ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΦΥΛΛΩΝ ΕΛΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ: ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΤΟΥΣ ΔΡΑΣΗΣ

ΜΑΡΙΑ ΙΩΑΝΝΙΔΟΥ

Υπεύθυνη Καθηγήτρια : Κροκίδα Μαγδαληνή

ΑΘΗΝΑ 2015

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας ΙΙ: Ανάλυση, Σχεδιασμός και Ανάπτυξη Διεργασιών και Συστημάτων

Διπλωματική Εργασία με τίτλο:

Επεξεργασία φύλλων ελιάς για την ανάκτηση βιοδραστικών ενώσεων με χρήση προηγμένων τεχνολογιών εκχύλισης: Διερεύνηση της αντιοξειδωτικής τους δράσης

ΜΑΡΙΑ ΙΩΑΝΝΙΔΟΥ

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΚΡΟΚΙΔΑ ΜΑΓΔΑΛΗΝΗ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΚΡΟΚΙΔΑ ΜΑΓΔΑΛΗΝΗ, Αναπλ.Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΠΑΠΠΑ ΑΘΗΝΑ , Αναπλ.Καθηγητρια ΕΜΠ

ΙΩΑΝΝΗΣ ΖΙΩΜΑΣ , Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ,2015

Αφιερωμένη στους γονείς μου Λίτα και Χρήστο,
σας αγαπώ και σας ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου , με σκοπό την ολοκλήρωση των προπτυχιακών μου σπουδών στην σχολή Χημικών Μηχανικών.

Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω τις βαθύτατες μου ευχαριστίες στην υπεύθυνη καθηγήτρια της εργασίας κυρία Μαγδαληνή Κροκίδα για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα,την υποστήριξη κατά τη διάρκεια συνεργασίας και την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την καθηγήτρια κυρία Αθηνά Παππά και τον καθηγητή κύριο Ιωάννη Ζιώμα, μέλη της τριμελούς επιτροπής.

Θερμά ευχαριστώ την Υποψήφια Διδάκτορα κυρία Κωνσταντίνα Κυριακοπούλου για την εποικοδομητική βοήθεια της καθ'όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής,τις πολύτημες συμβουλές, την καθημερινή μέριμνα, την υπομονή και την άριστη συνεργασία.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του Εργαστηρίου Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών για τις συμβουλές και την βοήθεια τους. Επιπλέον ευχαριστίες απευθύνονται στα εργαστήρια Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων καθώς και Οργανικής Χημείας.

Τέλος, θα ήθελα να αφιερώσω την εργασία αυτή στους γονείς μου Ελισσάβετ(Λίτα) και Χρήστο και να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου για την συμπαράστασή τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου .

Αθήνα, 2015

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το ελαιόδενδρο (Olea europeaea, Oleaceae) έχει ιστορικά παρουσιάσει τεράστια οικονομικά και διατροφικά οφέλη στην λεκάνη της Μεσογείου.

Οι εξαιρετικές ιδιότητες του OBPs έχουν προωθήσει ενεργά την έρευνα σχετικά με τις πρώτες ύλες για την απόκτηση τους. Οι δύο κύριες πηγές OBPs είναι τα φύλλα της ελιάς και τα απόβλητα από τη βιομηχανία ελαιολάδου.

Το εκχύλισμα των φύλλων της ελιάς (OLE) περιέχει ενώσεις με ισχυρές αντιμικροβιακές δράσεις ενάντια στα βακτηρίδια, μύκητες, και στο μυκόπλασμα. Επιπλέον, τα εκχυλίσματα αυτά έχουν αντιοξειδωτικές και αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες.

Η ελευρωπαΐνη (OE) είναι το κύριο γλυκοσίδιο στις ελιές και είναι υπεύθυνη για την πικρή γεύση των προϊόντων της ελιάς.Είναι γνωστή ως ένα ισχυρό αντιοξειδωτικό και έχει σημαντικά οφέλη για την υγεία του ανθρώπου. Τα φύλλα της ελιάς είναι φθηνές πηγές ελευρωπαΐνης. Το επίπεδο ελευρωπαΐνη στα φύλλα ελιάς διαφέρει ανάλογα με την ποικιλία της ελιάς, την εποχή της συλλογής, το κλίμα, κλπ. Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη απλών και αποτελεσματικών μεθόδων εκχύλισης για την παραλαβεί της ελευρωπαΐνης είναι μεγάλης σημασίας.

Στόχος της παρούσας πειραματικής μελέτης είναι ο προσδιορισμός της αντιοξειδωτικής δράσεις των φύλλων ελιάς η οποία βασίζεται κυρίως στην ελευρωπαΐνη που περιέχεται στα φύλλα.

Στην παρούσα εργασία θα γίνουν εκχυλίσεις φρέσκων φύλλων ελιάς αλλά και φύλλων ελιάς που έχουν υποστεί ξήρανση με τη μέθοδο Solar Dryin και Air Drying σε θερμοκρασίες των 30° C ,50° C και 70°C .Θα μελετηθούν οι κινητικές ξήρανσης,θα προσδιοριστεί η σταθερά ξήρανσης k και το πώς αυτή επηρεάζει το ρυθμό ξήρανσης. Θα μελετηθεί επίσης η επίδραση της ξήρανσης στην απόδοση εκχύλισης και κατ'επέκταση στην αντιοξειδωτική δράση των φύλλων. Η συμβατική εκχύλιση, η εκχύλιση Soxhlet, η εκχύλιση με μικροκύματα (MAE) , η εκχύλιση με υπερήχους (UAE) καθώς και ο συνδυασμός MAE/ UAE είναι οι μέθοδοι εκχύλισης που θα πραγματοποιηθούν,χρησιμοποιώντας διάφορους διαλύτες όπως το νερό, τη μεθανόλη καθώς και σύτημα νερού/αιθανόλης. Θα συγκριθούν οι μέθοδοι ως προς την απόδοσή τους και τέλος θα ακολουθήσει μελέτη της αντιοξειδωτικής δράσης των εκχυλισμάτων.

ABSTRACT

The olive tree (*Olea europeaea*, Oleaceae) has historically provided huge economic and dietetic benefits to the Mediterranean basin. The excellent properties of olive biophenols (OBPs) are a consequence of their function in the olive tree (namely, reactivity against pathogens attack and response to insect injury)

Olive leaves extract (OLE) contains compounds with potent antimicrobial activities against bacteria, fungi, and mycoplasma .In addition, OLE has antioxidant and anti-inflammatory activities.

The excellent properties of OBPs have promoted active research on raw materials for their obtainment. The two main sources of OBPs are olive leaves and the waste from the olive oil industry.

Oleuropein (OE) —the most abundant BP in olive leaves— is the main glycoside in olive and is responsible for the bitter taste of olive products. OE is known as a strong antioxidant and it has shown to have important human health benefits. Olive leaves are whilst and cheap sources of OE. The OE level in olive leaves varies with olive variety, time of collection, climate, etc. Therefore, the development of simple and effective extraction methods for the preconcentration and accurate determination of OE is of great importance.

The aim of this experimental study is the verification of the antioxidant action of the olive leaves, which is mainly based on the eleuropaine contained in the leaves.

At this study extractions of fresh leaves and dried leaves via solar drying and air drying at 30°C,50°C and 70°C will be performed.The kinetic of drying will be studied, the drying coefficient will be verified and its interference to the drying rhythm. The effect of drying will be studied at the outcome of the extraction and moreover the antioxidant effect of the leaves. The conventional extraction, the Soxhet extraction, the microwave extaction (MAE), the ultrasound extraction (UAE) and the combination of MAE/UAE are the extraction methods performed utilizing various solvents as water, methanol and the water/ethanol system. The methods will be compared as for their outcome and, finally, a study of the antioxidant effect of the extractions will follow.

Πίνακας Περιεχομένων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ 7
ΠΕΡΙΛΗΨΗ 8
ABSTRACT 9
ΕΙΣΑΓΩΓΗ 12
ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 12

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 13

1. ΕΛΙΑ ΚΑΙ ΦΥΛΛΑ ΕΛΙΑΣ 13
1.1. Ιστορία 13
1.2 Ελαιόδεντρο, Συστατικά Φύλλων Ελιάς και Ιδιότητές τους 13
2. ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑΙ ΣΤΑ ΦΥΛΛΑ ΕΛΙΑΣ 14
2.1 Ελευρωπαΐνη 17
2.1.1 Αντιοξειδωτική δράση της ελευρωπαΐνης 17
2.1.2 Άλλες δράσεις ελευρωπαϊνης 18
3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΦΥΛΛΩΝ ΕΛΙΑΣ 19
3.1 ΞΗΡΑΝΣΗ 19
3.1.1 Ορισμός 19
3.1.2 Τρόποι ξήρανσης 19
3.1.3 Ενεργειακές Απαιτήσεις Ξήρανσης 20
3.1.4 Ξήρανση των τροφίμων 20
3.1.5 Καμπύλες ξήρανσης-Ρυθμός ξήρανσης 21
3.1.6 Χαρακτηριστική καμπύλη ξήρανσης 22
3.1.7 Ξηραντήρες και Ταξινόμηση Αυτών 23
3.1.8 Μερικά Παραδείγματα Ξηραντήρων 24
3.1.9 Ηλιακή Ξήρανση (solar drying) 25
3.1.10 Ξήρανση με ρεύμα αέρα (Air Drying) 25
3.1.11 Ξήρανση με κατάψυξη 26
3.1.12 Ξήρανση Φύλλων Ελιάς 27
4. ΕΚΧΥΛΙΣΗ 29
4.1 Ορισμός 29
4.2 Εκχύλιση φυσικών προιόντων πλούσιων σε φαινόλες 29
4.3 Εκχύλιση φύλλων ελιάς με συμβατικές μεθόδους 30
4.4 Στερεά-υγρή Εκχύλιση και Συμβατικές μέθοδοι Εκχύλισης 30
4.5 Εκχύλιση Φύλλων Ελιάς 31
4.5.1 Μέθοδος Soxhlet 32
4.5.2 Εκχύλιση με μικροκύματα - Μέθοδος MAE 32
4.5.3 Εκχύλιση με υπερήχους- Μέθοδος UAE 34
4.5.3.1 Ο μηχανισμός UAE 35
4.5.3.2 Διαλύτες που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο UAE 35
4.5.3.3 Διαμορφώσεις του αντιδραστήρα από άποψη σχεδιασμού 36
4.5.3.4 Επισκόπηση των διαφόρων εφαρμογών 37
4.5.3.5 Τρόποι βελτιστοποίησης την εκχύλισης (UAE) 37
4.5.4 Συνδυαστικές Μέθοδοι Εκχύλισης 38
4.5.4.1 Μερικά παραδείγματα συνδυαστικών μεθόδων εκχύλισης 39
5. ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ 40
5.1 Παράγοντες που επηραάζουν την αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων 42

5.1.1 Επίδραση του διαλύτη εκχύλισης *42*
5.1.2 Θερμοκρασία *42*
5.1.3 Επίδραση της συγκέντρωσης του εκχυλίσματος *42*
5.2 Η μέθοδος DPPH *43*

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 46
ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 46
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ 46
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 46
1. ΞΗΡΑΝΣΗ 46
1.1 Υπολογισμός Κινητικών Ξήρανσης *46*
1.2 Solar Drying *47*
1.3 Air Drying *49*
1.4 Υπολογισμός της περιεχόμενης υγρασίας στο δείγμα *52*
2. ΕΚΧΥΛΙΣΗ 53
2.1 Συμβατική Εκχύλιση (CE) *53*
2.2 Εκχύλιση Soxhlet *56*
2.3 Εκχύλιση Με Μικροκύματα (MAE) *59*
2.4 Εκχύλιση Με Υπερήχους (UAE) *66*
2.5 Σύγκριση MAE-UAE *72*
2.6 Συνδυαστική Εκχύλιση MAE/UAE *74*
3. ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ 76

Γ.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 82
1. ΞΗΡΑΝΣΗ 82
2. ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΚΑΙ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ 83

Δ. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΜΕΛΛΟΝ 84

Ε. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 84

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αν και το ελαιόλαδο είναι γνωστό για τη γεύση και τα οφέλη που προσφέρει στην υγεία, τα φύλλα της ελιάς έχουν χρησιμοποιηθεί παραδοσιακά ως μια λαϊκή θεραπεία/γιατροσόφι για την καταπολέμηση διάφορων ασθενειών.

Στην περιοχή της Μεσογείου, τα φύλλα της ελιάς είναι ένα από τα υποπροϊόντα της καλλιέργειας του ελαιώνα, μπορούν να βρεθούν σε υψηλές ποσότητες στις βιαομηχανίες παραγωγής ελαιόλαδου (10% του συνολικού βάρους των ελιών) και συσσωρεύονται κατά το κλάδεμα των δέντρων ελιάς. Τα φύλλα ελιάς θεωρούνται μια φθηνή πρώτη ύλη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια χρήσιμη πηγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας (φαινολικές ενώσεις).

Η χαμηλή συχνότητα των καρδιαγγειακών νοσημάτων και του καρκίνου στις χώρες της Μεσογείου έχει στρέψει την προσοχή των ερευνητών στη μεσογειακή διατροφή που αποτελείται μεταξύ άλλων από ελαιόλαδο και προϊόντα ελιάς.Πρόσφατες μελέτες σχετικά με τα ελαιόδεντρα έχουν δείξει τον πλούτο των φαινολικών ενώσεων κυρίως στα φύλλα της ελιάς.Πιο κοινές φαινολικές ενώσεις που περιέχονται στα φύλλα της ελιάς είναι ελευρωπαΐνη και υδροξυτυροσόλη, που έχουν υψηλή αντιοξειδωτική δράση.

Η ξήρανση είναι μια κρίσιμη διαδικασία στην επεξεργασία των φύλλων της ελιάς. Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης, τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος αλλάζουν σημαντικά λόγω της θερμικής κατεργασίας και μερικές φορές οι αλλαγές αυτές δεν είναι επιθυμητές.

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η παρούσα εργασία έχει σκοπό τη μελέτη της αντιοξειδωτικής δράσης των φύλλων ελιάς η οποία οφείλεται στις φαινολικές ενώσεις που περιέχονται στα φύλλα. Η μελέτη της αντιοξειδωτικής δράσης των φύλλων θα γίνει με τη μέθοδο DPPH καθώς τα εκχυλίσματα τα οποία περιέχουν τις φαινολικές ενώσεις θα φασματομετρηθούν. Επίσης στόχο έχει την μελέτη της επίδρασης ξήρανσης με διάφορες μεθόδους στην ποιότητα των εκχυλισμάτων.

Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Ελιά και Φύλλα Ελιάς

1.1. Ιστορία

Η ελιά (*Olea europaea*) είναι ένα αειθαλές δέντρο με επιμήκη φύλλα, παρούσα στην περιοχή της Μεσογείου για πάνω από 7000 χρόνια. Στην Ελλάδα και συγκεκριμένα στο νησί της Κρήτης, η καλλιέργειά του ξεκίνησε περίπου 3.500 π.Χ. Για περισσότερα από 2000 χρόνια, η ελιά εμφανίζεται στην ιστορία και τους μύθους ως σύμβολο ευημερίας, ειρήνης, γονιμότητας και της χαράς. Για το λόγο αυτό, πρωταθλητές των Ολυμπιακών Αγώνων στέφονταν με ένα στεφάνι φτιαγμένο από κλαδί δέντρου ελιάς.Το φύλλο της ελιάς είναι το πρώτο βότανο που αναφέρεται στη Βίβλο. Σε όλη την ιστορία του πολιτισμού , η ελιά υπήρξε μια σημαντική διατροφική και φαρμακευτική πηγή. Η πρώτη επίσημη αναφορά φαρμακευτικής χρήσης της έγινε το 1854, όταν αναφέρθηκε πως το εκχύλισμα του φύλλου της ελιάς ήταν αποτελεσματικό στην θεραπεία του πυρετού και της ελονοσίας.

Το ελαιόδενδρο (*Olea europeaea, Oleaceae*) έχει τεράστια οικονομικά και διαιτητικά οφέλη στην λεκάνη της Μεσογείου όπου το κλίμα της περιοχής αυτής ευνοεί την ανάπτυξή του.

1.2 Ελαιόδεντρο, Συστατικά Φύλλων Ελιάς και Ιδιότητές τους

Το ελαιόδεντρο (*Olea europaea L.* [*Family: Oleaceae*]) καλλιεργείται στην Μεσόγειο εδώ και πολλά χρόνια. Όχι μόνον το ελαιόλαδο, αλλά και τα φύλλα του χρησιμοποιούνται για ιατρικούς σκοπούς, όπου πρόσφατα αναφέρθηκαν στο Pharmacopoeia PhEur 5. Σε πολλές χώρες είναι γνωστό σαν παραδοσιακό "γιατροσόφι" για την υπέρταση και τον διαβήτη. Χρησιμοποιείται παραδοσιακά για να θεραπεύσει ρευματικές και νευραλγικές παθήσεις και επίσης να μαλακώσει μυηκούς πόνους και πόνους των αρθρώσεων.

Η ελιά (Olea europaea L.) συχνά εκτίθεται σε υψηλής περιεκτικότητας σε αλάτα έδαφος, κυρίως κατά την διάρκεια των μακρών και θερμών καλοκαιρινών μηνών. Η καλλιέργειά της συνεχώς επεκτείνεται σε αρδευόμενη γη εξαιτίας των αυξανόμενων αποδόσεων σοδιάς και κερδών, αλλά σε ορισμένες περιοχές η διαθεσιμότητα καλής ποιότητας αρδευτικού νερού είναι περιορισμένη και η χρήση γλυφού (αλατώδους) νερού είναι αναπόφευκτη.Τα ελαιόδεντρα παρουσιάζουν μέτρια ανεκτικότητα στα άλατα με διαφορές ανάμεσα στις καλλιεργούμενες ποικιλίες.

Επιδημιολογικές μελέτες δείχνουν αρκετά πειστικά ότι πληθυσμοί εντός της περιοχής της Μεσογείου απολαμβάνουν έναν υγιεινό τρόπο ζωής με μειωμένη συχνότητα εμφάνισης εκφυλιστικών νοσημάτων.Η τυπική μεσογειακή διατροφή παράγει λιγότερα περιστατικά σοβαρών ασθενειών, όπως ο καρκίνος και οι καρδιαγγειακές παθήσεις, παρά την υψηλή πρόσληψη λίπους. Η μεγάλη κατανάλωση φυτικών ινών, ψαριών, φρούτων, λαχανικών, και άλλων σημαντικών παραγόντων, όπως ελιές και ελαιόλαδο επιφέρουν σημαντικά οφέλη για την υγεία.Οι επιτραπέζιες ελιές αποτελούν βασικές συνιστώσες αυτού του είδους της διατροφής.Μια κατά συνήθεια υψηλή πρόσληψη επιτραπέζιων ελιών θα παράσχει μια συνεχή παροχή αντιοξειδωτικών (φαινολικό κλάσμα), τα οποία μπορούν να μετριάσουν το οξειδωτικό στρες μέσω της αναστολής της υπεροξείδωσης των λιπιδίων.

Η σχέση μεταξύ διατροφής και υγείας έχει οδηγήσει σε έντονη έρευνα των βιοδραστικών ενώσεων στα τρόφιμα. Το ελαιόλαδο, τα φύλλα ελιάς, και τα υποπροϊόντα της βιομηχανίας της ελιάς φαίνεται να είναι βασικά συστατικά και μπορεί να ευθύνονται εν μέρει για τις ιδιότητες που προάγουν την υγεία και παρατηρούνται μεταξύ των πληθυσμών της Μεσογείου, λόγω των αντιοξειδωτικών και αντιφλεγμονωδών ιδιοτήτων τους. Πρόσφατα, διαφορετικές μελέτες έχουν παρουσιάσει την αντιυπερτασική, αντικαρκινογονική

αντιφλεγμονώδη, υπογλυκαιμική, αντιμικροβιακή και υποχοληστερολαιμική δράση των φύλλων της ελιάς.Όλες αυτές οι θετικές επιδράσεις στην υγεία, φαίνεται να είναι συνδεδεμένες, τουλάχιστον εν μέρει με μια αντιοξειδωτική δράση,που σχετίζεται κυρίως με χαμηλού μοριακού βάρους πολυφαινόλες, όπως η ελευρωπαΐνη.Τα φύλλα της ελιάς θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν όχι μόνο σε φάρμακα, καλλυντικά, και φαρμακευτικά προϊόντα, αλλά επίσης και για να βελτιωθεί η διάρκεια ζωής των τροφίμων και να αναπτυχθούν τα λειτουργικά τρόφιμα. Στην πραγματικότητα, τα φύλλα της ελιάς αναμιγνύονται με υπερώριμες ελιές πριν από την επεξεργασία τους, για την παραγωγή ελαίων με μια πιο έντονη γεύση και μεγαλύτερη αντοχή στην οξείδωση ή χρησιμοποιούνται άμεσα ως συμπληρώματα ελαίων.Επίσης, φαινολικά εκχυλίσματα από φύλλα ελιάς έχουν ληφθεί για την παραγωγή δισκίων τα οποία διατίθενται στο εμπόριο ως διαιτητικά προϊόντα ή συμπληρώματα διατροφής.

Το κύριο συστατικό του φύλλου της ελιάς είναι η ελευρωπαΐνη, ένα από τα ιριδοειδή μονοτερπένια (τα φυτικά αιθέρια έλαια αποτελούνται κυρίως από τερπένια), που πιστεύεται ότι είναι υπεύθυνα για φαρμακολογικές επιδράσεις . Επιπλέον, τα φύλλα της ελιάς περιέχουν τριτερπένιο,φλαβονοειδή και χαλκόνες .Μια σειρά μελετών έχουν δημοσιευτεί αναφέροντας διαφορετικές φαρμακολογικές δράσεις των φύλλων της ελιάς και των συστατικών τους καθώς και μια γραμμική σχέση μεταξύ της περιεκτικότητας σε ελευρωπαΐνη και αντιοξειδωτικής δράσης των εκχυλισμάτων από τα φύλλα έχει αναφερθεί στο παρελθόν.

Τα φύλλα της ελιάς μπορούν να βρεθούν σε υψηλές ποσότητες στις βιαομηχανίες παραγωγής ελαιόλαδου (10% του συνολικού βάρους των ελιών) και συσσωρεύονται κατά το κλάδεμα των δέντρων ελιάς.Θεωρούνται μια φθηνή πρώτη ύλη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια χρήσιμη πηγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας (φαινολικές ενώσεις).Οι κύριες φαινολικές ενώσεις στα φύλλα της ελιάς είναι και οι γλυκοζυλιωμένες μορφές ελευρωπαΐνης και λιγστροσίδης. Έχει αναφερθεί ότι οι πολυφαινόλες είναι σε θέση να αποτρέψουν χαμηλής πυκνότητας λιποπρωτεϊνική οξείδωση,συσσωμάτωση των αιμοπεταλίων,αναστολή της λιποξυγενάσης και παραγωγή εικοσανοειδών.

2. Φαινολικές Ενώσεις Που Περιέχονται Στα Φύλλα Ελιάς

Οι OBPs (βιοφαινόλες που περιέχονται στην ελιά) περιλαμβάνουν μια μεγάλη ομάδα δευτερογενών μεταβολιτών (οι δευτερογενείς μεταβολίτες είναι χημικές ενώσεις με μικρό μοριακό βάρος που παράγονται από οργανισμούς (φυτά, φαιοφύκη, μύκητες, βακτήρια) και δεν φαίνεται να εμπλέκονται άμεσα στην ανάπτυξη ή στην αναπαραγωγή ενός οργανισμού) και εμφανίζουν έναν πλούτο τόσο δομικής ποικιλίας όσο και ποικιλίας των βασικών δραστηριοτήτων αυτών. Τα ευεργετικά οφέλη του παρθένου ελαιόλαδου, κυρίως λόγω της παρουσίας αυτών των βιοφαινολών έχουν μελετηθεί ευρέως τις τελευταίες δεκαετίες.
Οι εξαιρετικές ιδιότητες των OBPs έχουν προωθήσει ενεργά την έρευνα σχετικά με τις πρώτες ύλες για την απόκτηση τους. Οι δύο κύριες πηγές OBPs είναι τα φύλλα της ελιάς και τα απόβλητα από τη βιομηχανία ελαιολάδου, που είναι γνωστά ως ελαιοπυρήνας. Αυτό είναι ένα ρυπογόνο ημιστερεό υπόλειμμα που προκύπτει από τη εκχύλισης ελαιόλαδου. Ο ελαιοπυρήνας είναι μια φθηνή πηγή φυσικών αντιοξειδωτικών, σε συγκεντρώσεις μέχρι και 100 φορές υψηλότερες από ότι στο ελαιόλαδο γεγονός το οποίο είναι αποτέλεσμα της πολικής φύσης τόσο του ελαιοπυρήνα όσο και των OBPs, και της χαμηλής πολικότητας φύσης του λαδιού.

Παρ 'όλα αυτά, τα φύλλα ελιάς έχουν την υψηλότερη αντιοξειδωτική δράση μεταξύ των διαφόρων μερών του ελαιόδεντρου (λαμβάνοντας την ελευρωπαΐνη ως παράδειγμα OBPs, η περιεκτικότητά της στο ελαιόλαδο κυμαίνεται μεταξύ 0,005 και 0,12%, στον ελαιοπυρήνα έως 0,87% και στα φύλλα της ελιάς μεταξύ 1 και 14%).

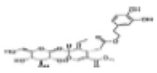
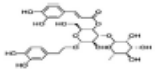
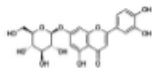
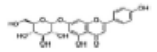
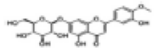
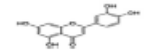
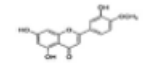
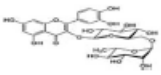
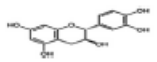
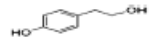
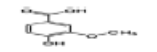
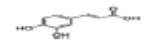
Οι πλέον σημαντικές κατηγορίες των φαινολικών ενώσεων στα φύλλα ελιάς περιλαμβάνουν τα φαινολικά οξέα, τις φαινολικές αλκοόλες, τα φλαβονοειδή και τα σεκοϊριδοειδή.Αρκετές μελέτες έχουν διερευνήσει την παρουσία ενός μεγάλου αριθμού φαινολικών ενώσεων στα φύλλα ελιάς.

Το φαινολικό προφίλ της ελιάς και των φύλλων της, ειδικότερα, είναι γνωστό ότι επηρεάζεται, μεταξύ άλλων, από τη γεωγραφική προέλευση και την ποικιλία.Πρόσφατα, πολλές μελέτες έχουν εξετάσει φύλλα ελιάς από διάφορες ποικιλίες χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές διαχωρισμού, π.χ. HPLC (reverse-phase HPLC with diode-array detection with or without coupling to mass spectrometry (MS)

Το φαινολικό κλάσμα των επιτραπέζιων ελιών είναι πολύ περίπλοκο και μπορεί να ποικίλει τόσο στην ποιότητα όσο και στην ποσότητα των φαινολικών ενώσεων. Η ελευρωπαΐνη είναι μια από τις φυτοχημικές ενώσεις. Αν και μέχρι τώρα οι περισσότερες μελέτες έχουν γίνει ίn vitro, ορισμένες στατιστικές μελέτες σε ανθρώπινους πληθυσμούς την χαρακτηρίζουν ως μία πολύ ευεργετική για την υγεία ένωση.Η βακτηριοκτόνος και βακτηριοστατική δραστηριότητα της ελεουροπαΐνης,καθώς και τα προϊόντα αποδόμησης της (όπως η υδροξυτυροσόλη),έχουν επίσης διερευνηθεί.

Ακολουθεί πίνακας των φαινολικών ενώσεων που περιέχονται στα φύλλα ελιάς.

Table 1. The phenolic groups in olive leaf extract (OLE) (Benavente-García *et al.*, 2000).

Group	Compound	Structure	Amount in OLE (%)	TEAC[a] of OLE (mM)
Oleuropeosides	Oleuropein		24.54	0.88 ± 0.09
	Verbascoside		11.11	1.02 ± 0.07
Flavones	Luteolin-7-glucoside		1.38	0.71 ± 0.04
	Apigenin-7-glucoside		1.37	0.42 ± 0.03
	Diosmetin-7-glucoside		0.54	0.64 ± 0.09
	Luteolin		0.21	2.25 ± 0.11
	Diosmetin		0.05	1.42 ± 0.07
Flavonols	Rutin		0.05	2.75 ± 0.05
Flavan-3-ols	Catechin		0.04	2.28 ± 0.04
Substituted phenols	Tyrosol		0.71	0.35 ± 0.05
	Hydroxytyrosol		1.46	1.57 ± 0.12
	Vanillin		0.05	0.13 ± 0.01
	Vanillic acid		0.63	0.67 ± 0.09
	Caffeic acid		0.34	1.37 ± 0.08

[a] Trolox equivalent antioxidant capacity.

Οι φαινολικές ενώσεις των φύλλων ελιάς έχουν ισχυρή προστατευτική δράση έναντι της οξείδωσης του λαδιού. Μάλιστα, αναφέρθηκε ότι ο εμπλουτισμός με εκχύλισμα από 1 κιλό φύλλα είναι επαρκής για την εξασφάλιση 50-320 λίτρων εξευγενισμένου ελαιόλαδου με παρόμοια σταθερότητα όπως του παρθένου ελαιόλαδου.Παρομοίως, αναφέρθηκε ότι φαινολικά εκχυλίσματα που λαμβάνονται από το φυτό της ελιάς (καρπούς, φύλλα και πυρηνέλαιο)παρουσίασαν αξιοσημείωτη αντιοξειδωτική δράση στην επιβράδυνση της οξείδωσης (τάγγισμα) του ηλιελαίου.

Η συγκέντρωση της ελευρωπαΐνης και της υδροξυτυροσόλης εξαρτάται από το βαθμό της ωρίμανσης και τη μεθόδου επεξεργασίας του καρπού της ελιάς μέχρι να γίνει βρώσιμος. Οι πιο σημαντικές αλλαγές στο φαινολικό κλάσμα οφείλονται στην εξάντληση της ελευρωπαΐνης και στην αύξησης της συγκέντρωσης της τυροσόλης και υδροξυτυροσόλης κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του καρπού της ελιάς.

2.1 Ελευρωπαΐνη

Η Ελευρωπαΐνη είναι το πρώτο σεκοϊριδοειδή με δομή αναγνωρισμένη το 1958. Αποτελεί την πιο σημαντική φαινολική ένωση στις ποικιλίες της ελιάς και μπορεί να φθάσει συγκεντρώσεις της τάξεως των 140 mg/g ξηράς ουσίας σε νεαρές ελιές και 60–90 mg/g ξηράς ουσία στα φύλλα ελιάς.Ακόμα,αποτελεί το κύριο γλυκοσίδιο στις ελιές και είναι υπεύθυνη για την πικρή γεύση των ανώριμων και των μη επεξεργασμένων ελιών. Χημικώς, η ελευρωπαΐνη είναι ο εστέρας του ελενολικού οξέος και της 3,4-διϋδροξυφαινυλικής αιθανόλης, και έχει ευεργετικές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία, όπως αντιοξειδωτικές, αντιαρτηριοσκληρωτικές, αντικαρκινικές, αντιφλεγμονώδεις και αντιμικροβιακές ιδιότητες. Πρόσφατα, η ελευρωπαΐνη παρουσίασε νευροπροστατευτική δράση με τον σχηματισμό ενός μη ομοιοπολικού συμπλόκου με το πεπτίδιο Αβ, το οποίο είναι ένα βασικό και κοινό χαρακτηριστικό πολλών εκφυλιστικών ασθενειών όπως η νόσος Αλτσχάιμερ και το Πάρκινσον. Έτσι, μεγάλο μέρος της έρευνας έχει στραφεί στο ελαιόλαδο, στην προσπάθεια να προσκομίσει αποδεικτικά στοιχεία για τα οφέλη της κατανάλωσής του για την υγεία και να στηρίξει επιστημονικά την υιοθέτηση της παραδοσιακής Μεσογειακής διατροφής ως πρότυπο υγιεινής διατροφής.

Κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης των φρούτων ή ως αποτέλεσμα της επεξεργασίας της ελιάς (όπως η παραγωγή ελαιολάδου), λαμβάνουν χώρα χημικές και ενζυμικές αντιδράσεις οι οποίες μειώνουν τη συγκέντρωση ελευρωπαΐνης και αυξάνουν τη συγκέντρωση της υδροξυτυροσόλης, που είναι το κύριο προϊόν της αποδόμησης της ελευρωπαΐνης. Το μόριο της ελευρωπαΐνης αποτελείται από τρεις δομικές υπομονάδες: μια πολυφαινόλη-την υδροξυτυροσόλη(HT)-ένα σεκοϊριδοειδές που ονομάζεται ελενολικό οξύ και ένα μόριο γλυκόζης.

Στην ανάπτυξη του καρπού της ελιάς, συνήθως διακρίνονται τρεις φάσεις: μια φάση ανάπτυξης κατά την οποία παρουσιάζεται συσσώρευση ελευρωπαΐνης, μια πράσινη φάση ωρίμανσης που συμπίπτει με μείωση των επιπέδων της χλωροφύλλης και της ελευρωπαΐνης, και μια μαύρη φάση ωρίμανσης που χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση των ανθοκυανινών, κατά την οποία το επίπεδο ελευρωπαΐνης συνεχίζει να μειώνεται. Ως εκ τούτου η ελευρωπαΐνη είναι πολύ πλούσια στα αρχικά στάδια: στους νεαρούς καρπούς μπορεί να φτάσει το 14% της ξηράς ύλης.Στις μαύρες ποικιλίες το επιπεδο μειώνεται γρήγορα κατά την ωρίμανση.Σε μερικές ποικιλίες (*Oeuropaea var leccino*) μπορεί ακόμη και να μηδενιστεί όταν αυτές είναι εντελώς μαύρες.

Λόγω της αλληλεπίδρασής της με την οξειδάση πολυφαινόλης (PPO; EC 1.10.3.2) η ελευρωπαΐνη συμμετέχει επίσης στην αμαύρωση που παρουσιάζεται στις πράσινες επιτραπέζιες ελιές, είτε μετά από τραυματισμό κατά τη διάρκεια της συγκομιδής ή κατά τη διάρκεια των μετέπειτα τεχνικών επεξεργασιών. Η ένωση PPO συνδέεται με τις μεμβράνες του χλωροπλάστη, και γίνεται όλο και περισσότερο διαλυτή κατά την ωρίμανση. Επομένως, ο βαθμός της αμαύρωσης ποικίλλει σημαντικά ανάλογα με το στάδιο της φυσιολογικής ανάπτυξης του καρπού. Η αμαύρωση βρέθηκε να συσχετίζεται με το περιεχόμενο της ελευρωπαΐνης και όχι με την PPO δραστηριότητα.

2.1.1 Αντιοξειδωτική δράση της ελευρωπαΐνης

Οι Visioli και Galli ανέφεραν ότι η ελευρωπαΐνη ανέστειλε αποτελεσματικά τον θειικό χαλκό ($CuSO4$) που προκαλεί οξείδωση της λιποπρωτεΐνης που είναι πλούσια σε χοληστερόλη

(LDL).Το 2002 και 2006, οι Visioli et al. (2002, 2006) τεκμηρίωσαν ότι η ελευρωπαΐνη ασκεί ισχυρή αντιοξειδωτική δράση. Σύμφωνα με τους De la Puerta et al. (2001), η ελευρωπαΐνη, έχει την ικανότητα να δεσμεύει το μονοξείδιο του αζώτου και να προκαλεί μια αύξηση στην παραγωγή της iNOS(οικογένεια ενζύμων που καταλύουν την παραγωγή του νιτρικού οξειδίου)στο κύτταρο.

Ο Coni και η ερευνητική του ομάδα (Coni et al., 2000) σε μία έρευνα στα κουνέλια βρήκε ότι η προσθήκη 10%(w/w) έξτρα παρθένου ελαιόλαδου και 7 mg/kg ελευρωπαΐνης στη διατροφή μειώνει τα επίπεδα της ολικής χοληστερόλης και αυξάνει την ικανότητα της LDL να αντισταθεί στην οξείδωση.

Οι Visioli et al. (2000) απέδειξαν ότι η χορήγηση των κατεχολικών φαινολικών ενώσεων από ελαιόλαδο, η ελευρωπαΐνη, μείωσε, κατά έναν δοσο-εξαρτώμενο τρόπο, την ουρική έκκριση του 8-iso-PGF2a(Το ισοπροπάνιο 8-iso-PGF2α του πλάσματος θεωρείται ο πλέον αξιόπιστος βιοχημικός δείκτης σε καταστάσεις με έντονη λιπιδική υπεροξείδωση και αυξημένο οξειδωτικό στρες λόγω υπέρπαραγωγης ελευθέρων ριζών(κυρίως οξυγόνου και αζότου).Αυτό υποδηλώνει μείωση της λιπιδικής υπεροξείδωσης in vivo.

