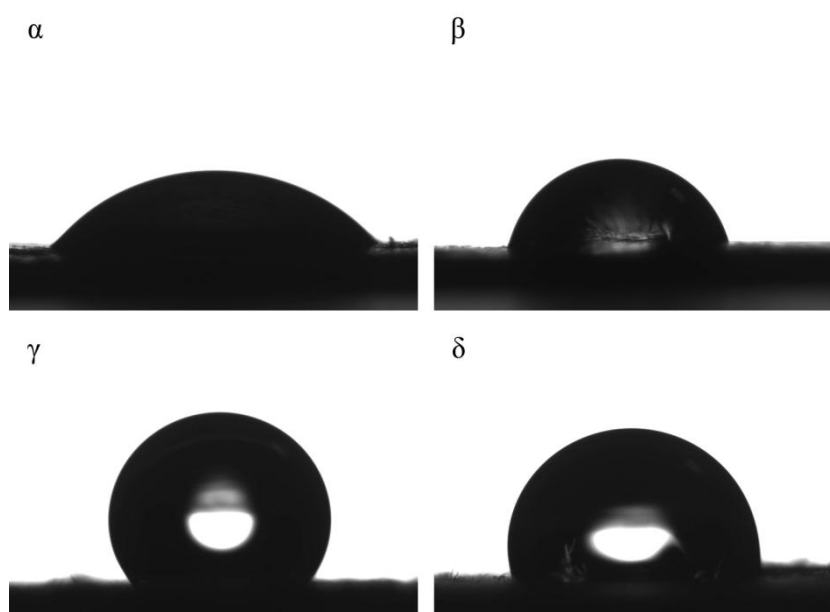
Εικόνα 3.18. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α, γ) και κάτω (β, δ, ε, ζ) επιφάνειας φύλλου *Quercus ilex*. Μεγέθυνση: x400 (β), x500 (α), x900 (δ), x1000 (γ), x3000 (ε) και x6000 (ζ). Άνω (η) και κάτω (θ) επιφάνεια μετά από αφαίρεση κηρών με εμβάπτιση του φύλλου σε χλωροφόρμιο. Μεγέθυνση: x100 (η, θ).

3.5.2 Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)

Οι μετρήσεις της γωνίας επαφής του νερού με επιφάνειες φύλλων *Quercus ilex* έδειξαν ότι η άνω φυλλική επιφάνεια είναι αρκετά υδρόφιλη, ενώ η κάτω επιφάνεια είναι αρκετά υδρόφοβη. Μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών από τις φυλλικές επιφάνειες με εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο παρατηρήθηκε αύξηση της τιμής της γωνίας επαφής στην άνω επιφάνεια, που έγινε λιγότερο υδρόφιλη. Στην κάτω επιφάνεια παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της τιμής της γωνίας επαφής και έγινε υδρόφιλη. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στις τιμές που μετρήθηκαν στην άνω και κάτω επιφάνεια πριν ($P<0,05$) και μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών ($P<0,05$). Η σύγκριση των τιμών πριν και μετά την αφαίρεση των κηρών έδειξε ότι και για τις δύο επιφάνειες η διαφορά της τιμής της γωνίας επαφής είναι στατιστικά σημαντική ($P<0,05$).

Πίνακας 3.41. Μέση γωνία επαφής νερού με επιφάνειες φύλλων *Quercus ilex* πριν και μετά την εμβάπτιση φύλλων σε χλωροφόρμιο ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Γωνία επαφής (°)	Γωνία επαφής (°) (με επιφάνειες χωρίς κηρούς)
Άνω	51,0 $\pm$ 6,6	75,9 $\pm$ 7,3
Κάτω	129,2 $\pm$ 8,0	97,0 $\pm$ 7,4



Εικόνα 3.19. Φωτογραφίες σταγόνων νερού (5μl) στην άνω επιφάνεια φύλλων *Quercus ilex* πριν (α) και μετά (β) την αφαίρεση των κηρών, και στην κάτω επιφάνεια πριν (γ) και μετά (δ) την αφαίρεση των κηρών.

3.5.3 Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)

Οι μετρήσεις της προελαύνουσας και την υποχωρούσας γωνίας επαφής στην άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Quercus ilex* έδειξαν ότι και για την άνω επιφάνεια η τιμή της προελαύνουσας αλλά και της υποχωρούσας γωνία επαφής αντιστοιχεί στην υδρόφιλη περιοχή ($\theta < 90^\circ$) (Πίνακας 3.42). Για την κάτω επιφάνεια η τιμή της προελαύνουσας γωνίας επαφής αντιστοιχεί στην υδρόφοβη περιοχή ($\theta > 90^\circ$), ενώ η τιμή της υποχωρούσας γωνίας επαφής βρίσκεται στην υδρόφιλη περιοχή ($\theta < 90^\circ$). Η σύγκριση των τιμών της υστέρησης έδειξε ότι η μικρότερη τιμή να υπολογίστηκε για την άνω επιφάνεια. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών της προελαύνουσας γωνίας επαφής που μετρήθηκαν για τις δύο επιφάνειες, όπως και αντίστοιχα για τις τιμές της υποχωρούσας γωνίας επαφής ($P < 0,05$). Από την σύγκριση των τιμών της υστέρησης που υπολογίστηκε προέκυψε ότι η διαφορά είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.42. Μέση προελαύνουσα και υποχωρούσα γωνίας επαφής σε επιφάνειες φύλλων *Quercus ilex* και μέση υστέρηση γωνίας επαφής ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Προελαύνουσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υποχωρούσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υστέρηση γωνίας επαφής ($^\circ$)
Άνω	54,5 $\pm$ 3,1	19,7 $\pm$ 5,2	34,8 $\pm$ 6,2
Κάτω	133,1 $\pm$ 6,7	64,4 $\pm$ 6,9	68,7 $\pm$ 8,3

3.5.4 Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle)

Από τις μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle) σε φύλλα *Quercus ilex* προέκυψαν διαφορετικές τιμές για την άνω και κάτω επιφάνεια, με την κάτω επιφάνεια να παρουσιάζει αρκετά μεγαλύτερη τιμή. Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η διαφορά ανάμεσα στις τιμές των δύο επιφανειών είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.43. Μέση γωνίας ολίσθησης σε επιφάνειες φύλλων *Quercus ilex* ($\pm$ την τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Γωνία ολίσθησης ($^\circ$)
Άνω	33,9 $\pm$ 4,1
Κάτω	58,2 $\pm$ 4,7

3.5.5 Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού

Παρατητώντας τις φωτογραφίες της άνω και της κάτω φυλλικής επιφάνειας μετά από ψεκασμό με νερό, φαίνεται ότι και στις δύο περιπτώσεις δημιουργείται συνεχής στρώση νερού που καλύπτει το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας (Εικόνα 3.44). Δεν σχηματίζονται σταγόνες σε καμία από τις επιφάνειες των φύλλων. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μέγιστης συγκράτησης νερού από την άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Quercus ilex* έδειξαν ότι η κάτω επιφάνεια συγκρατεί αρκετά περισσότερο νερό ανα μονάδα επιφάνειας σε σύγκριση με την πάνω επιφάνεια. Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η διαφορά μεταξύ των τιμών που μετρήθηκαν στις δύο επιφάνειες είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.44. Μέση τιμή μέγιστης συγκράτησης νερού σε επιφάνειες φύλλων *Quercus ilex* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Συγκράτηση (g/m ²)
Άνω	76,7 $\pm$ 25,4
Κάτω	138,0 $\pm$ 22,3



Εικόνα 3.20. Άνω (α) και κάτω (β) επιφάνεια φύλλου *Quercus ilex* μετά από ψεκασμό με νερό.

3.5.6 Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας

Οι μετρήσεις της γωνίας επαφής του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με τις επιφάνειες φύλλων *Quercus ilex* έδειξαν ότι και στις δύο επιφάνειες η μεγαλύτερη γωνία επαφής παρατηρείται με την γλυκερόλη, ενώ η μικρότερη γωνία επαφής με το δι-ιωδομεθάνιο (Πίνακας 3.45). Οι τιμές του έργου της συνάφειας του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι και στην άνω επιφάνεια δύο επιφάνειες η μεγαλύτερη συνάφεια παρατηρείται με το νερό, ενώ στην κάτω επιφάνεια με το δι-ιωδομεθάνιο (Πίνακας 3.46). Οι τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας που υπολογίστηκαν για τις επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι η μεγαλύτερη τιμή παρατηρείται στην άνω επιφάνεια, ενώ και στις δύο επιφάνειες το μεγαλύτερο μέρος των αλληλεπιδράσεων είναι μη-πολικές. Το ποσοστό πολικότητας για τις δύο επιφάνειες είναι μικρό (Πίνακας 3.47).

Πίνακας 3.45. Μέση γωνία επαφής δισαπασταγμένου νερού (θ_w), γλυκερόλης (θ_g), και δι-ιωδομεθανίου (θ_d) με επιφάνειες φύλλων *Quercus ilex* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	θ_w (°)	θ_g (°)	θ_d (°)
Άνω	$51,0 \pm 6,6$	$83,9 \pm 4,9$	$47,1 \pm 2,7$
Κάτω	$129,2 \pm 8,0$	$139,4 \pm 6,4$	$90,5 \pm 6,1$

Πίνακας 3.46. Τιμές του έργου της συνάφειας του νερού ($W_{a,w}$), της γλυκερόλης ($W_{a,g}$), και του δι-ιωδομεθανίου ($W_{a,d}$) με επιφάνειες φύλλων *Quercus ilex*.

Επιφάνεια φύλλου	$W_{a,w}$	$W_{a,g}$ $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$W_{a,d}$
Άνω	118,6	70,8	85,4
Κάτω	26,8	15,4	50,3

Πίνακας 3.47. Τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας (γ^{tot}), των τμημάτων της (γ^{LW} , γ^{AB}), και του ποσοστού πολικότητας ($\gamma^{\text{AB}} \gamma^{-1}$) επιφανειών φύλλων *Quercus ilex*.

Επιφάνεια φύλλου	γ^{tot}	γ^{LW} $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	γ^{AB}	$\gamma^{\text{AB}} \gamma^{-1}$ %
Άνω	35,74	35,74	0,52	1,5
Κάτω	12,41	12,41	0,09	0,8

3.5.7 Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας

Τα αποτελέσματα του περιεχομένου των ολικών λιπών και των κηρών της εφυμενίδας φύλλων *Quercus ilex* φαίνονται στον Πίνακα 3.48. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των ολικών λιπών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στο λινολενικό οξύ (C18:3), με δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά από το λινολεϊκό οξύ (C18:2), και με σημαντική συνεισφορά επίσης από το παλμιτικό οξύ (C16:0) (Πίνακας 3.49). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των εφυμενιακών κηρών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στα λιπαρά οξέα με 22 άτομα άνθρακα και ακόρεστη αλυσίδα (C22α), ενώ η δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά είναι από τα λιπαρά οξέα με 24 άτομα άνθρακα και ακόρεστη αλυσίδα (C24α) (Πίνακας 3.50).

Πίνακας 3.48. Ολικά λίπη φύλλων (mg g^{-1} ξηρού υλικού) και κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2} επιφάνειας φύλλου) *Quercus ilex* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Ολικά λίπη (mg g^{-1}) Κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2})	
39,0 $\pm$ 3,3	80,4 $\pm$ 5,1

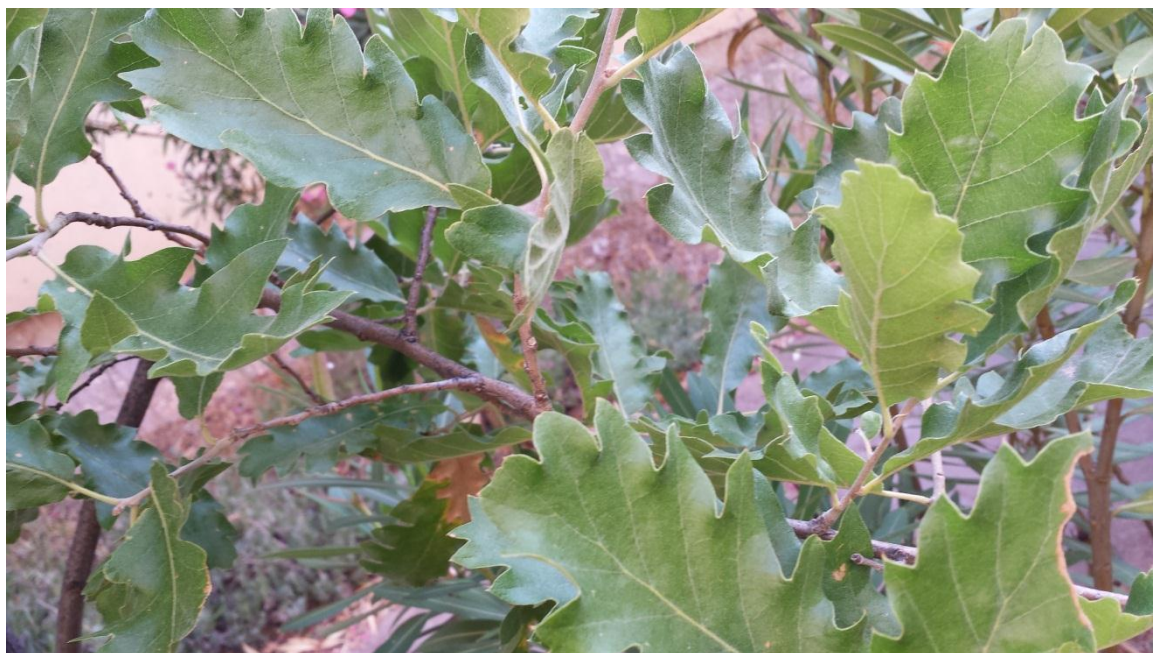
Πίνακας 3.49. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) ολικών λιπών φύλλων *Quercus ilex* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)						
C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0
2,8 $\pm$ 0,2	17,5 $\pm$ 0,1	2,2 $\pm$ 0,1	7,3 $\pm$ 0,2	19,4 $\pm$ 0,3	43,9 $\pm$ 1,1	2,8 $\pm$ 0,3
C22:1	Άγνωστα					
2,3 $\pm$ 0,1	2,6 $\pm$ 0,1					

Πίνακας 3.50. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) εφυμενιακών κηρών φύλλων *Quercus ilex* ($\pm$ τυπική απόκλιση). Όπου α, λιπαρά οξέα με ακόρεστη υδρογονανθρακική αλυσίδα.

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)				
C20α	C22:0	C22α	C24:0	C24α
9,5 $\pm$ 0,4	4,1 $\pm$ 0,0	64,5 $\pm$ 1,5	3,1 $\pm$ 0,1	18,9 $\pm$ 1,7

3.6 *Quercus pubescens* Willd.

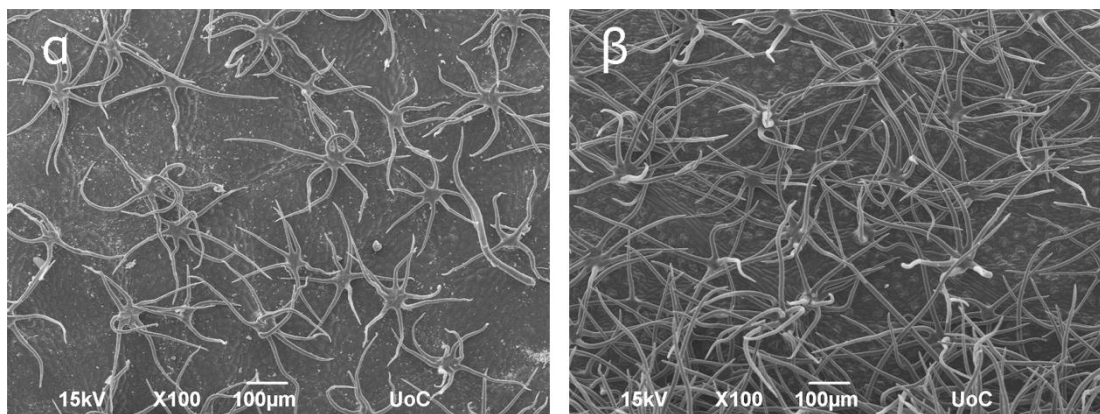


δρυς χνοώδης

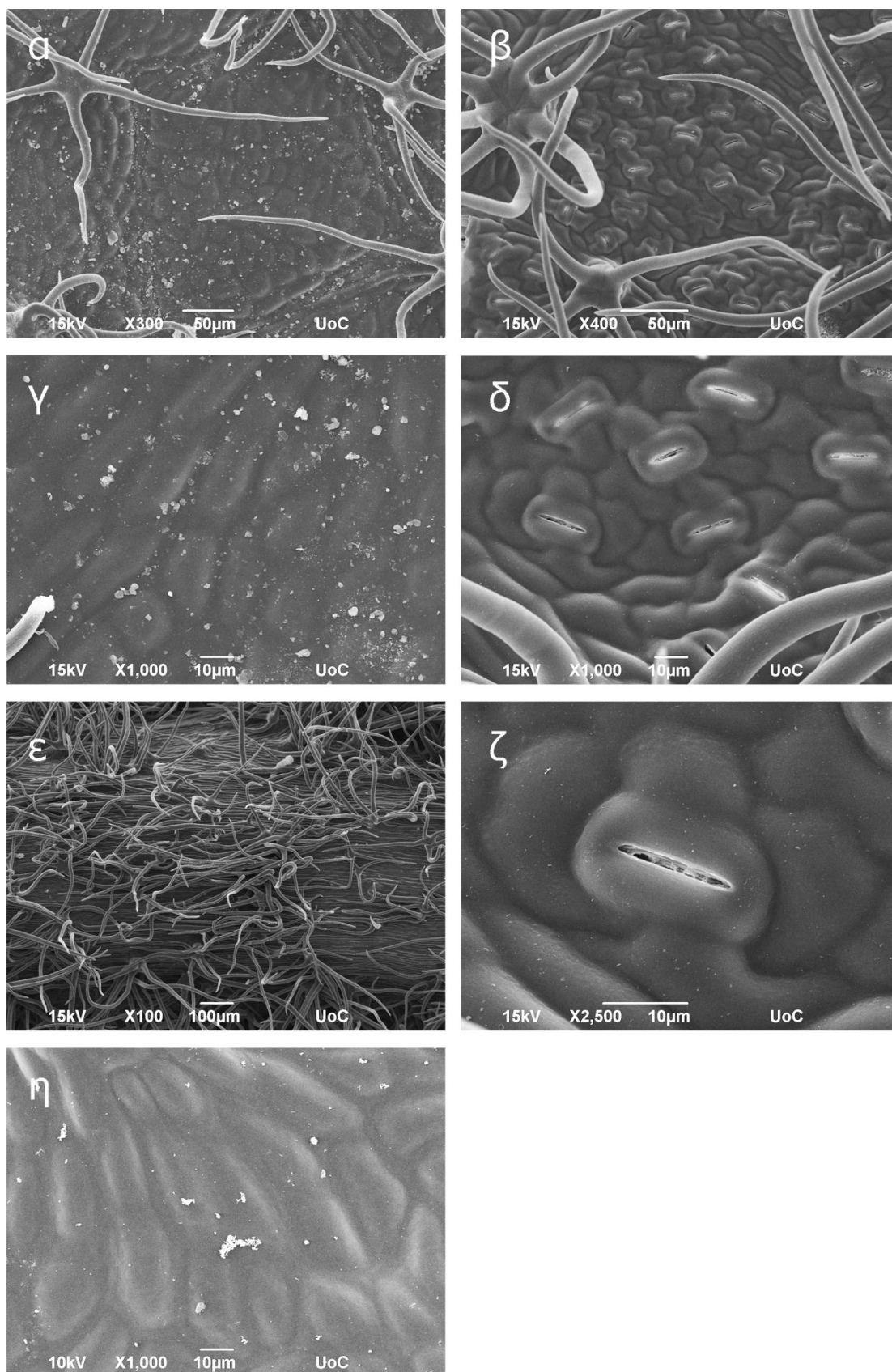
Οικογένεια	Είδος
Fagaceae	<i>Quercus pubescens</i> Willd.

3.6.1 Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Η παρατήρηση των ηλεκτρονιογραφειών της άνω και κάτω επιφάνειας φύλλων *Quercus pubescens* αποκαλύπτει ακτινωτές τρίχες μεγάλου μεγέθους (Εικόνα 3.21). Στην άνω επιφάνεια παρατηρείται το σχετικά λείο ανάγλυφο της εφυμενίδας, ενώ διακρίνεται αμυδρά η μορφή των υποκείμενων επιδερμικών κυττάρων (Εικόνα 3.22.γ). Στην άνω επιφάνεια διακρίνονται επίσης και μικρές συσσωρεύσεις κηρών (Εικόνα 3.22.α, γ). Στην κάτω επιφάνεια του φύλλου εντοπίζονται πολυάριθμα στόματα (Εικόνα 3.22.β, δ, ζ). Η κάτω επιφάνεια καλύπτεται από παρόμοιες τρίχες με αυτές την άνω επιφάνειας, αλλά με μεγαλύτερη πυκνότητα κατανομής (Εικόνα 3.21.α, β). Μετά την αφαίρεση των κηρών από τις επιφάνειες των φύλλων, διακρίνεται πιο καθαρά η μορφή των υποκείμενων επιδερμικών κυττάρων στο, κατά τα άλλα, λείο ανάγλυφο της άνω επιφάνειας (Εικόνα 3.22.η).



Εικόνα 3.21. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α) και κάτω (β) επιφάνειας φύλλου *Quercus pubescens*. Μεγέθυνση: x100.



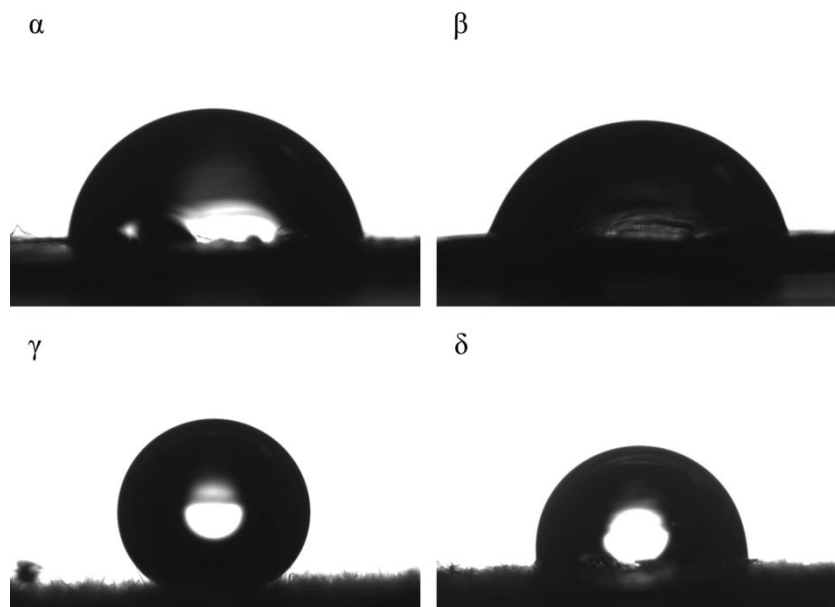
Εικόνα 3.22. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α, γ) και κάτω (β, δ, ε, ζ) επιφάνειας φύλλου *Quercus pubescens*. Μεγέθυνση: x300 (α), x400 (β), x1000 (γ, δ) και x2500 (ζ). Άνω (η) επιφάνεια μετά από αφαίρεση κηρών με εμβάπτιση του φύλλου σε χλωροφόρμιο. Μεγέθυνση: x1000 (η).

3.6.2 Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)

Οι μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής του νερού με επιφάνειες φύλλων *Quercus pubescens* έδειξαν ότι η άνω φυλλική επιφάνεια είναι υδρόφιλη, ενώ η κάτω επιφάνεια είναι έντονα υδρόφοβη. Μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών από τις φυλλικές επιφάνειες με εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο παρατηρήθηκε μείωση της τιμής της γωνίας επαφής και στις δύο επιφάνειες. Η κάτω επιφάνεια παρέμεινε υδρόφοβη. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στις τιμές που μετρήθηκαν στην άνω και κάτω επιφάνεια πριν ($P<0,05$) και μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών ($P<0,05$). Η σύγκριση των τιμών πριν και μετά την αφαίρεση των κηρών έδειξε ότι και για τις δύο επιφάνειες η μείωση της τιμής της γωνίας επαφής είναι στατιστικά σημαντική ($P<0,05$).

Πίνακας 3.51. Μέση γωνία επαφής νερού με επιφάνειες φύλλων *Quercus pubescens* πριν και μετά την εμβάπτιση φύλλων σε χλωροφόρμιο ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Γωνία επαφής (°)	Γωνία επαφής (°)
		(με επιφάνειες χωρίς κηρούς)
Άνω	$79,0 \pm 8,1$	$60,7 \pm 6,0$
Κάτω	$144,8 \pm 103,5$	$103,5 \pm 11,4$



Εικόνα 3.23. Φωτογραφίες σταγόνων νερού (5μl) στην άνω επιφάνεια φύλλων *Quercus pubescens* πριν (α) και μετά (β) την αφαίρεση των κηρών, και στην κάτω επιφάνεια πριν (γ) και μετά (δ) την αφαίρεση των κηρών.

3.6.3 Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)

Οι μετρήσεις της προελαύνουσας και την υποχωρούσας γωνίας επαφής στην άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Quercus pubescens* έδειξαν ότι και για την άνω επιφάνεια η τιμή της προελαύνουσας αλλά και της υποχωρούσας γωνία επαφής αντιστοιχεί στην υδρόφιλη περιοχή ($\theta < 90^\circ$) (Πίνακας 3.52). Για την κάτω επιφάνεια η τιμή της προελαύνουσας γωνίας επαφής αντιστοιχεί στην υδρόφοβη περιοχή ($\theta > 90^\circ$), ενώ η τιμή της υποχωρούσας γωνίας επαφής στην υδρόφιλη περιοχή ($\theta < 90^\circ$). Η σύγκριση των τιμών της υστέρησης έδειξε ότι η μικρότερη τιμή να υπολογίστηκε για την κάτω επιφάνεια. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών της προελαύνουσας γωνίας επαφής που μετρήθηκαν για τις δύο επιφάνειες, όπως και αντίστοιχα για τις τιμές της υποχωρούσας γωνίας επαφής ($P < 0,05$). Από την σύγκριση των τιμών της υστέρησης που υπολογίστηκε προέκυψε ότι η διαφορά είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.52. Μέση προελαύνουσα και υποχωρούσα γωνίας επαφής σε επιφάνειες φύλλων *Quercus pubescens* και μέση υστέρηση γωνίας επαφής ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Προελαύνουσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υποχωρούσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υστέρηση γωνίας επαφής ($^\circ$)
Άνω	107,1 $\pm$ 5,9	29,7 $\pm$ 5,4	77,3 $\pm$ 8,6
Κάτω	150,7 $\pm$ 3,6	87,9 $\pm$ 5,5	62,8 $\pm$ 6,2

3.6.4 Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle)

Από τις μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle) σε φύλλα *Quercus pubescens* προέκυψαν διαφορετικές τιμές για την άνω και κάτω επιφάνεια, με την κάτω επιφάνεια να παρουσιάζει πολύ μικρότερη τιμή. Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η διαφορά ανάμεσα στις τιμές των δύο επιφανειών είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.53. Μέση γωνία ολίσθησης σε επιφάνειες φύλλων *Quercus pubescens* ($\pm$ την τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Γωνία ολίσθησης ($^\circ$)
Άνω	64,3 $\pm$ 7,1
Κάτω	23,1 $\pm$ 5,7

3.6.5 Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού

Παρατητώντας τις φωτογραφίες της άνω και της κάτω φυλλικής επιφάνειας μετά από ψεκασμό με νερό, φαίνεται ότι και στις δύο περιπτώσεις δημιουργείται συνεχής στρώση νερού που καλύπτει το όλη την επιφάνεια (Εικόνα 3.24). Δεν σχηματίζονται σταγόνες σε καμία από τις επιφάνειες των φύλλων. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μέγιστης συγκράτησης νερού από την άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Quercus pubescens* έδειξαν ότι η κάτω επιφάνεια συγκρατεί αρκετά περισσότερο νερό ανα μονάδα επιφάνειας σε σύγκριση με την πάνω επιφάνεια. Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η διαφορά μεταξύ των τιμών που μετρήθηκαν στις δύο επιφάνειες είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.54. Μέση τιμή μέγιστης συγκράτησης νερού σε επιφάνειες φύλλων *Quercus pubescens* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Συγκράτηση (g/m^2)
Άνω	$117,4 \pm 18,5$
Κάτω	$175,1 \pm 26,0$



Εικόνα 3.24. Άνω (α) και κάτω (β) επιφάνεια φύλλου *Quercus pubescens* μετά από ψεκασμό με νερό.

3.6.6 Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας

Οι μετρήσεις της γωνίας επαφής του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με τις επιφάνειες φύλλων *Quercus pubescens* έδειξαν ότι και στις δύο επιφάνειες η μεγαλύτερη γωνία επαφής παρατηρείται με το νερό, ενώ η μικρότερη γωνία επαφής με το δι-ιωδομεθάνιο (Πίνακας 3.65). Οι τιμές του έργου της συνάφειας του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι και στην άνω επιφάνεια δύο επιφάνειες η μεγαλύτερη συνάφεια παρατηρείται με το νερό, ενώ στην κάτω επιφάνεια με το δι-ιωδομεθάνιο (Πίνακας 3.56). Οι τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας που υπολογίστηκαν για τις επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι η μεγαλύτερη τιμή παρατηρείται στην άνω επιφάνεια, ενώ και στις δύο επιφάνειες το μεγαλύτερο μέρος των αλληλεπιδράσεων είναι μη-πολικές. Το ποσοστό πολικότητας για την κάτω επιφάνεια είναι μικρό, ενώ για την άνω επιφάνεια είναι σχετικά μεγάλο (Πίνακας 3.57).

Πίνακας 3.55. Μέση γωνία επαφής δισαπεσταγμένου νερού (θ_w), γλυκερόλης (θ_g), και δι-ιωδομεθανίου (θ_d) με επιφάνειες φύλλων *Quercus pubescens* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	θ_w (°)	θ_g (°)	θ_d (°)
Άνω	79,0 $\pm$ 8,1	74,9 $\pm$ 9,9	58,1 $\pm$ 6,2
Κάτω	144,8 $\pm$ 3,8	132,4 $\pm$ 6,5	70,1 $\pm$ 8,3

Πίνακας 3.56. Τιμές του έργου της συνάφειας του νερού ($W_{a,w}$), της γλυκερόλης ($W_{a,g}$), και του δι-ιωδομεθανίου ($W_{a,d}$) με επιφάνειες φύλλων *Quercus pubescens*.

Επιφάνεια φύλλου	$W_{a,w}$	$W_{a,g}$	$W_{a,d}$
		$\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	
Άνω	86,7	80,6	77,6
Κάτω	13,3	20,8	68,1

Πίνακας 3.57. Τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας (γ^{tot}), των τμημάτων της (γ^{LW} , γ^{AB}), και του ποσοστού πολικότητας ($\gamma^{\text{AB}} \gamma^{-1}$) επιφανειών φύλλων *Quercus pubescens*.

Επιφάνεια φύλλου	γ^{tot}	γ^{LW}	γ^{AB}	$\gamma^{\text{AB}} \gamma^{-1}$
		$\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$		%
Άνω	31,46	29,67	1,85	5,9
Κάτω	22,69	22,69	0,00	0,0

3.6.6 Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας

Τα αποτελέσματα του περιεχομένου των ολικών λιπών και των κηρών της εφυμενίδας φύλλων *Quercus pubescens* φαίνονται στον Πίνακα 3.58. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των ολικών λιπών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στο λινολενικό οξύ (C18:3), με δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά από το ελαϊκό οξύ (C18:1), και με σημαντική συνεισφορά επίσης από το παλμιτικό οξύ (C16:0) (Πίνακας 3.59). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των εφυμενιικών κηρών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στα λιπαρά οξέα με 22 άτομα άνθρακα και ακόρεστη αλυσίδα (C22α), ενώ η δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά είναι από τα λιπαρά οξέα με 24 άτομα άνθρακα και ακόρεστη αλυσίδα (C24α) (Πίνακας 3.60).

Πίνακας 3.58. Ολικά λίπη φύλλων (mg g^{-1} ξηρού υλικού) και κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2} επιφάνειας φύλλου) *Quercus pubescens* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Ολικά λίπη (mg g^{-1})	Κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2})
47,6 $\pm$ 3,6	16,1 $\pm$ 1,2

Πίνακας 3.59. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) ολικών λιπών φύλλων *Quercus pubescens* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)						
C14:0	C14:1	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:3
3.9 $\pm$ 0.4	2.6 $\pm$ 0.1	17.8 $\pm$ 0,3	1,6 $\pm$ 0,5	3,7 $\pm$ 0,1	25,7 $\pm$ 0,2	44,8 $\pm$ 0,5

Πίνακας 3.60. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) εφυμενιικών κηρών φύλλων *Quercus pubescens* ($\pm$ τυπική απόκλιση). Όπου α, λιπαρά οξέα με ακόρεστη υδρογονανθρακική αλυσίδα.

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)				
C20:0	C20α	C22:0	C22α	C24α
5,8 $\pm$ 0,4	16,4 $\pm$ 2,5	7,0 $\pm$ 0,7	52,0 $\pm$ 1,9	18,9 $\pm$ 1,1

3.7 *Myrtus communis* L.

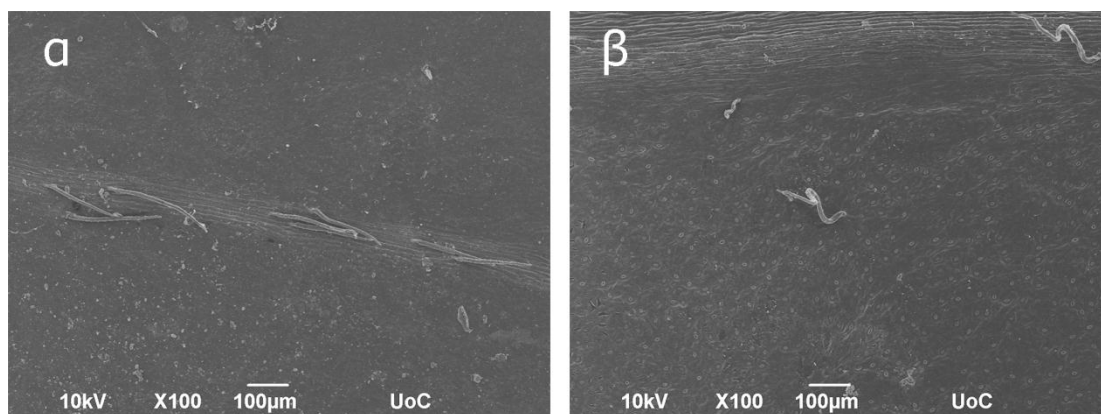


μυρτιά

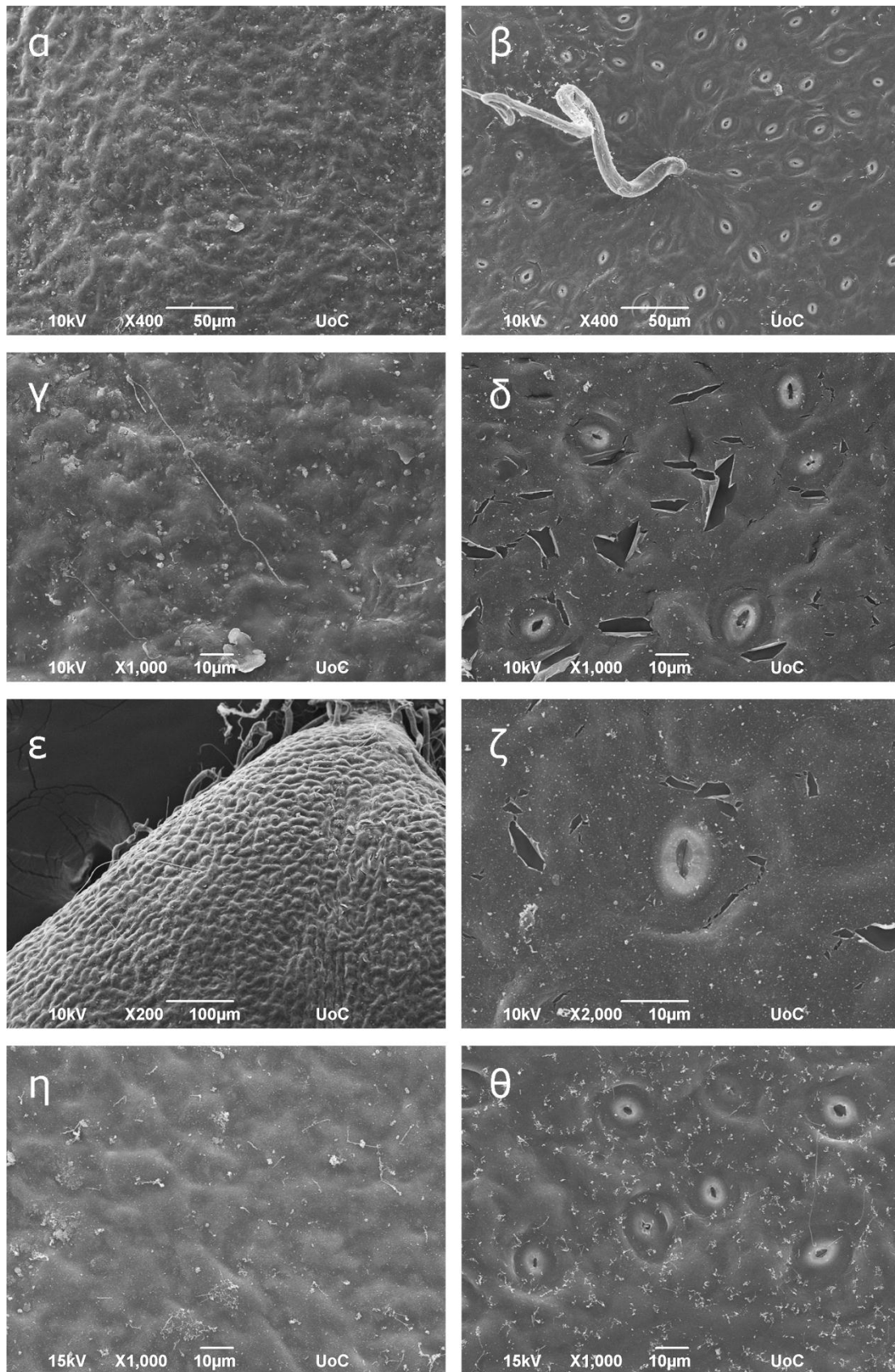
Οικογένεια	Είδος
Myrtaceae	<i>Myrtus communis</i> L.

3.7.1 Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Στις ηλεκτρονιογραφίες των επιφανειών φύλλων *Myrtus communis* παρατηρείται μια σχετικά λεία επιφάνεια (Εικόνα 3.25), με ένα άμορφο στρώμα επιεφυμενιακών κηρών στη άνω επιφάνεια του φύλλου (Εικόνα 3.26.α, γ, ε). Δεν διακρίνονται στόματα σε αυτήν την επιφάνεια. Στην κάτω επιφάνεια του φύλλου παρατηρείται επίσης ένα άμορφο στρώμα κηρών, στο οποίο κατά διαστήματα φαίνονται ‘ρωγμές’ (Εικόνα 3.26.δ, ζ). Σε αυτήν την επιφάνεια διακρίνονται τα στόματα του φύλλου, ενώ και στις δύο επιφάνειες εντοπίζονται ελάχιστες τρίχες (Εικόνα 3.25.α, β). Τα στόματα είναι κατανομημένα ομοιόμοφα (Εικόνα 3.25.1.β). Μετά την αφαίρεση των κηρών με εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο, διακρίνεται η λεία επιφάνεια της εφυμενίδας στην άνω, καθώς και στην κάτω επιφάνεια του φύλλου (Εικόνα 3.26.η, θ).



Εικόνα 3.25. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α) και κάτω (β) επιφάνειας φύλλου *Myrtus communis*. Μεγέθυνση: x100.



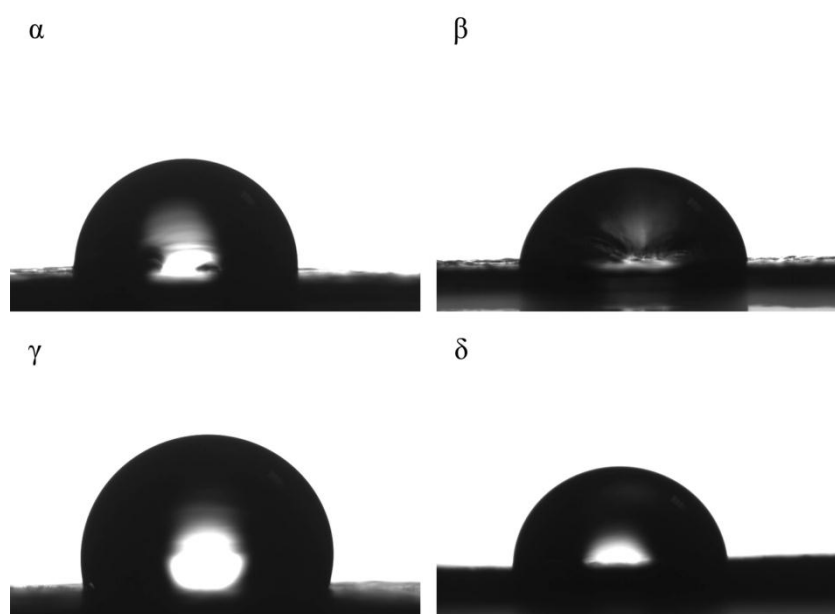
Εικόνα 3.26. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α, γ, ε) και κάτω (β, δ, ζ) επιφάνειας φύλλου *Myrtus communis*. Μεγέθυνση: x400 (α, β), x1000 (γ, δ), x200 (ε) και x2000 (ζ). Άνω (η) και κάτω (θ) επιφάνεια μετά από αφαίρεση κηρών με εμβάπτιση του φύλλου σε χλωροφόρμιο. Μεγέθυνση: x1000 (η, θ).

3.7.2 Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)

Οι μετρήσεις της στατική γωνίας επαφής με επιφάνειες φύλλων *Myrtus communis* έδειξαν ότι και οι δύο φυλλικές επιφάνειες είναι υδρόφοβες, αλλά μόνο οριακά. Μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών από τις επιφάνειες με εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο παρατηρήθηκε μια ελάχιστη μείωση στις τιμές που μετρήθηκαν και για τις δύο επιφάνειες. Η άνω επιφάνεια μετατράπηκε σε οριακά υδρόφιλη. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στις τιμές που μετρήθηκαν στην άνω και κάτω επιφάνεια πριν την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών ($P < 0,05$). Μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών, η διαφορά στις τιμές που μετρήθηκαν στις δύο επιφάνειες είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$). Η σύγκριση των τιμών πριν και μετά την αφαίρεση των κηρών έδειξε ότι και για τις δύο επιφάνειες η μείωση της τιμής της γωνίας επαφής δεν είναι στατιστικά σημαντική ($P > 0,05$).

Πίνακας 3.61. Μέση γωνία επαφής νερού με επιφάνειες φύλλων *Myrtus communis* πριν και μετά την εμβάπτιση φύλλων σε χλωροφόρμιο ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Γωνία επαφής (°)	Γωνία επαφής (°) (με επιφάνειες χωρίς κηρούς)
Άνω	92,1 $\pm$ 6,3	87,7 $\pm$ 8,4
Κάτω	97,3 $\pm$ 4,7	96,5 $\pm$ 5,3



Εικόνα 3.27. Φωτογραφίες σταγόνων νερού (5μl) στην άνω επιφάνεια φύλλων *Myrtus communis* πριν (α) και μετά (β) την αφαίρεση των κηρών, και στην κάτω επιφάνεια πριν (γ) και μετά (δ) την αφαίρεση των κηρών.