2.1.2 Άλλες δράσεις ελευρωπαΐνης

- ***Καρδιοπροστατευτική δράση της ελευρωπαΐνης***

Πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι η ελευρωπαΐνη μειώνει την έκταση του εμφράγματος, μειώνει τα επίπεδα της χοληστερόλης και παρουσιάζει σημαντικές αντιοξειδωτικές ιδιότητες κατά την επαναιμάτωση. Ερευνώντας παραπέρα τον μηχανισμό δράσης της ελευρωπαίνης βρέθηκε ότι η χρόνια χορήγησή της μείωσε σημαντικά τους ενδοκυττάριους βιοδείκτες του οξειδωτικού και nitrosative stress, και προκάλεσε ενδοκυττάριες μεταβολές παρόμοιες της ισχαιμικής προετοιμασίας. Παραπέρα η ελευρωπαίνη εμφάνισε προστατευτική δράση στην οξεία τοξικότητα που επάγεται από αδριαμυκίνη σε επίμυες μέσω αντιοξειδωτικού μηχανισμού και μέσω μείωσης της έκφρασης της iNOS στα καρδιομυοκύτταρα. Η ελευρωπαΐνη προλαμβάνει επιτυχώς την επαγόμενη από την DXR καρδιακή ανεπάρκεια όπως φαίνεται από ιστοπαθολογική εξέταση. Αυτές είναι οι πρώτες πειραματικές μελέτες in vivo που εισάγουν την πιθανότητα χρήσης της ελευρωπαίνης στην καρδιά.

- ***Αντιφλεγμονώδη δράση της ελευρωπαΐνης***

Οι Visioli et al.(1998) έδειξαν ότι η ελευρωπαΐνη αυξάνει την παραγωγή του μονοξείδιου του αζώτου (NO) σε μακροφάγα αυξάνοντας έτσι τη λειτουργική δραστηριότητα των ανοσοποιητικών αυτών κυττάρων Είναι ευρέως γνωστό ότι η ελευρωπαΐνη παρουσιάζει αντιφλεγμονώδεις επιδράσεις αναστέλλοντας τη δραστηριότητα της λιποξυγενάσης.

- ***Αντιυπερτασική δράση της ελευρωπαΐνης***

Μελέτες σε ζώα έδειξαν ότι το υδατικό και αιθανολικού εκχύλισμα των φύλλων ελιάς (OLE) που χορηγήθηκε σε υπερτασικούς αρουραίους σε δόσεις που κυμαίνονταν από 100 έως 1000 mg/kg για 2-6 εβδομάδες μείωσαν σημαντικά τη μέση αρτηριακή πίεση και τον καρδιακό ρυθμό.Μια άλλη μελέτη σε ζώα έδειξε ότι η χορήγηση μεθανολικού OLE (που περιείχε ελευρωπαΐνη) σε ευαίσθητους στο αλάτι, γενετικά υπερτασικούς αρουραίους σε δόση των 60 mg/kg του βάρους των , για 6 εβδομάδες εμπόδισε την ανάπτυξη σοβαρής υπέρτασης και αρτηριοσκλήρωσης και βελτίωσε την αντοχή στην ινσουλίνη.

Μια κλινική δοκιμή(n=30)ανέφερε σημαντικές μειώσεις της αρτηριακής πίεσης σε υπερτασικούς ασθενείς που έλαβαν 400mg υδατικό OLE τέσσερις φορές την ημέρα για 3

μήνες.

Πρόσφατα οι Dell'Agli et al. (2008) ανέφεραν ότι οι φαινόλες του ελαιολάδου αναστέλλουν την συσσώρευση αιμοπεταλίων μέσω του cAMP-PDE ανασταλτικού μηχανισμού σε δείγμα φλεβικού αίματος από υγιή εθελοντές.

- ***Νευροπροστατευτική δραση της Ελευρωπαίνης***

Σύμφωνα με τη θεωρία των ελευθέρων ριζών, η γήρανση είναι το αποτέλεσμα της οξειδωτική βλάβης, κυρίως στα μιτοχόνδρια,κατά τη διάρκεια ζωής. Οι μεμβράνες των μιτοχονδρίων είναι πολύ ευαίσθητες στην επίθεση των ελεύθερων ριζών λόγω της παρουσίας του διπλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα στις λιπιδικές ουρές των φωσφολιπιδίων τους, που οδηγεί στην δημιουργία των γνωστικών και νευροεκφυλιστικών ασθενειών. Επιδημιολογικές μελέτες καθώς και μελέτες in vitro επεσήμαναν τις θετικές επιπτώσεις των φυσικών εκχυλισμάτων πολυφαινολών στη συχνότητα εμφάνισης διαταραχών που συνδέονται με την ηλικία, όπως η άνοια. Σε μια μελέτη αναφέρθηκε ότι η ελευρωπαΐνη, αξιολογήθηκε ως προς την μείωση ή ακόμη και την πρόληψη της συσσώρευσης Ab που συνδέεται με τη νόσο του Alzheimer (AD).

3. Μέθοδοι Προεπεξεργασίας Φύλλων Ελιάς

3.1 ΞΗΡΑΝΣΗ

3.1.1 Ορισμός

Ξήρανση ορίζεται ως η διαδικασία της αφαίρεσης της υγρασίας από ένα προϊόν η οποία μπορεί να εφαρμοστεί σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, η υγρασία του εσωτερικού του προϊόντος φέρεται στην επιφάνεια με ένα σταθερό ρυθμό και απομακρύνεται ως υδρατμοί. Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει έναν αργό ρυθμό ξήρανσης, και η διαδικασία ξήρανσης σχετίζεται με τις ιδιότητες του υλικού που πρέπει να ξηρανθεί. Ξήρανση διαφόρων υλικών, όπως αερίων , υγρών ή στερεών, μπορεί να επιτευχθεί με διάφορες μεθόδους.

Λόγω της μεγάλης ποικιλίας υλικών που ξηραίνονται στα εμπορικά μηχανήματα και των πολλών τύπων μηχανημάτων που χρησιμοποιούνται, δεν υπάρχει μια απλή θεωρία ξήρανσης που να καλύπτει όλα τα υλικά και όλα τα είδη ξηραντήρων. Οι διαφορές στο σχήμα και το μέγεθος του στοκ , στην υγρασία ισορροπίας , στο μηχανισμό ροής της υγρασίας μέσα από το στερεό και στη μέθοδο παροχής της απαιτούμενης θερμότητας κάνουν αδύνατη την ενιαία αντιμετώπιση του θέματος.

3.1.2 Τρόποι ξήρανσης

Η ξήρανση μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση χημικών ξηραντικών, με χημική αποσύνθεση της υγρασίας του υλικού, ή με κατάψυξη με τη χρήση υγρών και στερεών. Μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί μηχανικά με συμπίεση , βαρύτητα, ή φυγόκεντρες δυνάμεις. Ωστόσο, η πιο κοινή μέθοδος ξηράνσεως, ιδίως για τα γεωργικά προϊόντα, είναι η θερμική ξήρανση, η οποία περιλαμβάνει την ταυτόχρονη μεταφορά θερμότητας και μάζας. Θερμική ξήρανση χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανικές και γεωργικές διεργασίες. Για παράδειγμα, οι καλλιέργειες όπως οι ελαιούχοι σπόροι , το καρότο, κάποια βοτάνων και μπαχαρικά, καθώς και τα λαχανικά ξηραίνονται χρησιμοποιώντας θερμαινόμενο αέρα.

Παραδείγματα θερμικής ξήρανσης στη βιομηχανία περιλαμβάνουν την ξήρανση των τούβλων, δέρματος, ξύλου και ξυλείας, κλωστοϋφαντουργίας,το τσάι, και τα γαλακτοκομικά προϊόντα. Η κατανάλωση ενέργειας σε αυτές τις βιομηχανίες είναι υψηλή και εξαρτάται ως επί το πλείστον από τα υλικά τα οποία ξηραίνονται καθώς και από την τεχνολογία που χρησιμοποιείται στη διαδικασία ξήρανσης.

Τα κυριότερα είδη της ξήρανσης είναι :

- Ξήρανση σε ρεύμα αέρα
- Ξήρανση με μικροκύματα
- Ξήρανση υπό κενό
- Ξήρανση με κατάψυξη

3.1.3 Ενεργειακές Απαιτήσεις Ξήρανσης

Η απαίτηση ενέργειας για την ξήρανση μπορεί να παρέχεται από διάφορες πηγές, όπως την ηλεκτρική ενέργεια, τα ορυκτά καύσιμα, το φυσικό αέριο, το ξύλο, και την ηλιακή ενέργεια. Αν και η χρήση της ηλιακής ενέργειας για την ξήρανση υπήρχε από την αρχαιότητα, δεν χρησιμοποιείται ευρέως, ιδιαίτερα στο βιομηχανικό τομέα. Λαμβάνοντας υπόψη την ταχεία εξάντληση των φυσικών πόρων και των καυσίμων λόγω του αυξανόμενου κόστους των ορυκτών καυσίμων, η ηλιακή ξήρανση αναμένεται να καταστεί απαραίτητη στο μέλλον. Επιπλέον, τα περιβαλλοντικά ζητήματα και οι ζημίες που προκαλούνται από τον άνθρωπο οφειλόμενες στην αύξηση της κατανάλωσης ορυκτών καυσίμων θα παρακινήσει τις κυβερνήσεις και τις βιομηχανίες να χρησιμοποιούν ανανεώσιμες πηγές ενέργειας ως έναν καθαρό και βιώσιμο πόρο, όπως τη χρήση της ηλιακής ενέργειας για την ξήρανση. Οι πολυάριθμες εφαρμογές ηλιακής ξήρανσης ταξινομούνται σε δύο κύριες κατηγορίες, τη γεωργική και τη βιομηχανική. Πολλά οφέλη θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν από την ηλιακή ενέργεια για την ξήρανση. Η ηλιακή ενέργεια επιτρέπει τις βιομηχανίες και τους γεωργικούς τομείς να τροποποιήσουν τις ενεργειακές τους ανάγκες, να βελτιώσουν την ενεργειακή τους σταθερότητα, και να αυξήσουν την ενεργειακή βιωσιμότητα, τα οποία οδηγούν σε βελτίωση της απόδοσης του συστήματος.

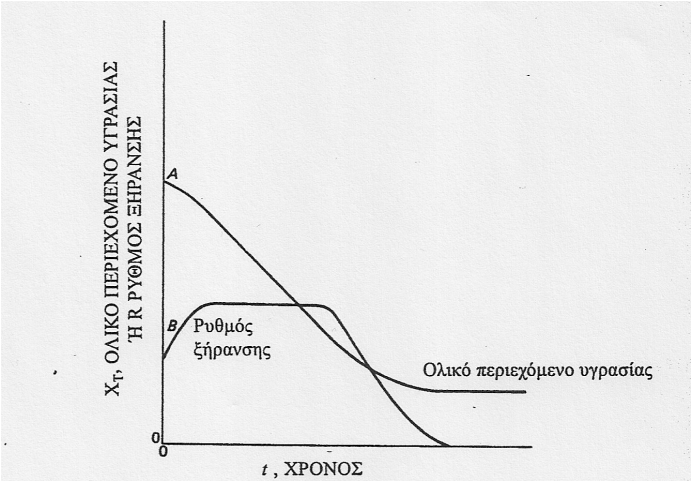
3.1.4 Ξήρανση των τροφίμων

Ο περιορισμός της ανάπτυξης και δράσης των μικροοργανισμών μπορεί να επιτευχθεί με μείωση του διαθέσιμου νερού. Στην ξήρανση των τροφίμων επιδιώκεται η απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του νερού που περιέχουν αυτά ώστε να σταματούν πρακτικά οι μικροβιακές δράσεις. Επί πλέον της συντήρησης του τροφίμου η ξήρανση μπορεί να έχει και άλλους στόχους, όπως η μείωση του όγκου που διευκολύνει τη μεταφορά και την αποθήκευση, ή η παρασκευή προϊόντων κατάλληλων για χρήση π.χ. μίγματα για κέικ, για σούπες κ.ά.

Διεργασίες αφυδάτωσης χρησιμοποιούνται ευρέως για τη διατήρηση των τροφίμων, δεδομένου ότι η απομάκρυνση του νερού ελαχιστοποιεί την μικροβιακή αλλοίωση και εμποδίζει τις φυσικές μεταβολές και χημικές αντιδράσεις των ενώσεων των τροφίμων κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης.Αφυδατωμένα προϊόντα τροφίμων λαμβάνονται εύκολα και διατηρούν τα χαρακτηριστικά των φυσικών προϊόντων.Η διαδικασία ξηράνσεως περιλαμβάνει ταυτόχρονη μεταφορά θερμότητας και μάζας, φαινόμενα τα οποία προκαλούν σημαντικές αλλαγές στην φυσική και χημική σύνθεση καθώς και στη δομή των προϊόντων διατροφής, ανάλογα με τους μηχανισμούς μεταφοράς που εφαρμόζονται. Ως εκ τούτου, η

μικροδομή και μορφολογία των τροφίμων και κατ'επέκταση η ποιότητα του τελικού προϊόντος, σχετίζονται με τη μέθοδο ξήρανσης.

Ο όρος ξήρανση (drying) στη βιομηχανία τροφίμων χρησιμοποιείται για τη διεργασία στην οποία η απομάκρυνση νερού από το τρόφιμο γίνεται με εξάτμιση. Διαφέρει από τη συμπύκνωση (concentration) ως προς το τελικό περιεχόμενο νερού στο τρόφιμο, το οποίο είναι χαμηλότερο στην περίπτωση της ξήρανσης. Αντί του όρου ξήρανση πολλές φορές χρησιμοποιείται ο όρος αφυδάτωση (dehydration), αν και ο όρος αυτός αποδίδει καλύτερα την πλήρη απομάκρυνση νερού από το τρόφιμο.



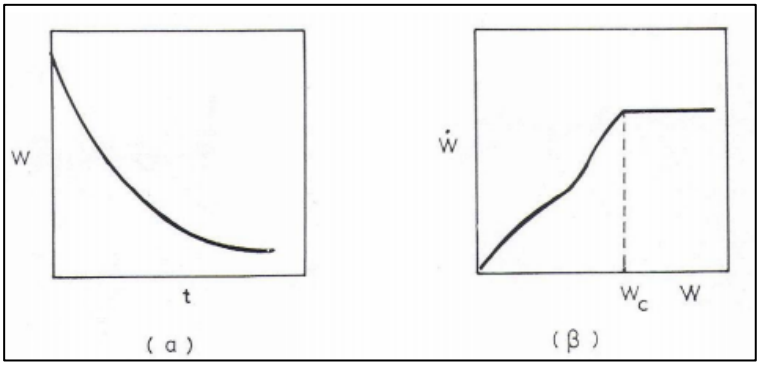
Εικόνα 1 Τυπικά διαγράμματα ολικού περιεχομένου υγρασίας και ρυθμού ξήρανσης ως προς το χρόνο ξήρανσης

Η ξήρανση των περισσότερων τροφίμων γίνεται με θέρμανση. Επομένως είναι μία διεργασία στην οποία εμπλέκεται μεταφορά μάζας (νερού) από το τρόφιμο προς το περιβάλλον και μεταφορά θερμότητας από το μέσον θέρμανσης προς το τρόφιμο. Γίνεται σε ξηραντήρες διαφόρων τύπων, στους οποίους ο μηχανισμός μεταφοράς θερμότητας προς το προϊόν και μεταφοράς μάζας από το προϊόν διαφέρει. Η τεχνική της φυσικής ξήρανσης στον αέρα έχει περιορισμένες εφαρμογές. Στην ξήρανση των τροφίμων ισχύουν οι βασικές αρχές που διέπουν την ξήρανση οποιουδήποτε άλλου προϊόντος. Οι ιδιαιτερότητες των τροφίμων σχετίζονται με το ρόλο του νερού σε αυτά και την ευαισθησία των συστατικών και των ποιοτικών χαρακτηριστικών τους στις θερμικές διεργασίες.

3.1.5 Καμπύλες ξήρανσης-Ρυθμός ξήρανσης

Οι καμπύλες ξήρανσης κατασκευάζονται με βάση πειραματικά δεδομένα υγρασίας- χρόνου που λαμβάνονται κατά την ξήρανση υλικών . Κατά την ξήρανση προσδιορίζεται η υγρασία του τροφίμου , εκφρασμένη συνήθως σε ξηρή βάση, σε διάφορες χρονικές στιγμές και η υγρασία ισορροπίας . Με βάση αυτά τα δεδομένα κατασκευάζεται η καμπύλη ξήρανσης με τεταγμένη την υγρασία του τροφίμου ή την ελεύθερη υγρασία αυτού και τετμημένη το χρόνο ξήρανσης. Με αριθμητική διαφόρηση των πειραματικών δεδομένων προκύπτει ο ρυθμός ξήρανσης δηλαδή η μεταβολή της υγρασίας ως προς το χρόνο ξήρανσης και η καμπύλη του ρυθμού ξήρανσης δίνει τη μεταβολή του ρυθμού ξήρανσης ως συνάρτηση της υγρασίας ή της ελεύθερης υγρασίας. Τυπικές μορφές αυτών των καμπυλών δίνονται στην εικόνα2 (α,β). Στην εικόνα φαίνεται ο αρχικός σταθερός ρυθμός ξήρανσης που ακολουθούν τα περισσότερα

προϊόντα, ακολουθούμενος από μειωνόμενο ρυθμό ξήρανσης. Το σημείο στο οποίο παρατηρείται αυτή η μεταβολή του ρυθμού ξήρανσης καλείται κρίσιμη περιεκτικότητα σε υγρασία (w_c). Η καμπύλη του ρυθμού ξήρανσης μπορεί να εμφανίσει ένα αρχικό τμήμα αυξανόμενου ρυθμού εάν το προϊόν εισέρθει στον ξηραντήρα σε χαμηλή θερμοκρασία. Όσο η υγρασία πλησιάζει προς την υγρασία ισορροπίας του προϊόντος ο ρυθμός ξήρανσης μειώνεται περισσότερο τείνοντας στην τιμή 0.



Εικόνα 2 Καμπύλες ξήρανσης (α) και ρυθμού ξήρανσης(β)

Περίοδος σταθερού ρυθμού ξήρανσης:

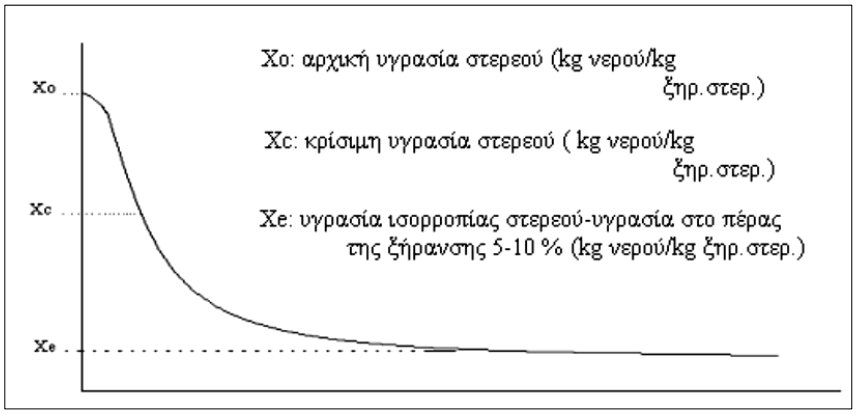
Κατά την περίοδο του σταθερού ρυθμού ξήρανσης η επιφάνεια του προϊόντος είναι κορεσμένη με νερό και η απομάκρυνση της υγρασίας ελέγχεται από το ρυθμό εξάτμισης του νερού από την επιφάνεια προς τον περιβάλλοντα χώρο. Η περίοδος αυτή διαρκεί όσο η μεταφορά υγρασίας προς την επιφάνεια είναι ταχύτερη από την εξάτμιση από την επιφάνεια.

Περίοδος μειωνόμενου ρυθμού ξήρανσης:

Η μεταφορά υγρασίας προς την επιφάνεια του τροφίμου είναι το ελέγχον στάδιο και η επιφάνεια δεν είναι πια κορεσμένη με νερό. Η περίοδος του μειωνόμενου ρυθμού ξήρανσης αρχίζει σε υγρασία χαμηλότερη από την κρίσιμη υγρασία και ο ρυθμός ξήρανσης σε αυτή μπορεί να μειώνεται γραμμικά με την υγρασία.

3.1.6 Χαρακτηριστική καμπύλη ξήρανσης

Στην παρακάτω εικόνα, παρουσιάζεται μία τυπική καμπύλη μεταβολής υγρασίας του στερεού με το χρόνο.



Εικόνα 3 Μεταβολή της υγρασίας του στερεού με το χρόνο

Η εξίσωση που περιγράφει το φαινόμενο της ξήρανσης είναι απλή, γεγονός ιδιαίτερα επιθυμητό στο σχεδιασμό ξηραντήρα, όπου απαιτούνται επαναληπτικοί υπολογισμοί.

- $\frac{dX}{dt}=K(X- Xe)$

Ολοκληρώνοντας έχουμε:

$X = Xe + (Xo - Xe) \exp(-K t)$

K: σταθερά ξήρανσης (s^{-1}), περιγράφει την κινητική της ξήρανσης.

Η εκθετική καμπύλη υγρασίας χρόνου αποτελεί τη χαρακτηριστική καμπύλη του φαινομένου.

3.1.7 Ξηραντήρες και Ταξινόμηση Αυτών

Δεν υπάρχει απλός τρόπος κατάταξης των μηχανιμάτων ξήρανσης. Κάποιοι ξηραντήρες είναι συνεχείς , ενώ κάποιοι άλλοι ασυνεχείς, κάποιοι αναδεύουν τα στερεά, κάποιοι όχι. Ορισμένοι ξηραντήρες μπορούν να χειριστούν σχεδόν όλα τα είδη υλικών , ενώ ορισμένοι άλλοι περιορίζονται σε συγκεκριμένους τύπους τροφοδοσίας.

Μπορεί να γίνει ένας κύριος διαχωρισμός ανάμεσα σε (1) ξηραντήρες στους οποίους το στερεό εκτίθεται απ' ευθείας σε ένα θερμό αέριο (συνήθως αέρα) και (2) ξηραντήρες στους οποίους μεταφέρεται θερμότητα στο στερεό από ένα εξωτερικό μέσο, όπως συμπυκνωμένο υδρατμό, συνήθως μέσω μιας μεταλλικής επιφάνειας που βρίσκεται σε επαφή με το στερεό και (3) ξηραντήρες που θερμαίνονται με διηλεκτρική ή ακτινοβόλα ενέργεια ή ενέργεια μικροκυμάτων. Οι ξηραντήρες που εκθέτουν τα στερεά στο θερμό αέριο ονομάζονται αδιαβατικοί ή άμεσοι ξηραντήρες. Οι ξηραντήρες στους οποίους η θερμότητα μεταφέρεται από ένα εξωτερικό μέσο ονομάζονται μη αδιαβατικοί ή έμμεσοι. Οι μη αδιαβατικοί ξηραντήρες διαφέρουν κυρίως στους τρόπους με τους οποίους εκτίθενται τα στερεά στη θερμή επιφάνεια ή σε οποιαδήποτε άλλη πηγή θερμότητας.

Στους αδιαβατικούς ξηραντήρες η θερμότητα εξάτμισης παρέχεται από ρεύμα αέρα το οποίο απάγει συγχρόνως την εξατμιζόμενη υγρασία. Κατά την περίοδο του σταθερού ρυθμού ξήρανσης η θερμοκρασία του τροφίμου παραμένει κατά προσέγγιση ίση με τη θερμοκρασία υγρού θερμομέτρου. Στους μη αδιαβατικούς ξηραντήρες η θερμότητα παρέχεται στο προϊόν με ακτινοβολία ή με αγωγή μέσω επαφής με μία επιφάνεια. Η θερμοκρασία της επιφάνειας

του προϊόντος που βρίσκεται σε επαφή με την πηγή θερμότητας αυξάνει και οι υδρατμοί απομακρύνονται με κενό ή με κάποιο αέριο.

Οι αδιαβατικοί ξηραντήρες χωρίζονται περεταίρω σε:

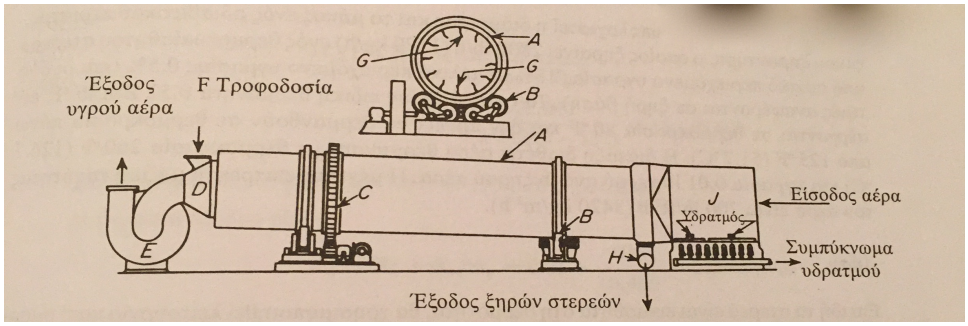
- ξηραντήρες με ρεύμα αέρα (το οποίο συνήθως περνά υπεράνω της επιφάνειας του προς ξήρανση τροφίμου)
- ξηραντήρες με αιώρηση μικρότατων σταγονιδίων τροφίμου σε ρεύμα αέρα

Οι ξηραντήρες με αιώρηση σε αέρα περιλαμβάνουν τους ξηραντήρες με ψεκασμό, τους ξηραντήρες πνευματικής μεταφοράς και τους ξηραντήρες ρευστοστερεάς κλίνης.

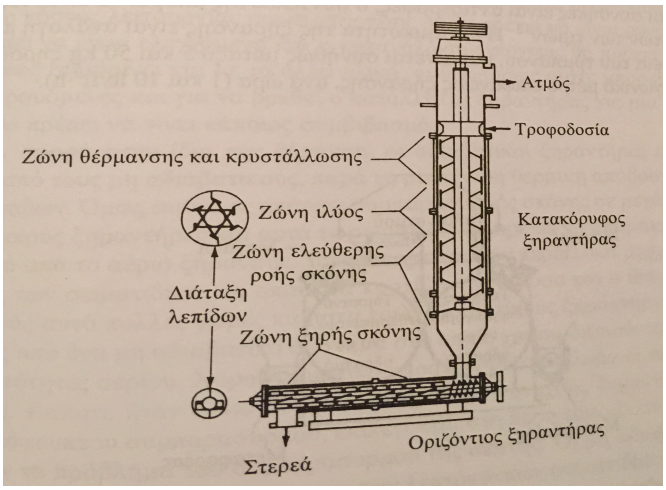
Οι κύριοι μη αδιαβατικοί ξηραντήρες που χρησιμοποιούνται για ξήρανση τροφίμων είναι :

- οι ξηραντήρες τυμπάνου
- οι ξηραντήρες κενού
- οι θάλαμοι ξήρανσης υπό

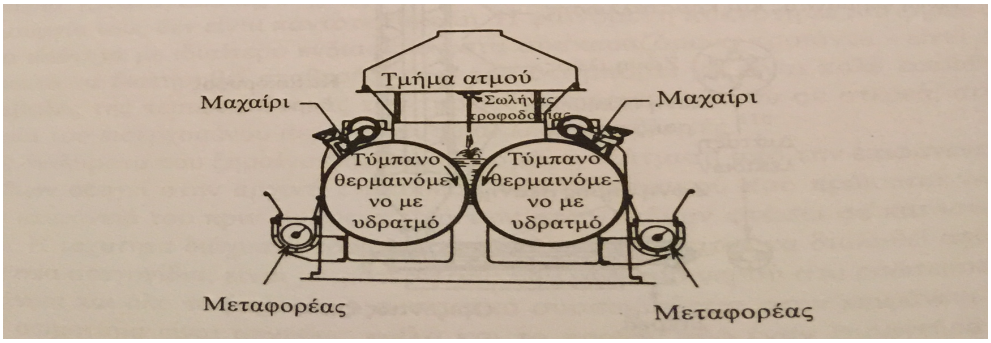
3.1.8 Μερικά Παραδείγματα Ξηραντήρων



Εικόνα 4 Περιστροφικός Ξηραντήρας με αντιρροή, θερμαινόμενος με αέρα. A: Κέλυφος ξηραντήρα, B : κύλινδροι στήριξης κελύφους , C : γρανάζι κίνησης , D : χοάνη απομάκρυνσης αέρα , E : ανεμιστήρας απομάκρυνσης , F : αγωγός τροφοδοσίας , G : στοιχεία ανύψωσης , H : απομάκρυνση προϊόντος , J : θερμαντήρας αέρα



Εικόνα 5 Ξηραντήρας λεπτού υμένα "Combi"



Εικόνα 6 Ξηραντήρας λεπτού τυμπάνου με κεντρική τροφοδοσία

3.1.9 Ηλιακή Ξήρανση (solar drying)

Η ηλιακή ξήρανση αγροτικών και άλλων προϊόντων αποτελεί μια σχετικά απλή εφαρμογή της ηλιακής ενέργειας, η οποία βρίσκει εφαρμογές σε διάφορες χώρες.

Μεταξύ των διαφόρων μεθόδων ξήρανσης, στη περίπτωση της ικανοποιητικής ηλιακής ακτινοβολίας, η ηλιακή ξήρανση παρουσιάζει αρκετά καλά αποτελέσματα.

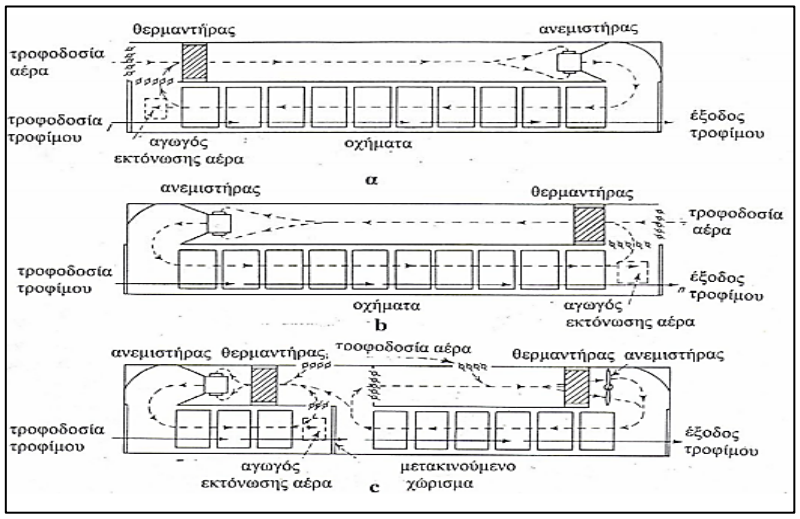
Σε χώρες της Μεσογείου αποτελεί γνωστή πρακτική από αρχαιοτάτων χρόνων η ξήρανση διαφόρων αγροτικών προϊόντων με την απευθείας έκθεσή τους στον ήλιο. Όμως η μέθοδος αυτή παρουσιάζει διάφορα μειονεκτήματα λόγω της ανοικτής έκθεσης των προϊόντων αυτών στο εξωτερικό περιβάλλον.

3.1.10 Ξήρανση με ρεύμα αέρα (Air Drying)

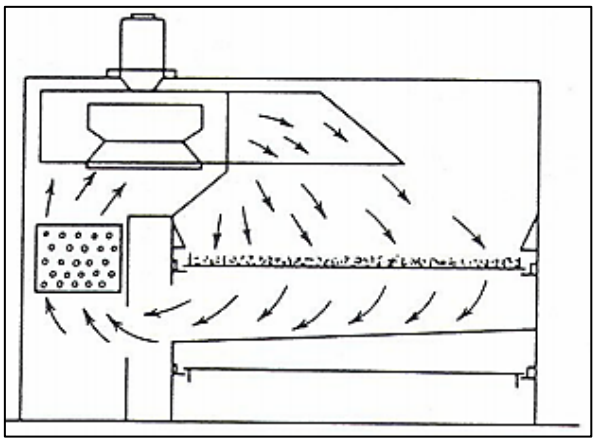
Τα κινητικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή του ξηραντήρα τροφίμων με ρεύμα αέρα είναι εμπειρικά, και σχυματίστηκαν από τις πληροφορίες που δίνονται από τις καμπύλες ξήρανσης από διάφορα πειράματα για διάφορα επίπεδα των μεταβλητών της διαδικασίας. Ο χρόνος που απαιτείται για να αφυδατωθουν αποτελεσματικά τα τρόφιμα εξαρτάται από τις εξις παραμετρους (α) το πάχος των δειγμάτων, (β) τη θερμοκρασία (γ) την ταχύτητα του αέρα ξήρανσης και (δ) το μέγεθος των σωματιδίων.

Οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται το φαινόμενο τις απομάκρυνσης της υγρασίας είναι το πάχος του υλικού υπό ξήρανση, η ταχύτητα, η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία του ρευστού ξήρανσης (αέρα). Αυτές οι μεταβλητές παίζουν συμαντικό ρολό στο φαινόμενο τις απομάκρυνσης της υγρασίας λόγω του ότι είναι συμαντικοί παράγοντες των φαινομένων μεταφοράς θερμότητας και μάζας.

Στους ξηραντήρες με ρεύμα αέρα το προϊόν μπορεί να βρίσκεται ακίνητο πάνω σε ράφια (θάλαμοι ξήρανσης, σήραγγες ξήρανσης (εικόνα7)) ή να μετακινείται συνεχώς δια μέσου του ξηραντήρα (ξηραντήρες με μεταφορική ταινία (εικόνα8), περιστρεφόμενοι ξηραντήρες).



Εικόνα 7 Σήραγγες ξήρανσης α: αντιρροής, b: ομορροής, c: μικτής ροής με απομάκρυση του αέρα στο μέσο (Porter et al., 1973)



Εικόνα 8 Ξηραντήρας μεταφορικής ταινίας με διαβίβαση του αέρα δια μέσου του προϊόντος (Porter et al., 1973).

3.1.11 Ξήρανση με κατάψυξη

Η ποιότητα των αφυδατωμένων προϊόντων χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση, το χρώμα, την υφή, τη γεύση, τη διατήρηση των θρεπτικών ουσιών, το πορώδες και άλλες φυσικές ιδιότητες, όπως πυκνότητα και ειδικό όγκο. Αυτή η ποιότητα εξαρτάται από τη μέθοδο ξήρανσης καθώς και τις συνθήκες ξήρανσης.

Τα τρόφιμα που έχουν υποστεί ξήρανση με τη μέθοδο freeze drying χαρακτηρίζονται από υψηλής ποιότητας τα χαρακτηριστικά, όπως χαμηλή πυκνότητα, υψηλό πορώδες, ανώτερη γεύση και κατακράτηση αρώματος, και καλύτερες ιδιότητες επανυδάτωσης σε σύγκριση με

τα προϊόντα των εναλλακτικών διεργασιών ξήρανσης: αέρος, κενού, μικροκυμάτων και οσμωτικής ξήρανσης.

Η ξήρανση με τη μέθοδο freeze drying είναι μια διαδικασία αφυδάτωσης δύο σταδίων, στην οποία το προϊόν πρώτα καταψύχεται και στη συνέχεια το νερό απομακρύνεται με εξάχνωση. Τα κατεψυγμένα προϊόντα είναι δυφασικά μίγματα πάγου και συμπυκνωμένου άμορφου διαλύματος (CAS) στο οποίο ο διαλύτης είναι το μη παγωμένο νερό.

Το μη παγωμένο νερό μπορεί να είναι της τάξης του 30% του βάρους του CAS και μπορεί να ποικίλει ανάλογα με την θερμοκρασία. Η ποιότητα του τελικού προϊόντος εξαρτάται από το κατά πόσο ή όχι το κατεψυγμένο προϊόν κρατήθηκε κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία, τη θερμοκρασία κατάρρευσης κατά την εξάχνωση του πάγου.

Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης με κατάψυξη, η εξάχνωση του πάγου δημιουργεί πόρους, τα τοιχώματα των οποίων μπορεί να συρρικνωθούν λόγω των επιφανειακών δυνάμεων ή της βαρύτητας. Υψηλό ιξώδες του CAS μπορεί να αποτρέψει ή να επιβραδύνει τη συρρίκνωση. Έτσι φαίνεται ότι είναι πολύ ενδιαφέρον να διερευνηθεί η επίδραση του ιξώδους στο πορώδες των καταψύξεως ξηρανθέντων προϊόντων.

3.1.12 Ξήρανση Φύλλων Ελιάς

Η άμεση ξήρανση των φύλλων της ελιάς είναι η πιό σημαντική διεργασία για την μετασυλλεκτική επεξεργασία, προκειμένου να αποφευχθούν απώλειες ποιότητας και να προληφθεί η πιθανή υποβάθμιση κατά την αποθήκευση. Επιπλέον, τα φύλλα είναι συχνά ξηρά πριν από την εκχύλιση, για να μειωθεί η περιεκτικότητα τους σε υγρασία και να αποφευχθεί οποιαδήποτε παρέμβαση του νερού στην πολυφαινολική έκπλυση.Η θραύση των κυτταρικών συστατικών κατά τη διάρκεια της ξήρανσης θα μπορούσε επίσης να διευκολύνει την απελευθέρωση των δεσμών των φαινολικών ενώσεων.Έτσι, η ξήρανση της πρώτης ύλης θεωρείται ως ένα πολύ χρήσιμο μέσο αύξησης της ποσότητας των φαινολικών ενώσεων και της αντιοξειδωτικής δράσης των εκχυλισμάτων.

Η ξήρανση με ρεύμα αέρα σε θερμοκρασία δωματίου είναι μια παραδοσιακή τεχνική που χρησιμοποιείται για τη διατήρηση φαρμακευτικών βοτάνων, επειδή οι χαμηλές θερμοκρασίες πιστεύεται ότι προστατεύου τα βιοενεργά συστατικά από την υποβάθμιση. Ωστόσο, αυτή η λειτουργία δεν ελέγχεται και αποτελεί μια αργή διαδικασία, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια ποιότητας και κατά συνέπια επηρεάζει τα εκχυλίσματα.

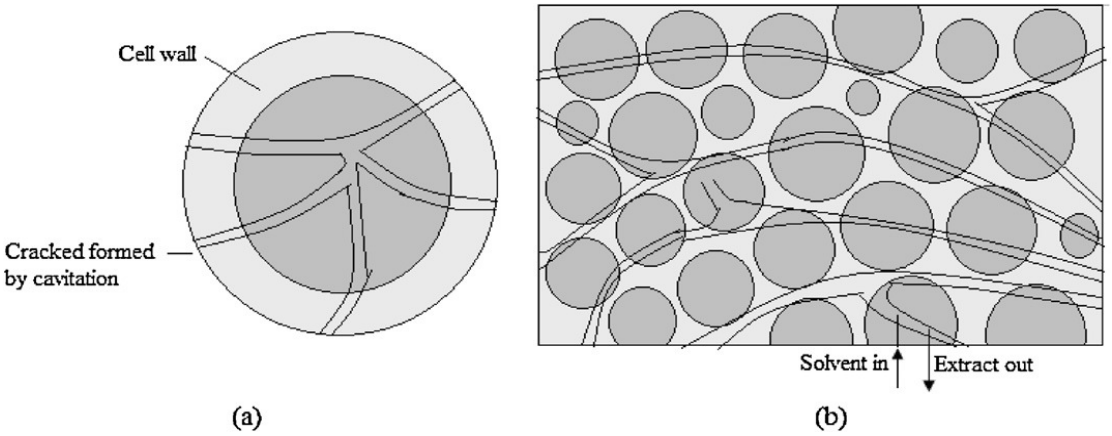
Για το λόγο αυτό, η αποξήρανση με θερμό αέρα χρησιμοποιείται κυρίως σε βιομηχανική κλίμακα, δεδομένου ότι συντομεύει το χρόνος επεξεργασίας και μπορεί να ελεγχθεί. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια της ξήρανσης με θερμό αέρα, λαχανικά υφίστανται φυσικές, δομικές, χημικές και διατροφικές αλλαγές που μπορούν να επηρεάσουν τα χαρακτηριστικά ποιότητας, όπως την υφή, το χρώμα, τη γεύση και τη θρεπτική αξία.Από την άλλη πλευρά, η ξήρανση με κατάψυξη θεωρείται η καλύτερη μέθοδος για την απομάκρυνση του νερού, και έχει σαν αποτέλεσμα αποξηραμένα προϊόντα υψηλής ποιότητας.Ωστόσο, παρά τα πολλά πλεονεκτήματα, η ξύρανση με κατάψυξη υπήρξε πάντα η πιο ακριβή διεργασία για την παραγωγή ενός αφυδατωμένου προϊόντος και το δείγμα πρέπει να υποστεί κατάψυξη πριν την ξήρανση γεγονός το οποίο επηρεάζει επίσης την ποιότητα. Ως εκ τούτου, η επιλογή της πιο κατάλληλης μεθόδου με την οποία θα αποκτηθεί ένα ποιοτικό προϊόν, ελαχιστοποιώντας το λειτουργικό κόστος και την κατανάλωση χρόνου είναι το κλειδί για μια επιτυχή διεργασία.

Σύμφωνα με μια έρευνα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ξήρανσης ο ρυθμός ξήρανσης της ελιάς επηρεαζόταν κυρίως από την θερμοκρασία του αέρα.Οι μέθοδοι κατάψυξης και ξήρανσης των φύλλων ελιάς, επηρέαζαν σημαντικά τη συγκέντρωση των κύριων πολυφαινολών που βρίσκονται σε αυτό.Η ξήρανση με θερμό αέρα (120°C) παρείχε υψηλότερη περιεκτικότητα σε φαινολικές ενώσεις, ιδίως σε ελευρωπαΐνη από ότι η ξήρανση με κατάψυξη. Η κατάψυξη μείωνε την αντιοξειδωτική δράση των φύλλων σε σχέση με τα φρέσκα φύλλα.Αποξηραμένα φύλλα ελιάς παρουσίασαν αυξημένο συνολικό περιεχόμενο φαινόλης σε σύγκριση με τα φρέσκα.

4. Εκχύλιση

4.1 Ορισμός

Εκχύλιση είναι μια φυσική μέθοδος διαχωρισμού μιγμάτων. Μέσα στην υγρή φάση τοποθετούνται τμήματα της στερεάς φάσης. Οι ευδιάλυτες ουσίες διαλύονται στην υγρή φάση διαχωρίζοντας τες από τις αδιάλυτες της στερεάς φάσης.



Εικόνα 9 Μηχανισμός ρήξης του κυτταρικού τοιχώματος (α) σπάσιμο κυτταρικού τοιχώματος λόγω φαινομένου σπηλαίωσης.(b) διείσδυση του διαλύτη στο εσωτερικό του κυττάρου

4.2 Εκχύλιση φυσικών προιόντων πλούσιων σε φαινόλες

Οι φαινολικές ενώσεις παρατηρούνται σε διάφορα βρώσιμα και μη βρώσιμα φυτά. Οι φυτικοί ιστοί μπορούν να περιέχουν πολλά γραμμάρια φαινολικών ανά χιλιόγραμμο υλικού. Ορισμένες από τις σημαντικές φαινολικές ενώσεις είναι οι φλαβενόλες, οι φλαβανόλες, οι ανθοκυανίνες,οι ισοφλαβόνες και οι κατεχίνες.

Η μέθοδος εκχύλισης, η θερμοκρασία της εκχύλισης,ο διαλύτης και ο χρόνος εκχύλισης είναι σημαντικές παράμετροι για την ανάκτηση των φαινολών. Όσον αφορά την επεξεργασία των φύλλων της ελιάς, υδραλκοολικοί διαλύτες όπως η μεθανόλη ή συστήματα αιθανόλης σε διάφορες συγκεντρώσεις έχουν ερευνηθεί πρόσφατα λόγω της ικανότητάς τους να εκχυλίζουν τόσο λιποφιλείς όσο και υδρόφιλες φαινόλες.Για παράδειγμα, 6,8 g ελευρωπαΐνης ανακτήθηκε από 100g φρέσκων φύλλων ελιάς χρησιμοποιώντας ένα σύστημα μεθανόλης νερού ως διαλύτη και το εκχύλισμα χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή υψηλής καθαρότητας υδροξυτυροσόλης (2,3 g/100 g φρέσκα φύλλα ελιάς) με όξινη υδρόλυση.

Στα εργαστήρια, οι φαινόλες απομονώνονται συνήθως χρησιμοποιώντας παραδοσιακές μεθόδους που περιλαμβάνουν συμβατικές εκχυλίσεις (διαβροχή του δείγματος με διαλύτη) και εκχύλιση με την μέθοδο Soxhlet με διάφορους διαλύτες όπως συστήματα μεθανόλης /νερού ή εξάνιο. Ωστόσο, είναι σημαντικό να αποφεύγονται τα τοξικά μέσα εκχύλισης, κατά τις διεργασίες που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε βιομηχανική κλίμακα και για προϊόντα που απευθύνονται για ανθρώπινη χρήση. Επίσης, σημαντικό είναι η μείωση του χρόνου εκχύλισης, ο οποίος κυμαίνεται μεταξύ 24-48 h. Πολλοί ερευνητές έχουν ερευνήσει τεχνικές στερεής-υγρής εκχύλισης, προκειμένου να εξαχθούν βιοενεργές ενώσεις από φύλλα ελιάς.

4.3 Εκχύλιση φύλλων ελιάς με συμβατικές μεθόδους

Η μέθοδος Soxhlet και άλλες τεχνική στερεής-υγρής εκχύλισης με άμεση επαφή μεταξύ της πρώτης ύλης και του διαλύτη, με ή χωρίς ανάδευση, είναι κοινώς χρησιμοποιούμενες τεχνικές για την ανάκτηση των βιοενεργών ενώσεων. Αν και οι τεχνικές αυτές παρέχουν μια επαναλήψιμη εκχύλιση, χρησιμοποιείται μεγάλη ποσότητα οργανικού διαλύτη.Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται στην εκχύλιση έχουν μια αξιοσημείωτη επίδραση στις αντιοξειδωτικές ιδιότητες των φύλλων της ελιάς. Σύστημα μεθανόλης συνιστάται για εκχυλίσματα με υψηλά επίπεδα φλαβονοειδών.Η εκχύλιση με 80% μεθανόλη είναι η πιο αποτελεσματική μέθοδος για τις πολυφαινόλες των φύλλων της ελιάς. Για εργαστηριακή χρήση, το βράσιμο ξερών φύλλων είναι επίσης μια πολύ αποτελεσματική μέθοδος για την εξαγωγή ελευρωπαΐνης που δίνει 96% επανάκτηση αυτών των ενώσεων, σε σύγκριση με το εκχύλισμα μεθανόλης.

Για μια ποσότητα 250.2 ± 76.8 mg GAE/g(GAE : Galic acid equivalent-οι φαινολικές ουσίες που προσδιορίζονται με τον δείκτη Folin-Ciocalteu εκφράζονται πολύ συχνά σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος) ξηρού ιστού χωρίς χλωροφύλλη το συνολικό περιεχόμενο πολυφαινολικών ενώσεων έχει ληφθεί σε βέλτιστες συνθήκες οι οποίες ήταν 60% αιθανόλης για μια περίοδο εκχύλισης 5 h σε pH 2. Αυτές οι μέθοδοι, είναι εργαστηριακής κλίμακας, και η απαίτηση σε μεγάλο χρονικό διάστημα τις καθιστά μη κατάληλες για τις βιομηχανίες. Από την άλλη πλευρά,οι διαλύτες εκχύλισης πρέπει να είναι μη τοξικοί λόγω της χρήσης της ελευρωπαΐνης ως συστατικό τροφίμων ή φαρμάκων,αλλά τα συστήματα μεθανόλη είναι τοξικά για κατανάλωση από ανθρώπους και έτσι είναι ανεπιθύμητα για βιομηχανική χρήση.

Απιονισμένο νερό με pH 3 στους 60°C για 4 h έχει την υψηλότερη απόδοση εκχύλισης ελευρωπαΐνης από φύλλα ελιάς, σε μια 'πράσινη' και οικονομική διαδικασία με βάση το νερό. Η αναπτυγμένη μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία για κατάλληλη μαζική παραγωγή αυτής της ένωσης, που έχει μεγάλη σημασία στη φαρμακευτική,στη βιομηχανία καλλυντικών και τροφίμων.

Χρησιμοποιώντας έντονα όξινο υδατικό ατμό (που παράγεται από το 10% (v/v) HCl στους 100°C για 1 ώρα) για την άμεση υδρόλυση των φυσικών σύνθετων φαινολών από ολόκληρα φύλλα ελιάς και από τα εκχυλίσματα φαινολικών ενώσεων από φύλλα ελιάς (OLPE) -με τη χρήση υγρής-υγρής εκχύλισης με οξεικό αιθυλεστέρα-, περίπου το 92% από τις συνολικές φαινόλες που ανευρίσκονται στα εκχυλίσματα των φύλλων αυτών είναι υδροξυτυροσόλη (0,2% απόδοση).Έχει αναφερθεί ότι η όξινη υδρόλυση προκαλεί την υποβάθμιση της ελευρωπαΐνης για την παραγωγή υδροξυτυροσόλης και άλλων παραγώγων ελευρωπαΐνης.

4.4 Στερεά-υγρή Εκχύλιση και Συμβατικές μέθοδοι Εκχύλισης

Η στερεά-υγρή εκχύλιση με διαλύτη χρησιμοποιείται σε πολλές χημικές, βιοτεχνολογικές και φαρμακευτικές βιομηχανικές διεργασίες για την ανάκτηση πολύτιμων συστατικών. Η φαρμακευτική βιομηχανία,η βιομηχανία παρασκευής αρωμάτων ή φυτοφαρμάκων ασχολούνται με την ανάκτηση των δραστικών συστατικών από σπόρους φυτών/λαχανικών. Οι φυτικές ύλες περιέχουν μόνο ένα μικρό ποσό ενεργής διαλυτής ουσίας, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις η υψηλή αξία των δραστικών ενώσεων δικαιολογεί την ανάπτυξη των διεργασιών διαχωρισμού υψηλής απόδοσης.Η ανάγκη για αποτελεσματική εξαγωγή βιολογικά δραστικών συστατικών από τα φυτά χωρίς καμία απώλεια της δραστηριότητας και της υψηλής καθαρότητας αυτών οδήγησε στην ανάπτυξη νεότερων μεθόδων εκχύλισης. Διάφορες συμβατικές, μηχανικές και χημικές διεργασίες όπως,η εκχύλιση με διαλύτη, η απόσταξη με ατμό,η διαδικασία παλμικού ηλεκτρικού πεδίου,η διαδικασία υψηλής πίεσης κ.λπ.,είναι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση των προϊόντων από φυτικά

υλικά. Η επιλογή της μεθόδου για να εξαχθούν τα ενεργά συστατικά με μέγιστη απόδοση και υψηλότερη καθαρότητα κυρίως εξαρτάται από τη φύση των ενώσεων και τη θερμική σταθερότητα καθώς και τη φύση της πρώτης ύλης προς μεταποίηση. Οι συμβατικές τεχνικές εκχύλισης συχνά περιορίζονται από τις αντιστάσεις στη μεταφορά μάζας λόγω της συμμετοχής περισσότερων από μία φάσεις στο σύστημα.Αυτές οι μέθοδοι είναι χρονοβόροι και μπορεί να απαιτούν αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα, ανάλογα με τα ποσοστά διάχυσης των διαλυτών . Η υψηλή κατανάλωση ενέργειας είναι επίσης ένα ξεχωριστό μειονέκτημα των συμβατικών διεργασιών εκχύλιση. Στην περίπτωση των ευαίσθητων δραστικών ενώσεων στη θερμότητα η εκχύλιση που πραγματοποιείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, μπορεί να βλάψει την ποιότητα του εκχυλίσματος. Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα ενεργά μόρια μπορεί να καταστραφούν εξαιτίας της χρήσης ακραίων συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας.Σε γενικές γραμμές οι μηχανικές μέθοδοι παρουσιάζουν κακή αποδοτικότητα και χαμηλές αποδόσεις, ενώ οι μέθοδοι χημικής εκχύλισης περιλαμβάνουν τη χρήση μεγάλης ποσότητας οργανικών διαλυτών που είναι επιβλαβείς για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται στις συμβατικές μεθόδους παρουσιάζουν χαμηλότερη απόδοση λόγω μειωμένης μοριακής συγγένειας μεταξύ διαλύτη και διαλυτής ουσία.Πρόσφατα, η εφαρμογή των υπερήχων ως μέθοδος εκχύλισης (UAE) με διαλύτη έχει προσελκύσει μεγάλη προσοχή.Η χρήση των υπερήχων έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία του φαινομένου της σπηλαίωσης το οποίο συνήθως περιγράφεται με το σχηματισμό, την ανάπτυξη, και την κατάρρευση των γεμάτων με αέριο φυσαλίδων σε ένα υγρό.

Η συμβατική εκχύλιση με θέρμανση, βρασμό ή αναρροή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκχύλιση φλαβονοειδών Τα φλαβονοειδή αποτελούν παράγωγα του δευτερογενούς μεταβολισμού των φυτών, δηλαδή οργανικά συστατικά χωρίς άμεση συμμετοχή στην ανάπτυξη ή την αύξησή τους.Ωστόσο, τα μειονεκτήματα είναι η απώλεια των ενώσεων που οφείλονται στον ιονισμός,την υδρόλυση και την οξείδωση κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, καθώς και στο μεγάλο χρονικό διάστημα εκχύλισης.

Λόγω των μειονεκτημάτων τους οι συμβατικές μέθοδοι τείνουν να αντικατασταθούν από εναλλακτικές, γρήγορες,ασφαλή και με ενεργιακά χαμηλών απετήσεων τεχνικές εκχύλισης, όπως εκχύλιση υπερκρίσιμων ρευστών (SFE).Η SFE είναι μια νέα τεχνική εκχύλισης η οποία μπορεί να αυτοματοποιηθεί και χαρακτηρίζεται από σύντομους χρόνους εκχύλισης και μειωμένη κατανάλωση οργανικού διαλύτη,μειώνοντας με αυτό τον τρόπο τη ρύπανση και το κόστος προετοιμασίας του δείγματος.Η SFE είναι συμβατή με τις αρχές της πράσινης χημείας και έχει πλεονεκτήματα στην εκχύλιση βιοδραστικών ενώσεων από μια φυσική μήτρα. Επειδή όμως το κόστος επένδυσης της SFE είναι πολύ υψηλό, αναπτύχθηκαν φιλικότερες προς το περιβάλλον τεχνικές εκχύλισης με αυξημένη παραγωγικότητα , και χαμηλό κόστος, όπως η εκχύλιση με υπερήχους (UAE) και η εκχύλιση με μικροκύματα (MAE).

Οι τεχνικές αυτές έχουν επικεντρωθεί σε μεγάλο βαθμό στην εύρεση τεχνολογικών λύσεων για τη μείωση ή ακόμη και εξάλειψη της χρήσης οργανικών διαλυτών σε διαδικασίες εκχύλισης για την παραλαβή προϊόντων με υψηλότερη προστιθέμενη αξία.

4.5 Εκχύλιση Φύλλων Ελιάς

Η συμβατική εκχύλιση με διαλύτη,η εκχύλιση με τη βοήθεια υπερήχων (UAE) ή μικροκυμάτων (MAE) είναι από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται εκτενώς για την εξαγωγή της ελευρωπαϊνης και συναφών ενώσεων από τα φύλλα ελιάς πριν την GC και

HPLC ανάλυσή τους. Η μεθανόλη, η αιθανόλη, το νερό και ο οξικός αιθυλεστέρας είναι μεταξύ συνηθέστερα χρησιμοποιούμενων διαλυτών για το σκοπό αυτό. Το πλύσιμο των εκχυλισμάτων με μη-πολικούς διαλύτες όπως το εξάνιο, το κυκλοεξάνιο και το χλωροφόρμιο για την αφαίρεση των βαριών λιπιδίων έχει μερικές φορές προταθεί. Κατά τη διαδικασία παραγωγής επιτραπέζιων ελιών, παράγεται μεγάλη ποσότητα υγρών αποβλήτων. Ο κύριος σκοπός αυτής της διεργασίας είναι η μερική αφαίρεση της φυσικής πικρίας του καρπού που σχετίζεται κυρίως με την ελευρωπαϊνη . Ωστόσο, η ελευρωπαϊνη υδρολύεται ουσιαστικά στα αλκαλικά στάδια της επεξεργασίας αυτής της διαδικασίας.Η εξαγωγή της ελευρωπαϊνης και άλλων βιοφαινολών από την επεξεργασία των λυμάτων της ελιάς (OPW) και των υγρών αποβλήτων του ελαιοτριβείου έχει πραγματοποιηθεί με διαφορετικούς οργανικούς διαλύτες, όπως ο τερτ-βουτυλοεθυλο αιθέρας, ο διαιθυλαιθέρας και ο οξικός αιθυλεστέρας, με τον τελευταίο να είναι ο πιο αποτελεσματικός.Οι μέθοδοι μικροεκχύλισης έχουν προσελκύσει πολλή προσοχή τα τελευταία χρόνια ως εναλλακτικές λύσεις των κλασικών διεργασιών. Αυτές οι τεχνικές είναι απλές και γρήγορες, μικρογραφούν τις διεργασίες προεπεξεργασίας του δείγματος και ελαχιστοποιούν τη χρήση οργανικών διαλυτών.

4.5.1 Μέθοδος Soxhlet

Η μέθοδος εκχύλισης Soxhlet περιλαμβάνει επανειλημμένες αποστάξεις με διαλύτη μέσω ενός στερεού δείγματος προκειμένου να αφαιρεθεί η επιθυμητή ουσία.Η μέθοδος εκχύλισης Soxhlet επέδειξε πλεονεκτήματα για περισσότερο από έναν αιώνα και έχει ξεπεράσει στο έπακρο τα μειωνεκτήματά της. Τα μειωνεκτήματα αυτά έχουν ξεπεραστεί με περισσότερη ή λιγότερη επιτυχία με τους εξής τρόπους. (1) Με την αύξηση της πίεσης του δοχείου του δείγματος, (2) με την αυτοματοποίηση της εκχύλισης με διάφορες μεθόδους (3) με τις βοηθητικές πηγές ενέργειες.

Η τεχνική της εκχύλισης με την μέθοδο Soxhlet έχει μερικά μειονεκτήματα που περιλαμβάνουν τον μεγάλο χρόνο εξαγωγής, πιθανές υποβαθμίσεις των ενώσεων που οφείλονται στην τοπική υπερθέρμανση, την περιορισμένη επιλογή διαλυτών, την σχετικά υψηλή αξία κτήσης και την έλλειψη ευελιξίας.Οι De Castro and Priego-Capote (2010b) έχουν δηλώσει ότι η ανάπτυξη της διαδικασίας της μεθόδου Soxhlet υπό υψηλή πίεση (1000-1500 psi) θα πρέπει να συντομεύσει το χρόνο που απαιτείται και να μειώσει την κατανάλωση διαλυτών.

Σύμφωνα με μία έρευνα τα αποτελέσματα της μεθόδου Soxhlet για την εκχύλιση των φύλλων της ελιάς, δείχνουν ότι η απόδοση της εκχύλισης μαννιτόλης είναι 57.34% (w/w).Σε μια άλλη μελέτη, η μέθοδος Soxhlet έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή λαδιού από τα φύλλα της ελιάς από εξάνιο υψηλής καθαρότητας και μεθανόλη.Ωστόσο, αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται λιγότερο σε έρευνες λόγω των οικονομικών μειονεκτημάτων της τεχνικής Soxhlet και χρησιμοποιείται σε μικρές κλίμακες μόνο.

4.5.2 Εκχύλιση με μικροκύματα - Μέθοδος MAE

Η μέθοδος MAE έχει χρησιμοποιηθεί για την εκχύλιση των δραστικών ενώσεων και έχει εφαρμοστεί με επιτυχία στην εκχύλιση των φυσικών προϊόντων όπου χρειάζονται τυπικά ώρες για να ολοκληρωθεί η εκχύλισή τους με τις συμβατικές μεθόδους. Το δείγμα θερμαίνεται με μικροκύματα σε ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Η θέρμανση ξεκινά απευθείας στο δείγμα, καθώς το δοχείο δεν απορροφά ακτινοβολία μικροκυμάτων, σε αντίθεση με τις συμβατικές μεθόδους όπου η θερμότητα μεταδίδεται μέσω

αγωγής-συναγωγής. Ο διαλύτης και το δείγμα περιέχονται σε σφραγισμένα δοχεία εκχύλισης υπό ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Τα κλειστά δοχεία επιτρέπουν την θερμοκρασία του διαλύτη να αυξηθεί πολύ πάνω από το σημείο βρασμού του, φαινόμενο το οποίο μειώνει το χρόνο εκχύλισης και στη συνέχεια αυξάνει την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης.Η μέθοδος αυτή καταστρέφει τους κυτταρικούς ιστούς, καθιστώντας ευκολότερο για τον διαλύτη να φθάσει και να εκχυλίσει τις ενώσεις που περιέχονται στο δείγμα.

Η τεχνική της εκχύλισης με τη βοήθεια μικροκυμάτων (MAE) που παρουσιάζει χαμηλή κατανάλωση οργανικών διαλυτών και χαμηλό κόστος,έχει χρησιμοποιηθεί σαν εναλλακτική μέθοδο εκχύλισης σε εργαστηριακή κλίμακα η οποία παρέχει μια σημαντική μείωση του χρόνου εκχύλισης εν συγκρίσει με τις συμβατικές μεθόδους που συνήθως απαιτεί τουλάχιστον 5 ώρες.Η μέθοδος MAE έχει πολλά πλεονεκτήματα αν συγκριθεί με τις συμβατικές μεθόδους λόγω του μειωμένου χρόνου εκχύλισης,της υψηλότερη απόδοση της εκχύλισης, της λιγότερης εργασίας και της υψηλής επιλεκτικότητας εκχύλισης, που την καθιστούν μια επιθυμητή μέθοδο στην εξαγωγή των φαινολικών ενώσεων από τα φύλλα της ελιάς.Παρέχει υψηλότερες ανακτήσεις, σε σύγκριση με τις παραδοσιακές μεθόδους εκχύλισης(όπως την μέθοδο Soxhlet).Οι φαινολικές ενώσεις μπορούν εύκολα να εκχυλιστούν με την MAE.Ωστόσο, η MAE εκτελείται συνήθως σε υψηλότερες θερμοκρασίες(110-150 °C) και ως εκ τούτου, η εφαρμογή της για την απομόνωση των αντιοξειδωτικών πρέπει να αξιολογηθεί προσεκτικά.Φαίνεται ότι η MAE θα διατηρήσει τη θέση της για αναλυτικούς σκοπούς, τόσο ως αναγνωρισμένη όσο και μια πολλά υποσχόμενη διεργασία με τα πλεονεκτήματα και τις δυνατότητες ανάπτυξης για διάφορες εφαρμογές.Ωστόσο, είναι σημαντικό να ασκηθούν διαδικασίες εκχύλισης που να επιτρέπουν την αποτελεσματική και λιγότερο χρονοβόρα εκχύλιση των πολυφαινόλων.

Η μέθοδος MAE παρουσιάζει καλύτερη απόδοση εκχύλισης σε πολύ μικρότερο χρονικό διάστημα (17 λεπτά) από τις συμβατικές μεθόδους εκχύλισης για φαινολικές ενώσεις (24 h) στα υποπροϊόντα του κρασιού.Επίσης η μέθοδος MAE έχει βρεθεί να είναι αποτελεσματική για την εκχύλιση για περισσότερο από 85% των δραστικών ενώσεων των φύλλων κακάο (Theobroma cacao L.)σε σύγκριση με τις συμβατικές τεχνικές. Η διαδικασία βομβαρδισμού των σπόρων του βαμβακιού με μικροκύματα έχει βρεθεί να αυξάνει τις συνολικές φαινολικές ενώσεις που εξάγονται και σημαντικά να μειώνει το περιεχόμενο της συνολικής γκοσσυπόλης από βαμβακέλαιο και να διευκολύνει την εκχύλιση ελαίου χωρίς καμία θερμική επεξεργασία πριν από αυτή.Η MAE είναι μια ταχύτερη και κατάλληλη μέθοδος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για γρήγορη απομόνωση και ποσοτικοποίηση του ουρσολικού οξέως και άλλων σημαντικών ενώσεων που περιέχονται στα φύλλα του υβριδίου του ευκαλύπτου.Η χρήση της μεθόδου MAE για εκχύλιση των πολυφαινολών από δεντρολίβανο χρησιμοποιώντας μεθανόλη 70% ως διαλύτη έχει επίσης αναφερθεί, με την οποία εξήχθη η υψηλότερη απόδοση των πολυφαινολών.

Η MAE έχει χρησιμοποιηθεί επίσης για την εκχύλιση ελευρωπαΐνης από αποξηραμένα φύλλα ελιάς μετά τον βομβαρδισμό με μικροκύματα σε 800 W για 10 λεπτά.Στην εκχύλιση των βιοφαινολών (BPs) από μικρά κλοναράκια (ινώδες μαλακό ξύλο) της ελιάς η οποία εκχύλιση επιταχύνεται με τη βοήθεια των μικροκυμάτων έχει αναφερθεί πλήρης εξαγωγή των επιθυμιτών ενώσεων μέσα σε 10 λεπτά

Η ταυτόχρονη εκχύλιση μικρών κλαδιών και φύλλων από το δέντρο της ελιάς έχει παράσχει εκχυλίσματα με μεγάλη ποικίλα βιοφαινολών. Η έρευνα για ανάπτυξη εκχύλισης για έναν

αριθμό φυτικών συστατικών με τη μέθοδο MAE είναι εκτεταμένη. Ωστόσο, πολύ μικρή πρόοδος έχει σημειωθεί στη MAE για τα φλαβονοειδή και υπάρχουν ακόμη πολλά να ερευνηθούν όσον αφορά τις παραμέτρους που παίζουν ρόλο στην εκχύλιση.

Για την εκχύλιση χρήσιμων φυτοχημικών,οι σύγχρονες μέθοδοι εκχύλισης όπως η εκχύλιση με μικροκύματα (MAE) μπορεί να είναι πολύ αποτελεσματική. Η MAE απαιτεί λιγότερο διαλύτη, λιγότερο χρόνο και θεωρείται φιλική προς το περιβάλλον με μικρές εκπομπές CO_2. Η MAE λειτουργεί μέσω δύο μηχανισμών μεταφοράς ενέργειας, διπολική περιστροφή (αντιστροφή των διπόλων) και ιοντική αγωγιμότητα (κίνηση φορτισμένων ιόντων που υπάρχουν στην διαλυμένη ουσία και τον διαλύτη). Οι πολικοί διαλύτες θεωρούνται πιο αποτελεσματικοί όταν πρόκειται για εκχύλιση με μικροκύματα από την άποψη της αποτελεσματικής απορρόφησης της ηλεκτρικής ενέργειας. Ωστόσο, η καλή απόδοση ενός διαλύτη στη μέθοδο MAE εξαρτάται τόσο από την διηλεκτρική σταθερά όσο και από το συντελεστή διάχυσης,όπου οι τιμές των δύο αυτών συντελεστών αναμένεται να είναι υψηλές για τους διαλύτες που χρησιμοποιούνται για την επίτευξη της αποτελεσματικότητας των μικροκυμάτων.

Η απορρόφηση της ενέργειας των μικροκυμάτων από βιολογικά υλικά προκαλεί τη συσσώρευση πίεσης εντός του κυτταρικού υλικού οδηγώντας σε ενδεχόμενη διάσπαση της κυτταρικής δομής με την απελευθέρωση του περιεχόμενου του κυττάρου, η οποία διάσπαση αυξάνει την αποδοτικότητα της διαδικασίας, που ενισχύεται περαιτέρω από την προσεκτική επιλογή ενός κατάλληλου διαλύτη που να αλληλεπιδρά με τις ενώσεις που θα εκχυλιστούν.

4.5.3 Εκχύλιση με υπερήχους- Μέθοδος UAE

Η UAE θεωρείται χαμηλού κόστους τεχνική με περιορισμένες απαιτήσεις που ενισχύουν την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης οργανικών ενώσεων μέσω του φαινομένου της σπηλαίωσης. Η σπηλαίωση λαμβάνει χώρα στον διαλύτη από το πέρασμα ενός υπερηχητικού κύματος μέσω της μάζας του. Επιπλέον, οι υπέρηχοι ασκούν μία μηχανική δράση η οποία επιτρέπει μεγαλύτερη διείσδυση του διαλύτη μέσα στο πλέγμα του δείγματος, αυξάνοντας την επιφάνεια επαφής μεταξύ στερεάς και υγρής φάσης και έτσι, οδηγεί σε μείωση της κατανάλωσης του διαλύτη.Η χρήση υψηλότερων θερμοκρασιών στην UAE μπορεί να αυξήσει την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας εκχύλισης, λόγω της αύξησης του αριθμού των φυσαλίδων σπηλαίωσης που σχηματίζεται.

Για την περίπτωση της εξαγωγής των βιοφαινολών της ελιάς (OBPs) από τα φύλλα της ελιάς, η εκχύλιση με υπερρήχους με σύστημα αιθανόλης-νερού βρέθηκε να είναι πολύ γρηγορότερη από τη συμβατική μέθοδο όπως για παράδειγμα με ανάδευση (απαιτήθηκαν 25 λεπτά έναντι των 24 ωρών με τη συμβατική μέθοδο). Η αύξηση της αποτελεσματικότητας της εκχύλισης μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη επιφάνεια επαφής μεταξύ στερεάς και υγρής φάσης από τη διάσπαση των σωματιδίων.

Μία από τις σημαντικές παραμέτρους που μπορεί να επηρεάσουν την αποτελεσματικότητα της διεργασίας της εκχύλισης είναι η φυσική κατάσταση του φυτικού υλικού. Έρευνες που σχετίζονται με την μέθοδο UAE αντιοξειδωτικών από Rosmarinus officinalis χρησιμοποιώντας και αποξηραμένα φύλλα και φρέσκα φύλλα του φυτού, αποκάλυψαν ότι η εκχύλιση των αποξηραμένων βοτάνων ήταν καλύτερη σε σύγκριση με το φρέσκο υλικό, που μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία του νερού στο φρέσκο βότανο.

4.5.3.1 Ο μηχανισμός UAE

Η εντατικοποίηση της αποτελεσματικότητας της εκχύλισης με τη χρήση υπερήχων έχει αποδοθεί στη διάδοση των υπεριχητικών κυμάτων μέσα από το διαλύτη προκαλώντας το φαινόμενο σπηλαίωσης.

Ο ελέγχων μηχανισμός της εκχύλισης με τη βοήθεια των υπερήχων γενικά αποδίδεται σε μηχανικές και θερμικές επιδράσεις καθώς και στο φαινόμενο σπηλαίωσης που μπορούν να οδηγήσουν σε διάσπαση των κυτταρικών τοιχωμάτων, μείωση του μεγέθους των σωματιδίων, καθώς και την ενισχυμένη μεταφορά μάζας από τις κυτταρικές μεμβράνες. Η κατάρρευση των φυσαλίδων που δημιουργήθηκαν λόγω του φαινομένου σπηλαίωσης προκαλεί μικρο-αναταράξεις, υψηλής ταχύτητας συγκρούσεις μεταξύ σωματιδίων και διαταραχές σε μικρο-πορώδη σωματιδία της βιομάζας που επιταχύνει τη διάχυση.

Εκτός από τις επιπτώσεις των υπερήχων που προκαλούνται από το φαινόμενο της σπηλαίωσης στη διάσμαση των ιστών των φύλλων και των κυτταρικών τοιχωμάτων, η οποία ενισχύει τη διαπερατότητα των στερεών υλικών έτσι ώστε να αυξηθεί η ποσότητα του διαλύτη που διεισδύει στο εσωτερικό του δείγματος,η αναταραχή μπορεί να αυξήσει σημαντικά τους συντελεστές μεταφοράς μάζας υγρού-στερεού στο σύστημα. Οι μηχανικές επιπτώσεις των υπερήχων μπορούν επίσης να αυξήσουν την επιφάνειας επαφής μεταξύ στερεών και υγρών φάσεων λόγω της δυνατότητας μείωσης του μεγέθους της στερεάς μήτρας. Το αυξημένο ποσοστό μεταφοράς μάζας σημαίνει αυξημένη ποσότητα διαλύτη ο οποίος ήρθε σε επαφή με το στερεό καθώς και αύξηση μεταφοράς διαλυτών συστατικών στο διαλύτη.

4.5.3.2 Διαλύτες που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο UAE

Η επιλογή του κατάλληλου διαλύτης για την UAE εξαρτάται από τις φυσικές ιδιότητες (επιφανειακή τάση, ιξώδες, τάση ατμών) του διαλύτη, επειδή αυτές οι ιδιότητες επηρεάζουν την ένταση του φαινομένου σπηλαίωσης στην υγρή φάση. Οι διαλύτες διαφέρουν ως προς την δυνατότητά τους για εκχύλιση εξαρτόμενη από την δομή τους καθώς και τη δομή της διαλυμένης ουσίας. Μόλις προσδιοριστεί η λειτουργική ομάδα της διαλυμένης ουσίας μπορούν να επιλεγούν οι συμβατοί διαλύτες. Συνήθως, διαλύτες όπως οι αλκοόλες ,η ακετόνη και ο αιθέρας, κλπ. χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση βιοδραστικών ουσιών από φυσικά προϊόντα λόγω της τάσης ευρείας διαλυτότητας, ενώ το νερό χρησιμοποιείται γενικά για την εκχύλιση υψηλής πολικότητας συστατικά, όπως οι υδατάνθρακες,οι γλυκοσίδες και τα αμινοξέα, ενώ ο αιθέρας χρησιμοποιείται για την εκχύλιση χαμηλής πολικότητας συστατικών, όπως οι αρωματικές ενώσεις.

Η εκχύλιση των οργανικών συστατικών από τα φύλλα των φυτών είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη συμβατότητα των συστατικών με τον διαλύτη. Έτσι, όταν τα συστατικά είναι συμβατά από άποψη πολικότητα με το διαλύτη θα εκχυλιστούν εύκολα. Η σχέση μεταξύ του εκχυλίσματος των βιοδραστικών συστατικών με την πολικότητα του διαλύτη μπορεί να παρέχει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την βέλτιστη επιλογή διαλυτών για την εκχύλιση των επιθυμιτών συστατικών με τη συγκεκριμένη διργασία,γεγονός το οποίο έχει αποδειχθεί χρήσιμο για το σχεδιασμό των βιομηχανικών διεργασιών. Η ακεραιότητα του κυτταρικού τοιχώματος του υλικού θα πρέπει επίσης να λαμβάνεται υπόψη καθώς αυτό μπορεί να επηρεάσει τη διείσδυση του διαλύτη στα εσωτερικά τμήματα του κυτταρικού αυτού τοιχώματος. Έτσι, η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη θα είναι ειδική ανά περίπτωση και θα

καθοριστεί από παράγοντες όπως τη λειτουργική ομάδα της διαλυμένης ουσίας, την πολικότητα της διαλυμένης ουσία καθώς και τον διαλύτη, και τη δομή του κυτταρικού τοιχώματος. Στη μέθοδο UAE οι οργανικοί διαλύτες μπορούν να αντικατασταθούν με γενικά αναγνωρισμένους ως ασφαλείς διαλύτες (GRAS: Generally recognized as safe).