3.7.3 Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)

Οι μετρήσεις της προελαύνουσας και την υποχωρούσας γωνίας επαφής στην άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Myrtus communis* έδειξαν ότι και για τις δύο επιφάνειες η τιμή της προελαύνουσας γωνία επαφής αντιστοιχεί στην υδρόφοβη περιοχή ($\theta > 90^\circ$), ενώ η τιμή της υποχωρούσας γωνίας επαφής στην υδρόφιλη περιοχή ($\theta < 90^\circ$) (Πίνακας 3.62). Η σύγκριση των τιμών της υστέρησης έδειξε ότι οι τιμές που υπολογίστηκαν για τις δύο επιφάνειες είναι παρόμοιες, με την μικρότερη τιμή να υπολογίζεται για την κάτω επιφάνεια. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών της προελαύνουσας γωνίας επαφής που μετρήθηκαν για τις δύο επιφάνειες, όπως και αντίστοιχα για τις τιμές της υποχωρούσας γωνίας επαφής ($P < 0.05$). Από την σύγκριση των τιμών της υστέρησης που υπολογίστηκε προέκυψε ότι η διαφορά δεν είναι στατιστικά σημαντική ($P > 0,05$).

Πίνακας 3.62. Μέση προελαύνουσα και υποχωρούσα γωνία επαφής σε επιφάνειες φύλλων *Myrtus communis* και μέση υστέρηση γωνίας επαφής ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Προελαύνουσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υποχωρούσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υστέρηση γωνίας επαφής ($^\circ$)
Άνω	108,5 $\pm$ 4,5	54,0 $\pm$ 9,9	54,6 $\pm$ 10,0
Κάτω	113,2 $\pm$ 4,2	61,0 $\pm$ 8,2	52,2 $\pm$ 9,1

3.7.4 Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle)

Από τις μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle) σε φύλλα *Myrtus communis* προέκυψαν παρόμοιες τιμές για την άνω και κάτω επιφάνεια, με την κάτω επιφάνεια να παρουσιάζει λίγο μικρότερη τιμή. Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η διαφορά ανάμεσα στις τιμές των δύο επιφανειών δεν είναι στατιστικά σημαντική ($P > 0,05$).

Πίνακας 3.63. Μέση γωνία ολίσθησης σε επιφάνειες φύλλων *Myrtus communis* ($\pm$ την τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Γωνία ολίσθησης ($^\circ$)
Άνω	35,9 $\pm$ 3,5
Κάτω	33,9 $\pm$ 5,0

3.7.6 Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού

Παρατητώντας τις φωτογραφίες της άνω και της κάτω φυλλικής επιφάνειας μετά από ψεκασμό με νερό, φαίνεται ότι και στις δύο περιπτώσεις διατηρείται μεγάλο μέρος της επιφάνειας στεγνό και δεν δημιουργείται συνεχής στρώση νερού (Εικόνα 3.64). Στην άνω και κάτω επιφάνεια σχηματίζονται σχετικά μικρές σταγόνες. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μέγιστης συγκράτησης νερού από την άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Myrtus communis* έδειξαν ότι η κάτω επιφάνεια συγκρατεί λιγότερο νερό ανα μονάδα επιφάνειας σε σύγκριση με την πάνω επιφάνεια. Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η διαφορά μεταξύ των τιμών που μετρήθηκαν στις δύο επιφάνειες είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.64 Μέση τιμή μέγιστης συγκράτησης νερού σε επιφάνειες φύλλων *Myrtus communis* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Συγκράτηση (g/m ²)
Άνω	63,3 $\pm$ 19,8
Κάτω	108,2 $\pm$ 23,6



Εικόνα 3.28. Άνω (α) και κάτω (β) επιφάνεια φύλλου *Myrtus communis* μετά από ψεκασμό με νερό.

3.7.5 Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας

Οι μετρήσεις της γωνίας επαφής του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με τις επιφάνειες φύλλων *Myrtus communis* έδειξαν ότι στην άνω και στην κάτω επιφάνεια η μεγαλύτερη γωνία επαφής παρατηρείται με το νερό, ενώ η μικρότερη με το δι-ιωδομεθάνιο (Πίνακας 3.65). Οι τιμές του έργου της συνάφειας του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι και στις δύο επιφάνειες η μεγαλύτερη συνάφεια παρατηρείται με την γλυκερόλη (Πίνακας 3.66). Οι τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας που υπολογίστηκαν για τις επιφάνειες των φύλλων έδειξαν η μεγαλύτερη τιμή παρατηρείται στην άνω επιφάνεια, ενώ και στις δύο επιφάνειες το μεγαλύτερο μέρος των αλληλεπιδράσεων είναι μη-πολικές. Το ποσοστό πολικότητας για τις δύο επιφάνειες είναι αρκετά μεγάλο, ιδιαίτερα στην κάτω επιφάνεια (Πίνακας 3.67).

Πίνακας 3.65. Μέση γωνία επαφής δισαπεσταγμένου νερού (θ_w), γλυκερόλης (θ_g), και δι-ιωδομεθανίου (θ_d) με επιφάνειες φύλλων *Myrtus communis* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	θ_w (°)	θ_g (°)	θ_d (°)
Άνω	92,1 $\pm$ 6,3	76,8 $\pm$ 5,3	59,8 $\pm$ 5,8
Κάτω	97,3 $\pm$ 4,7	85,1 $\pm$ 5,5	75,6 $\pm$ 3,6

Πίνακας 3.66. Τιμές του έργου της συνάφειας του νερού ($W_{a,w}$), της γλυκερόλης ($W_{a,g}$), και του δι-ιωδομεθανίου ($W_{a,d}$) με επιφάνειες φύλλων *Myrtus communis*.

Επιφάνεια φύλλου	$W_{a,w}$	$W_{a,g}$ $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$W_{a,d}$
Άνω	70,2	78,7	76,3
Κάτω	63,6	69,5	63,5

Πίνακας 3.67. Τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας (γ^{tot}), των τμημάτων της (γ^{LW} , γ^{AB}), και του ποσοστού πολικότητας ($\gamma^{\text{AB}} \gamma^{-1}$) επιφανειών φύλλων *Myrtus communis*.

Επιφάνεια φύλλου	γ^{tot}	γ^{LW} $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	γ^{AB}	$\gamma^{\text{AB}} \gamma^{-1}$ %
Άνω	30,55	28,68	1,86	6,1
Κάτω	22,03	19,83	2,21	10,0

3.7.7 Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας

Τα αποτελέσματα του περιεχομένου των ολικών λιπών και των κηρών της εφυμενίδας φύλλων *Myrtus communis* φαίνονται στον Πίνακα 3.68. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των ολικών λιπών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στο παλμιτικό οξύ (C16:0), με δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά από το ελαϊκό οξύ (C18:1) (Πίνακας 3.69). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των εφυμενιακών κηρών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στα λιπαρά οξέα με 24 άτομα άνθρακα και ακόρεστη αλυσίδα (C24α) (Πίνακας 3.70).

Πίνακας 3.68. Ολικά λίπη φύλλων (mg g^{-1} ξηρού υλικού) και κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2} επιφάνειας φύλλου) *Myrtus communis* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Ολικά λίπη (mg g^{-1})	Κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2})
41,0 $\pm$ 0,9	59,0 $\pm$ 2,3

Πίνακας 3.69. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) ολικών λιπών φύλλων *Myrtus communis* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)						
C14:0	C16:0	C16:2	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
5,5 $\pm$ 0,6	28,7 $\pm$ 1,4	3,9 $\pm$ 1,34	7,8 $\pm$ 0,2	21,0 $\pm$ 1,0	9,2 $\pm$ 0,8	12,4 $\pm$ 0,3
C20:0	Άγνωστα					
2,0 $\pm$ 0,1	9,6 $\pm$ 1,0					

Πίνακας 3.70. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) εφυμενιακών κηρών φύλλων *Myrtus communis* ($\pm$ τυπική απόκλιση). Όπου α, λιπαρά οξέα με ακόρεστη υδρογονανθρακική αλυσίδα.

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)						
C18α	C20α	C22α	C24:0	C24α	C26	C28
3,2 $\pm$ 0,9	3,2 $\pm$ 0,6	9,7 $\pm$ 0,1	4,2 $\pm$ 0,1	62,9 $\pm$ 0,7	5,6 $\pm$ 0,2	11,1 $\pm$ 0,5

3.8 *Eucalyptus camaldulensis* Dehnh.

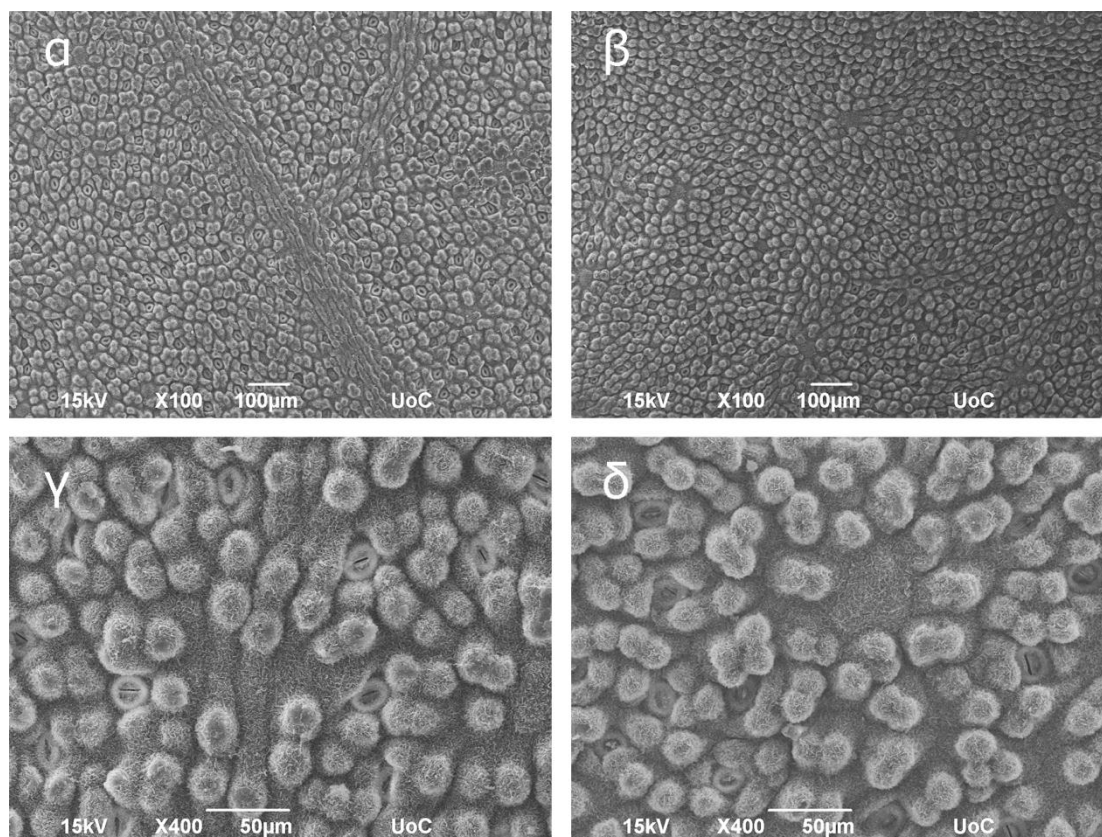


ευκάλυπτος

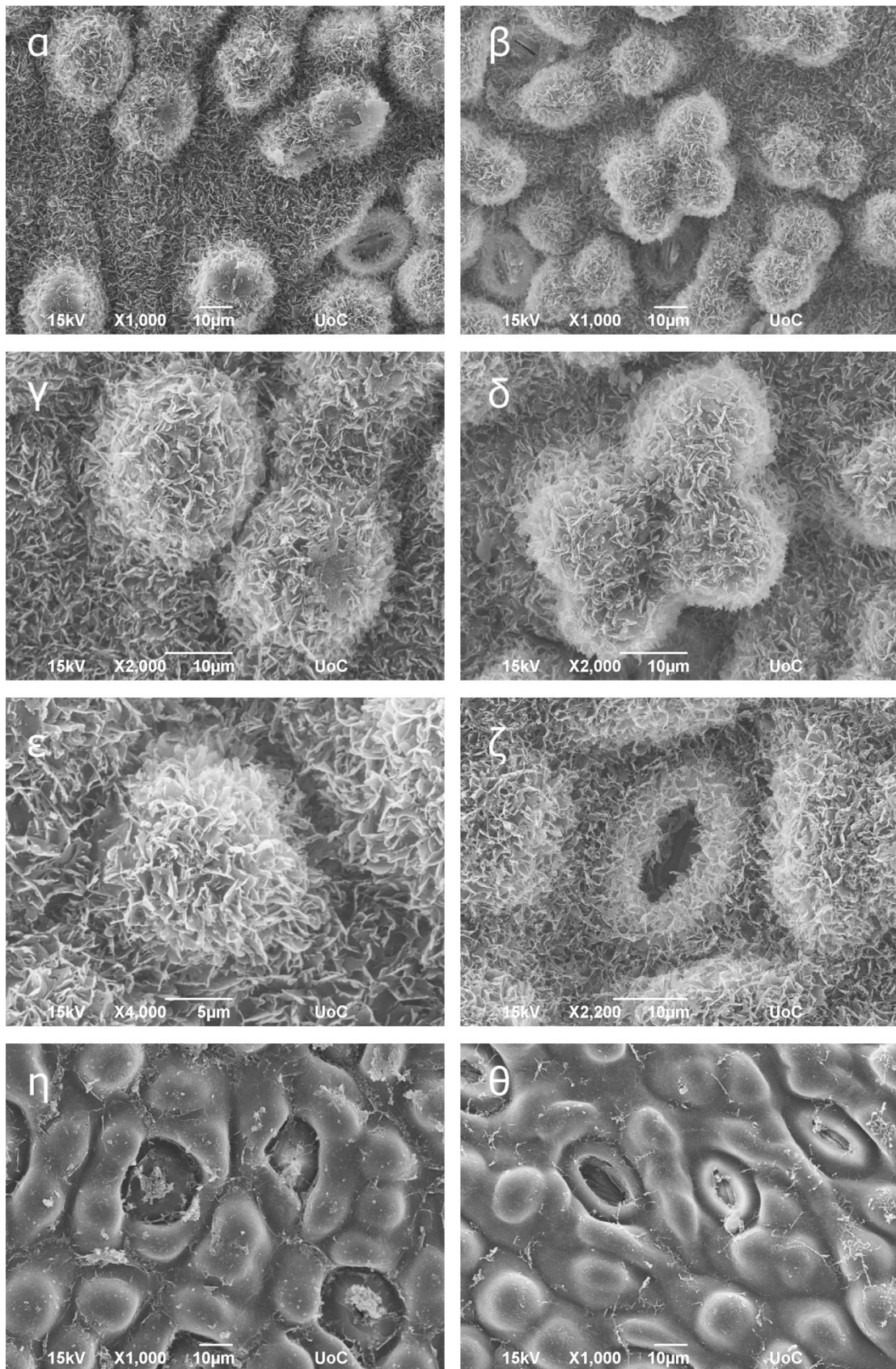
Οικογένεια	Είδος
Myrtaceae	<i>Eucalyptus camaldulensis</i> Dehnh.

3.8.1 Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Η παρατήρηση των ηλεκτρονιογραφιών των επιφανειών φύλλων *Eucalyptus camaldulensis* αποκαλύπτει ότι η άνω και η κάτω επιφάνεια έχουν παρόμοιο ανάγλυφο (Εικόνα 3.29). Στόματα εντοπίζονται στην εφυμενίδα και των δύο επιφανειών, καθιστώντας το είδος αμφιστοματικό. Η εφυμενίδα καλύπτεται από ένα πυκνό στρώμα κηρών με σχήμα πλακιδίων, διαφόρων προσανατολισμών, ενώ διακρίνονται και πολλοί θηλώδεις σχηματισμοί (Εικόνα 3.30.γ, δ). Οι κηροί στις κορυφές μερικών θηλών είναι πεπλατυσμένοι (Εικόνα 3.30.α, γ). Τα παραστοματικά κύτταρα, και μέρος των καταφρακτικών κυττάρων καλύπτονται από το ίδιο στρώμα πλακιδίων που καλύπτει και την υπόλοιπη επιφάνεια του φύλλου (Εικόνα 3.30.ζ). Ο στοματικός πόρος είναι ιδιαίτερα προστατευμένος, και σε πολλές περιπτώσεις διακρίνεται με δυσκολία. Τα στόματα είναι κατανεμημένα σχετικά ομοιόμορφα στην επιφάνεια του φύλλου (Εικόνα 3.29). Μετά την αφαίρεση των κηρών από την επιφάνεια του φύλλου με εμβάπτισή του σε χλωροφόρμιο, διακρίνονται καθαρά οι θηλώδεις σχηματισμοί της εφυμενίδας, πάνω στους οποίους επικάθονται οι κηροί όταν δεν έχουν αφαιρεθεί (Εικόνα 3.30.η, θ).



Εικόνα 3.29. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α, γ) και κάτω (β, δ) επιφάνειας φύλλου *Eucalyptus camaldulensis*. Μεγέθυνση: x100 (α, β) και x400 (γ, δ).



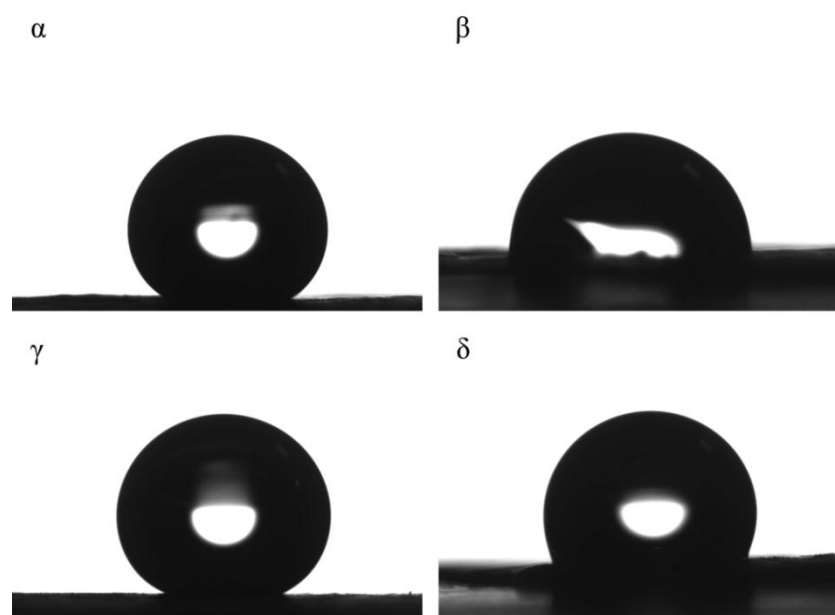
Εικόνα 3.30. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α, γ, ε) και κάτω (β, δ, ζ) επιφάνειας φύλλου *Eucalyptus camaldulensis*. Μεγέθυνση: x1000 (α, β), x2000 (γ, δ), x4000 (ε) και x2200 (ζ). Άνω (η) και κάτω (θ) επιφάνεια μετά από αφαίρεση κηρών με εμβάπτιση του φύλλου σε χλωροφόρμιο. Μεγέθυνση: x1000 (η, θ).

3.8.2 Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)

Οι μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής με νερό με τις επιφάνειες φύλλων *Eucalyptus camaldulensis* έδειξαν ότι και οι δύο επιφάνειες είναι έντονα υδρόφοβες, με τιμές πολύ κοντινές μεταξύ τους. Μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών με εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο, παρατηρήθηκε μεγάλη μείωση στις τιμές που μετρήθηκαν. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στις τιμές που μετρήθηκαν στην άνω και κάτω επιφάνεια ($P>0,05$) πριν την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών. Μετά την αφαίρεση των κηρών παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στις τιμές που μετρήθηκαν στις δύο επιφάνειες ($P<0,05$). Επίσης, η σύγκριση των τιμών πριν και μετά την αφαίρεση των κηρών έδειξε ότι και για τις δύο επιφάνειες η μείωση της τιμής της γωνίας επαφής είναι στατιστικά σημαντική ($P<0,05$).

Πίνακας 3.71. Μέση γωνία επαφής νερού με επιφάνειες φύλλων *Eucalyptus camaldulensis* πριν και μετά την εμβάπτιση φύλλων σε χλωροφόρμιο ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Γωνία επαφής (°)	Γωνία επαφής (°)
		(με επιφάνειες χωρίς κηρούς)
Άνω	$144,5 \pm 6,0$	$89,0 \pm 5,1$
Κάτω	$146,7 \pm 6,2$	$111,7 \pm 8,9$



Εικόνα 3.31. Φωτογραφίες σταγόνων νερού (5μl) στην άνω επιφάνεια φύλλων *Eucalyptus camaldulensis* πριν (α) και μετά (β) την αφαίρεση των κηρών, και στην κάτω επιφάνεια πριν (γ) και μετά (δ) την αφαίρεση των κηρών.

3.8.3 Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)

Οι μετρήσεις της προελαύνουσας και την υποχωρούσας γωνίας επαφής στην άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Eucalyptus camaldulensis* έδειξαν ότι και για τις δύο επιφάνειες η τιμή της προελαύνουσας γωνία επαφής αντιστοιχεί στην υπερυδροφοβή περιοχή ($\theta > 150^\circ$), ενώ η τιμή της υποχωρούσας γωνίας επαφής στην υδρόφοβη περιοχή ($\theta > 90^\circ$) (Πίνακας 3.72). Η σύγκριση των τιμών της υστέρησης έδειξε ότι η μικρότερη τιμή υπολογίστηκε για την κάτω επιφάνεια. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών της προελαύνουσας γωνίας επαφής που μετρήθηκαν για τις δύο επιφάνειες ($P > 0,05$), ενώ για τις τιμές της υποχωρούσας γωνίας επαφής υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ($P < 0,05$). Από την σύγκριση των τιμών της υστέρησης που υπολογίστηκε προέκυψε ότι η διαφορά είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.72. Μέση προελαύνουσα και υποχωρούσα γωνία επαφής σε επιφάνειες φύλλων *Eucalyptus camaldulensis* και μέση υστέρηση γωνίας επαφής ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Προελαύνουσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υποχωρούσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υστέρηση γωνίας επαφής ($^\circ$)
Άνω	158,1 $\pm$ 4,2	113,6 $\pm$ 3,4	44,5 $\pm$ 4,7
Κάτω	160,4 $\pm$ 3,7	128,6 $\pm$ 3,5	31,8 $\pm$ 5,2

3.8.4 Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle)

Από τις μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle) σε φύλλα *Eucalyptus camaldulensis* προέκυψαν παρόμοιες τιμές για την άνω και κάτω επιφάνεια, με την κάτω επιφάνεια να παρουσιάζει λίγο μικρότερη τιμή. Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η διαφορά ανάμεσα στις τιμές των δύο επιφανειών είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.73. Μέση γωνία ολίσθησης σε επιφάνειες φύλλων *Eucalyptus camaldulensis* ($\pm$ την τυπική απόκλιση).

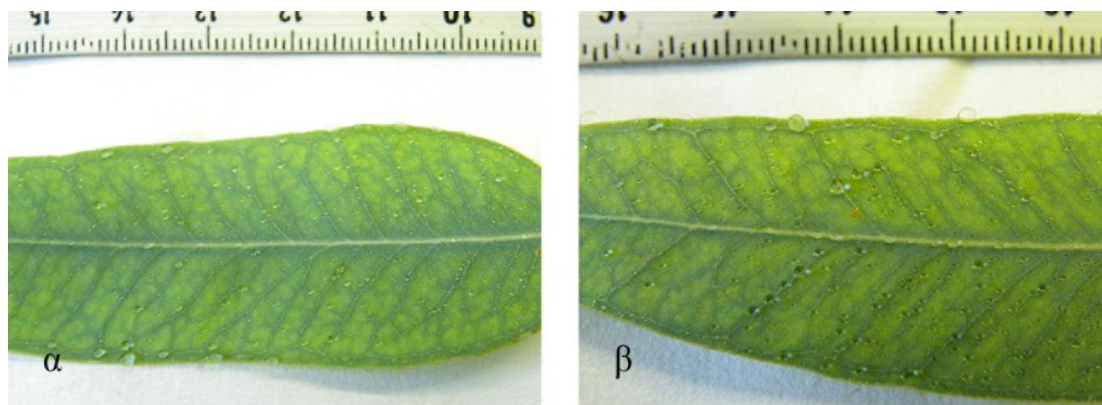
Επιφάνεια φύλλου	Γωνία ολίσθησης ($^\circ$)
Άνω	10,3 $\pm$ 2,1
Κάτω	7,4 $\pm$ 2,6

3.8.5 Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού

Παρατητώντας τις φωτογραφίες της άνω και της κάτω φυλλικής επιφάνειας μετά από ψεκασμό με νερό, φαίνεται ότι και στις δύο περιπτώσεις διατηρείται σχεδόν όλη η επιφάνεια στεγνή και δεν δημιουργείται συνεχής στρώση νερού νερού (Εικόνα 3.32). Στην άνω και κάτω επιφάνεια σχηματίζονται μόνο μικρές σφαιρικές σταγόνες με αρκετά αραιή κατανομή. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μέγιστης συγκράτησης νερού από την άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Eucalyptus camaldulensis* έδειξαν ότι η κάτω επιφάνεια συγκρατεί λίγο λιγότερο νερό ανα μονάδα επιφάνειας σε σύγκριση με την πάνω επιφάνεια. Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, ωστόσο, έδειξε ότι η διαφορά μεταξύ των τιμών που μετρήθηκαν στις δύο επιφάνειες δεν είναι στατιστικά σημαντική ($P>0,05$).

Πίνακας 3.74. Μέση τιμή μέγιστης συγκράτησης νερού σε επιφάνειες φύλλων *Eucalyptus camaldulensis* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Συγκράτηση (g/m^2)
Άνω	$46,5 \pm 12,1$
Κάτω	$39,3 \pm 12,2$



Εικόνα 3.32. Άνω (α) και κάτω (β) επιφάνεια φύλλου *Eucalyptus camaldulensis* μετά από ψεκασμό με νερό.

3.8.6 Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας

Οι μετρήσεις της γωνίας επαφής του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με τις επιφάνειες φύλλων *Eucalyptus camaldulensis* έδειξαν ότι στην άνω και στην κάτω επιφάνεια η μεγαλύτερη γωνία επαφής παρατηρείται με την γλυκερόλη, ενώ η μικρότερη με το δι-ιωδομεθάνιο (Πίνακας 3.75). Οι τιμές του έργου της συνάφειας του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι και στις δύο επιφάνειες η μεγαλύτερη συνάφεια παρατηρείται με το δι-ιωδομεθάνιο. Αυτό σημαίνει ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο φάσεων, στερεού-υγρού, είναι κυρίως δυνάμεις διασποράς (μη-πολικές). Η συνάφεια της άνω και της κάτω επιφάνειας με το νερό είναι μικρή (Πίνακας 3.76). Οι τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας που υπολογίστηκαν για τις επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι και στις δύο επιφάνειες η τιμή είναι μικρή, ενώ το μεγαλύτερο μέρος των αλληλεπιδράσεων είναι μη-πολικές. Το ποσοστό πολικότητας για τις δύο επιφάνειες είναι μικρό (Πίνακας 3.77).

Πίνακας 3.75. Μέση γωνία επαφής δισαπασταγμένου νερού (θ_w), γλυκερόλης (θ_g), και δι-ιωδομεθανίου (θ_d) με επιφάνειες φύλλων *Eucalyptus camaldulensis* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	θ_w (°)	θ_g (°)	θ_d (°)
Άνω	144,5 $\pm$ 6,0	147,1 $\pm$ 4,5	120,0 $\pm$ 2,6
Κάτω	146,7 $\pm$ 6,2	154,0 $\pm$ 3,7	113,2 $\pm$ 5,9

Πίνακας 3.76. Τιμές του έργου της συνάφειας του νερού ($W_{a,w}$), της γλυκερόλης ($W_{a,g}$), και του δι-ιωδομεθανίου ($W_{a,d}$) με επιφάνειες φύλλων *Eucalyptus camaldulensis*.

Επιφάνεια φύλλου	$W_{a,w}$	$W_{a,g}$ $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$W_{a,d}$
Άνω	13,5	10,3	25,4
Κάτω	11,9	6,5	30,8

Πίνακας 3.77. Τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας (γ^{tot}), των τμημάτων της (γ^{LW} , γ^{AB}), και του ποσοστού πολικότητας ($\gamma^{\text{AB}} \gamma^{-1}$) επιφανειών φύλλων *Eucalyptus camaldulensis*.

Επιφάνεια φύλλου	γ^{tot}	γ^{LW} $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	γ^{AB}	$\gamma^{\text{AB}} \gamma^{-1}$ %
Άνω	3,16	3,16	0,03	1,0
Κάτω	4,63	4,63	0,04	0,8

3.8.7 Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας

Τα αποτελέσματα του περιεχομένου των ολικών λιπών και των κηρών της εφυμενίδας φύλλων *Eucalyptus camaldulensis* φαίνονται στον Πίνακα 3.78. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των ολικών λιπών φύλλων *Eucalyptus camaldulensis* έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στο παλμιτικό οξύ (C16:0), με δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά από το λινολενικό οξύ (C18:3) (Πίνακας 3.79). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των εφυμενιακών κηρών φύλλων *Eucalyptus camaldulensis* έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στα λιπαρά οξέα με 22 άτομα άνθρακα και ακόρεστη αλυσίδα (C22α), ενώ η δεύτερη μεγαλύτερη είναι αυτή των λιπαρών οξέων με 26 άτομα άνθρακα (Πίνακας 3.80).

Πίνακας 3.78. Ολικά λίπη φύλλων (mg g^{-1} ξηρού υλικού) και κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2} επιφάνειας φύλλου) *Eucalyptus camaldulensis* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Ολικά λίπη (mg g^{-1})	Κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2})
128,7 $\pm$ 15,0	257,0 $\pm$ 10,9

Πίνακας 3.79. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) ολικών λιπών φύλλων *Eucalyptus camaldulensis* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)						
C14:0	C16:0	C16:1	C16:2	C18:0	C18:1	C18:2
10,3 $\pm$ 1,0	27,4 $\pm$ 1,1	3,5 $\pm$ 0,4	1,9 $\pm$ 0,5	4,1 $\pm$ 0,1	17,2 $\pm$ 0,3	10,7 $\pm$ 0,4
C18:3	Άγνωστα					
20,8 $\pm$ 0,8	5,3 $\pm$ 1,8					

Πίνακας 3.80. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) εφυμενιακών κηρών φύλλων *Eucalyptus camaldulensis* ($\pm$ τυπική απόκλιση). Όπου α, λιπαρά οξέα με ακόρεστη υδρογονανθρακική αλυσίδα.

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)				
C16:0	C18:0	C18α	C22α	C26
19,3 $\pm$ 2,3	12,7 $\pm$ 0,8	9,3 $\pm$ 1,4	30,5 $\pm$ 2,2	28,2 $\pm$ 0,3

3.9 *Olea europaea* L.

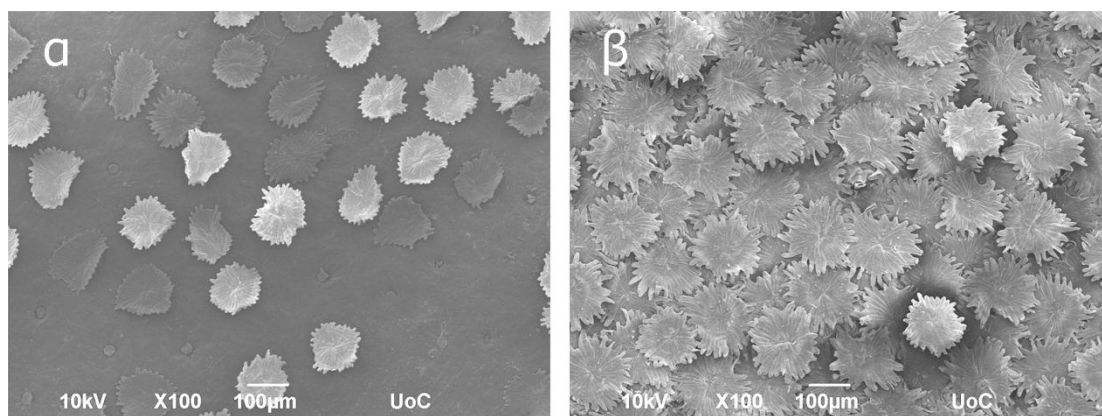


ελιά

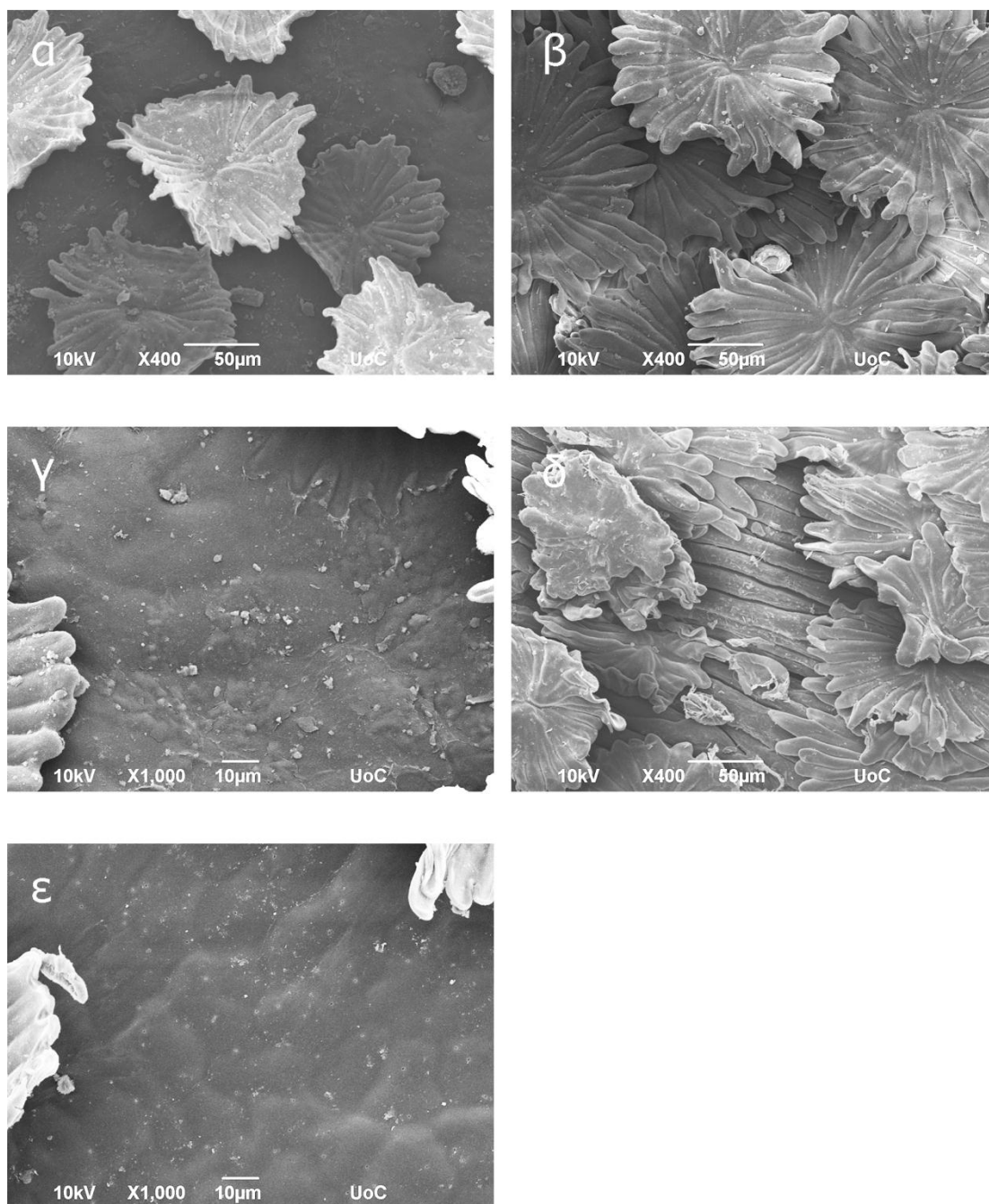
Οικογένεια	Είδος
Oleaceae	<i>Olea europaea</i> L.

3.9.1 Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Στις ηλεκτρονιογραφίες της άνω επιφάνειας φύλλων *Olea europaea* διακρίνονται οι χαρακτηριστικές λεπιοειδείς τρίχες (Εικόνα 3.33.α). Το ανάγλυφο της εφυμενίδας είναι λείο, με μερικές συσσωρεύσεις κηρών, ενώ δεν διακρίνονται στόματα (Εικόνα 3.34.γ). Στην κάτω επιφάνεια του φύλλου παρατηρούνται οι ίδιες τρίχες με την πάνω επιφάνεια, με πολύ μεγαλύτερη πυκνότητα κάλυψης (Εικόνα 3.33.β).. Το ανάγλυφο της εφυμενίδας της κάτω επιφάνειας δεν μπορεί να διακριθεί, λόγω της παρουσίας του στρώματος των τριχών. Η επιφάνεια των τριχών και των δύο επιφανειών είναι καλυμμένη από στρώμα κηρών (Εικόνα 3.34.α-δ). Στην εικόνα 3.34.δ διακρίνεται το κεντρικό νεύρο του φύλλου στην κάτω επιφάνεια. Μετά από την αφαίρεση των επιεφυμενειακών κηρών με εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο διακρίνεται το λείο ανάγλυφο της άνω επιφάνειας, χωρίς του κηρούς (Εικόνα 3.34.ε).



Εικόνα 3.33. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α) και κάτω (β) επιφάνειας φύλλου *Olea europaea*. Μεγέθυνση: x100.



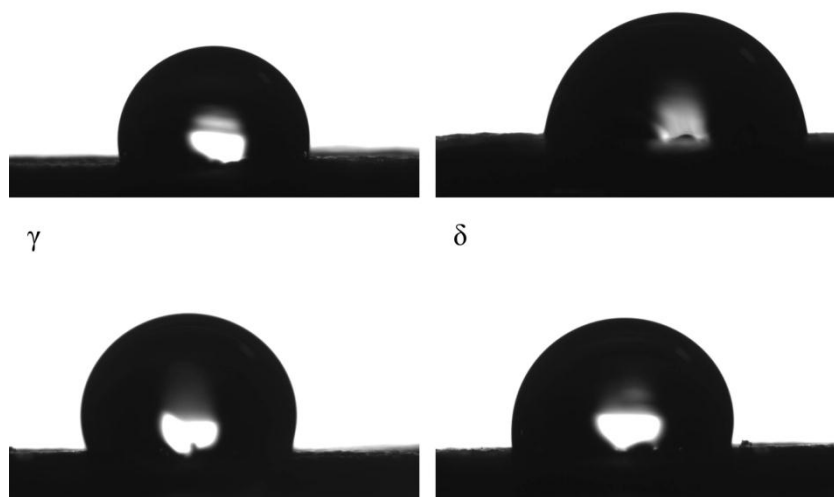
Εικόνα 3.34. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α, γ) και κάτω (β, δ) επιφάνειας φύλλου *Olea europaea*. Μεγέθυνση: x400 (α, β, δ) και x1000 (γ). Άνω (ε) επιφάνεια μετά από αφαίρεση κηρών με εμβάπτιση του φύλλου σε χλωροφόρμιο. Μεγέθυνση: x1000 (ε).

3.9.2 Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)

Οι μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής (static contact angle) του νερού με την άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Olea europaea* έδειξε ότι και οι δύο επιφάνειες είναι υδρόφοβες, με την μεγαλύτερη τιμή να παρατηρείται στην κάτω επιφάνεια. Μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών από τις φυλλικές επιφάνειες με εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο παρατηρήθηκε μείωση της τιμής που μετρήθηκε και στις δύο επιφάνειες, οι οποίες παρέμειναν οριακά υδρόφοβες. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στις τιμές που μετρήθηκαν στην άνω και κάτω επιφάνεια πριν ($P<0,05$) και μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών ($P<0,05$). Η σύγκριση των τιμών πριν και μετά την αφαίρεση των κηρών έδειξε ότι και για τις δύο επιφάνειες η μείωση της τιμής της γωνίας επαφής είναι στατιστικά σημαντική ($P<0,05$).

Πίνακας 3.81. Μέση γωνία επαφής νερού με επιφάνειες φύλλων *Olea europaea* πριν και μετά την εμβάπτιση φύλλων σε χλωροφόρμιο ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Γωνία επαφής (°)	Γωνία επαφής (°) (σε επιφάνειες χωρίς κηρούς)
Άνω	100,9 $\pm$ 15,9	91,3 $\pm$ 5,5
Κάτω	112,9 $\pm$ 6,9	98,6 $\pm$ 5,9
α		β



Εικόνα 3.35. Φωτογραφίες σταγόνων νερού (5μl) στην άνω επιφάνεια φύλλων *Olea europaea* πριν (α) και μετά (β) την αφαίρεση των κηρών, και στην κάτω επιφάνεια πριν (γ) και μετά (δ) την αφαίρεση των κηρών.

3.9.3 Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής

Οι μετρήσεις της προελαύνουσας και την υποχωρούσας γωνίας επαφής στην άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Olea europaea* έδειξαν ότι και για τις δύο επιφάνειες η τιμή της προελαύνουσας γωνία επαφής αντιστοιχεί στην υδρόφοβη περιοχή ($\theta > 90^\circ$), ενώ η τιμή της υποχωρούσας γωνίας επαφής στην υδρόφιλη περιοχή ($\theta < 90^\circ$) (Πίνακας 3.82). Η σύγκριση των τιμών της υστέρησης έδειξε ότι οι τιμές που υπολογίστηκαν για τις δύο επιφάνειες είναι παρόμοιες, με την μικρότερη τιμή να υπολογίζεται για την κάτω επιφάνεια. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών της προελαύνουσας γωνίας επαφής που μετρήθηκαν για τις δύο επιφάνειες, όπως και αντίστοιχα για τις τιμές της υποχωρούσας γωνίας επαφής ($P < 0,05$). Από την σύγκριση των τιμών της υστέρησης που υπολογίστηκε προέκυψε ότι η διαφορά δεν είναι στατιστικά σημαντική ($P > 0,05$).

Πίνακας 3.82. Μέση προελαύνουσα και υποχωρούσα γωνία επαφής σε επιφάνειες φύλλων *Olea europaea* και μέση υστέρηση γωνίας επαφής ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Προελαύνουσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υποχωρούσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υστέρηση γωνίας επαφής ($^\circ$)
Άνω	122,7 $\pm$ 5,2	76,4 $\pm$ 10,3	46,4 $\pm$ 7,2
Κάτω	130,2 $\pm$ 4,7	87,2 $\pm$ 5,0	43,0 $\pm$ 7,3

3.9.4 Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης

Από τις μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle) σε φύλλα *Olea europaea* προέκυψαν διαφορετικές τιμές για την άνω και κάτω επιφάνεια, με την κάτω επιφάνεια να παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή. Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η διαφορά ανάμεσα στις τιμές των δύο επιφανειών είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.83. Μέση γωνία ολίσθησης σε επιφάνειες φύλλων *Olea europaea* ($\pm$ την τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Γωνία ολίσθησης ($^\circ$)
Άνω	32,1 $\pm$ 3,4
Κάτω	39,4 $\pm$ 4,0

3.9.5 Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού

Παρατητώντας τις φωτογραφίες της άνω και της κάτω φυλλικής επιφάνειας μετά από ψεκασμό με νερό, φαίνεται ότι στην άνω επιφάνεια δημιουργούνται σταγόνες και μέρος της επιφάνειας παραμένει στεγνό (Εικόνα 3.36). Στην κάτω επιφάνεια δημιουργείται μια συνεχής στρώση νερού που καλύπτει ολόκληρη την επιφάνεια του φύλλου. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μέγιστης συγκράτησης νερού από την άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Olea europaea* έδειξαν ότι η κάτω επιφάνεια συγκρατεί περισσότερο νερό ανα μονάδα επιφάνειας σε σύγκριση με την πάνω επιφάνεια. Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η διαφορά μεταξύ των τιμών που μετρήθηκαν στις δύο επιφάνειες είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.84. Μέση τιμή μέγιστης συγκράτησης νερού σε επιφάνειες φύλλων *Olea europaea* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Συγκράτηση (g/m^2)
Άνω	$82,9 \pm 10,6$
Κάτω	$101,8 \pm 22,5$



Εικόνα 3.36. Άνω (α) και κάτω (β) επιφάνεια φύλλου *Olea europaea* μετά από ψεκασμό με νερό.

3.9.6 Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας

Οι μετρήσεις της γωνίας επαφής του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με τις επιφάνειες φύλλων *Olea europaea* έδειξαν ότι στην άνω επιφάνεια η μεγαλύτερη γωνία επαφής παρατηρείται με το νερό, ενώ στην κάτω επιφάνεια με τη γλυκερόλη. Η μικρότερη γωνία επαφής και στις δύο επιφάνειες παρατηρείται με το δι-ιωδομεθάνιο (Πίνακας 3.85). Οι τιμές του έργου της συνάφειας του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι και στις δύο επιφάνειες η μεγαλύτερη συνάφεια παρατηρείται με το δι-ιωδομεθάνιο (Πίνακας 3.86). Οι τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας που υπολογίστηκαν για τις επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι η μεγαλύτερη τιμή παρατηρείται στην άνω επιφάνεια, χωρίς να υπάρχει μεγάλη διαφορά με την τιμή που μετράται στην κάτω επιφάνεια, ενώ και στις δύο επιφάνειες το μεγαλύτερο μέρος των αλληλεπιδράσεων είναι μη-πολικές. Το ποσοστό πολικότητας για τις δύο επιφάνειες είναι μικρό (Πίνακας 3.87).

Πίνακας 3.85. Μέση γωνία επαφής δισαπασταγμένου νερού (θ_w), γλυκερόλης (θ_g), και δι-ιωδομεθανίου (θ_d) με επιφάνειες φύλλων *Olea europaea* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	θ_w (°)	θ_g (°)	θ_d (°)
Άνω	100,9 $\pm$ 15,9	95,1 $\pm$ 8,1	66,7 $\pm$ 3,2
Κάτω	112,9 $\pm$ 6,9	120,8 $\pm$ 3,7	74,5 $\pm$ 3,5

Πίνακας 3.86. Τιμές του έργου της συνάφειας του νερού ($W_{a,w}$), της γλυκερόλης ($W_{a,g}$), και του δι-ιωδομεθανίου ($W_{a,d}$) με επιφάνειες φύλλων *Olea europaea*.

Επιφάνεια φύλλου	$W_{a,w}$	$W_{a,g}$ $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$W_{a,d}$
Άνω	59,1	58,3	70,9
Κάτω	44,5	31,2	64,3

Πίνακας 3.87. Τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας (γ^{tot}), των τμημάτων της (γ^{LW} , γ^{AB}), και του ποσοστού πολικότητας ($\gamma^{\text{AB}} \gamma^{-1}$) επιφανειών φύλλων *Olea europaea*.

Επιφάνεια φύλλου	γ^{tot}	γ^{LW} $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	γ^{AB}	$\gamma^{\text{AB}} \gamma^{-1}$ %
Άνω	23,52	23,52	0,08	0,3
Κάτω	20,29	20,29	0,14	0,7

3.9.7 Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας

Τα αποτελέσματα του περιεχομένου των ολικών λιπών και των κηρών της εφυμενίδας φύλλων *Olea europaea* φαίνονται στον Πίνακα 3.88. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των ολικών λιπών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στο λινολενικό οξύ (C18:3), με δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά από το παλμιτικό οξύ (C16:0) (Πίνακας 3.89). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των εφυμενιακών κηρών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στα λιπαρά οξέα με 20 άτομα άνθρακα και ακόρεστη αλυσίδα (C20α), ενώ οι επόμενες, και σχεδόν ίσες συνεισφορές είναι από τα λιπαρά οξέα με 22 άτομα άνθρακα και ακόρεστη αλυσίδα (C22α) και τα λιπαρά οξέα με 24 άτομα άνθρακα και ακόρεστη αλυσίδα (C24α) (Πίνακας 3.90).

Πίνακας 3.88. Ολικά λίπη φύλλων (mg g^{-1} ξηρού υλικού) και κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2} επιφάνειας φύλλου) *Olea europaea* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Ολικά λίπη (mg g^{-1}) Κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2})	
81,2 $\pm$ 2,3	484,1 $\pm$ 39,0

Πίνακας 3.89. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) ολικών λιπών φύλλων *Olea europaea* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)							
C14:0	C14:1	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
1,64 $\pm$ 0,4	4,0 $\pm$ 0,4	23,8 $\pm$ 0,3	2,3 $\pm$ 0,2	2,3 $\pm$ 0,1	12,9 $\pm$ 0,6	6,0 $\pm$ 0,4	47,2 $\pm$ 1,5

Πίνακας 3.90. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) εφυμενιακών κηρών φύλλων *Olea europaea* ($\pm$ τυπική απόκλιση). Όπου α, λιπαρά οξέα με ακόρεστη υδρογονανθρακική αλυσίδα.

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)							
C16:0	C18:0	C18α	C20α	C22α	C24α	C28	Άγν.
5,2 $\pm$ 0,9	2,9 $\pm$ 1,0	2,4 $\pm$ 0,3	32,2 $\pm$ 4,9	21,2 $\pm$ 2,6	21,8 $\pm$ 1,2	12,0 $\pm$ 3,2	2,4 $\pm$ 0,8

3.10 *Ligustrum japonicum* Thunb.

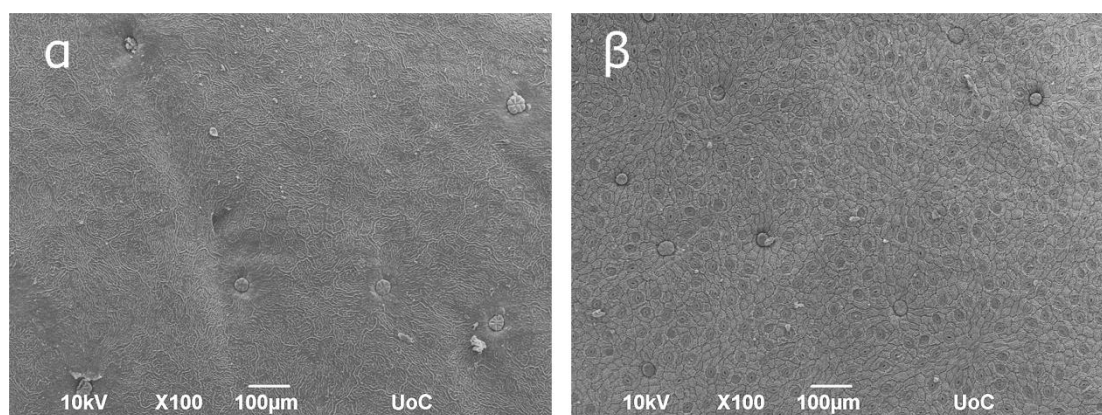


λιγούστρο ιαπωνικό

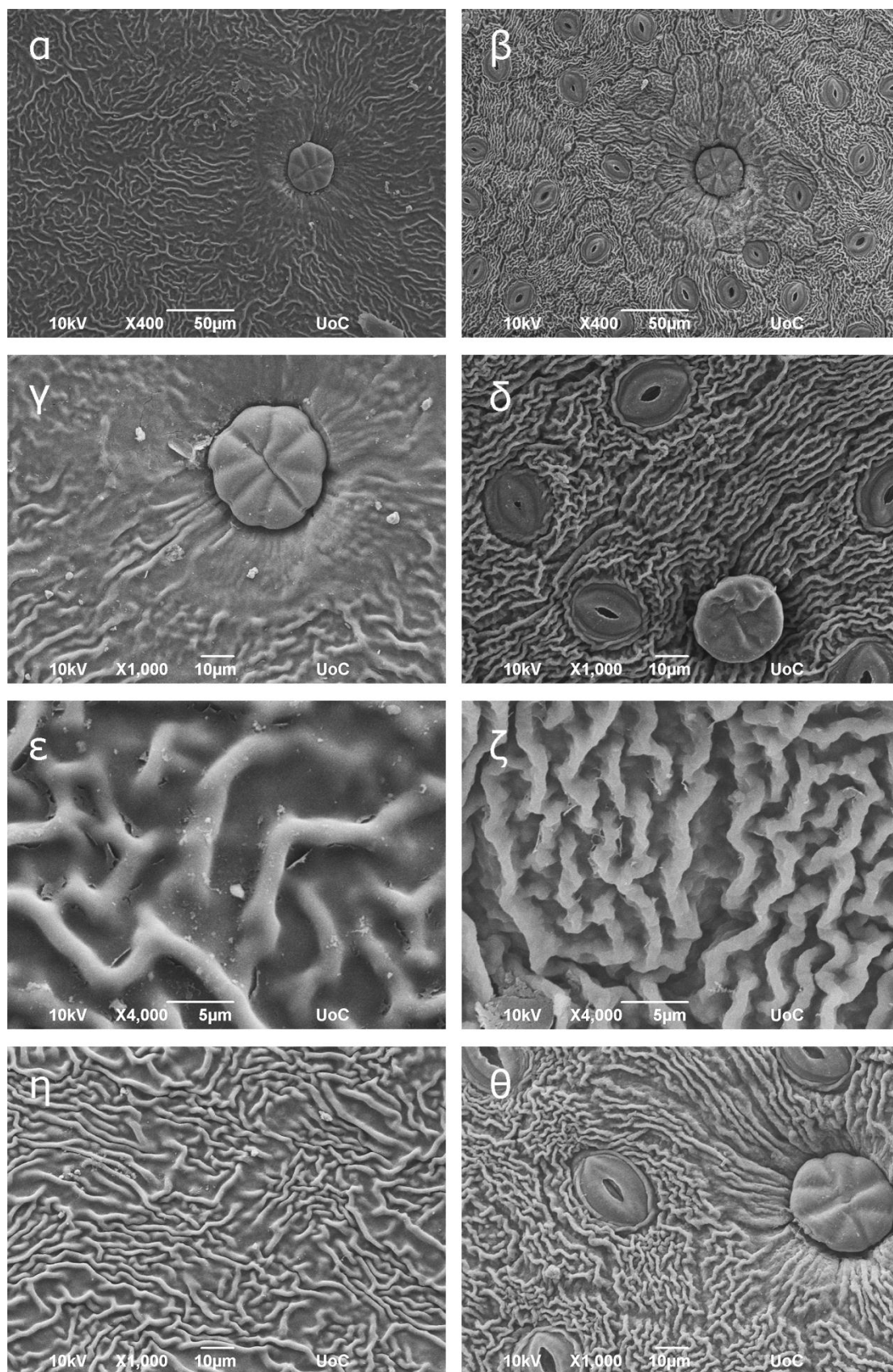
Οικογένεια	Είδος
Oleaceae	<i>Ligustrum japonicum</i> Thunb.

3.10.1 Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Στις ηλεκτρονιογραφίες των επιφανειών του *Ligustrum japonicum* παρατηρούνται διαφορές στο ανάγλυφο της κάθε επιφάνειας (Εικόνα 3.37). Στην άνω επιφάνεια διακρίνονται αραιές διακλαδιζόμενες αναδιπλώσεις στο ανάγλυφο της εφυμενίδας (Εικόνα 3.38.α, γ, ε). Στην άνω επιφάνεια εντοπίζονται επίσης αδενώδεις τρίχες (Εικόνα 3.38.α, γ). Στην κάτω επιφάνεια του φύλλου παρατηρούνται πολύ πιο έντονες αναδιπλώσεις της εφυμενίδας που διακόπτονται από τα στόματα που βρίσκονται σε αυτήν την επιφάνεια (Εικόνα 3.38.β, δ, ζ). Αδενώδεις τρίχες υπάρχουν και στην κάτω επιφάνεια, ενώ διακρίνεται και το περίγραμμα των υποκείμενων κυττάρων στο ανάγλυφο της εφυμενίδας. Μετά την αφαίρεση των κηρών από τις φυλλικές επιφάνειες με εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο, δεν παρατηρείται κάποια εμφανής διαφορά στο ανάγλυφο της άνω ή της κάτω επιφάνειας του φύλλου (Εικόνα 3.38.η, θ).



Εικόνα 3.37. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α) και κάτω (β) επιφάνειας φύλλου *Ligustrum japonicum*. Μεγέθυνση: x100.



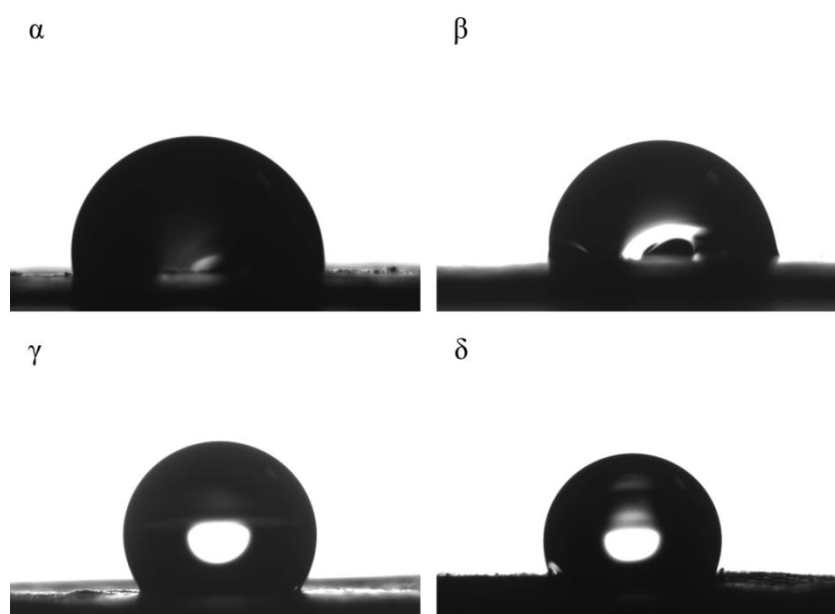
Εικόνα 3.38. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α, γ, ε) και κάτω (β, δ, ζ) επιφάνειας φύλλου *Ligustrum japonicum*. Μεγέθυνση: x400 (α, β), x1000 (γ, δ) και x4000 (ε, ζ). Άνω (η) και κάτω (θ) επιφάνεια μετά από αφαίρεση κηρών με εμβάπτιση του φύλλου σε χλωροφόρμιο. Μεγέθυνση: x1000 (η, θ).

3.10.2 Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)

Οι μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής με επιφάνειες φύλλων *Ligustrum japonicum* έδειξαν ότι η άνω και η κάτω επιφάνεια είναι υδρόφοβες. Η κάτω επιφάνεια είναι πιο έντονα υδρόφοβη σε σύγκριση με την άνω επιφάνεια που είναι μόνο ελαφρά υδρόφοβη. Μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών από τις φυλλικές επιφάνειες με εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο παρατηρήθηκε μια μικρή μείωση στις τιμές που μετρήθηκαν. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στις τιμές που μετρήθηκαν στην άνω και κάτω επιφάνεια ($P < 0,05$) πριν και μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών ($P < 0,05$). Η σύγκριση των τιμών πριν και μετά την αφαίρεση των κηρών έδειξε ότι και για τις δύο επιφάνειες η μείωση της τιμής της γωνίας επαφής δεν είναι στατιστικά σημαντική ($P > 0,05$).

Πίνακας 3.91. Μέση γωνία επαφής νερού με επιφάνειες φύλλων *Ligustrum japonicum* πριν και μετά την εμβάπτιση φύλλων σε χλωροφόρμιο ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Γωνία επαφής (°)	Γωνία επαφής (°) (με επιφάνειες χωρίς κηρούς)
Άνω	97,3 $\pm$ 6,4	94,6 $\pm$ 6,1
Κάτω	123,9 $\pm$ 7,7	119,5 $\pm$ 6,6



Εικόνα 3.39. Φωτογραφίες σταγόνων νερού (5μl) στην άνω επιφάνεια φύλλων *Ligustrum japonicum* πριν (α) και μετά (β) την αφαίρεση των κηρών, και στην κάτω επιφάνεια πριν (γ) και μετά (δ) την αφαίρεση των κηρών.

3.10.3 Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)

Οι μετρήσεις της προελαύνουσας και την υποχωρούσας γωνίας επαφής στην άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Ligustrum japonicum* έδειξαν ότι και για τις δύο επιφάνειες η τιμή της προελαύνουσας γωνία επαφής αντιστοιχεί στην υδρόφοβη περιοχή ($\theta > 90^\circ$) (Πίνακας 3.92). Η τιμή της υποχωρούσας γωνίας επαφής της άνω επιφάνειας αντιστοιχεί οριακά στην υδρόφιλη περιοχή ($\theta < 90^\circ$), ενώ η αντίστοιχη τιμή της κάτω επιφάνειας οριακά στην υδρόφοβη περιοχή ($\theta > 90^\circ$). Η σύγκριση των τιμών της υστέρησης έδειξε ότι οι τιμές που υπολογίστηκαν για τις δύο επιφάνειες είναι παρόμοιες, με την μικρότερη τιμή να υπολογίζεται για την άνω επιφάνεια. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών της προελαύνουσας γωνίας επαφής που μετρήθηκαν για τις δύο επιφάνειες, όπως και αντίστοιχα για τις τιμές της υποχωρούσας γωνίας επαφής ($P < 0,05$). Από την σύγκριση των τιμών της υστέρησης που υπολογίστηκε, προέκυψε ότι η διαφορά δεν είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.92. Μέση προελαύνουσα και υποχωρούσα γωνία επαφής σε επιφάνειες φύλλων *Ligustrum japonicum* και μέση υστέρηση γωνίας επαφής ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Προελαύνουσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υποχωρούσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υστέρηση γωνίας επαφής ($^\circ$)
Άνω	116,4 $\pm$ 4,9	29,1 $\pm$ 4,1	87,4 $\pm$ 6,7
Κάτω	138,9 $\pm$ 3,5	46,4 $\pm$ 4,5	92,5 $\pm$ 6,3

3.10.4 Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης

Από τις μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle) σε φύλλα *Ligustrum japonicum* προέκυψαν διαφορετικές τιμές για την άνω και κάτω επιφάνεια, με την κάτω επιφάνεια να παρουσιάζει μικρότερη τιμή. Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η διαφορά ανάμεσα στις τιμές των δύο επιφανειών είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.93. Μέση γωνία ολίσθησης σε επιφάνειες φύλλων *Ligustrum japonicum* ($\pm$ την τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Γωνία ολίσθησης ($^\circ$)
Άνω	67,5 $\pm$ 5,7
Κάτω	59,8 $\pm$ 5,5

3.10.5 Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού

Παρατητώντας τις φωτογραφίες της άνω και της κάτω φυλλικής επιφάνειας μετά από ψεκασμό με νερό, φαίνεται ότι και στις δύο περιπτώσεις διατηρείται μεγάλο μέρος της επιφάνειας στεγνό και δεν δημιουργείται συνεχής στρώση νερού (Εικόνα 3.40). Οι σταγόνες που δημιουργούνται στις δύο επιφάνειες είναι πεπλατυσμένες και μικρές. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μέγιστης συγκράτησης νερού από την άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Ligustrum japonicum* έδειξαν ότι η κάτω επιφάνεια συγκρατεί λίγο λιγότερο νερό ανα μονάδα επιφάνειας σε σύγκριση με την πάνω επιφάνεια. Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η διαφορά μεταξύ των τιμών που μετρήθηκαν στις δύο επιφάνειες είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.94. Μέση τιμή μέγιστης συγκράτησης νερού σε επιφάνειες φύλλων *Ligustrum japonicum* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Συγκράτηση (g/m^2)
Άνω	$58,1 \pm 8,8$
Κάτω	$42,4 \pm 7,5$



Εικόνα 3.40. Άνω (α) και κάτω (β) επιφάνεια φύλλου *Ligustrum japonicum* μετά από ψεκασμό με νερό.

3.10.6 Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας

Οι μετρήσεις της γωνίας επαφής του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με τις επιφάνειες φύλλων *Ligustrum japonicum* έδειξαν ότι στην άνω και στην κάτω επιφάνεια η μεγαλύτερη γωνία επαφής παρατηρείται με το νερό και την γλυκερόλη, ενώ η μικρότερη με το δι-ιωδομεθάνιο (Πίνακας 3.95). Οι τιμές του έργου της συνάφειας του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι στην άνω επιφάνεια η μεγαλύτερη συνάφεια παρατηρείται με το νερό, ενώ στην κάτω επιφάνεια με το δι-ιωδομεθάνιο (Πίνακας 3.96). Οι τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας που υπολογίστηκαν για τις επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι η μεγαλύτερη τιμή παρατηρείται στην κάτω επιφάνεια, χωρίς να υπάρχει μεγάλη διαφορά με την τιμή που υπολογίστηκε για την άνω επιφάνεια, ενώ και στις δύο επιφάνειες το μεγαλύτερο μέρος των αλληλεπιδράσεων είναι μη-πολικές. Το ποσοστό πολικότητας για τις δύο επιφάνειες είναι μικρό (Πίνακας 3.97).

Πίνακας 3.95. Μέση γωνία επαφής δισαπασταγμένου νερού (θ_w), γλυκερόλης (θ_g), και δι-ιωδομεθανίου (θ_d) με επιφάνειες φύλλων *Ligustrum japonicum* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	θ_w (°)	θ_g (°)	θ_d (°)
Άνω	97,3 $\pm$ 6,4	100,1 $\pm$ 6,5	80,5 $\pm$ 4,6
Κάτω	123,9 $\pm$ 7,7	123,7 $\pm$ 10,4	75,4 $\pm$ 3,7

Πίνακας 3.96. Τιμές του έργου της συνάφειας του νερού ($W_{a,w}$), της γλυκερόλης ($W_{a,g}$), και του δι-ιωδομεθανίου ($W_{a,d}$) με επιφάνειες φύλλων *Ligustrum japonicum*.

Επιφάνεια φύλλου	$W_{a,w}$	$W_{a,g}$ $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$W_{a,d}$
Άνω	63,5	52,8	59,2
Κάτω	32,2	28,5	63,6

Πίνακας 3.97. Τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας (γ^{tot}), των τμημάτων της (γ^{LW} , γ^{AB}), και του ποσοστού πολικότητας ($\gamma^{\text{AB}} \gamma^{-1}$) επιφανειών φύλλων *Ligustrum japonicum*.

Επιφάνεια φύλλου	γ^{tot}	γ^{LW} $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	γ^{AB}	$\gamma^{\text{AB}} \gamma^{-1}$ %
Άνω	16,07	16,07	0,15	1,0
Κάτω	19,79	19,79	0,05	0,3

3.10.7 Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας

Τα αποτελέσματα του περιεχομένου των ολικών λιπών και των κηρών της εφυμενίδας φύλλων *Ligustrum japonicum* φαίνονται στον Πίνακα 3.98. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των ολικών λιπών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στο λινολενικό οξύ (C18:3), με δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά από το παλμιτικό οξύ (C16:0) (Πίνακας 3.99). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των εφυμενιακών κηρών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στα λιπαρά οξέα με 26 άτομα άνθρακα (C26), ενώ η δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά είναι από τα λιπαρά οξέα με 22 άτομα άνθρακα και ακόρεστη αλυσίδα (C22α) (Πίνακας 3.100).

Πίνακας 3.98. Ολικά λίπη φύλλων (mg g^{-1} ξηρού υλικού) και κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2} επιφάνειας φύλλου) *Ligustrum japonicum* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Ολικά λίπη (mg g^{-1})	Κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2})
$46,2 \pm 7,4$	$116,3 \pm 12,3$

Πίνακας 3.99. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) ολικών λιπών φύλλων *Ligustrum japonicum* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)							
C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Άγνωστα
$2,8 \pm 0,5$	$21,8 \pm 2,2$	$1,3 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,1$	$14,0 \pm 0,8$	$7,3 \pm 0,4$	$42,3 \pm 2,6$	$7,6 \pm 1,0$

Πίνακας 3.100. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) εφυμενιακών κηρών φύλλων *Ligustrum japonicum* ($\pm$ τυπική απόκλιση). Όπου α, λιπαρά οξέα με ακόρεστη υδρογονανθρακική αλυσίδα.

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)						
C16:0	C18:0	C18α	C20α	C22α	C24α	C26
$9,1 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,3$	$7,6 \pm 0,7$	$10,0 \pm 2,1$	$22,9 \pm 1,2$	$13,6 \pm 3,8$	$29,0 \pm 2,3$

3.11 *Pittosporum tobira* (Thunb.) W.T.Aiton

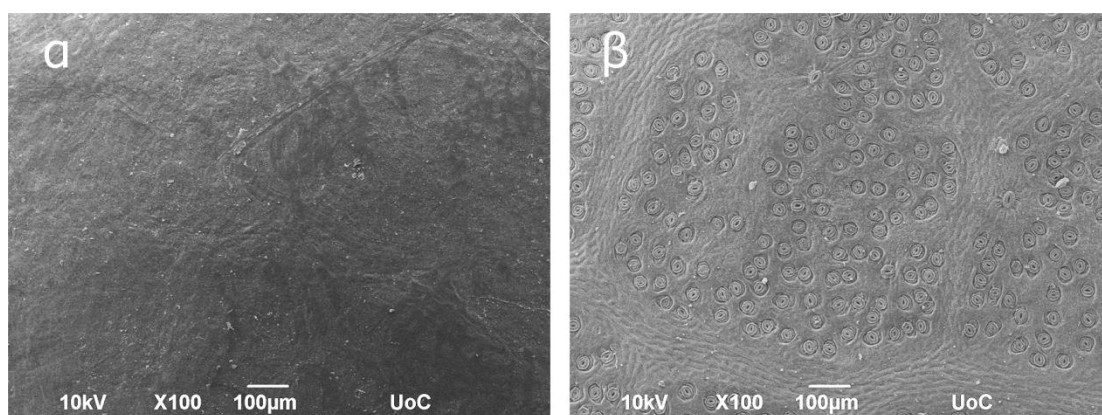


Αγγελική

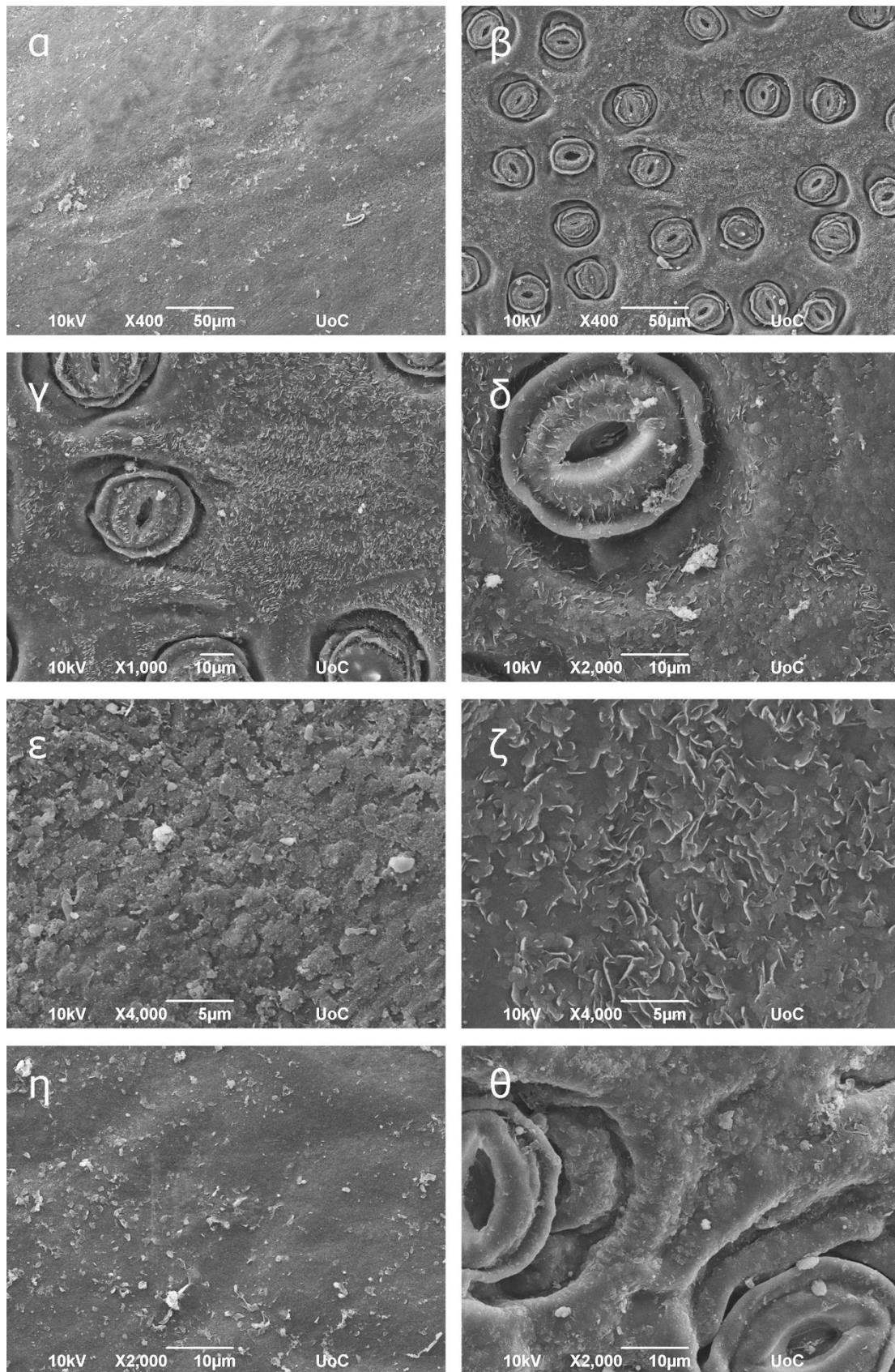
Οικογένεια	Είδος
Pittosporaceae	<i>Pittosporum tobira</i> (Thunb.) W.T.Aiton

3.11.1 Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Στις ηλεκτρονιογραφίες των επιφανειών φύλλων *Pittosporum tobira* διακρίνεται ένα σχετικά λείο ανάγλυφο (Εικόνα 3.41). Στην άνω επιφάνεια σε μερικά σημεία παρατηρούνται συσσωρεύσεις κηρών (Εικόνα 3.42.α). Δεν εντοπίζονται στόματα σε αυτήν την επιφάνεια. Στην κάτω επιφάνεια του φύλλου παρατηρούνται τα στόματα, που βρίσκονται ελαφρώς βυθισμένα σε σχέση με το επίπεδο της υπόλοιπης επιφάνειας (Εικόνα 3.42.β, γ, δ). Στο ανάγλυφο της εφυμενίδας διακρίνονται μικρά πλακίδια κηρών που προσδίδουν μια πολύ μικρή τραχύτητα στην επιφάνεια, σε σύγκριση με την λεία άνω επιφάνεια (Εικόνα 3.42.ζ). Τα πλακίδια είναι πιο εμφανή γύρω από τα στόματα του φύλλου, τα οποία δεν είναι κατανεμημένα ομοιόμορφα στην κάτω επιφάνεια του φύλλου, αλλά σχηματίζουν ‘νησίδες’ (Εικόνα 3.41.β). Μετά την αφαίρεση των επεφυμενικών κηρών από τις επιφάνειες των φύλλων με εμβάπτιση των ιστών σε χλωροφόρμιο, το ανάγλυφο της άνω επιφάνειας φαίνεται λείο, χωρίς τις συσσωρεύσεις κηρών που παρατηρούνται κανονικά στους ιστούς. Στην κάτω επιφάνεια δεν διακρίνονται πλέον τα κηρώδη πλακίδια, και το ανάγλυφο είναι πιο λείο (Εικόνα 3.42.η, θ).



Εικόνα 3.41. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α) και κάτω (β) επιφάνειας φύλλου *Pittosporum tobira*. Μεγέθυνση: x100.



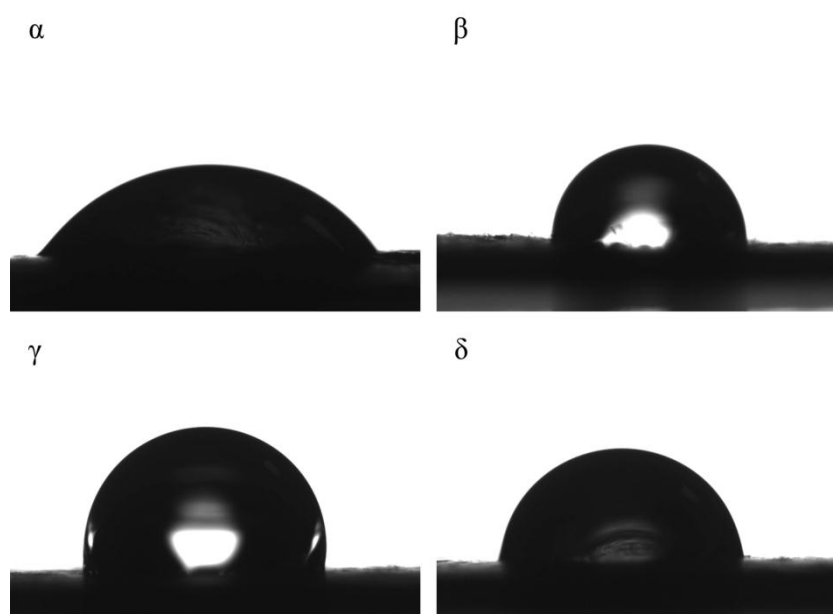
Εικόνα 3.42. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α, ε) και κάτω (β, γ, δ, ζ) επιφάνειας φύλλου *Pittosporum tobira*. Μεγέθυνση: x400 (α, β), x1000 (γ), x2000 (δ), και x4000 (ε, ζ). Άνω (η) και κάτω (θ) επιφάνεια μετά από αφαίρεση κηρών με εμβάπτιση του φύλλου σε χλωροφόρμιο. Μεγέθυνση: x2000 (η, θ).

3.11.2 Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)

Οι μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής νερού με τις επιφάνειες φύλλων *Pittosporum tobira* έδειξαν ότι η άνω φυλλική επιφάνεια είναι αρκετά υδρόφιλη, ενώ η κάτω επιφάνεια λίγο υδρόφοβη. Μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών από τις φυλλικές επιφάνειες με εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο παρατηρήθηκε αύξηση της τιμής της γωνίας επαφής στην άνω επιφάνεια, που έγινε λιγότερο υδρόφιλη σε σύγκριση με την μη επεξεργασμένη επιφάνεια, ενώ η κάτω επιφάνεια από υδρόφοβη έγινε υδρόφιλη. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στις τιμές που μετρήθηκαν στην άνω και κάτω επιφάνεια πριν ($P<0,05$) και μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών ($P<0,05$). Η σύγκριση των τιμών πριν και μετά την αφαίρεση των κηρών έδειξε ότι και για τις δύο επιφάνειες η διαφορά της τιμής της γωνίας επαφής είναι στατιστικά σημαντική ($P<0,05$).

Πίνακας 3.101. Μέση γωνία επαφής νερού με επιφάνειες φύλλων *Pittosporum tobira* πριν και μετά την εμβάπτιση φύλλων σε χλωροφόρμιο ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Γωνία επαφής (°)	Γωνία επαφής (°) (με επιφάνειες χωρίς κηρούς)
Άνω	56,3 $\pm$ 5,8	83,2 $\pm$ 13,9
Κάτω	101,1 $\pm$ 7,6	72,1 $\pm$ 12,2



Εικόνα 3.43. Φωτογραφίες σταγόνων νερού (5μl) στην άνω επιφάνεια φύλλων *Pittosporum tobira* πριν (α) και μετά (β) την αφαίρεση των κηρών, και στην κάτω επιφάνεια πριν (γ) και μετά (δ) την αφαίρεση των κηρών.

3.11.3 Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)

Οι μετρήσεις της προελαύνουσας και την υποχωρούσας γωνίας επαφής στην άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Pittosporum tobira* έδειξαν ότι και για την άνω επιφάνεια η τιμή της προελαύνουσας αλλά και της υποχωρούσας γωνία επαφής αντιστοιχεί στην υδρόφιλη περιοχή ($\theta < 90^\circ$) (Πίνακας 3.102). Για την κάτω επιφάνεια η τιμή της προελαύνουσας γωνίας επαφής αντιστοιχεί στην υδρόφοβη περιοχή ($\theta > 90^\circ$), ενώ η τιμή της υποχωρούσας γωνίας επαφής βρίσκεται στην υδρόφιλη περιοχή ($\theta < 90^\circ$). Η σύγκριση των τιμών της υστέρησης έδειξε ότι η μικρότερη τιμή να υπολογίστηκε για την άνω επιφάνεια. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών της προελαύνουσας γωνίας επαφής που μετρήθηκαν για τις δύο επιφάνειες, όπως και αντίστοιχα για τις τιμές της υποχωρούσας γωνίας επαφής ($P < 0,05$). Από την σύγκριση των τιμών της υστέρησης που υπολογίστηκε προέκυψε ότι η διαφορά είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.102. Μέση προελαύνουσα και υποχωρούσα γωνία επαφής σε επιφάνειες φύλλων *Pittosporum tobira* και μέση υστέρηση γωνίας επαφής ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Προελαύνουσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υποχωρούσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υστέρηση γωνίας επαφής ($^\circ$)
Άνω	63,5 $\pm$ 5,9	19,5 $\pm$ 3,7	44,0 $\pm$ 4,0
Κάτω	110,7 $\pm$ 5,7	40,0 $\pm$ 4,7	70,6 $\pm$ 6,9

3.11.4 Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης

Από τις μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle) σε φύλλα *Pittosporum tobira* προέκυψαν διαφορετικές τιμές για την άνω και κάτω επιφάνεια, με την κάτω επιφάνεια να παρουσιάζει αρκετά μεγαλύτερη τιμή. Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η διαφορά ανάμεσα στις τιμές των δύο επιφανειών είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.103. Μέση γωνία ολίσθησης σε επιφάνειες φύλλων *Pittosporum tobira* ($\pm$ την τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Γωνία ολίσθησης ($^\circ$)
Άνω	47,2 $\pm$ 3,4
Κάτω	69,7 $\pm$ 3,1

3.11.5 Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού

Παρατητώντας τις φωτογραφίες της άνω και της κάτω φυλλικής επιφάνειας μετά από ψεκασμό με νερό, φαίνεται ότι και στις δύο περιπτώσεις διατηρείται μεγάλο μέρος της επιφάνειας στεγνό και δεν δημιουργείται συνεχής στρώση νερού (Εικόνα 3.44). Στις δύο φυλλικές επιφάνειες δημιουργούνται σχετικά μεγάλες σταγόνες, πιο πεπλατυσμένες στην άνω επιφάνεια σε σύγκριση με αυτές που δημιουργούνται στην κάτω επιφάνεια. Η κατανομή των σταγόνων, ιδιαίτερα στην κάτω επιφάνεια είναι πολύ αραιή. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μέγιστης συγκράτησης νερού από την άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Pittosporum tobira* έδειξαν ότι η κάτω επιφάνεια συγκρατεί λίγο λιγότερο νερό ανα μονάδα επιφάνειας σε σύγκριση με την πάνω επιφάνεια. Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, ωστόσο, έδειξε ότι η διαφορά μεταξύ των τιμών που μετρήθηκαν στις δύο επιφάνειες δεν είναι στατιστικά σημαντική ($P>0,05$).

Πίνακας 3.104. Μέση τιμή μέγιστης συγκράτησης νερού σε επιφάνειες φύλλων *Pittosporum tobira* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Συγκράτηση (g/m^2)
Άνω	$139,1 \pm 26,6$
Κάτω	$131,8 \pm 30,9$



Εικόνα 3.44. Άνω (α) και κάτω (β) επιφάνεια φύλλου *Pittosporum tobira* μετά από ψεκασμό με νερό.

3.11.6 Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας

Οι μετρήσεις της γωνίας επαφής του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με τις επιφάνειες φύλλων *Pittosporum tobira* έδειξαν ότι στην άνω επιφάνεια η μεγαλύτερη γωνία επαφής παρατηρείται με την γλυκερόλη, ενώ στην κάτω επιφάνεια με το νερό. Η μικρότερη γωνία επαφής στην άνω επιφάνεια παρατηρείται με το νερό, ενώ στην κάτω επιφάνεια με το δι-ιωδομεθάνιο (Πίνακας 3.105). Οι τιμές του έργου της συνάφειας του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι και στην άνω επιφάνεια η μεγαλύτερη συνάφεια παρατηρείται με το νερό, ενώ στην κάτω επιφάνεια με το δι-ιωδομεθάνιο (Πίνακας 3.106). Οι τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας που υπολογίστηκαν για τις επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι η μεγαλύτερη τιμή παρατηρείται στην άνω επιφάνεια, ενώ και στις δύο επιφάνειες το μεγαλύτερο μέρος των αλληλεπιδράσεων είναι μη-πολικές. Το ποσοστό πολικότητας για τις δύο επιφάνειες είναι αρκετά μεγάλο, ιδιαίτερα για την άνω επιφάνεια (Πίνακας 3.107).

Πίνακας 3.105. Μέση γωνία επαφής διασπασταγμένου νερού (θ_w), γλυκερόλης (θ_g), και δι-ιωδομεθανίου (θ_d) με επιφάνειες φύλλων *Pittosporum tobira* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	θ_w (°)	θ_g (°)	θ_d (°)
Άνω	56,3 $\pm$ 5,8	71,5 $\pm$ 5,7	69,7 $\pm$ 3,0
Κάτω	101,1 $\pm$ 7,6	111,3 $\pm$ 3,3	78,0 $\pm$ 4,5

Πίνακας 3.106. Τιμές του έργου της συνάφειας του νερού ($W_{a,w}$), της γλυκερόλης ($W_{a,g}$), και του δι-ιωδομεθανίου ($W_{a,d}$) με επιφάνειες φύλλων *Pittosporum tobira*.

Επιφάνεια φύλλου	$W_{a,w}$	$W_{a,g}$	$W_{a,d}$
		$\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	
Άνω	113,2	84,3	68,4
Κάτω	58,7	40,8	61,3

Πίνακας 3.107. Τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας (γ^{tot}), των τμημάτων της (γ^{LW} , γ^{AB}), και του ποσοστού πολικότητας ($\gamma^{\text{AB}} \gamma^{-1}$) επιφανειών φύλλων *Pittosporum tobira*.

Επιφάνεια φύλλου	γ^{tot}	γ^{LW}	γ^{AB}	$\gamma^{\text{AB}} \gamma^{-1}$
		$\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$		%
Άνω	24,79	23,06	1,88	7,6
Κάτω	18,43	18,43	0,21	1,1

3.11.7 Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας

Τα αποτελέσματα του περιεχομένου των ολικών λιπών και των κηρών της εφυμενίδας φύλλων *Pittosporum tobira* φαίνονται στον Πίνακα 3.108. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των ολικών λιπών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στο λινολεϊκό οξύ (C18:2), με δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά από το παλμιτικό οξύ (C16:0), με επίσης σημαντική συνεισφορά και από το λινολενικό οξύ (C18:3) (Πίνακας 3.109). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των εφυμενιακών κηρών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στα λιπαρά οξέα με 22 άτομα άνθρακα και ακόρεστη αλυσίδα (C22α), ενώ η δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά είναι από τα λιπαρά οξέα με 24 άτομα άνθρακα και ακόρεστη αλυσίδα (C24α) (Πίνακας 3.110).