4.5.3.3 Διαμορφώσεις του αντιδραστήρα από άποψη σχεδιασμού

Περισσότερες από τις εργασίες που σχετίζονται με την εκχύλιση με υπερήχους έχουν πραγματοποιηθεί με τη χρήση λουτρού υπερήχων. Είναι προτιμότερο να χρησιμοποιείται ένας μηχανικός αναδευτήρας και να κρυώνει το μείγμα εκχύλισης, δεδομένου ότι η απορρόφηση υπερήχων μπορεί να οδηγήσει σε πιθανή αύξηση της θερμοκρασίας.

Εκτός από την επιλογή κατάλληλου αντιδραστήρα,είναι επίσης σημαντική η βελτιστοποίηση διαφόρων παραμέτρων λειτουργίας όπως ο χρόνος εκχύλισης, η θερμοκρασία εξαγωγής και, πιο σημαντικό, το είδος διαλύτη. Το είδος του διαλύτη, η ποσότητα και η συγκέντρωση του διαλύτη έχει εμφανή επίδραση στην απόδοση της εκχύλισης. Η αποτελεσματικότητα της εκχυλίσεως με τη βοήθεια των υπερήχων εξαρτάται από την ικανότητα του διαλύτη να απορροφά και να διοχετεύει την ενέργεια του υπερήχου.

Η πολικότητα του διαλύτη είναι ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό που καθορίζει την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης. Το νερό είναι ο πιο ευνοηκός διαλύτης λόγω της φύσης του, φιλικό προς το περιβάλλον και χαμηλού κόστους, αλλά το νερό πολλές φορές μπορεί να μην είναι σε θέση να εκχυλίσει εντελώς τα περιεχόμενα συστατικά του δείγματος. Αυτό απαιτεί τη χρήση οργανικών διαλυτών όπως η αιθανόλη, η μεθανόλη, η n-βουτανόλη, η ισοπροπυλική αλκοόλη, το εξάνιο, η ακετόνη, το ακετονιτρίλιο, ο οξικός αιθυλεστέρας, το διχλωρομεθάνιο, ο διαιθυλαιθέρας και μερικές φορές ανόργανα βασικά διαλύματα όπως KOH, NaOH. Εκτός από το νερό, διαλύτες όπως η αιθανόλη, η μεθανόλη και το εξάνιο ως επί το πλείστον χρησιμοποιούνται για την μέθοδο UAE. Η αιθανόλη, η οποία αναγνωρίζεται γενικά ως ασφαλής διαλύτης είναι χρήσιμη σε πολυάριθμες εφαρμογές. Η ποσότητα του διαλύτη που χρησιμοποιείται στην μέθοδο αυτή είναι πολύ σημαντική και σε ορισμένες περιπτώσεις είναι χρήσιμο να προστίθεται κάποια ποσότητα νερού στους διαλύτες. Σε μία έρευνα έχει αναφερθεί ότι η αναλογία του νερού στο διάλυμα αιθανόλης είχε σημαντική επίδραση στην εκχύλιση των καψαϊκινοειδών(προιοντα δευτερογενους μεταβολισμού των πιπεριών τσίλι). Διαπιστώθηκε ότι 50% της αιθανόλης δεν ήταν αποτελεσματική για την εκχύλιση καψαϊκινοειδών. Αυτό ήταν λόγω της διαφοράς στην πολικότητα μεταξύ του διαλύτη και των εκχυλισθέντων ενώσεων. Όταν χρησιμοποιήθηκε 75% αιθανόλη για την εκχύλιση capsaicinoid αυξήθηκε η αποτελεσματικότητα επειδή η περιεκτικότητα σε νερό στο διαλύτη παίζει σημαντικό ρόλο στην εκχύλιση. Η ένταση του φαινομένου σπηλαίωσης στο μείγμα αιθανόλης παρουσία νερού αυξήθηκε ως αποτέλεσμα της αύξησης της επιφανειακής τάσης και της μείωσης του ιξώδους.

Ένα άλλο σύνολο σημαντικών παραμέτρων στη λειτουργία εκχύλισης με τη βοήθεια υπερήχων που χρειάζεται να βελτιστοποιηθεί σωστά είναι η συχνότητα και η ένταση των υπερήχων. Για την σχεδόν πλήρη παραλαβή εκχυλισμάτων από το ενδότατο μέρος του φυτού πρέπει να παρασχεθεί επαρκής ένταση υπερήχων.

4.5.3.4 Επισκόπηση των διαφόρων εφαρμογών

Οι διάφορες ουσίες που έχουν εκχυλιστεί με τη χρήση υπερήχων περιλαμβάνουν αιθέρια έλαια, αρωματικές ενώσεις, ενώσεις εσπεριδοειδών, σάκχαρα, πρωτεΐνες, οξέα, φυσικές χρωστικές ουσίες, χρωστικές ουσίες, κ.λπ. Εκτός από την ευεργετική επίδραση των υπερήχων στην απόδοση και την κινητική της εκχύλισης, έχει παρατηρηθεί ότι η εκχύλιση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία και πίεση, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε ουσιαστική μείωση στο συνολικό κόστος της λειτουργίας. Είναι ωστόσο σημαντικό ο χρόνος υπερήχησης να βελτιστοποιηθεί προσεκτικά, δεδομένου ότι η έκθεση σε υπερήχους μπορεί να βλάψει την ποιότητα της διαλυτής ουσίας σε ορισμένες περιπτώσεις θερμοευαίσθητων υλικών.

4.5.3.5 Τρόποι βελτιστοποίησης την εκχύλισης (UAE)

Έχοντας αναφερθεί στην πληθώρα των εφαρμογών με υπερήχους υποβοηθούμενης εκχύλισης, που έχει καθιερώσει σαφώς την αποτελεσματικότητα και τα εξαιρετικά οφέλη της UAE, αξίζει τον κόπο να γίνουν κάποιες συστάσεις για τη βελτιστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων της μεθόδου αυτής, έτσι ώστε η συνολική λειτουργία να γίνει οικονομικά βιώσιμη. Οι λειτουργικές παράμετροι που πρέπει να επιλέγονται σωστά περιλαμβάνουν την ηχοχημική διαμόρφωση αντιδραστήρα,τη συχνότητα λειτουργίας,την ένταση ακτινοβολίας, τον χρόνο υπερήχησης καθώς και τις κοινές παραμέτρους της εκχύλισης, όπως η θερμοκρασία λειτουργίας, το είδος του διαλύτη και την αναλογία του διαλύτη στη διαλυτή ουσία.

Η διαμόρφωση ηχοχημικού αντιδραστήρα, συμπεριλαμβανομένης της συχνότητας και ένταση λειτουργίας του πρέπει να γίνεται με βάση την ευκολία της εκχύλισης για συγκεκριμένη ένωση και τη θέση της ένωσης αυτής στο φυσικό προϊόν. Γενικά οι άμεσης βύθισης αντιδραστήρες θα δώσουν υψηλότερη ένταση λόγω του φαινομένου της σπηλαίωσης σε σύγκριση με την έμμεση ακτινοβολία στην οποία βασίζονται οι ηχοχημικοί αντιδραστήρες όπως το λουτρό υπερήχων. Για μεγάλης κλίμακας διεργασίες θα ήταν απαραίτητη η χρήση αντιδραστήρων, βασιζόμενοι στις πολλαπλές μετατροπές. Για αντιδραστήρες τύπου άμεσης βύθισης, συνιστάται να κατασκευαστεί ένας βρόγχος ροής χρησιμοποιώντας πολλαπλούς μετατροπείς βυθισμένους στον βρόγχο σε επαφή με το ρέον διάλυμα. Για αντιδραστήρες τύπου έμμεσης επαφής, μπορούν να κατασκευαστούν κύτταρα ροής με μετατροπείς που συνδέονται με τα τοιχώματα του αντιδραστήρα ή το κατώτατο σημείο του αντιδραστήρα. Από άποψη συχνότητας της ακτινοβολίας, συνίσταται χαμηλή συχνότητα όπως 20 kHz που θα δώσει την κυρίαρχη φυσική συνέπεια του φαινομένου σπηλαίωσης και έτσι θα αυξηθούν τα ποσοστά μεταφοράς μάζας.

Μια άλλη σημαντική παράμετρος που επηρεάζει το συνολικό οικονομικό κόστος της διεργασίας εκχύλισης είναι ο χρόνος υπερήχησης. Ο χρόνος που απαιτείται για την εκχύλιση θα εξαρτηθεί από τον τύπο του υλικού που χρησιμοποιείται, τη δομή του κυτταρικού τοιχώματος, την αντίσταση στη μεταφορά μάζας από τη διάχυση του διαλύτη στο εσωτερικό τμήμα του υλικού και στο ποσοστό διείσδυσης του διαλύτη στο φυτικό υλικό. Το χαρακτηριστικό εύρος του χρόνου που απαιτείται για εκχύλιση με την μέθοδο UAE θα είναι οπουδήποτε μεταξύ 120 s και 1 ώρας (αυτός ο χρόνος είναι σημαντικά λιγότερος από αυτόν που απαιτείται για τις συμβατικές μεθόδους που συζητήθηκαν νωρίτερα).

Ανάλυση της βιβλιογραφίας δείχνει ότι συνήθως η μέθοδος UAE μπορεί αποτελεσματικά να πραγματοποιηεθεί σε θερμοκρασία λειτουργίας χαμηλότερη από της συμβατικής μεθόδους. Τυπικά παραδείγματα για το εύρος της θερμοκρασίας λειτουργίας είναι η εκχύλιση τρυγικού οξέος και μηλικού οξέως από σταφύλια στο εύρος των 20-50°C, φαινολικών στο εύρος των 25 – 75°C,η εκχύλιση λαδιού από σκόνη αμυγδάλου στο εύρος των 30 – 60°C, καψικινοειδή στο εύρος των 10-60°C και η εκχύλιση πολτού σταφυλιών στο εύρος των 60 – 80°C.Επίσης, οι περισσότερες έρευνες αποκάλυψαν ότι ουσιαστικός βαθμός εκχύλισης μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας υπερήχους στο εύρος των 30-40°C. Η χρήση χαμηλότερων θερμοκρασιών στη διεργασία εκχύλισης με τη μέθοδο UAE την καθιστά ιδανική για ένα θερμοευαίσθητο υλικό.

4.5.4 Συνδυαστικές Μέθοδοι Εκχύλισης

Περιβαλλοντικά φιλικότερες μέθοδοι προετοιμασίας των χημικών ενώσεων και οργανικών ή ανόργανων υλών συνδέονται γενικά, με την έννοια της εξοικονόμησης πόρων για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών αντίδρασης ή/και την χρήση νέων τεχνολογικών διαδικασιών.Για το λόγο αυτό, ο συνδυασμός δύο ή και περισσότερων τεχνικών, που μπορούν να δράσουν μαζί αποτελεσματικά λόγω της ομοιότητάς των στον ελέγχων μηχανισμό ή στο γεγονός ότι δρουν συμπληρωματικά μπορεί να είναι μια βιώσιμη επιλογή με πιθανές εμπορικές εφαρμογές. Η εκχύλιση με τη βοήθεια υπερήχων (UAE) μπορεί να συνδυαστεί εύκολα με άλλες τεχνικές όπως την υπερκρίσιμη εκχύλιση υγρών, εκχύλιση με τη βοήθεια μικροκυμάτων (MAE), απόσταξη σε κενό και ενζυματική επεξεργασία.Η συνδυασμένη προσέγγιση ενδεχομένως να έχει ως αποτέλεσμα τη συνολική αύξηση της αποτελεσματικότητας της λειτουργίας και σημαντική εντατικοποίηση της διαδικασίας εκχύλισης.

Τον τελευταίο καιρό η χρήση των υπερκρίσιμων υγρών ως μέσα εκχύλισης έχει προσελκύσει ευρύ ενδιαφέρον. Στις βιομηχανίες τροφίμων και στις φαρμακευτικές βιομηχανίες, το υπερκρίσιμο διοξειδίου του άνθρακα θεωρείται ότι είναι ένας ιδιαίτερα χρήσιμος διαλύτης για την εκχύλιση των αιθέριων ελαίων από φυτικά προιόντα, λόγω της φιλικής προς το περιβάλλον φύσης του.

Η υπερκρίσιμη εκχύλιση με υγρό χρησιμοποιώντας το διοξείδιο του άνθρακα βελτιώνει την ποιότητα των προϊόντων και την ανάκτηση αυτών. Η υπερκρίσιμη εκχύλιση σταθεράς κλίνης (SFE) του λαδιού από ένα στερεό δείγμα παρουσιάζει μια αργή δυναμική, ακόμα και όταν ο καθαρός διαλύτης ανακυκλώνεται και απαιτείται συνεπώς βελτίωση στην μεταφορά μάζας. Η χρήση υπερήχων υψηλής εντάσεως αντιπροσωπεύει έναν αποτελεσματικό τρόπο ενίσχυσης των φαινομένων μεταφοράς μάζας.

Για την ελαχιστοποίηση της ενέργειας και τη βελτιστοποίηση των συνθηκών αντίδρασης, ο συνδυασμός των μικροκύματα και των υπερήχων για εκχύλιση μπορεί να παρέχει ικανοποιειτικά αποτελέσματα. Οι δύο τεχνικές είναι συμπληρωματικές λόγω του ότι το φαινόμενο της ακουστικής σπηλαίωσης προκαλεί μεγάλη ποσότητα συγκεντρωμένης ενέργειας που απελευθερώνεται και τα μικροκυμάτα μπορούν να διεισδύσουν σε ορισμένα υλικά και αλληλεπιδρώντας με τα πολικά συστατικά να παράγουν θερμότητα.

Η θέρμανση από την ενέργεια των μικροκυμάτων δρα άμεσα στα μόρια με την ιοντική αγωγιμότητα και τη διπολική περιστροφή και έτσι μόνο επιλεκτικά και στοχευμένα υλικά

μπορούν να θερμανθούν με βάση την διηλεκτρική τους σταθερά. Ο συνδυασμός των μικροκυμάτων με υπερήχους παρέχει υψηλή ορμή και ενέργεια για τη ρήξη του φυτικού κυττάρου και πραγματοποιείται έκλουση της δραστικής ένωσης στον διαλύτη εκχύλισης.Σαν αποτέλεσμα, η εκχύλιση να πραγματοποιείται σε μικρότερο χρονικό διάστημα και με χαμηλότερη κατανάλωση διαλύτη. Και οι δύο μέθοδοι (MAE και UAE) πληρούν τους κανόνες εντατικοποίησης διαδικασίας μέσα από τη βελτίωση της μεταφοράς ενέργειας, τη μείωση της κατανάλωσης ενέργειας, τον μειωμένο όγκο των αντιδραστήρων/φυτών, τη βελτιωμένη ποιότητα του προιόντος και την ευκολία της αυτοματοποίησης διεργασιών. Υπάρχουν δύο προσεγγίσεις για να συνδυαστούν αυτές οι δύο ξεχωριστές μέθοδοι. (1) Δύο ξεχωριστοί αντιδραστήρες ένας με χρήση υπερήχων και ένας άλλος χρησιμοποιώντας μικροκύματα με αντλία ανακύκλωσης για να μεταφερθεί το υγρό από τον έναν αντιδραστήρα στον άλλο. (2) Η χρήση ενός ενιαίου αντιδραστήρα με υπερήχους και μικροκυμάτα ταυτόχρονα.

4.5.4.1 Μερικά παραδείγματα συνδυαστικών μεθόδων εκχύλισης

Οι Lianfu και Zelong [8] ανέφεραν την συνδυαστική μέθοδο εκχύλισης MAE/UAE. Λόγω του φαινομένου της ακουστικής σπηλαίωσης (UAE) και της γρήγορης θέρμανσης λόγω των μικροκυμάτων,βελτιώθηκε σημαντικά η εκχύλιση απαιτόντας πολύ μικρότερο χρόνο εκχύλισης, μικρότερο όγκο διαλυτών και υψηλότερη απόδοση λυκοπένιου, σε σύγκριση με την κάθε μέθοδο ξεχωριστά . Η συνδυασμένη τεχνική οδήγησε σε αυξημένη απόδοση εκχύλισης του λυκοπενίου (97,4% σε 367 s) έναντι του λυκοπένιο 89.4% της μεθόδου UAE σε 29.1 λεπτά, επειδή η εκχύλιση έγινε σε ένα σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα και έτσι η αποσύνθεση του λυκοπενίου δεν ήταν τόσο πολύ ώστε να επηρεάσει την απόδοση.

Οι Sayyar et al.μελέτησαν τα αποτελέσματα προεπεξεργασίας δείγματος με μικροκύματα και κατόπιν χρήση υπερήχων στην στερεή-υγρή εκχύλιση των σπόρων jatropha. Η εφαρμογή των υπερήχων προκάλεσε την απελευθέρωση του λαδιού, ενίσχησε την απόδοση της εκχύλισης και συντόμευσε σημαντικά τον χρόνο εκχύλισης. Προθερμαίνοντας τους σπόρους για 4 λεπτά με μικροκύματα πριν από την εκχύλιση βελτίωσε την ανάκτηση του ελαίου κατά 2%. Επίσης αυτές οι δύο τεχνικές δεν επηρέασαν την ποιότητα του ελαίου όσον αφορά την περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα.

Το Fructus Corni, ένα συνηθισμένο παραδοσιακό κινέζικο φάρμακο περιέχει πολλά βιοενεργά συστατικά. Ωστόσο, προς το παρόν μόνο ένα από αυτά τα συστατικά καθορίζεται κατά τον επίσημο έλεγχο ποιότητας που του Fructus Corni. Χρησιμοποιήθηκε η συνδυαστική τεχνική MAE/UAE για την εκχύλιση του Fructus Corni με υγρή χρωματογραφία για την εκχύλιση διαφορετικών βιοενεργών συστατικών από αυτό.Η ποσοτική μέθοδος που αναπτύχθηκε εφαρμόστηκε με επιτυχία για να προσδιοριστούν επτά ενώσεις από εκχυλίσματα Fructus Corni.

5. ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ

Κλινικές δοκιμές και επιδημιολογικές μελέτες έχουν αποδείξει τη συσχέτιση μεταξύ της πρόσληψης φρούτων και λαχανικών και της συχνότητας εμφάνισης ασθενειών, όπως καρδιολογικών ασθενειών, νεοπλασιών και ασθενειών σχετικών με το γήρας.Τα αντιοξειδωτικά συστατικά που περιέχονται στα τρόφιμα, στα οποία συμπεριλαμβάνονται τα φαινολικά συστατικά, οι βιταμίνες Ε και C, και τα καροτενοειδή, πιστεύεται ότι είναι τα συστατικά εκείνα που προστατεύουν από τις σχετικές με το οξειδωτικό στρες ασθένειες.

Οι ελεύθερες ρίζες και άλλες ενεργές ενώσεις οξυγόνου παράγονται με μεταβολικές και φυσιολογικές διαδικασίες και μπορεί να προκαλέσουν επιβλαβείς οξειδωτικές αντιδράσεις στους οργανισμούς, οι οποίοι τις αποβάλουν μέσω ενζυματικών και μη ενζυματικών αντιοξειδωτικών μηχανισμών. Κάτω από ειδικές συνθήκες, η αύξηση των οξειδωτικών ουσιών και η μείωση των αντιοξειδωτικών δεν μπορεί να αποτραπεί και κατά συνέπεια, η οξειδωτική ισορροπία μεταπίπτει προς την οξειδωτική κατάσταση. Έτσι, το οξειδωτικό στρες αυξάνεται.

Γενικά, ως αντιοξειδωτικά χαρακτηρίζονται οι ενώσεις που αναστέλλουν την οξείδωση ή παρεμποδίζουν τις αντιδράσεις που προωθούνται από το οξυγόνο ή τα υπεροξείδια. Πολλές από αυτές τις ενώσεις, όπως για παράδειγμα οι τοκοφερόλες, χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά σε διάφορα προϊόντα, σε τρόφιμα, όπως στα λίπη και τα έλαια, σε σαπούνια και καλλυντικά, με σκοπό την πρόληψη της οξείδωσής τους και του σχηματισμού ανεπιθύμητων προϊόντων. Στον τομέα της διατροφής, ως αντιοξειδωτικά ορίζονται συνθετικά ή φυσικά συστατικά, τα οποία προστίθενται ή περιέχονται στα τρόφιμα με σκοπό να προλάβουν ή να περιορίσουν την αλλοίωσή τους από την επίδραση του οξυγόνου του αέρα. Στην βιοχημεία και ιατρική, τα αντιοξειδωτικά είναι ένζυμα ή άλλες οργανικές ενώσεις, όπως η βιταμίνη Ε και το β-καροτένιο, τα οποία έχουν τη δυνατότητα να προστατεύουν τους ιστούς από τις καταστροφικές επιδράσεις της οξείδωσης. Στη βιολογία, ως αντιοξειδωτικό χαρακτηρίζεται μία χημική ένωση που μειώνει σημαντικά το αποτέλεσμα της επίδρασης ενεργών ενώσεων οξυγόνου ή αζώτου, στην κανονική φυσιολογική κατάσταση των ανθρώπων. Ένα αντιοξειδωτικό μπορεί να καταναλώνει ενεργές ενώσεις οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS), ώστε να σταματά τις αλυσιδωτές αντιδράσεις των ριζών ή να παρεμποδίζει την εξ αρχής γέννηση των ενεργών οξειδωτικών ενώσεων. Τα αντιοξειδωτικά συχνά περιλαμβάνουν αναστολείς αντιδράσεων ελευθέρων ριζών, συμπλεκτικά μεταλλοιόντων και μεταλλικά στοιχεία τα οποία βρίσκονται στο ενεργό κέντρο αντιοξειδωτικών ενζύμων. Για παράδειγμα το σελήνιο είναι ένας συμπαράγοντας των σεληνοπρωτεϊνών, οι οποίες μειώνουν τα υπεροξείδια σε υδατικά συστήματα.

Σχετική έρευνα στη βιβλιογραφία δείχνει ότι ο αριθμός των δημοσιεύσεων σχετικά με τα αντιοξειδωτικά και το οξειδωτικό στρες αυξήθηκε θεαματικά μέσα σε μία δεκαετία, 1684 άρθρα δημοσιεύθηκαν έως το 1993 και ο αριθμός τους έφτασε τα 6510 άρθρα έως το 2003. Είναι πολύ ενδιαφέρουσα για το κοινό, τους επιστήμονες και τους ερευνητές που ασχολούνται με τους τομείς της υγείας και της διατροφής, η εκτίμηση της ολικής

αντιοξειδωτικής ενεργότητας των τροφίμων που καταναλώνονται.

Εξαιτίας της πολυπλοκότητας της σύνθεσης των τροφίμων, ο διαχωρισμός και η μεμονωμένη μελέτη του κάθε αντιοξειδωτικού είναι χρονοβόρα, δαπανηρή και μη αποτελεσματική, διότι δεν λαμβάνονται υπόψη οι πιθανές συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αντιοξειδωτικών συστατικών σε ένα μίγμα τροφίμου.

Επομένως η ανάπτυξη μεθόδων με στόχο την γρήγορη ποσοτικοποίηση της αντιοξειδωτικής ενεργότητας των υπό εξέταση δειγμάτων κρίνεται αναγκαία. Η επιλογή μίας μεθόδου ολικής αντιοξειδωτικής ενεργότητας είναι αρκετά δύσκολη, αφού υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός μεθόδων που υποστηρίζουν ότι μετράνε την ολική αντιοξειδωτική ενεργότητα in vitro. Το κύριο πρόβλημα των μεθόδων αυτών είναι η έλλειψη στοιχείων επικύρωσης, τα οποία αποδεικνύουν ότι μετράνε αξιόπιστα την αντιοξειδωτική ενεργότητα των τροφίμων και των βιολογικών δειγμάτων. Αρκετές ανασκοπήσεις έχουν δημοσιευθεί σχετικά με αυτές τις μεθόδους, αλλά οι απόψεις ως προς το ποιά είναι η πλέον κατάλληλη, ποικίλουν αρκετά. Δεν φαίνεται να υπάρχει μια γενική συναίνεση, πολύ πιθανόν εξαιτίας της πολυπλοκότητας που παρουσιάζει το πεδίο των αντιοξειδωτικών.

Στην ανασκόπηση των Frankel και Meyer, οι συγγραφείς σημειώνουν ότι είναι προβληματική η χρήση μίας μονοδιάστατης μεθόδου για την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ενεργότητας στα πολύπλοκα δείγματα τροφίμων και βιολογικών δειγμάτων.

Ένα γενικό πρωτόκολλο ελέγχου πρέπει να α) επιλέγει ένα σχετικό σύστημα (υπόστρωμα), β) δοκιμάζει ποικίλες οξειδωτικές συνθήκες όπως pH, διαλύτες κλπ, γ) μετράει τα αρχικά και δευτερογενή προϊόντα της οξείδωσης, δ) συγκρίνει αντιοξειδωτικά στις ίδιες μοριακές συγκεντρώσεις με τα ενεργά συστατικά, ε) ποσοτικοποιεί με βάση την έναρξη της περιόδου ή την επί τοις % μείωση ή τον ρυθμό σχηματισμού ή την αποσύνθεση ενός προϊόντος.

Έχει επικρατήσει οι μέθοδοι να ποσοτικοποιούν με βάση την τιμή IC_{50}, η οποία εκφράζει τη συγκέντρωση του αντιοξειδωτικού ή του μίγματος αντιοξειδωτικών που πετυχαίνει την μείωση του αρχικού σήματος απορρόφησης, φωταύγειας ή φθορισμού κατά 50% (half maximal inhibitory concentration). Η τιμή αυτή χρησιμοποιείται γιατί οδηγεί σε αποτελέσματα ανεξάρτητα από το αρχικό σήμα. Οι μέθοδοι γενικά διαφέρουν στα χρησιμοποιούμενα συστήματα, στις συνθήκες αντίδρασης, στην τεχνική ανίχνευσης και στις μεθόδους ποσοτικοποίησης. Γενικά, διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: 1. στις μεθόδους που βασίζονται σε αντιδράσεις μεταφοράς ατόμου υδρογόνου, (hydrogen atom transfer reaction based assays, HAT) και 2. στις μεθόδους που βασίζονται σε αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίου (single electron transfer reaction based assays, ET).

Είναι εξαιρετικά δύσκολη η σύγκριση των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από διαφορετικές μεθόδους.

Οι ET μέθοδοι είναι οι πιο διαδεδομένες και συχνά χρησιμοποιούμενες για την εκτίμηση της ολικής αντιοξειδωτικής ενεργότητας (total antioxidant capacity, TAC). Περιλαμβάνουν δύο συστατικά στο μίγμα της αντίδρασης, το αντιοξειδωτικό και το οξειδωτικό.

Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής:

Οξειδωτικό + e (αντιοξειδωτικού) → ανηγμένη μορφή οξειδωτικού + οξειδωμένη μορφή αντιοξειδωτικού

Το οξειδωτικό προσλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο από το αντιοξειδωτικό οδηγώντας σε αλλαγή του χρώματος του πρώτου. Ο βαθμός αλλαγής του χρώματος είναι ανάλογος με την συγκέντρωση του αντιοξειδωτικού. Το τελικό σημείο της αντίδρασης, που προσδιορίζεται φωτομετρικά, είναι το σημείο όπου το χρώμα παύει να αλλάζει και φτάνει σε πλατώ. Η μεταβολή της απορρόφησης ΔΑ συναρτήσει της συγκέντρωσης του αντιοξειδωτικού δίνει μία γραμμική καμπύλη ως ένα σημείο που στο τέλος εμφανίζει πλατώ. Η κλίση της γραμμής αντανακλά την αναγωγική ικανότητα του αντιοξειδωτικού, η οποία εκφράζεται ως ισοδύναμη αυτής του αντιοξειδωτικού Trolox (Trolox equivalent, TE) ή του γαλλικού οξέος (Gallic acid equivalent, GAE). Αυτές οι μέθοδοι μοιάζουν με τις οξειδοαναγωγικές μεθόδους της κλασσικής χημικής ανάλυσης.

5.1 Παράγοντες που επηραάζουν την αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων

5.1.1 Επίδραση του διαλύτη εκχύλισης

Η εκχύλιση με διαλύτη συχνά χρησιμοποιείται για την απομόνωση των αντιοξειδωτικών.Τόσο η απόδοση εκχύλισης όσο και η αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων εξαρτόνται σε μεγάλο βαθμό από το διαλύτη λόγω της διαφορετικής αντιοξειδωτικής δράσης των ενώσεων με διαφορετική πολικότητα.Οι μη πολικοί διαλύτες χρησιμοποιούνται συχνά για την απομάκρυνση των πολυφαινολών από το νερό.Ο αιθανικός αιθυλεστέρας(ή οξικός αιθυλεστέρας) και ο διεθυλικός αιθέρας έχουν χρησιμοποιηθεί για την εκχύλιση φαινόλης χαμηλού μοριακού βάρους από ξύλο οξιάς και έχει αναφερθεί ότι τα πολυφαινολικά εκχυλίσματα με αιθανικό αιθυλεστέρα από φυσικά προιόντα παρουσιάζουν υψηλή αντιοξειδωτική δράση.

Η αιθανόλη και το νερό είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι διαλύτες για λόγους υγιεινής και αφθονίας.Λόγω του ότι η αντιοξειδωτική δράση εξαρτάται από τις πολυφαινολικές ενώσεις και την αντιοξειδωτική ανάλυση συγκριτικές μελέτες για την επιλογή του ιδανικού διαλύτη που παρέχει τη μέγιστη αντιοξειδωτική δράση είναι αναγκαίες για κάθε ένωση. Διαλύτες με μικρή πολικότητα όπως ο οξικός αιθυλεστέρας παρείχαν ελαφρώς πιο δραστικά εκχυλίσματα από ότι τα συστήματα με αιθανόλη ή μεθανόλη ή μόνον με μεθανόλη για φλούδες σπόρων οξυφοίνικος αν και εκχυλίσματα με αιθανόλη και μεθανόλη παρουσίασαν υψηλή λιπιδική υπεροξείδωση,ανασταλτική δραστηριότητα συγκρίσιμη με την α-τοκοφερόλη.

5.1.2 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της ξύρανσης και της εκχύλισης επηρεάζει τη σταθερότη της ένωσης ,εξαιτίας της χημικής και της ενζυματικής υποβάθμισης, η οποία σταθερότητα χάνεται λόγω της εξάτμισης ή θερμικής αποσύνθεσης .Η θερμοκρασία και το φώς είναι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την αντιοξειδωτική δράση κατά την αποθήκευση.Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν τις διάφορες ενώσεις σε διαφορετικό βαθμό.

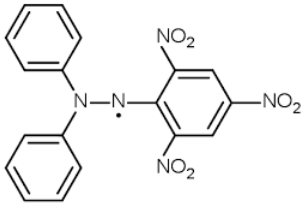
5.1.3 Επίδραση της συγκέντρωσης του εκχυλίσματος

Η αντιοξειδωτική δράση εξαρτάται από την συγκέντρωση του εκχυλίσματος.Συνήθως αυξημένη αντιοξειδωτική δράση παρουσιάζεται σε αυξημένης συγκέντρωσης εκχυλίσματα,

αλλά η συγκέντρωση η οποία οδηγεί στη μέγιστη αντιοξειδωτική δράση είναι στενά συνδεδεμένη με τα εκχυλίσματα και για το ίδιο εκχύλισμα εξαστάται από το τεστ αντιοξειδωτικής δράσης.

5.2 Η μέθοδος DPPH

Το DPPH (2,2-δι(4-τερτ-οκτυλφαινυλο)-1-πυκριλυδραζίλιο) αποτελεί μία από τις λίγες σταθερές και εμπορικά διαθέσιμες οργανικές ρίζες αζώτου. Η κατανάλωσή του από τα αντιοξειδωτικά, έχει ως αποτέλεσμα την εξασθένηση του πορφυρού χρώματος του διαλύματός του, η οποία παρακολουθείται στα 515 nm, όπου παρατηρείται το μέγιστο του φάσματος του μορίου της ρίζας.



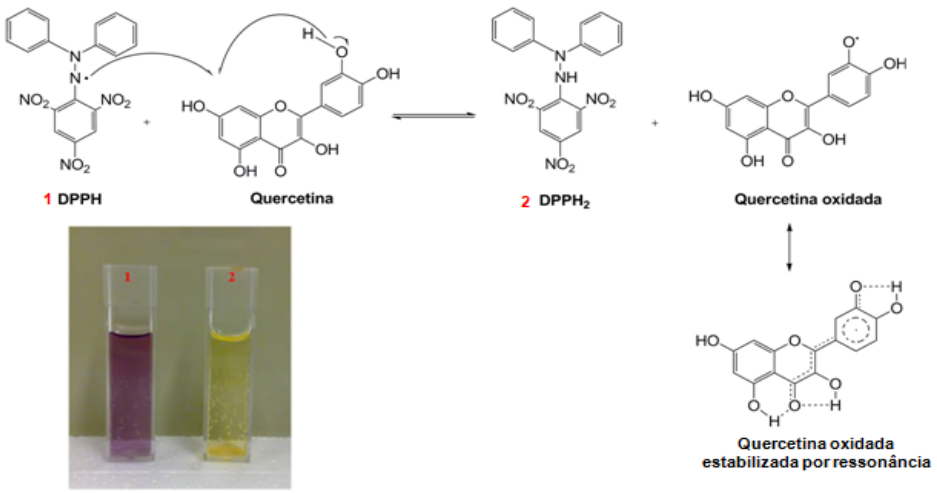
Εικόνα 10 Δομή DPPH

Η διαδικασία που ακολουθείται γενικά έχει ως εξής:

Το διάλυμα DPPH σε μεθανόλη (3,9 mL, 25 mg L^{-1}) αναμιγνύεται με το διάλυμα του δείγματος (0,1 mL) σε κυψελίδα και παρακολουθείται η απορρόφηση της αντίδρασης στα 515 nm για 30 min ή μέχρι να λάβει σταθερή τιμή. Το ποσοστό % του DPPH που παραμένει (% $DPPH_{rem}$) σε σχέση με το αρχικό $DPPH_{T=0}$ εκφράζεται ως:

$$\%DPPH_{rem} = 100 \times [DPPH]_{rem}/[DPPH]_{T=0}$$

όπου το $\%DPPH_{rem}$ είναι αντιστρόφως ανάλογο της συγκέντρωσης των αντιοξειδωτικών. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται με τη τιμή IC_{50} του αντιοξειδωτικού, διότι έτσι τα αποτελέσματα είναι ανεξάρτητα από την αρχική απορρόφηση του διαλύματος της ρίζας DPPH, δηλαδή το αρχικό σήμα.



Εικόνα 11 Αντίδραση DPPH

Ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση της αντίδρασης υπολογίζεται από την κινητική καμπύλη του DPPH με το αντιοξειδωτικό και είναι γνωστός ως T IC_{50}.

Η κινητική συμπεριφορά των αντιοξειδωτικών κατηγοριοποιείται σύμφωνα με το χρόνο που απαιτείται για την εμφάνιση ενός πλατό, δηλαδή για να φτάσει η απορρόφηση του μίγματος της αντίδρασης σε σταθερή τιμή [6]:

- Γρήγορα αντιοξειδωτικά, <5 min
- Ενδιάμεσα αντιοξειδωτικά, 5-30 min
- Αργά αντιοξειδωτικά, >30 min

Ένας άλλος τρόπος παρουσίασης της αντιοξειδωτικής ενεργότητας που χρησιμοποιείται στη βιβλιογραφία είναι η αποτελεσματικότητα κατά των ριζών (antiradical efficiency, AE) και υπολογίζεται ως $(1/IC_{50})T_{IC50}$.

Η μέθοδος DPPH είναι τεχνικά απλή αλλά παρουσιάζει μερικά μειονεκτήματα που περιορίζουν τη χρήση της. Το DPPH αποτελεί μία πολύ σταθερή ρίζα αζώτου, που δεν δείχνει όμως ομοιότητα με τις πολύ ενεργές υπεροξυ-ρίζες που παίρνουν μέρος στην λιπιδική υπεροξείδωση. Πολλά αντιοξειδωτικά που θα αντιδρούσαν γρήγορα με υπεροξυ-ρίζες, αντιδρούν αργά ή καθόλου με το DPPH. Αυτό εκφράζεται με τις τιμές του T_{IC50} που κυμαίνονται μεταξύ 1,15 min για το ασκορβικό οξύ και 103 min για την ρουτίνη (rutin). Συνεπώς, η αντιοξειδωτική ενεργότητα ενός μίγματος αντιοξειδωτικών δεν μπορεί να ρυθμιστεί ή να προβλεφθεί.

Επίσης, η κινητική μεταξύ του DPPH και των αντιοξειδωτικών δεν είναι γραμμική σε σχέση με τις συγκεντρώσεις του DPPH. Για το λόγο αυτό είναι προτιμότερο να εκφράζεται η αντιοξειδωτική ενεργότητα με χρήση της IC_{50}.

Αν και η μέθοδος φαίνεται να περιλαμβάνει μία αντίδραση μεταφοράς ατόμου υδρογόνου, πρόσφατη έρευνα έδειξε ότι η αντίδραση μεταξύ φαινολών και DPPH βασίζεται σε αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίου.Το κρίσιμο στάδιο για την ταχύτητα της αντίδρασης αυτής περιλαμβάνει μία διαδικασία ταχείας μεταφοράς ηλεκτρονίου από τα φαινοξυ-ανιόντα

(ArO^-) στη ρίζα $DPPH^\bullet$. Η μεταφορά του ατόμου υδρογόνου από το ουδέτερο μόριο ArOH στο $DPPH^\bullet$ γίνεται πολύ αργά σε διαλύτες που είναι ισχυροί πρωτονιοδέκτες, όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη. Αναφέρεται επίσης ότι η παρουσία μικρών ποσοτήτων οξέων ή βάσεων μπορεί να επηρεάσει δραματικά την ισορροπία ιονισμού των φαινολών και να προκαλέσει την μείωση ή την ενίσχυση αντίστοιχα των μετρούμενων σταθερών ταχύτητας.