Πίνακας 3.108. Ολικά λίπη φύλλων (mg g⁻¹ ξηρού υλικού) και κηροί εφυμενίδας (mg cm⁻² επιφάνειας φύλλου) *Pittosporum tobira* (± τυπική απόκλιση).

Ολικά λίπη (mg g ⁻¹)	Κηροί εφυμενίδας (mg cm ⁻²)
45,6 ± 6,4	43,9 ± 1,9

Πίνακας 3.109. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) ολικών λιπών φύλλων *Pittosporum tobira* (± τυπική απόκλιση).

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, ± τυπική απόκλιση)						
C12:0	C14:0	C14:1	C16:0	C16:1	C16:2	C18:0
3,6 ± 0,9	4,1 ± 0,6	3,8 ± 0,2	21,6 ± 0,1	0,9 ± 0,0	1,6 ± 0,1	4,5 ± 0,1
C18:1	C18:2	C18:3	Άγνωστα			
5,4 ± 0,2	30,6 ± 2,0	20,4 ± 1,2	3,6 ± 2,0			

Πίνακας 3.110. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) εφυμενιακών κηρών φύλλων *Pittosporum tobira* (± τυπική απόκλιση). Όπου α, λιπαρά οξέα με ακόρεστη υδρογονανθρακική αλυσίδα.

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, ± τυπική απόκλιση)						
C18α	C20:0	C20α	C22α	C24α	C26	Άγνωστα
3,2 ± 0,3	3,2 ± 0,8	5,2 ± 0,3	63,1 ± 2,7	19,4 ± 1,7	3,5 ± 0,0	2,4 ± 0,1

3.12 *Pistacia lentiscus* L.

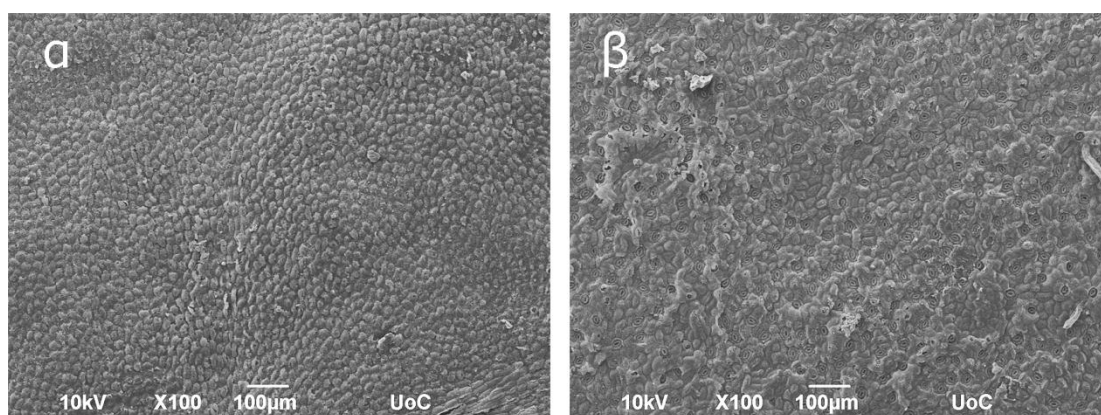


σχίνος

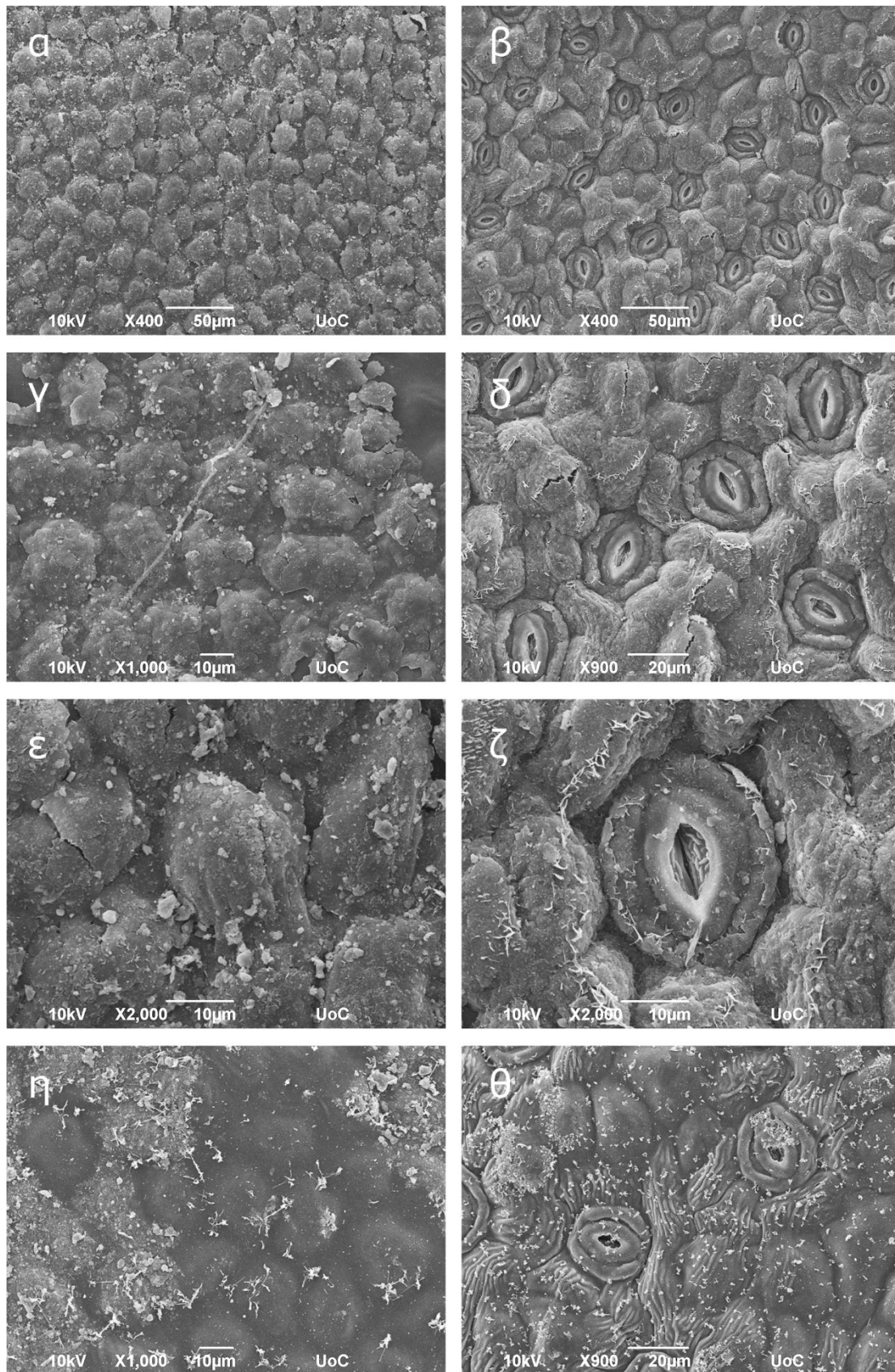
Οικογένεια	Είδος
Anacardiaceae	<i>Pistacia lentiscus</i> L.

3.12.1 Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Στις ηλεκτρονιογραφίες της άνω και κάτω επιφάνειας φύλλων *Pistacia lentiscus* παρατηρείται ένα στρώμα κηρών που σχηματίζει λοφίσκους (Εικόνα 3.45). Στην κάτω επιφάνεια του φύλλου διακρίνονται τα στόματα (Εικόνα 3.46.β, δ, ζ). Το ανάγλυφο είναι παρόμοιο με αυτό της άνω επιφάνειας, αλλά πιο έντονο. Σε αρκετά σημεία της κάτω επιφάνειας φαίνονται ‘ρωγμές’ στο στρώμα των κηρών, στις οποίες διακρίνονται και κηροί με μορφή πλακιδίων (Εικόνα 3.46.ζ). Τα στόματα βρίσκονται κατανεμημένα ομοιόμορφα στην επιφάνεια του φύλλου (Εικόνα 3.45.β). Μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών με εμβάπτιση των φυτικών ιστών σε χλωροφόρμιο, η εμφάνιση των δύο επιφανειών είναι αρκετά διαφορετική. Η εφυμενίδα της άνω επιφάνειας είναι λεία, χωρίς να διακρίνονται λοφίσκοι, παρά μόνο αμυδρά το περίγραμμα των υποκείμενων επιδερμικών κυττάρων (Εικόνα 3.46.η). Στην κάτω επιφάνεια του φύλλου η εικόνα είναι παρόμοια. Τα επιδερμικά κύτταρα διακρίνονται πιο έντονα σε σύγκριση με την άνω επιφάνεια του φύλλου, και σε μερικά σημεία εντοπίζονται ρυτιδώσεις του αναγλύφου, ιδιαίτερα γύρω από τα στόματα (Εικόνα 3.46.η).



Εικόνα 3.45. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α) και κάτω (β) επιφάνειας φύλλου *Pistacia lentiscus*. Μεγέθυνση: x100.



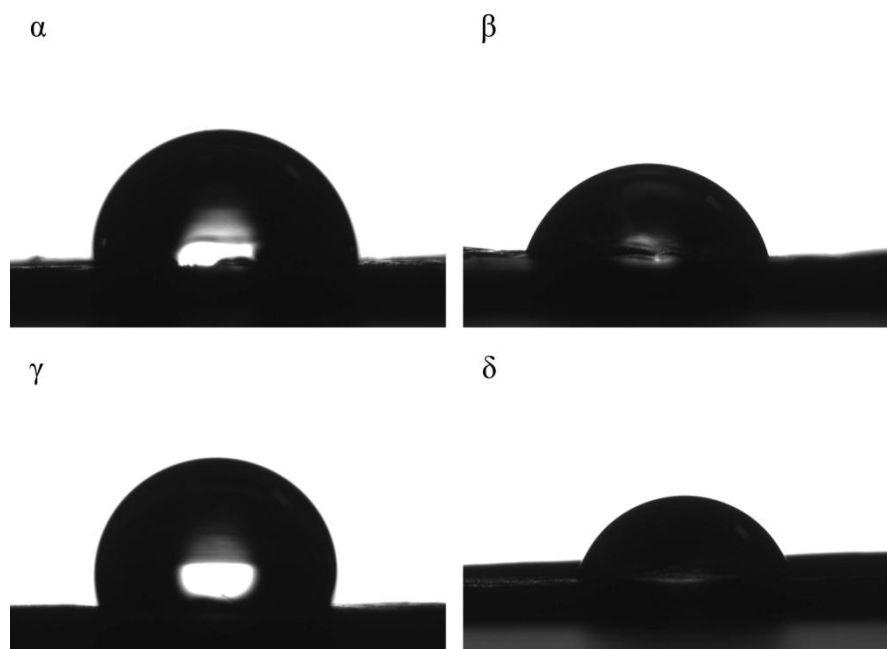
Εικόνα 3.46. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α, γ, ε) και κάτω (β, δ, ζ) επιφάνειας φύλλου *Pistacia lentiscus*. Μεγέθυνση: x400 (α, β), x900 (δ), x1000 (γ), και x2000 (ε, ζ). Άνω (η) και κάτω (θ) επιφάνεια μετά από αφαίρεση κηρών με εμβάπτιση του φύλλου σε χλωροφόρμιο. Μεγέθυνση: x900 (θ) και x1000 (η).

3.12.2 Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)

Οι μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής του νερού με επιφάνειες φύλλων *Pistacia lentiscus* έδειξαν ότι η άνω φυλλική επιφάνεια είναι ελαφρά υδρόφιλη, ενώ η κάτω επιφάνεια είναι λίγο υδρόφοβη. Μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών από τις επιφάνειες των φύλλων με εμβάπτιση των ιστών σε χλωροφόρμιο παρατηρήθηκε μείωση στις τιμές που μετρήθηκαν και για τις δύο επιφάνειες. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στις τιμές που μετρήθηκαν στην άνω και κάτω επιφάνεια πριν ($P<0,05$) και μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών ($P<0,05$). Η σύγκριση των τιμών πριν και μετά την αφαίρεση των κηρών έδειξε ότι και για τις δύο επιφάνειες η μείωση της τιμής της γωνίας επαφής είναι στατιστικά σημαντική ($P<0,05$).

Πίνακας 3.111. Μέση γωνία επαφής νερού με επιφάνειες φύλλων *Pistacia lentiscus* πριν και μετά την εμβάπτιση φύλλων σε χλωροφόρμιο ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Γωνία επαφής (°)	Γωνία επαφής (°) (με επιφάνειες χωρίς κηρούς)
Άνω	80,2 $\pm$ 9,2	72,0 $\pm$ 5,1
Κάτω	105,9 $\pm$ 9,4	77,7 $\pm$ 9,4



Εικόνα 3.47. Φωτογραφίες σταγόνων νερού (5μl) στην άνω επιφάνεια φύλλων *Pistacia lentiscus* πριν (α) και μετά (β) την αφαίρεση των κηρών, και στην κάτω επιφάνεια πριν (γ) και μετά (δ) την αφαίρεση των κηρών.

3.12.3 Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)

Οι μετρήσεις της προελαύνουσας και την υποχωρούσας γωνίας επαφής στην άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Pistacia lentiscus* έδειξαν ότι και για τις δύο επιφάνειες η τιμή της προελαύνουσας γωνία επαφής βρίσκεται στην υδρόφοβη περιοχή ($\theta > 90^\circ$), ενώ η τιμή της υποχωρούσας γωνίας επαφής βρίσκεται στην υδρόφιλη περιοχή ($\theta < 90^\circ$) (Πίνακας 3.112). Η σύγκριση των τιμών της υστέρησης έδειξε ότι η μικρότερη τιμή να υπολογίστηκε για την κάτω επιφάνεια. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών της προελαύνουσας γωνίας επαφής που μετρήθηκαν για τις δύο επιφάνειες, όπως και αντίστοιχα για τις τιμές της υποχωρούσας γωνίας επαφής ($P < 0,05$). Από την σύγκριση των τιμών της υστέρησης που υπολογίστηκε προέκυψε ότι η διαφορά είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.112. Μέση προελαύνουσα και υποχωρούσα γωνίας επαφής σε επιφάνειες φύλλων *Pistacia lentiscus* και μέση υστέρηση γωνίας επαφής ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Προελαύνουσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υποχωρούσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υστέρηση γωνίας επαφής ($^\circ$)
Άνω	91,1 $\pm$ 2,8	28,7 $\pm$ 3,9	62,3 $\pm$ 5,1
Κάτω	113,4 $\pm$ 2,8	23,1 $\pm$ 2,9	90,3 $\pm$ 3,1

3.12.4 Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης

Από τις μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle) σε φύλλα *Pistacia lentiscus* προέκυψαν παρόμοιες τιμές για την άνω και κάτω επιφάνεια, με την κάτω επιφάνεια να παρουσιάζει μικρότερη τιμή. Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η διαφορά ανάμεσα στις τιμές των δύο επιφανειών δεν είναι στατιστικά σημαντική ($P > 0,05$).

Πίνακας 3.113. Μέση γωνία ολίσθησης σε επιφάνειες φύλλων *Pistacia lentiscus* ($\pm$ την τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Γωνία ολίσθησης ($^\circ$)
Άνω	56,1 $\pm$ 5,4
Κάτω	53,8 $\pm$ 6,5

3.12.5 Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού

Παρατητώντας τις φωτογραφίες της άνω και της κάτω φυλλικής επιφάνειας μετά από ψεκασμό με νερό, φαίνεται ότι και στις δύο περιπτώσεις δημιουργείται συνεχής στρώση νερού, που διακόπτεται μόνο σε μερικά σημεία λόγω του αναγλύφου του φύλλου (Εικόνα 3.48). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μέγιστης συγκράτησης νερού από την άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Pistacia lentiscus* έδειξαν ότι η κάτω επιφάνεια συγκρατεί λίγο λιγότερο νερό ανα μονάδα επιφάνειας σε σύγκριση με την πάνω επιφάνεια. Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, ωστόσο, έδειξε ότι η διαφορά μεταξύ των τιμών που μετρήθηκαν στις δύο επιφάνειες δεν είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.114. Μέση τιμή μέγιστης συγκράτησης νερού σε επιφάνειες φύλλων *Pistacia lentiscus* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Συγκράτηση (g/m ²)
Άνω	74,7 $\pm$ 33,7
Κάτω	70,0 $\pm$ 14,8



Εικόνα 3.48. Άνω (α) και κάτω (β) επιφάνεια φύλλου *Pistacia lentiscus* μετά από ψεκασμό με νερό.

3.12.6 Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας

Οι μετρήσεις της γωνίας επαφής του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με τις επιφάνειες φύλλων *Pistacia lentiscus* έδειξαν ότι στην άνω επιφάνεια η μεγαλύτερη γωνία επαφής παρατηρείται με την γλυκερόλη, ενώ στην κάτω επιφάνεια με το νερό. Η μικρότερη γωνία επαφής και στις δύο επιφάνειες παρατηρείται με το δι-ιωδομεθάνιο (Πίνακας 3.115). Οι τιμές του έργου της συνάφειας του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι και στην άνω επιφάνεια η μεγαλύτερη συνάφεια παρατηρείται με το νερό, ενώ στην κάτω επιφάνεια με το δι-ιωδομεθάνιο (Πίνακας 3.116). Οι τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας που υπολογίστηκαν για τις επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι η μεγαλύτερη τιμή παρατηρείται στην άνω επιφάνεια, χωρίς να υπάρχει μεγάλη διαφορά με την τιμή της κάτω επιφάνειας, ενώ και στις δύο επιφάνειες το μεγαλύτερο μέρος των αλληλεπιδράσεων είναι μη-πολικές. Το ποσοστό πολικότητας για τις δύο επιφάνειες είναι αρκετά μεγάλο, ιδιαίτερα για την άνω επιφάνεια (Πίνακας 3.117).

Πίνακας 3.115. Μέση γωνία επαφής δισαπεσταγμένου νερού (θ_w), γλυκερόλης (θ_g), και δι-ιωδομεθανίου (θ_d) με επιφάνειες φύλλων *Pistacia lentiscus* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	θ_w (°)	θ_g (°)	θ_d (°)
Άνω	80,2 $\pm$ 9,2	85,3 $\pm$ 4,5	79,7 $\pm$ 4,3
Κάτω	105,9 $\pm$ 9,4	96,4 $\pm$ 6,6	78,4 $\pm$ 5,6

Πίνακας 3.116. Τιμές του έργου της συνάφειας του νερού ($W_{a,w}$), της γλυκερόλης ($W_{a,g}$), και του δι-ιωδομεθανίου ($W_{a,d}$) με επιφάνειες φύλλων *Pistacia lentiscus*.

Επιφάνεια φύλλου	$W_{a,w}$	$W_{a,g}$ $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$W_{a,d}$
Άνω	85,2	69,2	59,9
Κάτω	52,9	56,8	61,1

Πίνακας 3.117. Τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας (γ^{tot}), των τμημάτων της (γ^{LW} , γ^{AB}), και του ποσοστού πολικότητας ($\gamma^{\text{AB}} \gamma^{-1}$) επιφανειών φύλλων *Pistacia lentiscus*.

Επιφάνεια φύλλου	γ^{tot}	γ^{LW} $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	γ^{AB}	$\gamma^{\text{AB}} \gamma^{-1}$ %
Άνω	19,34	17,63	1,74	9,0
Κάτω	18,71	18,35	0,39	2,1

3.12.7 Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας

Τα αποτελέσματα του περιεχομένου των ολικών λιπών και των κηρών της εφυμενίδας φύλλων *Pistacia lentiscus* φαίνονται στον Πίνακα 3.118. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των ολικών λιπών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στο λινολενικό οξύ (C18:3), με δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά από το παλμιτικό οξύ (C16:0), και με σημαντική συνεισφορά επίσης από το λινολεϊκό οξύ (C18:2) (Πίνακας 3.119). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των εφυμενιακών κηρών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στα λιπαρά οξέα με 24άτομα άνθρακα και ακόρεστη αλυσίδα (C24α) (Πίνακας 3.120).

Πίνακας 3.118. Ολικά λίπη φύλλων (mg g^{-1} ξηρού υλικού) και κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2} επιφάνειας φύλλου) *Pistacia lentiscus* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Ολικά λίπη (mg g^{-1})	Κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2})
$37,1 \pm 3,7$	$87,3 \pm 5,6$

Πίνακας 3.119. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) ολικών λιπών φύλλων *Pistacia lentiscus* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)						
C14:0	C14:1	C16:0	C16:1	C16:3	C18:0	C18:1
$2,6 \pm 0,1$	$7,3 \pm 0,5$	$17,2 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,6$	$0,7 \pm 0,0$	$1,5 \pm 0,1$	$9,2 \pm 0,0$
C18:2	C18:3					
$15,9 \pm 0,2$	$43,3 \pm 1,2$					

Πίνακας 3.120. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) εφυμενιακών κηρών φύλλων *Pistacia lentiscus* ($\pm$ τυπική απόκλιση). Όπου α, λιπαρά οξέα με ακόρεστη υδρογονανθρακική αλυσίδα.

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)						
C20:0	C20α	C22:0	C22α	C24:0	C24α	C26
$3,0 \pm 0,4$	$6,2 \pm 0,8$	$5,8 \pm 0,4$	$13,5 \pm 0,6$	$5,5 \pm 0,1$	$62,4 \pm 2,0$	$3,6 \pm 0,2$

3.13 *Nerium oleander* L.

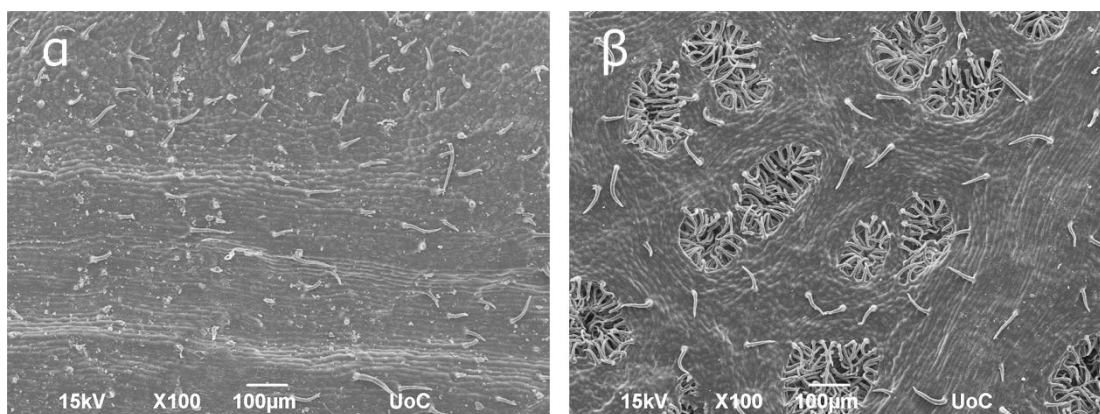


πικροδάφνη

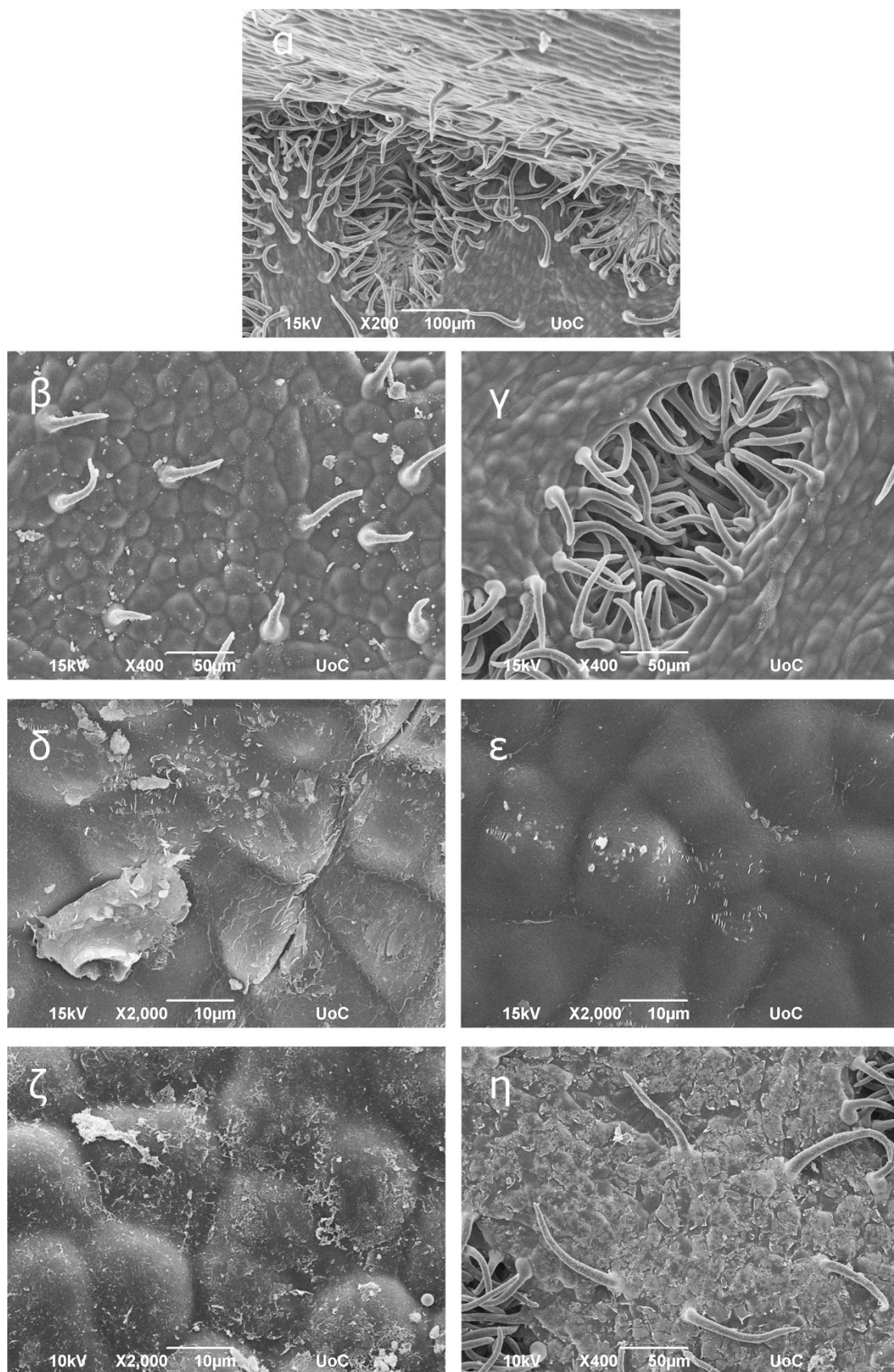
Οικογένεια	Είδος
Apocynaceae	<i>Nerium oleander</i> L.

3.13.1 Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Στις ηλεκτρονιογραφίες της άνω και κάτω επιφάνειας φύλλων *Nerium oleander* διακρίνονται τρίχες (Εικόνα 3.49), ενώ στην κάτω επιφάνεια του φύλλου φαίνονται οι χαρακτηριστικές κρύπτες, βυθισμένες στις οποίες βρίσκονται τα στόματα (Εικόνα 3.50.α, β). Στην άνω επιφάνεια παρατηρείται ένα σχετικά λείο ανάγλυφο, και είναι δυνατόν να διακριθεί το περίγραμμα των επιδερμικών κυττάρων (Εικόνα 3.50.β, δ). Σε αυτήν την επιφάνεια εντοπίζονται μικρές επιμήκειες τρίχες, αραιά κατανεμημένες (Εικόνα 3.49.α), ενώ οι κηροί σχηματίζουν κατά τόπους συσσωρεύσεις (Εικόνα 3.50.β). Στο εσωτερικό των κρυπών διακρίνονται και οι επιμήκειες τρίχες, οι οποίες κρύβουν εντελώς τα στόματα. Το ανάγλυφο της υπόλοιπης επιφάνειας είναι παρόμοιο με αυτό της άνω επιφάνειας, λείο με εμφανές το περίγραμμα των επιδερμικών κυττάρων (Εικόνα 3.50.ε). Μετά την αφαίρεση των κηρών από την επιφάνεια με εμβάπτιση των φυτικών ιστών σε χλωροφόρμιο, διακρίνονται πιο καθαρά τα επιδερμικά κύτταρα που βρίσκονται κάτω από την εφυμενίδα στην άνω και στην κάτω επιφάνεια (Εικόνα 3.50.ζ, η).



Εικόνα 3.49. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α) και κάτω (β) επιφάνειας φύλλου *Nerium oleander*. Μεγέθυνση: x100.



Εικόνα 3.50. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (β, δ) και κάτω (α, γ, ε) επιφάνειας φύλλου *Nerium oleander*. Μεγέθυνση: x200 (α), x400 (β, γ) και x2000 (δ, ε). Άνω (ζ) και κάτω (η) επιφάνεια μετά από αφαίρεση κηρών με εμβάπτιση του φύλλου σε χλωροφόρμιο. Μεγέθυνση: x1000 (ζ, η).

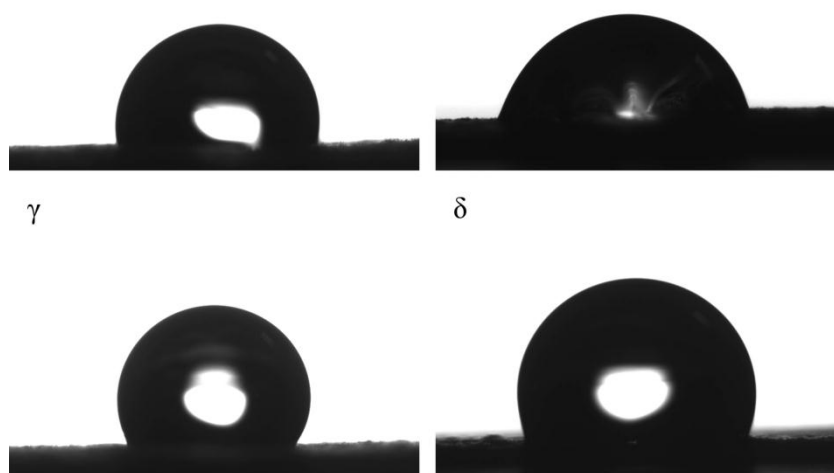
3.13.2 Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)

Οι μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής του νερού με την άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Nerium oleander* έδειξε ότι και οι δύο επιφάνειες είναι υδρόφοβες, με την μεγαλύτερη τιμή να παρατηρείται στην κάτω επιφάνεια. Μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών από τις φυλλικές επιφάνειες με εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο παρατηρήθηκε μείωση της τιμής που μετρήθηκε και στις δύο επιφάνειες. Η άνω επιφάνεια μετατράπηκε σε ελαφρά υδρόφιλη επιφάνεια. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στις τιμές που μετρήθηκαν στην άνω και κάτω επιφάνεια πριν ($P<0,05$) και μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών ($P<0,05$). Η σύγκριση των τιμών πριν και μετά την αφαίρεση των κηρών έδειξε ότι και για τις δύο επιφάνειες η μείωση της τιμής της γωνίας επαφής είναι στατιστικά σημαντική ($P<0,05$).

Πίνακας 3.121. Μέση γωνία επαφής νερού με επιφάνειες φύλλων *Nerium oleander* πριν και μετά την εμβάπτιση φύλλων σε χλωροφόρμιο ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Γωνία επαφής (°)	Γωνία επαφής (°) (με επιφάνειες χωρίς κηρούς)
Άνω	103,8 $\pm$ 13,0	80,6 $\pm$ 7,6
Κάτω	120,6 $\pm$ 9,2	107,8 $\pm$ 8,5

α β



Εικόνα 3.51. Φωτογραφίες σταγόνων νερού (5μl) στην άνω επιφάνεια φύλλων *Nerium oleander* πριν (α) και μετά (β) την αφαίρεση των κηρών, και στην κάτω επιφάνεια πριν (γ) και μετά (δ) την αφαίρεση των κηρών.

3.13.3 Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)

Οι μετρήσεις της προελαύνουσας και την υποχωρούσας γωνίας επαφής στην άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Nerium oleander* έδειξαν ότι και για τις δύο επιφάνειες η τιμή της προελαύνουσας γωνία επαφής αντιστοιχεί στην υδρόφοβη περιοχή ($\theta > 90^\circ$), ενώ η τιμή της υποχωρούσας γωνίας επαφής στην υδρόφιλη περιοχή ($\theta < 90^\circ$) (Πίνακας 3.122). Η σύγκριση των τιμών της υστέρησης έδειξε ότι οι τιμές που υπολογίστηκαν για τις δύο επιφάνειες είναι κοντινές, με την μικρότερη τιμή να υπολογίζεται για την κάτω επιφάνεια. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών της προελαύνουσας γωνίας επαφής που μετρήθηκαν για τις δύο επιφάνειες, όπως και αντίστοιχα για τις τιμές της υποχωρούσας γωνίας επαφής ($P < 0,05$). Από την σύγκριση των τιμών της υστέρησης που υπολογίστηκε προέκυψε ότι η διαφορά είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.122. Μέση προελαύνουσα και υποχωρούσα γωνία επαφής σε επιφάνειες φύλλων *Nerium oleander* και μέση υστέρηση γωνίας επαφής ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Προελαύνουσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υποχωρούσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υστέρηση γωνίας επαφής ($^\circ$)
Άνω	124,6 $\pm$ 5,0	72,2 $\pm$ 6,0	52,4 $\pm$ 7,5
Κάτω	129,5 $\pm$ 3,7	83,8 $\pm$ 5,9	45,8 $\pm$ 6,0

3.13.4 Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης

Από τις μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle) σε φύλλα *Nerium oleander* προέκυψαν κοντινές τιμές για την άνω και κάτω επιφάνεια, με την κάτω επιφάνεια να παρουσιάζει μικρότερη τιμή. Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η διαφορά ανάμεσα στις τιμές των δύο επιφανειών είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.123. Μέση γωνία ολίσθησης σε επιφάνειες φύλλων *Nerium oleander* ($\pm$ την τυπική απόκλιση).

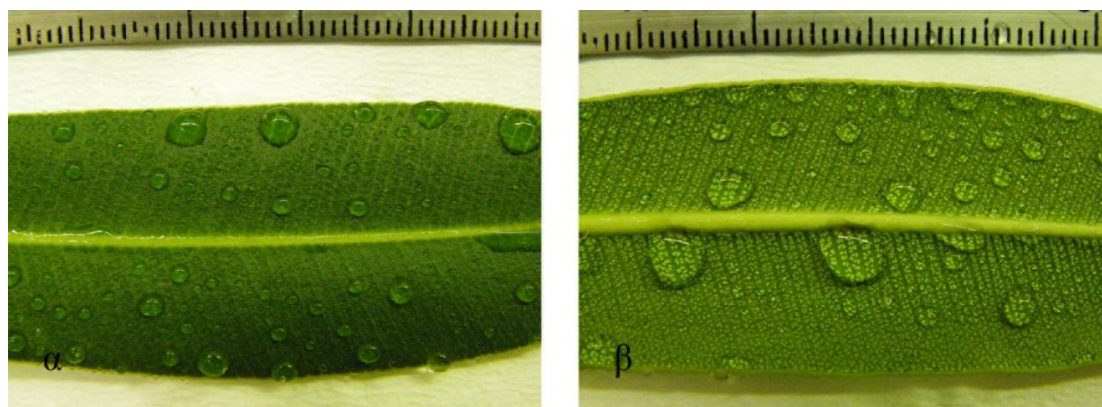
Επιφάνεια φύλλου	Γωνία ολίσθησης ($^\circ$)
Άνω	50,8 $\pm$ 3,7
Κάτω	39,7 $\pm$ 5,5

3.13.5 Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού

Παρατητώντας τις φωτογραφίες της άνω και της κάτω φυλλικής επιφάνειας μετά από ψεκασμό με νερό, φαίνεται ότι και στις δύο περιπτώσεις διατηρείται μεγάλο μέρος της επιφάνειας στεγνό και δεν δημιουργείται συνεχής στρώση νερού (Εικόνα 3.52). Στις δύο φυλλικές επιφάνειες δημιουργούνται σχετικά μεγάλες σταγόνες, με τις μεγαλύτερες σταγόνες να παρατηρούνται στην κάτω επιφάνεια. Η κατανομή των σταγόνων, ιδιαίτερα στην άνω επιφάνεια είναι πολύ αραιή. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μέγιστης συγκράτησης νερού από την άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Nerium oleander* έδειξαν ότι η κάτω επιφάνεια συγκρατεί περισσότερο νερό ανα μονάδα επιφάνειας σε σύγκριση με την πάνω επιφάνεια. Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, ωστόσο, έδειξε ότι η διαφορά μεταξύ των τιμών που μετρήθηκαν στις δύο επιφάνειες δεν είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$).

Πίνακας 3.124. Μέση τιμή μέγιστης συγκράτησης νερού σε επιφάνειες φύλλων *Nerium oleander* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Συγκράτηση (g/m ²)
Άνω	59,5 $\pm$ 10,6
Κάτω	71,6 $\pm$ 15,7



Εικόνα 3.52. Άνω (α) και κάτω (β) επιφάνεια φύλλου *Nerium oleander* μετά από ψεκασμό με νερό.

3.13.6 Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας

Οι μετρήσεις της γωνίας επαφής του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με τις επιφάνειες φύλλων *Nerium oleander* έδειξαν ότι στην άνω επιφάνεια η μεγαλύτερη γωνία επαφής παρατηρείται με την γλυκερόλη, ενώ στην κάτω επιφάνεια με το νερό. Η μικρότερη γωνία επαφής και στις δύο επιφάνειες παρατηρείται με το δι-ιωδομεθάνιο (Πίνακας 3.125). Οι τιμές του έργου της συνάφειας του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι και στις δύο επιφάνειες η μεγαλύτερη συνάφεια παρατηρείται με το δι-ιωδομεθάνιο (Πίνακας 3.126). Οι τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας που υπολογίστηκαν για τις επιφάνειες των φύλλων έδειξαν ότι η μεγαλύτερη τιμή παρατηρείται στην άνω επιφάνεια, ενώ και στις δύο επιφάνειες το μεγαλύτερο μέρος των αλληλεπιδράσεων είναι μη-πολικές. Το ποσοστό πολικότητας για τις δύο επιφάνειες είναι μικρό (Πίνακας 3.127).

Πίνακας 3.125. Μέση γωνία επαφής δισαπεσταγμένου νερού (θ_w), γλυκερόλης (θ_g), και δι-ιωδομεθανίου (θ_d) με επιφάνειες φύλλων *Nerium oleander* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	θ_w (°)	θ_g (°)	θ_d (°)
Άνω	103,8 $\pm$ 13,0	106,0 $\pm$ 10,0	74,9 $\pm$ 8,9
Κάτω	120,6 $\pm$ 9,2	107,7 $\pm$ 7,1	76,3 $\pm$ 8,8

Πίνακας 3.126. Τιμές του έργου της συνάφειας του νερού ($W_{a,w}$), της γλυκερόλης ($W_{a,g}$), και του δι-ιωδομεθανίου ($W_{a,d}$) με επιφάνειες φύλλων *Nerium oleander*.

Επιφάνεια φύλλου	$W_{a,w}$	$W_{a,g}$	$W_{a,d}$
		mJ · m⁻²	
Άνω	55,4	46,3	64,0
Κάτω	35,7	44,6	62,8

Πίνακας 3.127. Τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας (γ^{tot}), των τμημάτων της (γ^{LW} , γ^{AB}), και του ποσοστού πολικότητας ($\gamma^{AB} \gamma^{-1}$) των επιφανειών φύλλων *Nerium oleander*.

Επιφάνεια φύλλου	γ^{tot}	γ^{LW}	γ^{AB}	$\gamma^{AB} \gamma^{-1}$
		mJ · m⁻²		%
Άνω	20,10	20,1	0,15	0,7
Κάτω	16,82	16,82	0,00	0,0

3.13.7 Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας

Τα αποτελέσματα του περιεχομένου των ολικών λιπών και των κηρών της εφυμενίδας φύλλων *Nerium oleander* φαίνονται στον Πίνακα 3.128. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των ολικών λιπών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στο λινολενικό οξύ (C18:3), με δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά από το παλμιτικό οξύ (C16:0) (Πίνακας 3.129). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των εφυμενιακών κηρών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στα λιπαρά οξέα με 24 άτομα άνθρακα και ακόρεστη αλυσίδα (C24α), ενώ η δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά είναι από τα λιπαρά οξέα με 22 άτομα άνθρακα και ακόρεστη αλυσίδα (C22α) (Πίνακας 3.130).

Πίνακας 3.128. Ολικά λίπη φύλλων (mg g^{-1} ξηρού υλικού) και κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2} επιφάνειας φύλλου) *Nerium oleander* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Ολικά λίπη (mg g^{-1})	Κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2})
122,9 $\pm$ 3,0	434,8 $\pm$ 58,8

Πίνακας 3.129. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) ολικών λιπών φύλλων *Nerium oleander* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)						
C14:0	C16:0	C16:2	C16:3	C18:0	C18:1	C18:2
2,7 $\pm$ 0,0	20,9 $\pm$ 0,1	0,8 $\pm$ 0,0	0,8 $\pm$ 0,0	2,5 $\pm$ 0,0	3,6 $\pm$ 1,1	12,7 $\pm$ 0,2
C18:3	C22:1	C24:1	Άγνωστα			
47,2 $\pm$ 2,0	0,9 $\pm$ 0,6	2,7 $\pm$ 0,2	5,5 $\pm$ 0,5			

Πίνακας 3.130. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) εφυμενιακών κηρών φύλλων *Nerium oleander* ($\pm$ τυπική απόκλιση). Όπου α, λιπαρά οξέα με ακόρεστη υδρογονανθρακική αλυσίδα.

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)				
C20α	C22α	C24:0	C24α	C28
8,4 $\pm$ 2,1	29,0 $\pm$ 3,2	4,7 $\pm$ 0,1	41,2 $\pm$ 1,6	16,7 $\pm$ 3,8

3.14 *Capparis spinosa* L.

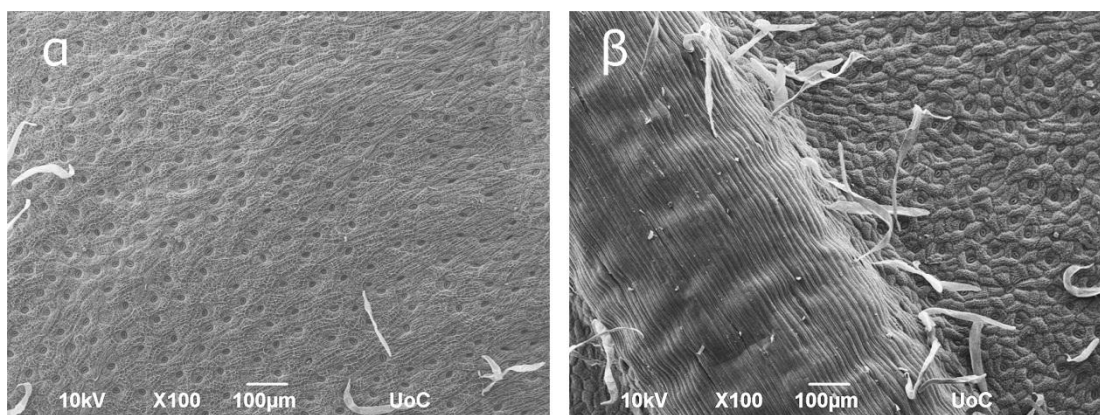


κάπαρη

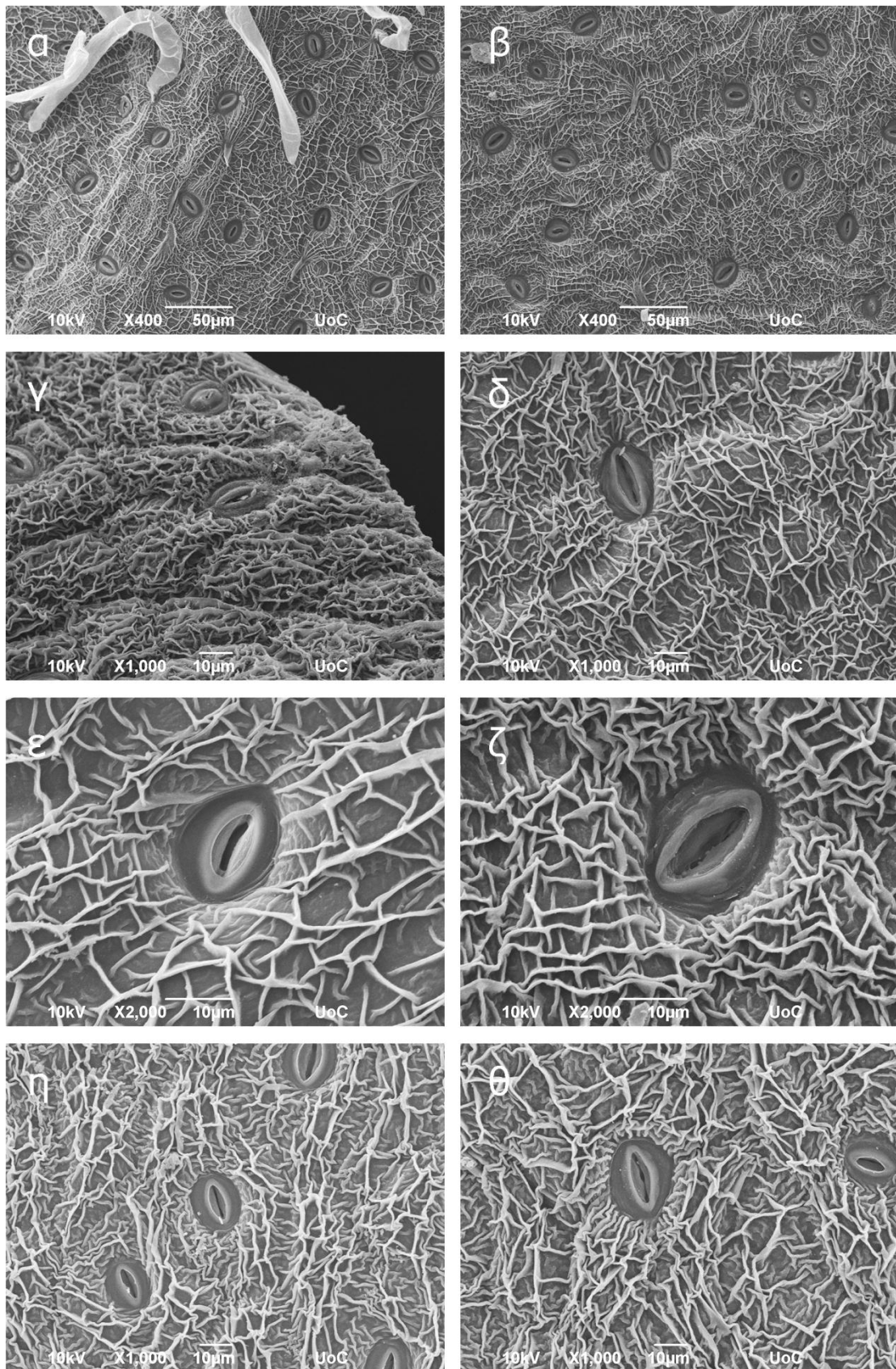
Οικογένεια	Είδος
Capparaceae	<i>Capparis spinosa</i> L.

3.14.1 Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Στις ηλεκτρονιογραφίες της άνω και κάτω επιφάνειας φύλλων *Capparis spinosa* εντοπίζονται στόματα και στις δύο επιφάνειες, καθιστώντας το είδος αμφιστοματικό (Εικόνα 3.53). Στις δύο επιφάνειες διακρίνονται έντονες διακλαδιζόμενες αναδιπλώσεις της εφυμενίδας που σχηματίζουν ένα δικτυωτό πρότυπο (Εικόνα 3.54.α-ζ). Οι αναδιπλώσεις της εφυμενίδας συνεχίζουν και στα παραστοματικά κύτταρα, και διακόπτονται μόνο από τα καταφρακτικά κύτταρα και τον στοματικό πόρο (Εικόνα 3.54.ε, ζ). Στις δύο επιφάνειες διακρίνεται το περίγραμμα των επιδερμικών κυττάρων που βρίσκονται κάτω από την εφυμενίδα, και επίσης εντοπίζονται επιμήκεις τρίχες μεγάλου μήκους (Εικόνα 3.53.α, β). Μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών με εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο, δεν παρατηρείται κάποια διαφορά στο ανάγλυφο της άνω και κάτω επιφάνειας των φύλλων (Εικόνα 3.54.η, θ).



Εικόνα 3.53. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α) και κάτω (β) επιφάνειας φύλλου *Capparis spinosa*. Μεγέθυνση: x100.



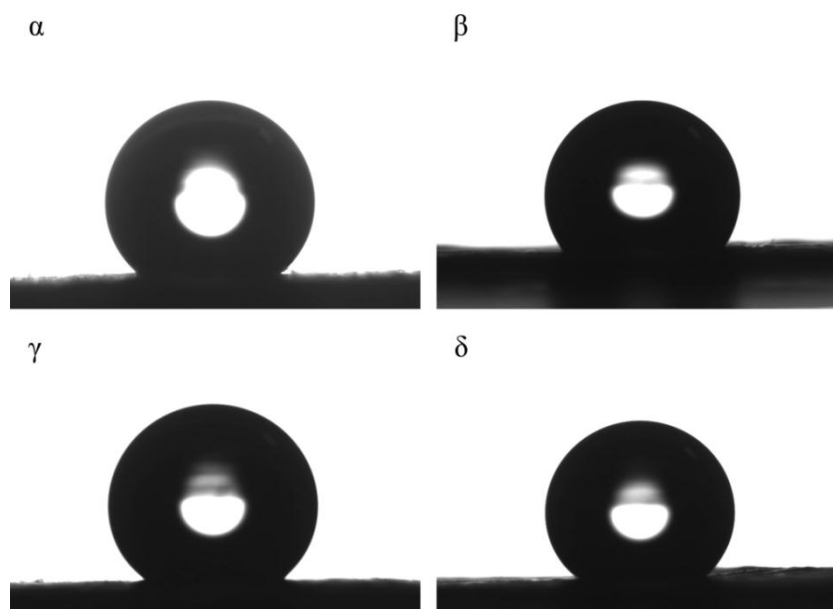
Εικόνα 3.54. Ηλεκτρονιογραφίες με μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της άνω (α, γ, ε) και κάτω (β, δ, ζ) επιφάνειας φύλλου *Capparis spinosa*. Μεγέθυνση: x400 (α, β), x1000 (γ, δ) και x2000 (ε, ζ). Άνω (η) και κάτω (θ) επιφάνεια μετά από αφαίρεση κηρών με εμβάπτιση του φύλλου σε χλωροφόρμιο. Μεγέθυνση: x1000 (η, θ).

3.14.2 Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)

Οι μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής με νερό με τις επιφάνειες της *Capparis spinosa* έδειξαν ότι και οι δύο επιφάνειες είναι έντονα υδρόβοφες, με παρόμοιες τιμές. Μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών με εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο οι τιμές της γωνίας επαφής για τις δύο επιφάνειες παρουσίασαν μια πολύ μικρή μείωση και παρέμειναν υδρόφοβες. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στις τιμές που μετρήθηκαν στην άνω και κάτω επιφάνεια ($P>0,05$) πριν αλλά και μετά την εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο ($P>0,05$). Η σύγκριση των τιμών πριν και μετά την αφαίρεση των κηρών έδειξε ότι και για τις δύο επιφάνειες η μείωση της τιμής της γωνίας επαφής επίσης δεν είναι στατιστικά σημαντική ($P>0,05$).

Πίνακας 3.131. Μέση γωνία επαφής νερού με επιφάνειες φύλλων *Capparis spinosa* πριν και μετά την εμβάπτιση φύλλων σε χλωροφόρμιο ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Γωνία επαφής (°)	Γωνία επαφής (°) (με επιφάνειες χωρίς κηρούς)
Άνω	137,1 $\pm$ 6,9	134,2 $\pm$ 7,5
Κάτω	141,3 $\pm$ 6,3	138,6 $\pm$ 6,5



Εικόνα 3.55. Φωτογραφίες σταγόνων νερού (5μl) στην άνω επιφάνεια φύλλων *Capparis spinosa* πριν (α) και μετά (β) την αφαίρεση των κηρών, και στην κάτω επιφάνεια πριν (γ) και μετά (δ) την αφαίρεση των κηρών.

3.14.3 Υπολογισμός υστέρησης γωνίας επαφής (contact angle hysteresis)

Οι μετρήσεις της προελαύνουσας και την υποχωρούσας γωνίας επαφής στην άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Capparis spinosa* έδειξαν ότι και για τις δύο επιφάνειες η τιμή της προελαύνουσας γωνία επαφής αντιστοιχεί στην υδρόφοβη περιοχή ($\theta > 90^\circ$), ενώ η τιμή της υποχωρούσας γωνίας επαφής στην υδρόφιλη περιοχή ($\theta < 90^\circ$) (Πίνακας 3.132). Η σύγκριση των τιμών της υστέρησης έδειξε ότι οι τιμές που υπολογίστηκαν για τις δύο επιφάνειες είναι παρόμοιες, με την μικρότερη τιμή να υπολογίζεται για την άνω επιφάνεια. Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών της προελαύνουσας γωνίας επαφής που μετρήθηκαν για τις δύο επιφάνειες, όπως και αντίστοιχα για τις τιμές της υποχωρούσας γωνίας επαφής ($P > 0,05$). Από την σύγκριση των τιμών της υστέρησης που υπολογίστηκε προέκυψε ότι η διαφορά δεν είναι στατιστικά σημαντική ($P > 0,05$).

Πίνακας 3.132. Μέση προελαύνουσα και υποχωρούσα γωνίας επαφής σε επιφάνειες φύλλων *Capparis spinosa* και μέση υστέρηση γωνίας επαφής ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Προελαύνουσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υποχωρούσα γωνία επαφής ($^\circ$)	Υστέρηση γωνίας επαφής ($^\circ$)
Άνω	$152,0 \pm 4,8$	$89,7 \pm 4,8$	$62,3 \pm 6,6$
Κάτω	$152,7 \pm 5,7$	$86,7 \pm 5,1$	$66,0 \pm 5,5$

3.14.4 Μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle)

Από τις μετρήσεις γωνίας ολίσθησης (sliding angle) σε φύλλα *Capparis spinosa* προέκυψαν διαφορετικές τιμές για την άνω και κάτω επιφάνεια, με την κάτω επιφάνεια να παρουσιάζει λίγο μικρότερη τιμή. Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η διαφορά ανάμεσα στις τιμές των δύο επιφανειών δεν είναι στατιστικά σημαντική ($P > 0,05$).

Πίνακας 3.133. Μέση γωνία ολίσθησης σε επιφάνειες φύλλων *Capparis spinosa* ($\pm$ την τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Γωνία ολίσθησης ($^\circ$)
Άνω	$50,0 \pm 3,0$
Κάτω	$49,3 \pm 3,4$

3.14.5 Μετρήσεις μέγιστης συγκράτησης νερού

Παρατητώντας τις φωτογραφίες της άνω και της κάτω φυλλικής επιφάνειας μετά από ψεκασμό με νερό, φαίνεται ότι και στις δύο περιπτώσεις δημιουργείται συνεχής στρώση νερού (Εικόνα 3.56). Σε μερικές περιπτώσεις μόνο, σε τμήματα και των δύο επιφανειών δημιουργούνται σταγόνες. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μέγιστης συγκράτησης νερού από την άνω και κάτω επιφάνεια φύλλων *Capparis spinosa* έδειξαν ότι η κάτω επιφάνεια συγκρατεί λίγο περισσότερο νερό ανα μονάδα επιφάνειας σε σύγκριση με την πάνω επιφάνεια. Η επακόλουθη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, ωστόσο, έδειξε ότι η διαφορά μεταξύ των τιμών που μετρήθηκαν στις δύο επιφάνειες δεν είναι στατιστικά σημαντική ($P>0,05$).

Πίνακας 3.134. Μέση τιμή μέγιστης συγκράτησης νερού σε επιφάνειες φύλλων *Capparis spinosa* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	Συγκράτηση (g/m ²)
Άνω	90,6 $\pm$ 27,4
Κάτω	106,4 $\pm$ 20,9



Εικόνα 3.56. Άνω (α) και κάτω (β) επιφάνεια φύλλου *Capparis spinosa* μετά από ψεκασμό με νερό.

3.14.6 Υπολογισμός ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας

Οι μετρήσεις της γωνίας επαφής του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με τις επιφάνειες φύλλων *Capparis spinosa* έδειξαν ότι στην άνω και στην κάτω επιφάνεια η μεγαλύτερη τιμή της γωνίας επαφής παρατηρείται με το νερό και τη γλυκερόλη, που παρουσιάζουν σχεδόν ίδιες τιμές, ενώ η μικρότερη με το δι-ιωδομεθάνιο (Πίνακας 3.135). Οι τιμές του έργου της συνάφειας του νερού, της γλυκερόλης και του δι-ιωδομεθανίου με επιφάνειες φύλλων *Capparis spinosa* έδειξαν ότι και στις δύο επιφάνειες η μεγαλύτερη συνάφεια παρατηρείται με το δι-ιωδομεθάνιο, ενώ η μικρότερη παρατηρείται στην άνω επιφάνεια με την γλυκερόλη και στην κάτω επιφάνεια με το νερό (Πίνακας 3.136). Οι τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας που υπολογίστηκαν για τις επιφάνειες φύλλων *Capparis spinosa* είναι μικρές, με την μεγαλύτερη τιμή παρατηρείται στην άνω επιφάνεια, ενώ και στις δύο επιφάνειες το μεγαλύτερο μέρος των αλληλεπιδράσεων είναι μη-πολικές. Το ποσοστό πολικότητας για τις δύο επιφάνειες είναι μικρό (Πίνακας 3.137).

Πίνακας 3.135. Μέση γωνία επαφής δισαπεσταγμένου νερού (θ_w), γλυκερόλης (θ_g), και δι-ιωδομεθανίου (θ_d) με επιφάνειες φύλλων *Capparis spinosa* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Επιφάνεια φύλλου	θ_w (°)	θ_g (°)	θ_d (°)
Άνω	137,1 $\pm$ 5,3	138,9 $\pm$ 3,3	84,5 $\pm$ 5,0
Κάτω	141,3 $\pm$ 3,3	137,0 $\pm$ 3,4	104,2 $\pm$ 3,1

Πίνακας 3.136. Τιμές του έργου της συνάφειας του νερού ($W_{a,w}$), της γλυκερόλης ($W_{a,g}$), και του δι-ιωδομεθανίου ($W_{a,d}$) με επιφάνειες φύλλων *Capparis spinosa*.

Επιφάνεια φύλλου	$W_{a,w}$	$W_{a,g}$	$W_{a,d}$
		$\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	
Άνω	19,4	15,8	55,7
Κάτω	16,0	17,2	38,3

Πίνακας 3.137. Τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας (γ^{tot}), των τμημάτων της (γ^{LW} , γ^{AB}), και του ποσοστού πολικότητας ($\gamma^{\text{AB}} \gamma^{-1}$) επιφανειών φύλλων *Capparis spinosa*.

Επιφάνεια φύλλου	γ^{tot}	γ^{LW}	γ^{AB}	$\gamma^{\text{AB}} \gamma^{-1}$
		$\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$		%
Άνω	15,17	15,17	0,02	0,2
Κάτω	7,19	7,19	0,00	0,2

3.14.7 Ανάλυση λιπαρών οξέων ολικών λιπών και κηρών εφυμενίδας

Τα αποτελέσματα του περιεχομένου των ολικών λιπών και των κηρών της εφυμενίδας φύλλων *Capparis spinosa* φαίνονται στον Πίνακα 3.138. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η τιμή που μετρήθηκε για το περιεχόμενο των κηρών της εφυμενίδας, που είναι αρκετά μικρή. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των ολικών λιπών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στο λινολενικό οξύ (C18:3), με δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά από το παλμιτικό οξύ (C16:0) (Πίνακας 3.139). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των λιπαρών οξέων των εφυμενιακών κηρών των φύλλων έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στα λιπαρά οξέα με 22 άτομα άνθρακα και ακόρεστη αλυσίδα (C22α), ενώ η δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά είναι από τα λιπαρά οξέα με 24 άτομα άνθρακα και ακόρεστη αλυσίδα (C24α) (Πίνακας 3.140).

Πίνακας 3.14.8. Ολικά λίπη φύλλων (mg g^{-1} ξηρού υλικού) και κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2} επιφάνειας φύλλου) *Capparis spinosa* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Ολικά λίπη (mg g^{-1})	Κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2})
$58,8 \pm 7,2$	$15,6 \pm 1,3$

Πίνακας 3.14.9. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) ολικών λιπών φύλλων *Capparis spinosa* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)						
C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
$3,0 \pm 0,4$	$28,9 \pm 1,6$	$1,7 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,2$	$44,3 \pm 0,6$
C22:1	C24:1	Άγνωστα				
$3,4 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,2$	$7,7 \pm 1,2$				

Πίνακας 3.14.10. Λιπαρά οξέα (% συνολικών λιπαρών οξέων) εφυμενιακών κηρών φύλλων *Capparis spinosa* ($\pm$ τυπική απόκλιση).

Λιπαρό οξύ (% συνολικών λιπαρών οξέων, $\pm$ τυπική απόκλιση)		
C20α	C22α	C24α
$2,4 \pm 0,2$	$62,1 \pm 1,0$	$35,5 \pm 1,2$

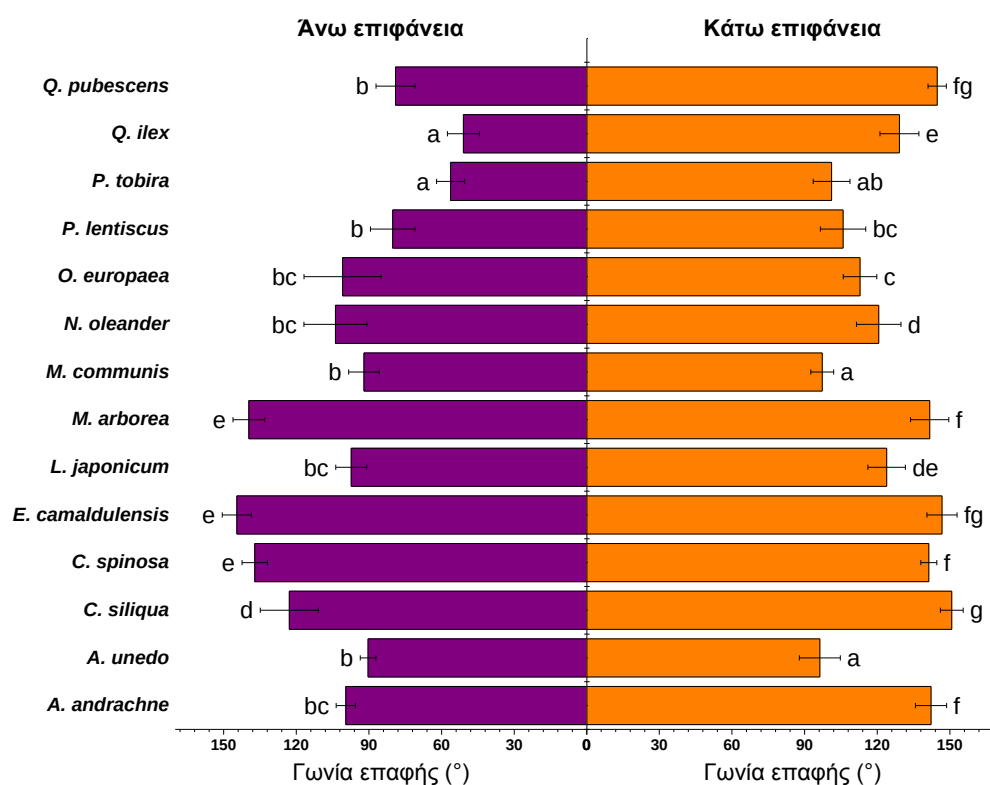
3.15 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα

Προκειμένου να συγκριθούν οι φυλλικές επιφάνειες των ειδών μεταξύ τους ως προς τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, στις Εικόνες 3.57, 3.58, 3.59 και 3.60 παρουσιάζονται η μέση γωνία επαφής, υστέρηση γωνίας επαφής, γωνία ολίσθησης και μέγιστη συγκράτηση νερού για την άνω και κάτω επιφάνεια κάθε φυτικού είδους που μελετήθηκε. Μετά από στατιστική επεξεργασία με ANOVA και το έλεγχο πολλαπλών συγκρίσεων Tukey HSD, οι τιμές έχουν ομαδοποιηθεί ξεχωριστά για την άνω και κάτω επιφάνεια των ειδών για $p < 0,05$. Στην Εικόνα 3.61 παρουσιάζονται οι τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας που υπολογίστηκαν για όλες τις φυλλικές επιφάνειες.

Στους Πίνακες 3.57, 3.58, 3.59, 3.60 και 3.61 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του υπολογισμού της μέσης τιμής γωνίας επαφής, υστέρησης γωνίας επαφής, γωνίας ολίσθησης, μέγιστης συγκράτησης νερού και ελεύθερης επιφανειακής για όλες τις άνω και όλες τις κάτω επιφάνειες που μελετήθηκαν. Αντίστοιχος υπολογισμός έχει πραγματοποιηθεί σε κάθε πίνακα και για όλες τις επιφάνειες που διαθέτουν στόματα και τις επιφάνειες χωρίς στόματα.

Τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας (με t-test) έδειξαν ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0,05$) μεταξύ των μέσων γωνίας επαφής και μέγιστης συγκράτησης νερού που υπολογίστηκαν στην άνω και κάτω επιφάνεια των φυτικών ειδών. Όσον αφορά στις συγκρίσεις των μέσων που υπολογίστηκαν για τις επιφάνειες με ή χωρίς στόματα, στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0,05$) προέκυψε για την γωνία επαφής, την γωνία ολίσθησης και την ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια.

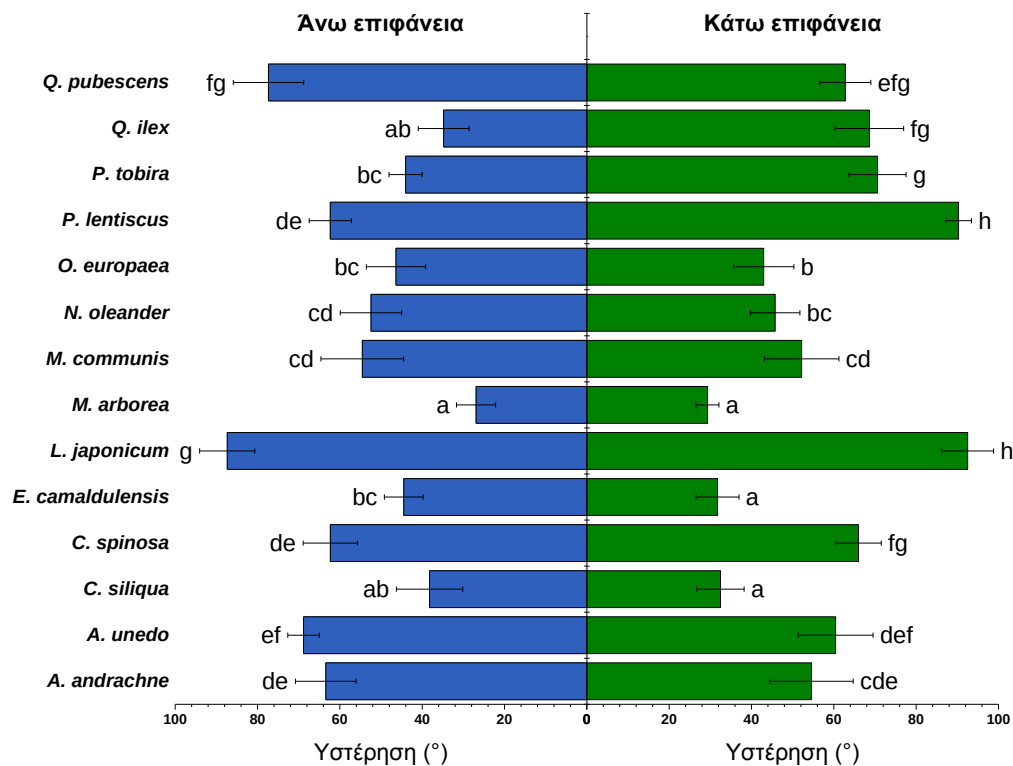
Στον Πίνακα 3.62 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του εμβαδού της επιφάνειας των φύλλων (από τη μία πλευρά) που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα μέγιστης συγκράτησης νερού και μέτρησης περιεχομένου κηρών εφυμενίδας. Στις Εικόνες 3.62 και 3.63 παρουσιάζεται το περιεχόμενο των ολικών λιπών και των κηρών της εφυμενίδας των φύλλων όλων των ειδών. Στις Εικόνες 3.64 και 3.65 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τα λιπαρά οξέα (% των συνολικών λιπαρών οξέων του κάθε φυτικού είδους) που αποτελούν τις κυριότερες συνεισφορές στα ολικά λίπη και στους εφυμενιακούς κηρούς όλων των ειδών.



Εικόνα 3.57. Μέση γωνία επαφής του νερού με τις άνω και κάτω φυλλικές επιφάνειες όλων των ειδών. Η γραμμή στην άκρη κάθε ράβδου αντιστοιχεί στην $\pm$ τυπική απόκλιση. Οι τιμές έχουν ομαδοποιηθεί ξεχωριστά για την άνω και κάτω επιφάνεια σύμφωνα με τον έλεγχο πολλαπλών συγκρίσεων Tukey HSD με τις ετικέτες «a, b, c, d, e, f, g».

Πίνακας 3.57. Μέση γωνία επαφής στην άνω επιφάνεια, κάτω επιφάνεια, επιφάνειες με στόματα, επιφάνειες χωρίς στόματα για όλα τα φυτικά είδη ($\pm$ τυπική απόκλιση), και στατιστική επεξεργασία με t-test.

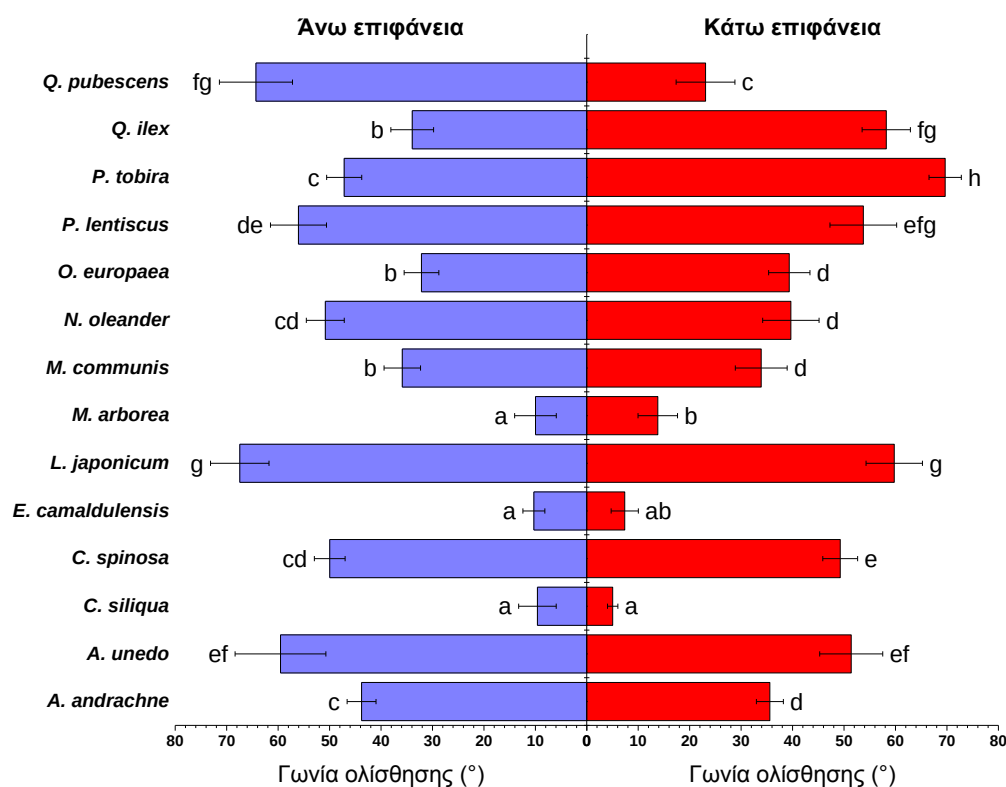
Γωνία επαφής (°)		
Άνω επιφάνεια	Κάτω επιφάνεια	t-test
99.6 $\pm$ 27.7	125.3 $\pm$ 19.0	t(499)=12,1 p<0,001
Επιφάνειες χωρίς στόματα	Επιφάνειες με στόματα	
88.5 $\pm$ 20.0	128.0 $\pm$ 18.3	t(428)=21,7 p<0,001



Εικόνα 3.58. Μέση υστέρηση γωνίας επαφής του νερού στις άνω και κάτω φυλλικές επιφάνειες όλων των ειδών. Η γραμμή στην άκρη κάθε ράβδου αντιστοιχεί στην $\pm$ τυπική απόκλιση. Οι τιμές έχουν ομαδοποιηθεί ξεχωριστά για την άνω και κάτω επιφάνεια σύμφωνα με τον έλεγχο πολλαπλών συγκρίσεων Tukey HSD με τις ετικέτες «a, b, c, d, e, f, g, h».

Πίνακας 3.58. Μέση υστέρηση γωνίας επαφής στην άνω επιφάνεια, κάτω επιφάνεια, επιφάνειες με στόματα, επιφάνειες χωρίς στόματα για όλα τα φυτικά είδη ($\pm$ τυπική απόκλιση), και στατιστική επεξεργασία με t-test.

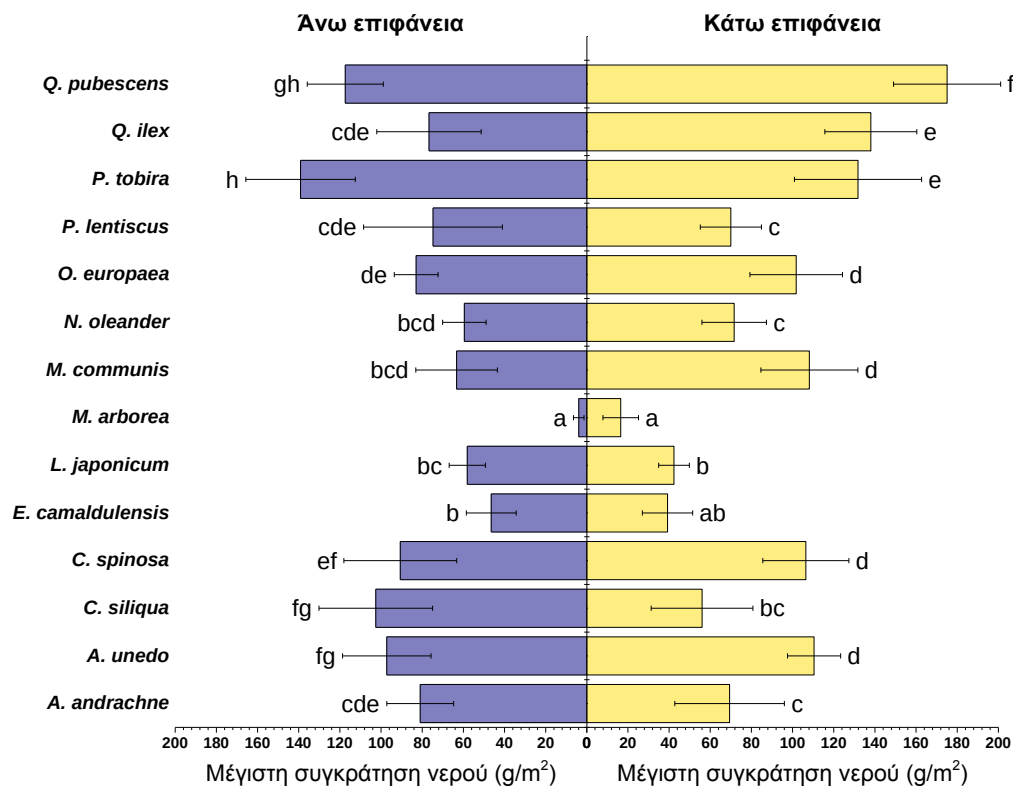
Υστέρηση γωνίας επαφής (°)		
Άνω επιφάνεια	Κάτω επιφάνεια	t-test
54.5 $\pm$ 17.7	57.9 $\pm$ 20.4	t(418)=1,4 p=0,156
Επιφάνειες χωρίς στόματα	Επιφάνειες με στόματα	
55.6 $\pm$ 20.3	57.1 $\pm$ 17.3	t(418)=1,2 p=0,229



Εικόνα 3.59. Μέση γωνία ολίσθησης του νερού στις άνω και κάτω φυλλικές επιφάνειες όλων των ειδών. Η γραμμή στην άκρη κάθε ράβδου αντιστοιχεί στην $\pm$ τυπική απόκλιση. Οι τιμές έχουν ομαδοποιηθεί ξεχωριστά για την άνω και κάτω επιφάνεια σύμφωνα με τον έλεγχο πολλαπλών συγκρίσεων Tukey HSD με τις ετικέτες «a, b, c, d, e, f, g, h».

Πίνακας 3.59. Μέση γωνία ολίσθησης στην άνω επιφάνεια, κάτω επιφάνεια, επιφάνειες με στόματα, επιφάνειες χωρίς στόματα για όλα τα φυτικά είδη ($\pm$ τυπική απόκλιση), και στατιστική επεξεργασία με t-test.

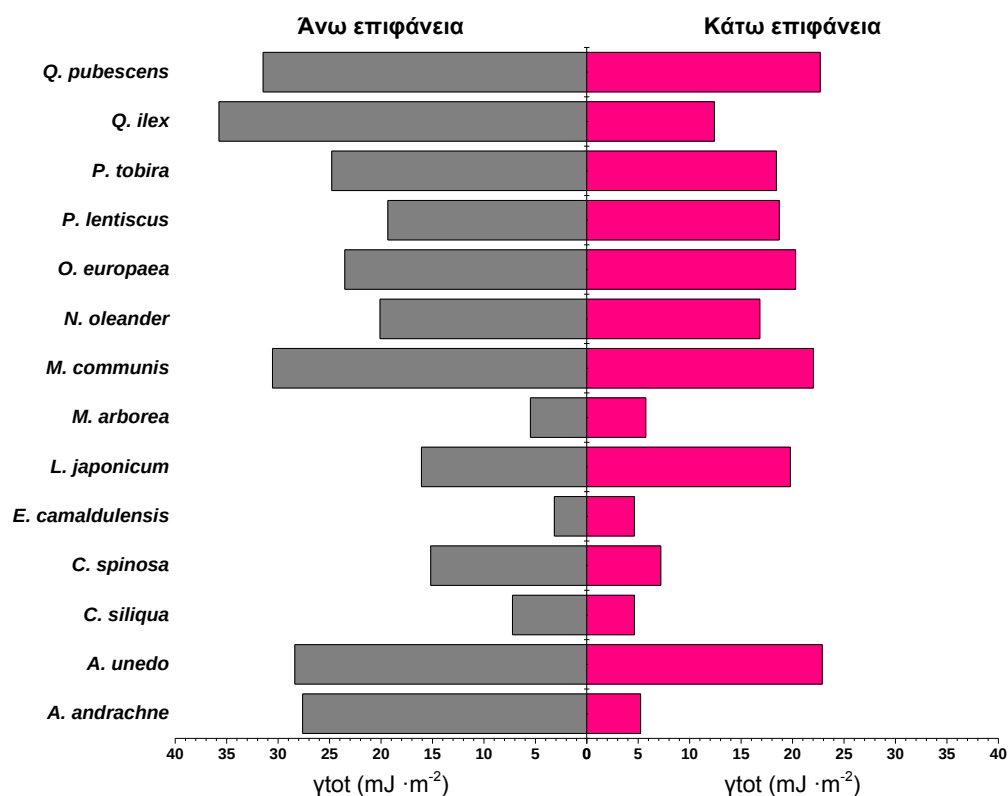
Γωνία ολίσθησης (°)		
Άνω επιφάνεια	Κάτω επιφάνεια	t-test
40.8 $\pm$ 19.7	38.6 $\pm$ 20.0	t(278)=0,9 p=0,351
Επιφάνειες χωρίς στόματα	Επιφάνειες με στόματα	
45.5 $\pm$ 17.0	35.9 $\pm$ 20.7	t(278)=4,1 p<001



Εικόνα 3.60. Μέση μέγιστη συγκράτηση νερού στις άνω και κάτω φυλλικές επιφάνειες όλων των ειδών. Η γραμμή στην άκρη κάθε ράβδου αντιστοιχεί στην $\pm$ τυπική απόκλιση. Οι τιμές έχουν ομαδοποιηθεί ξεχωριστά για την άνω και κάτω επιφάνεια σύμφωνα με τον έλεγχο πολλαπλών συγκρίσεων Tukey HSD με τις ετικέτες «a, b, c, d, e, f, g, h».

Πίνακας 3.60. Μέση μέγιστη συγκράτηση νερού στην άνω επιφάνεια, κάτω επιφάνεια, επιφάνειες με στόματα, επιφάνειες χωρίς στόματα για όλα τα φυτικά είδη ($\pm$ τυπική απόκλιση), και στατιστική επεξεργασία με t-test.

Μέγιστη συγκράτηση νερού (g/m ²)		
Άνω επιφάνεια	Κάτω επιφάνεια	t-test
79.2 $\pm$ 38.0	90.1 $\pm$ 47.0	t(538)=3,0 p=0,003
Επιφάνειες χωρίς στόματα	Επιφάνειες με στόματα	
86.7 $\pm$ 32.4	83.2 $\pm$ 49.0	t(538)=0,9 p=0,351



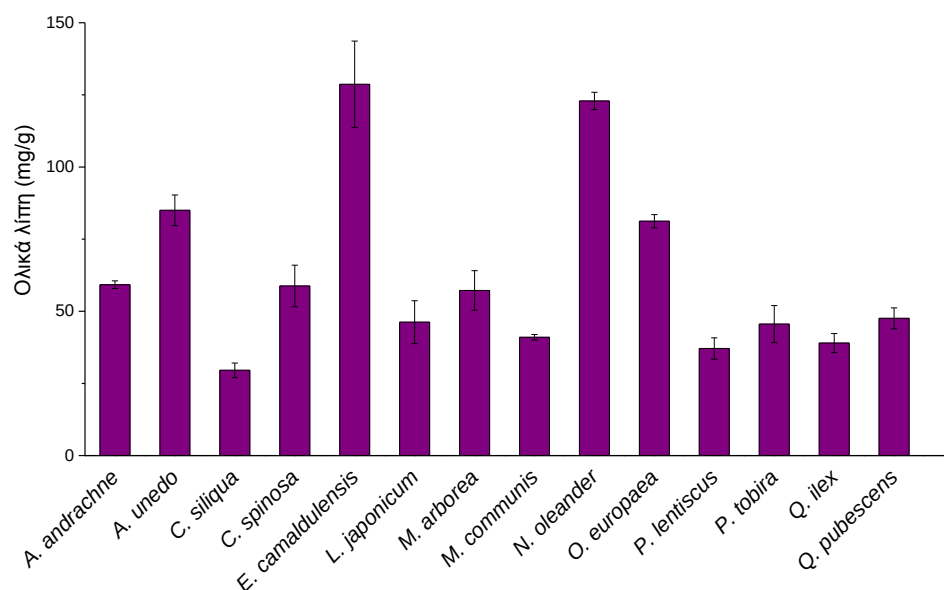
Εικόνα 3.61. Ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια των άνω και κάτω φυλλικών επιφανειών όλων των ειδών.

Πίνακας 3.61. Μέση ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια στην άνω επιφάνεια, κάτω επιφάνεια, επιφάνειες με στόματα, επιφάνειες χωρίς στόματα για όλα τα φυτικά είδη ($\pm$ τυπική απόκλιση), και στατιστική επεξεργασία με t-test.

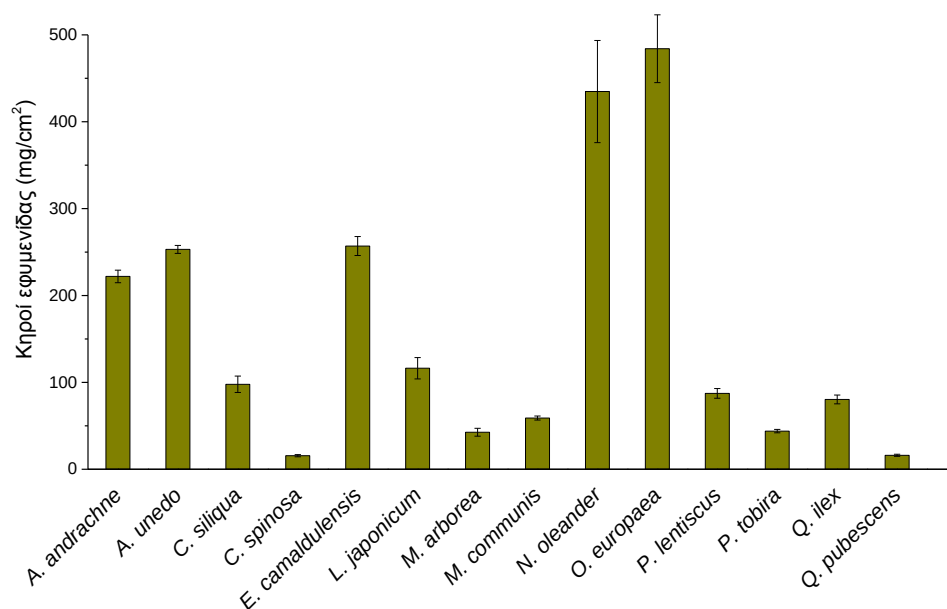
Ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)		
Άνω επιφάνεια	Κάτω επιφάνεια	t-test
20.6 ± 9.8	14.39 ± 7.1	$t(24)=1,9 \quad p=0,076$
Επιφάνειες χωρίς στόματα	Επιφάνειες με στόματα	
24.8 ± 6.3	12.8 ± 7.4	$t(20)=3,6 \quad p=0,002$

Πίνακας 3.62. Μέσες τιμές εμβαδού φυλλικών επιφανειών όλων των ειδών ($\pm$ τυπική απόκλιση). N: ο αριθμός των φύλλων που χρησιμοποιήθηκαν στις μετρήσεις. Οι μετρήσεις αφορούν μια επιφάνεια του κάθε φύλλου.