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στόχος της παρούσας πειραματικής μελέτης είναι ο προσδιορισμός της αντιοξειδωτικής δράσεις των φύλλων ελιάς η οποία βασίζεται κυρίως στην ελευρωπαΐνη που περιέχεται στα φύλλα. Παράχθηκαν εκχυλίσματα με τη χρήση κλασικών αλλά και καινοτόμων τεχνικών εκχύλισης από τα φύλλα ελιάς και εξάχθηκαν σημαντικά συμπεράσματα για την ικανότητα των εκχυλισμάτων αυτών να εξουδετερώνουν ελεύθερες ρίζες,δηλαδή για την αντιοξειδωτική τους δράσης . Ακόμη έγινε καταγραφή της επίδρασης της ξήρανσης των φύλλων, η οποία προηγήθηκε της εκχύλισης , σε παραμέτρους όπως η απόδοση των εκχυλίσεων και η αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων αυτών.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Τα δείγματα παραλήφθηκαν από ένα ελαιοτριβείο από τη Μεσσηνία κατά το μήνα Φεβρουάριο του 2014, πλύθηκαν για την απομάκρυνση του χώματος και τοποθετήθηκαν σε κατάψυξη στους -30°C. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ξήρανση των φύλλων δύο διαφορετικών ποικιλιών ελιάς με τη μεθοδο Solar Drying. Ακολούθησε ξήρανση με τη μέθοδο Air Drying στους 30°C,50°C και 70°C. Επιλέχθηκαν οι μέθοδοι αυτοί λόγω χαμηλού κόστους και ικανοποιητικών αποτελεσμάτων ξήρανσης του υλικού. Έγινε υπολογισμός των κινητικών ξήρανσης και μετρήθηκαν η αρχική και η τελική υγρασία των δειγμάτων. Ακολούθησαν εκχυλίσεις της μιας ποικιλίας σε νωπά και ξηρά κομμένα δείγματα. Αναλυτικά, όλα τα δείγματα εκχυλίστηκαν με τη συμβατική εκχύλιση για χρονικό διάστημα μίας ημέρας με διαλύτη το νερό καθώς και τη μεθανόλη. Στη συνέχεια με τη μέθοδο Soxhlet για χρονικό διάστημα που προσδιορίστηκε μετά από δοκιμαστικές εκχυλίσεις. Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκε νερό ως διαλύτης αλλά και μεθανόλη.Επίσης, όλα τα δείγματα (νωπά και ξηρά) εκχυλίστηκαν με υπερήχους (UAE) με διαλύτες το νερό καθώς και σύστημα νερού/αιθανόλης. Επιπλέον και τα νωπά και τα ξηρά φύλλα εκχυλίστηκαν με μικροκύματα (MAE) με διαλύτη το νερό,την μεθανόλη καθώς και σύστημα νερού/αιθανόλης. Στη συνέχεια τα νωπά και τα ξηρά φύλλα εκχυλίστηκαν με το συνδιασμό μικροκυμάτων-υπερήχων (MAE/UAE) με διαλύτη το νερό καθώς και σύστημα νερού/αιθανόλης. Τα εκχυλίσματα που παραλήφθηκαν, μελετήθηκαν για την αντιοξειδωτική τους δράση με τη μέθοδο μέτρησης της αποικοδόμησης της ρίζας 2,2–διφαινυλο-1-πικρυλο-υδραζιλίου (DPPH).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

1. Ξήρανση

1.1 Υπολογισμός Κινητικών Ξήρανσης

Υγρασία επί ξηρού = $\frac{Αρχικό\ Βάρος - Τελικό\ Βάρος}{Τελικό\ Βάρος}$

Θεωρητικό Μοντέλο Ξήρανσης :

$x = x_e + (x_0 - x_e)\ e^{-kt}$

όπου

x : υγρασία

x_o : αρχική υγρασία

x_e : τελική υγρασία

t : χρόνος

k : σταθερά ξήρανσης

1.2 Solar Drying

Πειραματικός Εξοπλισμός

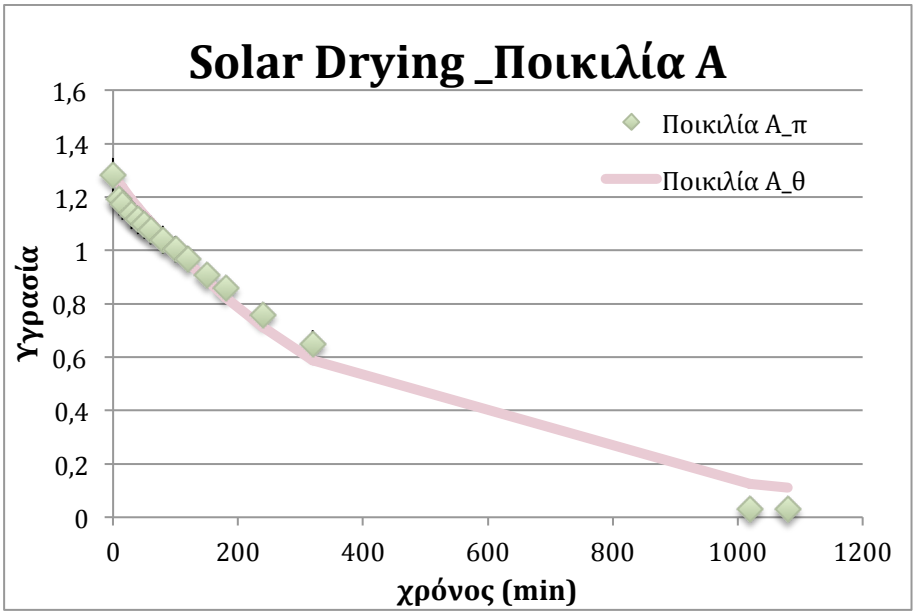
Τα πειράματα της ηλιακής ξήρανσης (solar drying) πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και χρησιμοποιήθηκαν:

- Συσκευή επιταχυνόμενης ηλιακής ξήρανσης του εργαστηρίου Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών
- Ζυγός ακριβείας (Kern ABS/ABJ, Balingen, Germany)
- Φούρνος αέρα (Thermawatt TG30)

Εικόνα 13 Συσκευή Επιταχυνόμενης Ηλιακής Ξήρανσης

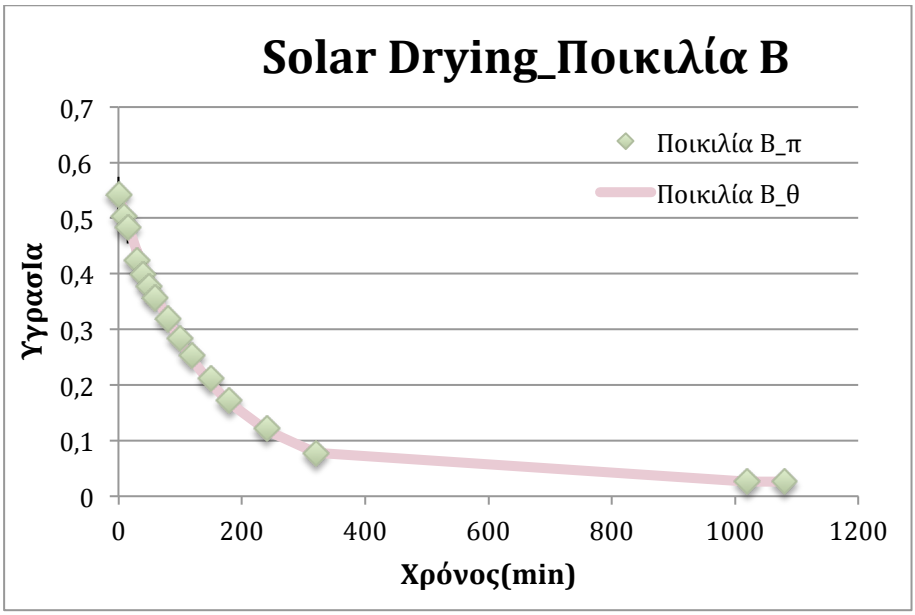
Έγινε δειγματοληψία φύλλων ελιάς από δύο διαφορετικά είδη ελιάς. Από κάθε είδος (ποικιλία Α , Β) δύο δείγματα τοποθετήθηκαν στον ξηραντήρα (στους 50°C) όπου και διεξάχθηκαν μετρήσεις για την παρακολούθηση της μείωσης του βάρους τους ανα τακτά χρονικά διαστήματα.Η μείωση αυτή οφείλεται στην απομάκρυνση της υγρασίας από τα φύλλα. Ο ρυθμός απομάκρυνσης υγρασίας εξαρτάται από το ποσοστό της αρχικής υγρασίας του φύλλου καθώς και από τον τρόπο κατακράτησης αυτής. Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον φούρνο στους 100 °C για τρεις ώρες και έπειτα με τη βοήθεια ζυγού προσδιορίστηκε το τελικό τους βάρος.

SOLAR DRYING



Διάγραμμα 1 Καμπύλη Ξήρανσης Solar Drying , Ποικιλία A

$k_A = 0{,}00252578$



Διάγραμμα 2 Καμπύλη Ξήρανσης Solar Drying , Ποικιλία B

$k_B = 0{,}00715353$

1.3 Air Drying

Πειραματικός Εξοπλισμός

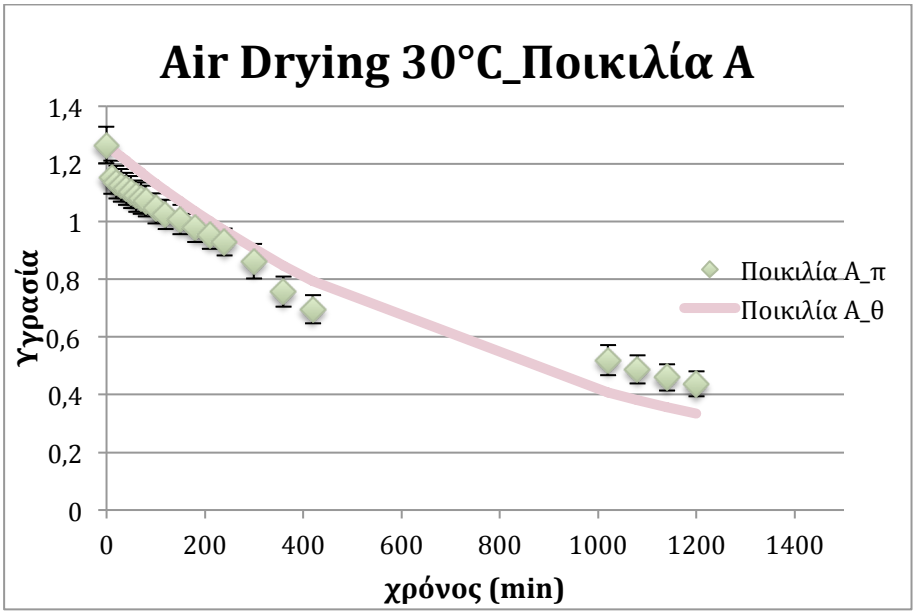
Τα πειράματα της σε ρεύμα αέρα πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και χρησιμοποιήθηκαν:

- Συσκευή ξήρανσης σε ρεύμα αέρα του εργαστηρίου Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών
- Ζυγός ακριβείας (Kern ABS/ABJ, Balingen, Germany)

Εικόνα 14 Συσκευή ξήρανσης με ρεύμα αέρα

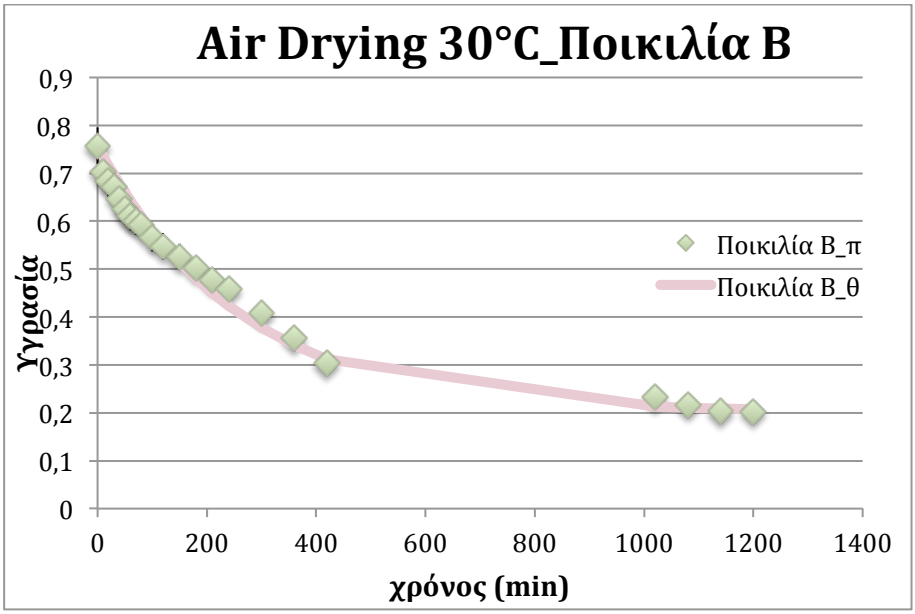
Έγινε δειγματοληψία φύλλων ελιάς από δύο διαφορετικά είδη ελιάς. Από κάθε είδος (ποικιλία A , B) ένα δείγμα τοποθετήθηκε στον ξηραντήρα με ρεύμα αέρα αφού πρώτα ρυθμίστηκε η θερμοκρασία του στους 70 °C (Tdb) με τη βοήθεια των ρυθμιστικών αντιστάσεων,ενώ η θερμοκρασία του υγρού βολβού (Twb) στους 40°C , καθώς και η ταχύτητα του αέρα στα 2 m/s . Οι συνθήκες του πειράματος παρακολουθήθηκαν από Η/Υ με τη βοήθεια του λογισμικού Genie. Στη συνέχεια διεξάχθηκαν μετρήσεις για την παρακολούθηση της μείωσης του βάρους των δειγμάτων ανα τακτά χρονικά διαστήματα. Για να διατηρηθεί η Tdb σταθερή όταν αυτή ξεπερνούσε τους 70°C η θυρίδα τοποθέτησης του δείγματος παρέμενε ανοιχτή για λίγα λεπτά. Ακολούθησε η ίδια διαδικασία για τους 30°C και 50°C.

AIR DRYING 30 °C



Διάγραμμα 3 Καμπύλη Ξήρανσης Air Drying (30°C) , Ποικιλία A

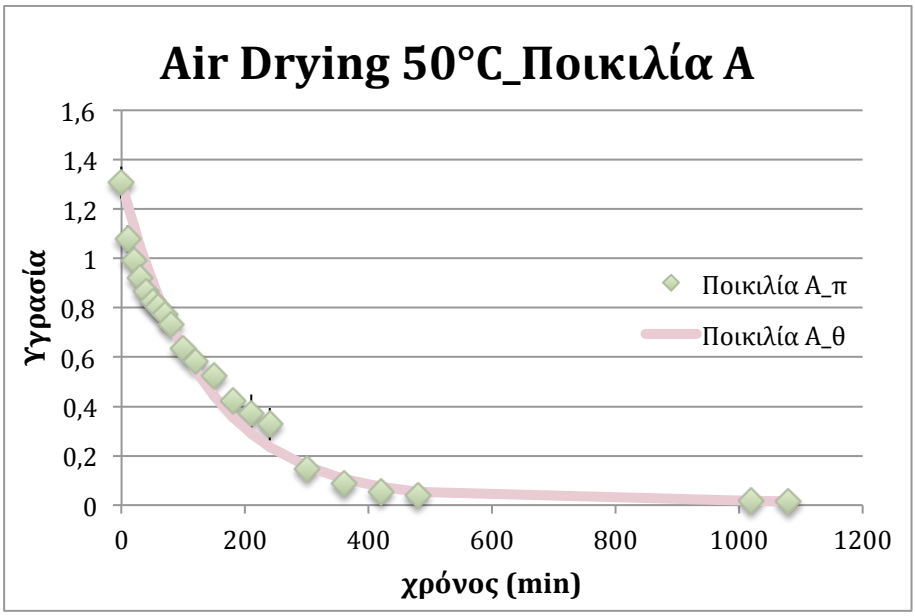
$k_A = 0{,}00130753$



Διάγραμμα 4 Καμπύλη Ξήρανσης Air Drying (30°C) , Ποικιλία B

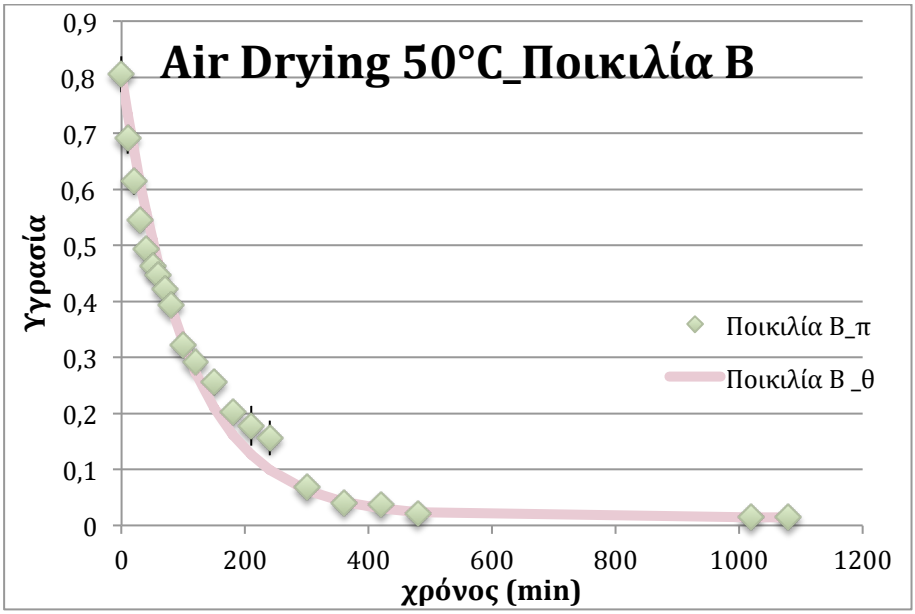
$k_B = 0{,}00385147$

AIR DRYING 50°C



Διάγραμμα 5 Καμπύλη Ξήρανσης Air Drying (50°C) ,Ποικιλία A

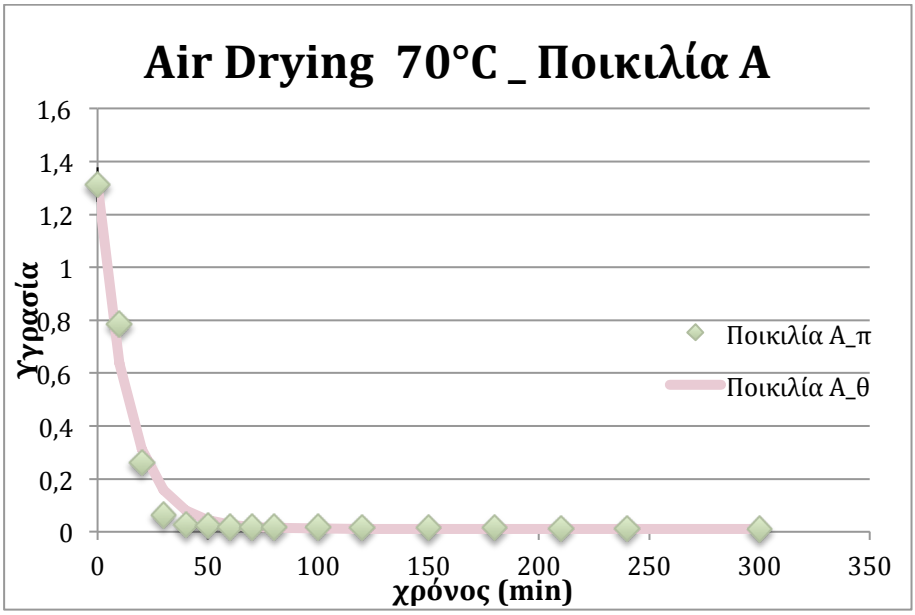
$k_A = 0{,}00738884$



Διάγραμμα 6 Καμπύλη Ξήρανσης Air Drying (50°C) , Ποικιλία Β

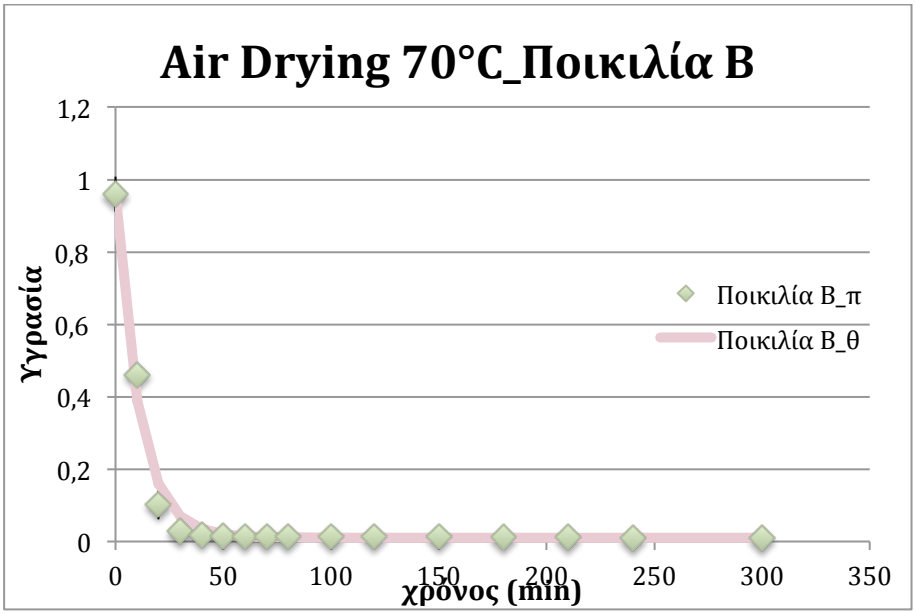
k_B = 0,00931104

AIR DRYING 70 °C



Διάγραμμα 7 Καμπύλη Ξήρανσης Air Drying (70°C) ,Ποικιλία Α

k_A = 0,07288226



Διάγραμμα 8 Καμπύλη Ξήρανσης Air Drying (70°C) , Ποικιλία Β

$k_B = 0,09205727$

Συνοπτικός πίνακας της σταθεράς k για τις αναφερόμενες μεθόδους ξήρανσης :

Πίνακας 1 Εξάρτηση της σταθεράς k από τη μέθοδο ξήρανσης και από την ποικιλία δείγματος

	Σταθερά k	
Μέθοδος Ξήρανσης	Ποικιλία Α	Ποικιλία Β
Solar Drying	0,00252578	0,00715353
Air Drying 30°C	0,00130753	0,00385147
Air Drying 50°C	0,00738884	0,00931104
Air Drying 70°C	0,07288226	0,09205727

Παρατηρούμε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς k τόσο γρηγορότερο είναι το φαινόμενο της ξήρανσης. Για την ξήρανση σε ρεύμα αέρα στους 70 ° C παρατηρούμε τις υψηλότερες τιμές k . Έτσι δικαιολογείται το γεγονός ότι κατά τη διαδικασία ξήρανσης σε ρεύμα αέρα στους 70 ° C σταθεροποιήθηκε το βάρος του δείγματος σε μικρότερο χρονικό διάστημα από ότι στις άλλες μεθόδους (βλέπε παράρτημα 1). Επίσης η ποκιλία Β παρουσιάζει υψηλότερες τιμές k γεγονός που σχετίζεται τόσο με τη δομή του φύλλου όσο και με τον τρόπο που κατακρατεί αυτό την υγρασία στο εσωτερικό του. Αν και οι δύο μέθοδοι- Solar Drying και Air Drying στους 50 ° C- πραγματοποιήθηκαν στην ίδια θερμοκρασία,παρατηρούμε μεγαλύτερες τιμές της σταθεράς κατά την ξήρανση σε ρεύμα αέρα γεγονός που προκαλείται από την παράσυρση των μορίων του νερού με τον αέρα φαινόμενο που ευνοεί την ξήρανση.

1.4 Υπολογισμός της περιεχόμενης υγρασίας στο δείγμα

Ο υπολογισμός της περιεχόμενης στο δείγμα υγρασίας μετά από την κάθε μέθοδο ξήρανσης για την κάθε ποικιλία υπολογίστηκε βάσει του παρακάτω τύπου:

$MC_{Wb} = (MC_{Db} \times 100) / (1+MC_{Db})$

Όπου MC_{Db}: Υγρασία επί ξηρής βάσης

Πίνακας 2 Περιεχόμενη (%) υγρασία δειγμάτων μετά από την ξήρανση

Μέθοδος Ξήρανσης	Ποικιλία Α	Ποικιλία Β
Solar Drying	9,9%	2,53%
Air drying 30 C	26,4%	16,6%
Air Drying 50 C	1,47%	1,38%
Air Drying 70 C	1,048%	1,039%

2. Εκχύλιση

2.1 Συμβατική Εκχύλιση (CE)

Από αλεσμένα φύλλα ελιάς μιάς ποικιλίας τα οποία είχαν υποστεί ξήρανση με τις προαναφερόμενες μεθόδους καθώς και από νωπά φύλλα ζυγίστηκε ποσότητα ενός γραμμαρίου από αυτά και προστέθηκαν 100 ml νερού.Τα δείγματα αναδεύτηκαν για 24h και στη συνέχεια τα εκχυλίσματα τοποθετήθηκαν στην κατάψυξη στους –30˚C αφού προηγήθηκε διήθηση αυτών υπό κενό. Αφού παρέμειναν στην κατάψυξη για 24 h τοποθετήθηκαν στην συσκευή freeze drying του εργαστηρίου μας-συσκευή ξήρανσης με κατάψυξη (Leybold-Heraeus GT 2A) του εργαστηρίου Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών- όπου και παρέμειναν για δύο μέρες. Στο freeze drying αρχικά, η πίεση μειώνεται και οι κρύσταλλοι πάγου εξαχνώνονται από την επιφάνεια του υλικού με εφαρμογή θερμότητας. Κατά το στάδιο αυτό, απομακρύνεται περίπου το 85-95% του περιεχόμενου νερού. Στη συνέχεια στόχος είναι η εκρόφηση του εναπομείναντος νερού στο εσωτερικό του προϊόντος, η οποία επιτυγχάνεται με ελεγχόμενη αύξηση της θερμοκρασίας κατά τρόπο ώστε η θερμοκρασία να διατηρείται κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, και με μείωση της μερικής πίεσης των υδρατμών.

Η αντίστοιχη διαδικασία έγινε και με τη μεθανόλη ως χρησιμοποιούμενο διαλύτη.Τα εκχυλίσματα μετά την 24ωρη ανάδευση τοποθετήθηκαν στο rotary evaporator και με αυτό τον τρόπο απομακρύνθηκε η μεθανόλη από τα εκχυλίσματα αυτά.

Εικόνα 15 Συμβατική Εκχύλιση Φύλλων Ελιάς - Διαλύτης (α) το νερό, (β) τη μεθανόλη

Εικόνα 16 Freeze Dryer

Εικόνα 17 Rotary Evaporator

Αποτελέσματα Εκχύλισης :

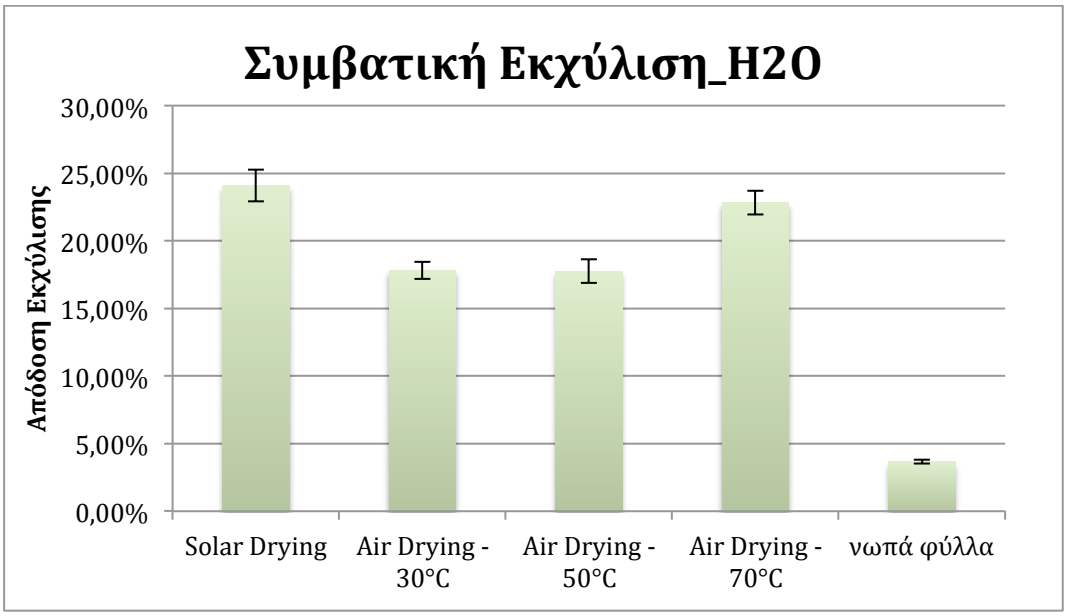
$$\text{Απόδοση Εκχύλισης} = \frac{Εκχύλισμα}{Αρχική\ Ξηρή\ Μάζα}$$

Ακολουθούν τα αποτελέσματα των αποδόσεων συμβατικής εκχύλισης (CE) :

Χρόνος Εκχύλισης : 24 h
Διαλύτης : Νερό

Πίνακας 1 Αποδόσεις Συμβατικής Εκχύλισης με νερό ως διαλύτη εκχύλισης

Δείγμα	Απόδοση Εκχύλισης ±SD (%)
Solar Drying*	24,10 ± 1,4 %
Air drying - 30 ° C*	17,83 ± 0,7%
Air drying - 50 ° C*	17,77 ± 1,0%
Air drying - 70 ° C*	22,82 ± 1,0%
νωπά φύλλα	3,67 ± 0,1%



Διάγραμμα 9 Αποδόσεις Συμβατικής Εκχύλισης με νερό

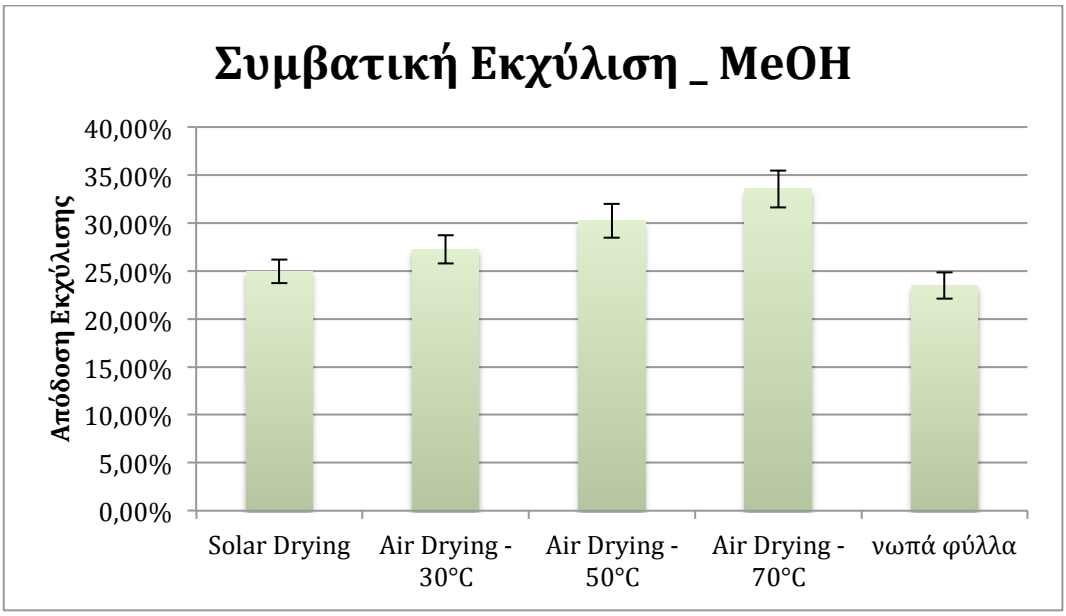
Παρατηρούμε ότι η ξήρανση Solar καθώς και η Air Drying στους 70°C παρουσιάζουν καλύτερες αποδόσεις εκχύλισης. Παρόλο που η Solar πραγματοποιείται στους 50°C κατά τη διάρκειά της σπάζει η δομή του κυττάρου του φυτού με αποτέλεσμα κατά την εκχύλιση του δείγματος να αυξάνεται η επιφάνεια επαφής μεταξύ διαλύτη και διαλυμένης ουσίας. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και κατά τη ξήρανση σε ρεύμα αέρα στους 70°C. Κατά την ξήρανση του δείγματος σε ρεύμα αέρα στους 30°C δεν υφίσταται θερμική καραπόνηση του δείγματος (θερμοκρασία περιβάλλοντος)με αποτέλεσμα χαμηλότερες αποδόσης κατά την εκχύλιση. Επίσης τα νωπά φύλλα παρουσιάζουν τις χαμηλότερες τιμές απόδοσης εκχύλισης. Συμπερασματικά η συμβατική εκχύλιση με νερό ως διαλύτη ενδείκνυται μόνο σε δείγματα φύλλων που έχουν υποστεί ηλιακή ξήρανση καθώς και σε ρεύμα αέρα σε υψηλές θερμοκρασίες.

Χρόνος Εκχύλισης : 24 h
Διαλύτης : MeOH

Πίνακας 2 Αποδόσεις Συμβατικής Εκχύλισης με MeOH ως διαλύτη εκχύλισης

Δείγμα	Απόδοση Εκχύλισης ±SD (%)
Solar Drying*	24,96± 1%
Air drying - 30 ° C*	27,24± 1,1%
Air drying - 50 ° C*	13,33± 1,7%
Air drying - 70 ° C*	11,55± 1,9%
νωπά φύλλα*	23,46± 1,1%

* Μέθοδοι ξήρανσης ως προεπεξεργασία των φύλλων πριν την εκχύλιση αυτών.



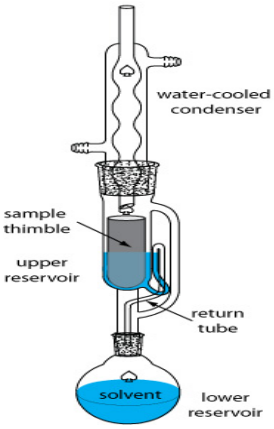
Διάγραμμα 10 Αποδόσεις Συμβατικής Εκχύλισης με MeOH

Η μεθανόλη η οποία είναι ένας διαβρωτικός διαλύτης εισχωρεί στο εσωτερικό του κυττάρου ακόμα και στα νωπά φύλλα με αποδόσεις που φτάνουν το 23,4% για τα νωπά,τιμή εμφανώς μεγαλύτερη από ότι στη συμβατική εκχύλιση με διαλύτη το νερό στις ίδιες συνθήκες(3%). Οι υψηλότερες τιμές απόδοσης εκχύλισης λαμβάνονται στα φύλλα που είχαν υποστεί ξήρανση σε ρεύμα αέρα στους 70°C γεγονός αναμενόμενο καθώς το σπάσιμο του κυτταρικού τοιχώματος κατά τη θερμική κατεργασία ευνοεί την εισχώρηση του διαλύτη στο εσωτερικό του δείγματος.

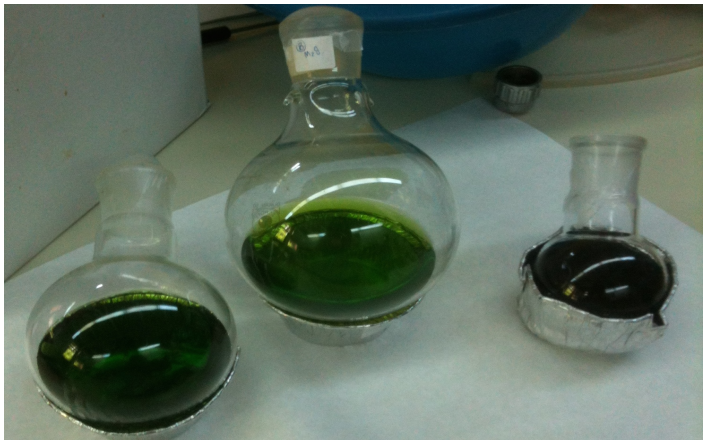
2.2 Εκχύλιση Soxhlet

Ζυγίστηκε ποσότητα των δύο γραμμαρίων από φύλλα ελιάς μιάς ποικιλίας τα οποία είχαν υποστεί ξήρανση με τις προαναφερόμενες μεθόδους καθώς και από νωπά φύλλα και τοποθετήθηκαν αυτά σε φάκελους από διηθητικό χαρτί που δημιουργήθηκαν σε κατάλληλες διαστάσεις ώστε γεμάτοι με την πρώτη ύλη να χωράνε στη δακτυλήθρα. Στη συνέχεια συμπληρώθηκε η σφαιρική φυάλη με διαλύτη μέχρι να γίνει αναρρόφηση και σιφωνισμός. Όταν το υγρό περάσει στη σφαιρική φιάλη ξεκινά ο βρασμός στο μανδύα. Έτσι οι ατμοί του υγρού περνούν από τις σωληνώσεις και μόλις συναντήσουν το συμπυκνωτήρα πέφτουν σταγόνα-σταγόνα πίσω στη δακτυλήθρα και τη γεμίζουν μέχρι τον επόμενο σιφωνισμό . Ως

διαλύτη χρησιμοποιήσαμε νερό για μια σειρά πειραμάτων και μεθανόλη για μια δεύτερη. Τα εκχυλίσματα όπου ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης ήταν το νερό τοποθετήθηκαν στην κατάψυξη στους –30˚C αφού προηγήθηκε διήθηση αυτών. Αφού παρέμειναν στην κατάψυξη για 24 h τοποθετήθηκαν στην συσκευή freeze drying όπου και παρέμειναν για δύο μέρες. Αυτά με τη μεθανόλη ως χρησιμοποιούμενο διαλύτη τοποθετήθηκαν στο rotary evaporator για την απομάκρυνσή της . Ο απαιτούμενος χρόνος για την εκχύλιση με τη μέθοδο Soxhlet με νερό ως χρησιμοποιούμενο διαλύτη είναι περίπου έξι ώρες ενώ με τη μεθανόλη ως χρησιμοποιούμενο διαλύτη τέσσερις ώρες.