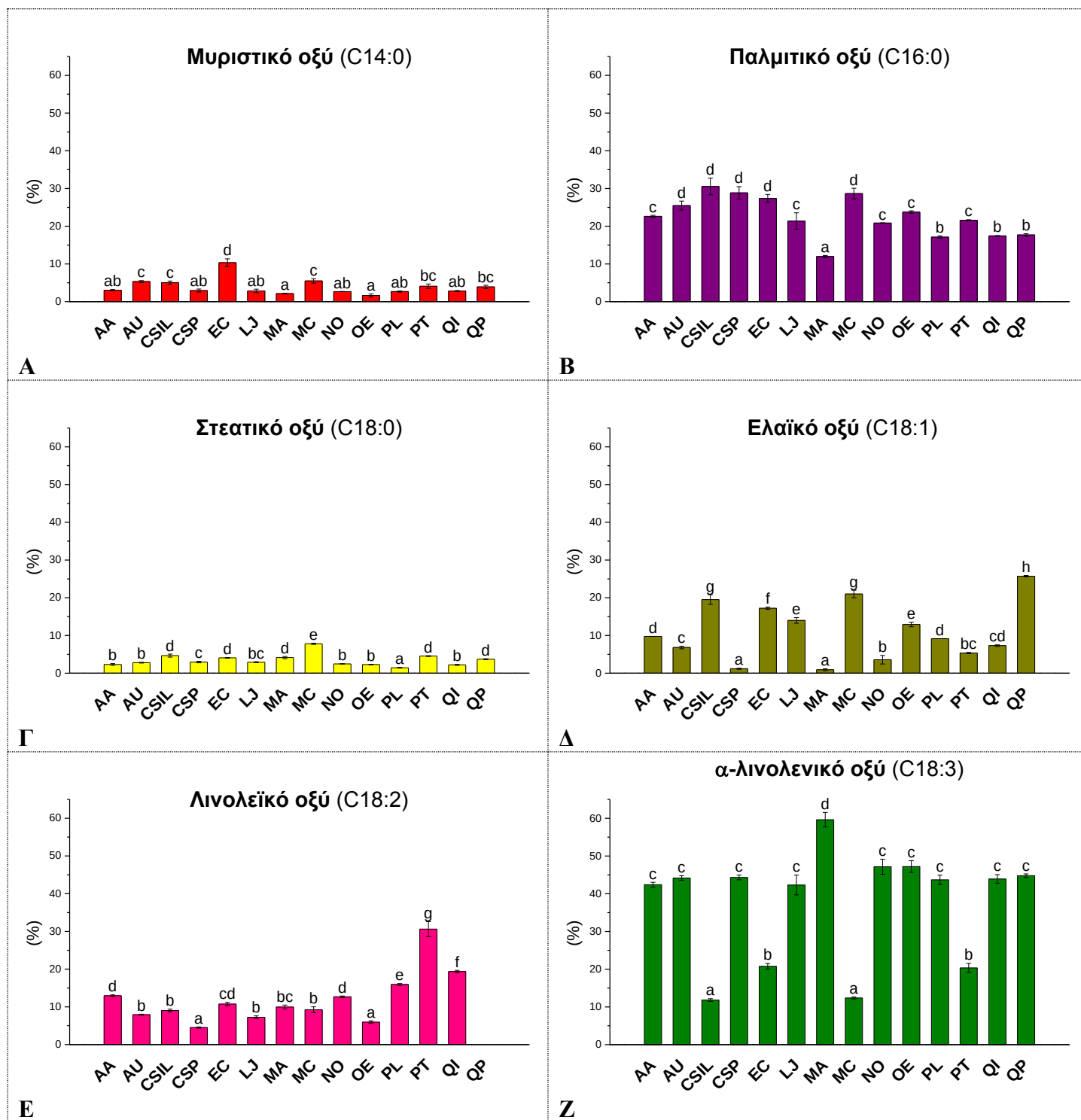
Φυτικό είδος	Εμβαδό ανά επιφάνεια (cm ²)	N
<i>A. andrachne</i>	17,3 $\pm$ 4,7	62
<i>A. unedo</i>	11,9 $\pm$ 3,9	82
<i>C. siliqua</i>	17,0 $\pm$ 4,7	68
<i>C. spinosa</i>	7,0 $\pm$ 3,3	161
<i>E. camaldulensis</i>	20,7 $\pm$ 7,1	69
<i>L. japonicum</i>	15,1 $\pm$ 5,0	82
<i>M. arborea</i>	0,7 $\pm$ 0,2	465
<i>M. communis</i>	3,1 $\pm$ 0,8	114
<i>N. oleander</i>	16,3 $\pm$ 8,3	56
<i>O. europaea</i>	2,5 $\pm$ 0,7	158
<i>P. lentiscus</i>	1,7 $\pm$ 0,5	189
<i>P. tobira</i>	18,7 $\pm$ 5,9	56
<i>Q. ilex</i>	5,2 $\pm$ 1,4	55
<i>Q. pubescens</i>	21,0 $\pm$ 8,7	36



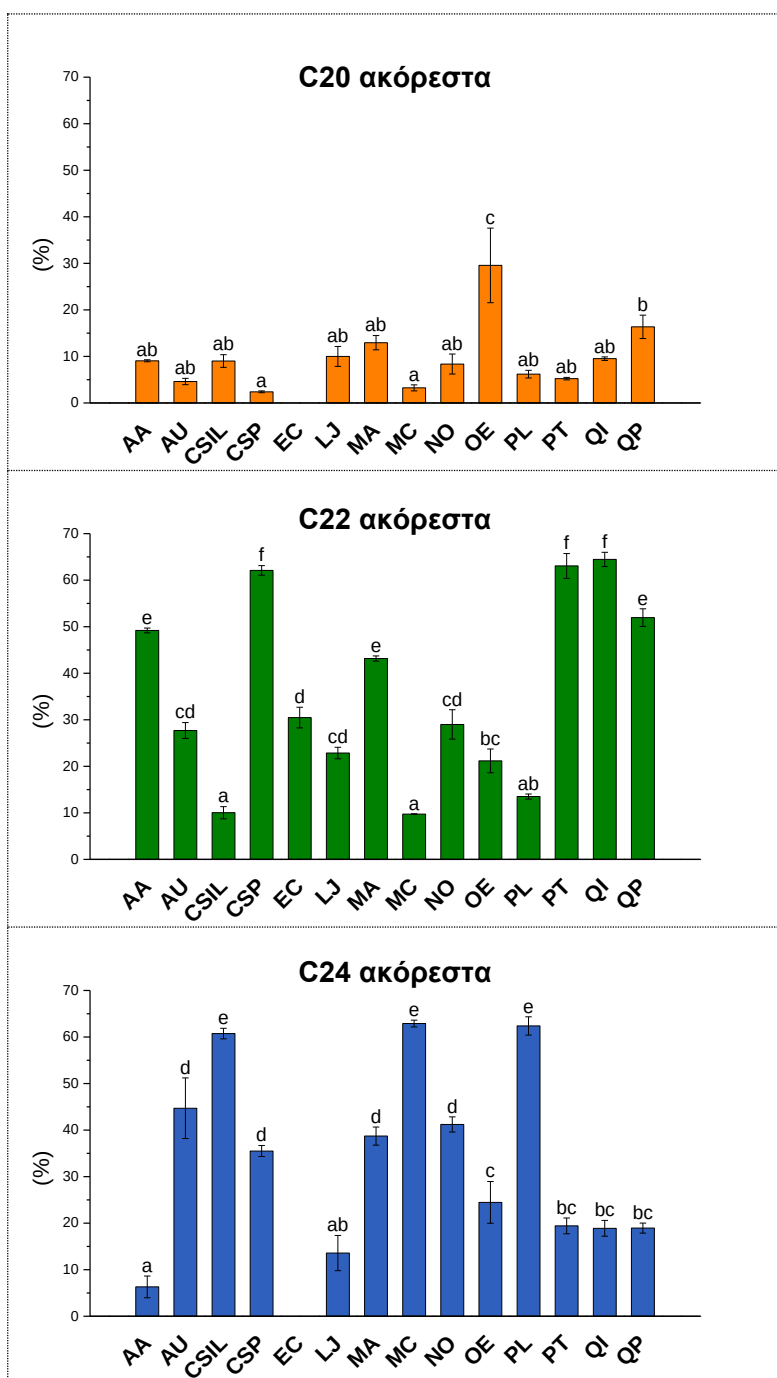
Εικόνα 3.62. Ολικά λίπη φύλλων (mg g^{-1} ξηρού υλικού) όλων των φυτικών ειδών που μελετήθηκαν.



Εικόνα 3.63. Κηροί εφυμενίδας (mg cm^{-2} επιφάνειας φύλλου) όλων των φυτικών ειδών που μελετήθηκαν.



Εικόνα 3.64. Λιπαρά οξέα (% των συνολικών λιπαρών οξέων του κάθε φυτικού είδους) ολικών λιπών των φύλλων όλων των φυτικών ειδών. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για το μυριστικό οξύ (C14:0), το παλμιτικό οξύ (C16:0), το στεατικό οξύ (C18:0), το ελαϊκό οξύ (C18:1), το λινολεϊκό οξύ (C18:2) και το α-λινολενικό οξύ (C18:3).



Εικόνα 3.65. Λιπαρά οξέα (% των συνολικών λιπαρών οξέων του κάθε φυτικού είδους) των εφυμενιακών κηρών των φύλλων όλων των φυτικών ειδών. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τα λιπαρά οξέα με ακόρεστη υδρογονανθρακική αλυσίδα 20, 22 και 24 ατόμων άνθρακα.

4 Συζήτηση

4.1 Μικροσκοπική παρατήρηση αναγλύφου φύλλων

Με την παρατήρηση των επιφανειών των φύλλων των φυτικών ειδών είναι εμφανής η μεγάλη ποικιλία επιφανειακών δομών που υπάρχουν στα Μεσογειακά φυτά, αλλά και αρκετά κοινά τους σημεία. Από τα 14 είδη που εξετάστηκαν, τα 11 είναι υποστοματικά (*Arbutus andrachne*, *Arbutus unedo*, *Ceratonia siliqua*, *Ligustrum japonicum*, *Myrtus communis*, *Nerium oleander*, *Olea europaea*, *Pistacia lentiscus*, *Pittosporum tobira*, *Quercus ilex* και *Quercus pubescens*). Στα υποστοματικά είδη συμπεριλαμβάνονται και τα δύο είδη που προέρχονται από την Ανατολική Ασία, *Ligustrum japonicum* και *Pittosporum tobira*. Τα φύλλα των υπολοίπων 3 ειδών, *Capparis spinosa*, *Eucalyptus camaldulensis* και *Medicago arborea* είναι αμφιστοματικά. Η παρουσία στομάτων στις δύο πλευρές των φύλλων μικραίνει την απόσταση διάχυσης του διοξειδίου του άνθρακα μέχρι τα κύτταρα του μεσόφυλλου, και είναι ένα χαρακτηριστικό που συναντάται συχνά σε φύλλα με μεγάλο πάχος, όπως τα φύλλα του είδους *Capparis spinosa* (Parkhurst 1978, Parkhurst et al. 1988, Rhizopoulou & Psaras 2003). Τα φύλλα των άλλων δύο αμφιστοματικών ειδών, έχουν προσανατολισμό που έχει ως αποτέλεσμα και οι δύο φυλλικές επιφάνειες να είναι εκτεθειμένες στην επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών. Στις επιφάνειες με παρουσία στομάτων παρατηρήθηκε συχνά μεγαλύτερη τραχύτητα σε σύγκριση με τις επιφάνειες που δεν έχουν στόματα, και μεγαλύτερη πολυπλοκότητα στην μορφή των επιεφυμενιακών κηρών. Σημειώθηκε μια εμφανής ομοιότητα ανάμεσα στο ανάγλυφο των δύο ειδών της οικογένειας Ericaceae, ιδιαίτερα στις άνω επιφάνειες, με την κάτω επιφάνεια του *Arbutus andrachne* να εμφανίζει μεγαλύτερη τραχύτητα σε σύγκριση με την αντίστοιχη του *Arbutus unedo*. Στις φυλλικές επιφάνειες ενός είδους, του *Eucalyptus camaldulensis*, παρατηρήθηκαν θηλώδεις δομές καλυμμένες με κηρούς, μια διάταξη που εντοπίζεται σε αρκετές υδρόφοβες και υπερυδρόφοβες φυλλικές επιφάνειες και σχετίζεται με την ιδιότητα αυτών των επιφανειών να ελαττώνουν την διάβρεξή τους (Wagner et al. 2003). Φυλλικές επιφάνειες με θηλώδεις δομές είναι κατάλληλες για την αποφυγή της απώλειας των κηρών λόγω καταπόνησης από μηχανικές αιτίες όπως ο αέρας, η έντονη βροχόπτωση και η επίδραση σωματιδίων, επειδή μόνο οι επιεφυμενιακοί κηροί που βρίσκονται στις

κορυφές των θηλών είναι άμμεσα εκτεθειμένοι στο περιβάλλον, ενώ οι κηροί που καλύπτουν την υπόλοιπη φυλλική επιφάνεια επηρεάζονται λιγότερο (Neinhuis & Barthlott 1997). Στις άνω και κάτω επιφάνειες δύο ειδών, *Quercus ilex* και *Quercus pubescens*, παρατηρήθηκαν ακτινωτές τρίχες, ενώ στις επιφάνειες της *Olea europaea* λεπιοειδείς τρίχες. Λιγότερο έντονη παρουσία τριχών παρατηρήθηκε επίσης στις κάτω επιφάνειες των *Medicago arborea*, και *Myrtus communis*, καθώς και στις άνω και κάτω επιφάνειες των *Nerium oleander*, *Capparis spinosa* και *Ligustrum japonicum*.

Μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών από τις φυλλικές επιφάνειες με εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο, παρατηρήθηκε το ανάγλυφο της εφυμενίδας. Στις περισσότερες περιπτώσεις η διαφορά στο ανάγλυφο μετά την αφαίρεση των κηρών σε σύγκριση με τις μη-επεξεργασμένες επιφάνειες είναι εμφανής. Σε αρκετές φυλλικές επιφάνειες το ανάγλυφο τις εφυμενίδας χωρίς τους κηρούς είναι λείο και χωρίς προεκβολές (π.χ. *Myrtus communis*, άνω επιφάνεια *Arbutus andrachne*), σε άλλες επιφάνειες μπορεί να διακριθεί καλύτερα το περίγραμμα των υποκείμενων επιδερμικών κυττάρων (*Medicago arborea*), και σε ορισμένες επιφάνειες η εφυμενίδα παρουσιάζει αναδιπλώσεις ή ρυτιδώσεις που συμβάλλουν στην συνολική τραχύτητα της φυλλικής επιφάνειας (*Capparis spinosa*, *Ligustrum japonicum*). Στις επιφάνειες των φύλλων δύο ειδών (*Capparis spinosa*, *Ligustrum japonicum*), δεν ήταν εμφανής κάποια διαφορά στο ανάγλυφο της επιφάνειας μετά την αφαίρεση των κηρών. Στην περίπτωση των επιφανειών της *Capparis spinosa* αυτή η παρατήρηση μπορεί να αξιολογηθεί μαζί με την ιδιαίτερα μικρή τιμή του περιεχομένου των κηρών της εφυμενίδας που μετρήθηκε για το είδος, τιμή που ήταν και η μικρότερη σε σύγκριση με τις τιμές που μετρήθηκαν για όλα τα υπόλοιπα είδη. Η περίπτωση των επιφανειών του *Ligustrum japonicum* είναι διαφορετική, εφόσον η τιμή του περιεχομένου των κηρών της εφυμενίδας που μετρήθηκε βρίσκεται σε παρόμοια επίπεδα με τις τιμές που μετρήθηκαν σε επιφάνειες άλλων ειδών (π.χ. *Ceratonia siliqua*, *Pistacia lentiscus*) στο ανάγλυφο των οποίων οι επεφυμενιακοί κηροί είναι αρκετά εμφανείς. Σε αυτό το είδος, ενδεχομένως οι κηροί να σχηματίζουν μια συνεχή λεία στρώση, χωρίς συσσωρεύσεις ή ‘ρωγμές’ που να διευκολύνουν την παρατήρησή τους.

4.2 Μετρήσεις ‘διαβρεξιμότητας’ επιφανειών

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της γωνίας επαφής σταγόνων νερού με τις άνω και κάτω επιφάνειες όλων των ειδών έδειξαν ότι η πλειοψηφία των επιφανειών, 24 από τις 28, είναι υδρόφοβες ($\theta > 90^\circ$). Ανάμεσα στα είδη που μελετήθηκαν, βρέθηκε μόνο μια επιφάνεια, η κάτω επιφάνεια φύλλων *Ceratonia siliqua*, που έχει γωνία επαφής με το νερό $\theta > 150^\circ$. Η μεγάλη αυτή γωνία επαφής δεν συνδυάζεται όμως και με αρκετά μικρή υστέρηση της γωνίας επαφής ($\theta_{\text{hys}} < 5^\circ$) ώστε να θεωρείται η επιφάνεια πραγματικά υπερυδρόφοβη (Nosonovsky & Bhushan 2009). Συνολικά ο μέσος όρος των τιμών της γωνίας επαφής που μετρήθηκαν στις άνω επιφάνειες των ειδών είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο μέσο όρο που υπολογίστηκε για τις κάτω επιφάνειες σε στατιστικά σημαντικό βαθμό (Πίνακας 3.57). Η διαφορά είναι ακόμα μεγαλύτερη όταν συγκριθούν οι επιφάνειες με στόματα, με τις επιφάνειες χωρίς στόματα (Πίνακας 3.57). Οι κάτω επιφάνειες, και οι επιφάνειες με στόματα γενικότερα, είναι σημαντικά πιο υδρόφοβες από τις υπόλοιπες φυλλικές επιφάνειες των ειδών που μελετήθηκαν, γεγονός που συμφωνεί με τα αποτελέσματα άλλων μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί σε διαφορετικά ενδιαιτήματα, όπου παρατηρήθηκε μεγαλύτερη συγκέντρωση στομάτων στις φυλλικές επιφάνειες με την μικρότερη ‘διαβρεξιμότητα’ (Brewer et al. 1991, Brewer & Smith 1994, 1997, Pandey & Nagar 2003). Η υδρόφοβη ιδιότητα αυτών των επιφανειών συμβάλλει στην διατήρηση του μεγαλύτερου μέρους της επιφάνειας ως στεγνό, αφού μια σταγόνα που σχηματίζει μεγάλη γωνία επαφής με μια επιφάνεια καλύπτει μικρότερο εμβαδό σε σύγκριση με μια σταγόνα ίδιου όγκου που σχηματίζει μεγάλη γωνία επαφής με την επιφάνεια (Brewer et al. 1991). Μια σταγόνα που καλύπτει μεγαλύτερο εμβαδό, καλύπτει αντίστοιχα και μεγαλύτερο αριθμό στομάτων σε επιφάνειες που παρουσιάζουν ίδια πυκνότητα στομάτων.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι υπόλοιπες 4 φυλλικές επιφάνειες που είναι υδρόφιλες ($\theta < 90^\circ$). Πρόκειται για τις άνω επιφάνειες των *Pistacia lentiscus* και *Quercus pubescens*, που είναι σχετικά υδρόφιλες, και τις οι άνω επιφάνειες των *Pittosporum tobira*, και *Quercus ilex* που είναι αρκετά υδρόφιλες. Σε δύο από αυτές τις επιφάνειες, στα δύο είδη *Quercus*, οι ‘υδρόφιλες’ ιδιότητες συνδυάζονται και με την παρουσία τριχών. Οι δύο έντονα υδρόφιλες επιφάνειες διαφέρουν μεταξύ τους σημαντικά. Η άνω επιφάνεια του *Quercus ilex* καλύπτεται από αραιά κατανεμημένες

ακτινωτές τρίχες, ενώ η άνω επιφάνεια του *Pittosporum tobira* δεν παρουσιάζει κάποια έντονη τραχύτητα, έχοντας μια σχετικά λεία στρώση κηρών. Μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών από τις δύο έντονα υδρόφιλες επιφάνειες, παρατηρήθηκε αύξηση της τιμής της γωνίας επαφής σε σύγκριση με την τιμή που μετρήθηκε στις μη-επεξεργασμένες επιφάνειες, χωρίς όμως να καθίστανται υδρόφοβες. Συνεπώς, σε αυτές τις επιφάνειες οι εφυμενιοκοί κηροί είναι ένας από τους παράγοντες που συμβάλλουν στην διαμόρφωση της τιμής της γωνίας επαφής που τις καθιστά υδρόφιλες.

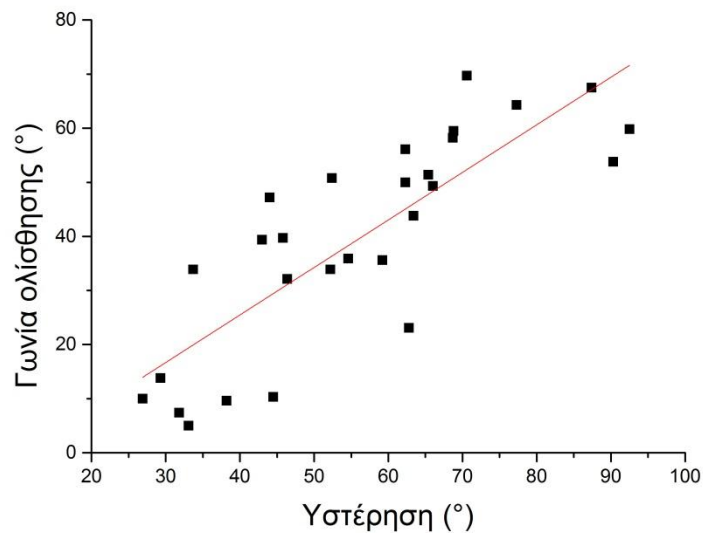
Στις επιφάνειες τριών από τα είδη που μελετήθηκαν δεν παρουσιάστηκε κάποια στατιστικά σημαντική διαφορά στον μέσο όρο των τιμών της γωνίας επαφής μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών με εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο (*Capparis spinosa*, *Ligustrum japonicum*, *Myrtus communis*), σε σύγκριση με τον μέσο όρο των τιμών που μετρήθηκαν στις μη-επεξεργασμένες επιφάνειες. Στις φυλλικές επιφάνειες των *Capparis spinosa* και *Ligustrum japonicum*, στις ηλεκτρονιογραφίες των οποίων επίσης δεν παρατηρήθηκε κάποια διαφορά μετά την αφαίρεση των κηρών, φαίνεται πως οι αναδιπλώσεις της εφυμενίδας συμβάλλουν σημαντικά στην συνολική τραχύτητα του αναγλύφου, και συνεπώς και στην διαμόρφωση της τιμής της γωνίας επαφής, ιδιαίτερα στην περίπτωση της κάτω επιφάνειας του *Ligustrum japonicum* και της άνω και κάτω επιφάνειας της *Capparis spinosa* όπου παρατηρήθηκαν έντονοι σχηματισμοί στις φυλλικές επιφάνειες, και μετρήθηκαν σχετικά μεγάλες τιμές γωνίας επαφής ($\theta > 120^\circ$). Στην περίπτωση των φύλλων *Myrtus communis*, οι άνω και κάτω επιφάνειες καλύπτονται από μια συνεχή λεία στρώση κηρών, και το ανάγλυφο της εφυμενίδας είναι επίσης λείο, με αποτέλεσμα φυλλικές επιφάνειες που είναι οριακά υδρόφοβες. Σε όλες τις υπόλοιπες φυλλικές επιφάνειες (20), οι εφυμενιοκοί κηροί φαίνεται πως τις καθιστούν πιο υδρόφοβες (ή λιγότερο υδρόφιλες στην περίπτωση των άνω επιφανειών φύλλων *Pistacia lentiscus* και *Quercus pubescens*), εφόσον παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική μείωση στον μέσο όρο των τιμών που μετρήθηκαν στις επιφάνειες μετά την αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών, σε σύγκριση με τον μέσο όρο των τιμών που μετρήθηκαν στις μη-επεξεργασμένες επιφάνειες.

Η υστέρηση της γωνίας επαφής που μετρήθηκε στις άνω και κάτω φυλλικές επιφάνειες των ειδών που μελετήθηκαν είναι σχετικά μεγάλη. Η μικρότερη υστέρηση γωνίας επαφής που μετρήθηκε παρατηρήθηκε στις επιφάνειες του *Medicago arborea*,

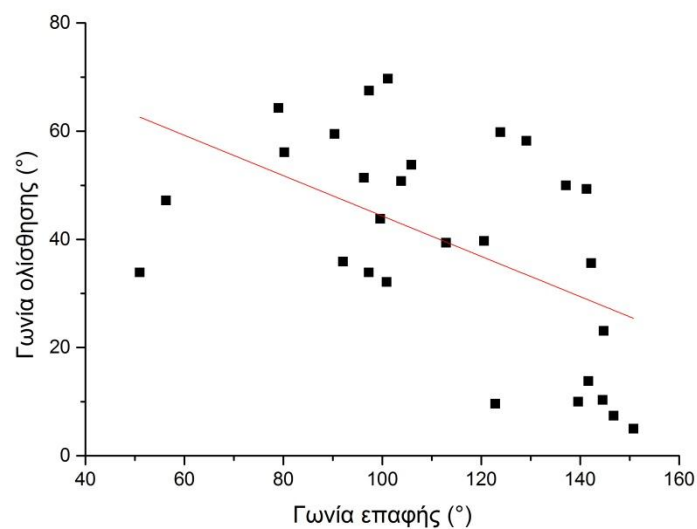
όπου οι τιμές υστέρησης ήταν $25^{\circ} > \theta > 30^{\circ}$. Ο μέσος όρος των τιμών της υστέρησης για όλες τις άνω σε σύγκριση με τον μέσο όρο των τιμών για τις κάτω επιφάνειες έδειξε ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά (Πίνακας 3.58). Το αποτέλεσμα είναι ίδιο και όταν συγκρίνονται οι επιφάνειες με στόματα με τις επιφάνειες χωρίς στόματα (Πίνακας 3.58). Επομένως, στις φυλλικές επιφάνειες των ειδών που μελετήθηκαν ενώ υπάρχουν παράγοντες που ευνοούν την ανάπτυξη υδρόφοβων επιφανειών όπου υπάρχουν στόματα, κάτι αντίστοιχο δεν ισχύει σχετικά με την ευκολία ολίσθησης των σταγόνων του νερού πάνω σε αυτές, όσον αφορά σχετικά μικρές σταγόνες νερού, εφόσον δεν παρατηρείται κάποια διαφορά με τις υπόλοιπες φυλλικές επιφάνειες.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων γωνίας ολίσθησης σταγόνων νερού με τις φυλλικές επιφάνειες των φυτικών ειδών έδειξαν ότι οι μικρότερες τιμές παρατηρήθηκαν στις επιφάνειες των *Medicago arborea*, *Eucalyptus camaldulensis*, *Ceratonia siliqua*, καθώς και στην κάτω επιφάνεια του *Quercus pubescens*. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση της κάτω επιφάνειας του *Quercus pubescens*, όπου παρατηρείται σχετικά μεγάλη υστέρηση, αλλά μικρή γωνία ολίσθησης. Σημαντικός παράγοντας στην διαμόρφωση αυτών των τιμών είναι ενδεχομένως ο όγκος της σταγόνας του νερού που χρησιμοποιήθηκε στις δύο περιπτώσεις. Οι σχετικά μικρές αρχικές σταγόνες (5 μ l) που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις της προελαύνουσας και υποχωρούσας γωνίας επαφής για τον υπολογισμό της υστέρησης της γωνίας επαφής ίσως να εμποδίζονται περισσότερο από τις σχετικά μεγάλες και πυκνά κατανεμημένες τρίχες που βρίσκονται στην κάτω επιφάνεια του *Quercus pubescens*. Στην περίπτωση των μετρήσεων της γωνίας ολίσθησης με σημαντικά μεγαλύτερες σταγόνες (50 μ l), η κλίμακα των τριχών σε σύγκριση με το μέγεθος της κάθε σταγόνας ίσως να επιτρέπει την επικάθηση της σταγόνας επάνω στις τρίχες χωρίς να διεισδύει προς την εφυμενίδα, όπως και στην περίπτωση των μικρότερων σταγόνων, αλλά χωρίς το μέγεθος των τριχών να δυσκολεύει την κίνησή της ‘παγιδεύοντάς’ την (Brewer et al. 1991). Με αφορμή αυτές τις παρατηρήσεις και με βάση τα αποτελέσματα του υπολογισμού της υστέρησης της γωνίας επαφής, καθώς και των μετρήσεων της γωνίας ολίσθησης σε όλες τις φυλλικές επιφάνειες διερευνήθηκε η συσχέτιση των δύο μεγεθών, που διαπιστώθηκε ότι είναι γραμμική (Εικόνα 4.1). Αρνητική γραμμική συσχέτιση διαπιστώθηκε και μεταξύ της γωνίας ολίσθησης και της γωνίας επαφής (Εικόνα 4.2). Παρόμοια συσχέτιση διαπιστώθηκε

και σε δεδομένα από φυλλικές επιφάνειες ειδών άλλων οικοσυστημάτων (Brewer & Nunez 2007).



Εικόνα 4.1. Συσχέτιση της υστέρησης της γωνίας επαφής με την γωνία ολίσθησης. Η ευθεία προκύπτει από την ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης: $y = 0,879x - 9,7$ με $R^2=0,656$, $F_{(1, 26)}=52,6$ και $p<0.001$.



Εικόνα 4.2. Συσχέτιση της γωνίας ολίσθησης με την γωνία επαφής. Η ευθεία προκύπτει από την ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης: $y = -0,373x + 82$ με $R^2=0,245$, $F_{(1, 26)}=9,8$ και $p=0.004$.

Συνολικά παρατηρήθηκε η ύπαρξη τριχών σε 14 από τις 28 επιφάνειες. Ανάμεσα σε αυτές υπάρχουν επιφάνειες υδρόφιλες, υδρόφοβες και έντονα υδρόφοβες. Μια σημαντική παράμετρος που επηρεάζει την διαβρεξιμότητα μιας επιφάνειας είναι η πυκνότητα των τριχών. Σε επιφάνειες που οι τρίχες παρουσιάζουν αραιή κατανομή παρατηρούνται μικρότερες γωνίες επαφής και μεγαλύτερες γωνίες ολίσθησης σε σύγκριση με επιφάνειες με μεγαλύτερη πυκνότητα τριχών (Challen 1962, Brewer & Smith 1997, Pandey & Nagar 2003). Από τις επιφάνειες που μελετήθηκαν, η μόνη στην οποία παρατηρήθηκε μεγάλη πυκνότητα τριχών ήταν η κάτω επιφάνεια του *Quercus pubescens*, που ήταν έντονα υδρόφοβη, ενώ η πυκνότητα των τριχών στις υπόλοιπες επιφάνειες ήταν σχετικά μικρή. Ο ρόλος των τριχών στην υδατική κατάσταση της επιφάνειας δεν είναι απαραίτητα η κύρια λειτουργία των τριχών στις φυλλικές επιφάνειες (Neinhuis & Barthlott 1997). Η παρουσία των τριχών στις φυλλικές επιφάνειες έχει συνδεθεί και με άλλες παραμέτρους των λειτουργιών των φύλλων, όπως την ελάτωση της θερμοκρασίας του φύλλου μέσω της αυξημένης αντανάκλασης του φωτός με αποτέλεσμα η θερμοκρασία του φύλλου να διατηρείται κοντά στην βέλτιστη για την φωτοσύνθεση (Ehleringer & Mooney 1978).

Οι υπερυδρόφοβες επιφάνειες, οι οποίες έχουν υστέρηση γωνίας επαφής $\theta < 5^\circ$, συναντώνται συχνά σε ενδιαιτήματα που επικρατούν συνθήκες αυξημένης υγρασίας (Neinhuis & Barthlott 1997), και ευνοούνται τα φυτικά είδη που έχουν αναπτύξει στρατηγικές αντιμετώπισης αυτών των συνθηκών. Οι υπερυδρόφοβες και αυτοκαθαριζόμενες φυλλικές επιφάνειες, ιδιαίτερα στα υδρόβια φυτά, αποτρέπουν την συσσώρευση παθαγόνων μικροοργανισμών (Neinhuis & Barthlott 1997, Stosch et al. 2007), και διατηρώντας το φύλλο σχετικά στεγνό διευκολύνουν την ανταλλαγή αερίων μεταξύ φύλλου και περιβάλλοντος (Brewer et al. 1991). Στα γεώφυτα οι αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες αποτρέπουν την συσσώρευση σωματιδίων σκόνης και χρώματος (Foster et al. 1985) που μπορεί να συμβάλλουν σε αύξηση της θερμοκρασίας των φύλλων (Eller 1977), και σε παραθαλάσσιες περιοχές προστατεύουν το φύλλο από την επίδραση αλάτων (Barrick et al. 1979). Σε μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε αείφυλλα είδη τροπικών δασών, ωστόσο, έχει παρατηρηθεί ότι υπάρχουν ελάχιστες υπερυδρόφοβες φυλλικές επιφάνειες (Neinhuis & Barthlott 1997), και συνολικά οι τιμές της γωνίας επαφής είναι μικρότερες ενώ οι τιμές της γωνίας ολίσθησης μεγαλύτερες, σε σύγκριση με είδη γειτονικών ενδιαιτημάτων (Brewer & Nunez 2007, Holder 2007a,b). Σε αυτές τις περιοχές το ενδεχόμενο

πλεονέκτημα που θα προσέδιδε μια υδρόφοβη φυλλική επιφάνεια σε ένα φυτό αντισταθμίζεται από το αυξημένο ενεργειακό κόστος της συνεχούς αποκατάστασης των κηρών που απαιτείται, λόγω της φθοράς που προκαλείται από την συνεχή βροχόπτωση (Brewer & Nunez 2007). Τα αείφυλλα είδη αυτών των ενδιαιτημάτων διατηρούν τα φύλλα τους για αρκετούς μήνες ή χρόνια σε πολλές περιπτώσεις υπό αυτές τις συνθήκες καταπόνησης, με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται μεγάλη ποσότητα εφυμενιακών κηρών μετά την αρχική ανάπτυξη του φύλλου, αλλά να ενισχύεται η εφυμενίδα (Reich et al. 1991, Neinhuis & Barthlott 1997, Holder 2007b). Στην περίπτωση των Μεσογειακών φυτών η σχετική υγρασία είναι μικρότερη σε σύγκριση με αυτή που αντιμετωπίζουν τα υδρόβια φυτά, ενώ ταυτόχρονα οι φυλλικές τους επιφάνειες δεν υφίστανται τη συνεχή καταπόνηση από την βροχόπτωση όπως τα αείφυλλα είδη των τροπικών δασών. Επομένως, είναι εφικτό να επενδύσουν στην δημιουργία εφυμενιακών κηρών και να διατηρήσουν υδρόφοβες φυλλικές επιφάνειες, χωρίς ωστόσο να υπάρχει η σχετική πίεση από τις περιβαλλοντικές συνθήκες που θα ευνοούσε ιδιαίτερα την ανάπτυξη υπερυδρόφοβων επιφανειών. Οι Neinhuis και Barthlott (1997) παρατήρησαν ότι οι φυλλικές επιφάνειες αρκετών φυτικών ειδών που αντιμετωπίζουν βροχοπτώσεις μόνο παροδικά, η δομή παρουσιάζει μια πιο ήπια τραχύτητα στο επίπεδο των επιδερμικών κυττάρων, και τα περικλινή κυτταρικά τοιχώματα εμφανίζουν μικρή κυρτότητα σε σύγκριση με υπερυδρόφοβες φυλλικές επιφάνειες, ενώ οι εφυμενιακοί κηροί είναι εκτεθειμένοι και διαβρώνονται (Neinhuis & Barthlott 1997). Αυτή η παρατήρηση επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε φύλλα *Arbutus andrachne* και *Arbutus unedo* στο τέλος του φθινοπώρου, όταν οι τιμές της γωνίας επαφής που μετρήθηκαν ήταν μικρότερες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές που μετρήθηκαν στο τέλος του καλοκαιριού, πριν την έναρξη της περιόδου των βροχοπτώσεων (Koukos et al. 2015).

Η μέγιστη ποσότητα νερού που έχουν την δυνατότητα να συγκρατήσουν οι άνω και κάτω επιφάνειες των φυτικών ειδών εκτιμήθηκε με την μέτρηση της μέγιστης συγκράτησης νερού ανά μονάδα επιφάνειας. Η μέγιστη δυνατότητα συγκράτησης νερού θεωρείται ότι έχει επιτευχθεί όταν προσθήκη επιπλέον νερού προκαλεί απορροή του ήδη υπάρχοντος (Watanabe & Mizutani 1996, Wilson et al. 1999, Dunkerley 2000, Wohlfahrt et al. 2006). Το μέγεθος αυτό, για την άνω επιφάνεια των φύλλων ιδιαίτερα, επηρεάζει εν μέρει την ποσότητα του νερού που θα περάσει στο έδαφος (Leuning et al. 1994, Klaassen et al. 1996). Η συγκράτηση του νερού από

τα φύλλα αποκτά ακόμα μεγαλύτερη σημασία σε συνθήκες βροχοπτώσεων με μικρή χρονική διάρκεια, **όταν** η ποσότητα του νερού που συγκρατείται από τα φύλλα των φυτών αποτελεί μεγαλύτερο ποσοστό της συνολικής βροχόπτωσης, σε σύγκριση με βροχοπτώσεις μεγαλύτερης διάρκειας, όπου αφού επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή συγκράτηση από τα φύλλα και για όσο διαρκεί η βροχόπτωση, δεν θα ‘αναχαιτίζεται’ επιπλέον νερό, παρά μόνο όσο θα προστίθεται στην επιφάνεια των φύλλων αντικαθιστώντας την ελάχιστη ποσότητα του προϋπάρχοντος νερού που εξατμίζεται σταδιακά (Lean & Rowntree 1993, Klaassen et al. 1998).

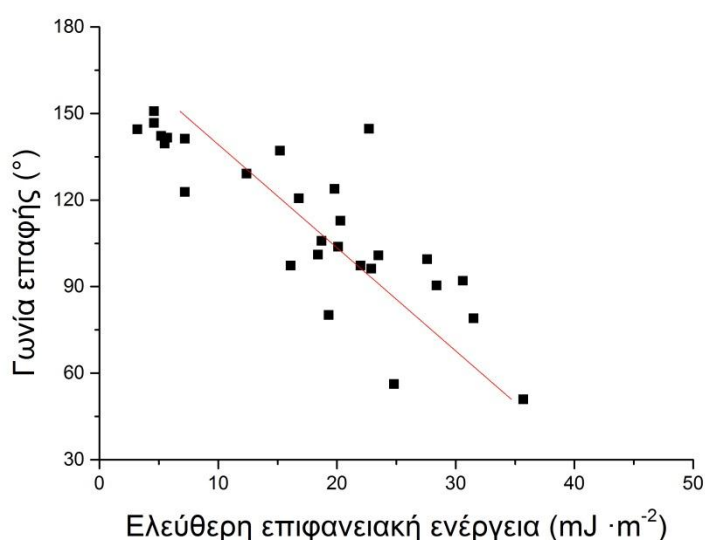
Μεταξύ των ειδών που μελετήθηκαν, η μικρότερη τιμή μέγιστης συγκράτησης μετρήθηκε στις φυλλικές επιφάνειες του *Medicago arborea*, με μεγάλη διαφορά από τις τιμές που μετρήθηκαν στα υπόλοιπα φυτικά είδη. Οι φυλλικές επιφάνειες αυτού του φυτού είναι έντονα υδρόφοβες, με μεγάλη τιμή γωνίας επαφής ($\theta \sim 140^\circ$), σχετικά μικρή υστέρηση ($25 > \theta > 30^\circ$) και μικρή γωνία ολίσθησης ($10 > \theta > 14^\circ$). Αυτές οι ιδιότητες συμβάλλουν στην ιδιαίτερα μικρή τιμή της μέγιστης συγκράτησης που μετρήθηκε. Ένας επιπλέον παράγοντας που ενδεχομένως επηρεάζει την τιμή της μέγιστης συγκράτησης του νερού είναι το ιδιαίτερα μικρό εμβαδό των φύλλων (Πίνακας 3.62). Συχνά, οι σταγόνες του νερού πάνω σε μια επιφάνεια ακολουθούν το πρότυπο ‘γλιστρήματος’ και ‘κολλήματος’ (‘stick’ and ‘slip’) (Shanahan 1995), όπου μια σταγόνα ‘ξεκολλάει’ από την αρχική της θέση, ολισθαίνει για μικρή απόσταση, και ‘ξανακολλάει’ στην επιφάνεια, λόγω των δυνάμεων συνάφειας. Σε φύλλα με σχετικά μεγάλο εμβαδό, αυτό το φαινόμενο ίσως συμβάλλει στην διαμόρφωση μιας αυξημένης τιμής μέγιστης συγκράτησης ανά μονάδα επιφάνειας σε σύγκριση με μικρότερα φύλλα που διαθέτουν κατά τα άλλα παρόμοιες επιφάνειες. Ο παράγοντας αυτός, ενδεχομένως συμβάλλει στην παρατηρούμενη μικρότερη της τιμής της συγκράτησης του νερού ανά μονάδα επιφάνειας από τις φυλλικές επιφάνειες του *Medicago arborea*, σε σύγκριση με τις τιμές που μετρήθηκαν στις δύο φυλλικές επιφάνειες του *Eucalyptus camaldulensis*, καθώς και στην κάτω επιφάνεια φύλλων *Ceratonia siliqua*. Στις τρεις αυτές επιφάνειες, μετρήθηκαν σχετικά παρόμοιες τιμές γωνίας επαφής, υστέρησης και γωνίας ολίσθησης με τις αντίστοιχες τιμές των επιφανειών του *Medicago arborea*, αλλά αρκετά μεγαλύτερη τιμή μέγιστης συγκράτησης του νερού. Τα δύο αυτά είδη έχουν φύλλα με πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια από αυτήν των φύλλων του *Medicago arborea* (Πίνακας 3.62).

Η μεγαλύτερη μέση τιμή μέγιστης συγκράτησης νερού μετρήθηκε στις κάτω επιφάνειες φύλλων *Quercus pubescens*, *Quercus ilex* και στις δύο επιφάνειες του *Pittosporum tobira*. Οι κάτω επιφάνειες των δύο ειδών *Quercus* είναι οι δύο επιφάνειες στις οποίες παρατηρείται η πιο έντονη παρουσία τριχών σε σύγκριση με τις φυλλικές επιφάνειες όλων των ειδών. Είναι και οι δύο έντονα υδρόφοβες επιφάνειες στις οποίες μετρήθηκαν μεγάλες γωνίες επαφής, αλλά και μεγάλες τιμές υστέρησης της γωνίας επαφής, και στην περίπτωση του *Quercus ilex* μεγάλη γωνία ολίσθησης (η περίπτωση της γωνίας ολίσθησης του *Quercus pubescens* συζητήθηκε προηγουμένως). Στις δύο αυτές επιφάνειες όταν υπάρξει οριακή διάβρεξη, ίσως οι σταγόνες του νερού που συγκρατούνται από το στρώμα των τριχών να ‘ενώνονται’ σχηματίζοντας μια συνεχή στρώση νερού. Επιπλέον, στην περίπτωση που το νερό δεν παραμένει στην επιφάνεια του επιπέδου των τριχών αλλά διεισδύσει προς την επιφάνεια της εφυμενίδας, η ποσότητα του νερού που θα συγκρατηθεί θα είναι ιδιαίτερα μεγάλη. Υπό πραγματικές συνθήκες, αυτό το ενδεχόμενο μάλλον αντιμετωπίζεται σχετικά σπάνια από τις συγκεκριμένες επιφάνειες, που ως κάτω επιφάνειες είναι λιγότερο εκτεθειμένες στην βροχόπτωση σε σύγκριση με τις άνω επιφάνειες. Ο παράγοντας που ίσως αντιμετωπίζουν πιο συχνά είναι η πρωινή σχετική υγρασία. Η μικρότερη ποσότητα νερού αλλά και η πιο σταδιακή συσσώρευσή της, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μεγέθη στην περίπτωση μιας βροχόπτωσης, μπορεί να επιτρέπουν στις συγκεκριμένες υδρόφοβες επιφάνειες να διατηρήσουν το νερό σε μορφή σταγόνων, και να αποφεύγουν τον σχηματισμό συνεχής στρώσης νερού.