Εικόνα 18 Εκχύλιση Soxhlet



Εικόνα 19 Εκχυλίσματα με τη μέθοδο Soxhlet - Διαλύτης MeOH

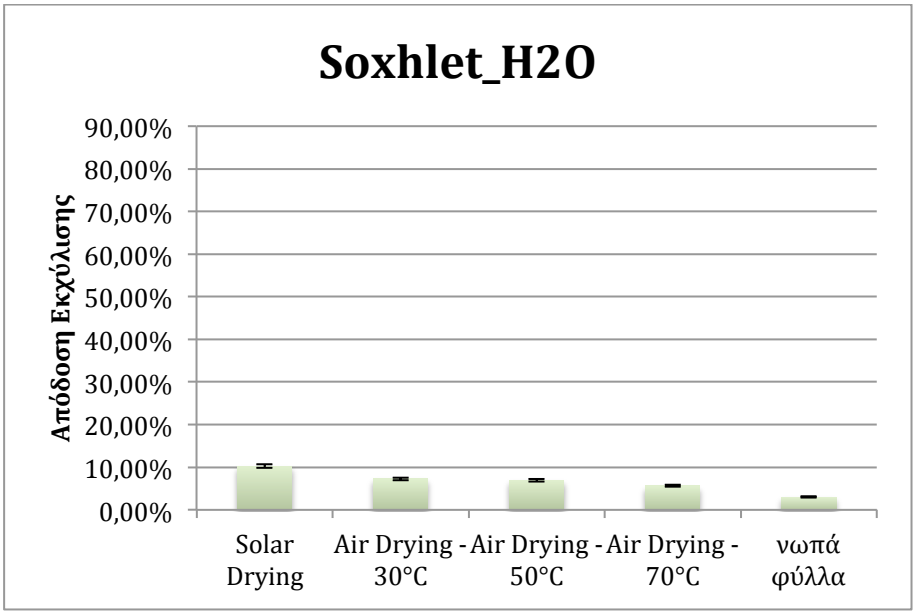
Εικόνα 20 Διήθηση εκχυλισμάτων όπου ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης για την εκχύλιση ήταν το νερό

Ακολουθούν τα αποτελέσματα των αποδόσεων της εκχύλισης Soxhlet :

Χρόνος Εκχύλισης : 6h
Διαλύτης : Νερό

Πίνακας 3 Αποδόσεις Εκχύλισης Soxhlet με νερό ως διαλύτη εκχύλισης

Δείγμα	Απόδοση Εκχύλισης±SD (%)
Solar Drying*	10,27± 0,5%
Air drying - 30 ° C*	7,27± 0,3%
Air drying - 50 ° C*	6,92± 0,4%
Air drying - 70 ° C*	5,60± 0,2%
νωπά φύλλα	3,00± 1,0%



Διάγραμμα 11 Αποδόσεις Εκχύλισης με τη μέθοδο Soxhlet με νερό

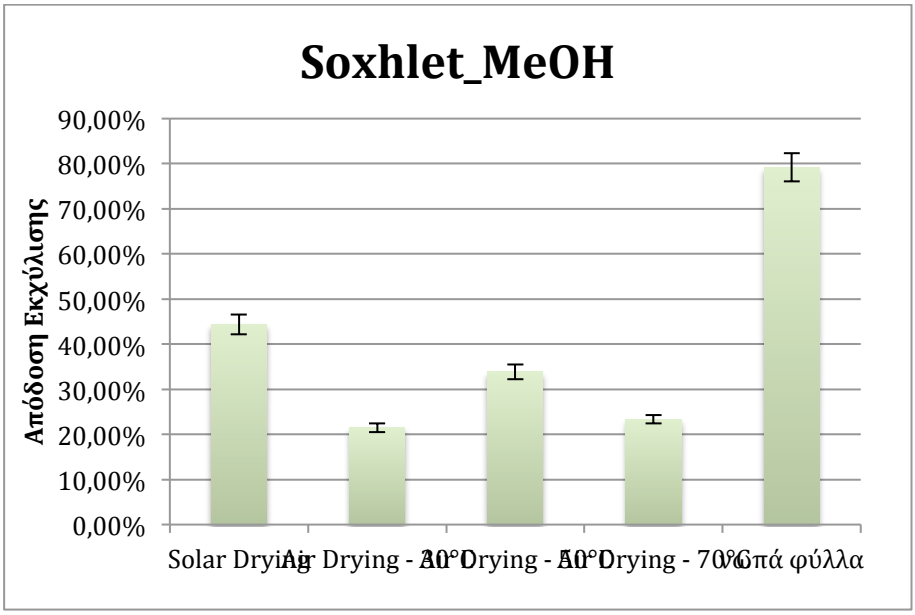
Παρατειρούμε ότι παρόλο που αυξάνεται η θερμοκρασία ξήρανσης η οποία προηγήθηκε της εκχυλίσεως καθώς και παρόλο που θερμαίνεται ο διαλύτης κατά τη διάρκεια της μεθόδου αυτής, μειώνονται οι αποδόσεις εκχύλισης. Το γεγονός αυτό επισημάνει ότι ο χρόνος εκχύλισης των 6 ωρών με τη μέθοδο Soxhlet με νερό ως διαλύτη εκχύλισης δεν είναι αρκετός ώστε να εκχυλιστούν οι επιθυμητές ενώσεις από το δείγμα σε αντίθεση με τη συμβατική εκχύλιση με ανάδευση όπου ο χρόνος ανέρχεται στις 24 h στις ίδιες συνθήκες. Επίσης τα μη αλεσμένα φύλλα ελιάς που χρησιμοποιήθηκαν στη μέθοδο αυτή σε αντίθεση με τη συμβατική όπου είχαν αλεστεί συμβάλλουν στις χαμηλές αποδόσεις εκχύλισης λόγω μείωσης επιφάνειας επαφής του διαλύτη με το εσωτερικό του δείγματος.Στα νωπά φύλλα το εσωτερικό νερό δρα ως διαλύτης.

Χρόνος Εκχύλισης : 4h
Διαλύτης : MeOH

Πίνακας 4 Αποδόσεις Εκχύλισης Soxhlet με MeOH ως διαλύτη εκχύλισης

Δείγμα	Απόδοση Εκχύλισης±SD (%)
Solar Drying*	44,34±2,6%
Air drying - 30 ° C*	21,44±1,1%
Air drying - 50 ° C*	33,81±1,9%
Air drying - 70 ° C*	23,29±1,1%
νωπά φύλλα*	79,14±3,8%

* Μέθοδοι ξήρανσης ως προεπεξεργασία των φύλλων πριν την εκχύλιση αυτών.



Διάγραμμα 12 Αποδόσεις Εκχύλισης με τη μέθοδο Soxhlet με MeOH

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι τα νωπά φύλλα παρουσιάζουν πολύ υψηλές αποδόσεις σε σχέση με τα άλλα δείγματα αλλά και με την μέθοδο Soxhlet με διαλύτη το νερό.Βλέπουμε πολύ συμαντική διαφορά απόδοσης των νωπών φύλλων (79%) σε σχέση με τη συμβατική (3,6%)καθώς και τη Soxhlet (3%) με νερό ως χρησιμοποιούμενο διαλύτη εκχύλισης καθώς και αξιοσημείωτη διαφορά από τη συμβατική με διαλύτη τη MeOH (23%). Επίσης η θέρμανση του διαλύτη(μεθανόλης) ευνοεί την εκχύλιση με αποδόσεις που φτάνουν 44,3% για τα δείγματα Solar παρόλο που τα φύλλα δεν είχαν αλεστεί πριν την εκχύλιση.Ο χρόνος εκχύλισης με τη μέθοδο Soxlet με MeOH ήταν 4 ώρες.

2.3 Εκχύλιση Με Μικροκύματα (MAE)

Από τα αλεσμένα φύλλα μιάς ποικιλίας ελιάς τα οποία είχαν υποστεί προεπεξεργασία ξήρανσης με τις μεθόδους solar drying και air drying στους 30 °C ,50 °C και 70 °C αλλά και από νωπά ζυγίστηκε ποσότητα των δύο γραμμαρίων και τοποθετήθηκε στο ποτήρι εκχύλισης. Στη συνέχεια προστέθηκαν στο δοχείο αυτό 100ml διαλύτη και αφού έγιναν οι κατάλληλες συνδέσεις στη συσκεύη microwave ,ρυθμίστηκε η θερμοκρασία στους 50°C και η ισχύς στα 200 Watt. Η θερμοκρασία του ψυκτικού ρυθμίστηκε στους 10°C. Ακολούθησε εκχύλιση microwave (MAE) για 5,10,20 και 60 λεπτά για το κάθε δείγμα που είχε υποστεί προεπεξεργασία ξήρανσης με τις προαναφερόμενες μεθόδους ξήρανσης καθώς και για δείγμα

νωπών φύλλων. Τα πειράματα επαναλήφθηκαν για δύο διαφορετικούς διαλύτες : νερό και σύστημα νερού/αιθανόλης. Αφού πραγματοποιήθηκε διήθηση των δειγμάτων όπου ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης ήταν το νερό τοποθετήθηκαν τα εκχυλίσματα αυτά στην κατάψυξη στους -30°C για μια μέρα και στη συνέχεια ακολούθησε εξάχνωση του πάγου και ξήρανση των δειγμάτων με freeze drying.Τα δείγματα όπου ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης ήταν σύστημα νερού /αιθανόλης αφού τοποθετήθηκαν στο rotary evaporator για την απομάκρυνση της αιθανόλης διηθήθηκαν και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στην κατάψυξη για μία μέρα και ακολούθησε ξήρανσή τους με freeze drying.

Ακολουθούν τα αποτελέσματα των αποδόσεων της εκχύλισης με τη μέθοδο MAE :

2.3.1 Εκχύλιση με τη μέθοδο MAE – Νερό ως διαλύτης εκχύλισης

Πίνακας 5 Αποδόσεις Εκχύλισης MAE με νερό ως διαλύτη εκχύλισης

Δείγμα	Χρόνος Εκχύλισης (min)	Απόδοση Εκχύλισης ± SD(%)
Solar Drying*	5	17,53 ±0,8%
	10	16,17±0,8%
	20	16,95±0,6%
	60	19,80±0,9%
Air drying - 30 ° C*	5	22,99±1,1%
	10	23,10±1,3%
	20	23,13±1,1%
	60	23,29±1,1%
Air drying - 50 ° C*	5	14,45±0,8%
	10	20,37±1,0%
	20	20,96±0,9%
	60	21,41±1,1%
Air drying - 70 ° C*	5	29,18±1,7%
	10	29,81±1,7%
	20	30,28±1,7%
	60	31,01±1,4%
νωπά φύλλα	5	16,97±0,9%
	10	17,01±0,6%
	20	18,02±0,9%
	60	18,43±0,9%

* Μέθοδοι ξήρανσης ως προεπεξεργασία των φύλλων πριν την εκχύλιση αυτών.

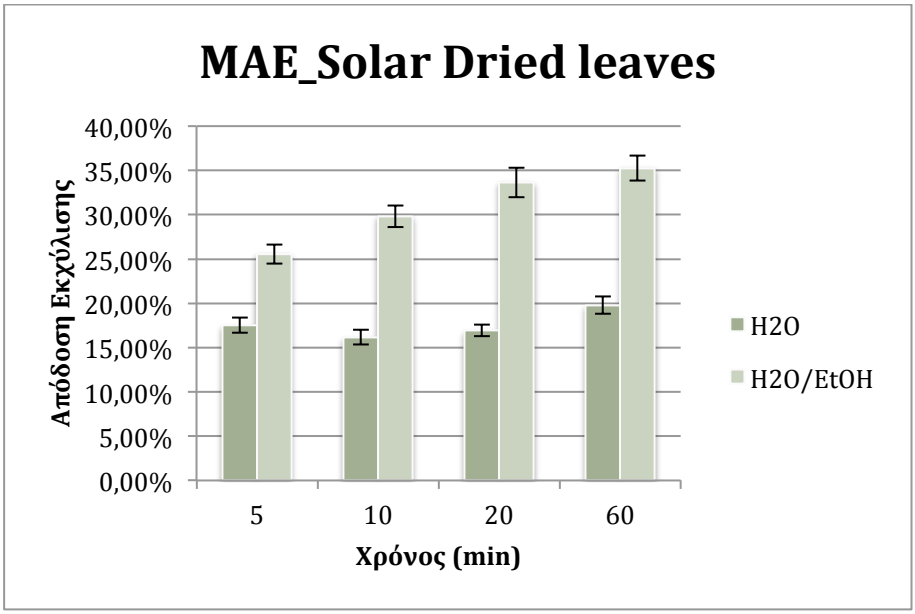
2.3.2 Εκχύλιση με τη μέθοδο MAE – Σύστημα νερού/αιθανόλης ως διαλύτης εκχύλισης

Πίνακας 6 Αποδόσεις Εκχύλισης MAE με σύστημα νερού/αιθανόλης ως διαλύτη εκχύλισης

Δείγμα	Χρόνος Εκχύλισης (min)	Απόδοση Εκχύλισης ± SD (%)
Solar Drying*	5	25,57±1,0 %
	10	29,83±1,2%
	20	33,65±1,6%
	60	35,23±1,4%
Air drying - 30 ° C*	5	18,34±0,7%
	10	19,54±0,9%
	20	25,31±1,2%
	60	30,36±1,4%
Air drying - 50 ° C*	5	27,52±1,2%
	10	31,60±1,4%
	20	31,85±1,4%
	60	31,65±1,3%
Air drying - 70 ° C*	5	30,47±1,2%
	10	31,78±1,5%
	20	32,78±1,5%
	60	33,10±1,5%
νωπά φύλλα	5	10,11±0,4%
	10	10,99±0,4%
	20	11,06±0,5%
	60	12,58±0,5%

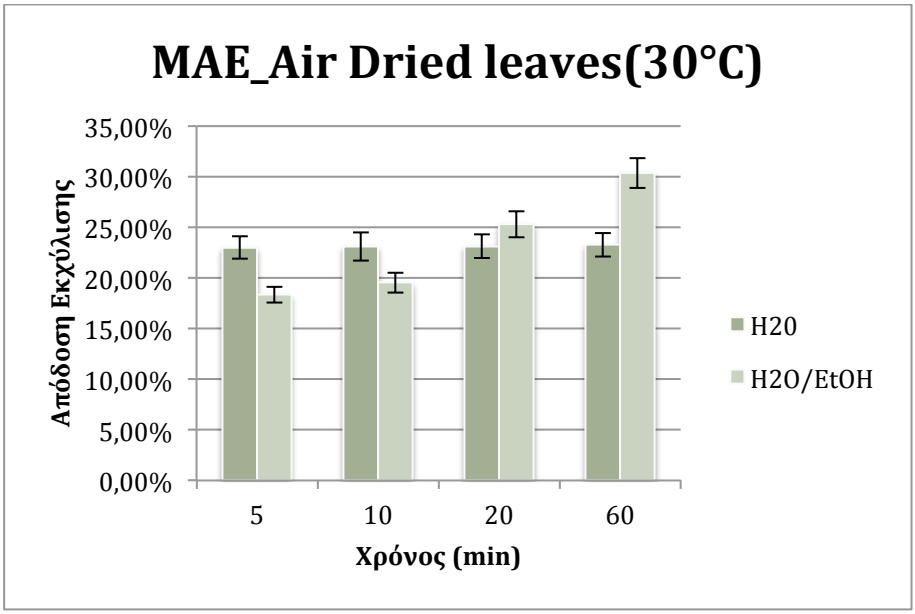
* Μέθοδοι ξήρανσης ως προεπεξεργασία των φύλλων πριν την εκχύλιση αυτών.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν βλέπουμε την διακύμανση στην απόδοση εκχύλισης με τη μέθοδο MAE όταν χρησιμοποιείται νερό καθώς και σύστημα νερού αιθανόλης ως διαλύτης εκχύλισης συναρτήσει του χρόνου. Επίσης παρατηρούμε το πώς επηρεάζεται αυτή από τις διάφορες μεθόδους ξήρανσης και θερμοκρασίες ξήρανσης. Βγάζουμε επίσης συμπεράσματα και για τη απόδοση εκχύλισης των νωπών φύλλων ελιάς.



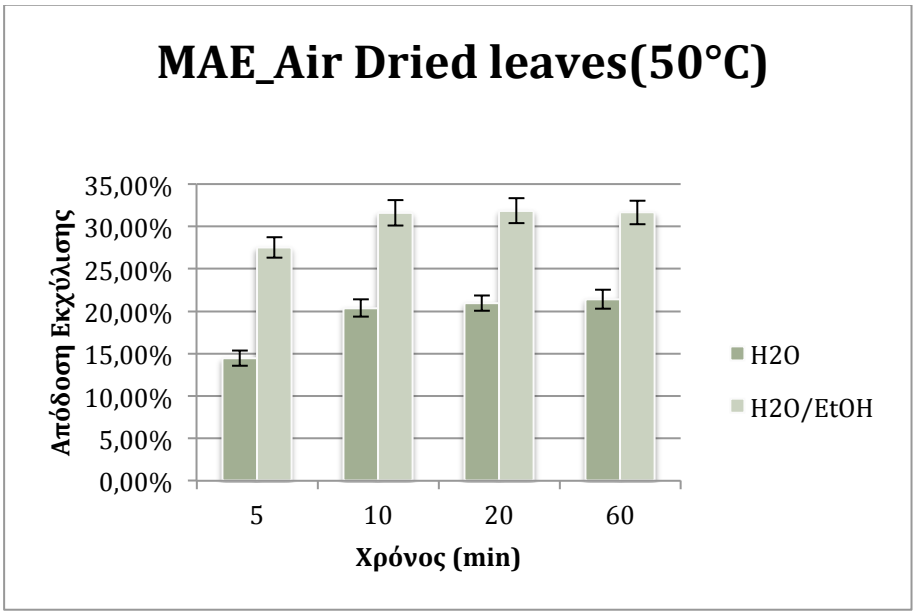
Διάγραμμα 13 Αποδόσεις Εκχύλισης MAE με νερό καθώς και με σύστημα νερού/αιθανόλης για Solar Dried leaves συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι η απόδοση εκχύλισης αυξάνεται με το χρόνο επεξεργασίας. Η διαφορά στα 5,10 και 20min εκχύλισης με νερό ως χρησιμοποιούμενο διαλύτη δεν είναι σημαντική ενώ το υλικό μας έχει εκχυλίση το 88,5% της τελικής τιμής . Η απόδοση εκχύλισης με σύστημα H2O/EtOH παρουσιάζει υψηλές αποδόσης σε όλους τους χρόνους. Όσον αφορά την επεξεργασία των φύλλων της ελιάς, υδραλκοολικοί διαλύτες όπως η μεθανόλη ή συστήματα αιθανόλης σε διάφορες συγκεντρώσεις έχουν ερευνηθεί πρόσφατα λόγω της ικανότητάς τους να εκχυλίζουν τόσο λιποφιλείς όσο και υδρόφιλες φαινόλες.Η αιθανόλη, η οποία αναγνωρίζεται γενικά ως ασφαλής διαλύτης είναι χρήσιμη σε πολυάριθμες εφαρμογές. Η ποσότητα του διαλύτη που χρησιμοποιείται στην μέθοδο αυτή είναι πολύ σημαντική και σε ορισμένες περιπτώσεις είναι χρήσιμο να προστίθεται κάποια ποσότητα νερού στους διαλύτες. Σε μία έρευνα έχει αναφερθεί ότι η αναλογία του νερού στο διάλυμα αιθανόλης είχε σημαντική επίδραση στην εκχύλιση των καψαϊκινοειδών(προϊόντα δευτερογενούς μεταβολισμού των πιπεριών τσίλι). Διαπιστώθηκε ότι 50% της αιθανόλης δεν ήταν αποτελεσματική για την εκχύλιση καψαϊκινοειδών. Αυτό ήταν λόγω της διαφοράς στην πολικότητα μεταξύ του διαλύτη και των εκχυλισθέντων ενώσεων. Όταν χρησιμοποιήθηκε 75% αιθανόλη για την εκχύλιση capsaicinoid αυξήθηκε η αποτελεσματικότητα επειδή η περιεκτικότητα σε νερό στο διαλύτη παίζει σημαντικό ρόλο στην εκχύλιση. Στα 60 min η απόδοση φτάνει το 35,23% , μεγαλύτερη από το νερό η οποία είναι 19,79%.



Διάγραμμα 14 Αποδόσεις Εκχύλισης MAE με νερό καθώς και με σύστημα νερού/αιθανόλης για Air Dried leaves (30°C) συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης

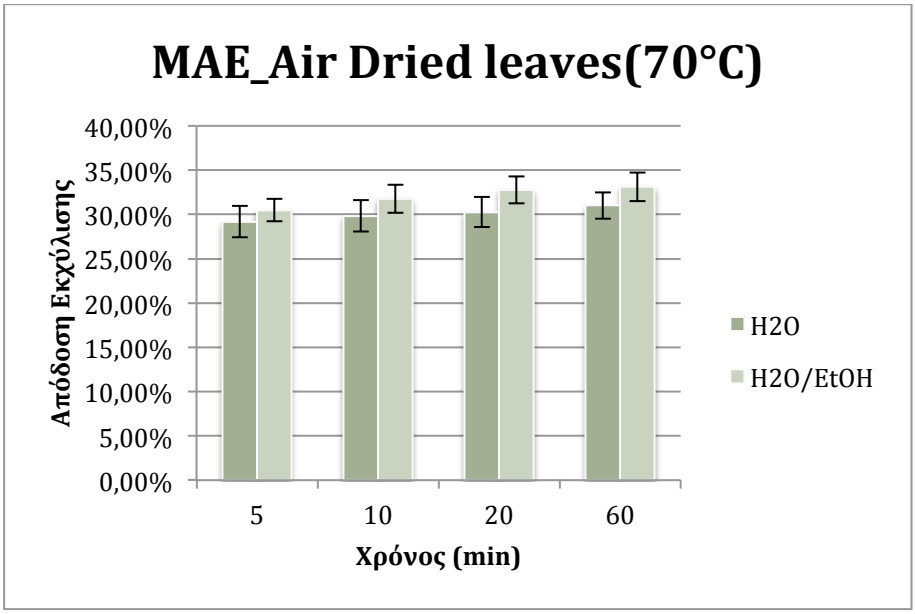
Στα εκχυλίσματα όπου ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης είναι το νερό η απόδοση δεν μεταβάλλεται σημαντικά με το χρόνο . Στα 5 min (22,9%) έχει εκχυλιστεί το 98,6 % του μέγιστου ποσοστού(23,2%). Αντίθετα στα εκχυλίσματα με νερό/αιθανόλη ως χρησιμοποιούμενο διαλύτη η απόδοση αυξάνεται συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης και φτάνει το 30,36% ± 0,014 σε χρόνο 60 min. Συγκρίνοντας με το MAE_Solar Drying βλέπουμε ότι η τελική περιεκτικότητα των φύλλων σε υγρασία καθώς και η μέθοδος ξήρανσης παίζουν σημαντικό ρόλο στην απόδοση εκχύλισης.



Διάγραμμα 15 Αποδόσεις Εκχύλισης με νερό καθώς και με σύστημα νερού/αιθανόλης για Air Dried leaves (50°) συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης

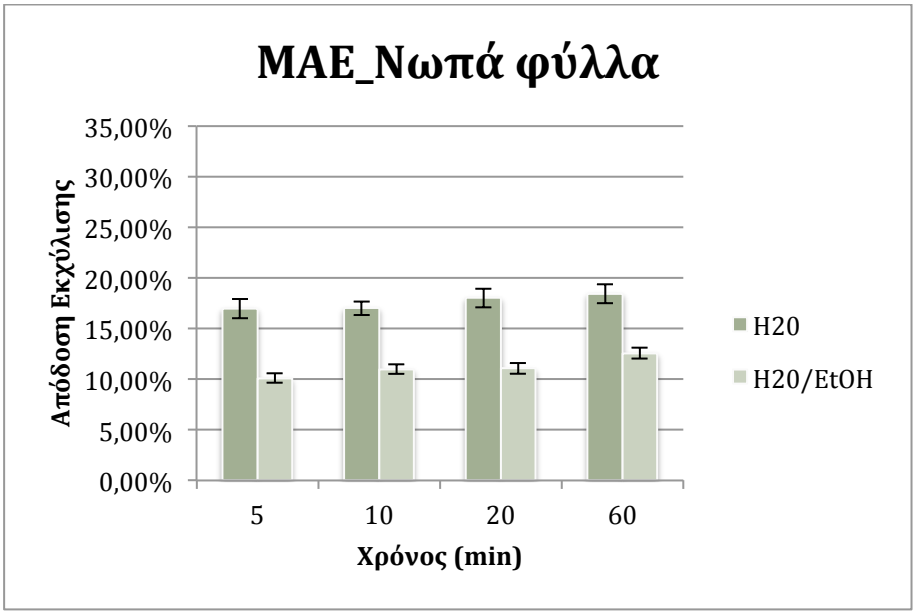
Το παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζει ίδιο προφίλ εκχύλισης με το MAE_Solar Drying. Οι εκχυλίσεις με νερό/αιθανόλη παρουσιάζουν σημαντικά μεγαλύτερη απόδοση . Το μέγιστο για νερό/αιθανόλη είναι 31,65%(60 min) λίγο μικρότερο σε σχέση με τα 20 min (31,84%) ενώ

για το νερό το μέγιστο (60 min) είναι 21,41% λίγο μεγαλύτερο σε σχέση με τα 20 min (20,96%). Αυτό δείχνει ότι παίζει σημαντικό ρόλο η δομή του φύλλου στη διείσδυση του διαλύτη στο εσωτερικό του. Η έκθεση των φύλλων σε υψηλές θερμοκρασίες έχει ως αποτέλεσμα το σπάσιμο του κυτταρικού τοιχώματος αυξάνοντας έτσι την επιφάνεια επαφής μεταξή διαλύτη και διαλυμένης ουσίας.



Διάγραμμα 16 Αποδόσεις Εκχύλισης με νερό καθώς και με σύστημα νερού/αιθανόλης για Air Dried leaves(70°C) συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης

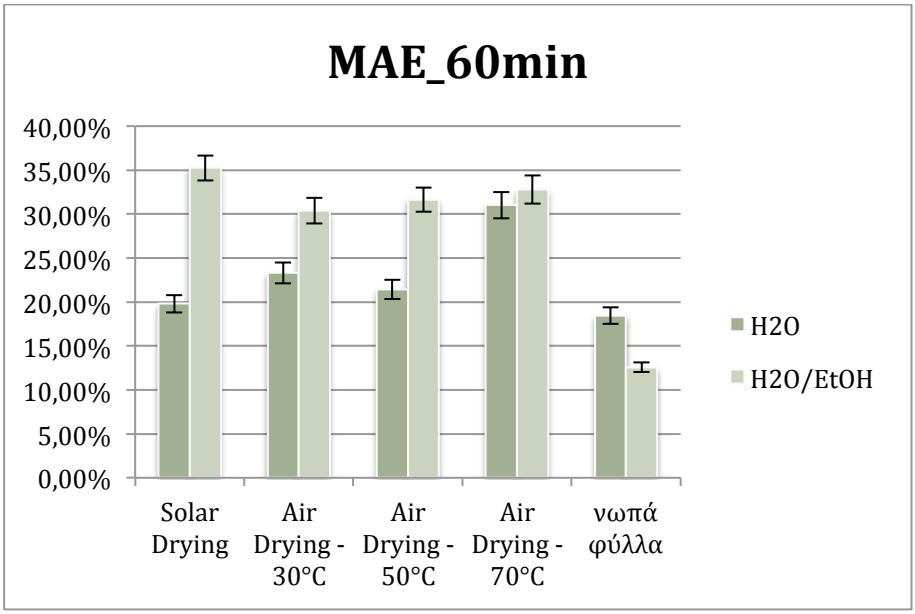
Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε πολύ καλές αποδόσεις από τα 5 min και για τους δύο χρησιμοποιούμενους διαλύτες. Για το νερό η απόδοση στα 5min φτάνει το 94,11% της μέγιστης απόδοσης (31%) ενώ για το νερό/αιθανόλη φτάνει το 92,05% της μέγιστης απόδοσης (33%) Συγκρίνοντας το διάγραμμα αυτό με τα διαγράμματα των MAE_Solar Drying, MAE_Air Drying 30°C και MAE_Air Drying 50C βλέπουμε ότι η ξήρανση σε υψηλές θερμοκρασίες καταπονεί το κύτταρο, σπάει το κυτταρικό τοίχωμα και η διείσδυση του διαλύτη στο εσωτερικό του κυττάρου γίνεται ευκολότερη , αυξάνοντας έτσι την απόδοση εκχύλισης.



Διάγραμμα 17 Αποδόσεις Εκχύλισης με νερό καθώς και με σύστημα νερού/αιθανόλης για νωπά φύλλα συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης

Συγκρίνοντας με τα προηγούμενα διαγράμματα παρατειρούμε ότι η ξήρανση παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην απόδοση εκχύλισης.Το περιεχόμενο νερό είναι ανταγωνιστικό στο σύστημα νερού/αιθανόλης. Η αιθανόλη είναι λιγότερο πολικός διαλύτης οπότε παρουσία νερού έρχεται λιγότερο σε επαφή με τις επιθυμητές ενώσεις με αποτέλεσμα να μειώνεται η απόδοση της εκχύλιση αυτών. Βλέπουμε ότι η εκχύλιση με νερό δίνει πολύ καλά αποτελέσματα από τα πρώτα 5 min . Αυτό συμβαίνει διότι το περιεχόμενο νερό βομβαρδίζεται με τα μικροκύματα οπότε δεν απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι ώστε ο διαλύτης να διεισδύσει στο εσωτερικό του φύλου.

Ακολουθεί διάγραμμα όπου βλέπουμε συγκριτικά ,για τη μέθοδο MAE,για τα 60 min τις αποδόσεις εκχύλισης των φύλλων που υπέστησαν θερμική κατεργασία και τις διαφορές αυτών από τα νωπά. Παρατηρούμε επίσης ότι η απόδοση επηρεάζεται από τον τρόπο και τη θερμοκρασία ξήρανσης. Στο παράρτημα 2 ακολουθούν συγκριτικά διαγράμματα και για τους υπόλοιπους χρόνους εκχύλισης που διεξάχθηκαν τα πειράματα.

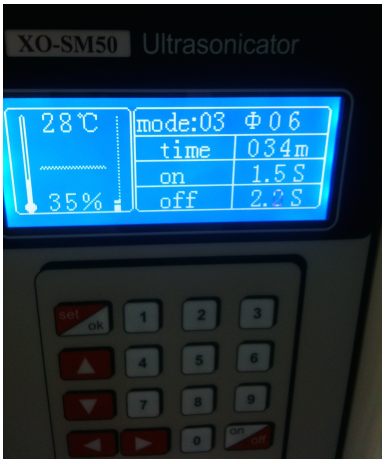


Διάγραμμα 18 Συγκριτικό διάγραμμα αποδόσεων εκχύλισης μεταξύ των δειγμάτων που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία.Χρησιμοποιούμενος διαλύτης εκχύλισης το νερό καθώς και σύστημα νερού/αιθανόλης

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι η μέθοδος MAE με διαλύτη σύστημα νερού/αιθανόλης παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα αποδόσεων εκχύλισης για τα φύλλα που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία ,της τάξεως του 30% , σε αντίθεση με τα νωπά όπου οι εκχυλίσεις με νερό εμφανίζουν υψηλότερες τιμές, όπου το περιεχόμενο στο φύλλο νερό συμβάλει θετικά στην εκχύλιση ενώ δρα ανταγωνιστικά στις εκχυλίσεις με σύστημα νερού/αιθανόλης.

2.4 Εκχύλιση Με Υπερήχους (UAE)

Από τα αλεσμένα φύλλα μιάς ποικιλίας ελιάς τα οποία είχαν υποστεί προεπεξεργασία ξήρανσης με τις μεθόδους solar drying και air drying στους 30 °C, 50 °C και 70°C αλλά και από νωπά ζυγίστηκε ποσότητα ενός γραμμαρίου και τοποθετήθηκε σε ποτήρι εκχύλισης . Στη συνέχεια προστέθηκαν στο δοχείο αυτό 50ml διαλύτη και αφού έγιναν οι κατάλληλες συνδέσεις στη συσκεύη UAE, ρυθμίστηκε η θερμοκρασία του ψυκτικού στους 20°C και η ένταση των υπερήχων στο 35% (315 W) 'για 1,5s on και 3s off' Ακολούθησε εκχύλιση ultrasound (UAE) για 5,10,20 και 60 λεπτά για το κάθε δείγμα που είχε υποστεί προεπεξεργασία ξήρανσης με τις προαναφερόμενες μεθόδους καθώς και για δείγμα νωπών φύλλων. Τα πειράματα επαναλήφθηκαν με δύο διαφορετικούς διαλύτες : νερό, και σύστημα νερού/αιθανόλης. Αφού πραγματοποιήθηκε διήθηση των δειγμάτων όπου ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης ήταν το νερό τοποθετήθηκαν τα εκχυλίσματα αυτά στην κατάψυξη στους -30°C για μία μέρα και στη συνέχεια ακολούθησε εξάχνωση του πάγου και ξήρανση των δειγμάτων με freeze drying. Τα δείγματα όπου ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης ήταν σύστημα νερού /αιθανόλης αφού τοποθετήθηκαν στο rotary evaporator για την απομάκρυνση της αιθανόλης διηθήθηκαν και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στην κατάψυξη για μία μέρα και ακολούθησε ξήρανσή τους με freeze drying.



Εικόνα 21 Οθόνη ρύθμισης έντασης υπερήχων

Ακολουθούν τα αποτελέσματα των αποδόσεων της εκχύλισης με τη μέθοδο UAE:

2.4.1 Εκχύλιση με τη μέθοδο UAE – Νερό ως διαλύτης εκχύλισης

Πίνακας 7 Αποδόσεις Εκχύλισης με τη μέθοδο UAE με νερό ως χρησιμοποιούμενο διαλύτη

Δείγμα	Χρόνος Εκχύλισης (min)	Απόδοση Εκχύλισης ± SD (%)
Solar Drying*	5	19,66±1,1%
	10	21,73±0,8%
	20	21,81±1,3%
	60	19,97±1,1%
Air drying - 30 ° C*	5	19,32±1,1%
	10	21,73±1,0%
	20	21,83±1,3%
	60	22,39±1,2%
Air drying - 50 ° C*	5	18,70±0,9%
	10	20,70±1,2%
	20	19,27±0,8%
	60	19,68±0,8%
Air drying - 70 ° C*	5	23,52±1,2%
	10	23,73±1,1%
	20	23,71±1,4%
	60	23,06±1,3%
νωπά φύλλα	5	13,63±0,6%
	10	14,85±0,7%
	20	18,27±0,8%
	60	19,88±1,1%

* Μέθοδοι ξήρανσης ως προεπεξεργασία των φύλλων πριν την εκχύλιση αυτών.

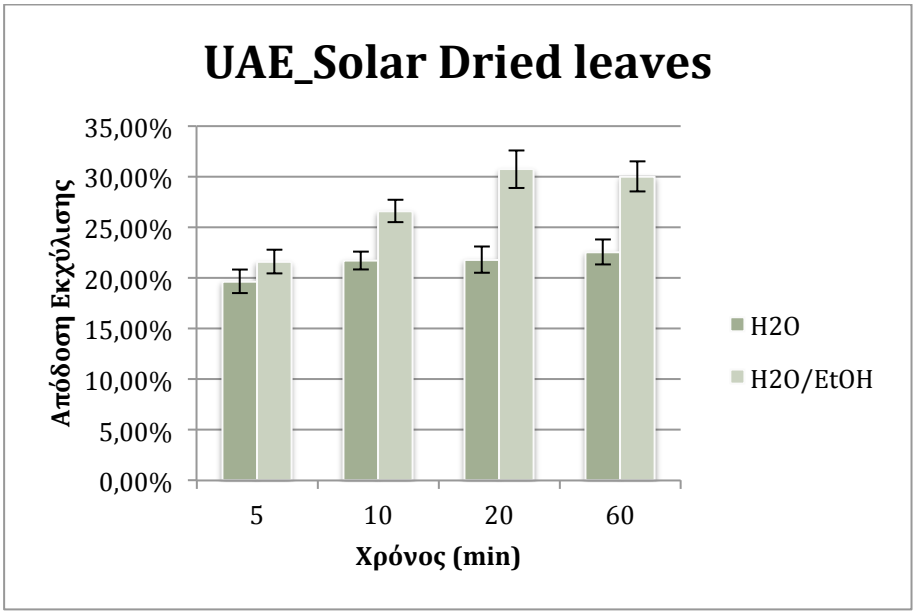
2.4.2 Εκχύλιση με τη μέθοδο UAE – Σύστημα νερού/αιθανόλης ως διαλύτης εκχύλισης

Πίνακας 8 Αποδόσεις Εκχύλισης UAE με σύστημα νερού/αιθανόλης ως χρησιμοποιούμενο διαλύτη

Δείγμα	Χρόνος Εκχύλισης (min)	Απόδοση Εκχύλιση ± SD (%)
Solar Drying*	5	21,62±1,1%
	10	26,61±1,0%
	20	30,74±1,8%
	60	30,03±1,4%
Air drying - 30 ° C*	5	18,02±0,7%
	10	18,85±1,1%
	20	19,32±1,1%
	60	19,95±0,8%
Air drying - 50 ° C*	5	19,02±0,9%
	10	21,42±1,2%
	20	25,73±1,3%
	60	30,60±1,8%
Air drying - 70 ° C*	5	23,82±1,2%
	10	25,29±1,2%
	20	32,72±1,5%
	60	34,20±1,7%
νωπά φύλλα	5	6,92±0,3%
	10	7,47±0,3%
	20	16,73±0,8%
	60	18,85±1,1%

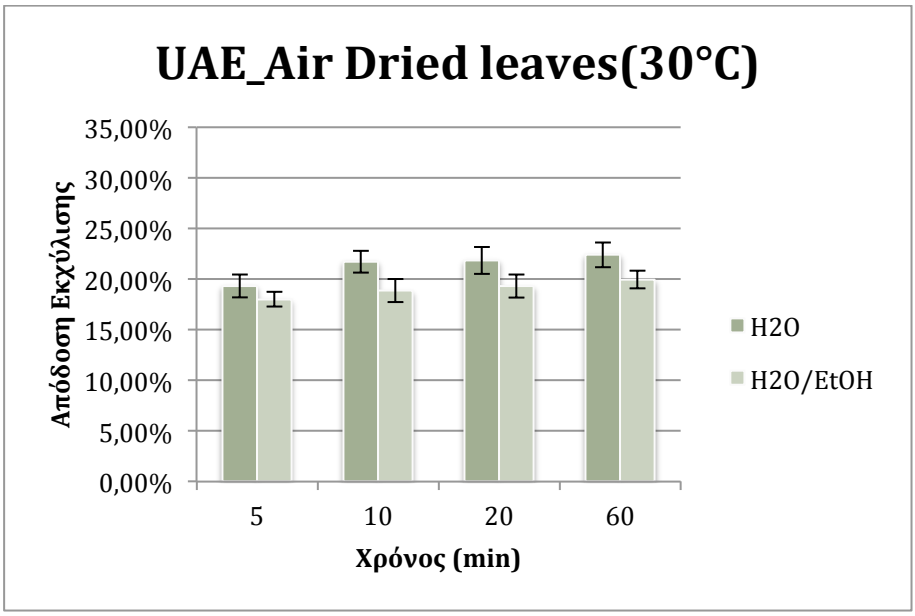
* Μέθοδοι ξήρανσης ως προεπεξεργασία των φύλλων πριν την εκχύλιση αυτών.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν βλέπουμε την απόδοση εκχύλισης UAE όταν χρησιμοποιείται νερό καθώς και σύστημα νερού / αιθανόλης ως διαλύτης εκχύλισης συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης καθώς και το πώς επηρεάζεται αυτή από τις διάφορες μεθόδους ξήρανσης και θερμοκρασίες ξήρανσης. Στο παρακάτω διάγραμμα παρατηρούμε ότι στις εκχυλίσεις με σύστημα νερού/αιθανόλης η απόδοση επηρεάζεται με το χρόνο με μέγιστη τιμή το 30%, ενώ με το νερό δεν παρουσιάζουν σημαντική διαφορά (μέγιστη τιμή 21,8%).



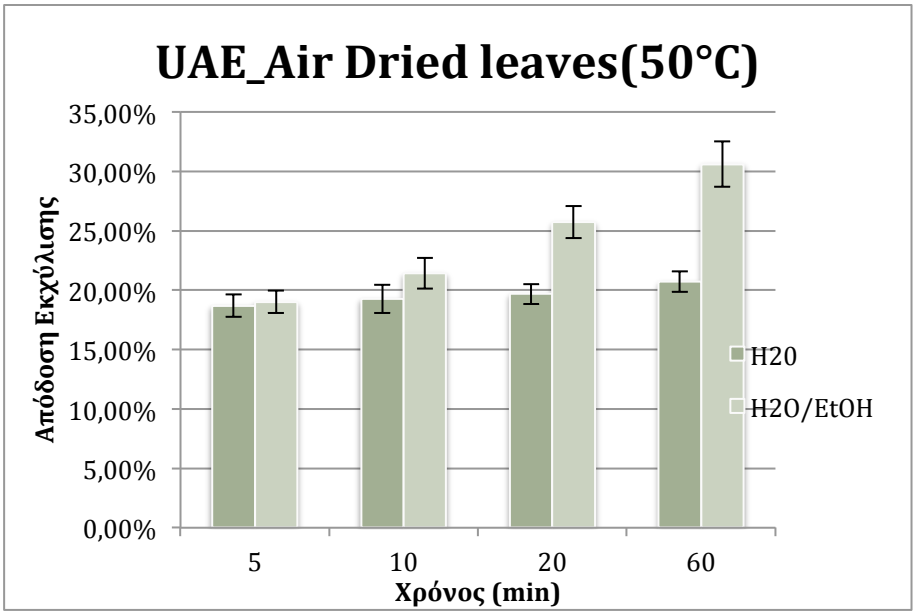
Διάγραμμα 19 Αποδόσεις Εκχύλισης UAE με νερό καθώς και με σύστημα νερού/αιθανόλης για Solar Dried leave συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης

Διαλύτες όπως οι αλκοόλες ,η ακετόνη και ο αιθέρας χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση βιοδραστικών ουσιών από φυσικά προϊόντα λόγω της τάσης ευρείας διαλυτότητας αυτών. Η εκχύλιση των οργανικών συστατικών από τα φύλλα των φυτών είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη συμβατότητα των συστατικών με τον διαλύτη. Έτσι, όταν τα συστατικά είναι συμβατά από άποψη πολικότητα με το διαλύτη θα εκχυλιστούν εύκολα. Η σχέση μεταξύ του εκχυλίσματος των βιοδραστικών συστατικών με την πολικότητα του διαλύτη μπορεί να παρέχει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την βέλτιστη επιλογή διαλυτών για την εκχύλιση των επιθυμιτών συστατικών με τη συγκεκριμένη διργασία.



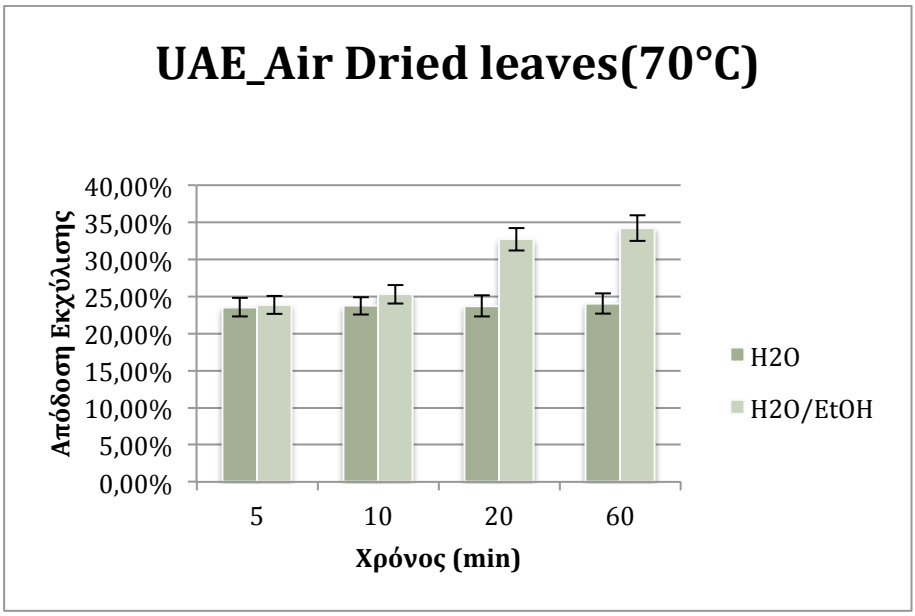
Διάγραμμα 20 Αποδόσεις Εκχύλισης UAE με νερό καθώς και με σύστημα νερού/αιθανόλης για Air Dried leaves(30) συναρτήσει του χρόνου

Στο παραπάνω διάγραμμα παραηρείται μία αντίστροφη τάση σε σχέση με το προηγούμενο. Βλέπουμε υψηλότερες τιμές αποδόσεων στις εκχυλίσεις με το νερό ενώ χαμηλότερες με το σύστημα νερού/αιθανόλης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το υλικό μας το οποίο είχε υποστεί ξήρανση σε ρεύμα αέρα στους 30° C δεν είχε ξηραθεί πλήρως (βλέπε πίνακα 2) με αποτέλεσμα να περιέχει ένα ποσοστό νερού το οποίο δρα ανταγωνιστικά με το σύστημα νερού/αιθανόλης.



Διάγραμμα 21 Αποδόσεις Εκχύλισης UAE με νερό καθώς και με σύστημα νερού/αιθανόλης γαι Air Dried leaves (50C) συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης

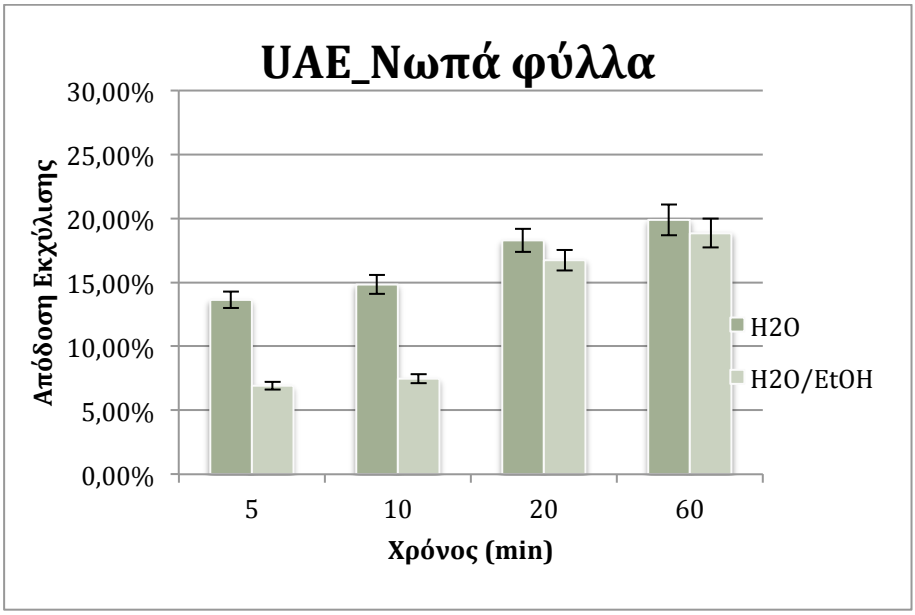
Το παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζει παρόμοιο προφίλ εκχύλισης με αυτό που προκύπτει από το διάγραμμα του δείγματος Solar με τη μέθοδο UAE με το σύστημα νερού/αιθανόλης να έχει καλύτερες αποδόσεις με μέγιστη τιμή στα 60 min το 30%. Το νερό δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές στην απόδοση εκχύλισης και η μέγιστη τιμή φτάνει το 20%.



Διάγραμμα 22 Αποδόσεις Εκχύλισης UAE με νερό καθώς και με σύστημα νερού/αιθανόλης ως χρησιμοποιούμενο διαλύτη για Air Dried leaves (50C) συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης

Το παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζει καλύτερες τιμές απόδοσης σε σχέσει με τα διαγράμματα απόδοσης εκχυλίσεως των δειγμάτων Solar και Air Drying 50°C με τη μέθοδο UAE . Το νερό φαίνεται να διεισδύει καλύτερα, σε σχέση με τα άλλα διαγράμματα, στο υλικό μας και να εκχυλίζει μεγαλύτερες ποσότητες ενώσεων. Αυτό εν μέρει οφείλεται στην θερμοκρασία ξήρανσης στους 70°C ,η οποία ξήρανση προηγήθηκε της εκχύλισης, με αποτέλεσμα να σπάσει το κυτταρικό τοίχωμα και να διευκολυνθεί η διείσδυση του διαλύτη στο εσωτερικό του υλικού. Ένας άλλος λόγος για τον οποίο προκύπτουν τα παραπάνω αποτελέσματα είναι η χρήση υπερήχων και το φαινόμενο σπηλαίωσης που δημιουργείται κατά τη διάρκεια της εκχύλισης. Στα 20min και στα 60 min παρατηρούμε τις υψηλότερες τιμές αποδόσεων εκχύλισης, 32% και 34% αντίστοιχα στις εκχυλίσεις με σύστημα νερού/αιθανόλης. Οι υπέρηχοι ασκούν μία μηχανική δράση η οποία επιτρέπει μεγαλύτερη διείσδυση του διαλύτη μέσα στο πλέγμα του δείγματος, αυξάνοντας την επιφάνεια επαφής μεταξύ στερεάς και υγρής φάσης .

Η χρήση υψηλότερων θερμοκρασιών στην UAE μπορεί να αυξήσει την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας εκχύλισης, λόγω της αύξησης του αριθμού των φυσαλίδων σπηλαίωσης που σχηματίζεται.

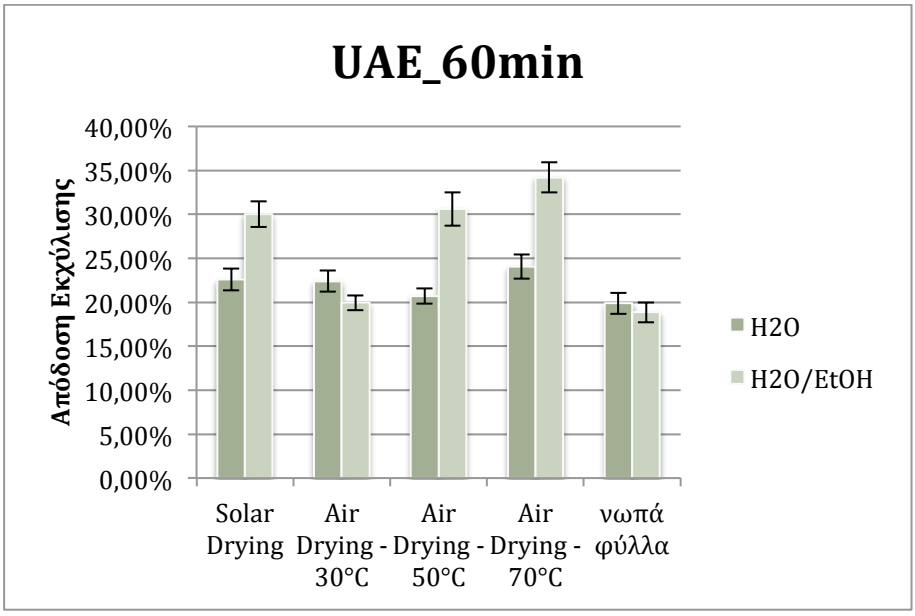


Διάγραμμα 23 Αποδόσεις Εκχύλισης UAE με νερό καθώς και με σύστημα νερού /αιθανόλης ως χρησιμοποιούμενο διαλύτη για νωπά φύλλα συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι η απόδοση εκχύλισης αυξάνεται με το χρόνο και παρουσιάζει μέγιστο στα 60min με μέγιστη τιμή 19,8%για το νερό και 18,8 % για το σύστημα νερού/αιθανόλης. Στα 20min και 60 min η διαφορά στην απόδοση εκχύλισης του νερού και του συστήματος νερού/αιθανόλης δεν είναι μεγάλη σε σχέση με τους μικρούς χρόνους εκχύλισης, παρόλο που έχουμε διαφορά στην πολικότητα του διαλύτη. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι οι υπέρηχοι συμβάλουν θετικά στην απόδοση εκχύλισης σπάζοντας τα κυτταρικά τοιχώματα του δείγματος και επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο στο διαλύτη να διεισδύσει στο εσωτερικό του δείγματος.

Ακολουθεί διάγραμμα όπου βλέπουμε συγκριτικά για τα 60 min με τη μέθοδο UAE τις αποδόσεις εκχύλισης των φύλλων που υπέστησαν θερμική κατεργασία και τις διαφορές τους από τα νωπά. Παρατηρούμε επίσης το πώς επηρεάζεται η απόδοση από τον διαλύτη και από

τον τρόπο και τη θερμοκρασία ξήρανσης. Στο παράρτημα 2 ακολουθούν συγκριτικά διαγράμματα και για τους υπόλοιπους χρόνους εκχύλισης που διεξάχθηκαν τα πειράματα.



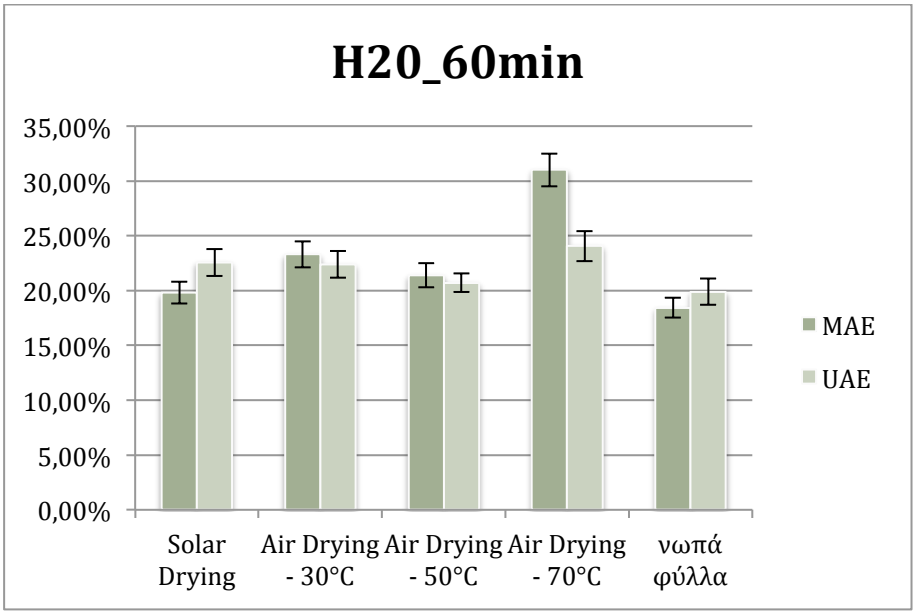
Διάγραμμα 24 Συγκριτικό διάγραμμα αποδόσεων εκχύλισης μεταξύ των δειγμάτων που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία καθώς και των νωπών.Χρησιμοποιούμενος διαλύτης εκχύλισης το νερό καθώς και σύστημα νερού/αιθανόλης

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι τα δείγματα που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες όπως με τη μέθοδο Solar (50°C)με ξήρανση σε ρεύμα αέρα στους 50°C και 70°C παρουσιάζουν υψηλές αποδόσεις εκχύλισης με το σύστημα νερού/αιθανόλης της τάξεως του 34% από ότι με το νερό με τη μέγιστη τιμή να φτάνει το 24%. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με τη θερμική καταπόνηση σε υψηλές θερμοκρασίες σπάνε τα κυτταρικά τοιχώματα του κυττάρου με αποτέλεσμα την διευκόλυνση διείσδυσης του διαλύτη στο εσωτερικό του δείγματος. Χαμηλότερες αποδόσεις παρατηρούνται στα δείγματα που είχαν υποστεί ξήρανση σε ρεύμα αέρα στους 30°C (ήπια θερμοκρασία) καθώς και στα νωπά δείγματα με τη μέγιστη τιμή να φτάνει το 19,8% με το νερό ως χρησιμοποιούμενο διαλύτη εκχύλισης καθώς και 18,8% με σύστημα νερού/αιθανόλης.

2.5 Σύγκριση MAE-UAE

Συγκρίνοντας τις δύο μεθόδους εκχύλισης MAE και UAE στα 60 min για φύλλα που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία καθώς και για τα νωπά προκύπτουν τα παρακάτω διαγράμματα . Στο παράρτημα 2 ακολουθούν συγκριτικά διαγράμματα και για τους υπόλοιπους χρόνους εκχύλισης που διεξάχθηκαν τα πειράματα τοσό με το νερό ως χρησιμοποιούμενο διαλύτη εκχύλισης όσο και για το σύστημα νερού/αιθανόλης.

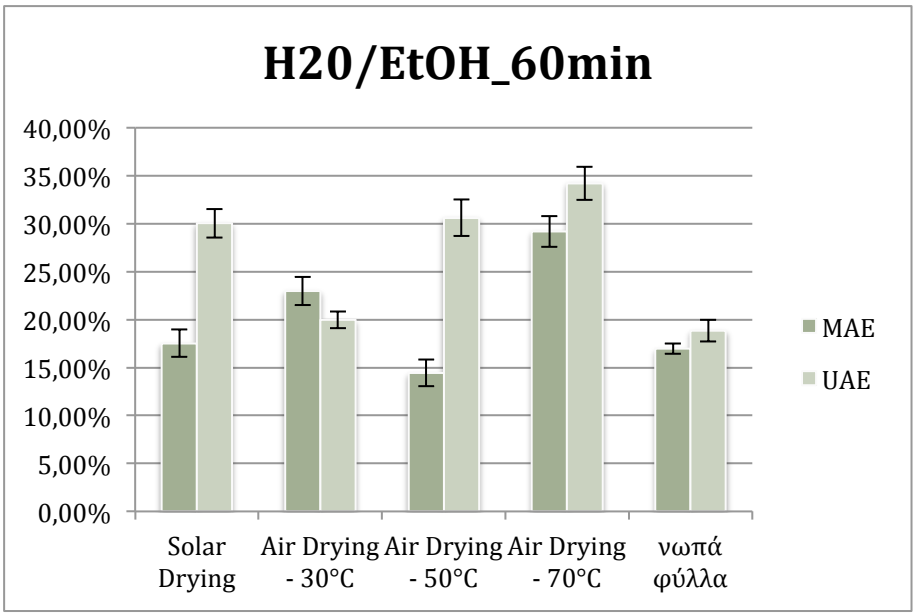
Διαλύτης Εκχύλισης : Νερό



Διάγραμμα 25 Συγκριτικό διάγραμμα αποδόσεων εκχύλισης των μεθόδων MAE και UAE των δειγμάτων.Νερό ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης εκχύλισης

Στο παραπάνω διάγραμμα το οποίο μας δίνει πληροφορίες για τις διαφορές στην απόδοση εκχύλισης που παρουσιάζονται με τη χρήση των μεθόδων MAE και UAE χρησιμοποιώντας το νερό ως διαλύτη εκχύλισης τη μέγιστη τιμή απόδοσης (31%) τη λαμβάνουμε στην εκχύλιση δείγματος που είχε υποστεί θερμική κατεργασία με ρεύμα αέρα στους 70°C με τη μέθοδο MAE.Επίσης παρατηρούμε ότι ενώ η μέθοδος MAE παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα για τα δείγματα που ξηράνθηκαν σε ρεύμα αέρα στους 30°C , 50°C και 70°C η μέθοδος UAE μας δίνει καλύτερα αποτελέσματα για τα δείγματα που υπέστησαν προεπεξεργασία με τη μέθοδο solar drying (50°C) καθώς και για τα νωπά.

Διαλύτης Εκχύλισης : Σύστημα νερού/αιθανόλης



Διάγραμμα 26 Συγκριτικό διάγραμμα εκχύλισης των μεθόδων MAE και UAE των δειγμάτων.Σύστημα νερού/αιθανόλης ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης εκχύλισης

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατειρούμε ότι όταν χρησιμοποιούμε το σύστημα νερού/αιθανόλης ως διαλύτη εκχύλισης για δείγμα που είχε υποστεί θερμική κατεργασία με τη μέθοδο ξήρανσης solar καθώς και με ρεύμα αέρα στους 50°C (ίδια θερμοκρασία καταπόνησης και στις δύο μεθόδους) σημαντικά μεγαλύτερες αποδόσεις πετυχαίνονται όταν χρησιμοποιούμε την UAE σαν μέθοδο εκχύλισης. Για δείγμα με ξήρανση σε ρεύμα αέρα στους 30°C ελαφρώς καλύτερες αποδόσεις παρατηρούνται με τη μέθοδο MAE .

2.6 Συνδυαστική Εκχύλιση MAE/UAE

Από αλεσμένα φύλλα μιάς ποικιλίας ελιάς τα οποία είχαν υποστεί προεπεξεργασία ξήρανσης με τις μεθόδους solar drying και air drying στους 50°C καθώς και σε νωπά ζυγίστηκε ποσότητα ενός γραμμαρίου και τοποθετήθηκε σε ποτήρι εκχύλισης. Στη συνέχεια προστέθηκαν στο δοχείο αυτό 50 ml διαλύτη και αφού έγιναν οι κατάλληλες συνδέσης στη συσκευή, ρυθμίστηκε η θερμοκρασία του ψυκτικού στους 20°C , η ένταση των υπερήχων στο 35% (315 W) 'για 1,5s on και 3s off' και η θερμοκρασία microwave στους 50°C και ακολούθησε συνδυαστική εκχύλιση MAE/UAE για το κάθε δείγμα για 20 λεπτά. Τα πειράματα επαναλύφθηκαν με δύο διαφορετικούς διαλύτες : νερό, και σύστημα νερού/αιθανόλης. Αφού πραγματοποιήθηκε διήθηση των δειγμάτων όπου ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης ήταν το νερό τοποθετήθηκαν τα εκχυλίσματα αυτά στην κατάψυξη στους -30°C για μία μέρα και στη συνέχεια ακολούθησε εξάχνωση του πάγου και ξήρανση των δειγμάτων με freeze drying. Τα δείγματα όπου ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης ήταν σύστημα νερού /αιθανόλης αφού τοποθετήθηκαν στο rotary evaporator για την απομάκρυνση της αιθανόλης διηθήθηκαν και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στην κατάψυξη για μία μέρα και ακολούθησε ξήρανσή τους με freeze drying.

Ακολουθούν τα αποτελέσματα των αποδόσεων της εκχύλισης MAE/UAE:

Χρόνος Εκχύλισης : 20 min
Διαλύτης : νερό

Πίνακας 9 Αποδόσεις εκχύλισης συνδυαστικής μεθόδου MAE/UAE με νερό ως χρησιμοποιούμενο διαλύτη

Δείγμα	Απόδοση Εκχύλισης ±SD (%)
Solar Drying*	20,85±1,0%
Air drying - 50 ° C*	22,28±1,0%
Νωπά Φύλλα	18,93±0,8%

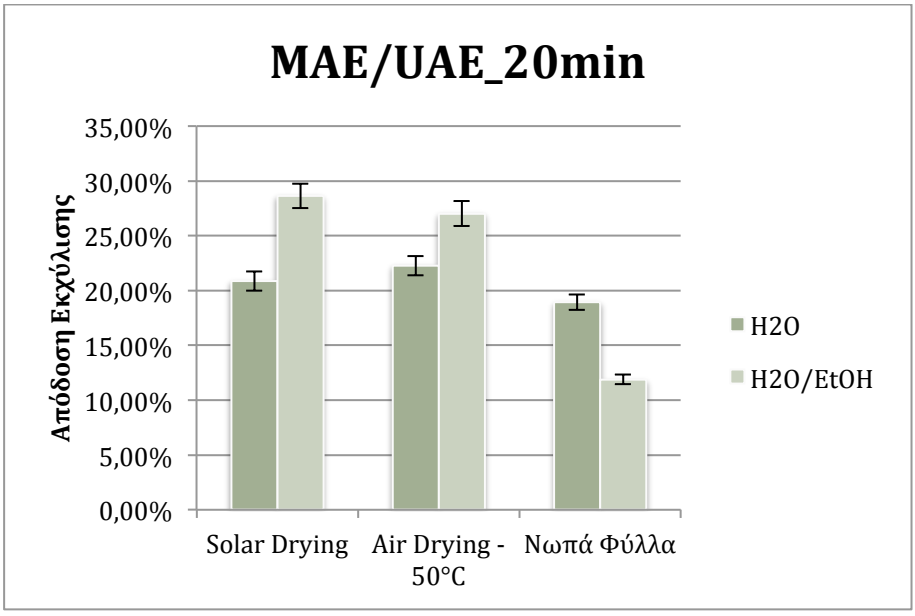
* Μέθοδοι ξήρανσης ως προεπεξεργασία των φύλλων πριν την εκχύλιση αυτών.

Χρόνος Εκχύλισης : 20 min
Διαλύτης : νερό/αιθανόλη

Πίνακας 10 Αποδόσεις εκχύλισης συνδυαστικής μεθόδου MAE/UAE με σύστημα νερού/αιθανόλης ως χρησιμοποιούμενο διαλύτη

Δείγμα	Απόδοση Εκχύλισης ±SD (%)
Solar Drying*	28,63±1,3 %
Air drying - 50 ° C*	27,02±1,4%
Νωπά Φύλλα	11,89±0,5%

- Μέθοδοι ξήρανσης ως προεπεξεργασία των φύλλων πριν την εκχύλιση αυτών.



Διάγραμμα 27 Αποδόσεις συνδυαστικής μέθοδου εκχύλισης MAE/UAE για 20 min.Χρησιμοποιούμενος διαλύτης το νερό καθώς και σύστημα νερού/αιθανόλης

Στην συνδυαστική μέθοδο εκχύλισης MAE/UAE βλέπουμε ότι η απόδοση εκχύλισης στα 20min μεταξύ δειγμάτων που έχουν υποστεί ξήρανση με τη μέθοδο solar drying και air drying στους 50°C καθώς και στα νωπά με νερό ως χρησιμοποιούμενο διαλύτη δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στην απόδοση εκχύλισης. Τα δείγματα που είχαν ξηρανθεί με τη μέθοδο solar(28,6%) καθώς και με air drying στους 50°C(27%) παρουσιάζουν υψηλότερς αποδόσεις με το σύστημα νερού/αιθανόλης ως χρησιμοποιούμενο διαλύτη εκχύλισης ενώ τα νωπά παρουσιάζουν καλύτερη απόδοση με το νερό(μέγιστη τιμή 18,9%)

Πίνακας 13 Συγκριτικός πίνακας μεθόδων MAE,UAE και MAE/UAE

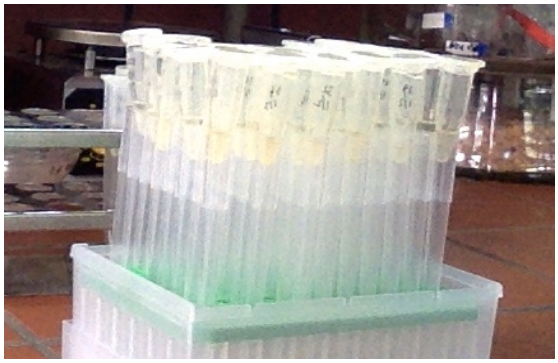
Απόδοση (%)						
Μέθοδος Εκχύλισης						
MAE		UAE		MAE/UAE		
H2O	H2O/EtOH	H2O	H2O/EtOH	H2O	H2O/EtOH	
16,9%	33,6%	21,8%	30,7%	20,8%	28,6%	Solar Drying
20,9%	31,8%	19,6%	25,7%	22,2%	27%	Air Drying 50°C
18%	11%	18,2%	16,7%	18,9%	11,8%	Νωπά φύλλα

Αν συκρίνουμε την συνδυαστική μέθοδο εκχύλισης MAE/UAE με την μέθοδο MAE(στις ίδιες πειραματικές συνθήκες) παρατηρούμε ότι για το δείγμα με προεπεξεργασία solar drying η απόδοση εκχύλισης παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή κατά 23% με νερό ως χρησιμοποιούμενο διαλύτη. Παρατηρούνται επίσης ελαφρώς υψηλότερες τιμές από τη μέθοδο UAE με διαλύτη το νερό για τα δείγματα air drying 50°C και των νωπών ενώ για σύστημα νερού αιθανόλης ενδύκνειται η εφαρμογή της κάθε μεθόδου ξεχωριστά.

3. Μελέτη Αντιοξειδωτικής Δράσης

Ζυγίστηκε ποσότητα 3 γραμμαρίων περίπου από κάθε δείγμα και τοποθετήθηκε σε φυαλίδιο eppendorf. Στη συνέχεια προστέθηκε σε αυτό ποσότητα του 1 ml από σύστημα νερού / μεθανόλης.Ακολούθησε η ανάδευση του κάθε δείγματος με τη βοήθεια της συσκευής Vortex.Ακολούθησαν τέσσερις αραιώσεις για το κάθε δείγμα κατά 1/2 ,1/4 , 1/8 και 1/16 της αρχικής συγκέντρωσης αυτών και στη συνέχεια παρασκευάστηκαν δύο πυκνά για το κάθε δείγμα δηλαδή είχαν συγκέντρωση επί δύο και επί τέσσερα της αρχικής.

Παρασκευάστηκε διάλυμα DPPH αφού ζυγίστηκε ποσότητα των 0,0055 g DPPH και προστέθηκε σε αυτήν 200 ml μεθανόλη. Στη συνέχεια με τη βοήθεια μιας πιπέτας τοποθετήθηκε ποσότητα των 3,9 ml σε μια κυψελίδα και αφού φασματομετρήθηκε η αρχική συγκέντωση DPPH , προστέθηκε στην κυψελίδα 0,1 ml από το δείγμα και ακολούθησε η φασματομέτρηση του δείγματος σε χρονο 0 καθώς και σε χρόνους των 10 , 20 και 30 min. Η διαδικασία επαναλήφτηκε για όλα τα δείγματα,για τις αραιώσεις των δειγμάτων αυτών καθώς και για τα πυκνά τους διαλύμματα.



Εικόνα 22 Αραιωμένα εκχυλίσματα με σύστημα νερού/μεθανόλης σε φυαλίδια eppendorf πριν από την αντιοξειδωτική τους ανάλυση με τη μέθοδο DPPH

Πίνακας 14 Τιμές IC50 για εκχυλίσματα solar dried leaves με διάφορες μεθόδους εκχύλισης

Δείγμα	Μέθοδος Εκχύλισης	Διαλύτης Εκχύλισης	Χρόνος(min)	IC50
Solar Drying	MAE	H20	10	4,274
			60	1,255
		EtOH/H2O	10	3,033
			60	3,190
	UAE	H20	10	4,138
			60	3,897
		EtOH/H2O	10	1,329
			60	2,591
	MAE/UAE	H20	20	5,722
		EtOH/H2O	20	2,151
	CE	H2O	1440	4,677
		MeOH	1440	6,913
	Soxhlet	MeOH	240	7,409

Στον παραπάνω πίνακα παρατηρούμε ότι για το δείγμα που έχει υποστεί θερμική κατεργασία με την μέθοδο solar drying στους 50°C την καλύτερη τιμή IC50 (1,255 mg/ml εκχυλίσματος) την λαμβάνουμε χρησιμοποιώντας σαν μέθοδο εκχύλισης την MAE για 60min και

χρησιμοποιώντας νερό ως διαλύτη εκχύλισης. Με τη μέθοδο MAE καλύτερα αποτελέσματα έχουμε χρησιμοποιώντας νερό ως διαλύτη ενώ με τη μέθοδο UAE το σύστημα νερού/αιθανόλης εμφανίζει καλύτερα αποτελέσματα.Την υψηλότερη τιμή IC_{50}-την χαμηλότερη δηλαδή αντιοξειδωτική δράση-τη λαμβάνουμε με τη μέθοδο Soxhlet.

Πίνακας 15 Τιμές IC50 εκχυλισμάτων που έχουν υποστεί ξήρανση σε ρεύμα αέρα στους 30C με διάφορες μεθόδους εκχύλισης

Δείγμα	Μέθοδος Εκχύλισης	Διαλύτης Εκχύλισης	Χρόνος(min)	IC50
Air Drying 30°C	MAE	H20	10	4,5
			60	5,193
		EtOH/H2O	10	2,901
			60	2,492
	UAE	H20	10	3,247
			60	3,255
		EtOH/H2O	10	3,930
			60	3,677
	CE	H2O	1440	3,524
		MeOH	1440	3,791
	Soxhlet	MeOH	240	5,463

Στον παραπάνω πίνακα βλέπουμε ότι με τη μέθοδο MAE στα 10min με νερό τα εκχυλίσματα έχουν καλύτερη αντιοξειδωτική δράση σε σχέση με τα 60min.

Στη συμβατική εκχύλιση παρατηρούμε καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το δείγμα solar.Το γεγονός ότι το υλικό μας δεν ήταν τελείως ξηρό συνέβαλε στα αποτελέσματα(βλέπε πίνακα2).Το εσωτερικό νερό έχει θετική επίδραση στην εκχύλιση με νερό ενώ δρα ανταγωνιστικά στο σύστημα νερού/αιθανόλης.