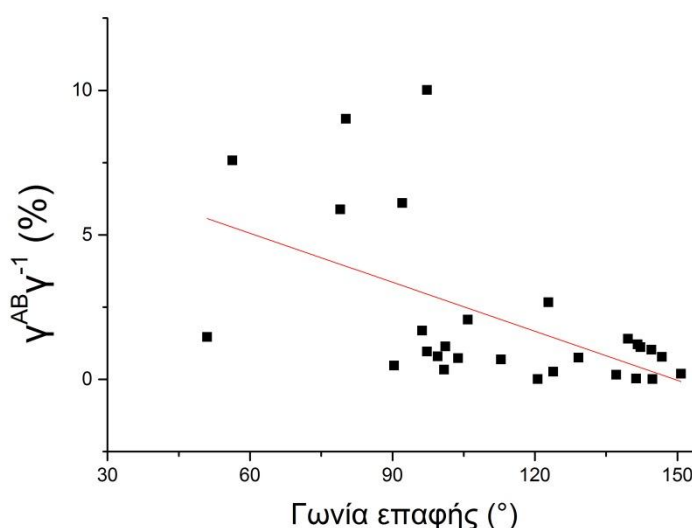
4.3 Ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια

Όταν το νερό σχηματίζει μεγάλη γωνία επαφής με μια επιφάνεια, η επιφανειακή ενέργεια του στερεού είναι μικρή, όπως και η συνάφεια του νερού με την επιφάνεια (Kim et al. 2015). Αυτό αποτυπώνεται και στην συσχέτιση της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας που υπολογίστηκε με τις αντίστοιχες γωνίες επαφής των φυλλικών επιφανειών με το νερό (Εικόνα 4.3). Από την σύγκριση των άνω και κάτω φυλλικών επιφανειών, καθώς και από την σύγκριση των επιφανειών με και χωρίς στόματα προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στις τιμές της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας που υπολογίστηκαν (Πίνακας 3.61). Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο, δεδομένων των αποτελεσμάτων της σύγκρισης

των αντίστοιχων επιφανειών ως προς την τιμή της γωνίας επαφής με το νερό (Πίνακας 3.57), και της γραμμικής συσχέτισης των δύο μεγεθών (Εικόνα 4.3). Επιπλέον, διερευνήθηκε η συσχέτιση της γωνίας επαφής με το ποσοστό πολικότητας. Διαπιστώθηκε αρνητική γραμμική συσχέτιση, δηλαδή ότι οι πιο υδρόφιλες επιφάνειες τείνουν να είναι και πιο πολικές, αλλά η συσχέτιση δεν είναι ισχυρή (Εικόνα 4.4).



Εικόνα 4.3. Συσχέτιση της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας των φυλλικών επιφανειών με την γωνία επαφής με το νερό. Η γραμμή προκύπτει από την ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης: $y = -2,5x + 156$ με $R^2=0,675$, $F_{(1, 26)}=57,2$ και $p<0,001$.



Εικόνα 4.4. Συσχέτιση του ποσοστού πολικότητας της επιφάνειας με την γωνία επαφής. Η ευθεία που προκύπτει από την ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης: $y = -0,57x + 8,4$ με $R^2=0,276$, $F_{(1, 26)}=11,3$ και $p=0,002$.

4.4 Ανάλυση σύστασης ολικών λιπών και εφυμενιακών κηρών σε λιπαρά οξέα

Η ανάλυση της σύστασης των λιπαρών οξέων των κηρών της εφυμενίδας, αλλά και των ολικών λιπών των φύλλων αποκάλυψε αρκετές ομοιότητες ανάμεσα στα είδη που μελετήθηκαν, αλλά και επί μέρους διαφορές. Στους εφυμενιακούς κηρούς, την μεγαλύτερη συνεισφορά συνολικά είχαν τα ακόρεστα λιπαρά οξέα με 22, 24, και σε μικρότερο βαθμό με 20 άτομα άνθρακα (C22a, C24a, C20a). Υπήρχαν είδη στα οποία επικρατούσαν με μεγάλη διαφορά λιπαρά ενός μήκους αλυσίδας (*Arbutus andrachne*, *Ceratonia siliqua*, *Myrtus communis*, *Pistacia lentiscus*, *Pittosporum tobira*, *Quercus ilex*, *Quercus pubescens*), άλλα είδη στα οποία υπήρχαν δύο κύριες συνεισφορές (*Arbutus unedo*, *Capparis spinosa*, *Eucalyptus camaldulensis*, *Medicago arborea*, *Nerium oleander*), και μερικά στα οποία υπήρχε σημαντική συνεισφορά από μεγαλύτερο αριθμό λιπαρών οξέων (*Ligustrum japonicum*, *Olea europaea*). Η ανάλυση της σύστασης ολικών λιπών σε λιπαρά οξέα έδειξε ότι στα περισσότερα είδη επικρατεί το α-λινολενικό (C16:0) και το παλμιτικό οξύ (C18:3). Από τα συνολικά αποτελέσματα του περιεχομένου των εφυμενιακών κηρών φαίνεται πόσο μεγαλύτερη είναι η τιμή που μετρήθηκε σε φύλλα *Nerium oleander* και *Olea europaea* σε σύγκριση με τα υπόλοιπα φυτικά είδη (Εικόνα 3.63). Στις φυλλικές επιφάνειες και των δύο ειδών, εκτός από την έντονη παρουσία εφυμενιακών κηρών, εντοπίζονται και τρίχες, επομένως σε αυτά τα φύλλα τα φυτά χρησιμοποιούν και τις δύο αυτές μεθόδους προστασίας από τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Στα φύλλα του *Nerium oleander* η μεγάλη τιμή που μετρήθηκε για το περιεχόμενο των εφυμενιακών κηρών συνδυάζεται και με ιδιαίτερα μεγάλη τιμή περιεχομένου ολικών λιπών (Εικόνα 3.62). Ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύγκριση των δύο αυτών ειδών με τα φύλλα του *Quercus pubescens*, όπου παρατηρείται η δεύτερη μικρότερη τιμή από όλα τα είδη, μετά την τιμή που μετρήθηκε στα φύλλα της *Capparis spinosa*. Στα φύλλα του *Quercus pubescens* πιο σημαντικό ρόλο στην προστασία τους έχει στο πυκνό στρώμα των τριχών. Στην περίπτωση της *Capparis spinosa* η μικρή τιμή ίσως σχετίζεται με την εποχική ανάπτυξη των φύλλων της, δηλαδή από τον Μάιο μέχρι τον Νοέμβριο (Rhizopoulou et al. 1997). Το καλοκαίρι, που είναι η εποχή που αναπτύσσονται τα φύλλα της *Capparis spinosa*, η ποσότητα της βροχόπτωσης που αντιμετωπίζουν είναι ελάχιστη. Δεδομένης και της σχετικά σύντομης διάρκειας ζωής των φύλλων,

ενδεχομένως το κόστος μεγαλύτερης επένδυσης σε εφυμενιακούς κηρούς να μην αντισταθμίζεται από μη-αναγκαίους προσαρμοστικούς μηχανισμούς.

4.5 Υδατική κατάσταση επιφανειών

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων γωνίας επαφής, υστέρησης, γωνίας ολίσθησης, ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας και μέγιστης συγκράτησης νερού για κάθε φυλλική επιφάνεια αποκάλυψαν αρκετές διαφορές ανάμεσα στα είδη που μελετήθηκαν. Επιφάνειες για μια παράμετρο είχαν παρόμοιες τιμές, παρουσιάζαν μεγάλη απόκλιση σε άλλες παραμέτρους. Ο χαρακτηρισμός μιας φυλλικής επιφάνειας ως υδρόφοβη ή υδρόφιλη ίσως δεν είναι επαρκής για να κατανοηθεί η υδατική κατάσταση αυτής της επιφάνειας. Προκειμένου να επιτευχθεί ένας πληρέστερος χαρακτηρισμός μιας φυλλικής επιφάνειας ως προς την ‘διαβρεξιμότητά’ (wettability) της είναι χρήσιμο να ληφθούν υπόψη και άλλες παράμετροι που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση του νερού με την επιφάνεια. Μια τέτοια προσέγγιση εξυπηρετεί καλύτερα την προσπάθεια κατανόησης της λειτουργικότητας μιας φυλλικής επιφάνειας σε σχέση με το ενδιαίτημα του φυτικού είδους, ή την προέλευσή του.

Με στόχο έναν τέτοιο συνολικότερο χαρακτηρισμό της κάθε φυλλικής επιφάνειας ως προς την ‘διαβρεξιμότητά’, πραγματοποιήθηκε μια ‘βαθμολόγηση’ των επιφανειών σε σχέση με 4 παραμέτρους: γωνία επαφής, υστέρηση γωνίας επαφής, γωνία ολίσθησης και μέγιστη συγκράτηση νερού (Πίνακας 4.1).

Πίνακας 4.1. Κλίμακα βαθμολόγησης παραμέτρων ‘διαβρεξιμότητας’ φυλλικών επιφανειών

Παράμετρος	βαθμός: 0	βαθμός: 1	βαθμός: 2
Γωνία επαφής	$\theta \geq 130^\circ$	$130^\circ > \theta \geq 90^\circ$	$\theta < 90^\circ$
Υστέρηση	$\theta_{\text{hys}} \leq 40^\circ$	$40^\circ < \theta_{\text{hys}} \leq 60^\circ$	$60^\circ < \theta_{\text{hys}}$
Γωνία ολίσθησης	$\theta_{\text{sa}} \leq 20^\circ$	$20^\circ < \theta_{\text{sa}} \leq 40^\circ$	$40^\circ < \theta_{\text{sa}}$
Μέγιστη συγκράτηση νερού	$\leq 50 \text{ g m}^{-2}$	$50 - 100 \text{ g m}^{-2}$	$> 100 \text{ g m}^{-2}$

Η διαβάθμιση έγινε με γνώμονα την συνολική διακύμανση των τιμών που μετρήθηκαν για κάθε παράμετρο στις συγκεκριμένες φυλλικές, και την κατανομή των διαφόρων επιφανειών μέσα σε αυτήν την διακύμανση. Με στόχος την σύγκριση των φυλλικών επιφανειών που μελετήθηκαν, ως προς αυτές τις 4 παραμέτρους,

ακολούθησε άθροισμα των βαθμών κάθε παραμέτρου για κάθε φυλλική επιφάνεια, με αποτέλεσμα έναν συνολικό βαθμό ‘διαβρεξιμότητας’ που αποτυπώνει την υδατική κατάσταση της κάθε επιφάνειας (Πίνακας 4.2). Από αυτήν την βαθμολόγηση και επακόλουθη ομαδοποίηση των φυλλικών επιφανειών προκύπτει μια κατανομή τους σε 9 κατηγορίες, με συνολικό βαθμό ‘διαβρεξιμότητας’ από 0 έως 8. Συνολικά 14 από τις 28 επιφάνειες έχουν βαθμό ‘διαβρεξιμότητας’ από 4 έως 7. Μικρός συνολικός βαθμός ‘διαβρεξιμότητας’ παρατηρείται στις επιφάνειες των *Medicago arborea*, *Eucalyptus camaldulensis*, και *Ceratonia siliqua*. Τα δύο από τα τρία ξενικά είδη, τα *Pittosporum tobira* και *Ligustrum japonicum*, με βάση αυτήν την βαθμολόγηση δεν διαφέρουν από την πλειοψηφία των Μεσογειακών φυτικών ειδών.

Συμπερασματικά, οι φυλλικές επιφάνειες των μεσογειακών φυτών που μελετήθηκαν είναι στην πλειοψηφία τους υδρόφοβες, με πιο έντονα υδρόφοβες τις κάτω επιφάνειες των φύλλων όπου υπάρχει η ανάγκη να μην παρεμποδίζονται τα στόματα από μια στρώση σταγόνων νερού βροχοπτώσεων ή της πρωινής σχετικής υγρασίας και να διευκολύνεται η ανταλλαγή αερίων (O_2 , CO_2). Δεν παρατηρήθηκαν, ωστόσο, υπερυδρόφοβες ή αυτοκαθαριζόμενες φυλλικές επιφάνειες. Η δομή των φυλλικών επιφανειών, και των φύλλων συνολικά, σχετίζεται με τη καταπόνηση από περιβαλλοντικές συνθήκες και έχει διαμορφωθεί με την συμβολή της φυσικής επιλογής. Στα ενδιαιτήματα των φυτών που μελετήθηκαν δεν υπάρχει ενδεχομένως κάποιος παράγοντας που να ενισχύει την επικράτηση τέτοιων επιφανειών. Αν ληφθούν υπόψη και άλλες παράμετροι, όπως το σχήμα των φύλλων, η αρχιτεκτονική και ο προσανατολισμός τους, που μπορούν να συμβάλλουν στην αποφυγή της παρατεταμένης διάβρεξης των φύλλων, ενδεχομένως η δομή των φυλλικών επιφανειών των Μεσογειακών ειδών που εξετάστηκαν να είναι επαρκής για την αντιμετώπιση των αβιοτικών συνθηκών των ενδιαιτημάτων τους.

Πίνακας 4.2. Συνολική υδατική κατάσταση των φυλλικών επιφανειών των φυτικών ειδών με βάση την βαθμολόγηση του Πίνακα 4.5.2. Βαθμός ‘διαβρεξιμότητας’ από 0 έως 8, ως αποτέλεσμα του αθροίσματος των επί μέρους βαθμών των 4 παραμέτρων: γωνία επαφής, υστέρηση, γωνία ολίσθησης και μέγιστη συγκράτηση νερού.

Βαθμός ‘διαβρεξιμότητας’								
0	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>M. arborea</i> adaxial	<i>C. siliqua</i> abaxial	<i>C. siliqua</i> adaxial	<i>A. andrachne</i> abaxial	<i>L. japonicum</i> abaxial	<i>C. spinosa</i> adaxial	<i>A. andrachne</i> adaxial	<i>A. unedo</i> abaxial	<i>Q. pubescens</i> adaxial
<i>M. arborea</i> abaxial	<i>E. camaldulensis</i> adaxial		<i>N. oleander</i> abaxial	<i>M. communis</i> adaxial	<i>M. communis</i> abaxial	<i>A. unedo</i> adaxial	<i>P. lentiscus</i> adaxial	
<i>E. camaldulensis</i> abaxial			<i>O. europaea</i> abaxial	<i>O. europaea</i> adaxial	<i>N. oleander</i> adaxial	<i>C. spinosa</i> abaxial	<i>P. tobira</i> adaxial	
				<i>Q. ilex</i> adaxial	<i>Q. pubescens</i> abaxial	<i>L. japonicum</i> adaxial	<i>P. tobira</i> abaxial	
						<i>P. lentiscus</i> abaxial		
						<i>Q. ilex</i> abaxial		

Βιβλιογραφία

- Abbasi, T., Anuradha, J., Ganaie, S. U., & Abbasi, S. A.** (2015). Biomimetic Synthesis of Nanoparticles Using Aqueous Extracts of Plants (Botanical Species). *Journal of Nano Research* 31, 138-202.
- Adriaenssens, S., Staelens, J., Wuyts, K., De Schrijver, A., Van Wittenberghe, S., Wuytack, T., ... & Boeckx, P.** (2011). Foliar nitrogen uptake from wet deposition and the relation with leaf wettability and water storage capacity. *Water, Air, & Soil Pollution*, 219(1-4), 43-57.
- Almeida, V. V. D., Bonafé, E. G., Muniz, E. C., Matsushita, M., Souza, N. E. D., & Visentainer, J. V.** (2009). Optimization of the carrot leaf dehydration aiming at the preservation of omega-3 fatty acids. *Química Nova*, 32(5), 1334-1337.
- Apostolakos, P., Galatis, B., Katsaros, C., & Schnepf, E.** (1990). Tubulin conformation in microtubule-free cells of *Vigna sinensis*. *Protoplasma*, 154(2-3), 132-143.
- Baker, E. A.** (1974). The influence of environment on leaf wax development in *Brassica oleracea* var. *gemmifera*. *New Phytologist*, 73(5), 955-966.
- Barthlott, W., & Ehler, N.** (1977). Raster-Elektronenmikroskopie der Epidermis-Oberflächen von Spermatophyten. *Trop. Subtrop. Pflanzenwelt*, 19, 367-465.
- Barthlott, W., & Neinhuis, C.** (1997). Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 202(1), 1-8.
- Barrick, W. E., Flore, J. A., & Davidson, H.** (1979). Deicing salt spray injury in selected *Pinus* spp. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 104(5), 617-622.
- Becker, M., Kerstiens, G., & Schönherr, J.** (1986). Water permeability of plant cuticles: permeance, diffusion and partition coefficients. *Trees*, 1(1), 54-60.
- Bergström, L.** (1997). Hamaker constants of inorganic materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 70, 125-169.
- Bernard, A., & Joubès, J.** (2013). Arabidopsis cuticular waxes: advances in synthesis, export and regulation. *Progress in lipid research*, 52(1), 110-129.
- Bessire, M., Borel, S., Fabre, G., Carraça, L., Efremova, N., Yephremov, A., ... & Nawrath, C.** (2011). A member of the Pleiotropic drug resistance family of ATP binding cassette transporters is required for the formation of a functional cuticle in *Arabidopsis*. *The Plant Cell*, 23(5), 1958-1970.
- Bessire, M., Chassot, C., Jacquat, A. C., Humphry, M., Borel, S., Petétot, J. M. C., ... & Nawrath, C.** (2007). A permeable cuticle in *Arabidopsis* leads to a strong resistance to *Botrytis cinerea*. *The EMBO Journal*, 26(8), 2158-2168.
- Bhushan, B., & Jung, Y. C.** (2011). Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Progress in Materials Science*, 56(1), 1-108.
- Bico, J., Marzolin, C., & Quéré, D.** (1999). Pearl drops. *EPL (Europhysics Letters)*, 47(2), 220.
- Bigelow, W. C., Pickett, D. L., & Zisman, W. A.** (1946). Oleophobic monolayers: I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids. *Journal of Colloid Science*, 1(6), 513-538.

- Bligh, E. G., & Dyer, W. J.** (1959). A rapid method of total lipid extraction and purification. *Canadian journal of biochemistry and physiology*, 37(8), 911-917.
- Bormashenko, E., Pogreb, R., Whyman, G., & Erlich, M.** (2007a). Cassie-Wenzel wetting transition in vibrating drops deposited on rough surfaces: is the dynamic Cassie-Wenzel wetting transition a 2D or 1D affair?. *Langmuir*, 23(12), 6501-6503.
- Bormashenko, E., Pogreb, R., Whyman, G., & Erlich, M.** (2007b). Resonance Cassie-Wenzel wetting transition for horizontally vibrated drops deposited on a rough surface. *Langmuir*, 23(24), 12217-12221.
- Borodich, F. M., Gorb, E. V., & Gorb, S. N.** (2010). Fracture behaviour of plant epicuticular wax crystals and its role in preventing insect attachment: a theoretical approach. *Applied Physics A*, 100(1), 63-71.
- Bradley, D. J., Gilbert, G. S., & Parker, I. M.** (2003). Susceptibility of clover species to fungal infection: the interaction of leaf surface traits and environment. *American Journal of Botany*, 90(6), 857-864.
- Brandon, S., Haimovich, N., Yeger, E., & Marmur, A.** (2003). Partial wetting of chemically patterned surfaces: The effect of drop size. *Journal of colloid and interface science*, 263(1), 237-243.
- Brewer, C. A., & Nunez, C. I.** (2007). Patterns of leaf wettability along an extreme moisture gradient in western Patagonia, Argentina. *International Journal of Plant Sciences*, 168(5), 555-562.
- Brewer, C. A., & Smith, W. K.** (1994). Influence of simulated dewfall on photosynthesis and yield in soybean isolines (*Glycine max* [L.] merr. cv Williams) with different trichome densities. *International Journal of Plant Sciences*, 460-466.
- Brewer, C. A., & Smith, W. K.** (1997). Patterns of leaf surface wetness for montane and subalpine plants. *Plant, Cell & Environment*, 20(1), 1-11.
- Brewer, C. A., Smith, W. K., & Vogelmann, T. C.** (1991). Functional interaction between leaf trichomes, leaf wettability and the optical properties of water droplets. *Plant, Cell & Environment*, 14(9), 955-962.
- Burton, Z., & Bhushan, B.** (2006). Surface characterization and adhesion and friction properties of hydrophobic leaf surfaces. *Ultramicroscopy*, 106(8), 709-719.
- Buschhaus, C., Herz, H., & Jetter, R.** (2007). Chemical composition of the epicuticular and intracuticular wax layers on the adaxial side of *Ligustrum vulgare* leaves. *New Phytologist*, 176(2), 311-316.
- Buschhaus, C., & Jetter, R.** (2012). Composition and physiological function of the wax layers coating *Arabidopsis* leaves: β -amyirin negatively affects the intracuticular water barrier. *Plant physiology*, 160(2), 1120-1129.
- Callies, M., & Quéré, D.** (2005). On water repellency. *Soft matter*, 1(1), 55-61.
- Carrasco, S., & Meyer, T.** (2011). STIM proteins and the endoplasmic reticulum-plasma membrane junctions. *Annual review of biochemistry*, 80, 973.
- Cassie, A. B. D., & Baxter, S.** (1944). Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40, 546-551.

- Celia, E., Darmanin, T., De Givenchy, E. T., Amigoni, S., & Guittard, F.** (2013). Recent advances in designing superhydrophobic surfaces. *Journal of colloid and interface science*, 402, 1-18.
- Cerman, Z., Striffler, B. F., & Barthlott, W.** (2009). Dry in the water: the superhydrophobic water fern salvinia—a model for biomimetic surfaces. In *Functional surfaces in biology* (pp. 97-111). Springer Netherlands.
- Challen, S. B.** (1962). The retention of aqueous suspensions on leaf surfaces. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 14(1), 707-714.
- Chassot, C., Nawrath, C., & Métraux, J. P.** (2007). Cuticular defects lead to full immunity to a major plant pathogen. *The Plant Journal*, 49(6), 972-980.
- Chaudhury, M. K.** (1984). *Short Range and Long-range Forces in Colloidal and Macroscopic Systems*. UMI.
- Chen, W., Fadeev, A. Y., Hsieh, M. C., Öner, D., Youngblood, J., & McCarthy, T. J.** (1999). Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: some comments and examples. *Langmuir*, 15(10), 3395-3399.
- Chung, K. H., Shin, K. O., Hwang, H. J., & Choi, K. S.** (2013). Chemical composition of nuts and seeds sold in Korea. *Nutrition research and practice*, 7(2), 82-88.
- Christie, W. W.** (1993). Preparation of ester derivatives of fatty acids for chromatographic analysis. *Advances in lipid methodology*, 2(69), e111.
- Christie, W. W., & Han, X.** (2010). *Lipid Analysis: Isolation, Separation, Identification and Lipidomic Analysis*. 4. The Oily Press, Bridgwater, England.
- Colmer, T. D., & Pedersen, O.** (2008). Underwater photosynthesis and respiration in leaves of submerged wetland plants: gas films improve CO₂ and O₂ exchange. *New Phytologist*, 177(4), 918-926.
- Deising, H. B., Werner, S., & Wernitz, M.** (2000). The role of fungal appressoria in plant infection. *Microbes and infection*, 2(13), 1631-1641.
- Dimopoulos, P., Raus, Th., Bergmeier, E., Constantinidis, Th., Iatrou, G., Kokkini, S., Strid, A., Tzanoudakis, D.** (2013). *Vascular plants of Greece: an annotated checklist*. - Berlin: Botanischer Garten und Botanisches Museum Berlin-Dahlem, Freie Universität Berlin; Athens: Hellenic Botanical Society. Englera 31.
- Domínguez, E., Heredia-Guerrero, J. A., & Heredia, A.** (2011). The biophysical design of plant cuticles: an overview. *New phytologist*, 189(4), 938-949.
- Dunkerley, D.** (2000). Measuring interception loss and canopy storage in dryland vegetation: a brief review and evaluation of available research strategies. *Hydrological Processes*, 14(4), 669-678.
- Dupré, A., & Dupré, P.** (1869). *Théorie mécanique de la chaleur*. Gauthier-Villars.
- Dzierżanowski, K., Popek, R., Gawrońska, H., Sæbø, A., & Gawroński, S. W.** (2011). Deposition of particulate matter of different size fractions on leaf surfaces and in waxes of urban forest species. *International Journal of Phytoremediation*, 13(10), 1037-1046.
- Dzyaloshinskii, I. E., Lifshitz, E. M., & Pitaevskii, L. P.** (1961). General theory of van der Waals' forces. *Physics-Uspekhi*, 4(2), 153-176.

- Ehleringer, J. R., & Mooney, H. A.** (1978). Leaf hairs: effects on physiological activity and adaptive value to a desert shrub. *Oecologia*, 37(2), 183-200.
- Eller, B. M.** (1977). Road dust induced increase of leaf temperature. *Environmental Pollution* (1970), 13(2), 99-107.
- Emre, İ., Şahin, A., Yilmaz, Ö., & Genç, H.** (2010). Compositions of seed fatty acids in some *Lathyrus* taxa from Turkey. *Acta Botanica Gallica*, 157(2), 241-246.
- Extrand, C. W.** (2003). Contact angles and hysteresis on surfaces with chemically heterogeneous islands. *Langmuir*, 19(9), 3793-3796.
- Feng, L., Li, S., Li, Y., Li, H., Zhang, L., Zhai, J., ... & Zhu, D.** (2002). Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial. *Advanced materials*, 14(24), 1857-1860.
- Feng, L., Zhang, Y., Li, M., Zheng, Y., Shen, W., & Jiang, L.** (2010). The structural color of red rose petals and their duplicates. *Langmuir*, 26(18), 14885-14888.
- Feng, L., Zhang, Y., Xi, J., Zhu, Y., Wang, N., Xia, F., & Jiang, L.** (2008). Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force. *Langmuir*, 24(8), 4114-4119.
- Fernández, V., Khayet, M., Montero-Prado, P., Heredia-Guerrero, J. A., Liakopoulos, G., Karabourniotis, G., ... & Heredia, A.** (2011). New insights into the properties of pubescent surfaces: peach fruit as a model. *Plant physiology*, 156(4), 2098-2108.
- Fernández, V., Sancho-Knapik, D., Guzmán, P., Peguero-Pina, J. J., Gil, L., Karabourniotis, G., ... & Gil-Pelegrín, E.** (2014). Wettability, polarity, and water absorption of holm oak leaves: Effect of leaf side and age. *Plant physiology*, 166(1), 168-180.
- Fernández, V., & Khayet, M.** (2015). Evaluation of the surface free energy of plant surfaces: toward standardizing the procedure. *Frontiers in plant science*, 6, 510. doi.org/10.3389/fpls.2015.00510
- Foster, G. R., White, G. C., Hakonson, T. E., & Dreicer, M.** (1985). Model for splash and retention of sediment and soil-borne contaminants on plants. *Trans. ASAE;(United States)*, 28(5).
- Fowkes, F. M.** (1964). Attractive forces at interfaces. *Industrial & Engineering Chemistry*, 56(12), 40-52.
- Fowkes, F. M.** (1972). Donor-acceptor interactions at interfaces. *The Journal of Adhesion*, 4(2), 155-159.
- Fowkes, F. M.** (1987). Role of acid-base interfacial bonding in adhesion. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1(1), 7-27.
- Fürstner, R., Barthlott, W., Neinhuis, C., & Walzel, P.** (2005). Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 21(3), 956-961.
- Gao, X., & Jiang, L.** (2004). Biophysics: water-repellent legs of water striders. *Nature*, 432(7013), 36-36.
- Gauvrit, C., & Gaillardon, P.** (1991). Effect of low temperatures on 2, 4-D behaviour in maize plants. *Weed Research*, 31(3), 135-142.
- Genzer, J., & Marmur, A.** (2008). Biological and synthetic self-cleaning surfaces. *MRS bulletin*, 33(08), 742-746.

- Gindl, M., Sinn, G., Gindl, W., Reiterer, A., & Tschegg, S.** (2001). A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 181(1), 279-287.
- Good, R. J.** (1979). Contact angles and the surface free energy of solids. In *Surface and Colloid Science* (pp. 1-29). Springer US.
- Good, R. J.** (1992). Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review. *Journal of adhesion science and technology*, 6(12), 1269-1302.
- Good, R. J., & van Oss, C. J.** (1992). The modern theory of contact angles and the hydrogen bond components of surface energies. In *Modern Approaches to Wettability* (pp. 1-27). Springer US.
- Gorb, E. V., & Gorb, S. N.** (2006). Physicochemical properties of functional surfaces in pitchers of the carnivorous plant *Nepenthes alata* Blanco (Nepenthaceae). *Plant Biology*, 8(6), 841-848.
- Gorb, E., & Gorb, S.** (2009). Effects of surface topography and chemistry of *Rumex obtusifolius* leaves on the attachment of the beetle *Gastrophysa viridula*. *Entomologia experimentalis et applicata*, 130(3), 222-228.
- Gorb, E., Kastner, V., Peressadko, A., Arzt, E., Gaume, L., Rowe, N., & Gorb, S.** (2004). Structure and properties of the glandular surface in the digestive zone of the pitcher in the carnivorous plant *Nepenthes ventrata* and its role in insect trapping and retention. *Journal of Experimental Biology*, 207(17), 2947-2963.
- Goto, M., Wang, A., & Goto, H.** (2015). Observations of plants with tubular stems with possible biomimetic implications. *International Letters of Natural Sciences*, 43, 17-26
- Graham, L. E.** (1993). *Origin of land plants*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Guo, Z., Liu, W., & Su, B. L.** (2011). Superhydrophobic surfaces: from natural to biomimetic to functional. *Journal of colloid and interface science*, 353(2), 335-355.
- Haas, K., & Rentschler, I.** (1984). Discrimination between epicuticular and intracuticular wax in blackberry leaves: ultrastructural and chemical evidence. *Plant Science Letters*, 36(2), 143-147.
- Hanba, Y. T., Moriya, A., & Kimura, K.** (2004). Effect of leaf surface wetness and wettability on photosynthesis in bean and pea. *Plant, Cell & Environment*, 27(4), 413-421.
- Hansjakob, A., Riederer, M., & Hildebrandt, U.** (2011). Wax matters: absence of very-long-chain aldehydes from the leaf cuticular wax of the glossy11 mutant of maize compromises the prepenetration processes of *Blumeria graminis*. *Plant Pathology*, 60(6), 1151-1161.
- Harvey, D.** (2000). *Modern analytical chemistry* (Vol. 798). McGraw-Hill, New York.
- Hauke, V., & Schreiber, L.** (1998). Ontogenetic and seasonal development of wax composition and cuticular transpiration of ivy (*Hedera helix* L.) sun and shade leaves. *Planta*, 207(1), 67-75.
- Hejda, F., Solar, P., & Kousal, J.** (2010). Surface Free Energy Determination by Contact Angle Measurements—A Comparison of Various Approaches. In *WDS* (Vol. 10, pp. 25-30).
- Herminghaus, S.** (2000). Roughness-induced non-wetting. *EPL (Europhysics Letters)*, 52(2), 165.
- Hietala, T., Mozes, N., Genet, M. J., Rosenqvist, H., & Laakso, S.** (1997). Surface lipids and their distribution on willow (*Salix*) leaves: a combined chemical, morphological and physicochemical study. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 8(4), 205-215.

- Holder, C. D.** (2007). Leaf water repellency as an adaptation to tropical montane cloud forest environments. *Biotropica*, 39(6), 767-770.
- Holder, C. D.** (2007). Leaf water repellency of species in Guatemala and Colorado (USA) and its significance to forest hydrology studies. *Journal of Hydrology*, 336(1), 147-154.
- Holder, C. D.** (2013). Effects of leaf hydrophobicity and water droplet retention on canopy storage capacity. *Ecohydrology*, 6(3), 483-490.
- Hooke, R.** (2003). *Micrographia: or some physiological descriptions of minute bodies made by magnifying glasses, with observations and inquiries thereupon*. Courier Corporation, MA.
- Huang, C. Y., Lai, M. F., Liu, W. L., & Wei, Z. H.** (2015). Biomimetic Surfaces: Anisotropic Wettability of Biomimetic Micro/Nano Dual-Scale Inclined Cones Fabricated by Ferrofluid-Molding Method. *Advanced Functional Materials*, 25(18), 2669-2669.
- Hsu, S. H., Woan, K., & Sigmund, W.** (2011). Biologically inspired hairy structures for superhydrophobicity. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 72(10), 189-201.
- Ip, S. W., & Toguri, J. M.** (1994). The equivalency of surface tension, surface energy and surface free energy. *Journal of materials science*, 29(3), 688-692.
- Isaacson, T., Kosma, D. K., Matas, A. J., Buda, G. J., He, Y., Yu, B., ... & Rose, J. K.** (2009). Cutin deficiency in the tomato fruit cuticle consistently affects resistance to microbial infection and biomechanical properties, but not transpirational water loss. *The Plant Journal*, 60(2), 363-377.
- Ishibashi, M., & Terashima, I.** (1995). Effects of continuous leaf wetness on photosynthesis: adverse aspects of rainfall. *Plant, Cell & Environment*, 18(4), 431-438.
- Ishino, C., & Okumura, K.** (2006). Nucleation scenarios for wetting transition on textured surfaces: The effect of contact angle hysteresis. *EPL (Europhysics Letters)*, 76(3), 464.
- Israelachvili, J. N.** (2011). *Intermolecular and surface forces: revised third edition*. Academic press.
- Israelachvili, J. N., & Ninham, B. W.** (1977). Intermolecular forces—the long and short of it. *Journal of Colloid and Interface Science*, 58(1), 14-25.
- Jeffree, C. E.** (1996). Structure and ontogeny of plant cuticles. In *Plant cuticles: an integrated functional approach* (pp. 33-82). BIOS Scientific Publishers Ltd., Oxford.
- Jeffree, C. E.** (2006). The Fine Structure of the Plant Cuticle. In Riederer, M. & Müller, C. (Eds), *Biology of the Plant Cuticle* (pp.11-125). Blackwell Publishing, Oxford.
- Jenks, M. A., Gaston, C. H., Goodwin, M. S., Keith, J. A., Teusink, R. S., & Wood, K. V.** (2002). Seasonal variation in cuticular waxes on *Hosta* genotypes differing in leaf surface glaucousness. *HortScience*, 37(4), 673-677.
- Jetter, R., & Schäffer, S.** (2001). Chemical composition of the *Prunus laurocerasus* leaf surface. Dynamic changes of the epicuticular wax film during leaf development. *Plant physiology*, 126(4), 1725-1737.
- Jetter, R., Schäffer, S., & Riederer, M.** (2000). Leaf cuticular waxes are arranged in chemically and mechanically distinct layers: evidence from *Prunus laurocerasus* L. *Plant, Cell & Environment*, 23(6), 619-628.

- Johnson Jr, R. E., & Dettre, R. H.** (1964). Contact angle hysteresis. III. Study of an idealized heterogeneous surface. *The journal of physical chemistry*, 68(7), 1744-1750.
- Jung, Y. C.** (2009). Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction (Doctoral dissertation, The Ohio State University).
- Juniper, B. E., & Jeffree, C. E.** (1983). *Plant surfaces*. Edward Arnold, London.
- Kamp, H.** (1930). Untersuchungen über Kutikularbau und kutikulare Transpiration von Blättern. *Jb. wiss. Bot*, 72, 403-65.
- Kamperman, M., Kroner, E., del Campo, A., McMeeking, R. M., & Arzt, E.** (2010). Functional adhesive surfaces with “gecko” effect: The concept of contact splitting. *Advanced Engineering Materials*, 12(5), 335-348.
- Kauss, H., Fauth, M., Merten, A., & Jeblick, W.** (1999). Cucumber hypocotyls respond to cutin monomers via both an inducible and a constitutive H₂O₂-generating system. *Plant physiology*, 120(4), 1175-1182.
- Kerstiens, G.** (1996). Cuticular water permeability and its physiological significance. *Journal of Experimental Botany*, 47(12), 1813-1832.
- Khayet, M., & Fernández, V.** (2012). Estimation of the solubility parameters of model plant surfaces and agrochemicals: a valuable tool for understanding plant surface interactions. *Theor. Biol. Med. Model*, 9, 45.
- Kim, S., Kafi, A. A., Bafekpour, E., Lee, Y.-I., Fox, B., Hussain, M., & Choa, Y.-H.** (2015). Wettability Investigation of UV/O₃ and Acid Functionalized MWCNT and MWCNT/PMMA Nanocomposites by Contact Angle Measurement. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 1-12. doi: 10.1155/2015/130270
- Kirsch, T., Kaffarnik, F., Riederer, M., & Schreiber, L.** (1997). Cuticular permeability of the three tree species *Prunus laurocerasus* L., *Ginkgo biloba* L. and *Juglans regia* L.: comparative investigation of the transport properties of intact leaves, isolated cuticles and reconstituted cuticular waxes. *Journal of Experimental Botany*, 48(5), 1035-1045.
- Klaassen, W., Bosveld, F., & De Water, E.** (1998). Water storage and evaporation as constituents of rainfall interception. *Journal of Hydrology*, 212, 36-50.
- Koch, K., Hartmann, K. D., Schreiber, L., Barthlott, W., & Neinhuis, C.** (2006). Influences of air humidity during the cultivation of plants on wax chemical composition, morphology and leaf surface wettability. *Environmental and Experimental Botany*, 56(1), 1-9.
- Koch, K., & Barthlott, W.** (2009). Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 367(1893), 1487-1509.
- Koch, K., Bhushan, B., & Barthlott, W.** (2008). Diversity of structure, morphology and wetting of plant surfaces. *Soft Matter*, 4(10), 1943-1963.
- Koch, K., Bhushan, B., Jung, Y. C., & Barthlott, W.** (2009a). Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion. *Soft Matter*, 5(7), 1386-1393.
- Koch, K., Bhushan, B., & Barthlott, W.** (2009b). Multifunctional surface structures of plants: an inspiration for biomimetics. *Progress in Materials Science*, 54(2), 137-178.

- Kunst, L., & Samuels, A. L.** (2003). Biosynthesis and secretion of plant cuticular wax. *Progress in lipid research*, 42(1), 51-80.
- Kolattukudy, P. E.** (1996). Biosynthetic pathways of cutin and waxes, and their sensitivity to environmental stresses. In *Plant cuticles: an integrated functional approach* (pp. 83-108). BIOS Scientific Publishers Ltd., Oxford.
- Kolyva, F., Stratakis, E., Rhizopoulou, S., Chimona, C., & Fotakis, C.** (2012). Leaf surface characteristics and wetting in *Ceratonia siliqua* L. *Flora-Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants*, 207(8), 551-556.
- Kunst, L., & Samuels, A. L.** (2003). Biosynthesis and secretion of plant cuticular wax. *Progress in lipid research*, 42(1), 51-80.
- Kunst, L., & Samuels, L.** (2009). Plant cuticles shine: advances in wax biosynthesis and export. *Current opinion in plant biology*, 12(6), 721-727.
- Kumikov, V. K., & Khokonov, K. B.** (1983). On the measurement of surface free energy and surface tension of solid metals. *Journal of Applied Physics*, 54(3), 1346-1350.
- Kwok, D. Y., & Neumann, A. W.** (1999). Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in colloid and interface science*, 81(3), 167-249.
- Kwok, D. Y., & Neumann, A. W.** (2000). Contact angle interpretation in terms of solid surface tension. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 161(1), 31-48.
- Lafuma, A., & Quéré, D.** (2003). Superhydrophobic states. *Nature materials*, 2(7), 457-460.
- Lean, J., & Rowntree, P. R.** (1993). A GCM simulation of the impact of Amazonian deforestation on climate using an improved canopy representation. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 119(511), 509-530.
- Leide, J., Hildebrandt, U., Reussing, K., Riederer, M., & Vogg, G.** (2007). The developmental pattern of tomato fruit wax accumulation and its impact on cuticular transpiration barrier properties: effects of a deficiency in a β -ketoacyl-coenzyme A synthase (LeCER6). *Plant Physiology*, 144(3), 1667-1679.
- Lendzian, K. J., & Kerstiens, G.** (1991). Sorption and transport of gases and vapors in plant cuticles. In *Reviews of environmental contamination and toxicology* (pp. 65-128). Springer New York.
- Leuning, R., Condon, A. G., Dunin, F. X., Zegelin, S., & Denmead, O. T.** (1994). Rainfall interception and evaporation from soil below a wheat canopy. *Agricultural and Forest Meteorology*, 67(3), 221-238.
- Lifshitz, E. M.** (1955). Effect of temperature on the molecular attracting forces between condensed bodies. *Zh. Eksp. Teor. Fiz*, 29, 94-110.
- Liu, B., & Lange, F. F.** (2006). Pressure induced transition between superhydrophobic states: configuration diagrams and effect of surface feature size. *Journal of colloid and interface science*, 298(2), 899-909.
- Lobato, E. M. D. C.** (2004). Determination of surface free energies and aspect ratio of talc. (Doctoral dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University).
- Longhi, S., & Cambillau, C.** (1999). Structure-activity of cutinase, a small lipolytic enzyme. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular and Cell Biology of Lipids*, 1441(2), 185-196.

- Lopez, M., Rubio, R., Martyn, S., Croxford, B., & Jackson, R.** (2015). Active materials for adaptive architectural envelopes based on plant adaptation principles. *Journal of Facade Design and Engineering*, 3(1), 27-38.
- Lyklema, J.** (1995). *Fundamentals of interface and colloid science. Volume 2: Solid-liquid interfaces*. Academic Press.
- McHale, G., Aqil, S., Shirtcliffe, N. J., Newton, M. I., & Erbil, H. Y.** (2005). Analysis of droplet evaporation on a superhydrophobic surface. *Langmuir*, 21(24), 11053-11060.
- Mei, H., Luo, D., Guo, P., Song, C., Liu, C., Zheng, Y., & Jiang, L.** (2011). Multi-level micro-/nanostructures of butterfly wings adapt at low temperature to water repellency. *Soft Matter*, 7(22), 10569-10573.
- Meleti-Christou, M. S., Rhizopoulou, S., & Diamantoglou, S.** (1992). Seasonal changes in carbohydrates, lipids and fatty acids of two Mediterranean dimorphic phrygana species. *Biochemie und Physiologie der Pflanzen*, 188(4), 247-259.
- Meleti-Christou, M. S., Rhizopoulou, S., & Diamantoglou, S.** (1994). Seasonal changes of carbohydrates, lipids and nitrogen content in sun and shade leaves from four Mediterranean evergreen sclerophylls. *Environmental and Experimental Botany*, 34(2), 129-140.
- Meleti-Christou, M. S., & Rhizopoulou, S.** (2012). Constraints of photosynthetic performance and water status of four evergreen species co-occurring under field conditions. *Botanical Studies (Taipei, Taiwan)*, 53, 325-334.
- Millar, A. A., & Kunst, L.** (1997). Very-long-chain fatty acid biosynthesis is controlled through the expression and specificity of the condensing enzyme. *The Plant Journal*, 12(1), 121-131.
- Mills, D., Zhang, G., & Benzioni, A.** (2001). Effect of different salts and of ABA on growth and mineral uptake in jojoba shoots grown in vitro. *Journal of plant physiology*, 158(8), 1031-1039.
- Miwa, M., Nakajima, A., Fujishima, A., Hashimoto, K., & Watanabe, T.** (2000). Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 16(13), 5754-5760.
- Mohammed-Ziegler, I., Oszlanczi, Á., Somfai, B., Hórvölgyi, Z., Pászli, I., Holmgren, A., & Forsling, W.** (2004). Surface free energy of natural and surface-modified tropical and European wood species. *Journal of adhesion science and technology*, 18(6), 687-713.
- Monson, R. K., Grant, M. C., Jaeger, C. H., & Schoettle, A. W.** (1992). Morphological causes for the retention of precipitation in the crowns of alpine plants. *Environmental and experimental botany*, 32(4), 319-327.
- Mulroy, T. W.** (1979). Spectral properties of heavily glaucous and non-glaucous leaves of a succulent rosette-plant. *Oecologia*, 38(3), 349-357.
- Murphy, M. P., Aksak, B., & Sitti, M.** (2009). Gecko-Inspired Directional and Controllable Adhesion. *Small*, 5(2), 170-175.
- Murr, L. E.** (2015). Biomimetics and Biologically Inspired Materials. In *Handbook of Materials Structures, Properties, Processing and Performance* (pp. 521-552). Springer International Publishing.
- Nakajima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., Takai, K., Yamauchi, G., & Fujishima, A.** (2000). Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties. *Langmuir*, 16(17), 7044-7047.

- Neinhuis, C., & Barthlott, W.** (1997). Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals of Botany*, 79(6), 667-677.
- Neinhuis, C., & Barthlott, W.** (1998). Seasonal changes of leaf surface contamination in beech, oak, and ginkgo in relation to leaf micromorphology and wettability. *New Phytologist*, 138(1), 91-98.
- Neumann, A. W., Good, R. J., Hope, C. J., & Sejpal, M.** (1974). An equation-of-state approach to determine surface tensions of low-energy solids from contact angles. *Journal of colloid and interface science*, 49(2), 291-304.
- Nosonovsky, M.** (2007). Multiscale roughness and stability of superhydrophobic biomimetic interfaces. *Langmuir*, 23(6), 3157-3161.
- Nosonovsky, M., & Bhushan, B.** (2008). Patterned nonadhesive surfaces: superhydrophobicity and wetting regime transitions. *Langmuir*, 24(4), 1525-1533.
- Nosonovsky, M., & Bhushan, B.** (2009). Superhydrophobic surfaces and emerging applications: non-adhesion, energy, green engineering. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14(4), 270-280.
- Nosonovsky, M., & Bhushan, B.** (2012). Lotus versus rose: biomimetic surface effects. In *Green Tribology* (pp. 25-40). Springer Berlin Heidelberg.
- Orowan, E.** (1970). Surface Energy and Surface Tension in Solids and Liquids. *Royal Society of London Proceedings Series A*, 316, 473-491.
- Otten, A., & Herminghaus, S.** (2004). How plants keep dry: a physicist's point of view. *Langmuir*, 20(6), 2405-2408.
- Owens, D. K., & Wendt, R. C.** (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of applied polymer science*, 13(8), 1741-1747.
- Pandey, S., & Nagar, P. K.** (2003). Patterns of leaf surface wetness in some important medicinal and aromatic plants of Western Himalaya. *Flora-Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants*, 198(5), 349-357.
- Parkhurst, D. F.** (1978). The adaptive significance of stomatal occurrence on one or both surfaces of leaves. *The Journal of Ecology*, 367-383.
- Parkhurst, D. F., Wong, S. C., Farquhar, G. D., & Cowan, I. R.** (1988). Gradients of intercellular CO₂ levels across the leaf mesophyll. *Plant Physiology*, 86(4), 1032-1037.
- Parsons, E. P., Popovvsky, S., Lohrey, G. T., Lü, S., Alkalai-Tuvia, S., Perzelan, Y., ... & Jenks, M. A.** (2012). Fruit cuticle lipid composition and fruit post-harvest water loss in an advanced backcross generation of pepper (*Capsicum* sp.). *Physiologia plantarum*, 146(1), 15-25.
- Patankar, N. A.** (2004). Transition between superhydrophobic states on rough surfaces. *Langmuir*, 20(17), 7097-7102.
- Pfündel, E. E., Agati, G., & Cerovic, G. Z.** (2006). Optical properties of plant surfaces. In Riederer, M. & Müller, C. (Eds), *Biology of the Plant Cuticle*. Blackwell Publishing, 216-239.
- Premachandra, G. S., Saneoka, H., Kanaya, M., & Ogata, S.** (1991). Cell membrane stability and leaf surface wax content as affected by increasing water deficits in maize. *Journal of experimental botany*, 42(2), 167-171.

- Pulsifer, I. P., Kluge, S., & Rowland, O.** (2012). Arabidopsis long-chain acyl-CoA synthetase 1 (LACS1), LACS2, and LACS3 facilitate fatty acid uptake in yeast. *Plant physiology and biochemistry*, 51, 31-39.
- Pyee, J., Yu, H. S., & Kolattukudy, P. E.** (1994). Identification of a lipid transfer protein as the major protein in the surface wax of broccoli (*Brassica oleracea*) leaves. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 311(2), 460-468.
- Quéré, D.** (2005). Non-sticking drops. *Reports on Progress in Physics*, 68(11), 2495.
- Reich, P. B., Uhl, C., Walters, M. B., & Ellsworth, D. S.** (1991). Leaf lifespan as a determinant of leaf structure and function among 23 Amazonian tree species. *Oecologia*, 86(1), 16-24.
- Rhizopoulou, S., Heberlein, K., & Kassianou, A.** (1997). Field water relations of *Capparis spinosa* L. *Journal of Arid Environments*, 36(2), 237-248.
- Rhizopoulou, S., & Psaras, G. K.** (2003). Development and Structure of Drought-tolerant Leaves of the Mediterranean Shrub *Capparis spinosa* L. *Annals of Botany*, 92(3), 377-383.
- Riedel, M., Eichner, A., Meimberg, H., & Jetter, R.** (2007). Chemical composition of epicuticular wax crystals on the slippery zone in pitchers of five *Nepenthes* species and hybrids. *Planta*, 225(6), 1517-1534.
- Riederer, M.** (2006). Introduction: biology of the plant cuticle. In Riederer, M. & Müller, C. (Eds), *Biology of the Plant Cuticle*. Blackwell Publishing, 1-10.
- Riederer, M., & Schneider, G.** (1990). The effect of the environment on the permeability and composition of Citrus leaf cuticles. *Planta*, 180(2), 154-165.
- Riederer, M., & Schreiber, L.** (1995). Waxes: the transport barriers of plant cuticles. *Waxes: chemistry, molecular biology and functions*, 6, 131-156.
- Riederer, M., & Schreiber, L.** (2001). Protecting against water loss: analysis of the barrier properties of plant cuticles. *Journal of experimental botany*, 52(363), 2023-2032.
- Rozema, J., van de Staaij, J., Björn, L. O., & Caldwell, M.** (1997). UV-B as an environmental factor in plant life: stress and regulation. *Trends in Ecology & Evolution*, 12(1), 22-28.
- Shanahan, M. E.** (1995). Simple theory of "stick-slip" wetting hysteresis. *Langmuir*, 11(3), 1041-1043.
- Shi, F., Niu, J., Liu, J., Liu, F., Wang, Z., Feng, X. Q., & Zhang, X.** (2007). Towards understanding why a superhydrophobic coating is needed by water striders. *Advanced Materials*, 19(17), 2257-2261.
- Schönherr, J.** (1982). Resistance of plant surfaces to water loss: transport properties of cutin, suberin and associated lipids. In *Physiological plant ecology II* (pp. 153-179). Springer Berlin Heidelberg.
- Schönherr, J., & Riederer, M.** (1989). Foliar penetration and accumulation of organic chemicals in plant cuticles. In *Reviews of environmental contamination and toxicology* (pp. 1-70). Springer New York.
- Schreiber, L., & Riederer, M.** (1996). Ecophysiology of cuticular transpiration: comparative investigation of cuticular water permeability of plant species from different habitats. *Oecologia*, 107(4), 426-432.

- Shepherd, T.** (2003). Wax pathways. *Encyclopaedia of Applied Plant Sciences*, Academic Press, London, 1204-1225.
- Shepherd, T., & Wynne Griffiths, D.** (2006). The effects of stress on plant cuticular waxes. *New Phytologist*, 171(3), 469-499.
- Shimizu, R. N., & Demarquette, N. R.** (2000). Evaluation of surface energy of solid polymers using different models. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(12), 1831-1845.
- Shirtcliffe, N. J., McHale, G., Atherton, S., & Newton, M. I.** (2010). An introduction to superhydrophobicity. *Advances in colloid and interface science*, 161(1), 124-138.
- Schultz, D. J., & Ohlrogge, J. B.** (2002). Metabolic engineering of fatty acid biosynthesis. *Lipid biotechnology*, 1-25.
- Schweizer, P., Felix, G., Buchala, A., Müller, C., & Métraux, J. P.** (1996). Perception of free cutin monomers by plant cells. *The Plant Journal*, 10(2), 331-341.
- Smith, W. K., & McClean, T. M.** (1989). Adaptive relationship between leaf water repellency, stomatal distribution, and gas exchange. *American Journal of Botany*, 465-469.
- Solga, A., Cerman, Z., Striffler, B. F., Spaeth, M., & Barthlott, W.** (2007). The dream of staying clean: Lotus and biomimetic surfaces. *Bioinspiration & biomimetics*, 2(4), S126.
- Sørensen, I., Pettolino, F. A., Bacic, A., Ralph, J., Lu, F., O'Neill, M. A., ... & Willats, W. G.** (2011). The charophycean green algae provide insights into the early origins of plant cell walls. *The Plant Journal*, 68(2), 201-211.
- Srinivasarao, M.** (1999). Nano-optics in the biological world: beetles, butterflies, birds, and moths. *Chemical reviews*, 99(7), 1935-1962.
- Stiles, W.** (1994). *Principles of plant physiology*. Discovery Publishing House.
- Stoffel, W., Chu, F., & Ahrens Jr, E. H.** (1959). Analysis of long-chain fatty acids by gas-liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, 31(2), 307-308.
- Stosch, A. K., Solga, A., Steiner, U., Oerke, E. C., Barthlott, W., & Cermann, Z.** (2012). Efficiency of self-cleaning properties in wheat (*Triticum aestivum* L.). *Journal of applied botany and food quality*, 81(1), 49-55.
- Stratakis, E., Ranella, A., & Fotakis, C.** (2011). Biomimetic micro/nanostructured functional surfaces for microfluidic and tissue engineering applications. *Biomicrofluidics*, 5(1), 013411.
- Sutter, E., & Langhans, R. W.** (1982). Formation of epicuticular wax and its effect on water loss in cabbage plants regenerated from shoot-tip culture. *Canadian Journal of Botany*, 60(12), 2896-2902.
- Tanaka, K.** (2002). Multi-layer model of CO₂ exchange in a plant community coupled with the water budget of leaf surfaces. *Ecological Modelling*, 147(1), 85-104.
- Tang, D., Simonich, M. T., & Innes, R. W.** (2007). Mutations in LACS2, a long-chain acyl-coenzyme A synthetase, enhance susceptibility to avirulent *Pseudomonas syringae* but confer resistance to *Botrytis cinerea* in *Arabidopsis*. *Plant Physiology*, 144(2), 1093-1103.
- Thurston, E. L.** (1974). Morphology, fine structure, and ontogeny of the stinging emergence of *Urtica dioica*. *American journal of botany*, 809-817.

- Tischler, C. R., & Burson, B. L.** (1995). Evaluating different bahiagrass cytotypes for heat tolerance and leaf epicuticular wax content. *Euphytica*, 84(3), 229-235.
- Uppalapati, S. R., Ishiga, Y., Doraiswamy, V., Bedair, M., Mittal, S., Chen, J., ... & Mysore, K. S.** (2012). Loss of abaxial leaf epicuticular wax in *Medicago truncatula* irg1/palm1 mutants results in reduced spore differentiation of anthracnose and nonhost rust pathogens. *The Plant Cell*, 24(1), 353-370.
- van Gardingen, P., Grace, J., & Jeffree, C. E.** (1991). Abrasive damage by wind to the needle surfaces of *Picea sitchensis* (Bong.) Carr. and *Pinus sylvestris* L. *Plant, Cell & Environment*, 14(2), 185-193.
- van Maarseveen, C., & Jetter, R.** (2009). Composition of the epicuticular and intracuticular wax layers on *Kalanchoe daigremontiana* (Hamet et Perr. de la Bathie) leaves. *Phytochemistry*, 70(7), 899-906.
- Van Oss, C. J.** (1993). Acid—base interfacial interactions in aqueous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 78, 1-49.
- Van Oss, C. J.** (2006). *Interfacial forces in aqueous media*. CRC press.
- Van Oss, C. J., Chaudhury, M. K., & Good, R. J.** (1987). Monopolar surfaces. *Advances in colloid and interface science*, 28, 35-64.
- Van Oss, C. J., Chaudhury, M. K., & Good, R. J.** (1988a). Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. *Chemical Reviews*, 88(6), 927-941.
- Van Oss, C. J., Good, R. J., & Chaudhury, M. K.** (1986). The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in “hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces. *Journal of colloid and Interface Science*, 111(2), 378-390.
- Van Oss, C. J., Good, R. J., & Chaudhury, M. K.** (1988b). Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles. *Langmuir*, 4(4), 884-891.
- Vial, J., & Carré, A.** (1991). Calculation of Hamaker constant and surface energy of polymers by a simple group contribution method. *International journal of adhesion and adhesives*, 11(3), 140-143.
- von Wettstein-Knowles, P.** (1974). Ultrastructure and origin of epicuticular wax tubes. *Journal of ultrastructure research*, 46(3), 483-498.
- Wagner, P., Fürstner, R., Barthlott, W., & Neinhuis, C.** (2003). Quantitative assessment to the structural basis of water repellency in natural and technical surfaces. *Journal of Experimental Botany*, 54(385), 1295-1303.
- Walton, T. J.** (1990). Waxes, cutin and suberin. *Methods in plant biochemistry*, 4(11), 5-158.
- Wang, H., Shi, H., Li, Y., & Wang, Y.** (2014). The effects of leaf roughness, surface free energy and work of adhesion on leaf water drop adhesion. *PLOS ONE*, 9(9).
- Watanabe, T., & Mizutani, K.** (1996). Model study on micrometeorological aspects of rainfall interception over an evergreen broad-leaved forest. *Agricultural and Forest Meteorology*, 80(2), 195-214.
- Wei, P. J., Chen, S. C., & Lin, J. F.** (2008). Adhesion forces and contact angles of water strider legs. *Langmuir*, 25(3), 1526-1528.

- Wenzel, R. N.** (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28(8), 988-994.
- Wilson, T. B., Bland, W. L., & Norman, J. M.** (1999). Measurement and simulation of dew accumulation and drying in a potato canopy. *Agricultural and Forest Meteorology*, 93(2), 111-119.
- Winter, E.** (1963). Über ein neues Verfahren zur Bestimmung und Untersuchung von Fetten in Lebensmitteln. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und-Forschung A*, 123(3), 205-210.
- Wohlfahrt, G., Bianchi, K., & Cernusca, A.** (2006). Leaf and stem maximum water storage capacity of herbaceous plants in a mountain meadow. *Journal of Hydrology*, 319(1), 383-390.
- Wolansky, G., & Marmur, A.** (1999). Apparent contact angles on rough surfaces: the Wenzel equation revisited. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 156(1), 381-388.
- Wu, S.** (1971). Calculation of interfacial tension in polymer systems. In *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* (Vol. 34, No. 1, pp. 19-30). Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company.
- Wu, S.** (1973). Polar and nonpolar interactions in adhesion. *The Journal of Adhesion*, 5(1), 39-55.
- Yan, Y. Y., Gao, N., & Barthlott, W.** (2011). Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. *Advances in colloid and interface science*, 169(2), 80-105.
- Yeats, T. H., & Rose, J. K.** (2013). The formation and function of plant cuticles. *Plant physiology*, 163(1), 5-20.
- Yildirim, I.** (2001). *Surface free energy characterization of powders* (Doctoral dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University).
- Young, T.** (1805). An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 65-87.
- Yuan, Y., & Lee, T. R.** (2013). Contact angle and wetting properties. In *Surface science techniques* (pp. 3-34). Springer Berlin Heidelberg.
- Żenkiewicz, M.** (2007). Methods for the calculation of surface free energy of solids. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 24(1), 137-145.
- Zhang, Y., Chen, Y., Shi, L., Li, J., & Guo, Z.** (2012). Recent progress of double-structural and functional materials with special wettability. *Journal of Materials Chemistry*, 22(3), 799-815.
- Zisman, W. A.** (1963). Influence of constitution on adhesion. *Industrial & Engineering Chemistry*, 55(10), 18-38.
- Zorba, V., Stratakis, E., Barberoglou, M., Spanakis, E., Tzanetakis, P., Anastasiadis, S. H., & Fotakis, C.** (2008). Biomimetic artificial surfaces quantitatively reproduce the water repellency of a lotus leaf. *Advanced materials*, 20(21), 4049-4054.
- Αργυρόπουλος Α.** (2009). Το χρώμα των ανθέων. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Βιολογίας, ΕΚΠΑ.

Περίληψη

Σε επιφάνειες φυτικών ιστών έχουν ανακαλυφθεί ενδιαφέρουσες ιδιότητες (υδρόφοβες, υδρόφιλες) που συμβάλλουν στην αντιμετώπιση συνθηκών από το αβιοτικό και το έμβιο περιβάλλον των ενδαιτημάτων των ακίνητων φυτών. Αυτές οι ιδιότητες οφείλονται στην δομή του αναγλύφου των επιφανειών, αλλά και στην χημική σύστασή τους. Η ύπαρξη μικρο- και νανο-δομών στις επιφάνειες των φύλλων, που αποτελούν και το όριο των φυτών με το περιβάλλον, σχετίζεται με τη συνεχή καταπόνηση από περιβαλλοντικές συνθήκες, που έχει ως αποτέλεσμα τα φυτά να αναπτύσσουν προσαρμοστικούς μηχανισμούς με την συμβολή της φυσικής επιλογής.

Η μελέτη των φύλλων του ιερού λωτού, *Nelumbo nucifera* (the lotus effect) καθώς και των πετάλων των ρόδων (the petal effect) με την βοήθεια της νανοτεχνολογίας, αποκάλυψε τους τρόπους με τους οποίους οι δομές των επιφανειών τους συμβάλλουν στην αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών συνθηκών των ενδαιτημάτων τους (π.χ. βροχόπτωση). Στην περίπτωση του λωτού, που αναπτύσσεται αυτοφυώς σε έλη, η ικανότητα των φύλλων του να απωθούν το νερό καθώς και να είναι αυτο-καθαριζόμενα (self-cleaning) συμβάλλει ώστε να γίνεται επιτυχώς η φωτοσύνθεση, δια μέσου των στομάτων που εντοπίζονται στην άνω επιφάνεια των φύλλων. Αποτέλεσμα αυτών των ερευνών σε αυτά τα φυτικά είδη ήταν η δημιουργία νέων, τεχνητών υλικών, βασισμένων στις δοκιμασμένες φυσικές δομές. Ανάλογη βασική έρευνα και μελέτη για τα φυτά του Μεσογειακού οικοσυστήματος δεν έχει γίνει ακόμη. Αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η μελέτη της υδατικής κατάστασης φυλλικών επιφανειών Μεσογειακών φυτών, σε σύγκριση με ορισμένα ξενικά είδη, και ο συνολικός χαρακτηρισμός της υδατικής κατάστασης και των επιφανειών ως προς την ‘διαβρεξιμότητά’ τους.

Επιλέχθηκαν φύλλα από 11 αυτοφυή φυτικά είδη της Ελληνικής χλωρίδας, ένα είδος (*Eucalyptus camaldulensis*) που προέρχεται από την Αυστραλία αλλά πλέον αναπτύσσεται ευρέως στην Ελλάδα, ιδιαίτερα στις νότιες περιοχές της χώρας, και δύο είδη (*Ligustrum japonicum*, *Pittosporum tobira*) που προέρχονται από την Ανατολική Ασία και καλλιεργούνται στην Ελλάδα ως καλλωπιστικά φυτά. Συνολικά, τα 14 φυτικά είδη που μελετήθηκαν είναι τα ακόλουθα (με αλφαβητική σειρά): *Arbutus andrachne* L., *Arbutus unedo* L., *Capparis spinosa* L., *Ceratonia siliqua* L.,

Eucalyptus camaldulensis Dehnh., *Ligustrum japonicum* Thunb., *Medicago arborea* L., *Myrtus communis* L., *Nerium oleander* L., *Olea europaea* L., *Pistacia lentiscus* L., *Pittosporum tobira* (Thunb.) W.T.Aiton, *Quercus ilex* L., και *Quercus pubescens* Willd. Η συλλογή φύλλων των *Arbutus andrachne* και *Arbutus unedo* πραγματοποιήθηκε από τον Βοτανικό Κήπο της Φιλοδασικής στην Καισαριανή (37°58'Β, 23°48'Α, 370-380 m υψόμετρο) κατόπιν συνεννόησης με τους υπευθύνους. Η συλλογή φύλλων των υπόλοιπων, προαναφερθέντων φυτικών ειδών έγινε στην ευρύτερη περιοχή της Πανεπιστημιούπολης του ΕΚΠΑ (37°58'Β, 23°47'Α, 260-270 m υψόμετρο).

Όλες οι φυλλικές επιφάνειες παρατηρήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope), μετά από κατάλληλη επεξεργασία των φυτικών ιστών και εξετάστηκε το μικροανάγλυφο των επιφανειών. Με την μελέτη των ηλεκτρονιογραφιών μικρο-φωτογραφιών διερευνήθηκε η ύπαρξη κηρών ή τριχών στην επιφάνεια των φύλλων που μπορούν να συμβάλλουν στην απώθηση ή συγκράτηση του νερού, και πραγματοποιήθηκε σύγκριση των επιφανειών μεταξύ τους με στόχο την εντόπιση των δομών που προσδίδουν τις συγκεκριμένες ιδιότητες.

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις γωνιών επαφής (contact angle) του νερού με τις φυλλικές επιφάνειες με χρήση συστήματος μέτρησης γωνιών επαφής (Dataphysics Instruments, Dataphysics OCA 35, TBU 90E) και κατάλληλου λογισμικού (Dataphysics SCA 20). Η στατική γωνία επαφής μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μια πρώτη ποσοτική εκτίμηση της υδρόφοβης ή υδρόφιλης υφής. Μεγάλη γωνία επαφής (>90°) είναι ένδειξη υδρόφοβης επιφάνειας. Αντίθετα, μικρή γωνία επαφής (<90°) είναι ένδειξη υδρόφιλης επιφάνειας και καλύτερης 'διαβρεξιμότητας' της επιφάνειας σε σχέση με μια υδρόφοβη επιφάνεια. Μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής πραγματοποιήθηκαν και μετά από την αφαίρεση των κηρών από τις φυλλικές επιφάνειες με εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο, προκειμένου να εκτιμηθεί η συνεισφορά τόσο των κηρών όσο και του δομικού αναγλύφου στην διαμόρφωση της τιμής της γωνίας επαφής του νερού με τις φυλλικές επιφάνειες.

Σε επόμενο στάδιο της έρευνας πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της προελαύνουσας (advancing) και υποχωρούσας (receding) γωνίας επαφής, δηλαδή πρόκειται για την γωνία με την οποία ένα υγρό «προελαύνει» ή αντίστοιχα

«υποχωρεί» κατά μήκος μιας επιφάνειας. Με βάση αυτές τις μετρήσεις υπολογίστηκε η υστέρηση της γωνίας επαφής (contact angle hysteresis), η οποία ισούται με την διαφορά της υποχωρούσας από την προελαύνουσα γωνία επαφής. Η υστέρηση της γωνίας επαφής είναι ένα χαρακτηριστικό της επιφάνειας μεταξύ στερεού-υγρού που οφείλεται στην τραχύτητα και ανομοιογένεια της κάθε επιφάνειας, και αποτελεί μέτρο της διάχυσης της ενέργειας καθώς μια σταγόνα νερού κυλάει σε μια επιφάνεια. Μικρή υστέρηση συνεπάγεται μικρή γωνία ολίσθησης (sliding angle), δηλαδή την κλίση που πρέπει να αποκτήσει μια επιφάνεια προκειμένου να ξεκινήσει να κυλά μια σταγόνα νερού που βρίσκεται επάνω στην επιφάνεια. Η γωνία ολίσθησης υπολογίστηκε για όλες τις επιφάνειες. Η στατική γωνία επαφής αποτελεί μία πρώτη ένδειξη για το γεγονός αν μία επιφάνεια είναι υδρόφοβη ή υδρόφιλη, ενώ η υστέρηση είναι μέτρο της ικανότητάς της να απομακρύνει το νερό. Επιφάνειες με μικρή υστέρηση συγκρατούν λιγότερο αποτελεσματικά το νερό, σε σύγκριση με επιφάνειες με μεγάλη υστέρηση, στις οποίες οι σταγόνες του νερού παραμένουν 'προσκολλημένες' περισσότερο. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην άνω (adaxial) και την κάτω (abaxial) επιφάνεια των φύλλων του κάθε είδους.

Η 'διαβρεξιμότητα' των φυλλικών επιφανειών σχετίζεται με την δομή τους, αλλά και με την χημική σύστασή τους. Οι κηροί που βρίσκονται σε αυτές τις επιφάνειες αποτελούνται από πολλές κατηγορίες οργανικών ενώσεων με λειτουργικές ομάδες που μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τις σταγόνες του νερού και να συμβάλλουν στη διαβρεξιμότητα της κάθε επιφάνειας. Οι διαφορές στην σύσταση των κηρών στις διάφορες φυλλικές επιφάνειες συνεισφέρουν στην διαμόρφωση διαφορετικής ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας. Η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια μπορεί να υπολογιστεί με πολλές, διαφορετικές μεθόδους. Η προσέγγιση που επιλέχθηκε είναι η μέθοδος Lifshitz-van der Waals-acid-base (LW-AB), που χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια ευρέως σε μελέτες με βιολογικές επιφάνειες. Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν οι γωνίες επαφής τριών διαφορετικών υγρών (δηλαδή γλυκερόλη, δι-ιωδομεθάνιο και δισαπεσταγμένο νερό) με την άνω και κάτω επιφάνεια του κάθε φυτικού είδους.

Η δυνατότητα συγκράτησης νερού από τις φυλλικές επιφάνειες προσδιορίζεται από την διαφορά βάρους των φύλλων πριν και μετά την διάβρεξη της άνω ή της κάτω επιφάνειας με ψεκασμό, και εκφράζεται σε σχέση με το εμβαδό της κάθε επιφάνειας. Η μέγιστη δυνατότητα συγκράτησης νερού από την επιφάνεια

θεωρείται ότι έχει επιτευχθεί όταν περαιτέρω ψεκασμός προκαλούσε απορροή νερού. Η μέθοδος αυτή προσεγγίζει τις πραγματικές συνθήκες υπό τις οποίες οι φυλλικές επιφάνειες αλληλεπιδρούν με την βροχόπτωση και ως εκ τούτου συμβάλλει στον συνολικότερο χαρακτηρισμό της σχέσης της κάθε επιφάνειας με το νερό.

Πραγματοποιήθηκε εκχύλιση ολικών λιπών από ξηρό υλικό για κάθε φυτικό είδος, και ποσοτικός προσδιορισμός των ολικών λιπών. Μετά από παραγωγή μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων των ολικών λιπών, ακολούθησε ανάλυση της σύστασης των ολικών λιπών σε λιπαρά οξέα με την χρήση αέριας χρωματογραφίας (Hewlett-Packard 5890 series II). Ο ποιοτικός προσδιορισμός των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων πραγματοποιήθηκε με σύγκριση του χρόνου κατακράτησής τους με αντίστοιχους χρόνους προτύπων αναφοράς (AccuStandard, FAMQ-005), καθώς και με την βοήθεια της βιβλιογραφίας.

Σε νωπό φυτικό υλικό πραγματοποιήθηκε αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών με εμβάπτιση σε χλωροφόρμιο. Μετά από εξάτμιση του χλωροφορμίου ακολούθησε ζύγιση των κηρών για τον ποσοτικό προσδιορισμό τους. Ακολούθησε παραγωγή μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων του μίγματος των κηρών, και ανάλυση της σύστασής τους με χρήση αέριας χρωματογραφίας.

Τα φυτικά είδη που μελετήθηκαν παρουσιάζουν ομοιότητες και αρκετές διαφορές. Από τα 14 είδη, τα 11 είναι υποστοματικά, χαρακτηριστικό που είναι σύνηθες στα Μεσογειακά φυτά. Με την παρατήρηση του μικροαναγλύφου των επιφανειών με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης διαπιστώθηκε μεγαλύτερη τραχύτητα στην κάτω επιφάνεια των φύλλων σε σύγκριση με την άνω επιφάνεια σε αρκετά από τα φυτικά είδη. Αυτή η τραχύτητα σχετίζεται με την παρουσία κηρών (*A. andrachne*, *A. unedo*, *C. siliqua*, *P. lentiscus*, *P. tobira*), τριχών (*Q. ilex*, *Q. pubescens*, *O.europaea*) ή αναδιπλώσεων στην επιφάνεια της εφυμενίδας (*L. japonicum*). Στις διαπιστώσεις αυτές συνέβαλαν και οι ηλεκτρονιογραφίες των επιφανειών μετά από αφαίρεση των εφυμενιακών κηρών με εμβάπτιση των φύλλων σε χλωροφόρμιο. Οι μετρήσεις γωνίας επαφής με στόχο τον χαρακτηρισμό των επιφανειών ως υδρόφοβες ή υδρόφιλες έδειξαν ότι οι περισσότερες επιφάνειες στα εξεταζόμενα φυτικά είδη είναι υδρόφοβες, με εξαίρεση 4 υδρόφιλες (άνω επιφάνειες των *P. lentiscus*, *P.tobira*, *Q. ilex*, *Q. pubescens*). Διαπιστώθηκε η ύπαρξη επιφανειών

(7) έντονα υδρόφοβων (γωνία επαφής $>140^\circ$). Μία επιφάνεια (κάτω επιφάνεια *C. siliqua*) είχε γωνία επαφής στην υπερυδρόφοβη περιοχή ($>150^\circ$). Αυτές οι έντονα υδρόφοβες επιφάνειες ήταν σχεδόν όλες κάτω επιφάνειες φύλλων, εκτός από την άνω επιφάνεια του αμφιστοματικού είδους *E. camaldulensis*.

Η υδρόφοβη εφυμενίδα των κάτω φυλλικών επιφανειών συμβάλλει στο να παραμένουν εκτεθειμένοι στην ατμόσφαιρα οι στοματικοί πόροι και να πραγματοποιείται καλύτερη ανταλλαγή αερίων, εφόσον το νερό δεν σχηματίζει συνεχές στρώμα στην επιφάνεια, αλλά διατηρείται σε σταγόνες, αφήνοντας το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του φύλλου στεγνό. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της υστέρησης της γωνίας επαφής έδειξαν ότι τα περισσότερα είδη έχουν σχετικά μεγάλη υστέρηση, δηλαδή δεν ολισθαίνουν εύκολα οι σταγόνες του νερού πάνω στις επιφάνειές τους. Για αυτόν τον λόγο και η κάτω επιφάνεια της *C. siliqua* δεν θεωρείται υπερυδρόφοβη, εφόσον η μεγάλη γωνία επαφής που μετρήθηκε σε αυτήν δεν συνδυάζεται με επαρκώς μικρή υστέρηση. Η σχετικά μεγάλη υστέρηση που παρατηρήθηκε μπορεί να δικαιολογείται από το γεγονός ότι στις κάτω επιφάνειες των φύλλων μικρή υστέρηση δεν είναι απαραίτητη, από την στιγμή που η υδρόφοβη επιφάνεια εξασφαλίζει ότι το μεγαλύτερο μέρος της δεν θα καλύπτεται από νερό. Οι άνω επιφάνειες των φύλλων των υποστοματικών φυτικών ειδών, είναι λιγότερο υδρόφοβες σε σύγκριση με τις κάτω επιφάνειες, γεγονός που ίσως συνδέεται με την απουσία στομάτων. Στις άνω επιφάνειες ενδεχομένως το σχήμα των φύλλων και η αρχιτεκτονική τους είναι επαρκή προκειμένου το νερό που βρίσκεται στην επιφάνεια να απομακρύνεται σε χρονικό διάστημα που να μην επιτρέπει σε παθογόνους μικροοργανισμούς να επιδράσουν στην εφυμενίδα.

Οι μετρήσεις της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας έδειξαν ότι οι μεγαλύτερες τιμές παρατηρούνται σε υδρόφιλες ή λίγο υδρόφοβες επιφάνειες. Στις ίδιες επιφάνειες υπολογίστηκαν και τα μεγαλύτερα ποσοστά πολικότητας των επιφανειών, γεγονός που δικαιολογεί και την υδατική κατάσταση αυτών των επιφανειών. Οι μετρήσεις της συγκράτησης του νερού από τις επιφάνειες σε συνδυασμό με παρατήρηση και φωτογράφιση των επιφανειών μετά από ψεκασμό με νερό ανέδειξαν την σημασία μιας συνολικότερης εκτίμησης της υδατικής κατάστασης των επιφανειών. Το σχήμα, το μέγεθος, και η αρχιτεκτονική των φύλλων είναι παράγοντες που συμβάλλουν στην σχέση των φυλλικών επιφανειών με κλιματικές παραμέτρους όπως η βροχόπτωση και η πρωινή σχετική υγρασία.

Τα τελευταία χρόνια έχει μελετηθεί η σχέση της αναλογίας των συστατικών των εφυμενιακών κηρών με την ικανότητα της εφυμενίδας να περιορίζει τις απώλειες του νερού. Με την ανάλυση των λιπαρών οξέων των ολικών λιπών και των εφυμενιακών κηρών πραγματοποιήθηκαν συνολικές συγκρίσεις μεταξύ των ειδών, αλλά και ανά λιπαρό οξύ.

Όλες οι μετρήσεις των γωνιών επαφής πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ (ΙΗΔΛ) στο Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ, Ηράκλειο Κρήτης). Η επεξεργασία των φυτικών ιστών και η επακόλουθη παρατήρησή τους με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας «Βασίλης Γαλανόπουλος» στο Πανεπιστήμιο Κρήτης στο Ηράκλειο. Η χημική ανάλυση των κηρών της επιφάνειας των φύλλων με χρήση αέριου χρωματογράφου, καθώς και οι μετρήσεις συγκράτησης του νερού πραγματοποιήθηκαν στον Τομέα Βοτανικής του Τμήματος Βιολογίας (ΕΚΠΑ).

Summary

Interesting properties have been discovered on the surfaces of plant tissues (hydrophobic, hydrophilic) that contribute to the ability of sessile plants to cope with conditions in the abiotic and biotic environment of their habitats. These properties are related to the microsculpture of the surfaces as well as their chemistry. The existence of micro- and nano- structures on the surfaces of leaves, which constitute the boundary of plants with their environment, is related to the constant stress brought on by environmental conditions, which results in the development of adaptive mechanisms by plants through natural selection.

The study of the leaves of the sacred lotus, *Nelumbo nucifera* (the lotus effect), as well as the petals of roses (the petal effect) with the aid of nanotechnology, revealed ways by which the surface structures contribute to the successful interaction of the leaves with the environmental conditions of their habitat (e.g. rainfall). In the case of the lotus, which grows naturally in swamps, the ability of its leaves to repel water, as well as being self-cleaning, contributes to the success of photosynthesis through the stomata which are located on the adaxial surface of the leaves. As a result of the research into the properties of these plant species, new artificial materials were created, based on the tried structures of nature. An equivalent basic study of plants of the Mediterranean ecosystem has not yet been undertaken. The aim of this thesis is the study of the water status of leaf surfaces of Mediterranean plant species, in comparison with a few exotic species, and the overall characterization of the water status and the surfaces in relation to their wettability.

Leaves from 11 native plant species of the Greek flora were chosen, one species originally from Australia (*Eucalyptus camaldulensis*) but commonly encountered throughout Greece, in particular in the southern region of the country, and two species (*Ligustrum japonicum*, *Pittosporum tobira*) originally from East Asia, which are cultivated in Greece as ornamental plants. In total, the 14 plant species studied are the following (in alphabetical order): *Arbutus andrachne* L., *Arbutus unedo* L., *Capparis spinosa* L., *Ceratonia siliqua* L., *Eucalyptus camaldulensis* Dehnh., *Ligustrum japonicum* Thunb., *Medicago arborea* L., *Myrtus communis* L., *Nerium oleander* L., *Olea europaea* L., *Pistacia lentiscus* L., *Pittosporum tobira* (Thunb.) W.T.Aiton,

Quercus ilex L., and *Quercus pubescens* Willd.. Leaves of *Arbutus andrachne* and *Arbutus unedo* were collected from the Phillodasiki Botanic Garden in Kessariani (37°58'B, 23°48'A, 370-380 m altitude). Leaves of the rest of the plant species mentioned were collected from the area around the Panepistimioupolis of the National and Kapodistrian University of Athens (37°58'B, 23°47'A, 260-270 m altitude).

All the leaf surfaces were observed through a scanning electron microscope (JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope), after appropriate preparation of the plant tissues, and the microsculpture of the surfaces was examined. By studying the images, the existence of waxes or hairs on the leaf surfaces, which can contribute to water repellence or adhesion, was investigated. A comparison of the leaf surfaces was performed with an aim to locate structures which confer these properties.

Contact angle measurements of water droplets on the surfaces of the leaves were performed with the use of a contact angle measurement system (Dataphysics Instruments, Dataphysics OCA 35, TBU 90E) and appropriate software (Dataphysics SCA 20). The static contact angle can be utilized for a first quantitative estimate of the hydrophobic or hydrophilic nature of each surface. A large contact angle ($>90^\circ$) is an indication of a hydrophobic surface. Conversely, a small contact angle ($<90^\circ$) is an indication of a hydrophilic surface, and better wettability of the surface in comparison with a hydrophobic surface. Static contact angle measurements were also performed after the removal of waxes from the plant surfaces by immersing the leaves in chloroform, in order to evaluate the contribution of the waxes, as well as the structural relief, to the apparent contact angle of water droplets with the surfaces.

In the next phase of the study, measurements of advancing and receding contact angles, which are the angles at which a liquid 'advances' or 'recedes' on a surface, were performed. Based on these measurements the contact angle hysteresis was calculated, which equals the difference of the advancing and receding contact angles. The contact angle hysteresis is a characteristic of the solid-liquid interphase related to the roughness and heterogeneity of each surface, and is a measure of the diffusion of energy as a droplet of water advances on a surface. Low contact angle hysteresis results in a smaller sliding angle, which is the angle of the surface at which a droplet of water on it starts to move. The sliding angle was calculated for all the surfaces. While the static contact angle is an initial measure of how hydrophobic or hydrophilic

a surface is, contact angle hysteresis is a measure of its ability to shed water. Surfaces with low contact angle hysteresis are less effective at retaining water, compared to surfaces with high contact angle hysteresis, to which water droplets remain ‘attached’ more. The measurements were performed on the adaxial and abaxial leaf surfaces of all the species.

The wettability of leaf surfaces is related to their structure, as well as their chemistry. The waxes found on these surfaces are comprised of many types of organic compounds with functional groups that can interact with water droplets and contribute to the wettability of each surface. The differences in the composition of the waxes of various plant leaf surfaces contribute to the surface free energy. The surface free energy of solids can be calculated by many means. The approach chosen for this study is the Lifshitz-van der Waals-acid-base (LW-AB) approach, which has been widely used the past few years in studies involving biological surfaces. For the calculations, the contact angles of three different liquids (glycerol, diiodomethane and water) with the adaxial and abaxial leaf surfaces of each species were used.

The ability of leaf surfaces to retain water can be determined by the weight difference of leaves before and after wetting the adaxial or abaxial surface by spraying, in relation to the area of each surface. The maximum water retention capacity of a surface is considered to have been achieved when further spraying causes water to drip off. This method approximates the conditions under which plant leaf surfaces interact with rainfall, and therefore contributes to the overall characterization of the relationship of each surface with water.

Total lipid extraction from dried material of each species was performed, and the total lipid content was determined. After the fatty acid methyl esters of the total lipid content were produced, the fatty acid composition of the lipids was determined by gas chromatography (Hewlett-Packard 5890 series II). Identification of fatty acid methyl esters was performed by comparison of retention times with that of authentic standards (AccuStandard, FAMQ-005), as well as the use of bibliography.

The cuticular waxes of fresh leaves were removed by dipping them in chloroform. After evaporation of the chloroform the waxes were weighed to determine their quantity. Weighing was followed by fatty acid methyl ester production and determination of their composition by gas chromatography.

The plant species studied presented similarities as well as notable differences. Of the 14 species, the 11 were found to be hypostomatic, a common feature of Mediterranean plants. By examining the leaf surfaces with a scanning electron microscope, a greater roughness of the abaxial surfaces was observed in comparison to the adaxial surfaces in many species. This roughness is related to the presence of waxes (*A. andrachne*, *A. unedo*, *C. siliqua*, *P. lentiscus*, *P. tobira*), trichomes (*Q. ilex*, *Q. pubescens*, *O.europaea*) or structuring of the cuticle surface (*L. japonicum*). These observations were aided by the use of images of the surfaces after the removal of the epicuticular waxes by immersing the leaves in chloroform. The contact angle measurements aiming to characterize the surfaces as hydrophobic or hydrophilic demonstrated that most of the studied leaf surfaces are hydrophobic, with the exception of 4 hydrophilic surfaces (adaxial surfaces of *P. lentiscus*, *P.tobira*, *Q. ilex*, *Q. pubescens*). The presence of 7 very hydrophobic surfaces was noted (contact angle $>140^\circ$). One surface (abaxial surface of *C. siliqua*) had a contact angle in the superhydrophobic region ($>150^\circ$). These highly hydrophobic surfaces were almost exclusively abaxial surfaces, with the exception of the adaxial surface of the amphistomatic *E. camaldulensis*.

The hydrophobic cuticle of the abaxial leaf surfaces allows the stomatal pores to remain exposed to the environment and conduct better gas exchange, since water films are not formed on the surface, with the water instead forming droplets, leaving a large area of the leaf surface dry. The results of the contact angle hysteresis calculations indicated that most species display a relatively high contact angle hysteresis, meaning that the water droplets don't roll off the surfaces easily. For this reason the abaxial surface of *C. siliqua* is not considered superhydrophobic, since the high contact angle measured on this surface is not combined with sufficiently low hysteresis. The high contact angle hysteresis observed can be justified by the fact that a low hysteresis on abaxial surfaces is not necessary considering that the hydrophobicity of the surface guarantees that most of it will remain free of water. The adaxial leaf surfaces of hypostomatic plant species are less hydrophobic in comparison to the abaxial surfaces, a fact that might be related to the absence of stomata. For the adaxial surfaces, potentially, the leaf shape and architecture is sufficient to shed the water to the extent that microorganisms are prevented from damaging the cuticle surface.

The surface free energy calculations indicated that the bigger values are determined in the hydrophilic, or only mildly hydrophobic surfaces. On these same surfaces, the biggest polarity percentages were calculated, a fact which is related to their water status. The water retention measurements in combination with the observation and capturing of images of the surfaces after spraying them with water with a photographic camera, revealed the importance of an overall appraisal of the water status of the surfaces. The shape, size, and architecture of leaves are factors that contribute to the relationship of leaf surfaces with climatic parameters such as rainfall and morning dew.

The last few years the relationship of the analogy of the various components of the cuticular waxes with the ability of the cuticle to limit water loss has been studied. By analyzing the fatty acid composition of the total lipid content as well as of the cuticular waxes, overall comparisons were made between the species, as well as for each fatty acid.

All the contact angle measurements were carried out in the Institute of Electronic Structure and Laser of the Foundation for Research & Technology – Hellas, in Heraklion, Crete. The preparation of the plant tissues and the subsequent observations with the scanning electron microscope (SEM) were performed in the Electron Microscopy Laboratory ‘Vasilis Galanopoulos’ of the University of Crete. The chemical analysis of the leaf surface wax and total lipids by gas chromatography, as well as the water retention capacity measurements took place in the Botany Department of the Faculty of Biology of the National and Kapodistrian University of Athens.