Πίνακας 16 Τιμές IC50 για εκχυλίσματα δειγμάτων που έχουν υποστεί ξήρανση σε ρεύμα αέρα(50C)

Δείγμα	Μέθοδος Εκχύλισης	Διαλύτης Εκχύλισης	Χρόνος(min)	IC50
Air Drying 50°C	MAE	H2O	10	2,499
			60	3,467
		H20/EtOH	10	2,873
			60	2,251
	UAE	H20	10	3,437
			60	3,697
		H20/EtOH	10	1,585
			60	1,901
	MAE/UAE	H2O	20	3,319
		H20/EtOH	20	1,201
	CE	H20	1440	3,984
		MeOH	1440	3,956
	Soxhlet	MeOH	240	8,149

Ενώ για τη μέθοδο MAE με νερό ως χρησιμοποιούμενο διαλύτη καλύτερα αποτελέσματα έχουμε στα 10min,με το σύστημα νερού αιθανόλης καλύτερα αποτελέσματα έχουμε στα 60min. Για το παραπάνω δείγμα η συνδυαστική μέθοδος εκχύλισης με διαλύτη σύστημα νερού/αιθανόλης παρουσιάζει την καλύτερη αντιοξειδωτική δράση.

Πίνακας 17 Τιμές IC50 για εκχυλίσματα δειγμάτων που έχουν υποστεί ξηρανση σε ρευμα αέρα

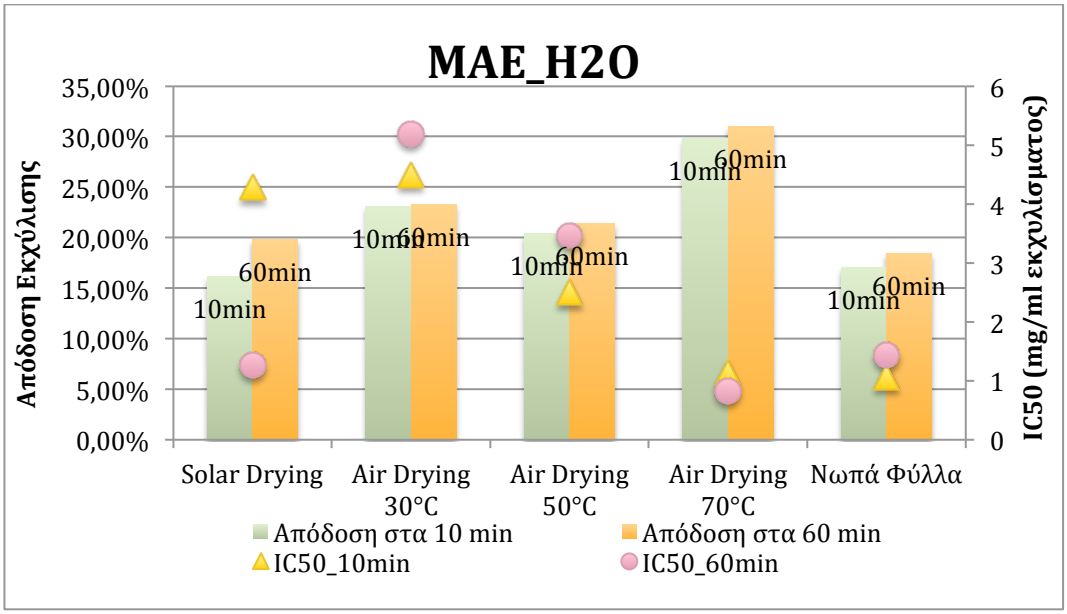
Δείγμα	Μέθοδος Εκχύλισης	Διαλύτης Εκχύλισης	Χρόνος(min)	IC50
Air Drying 70°C	MAE	H20	10	1,130
			60	0,821
		EtOH/H2O	10	2,066
			60	1,156
	UAE	H20	10	0,615
			60	1,077
		EtOH/H2O	10	0,538
			60	0,605
	CE	H2O	1440	0,663
		MeOH	1440	1,681
	Soxhlet	MeOH	240	1,591

Εμφανώς καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα παρατειρούνται στον παραπάνω πίνακα γεγονός που σχετίζεται με τη θερμοκρασία ξήρανσης. Σε υψηλές θερμοκρασίες ξήρανσης σπάζει το κυτταρικό τοίχωμα με αποτέλεσμα την διευκόλυνση της διείσδυσης του διαλύτη στο εσωτερικό του δείγματος.Έτσι λαμβάνουμε εκχυλίσματα με υψηλότερη περιεκτικότητα σε φαινολικές ενώσεις και κατ΄επέκταση με καλύτερη αντιοξειδωτική δράση.

Πίνακας 18 Τιμές IC50 εκχυλισματων νωπων φυλλων

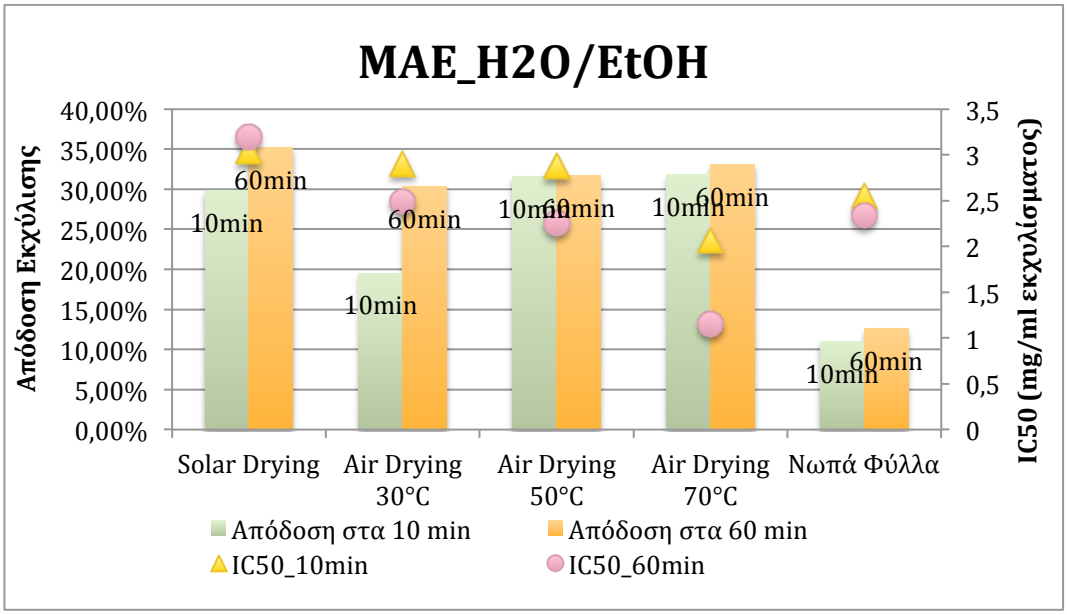
Δείγμα	Μέθοδος Εκχύλισης	Διαλύτης Εκχύλισης	Χρόνος(min)	IC50
Νωπά Φύλλα	MAE	H20	10	1,060
			60	1,434
		EtOH/H2O	10	2,552
			60	2,338
	UAE	H20	10	3,770
			60	3,400
		EtOH/H2O	10	1,063
			60	1,144
	MAE/UAE	H20	20	1,427
		EtOH/H2O	20	1,702
	CE	H2O	1440	4,871
		MeOH	1440	1,522
	Soxhlet	MeOH	240	1,298

Στον παραπάνω πίνακα παρατηρούμε ότι η καλύτερη αντιοξειδωτική δράση για το δείγμα νωπών φύλλων εμφανίζεται με τη μέθοδο MAE και διαλύτη το νερό,για δεκάλεπτη εκχύλιση.Για τη μέθοδο UAE καλύτερα αποτελέσματα προκύπτουν με το σύστημα νερού/αιθανόλης.



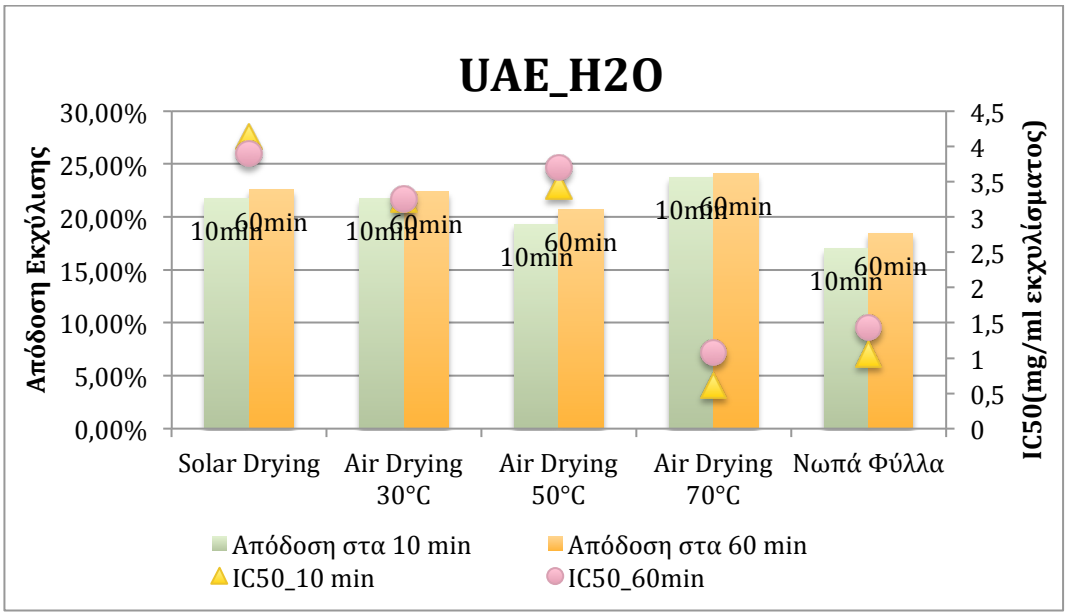
Διάγραμμα 28 Αποδόσεις εκχύλισεις MAE_νερό καθώς και η αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων αυτών

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι καλύτερη αντιοξειδωτική δράση έχουμε στο δείγμα με προκατεργασία ξήρανσης σε ρεύμα αέρα στους 70°C στα 60min εκχύλισης.Καλή επίσης αντιοξειδωτική δράση εμφανίζουν τα νωπά φύλλα γεγονός που οφείλεται στο ότι τα νωπά φύλλα δεν έχουν υποστεί θερμική κατεργασία οπότε δεν έχουν υποβαθμιστεί ποιοτικά και παρουσιάζουν υψηλή αντιοξειδωτική δράση. Υψηλές τιμές IC_{50} παρατηρούναι για το δείγμα με προεπεξεργασία ξήρανσης solar.Στη μέθοδο Solar Drying το δείγμα βομβαρδίζεται με φως,προκαλείται οξείδωση των κυττάρων οπότε χάνει σε αντιοξειδωτική δράση.



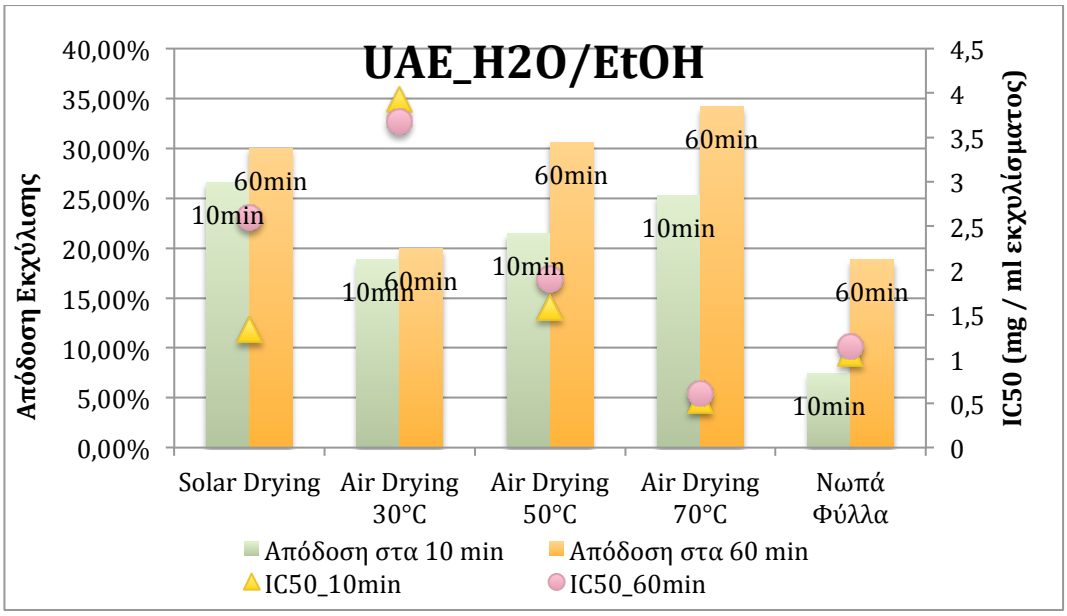
Διάγραμμα 29 Αποδόσεις Εκχύλισης MAE_νερό/αιθανόλη καθώς και η αντιοξειδωτική δράση αυτών

Σημαντική διαφορά στην αντιοξειδωτική δράση παρατηρούμε στα νωπά σε σχέση με το προηγούμενο διάγραμμα.Το εσωτερικό νερό του υλικού δρα ανταγωνιστικά με το σύστημα νερού/αιθανόλης γεγονός που οδηγεί σε χαμηλή απόδοση εκχύλισης και υψηλές τιμές IC_{50}.



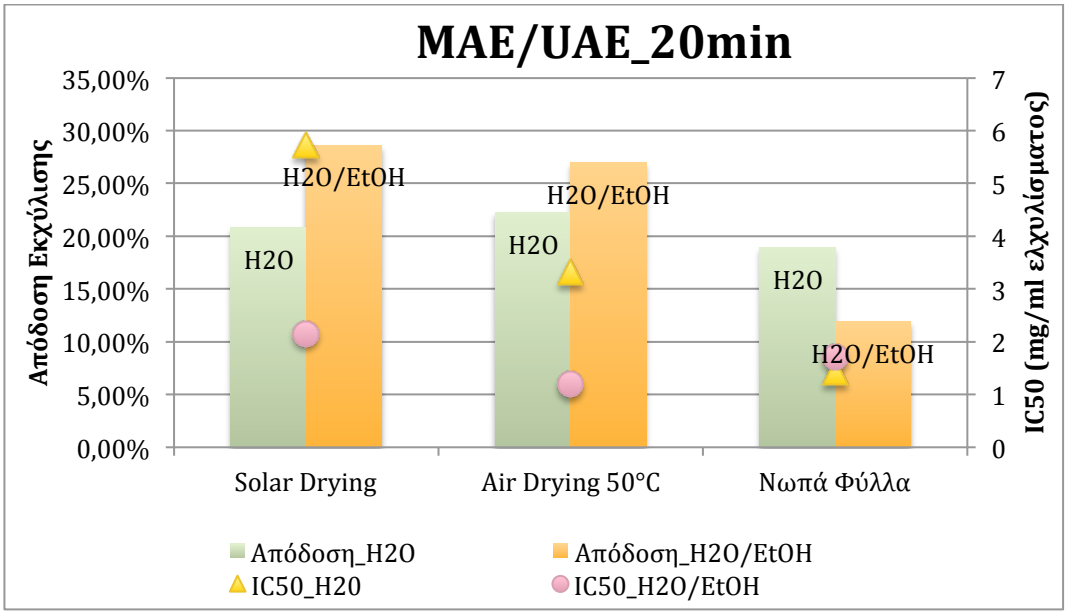
Διάγραμμα 30 Αποδόσεις Εκχύλισης UAE_νερό καθώς και η αντιοξειδωτική δράση αυτών

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι τα φύλλα με προεπεξεργασία ξήρανσης σε ρεύμα αέρα στους 70°C παρουσιάζουν την καλύτερη αντιοξειδωτική δράση σε δεκάλεπτη εκχύλιση με τη μέθοδο UAE.Επίσης καλή αντιοξειδωτική δράση παρουσιάζουν και τα νωπά φύλλα.



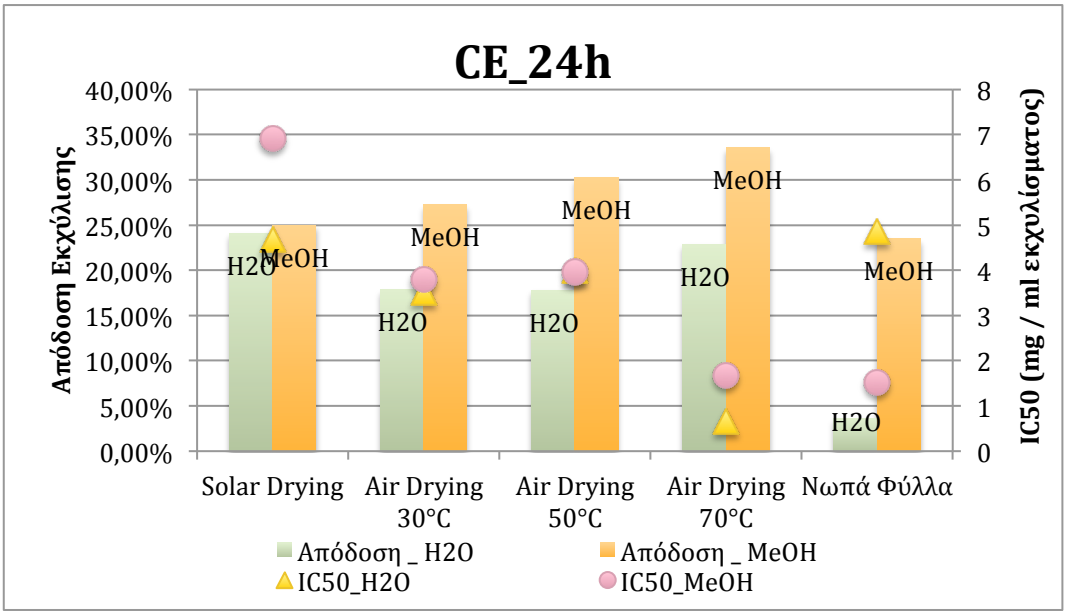
Διάγραμμα 31 Αποδόσεις Εκχύλισης UAE_νερό/αιθανόλη καθώς και η αντιοξειδωτική δράση αυτών

Πολύ καλή αντιοξειδωτική δράση παρουσιάζουν τα φύλλα με θερμική προεπεξεργασία με ρεύμα αέρα στους 70°C τόσο για δεκάλεπτη όσο και για εκχύλιση εξήντα λεπτών.Επίσης καλή αντιοξειδωτική δράση παρουσιάζουν τα νωπά φύλλα καθώς και τα φύλλα που έχουν υποστεί ηλιακή ξήρανση με εκχύλιση των 10min.



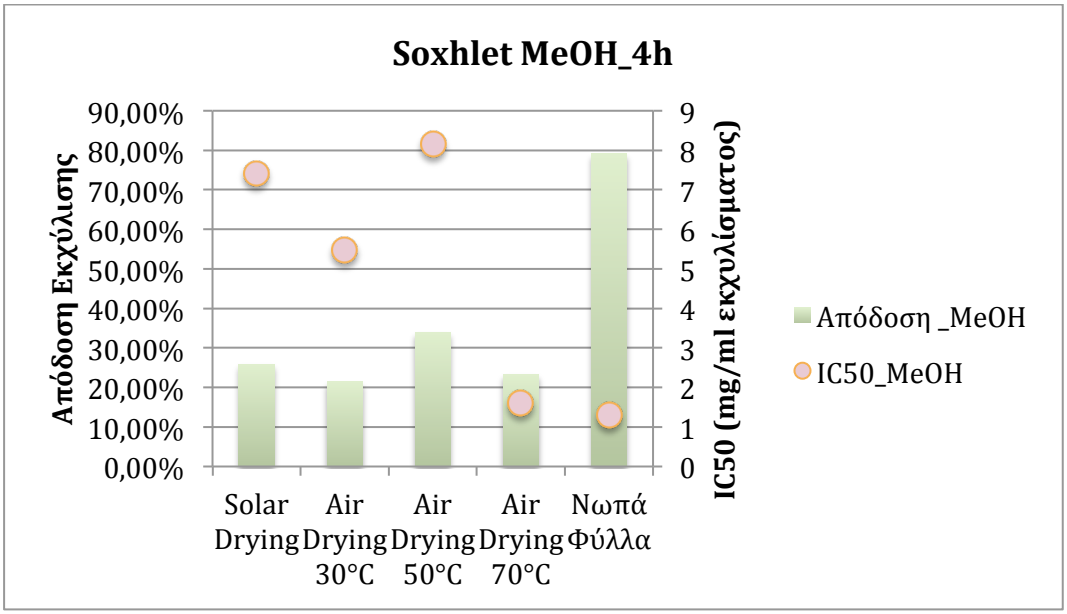
Διάγραμμα 32 Αοιδόσεις Εκχύλισης MAE/UAE με νερό καθώς και με σύστημα νερού αιθανόλης και η αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων αυτών

Πολύ καλή αντιοξειδωτική δράση λαμβάνουμε για εκχύλισμα δείγματος με θερμική προεπεξεργασία σε ρεύμα αέρα στους 50°C με τη μέθοδο MAE/UAE για 20min εκχύλισης με διαλύτη σύτημα νερού/αιθανόλης.



Διάγραμμα 33 Αποδόσεις συμβατικής εκχύλισης με νερό καθώς και με μεθανόλη και η αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων αυτών

Η συμβατική εκχύλιση με MeOH ως διαλύτη μας δίνει εκχύλισμα με καλή αντιοξειδωτική δράση για δείγμα με θερμική κατεργασία σε ρεύμα αέρα στους 70°C.



Διάγραμμα 34 Αποδόσεις Εκχύλισης Soxhlet με μεθανόλη καθώς και η αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων αυτών

Με τη μέθοδο Soxhlet παρατηρούμε καλή αντιοξειδωτική δράση στα νωπά φύλλα και λίγο μικρότερη στο δείγμα με προκατεργασία ξήρανσης σε ρεύμα αέρα στους 70°C.

Γ.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Επειδή τα φύλλα ελιάς αποτελούν παραπροϊόν σε πολλά στάδια της καλιέργιας και επεξεργασίας των καρπών της ελιάς και συναντώνται σε μεγάλες ποσότητες, η αξιοποίησή τους πέρα από την χρήση τους ως ζωοτροφή μπορεί να προσφέρει μεγάλα οφέλη. Στην παρούσα εργασία επιτεύχθηκε η εκχύληση φαινολικών ενώσεων με υψηλή αντιοξειδωτική δράση από φύλλα ελιάς τα οποία συλλέχθηκαν από ελαιοτριβεία. Τα γενικά συμπεράσματα ως προς της μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάκτηση των αντιοξειδωτικών δίνονται παρακάτω. Συγκεκριμένα για:

1. Ξήρανση

- Παρατηρούμε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς k τόσο γρηγορότερο είναι το φαινόμενο της ξήρανσης. Για την ξήρανση σε ρεύμα αέρα στους 70 ° C παρατηρούμε τις ψυλότερες τιμές k . Αν και οι δύο μέθοδοι- Solar Drying και Air Drying στους 50 ° C- πραγματοποιήθηκαν στην ίδια θερμοκρασία,παρατηρούμε μεγαλύτερες τιμές της σταθεράς κατά την ξήρανση σε ρεύμα αέρα γεγονός που προκαλείται από την παράσυρση των μορίων του νερού με τον αέρα φαινόμενο που ευνοεί την ξήρανση.

2. Εκχύλιση και αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων

- Παρατηρούμε ότι η απόδοση εκχύλισης αυξάνεται με το χρόνο επεξεργασίας.
- Η εκχύλιση των οργανικών συστατικών από τα φύλλα των φυτών είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη συμβατότητα των συστατικών με τον διαλύτη. Έτσι, όταν τα συστατικά είναι συμβατά από άποψη πολικότητα με το διαλύτη θα εκχυλιστούν εύκολα. Η σχέση μεταξύ του εκχυλίσματος των βιοδραστικών συστατικών με την πολικότητα του διαλύτη μπορεί να παρέχει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την βέλτιστη επιλογή διαλυτών για την εκχύλιση των επιθυμιτών συστατικών με τη συγκεκριμένη διργασία.
- Όταν το δείγμα δεν έχει ξηραθεί πλήρως το εσωτερικό νερό δρα ανταγωνιστικά με το σύστημα νερού/αιθανόλης κατά την εκχύλιση.
- Τα αλεσμένα φύλλα εμφανίζουν μεγαλύτερες αποδόσεις από τα μη αλεσμένα λόγω του ότι αυξάνεται η επιφάνεια επαφής μεταξύ δείγματος και διαλύτη.
- Η θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες συμβάλει στη ρήξη του κυτταρικού τοιχώματος με αποτέλεσμα την διευκόλυνση διείσδυσης του διαλύτη στο εσωτερικό του κυττάρου. Ως αποτέλεσμα αυτού έχουμε ψηλότερες αποδόσεις εκχύλισης.
- Οι συμβατικές μέθοδοι εκχύλισης μπορούν να αντικατασταθούν από σύγχρονες όπως τη μέθοδο MAE και UAE. Με τις μεθόδους αυτές μπορούμε να πετύχουμε υψηλές αποδόσεις σε μικρό χρονικό διάστιμα.
- Το φαινόμενο σπηλαίωσης που αναπτύσσεται κατά τη διάρκεια εκχύλισης με υπερήχους (UAE) συμβάλει θετικά στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου αυτής.
- Πολλές φορές κατά τη διάρκεια μεγάλων χρόνων εκχύλισης των MAE και UAE το δείγμα καταπονείται με αποτέλεσμα αποδόμησης των φαινολικών ενώσεων. Το φαινόμενο αυτό οδηγεί σε χαμηλή αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων αυτών.
- Η ηλιακή ξήρανση (solar drying) βομβαρδίζει το δείγμα με φως και προκαλεί οξείδωση στα κύτταρα. Λόγω του φαινομένου αυτού παρουσιάζονται υψηλές τιμές IC_{50} άρα χαμηλότερη αντιοξειδωτική δράση.
- Τα νωπά επειδή δεν καταπονούνται με θερμική κατεργασία και δεν υποβαθμίζονται ποιοτικά , όταν βομβαρδιστούν με υπερήχους παρουσιάζουν υψηλή αντιοξειδωτική δράση.

Δ. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΜΕΛΛΟΝ

Σαν συνέχιση της παρούσας ερευνητικής προσπάθειας θα προτείναμε τα εξής:

- Τα εκχυλίσματα να χαρακτηριστούν με τη μέθοδο HPLC για ταυτοποίηση των φαινολικών ενώσεων που περιέχονται σε αυτά.
- Να χρησιμοποιηθούν άλλες φασματοφωτομετρικές μέθοδοι για ταυτοποίηση ενώσεων με αντιοξειδωτική δράση όπως ολικά φαινολικά και φλαβονοειδή.
- Τα εκχυλίσματα που έχουμε παραλάβει να χρησιμοποιηθούν σε διάφορα προϊόντα, καλλυντικά, τροφίμα καθώς και σε συμπληρώματα διατροφής,καθώς έχουν την ιδιότητα να αυξάνουν το προσδόκιμο ζωής των προϊόντων λόγω της αντιοξειδωτικής τους δράσης.

Ε. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[Ε. Σ. Α. ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ, "Εργαστηριακός Οδηγός, Μηχανική Φυσικών Διεργασιών 1&2," ed: ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ,ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ, 2010.

Αικατερίνη, Μ. (2009). *Ανάπτυξη νέων μεθόδων προσδιορισμού ολικής αντιοξειδωτικής ενεργότητας και εφαρμογή στο ελαιόλαδο*.

Γιάννη Βουρδουμπά, Αθηνά Νούκα, Ευαγγελία Καρλάκη, Ανδρέα Λιαράκου, Ε. Γ. ΞΗΡΑΝΣΗ ΑΓΡΟΤΙΚΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΣΕ ΗΛΙΑΚΑ ΞΗΡΑΝΤΗΡΙΑ ΑΜΕΣΟΥ ΚΑΙ ΕΜΜΕΣΟΥ ΤΥΠΟΥ ΣΤΑ ΧΑΝΙΑ ΚΡΗΤΗΣ.

Ιωάννα, Α.Φαρμακολογική Δράση των Αντιοξειδωτικών της Μεσογιακής Διατροφής στο Καρδιαγγειακό Σύστημα.

Καβάτση Λήδα, Ντούγκου Ντζάου Σαμουήλ, Νικολάου Κάκια, Κεφαλάς Αποστόλης, Κιοσέογλου Βασιλική, Καραμούζης Ιωάννης, Τσολακίδου Αλεξάνδρα, Θ. Κ.Το Ισοπροστάνιο ως δείκτης οξειδωτικού στρες σε χρόνιους χρήστες ναρκωτικών ουσιών.

Π.Ταούκης, Β. Ω. (2009). ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ, ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΙΣ ΠΑΡΑΔΟΣΕΙΣ,ΑΘΗΝΑ 2009,ΚΕΦ.9: ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΕΜΠ.

Σιαμρής Κυριάκος. *Διεργασία Ξήρανσης με ρεύμα αέρα ως εναλλακτικός τρόπος διαχείρισης του στερεού οργανικού κλάσματος των οικιακών αποβλήτων*.

Ahmad-qasem, M. H., Barrajón-catalán, E., Micol, V., Mulet, A., & García-pérez, J. V. (2013). In fl uence of freezing and dehydration of olive leaves (var . Serrana) on extract composition and antioxidant potential. *FRIN*, *50*(1), 189–196. doi:10.1016/j.foodres.2012.10.028

Bampouli, A., Kyriakopoulou, K., Papaefstathiou, G., Louli, V., Aligiannis, N., Magoulas, K., & Krokida, M. (2014). Evaluation of total antioxidant potential of Pistacia lentiscus var. chia leaves extracts using UHPLC–HRMS. *Journal of Food Engineering*. doi:10.1016/j.jfoodeng.2014.10.021

Bampouli, A., Kyriakopoulou, K., Papaefstathiou, G., Louli, V., Krokida, M., & Magoulas, K. (2014). Comparison of different extraction methods of Pistacia lentiscus var. chia leaves: Yield, antioxidant activity and essential oil chemical composition. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, *1*(3), 81–91. doi:10.1016/j.jarmap.2014.07.001

Belova, V. V., Voshkin, A. A., Kholkin, A. I., & Payrtman, A. K. (2009). Solvent extraction of some lanthanides from chloride and nitrate solutions by binary extractants. *Hydrometallurgy*, *97*, 198–203. doi:10.1016/j.hydromet.2009.03.004

Ben Othman, N., Roblain, D., Thonart, P., & Hamdi, M. (2008). Tunisian table olive phenolic compounds and their antioxidant capacity. *Journal of Food Science*, *73*. doi:10.1111/j.1750-3841.2008.00711.x

Bouaziz, M., Fki, I., Jemai, H., Ayadi, M., & Sayadi, S. (2008). Effect of storage on refined and husk olive oils composition: Stabilization by addition of natural antioxidants from Chemlali olive leaves. *Food Chemistry*, *108*(1), 253–262. doi:10.1016/j.foodchem.2007.10.074

Briante, R., Patumi, M., Terenziani, S., Bismuto, E., Febbraio, F., & Nucci, R. (2002). Olea europaea L. leaf extract and derivatives: Antioxidant properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *50*, 4934–4940. doi:10.1021/jf025540p

Coni, E., Di Benedetto, R., Di Pasquale, M., Masella, R., Modesti, D., Mattei, R., & Carlini, E. A. (2000). Protective effect of oleuropein, an olive oil biophenol, on low density lipoprotein oxidizability in rabbits. *Lipids*, *35*, 45–54. doi:10.1007/s11745-000-0493-2

Dekanski, D., Janićijević-Hudomal, S., Ristić, S., Radonjić, N. V., Petronijević, N. D., Piperski, V., & Mitrović, D. M. (2009). Attenuation of cold restraint stress-induced gastric lesions by an olive leaf extract. *General Physiology and Biophysics*, *28*, 135–142.

Dekanski, D., Selaković, V., Piperski, V., Radulović, Z., Korenić, A., & Radenović, L. (2011). Protective effect of olive leaf extract on hippocampal injury induced by transient global cerebral ischemia and reperfusion in Mongolian gerbils. *Phytomedicine : International Journal of Phytotherapy and Phytopharmacology*, *18*(13), 1137–43. doi:10.1016/j.phymed.2011.05.010

Di Scala, K., & Crapiste, G. (2008). Drying kinetics and quality changes during drying of red pepper. *LWT - Food Science and Technology*, *41*, 789–795. doi:10.1016/j.lwt.2007.06.007

Ekechukwu, O. V. (1999). Review of solar-energy drying systems I: an overview of drying principles and theory. *Energy Conversion and Management*. doi:10.1016/S0196-8904(98)00092-2

El-Sebaii, A. A., & Shalaby, S. M. (2012). Solar drying of agricultural products: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *16*, 37–43. doi:10.1016/j.rser.2011.07.134

Esmaeili-Mahani, S., Rezaeezadeh-Roukerd, M., Esmaeilpour, K., Abbasnejad, M., Rasoulian, B., Sheibani, V., … Hajializadeh, Z. (2010). Olive (Olea europaea L.) leaf

extract elicits antinociceptive activity, potentiates morphine analgesia and suppresses morphine hyperalgesia in rats. *Journal of Ethnopharmacology*, *132*(1), 200–5. doi:10.1016/j.jep.2010.08.013

German, J. B., & Walzem, R. L. (2000). The health benefits of wine. *Annual Review of Nutrition*, *20*, 561–593. doi:10.1146/annurev.nutr.20.1.561

Hashemi, P., Raeisi, F., Ghiasvand, A. R., & Rahimi, A. (2010). Reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction with central composite design optimization for preconcentration and HPLC determination of oleuropein. *Talanta*, *80*(5), 1926–31. doi:10.1016/j.talanta.2009.10.051

http://el.wikipedia.org/wiki/Εκχύλιση

Jadhav, D., B.N., R., Gogate, P. R., & Rathod, V. K. (2009). Extraction of vanillin from vanilla pods: A comparison study of conventional soxhlet and ultrasound assisted extraction. *Journal of Food Engineering*, *93*, 421–426. doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.02.007

Japón-Luján, R., Luque-Rodríguez, J. M., & Luque de Castro, M. D. (2006). Dynamic ultrasound-assisted extraction of oleuropein and related biophenols from olive leaves. *Journal of Chromatography. A*, *1108*(1), 76–82. doi:10.1016/j.chroma.2005.12.106

Jemai, A. B., & Vorobiev, E. (2006). Pulsed electric field assisted pressing of sugar beet slices: Towards a novel process of cold juice extraction. *Biosystems Engineering*, *93*, 57–68. doi:10.1016/j.biosystemseng.2005.09.008

Jemai, H., Bouaziz, M., Fki, I., El Feki, A., & Sayadi, S. (2008). Hypolipidimic and antioxidant activities of oleuropein and its hydrolysis derivative-rich extracts from Chemlali olive leaves. *Chemico-Biological Interactions*, *176*(2-3), 88–98. doi:10.1016/j.cbi.2008.08.014

Koç, B., Eren, I., & Kaymak Ertekin, F. (2008). Modelling bulk density, porosity and shrinkage of quince during drying: The effect of drying method. *Journal of Food Engineering*, *85*, 340–349. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.07.030

Krokida, M. K., Karathanos, V. T., & Maroulis, Z. B. (1998). Effect of freeze-drying conditions on shrinkage and porosity of dehydrated agricultural products. *Journal of Food Engineering*, *35*(I), 369–380. doi:10.1016/S0260-8774(98)00031-4

Krokida, M. K., Karathanos, V. T., Maroulis, Z. B., & Marinos-Kouris, D. (2003). Drying kinetics of some vegetables. *Journal of Food Engineering*, *59*, 391–403. doi:10.1016/S0260-8774(02)00498-3

Lalas, S., Athanasiadis, V., Gortzi, O., Bounitsi, M., Giovanoudis, I., Tsaknis, J., & Bogiatzis, F. (2011). Enrichment of table olives with polyphenols extracted from olive leaves. *Food Chemistry*, *127*(4), 1521–1525. doi:10.1016/j.foodchem.2011.02.009

Lee, O.-H., & Lee, B.-Y. (2010). Antioxidant and antimicrobial activities of individual and combined phenolics in Olea europaea leaf extract. *Bioresource Technology*, *101*(10), 3751–4. doi:10.1016/j.biortech.2009.12.052

Lee-Huang, S., Zhang, L., Lin Huang, P., Chang, Y.-T., & Huang, P. L. (2003). Anti-HIV activity of olive leaf extract (OLE) and modulation of host cell gene expression by HIV-1 infection and OLE treatment. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, *307*(4), 1029–1037. doi:10.1016/S0006-291X(03)01292-0

Liu, Z., Zhu, Z., Zhang, H., Tan, G., Chen, X., & Chai, Y. (2011). Qualitative and quantitative analysis of Fructus Corni using ultrasound assisted microwave extraction and high performance liquid chromatography coupled with diode array UV detection and time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, *55*, 557–562. doi:10.1016/j.jpba.2011.02.007

Marques, L. G., Silveira, A. M., & Freire, J. T. (2006). Freeze-Drying Characteristics of Tropical Fruits. *Drying Technology*. doi:10.1080/07373930600611919

McCabe, W. L., Smith, J. C., & Harriott, P. (2005). *Unit Operations of Chemical Engineering*. *Chemical Engineering Science* (Vol. 6, p. 1152). doi:10.1016/0009-2509(57)85034-9

Moosmann, B., & Behl, C. (1999). The antioxidant neuroprotective effects of estrogens and phenolic compounds are independent from their estrogenic properties. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *96*, 8867–8872. doi:10.1073/pnas.96.16.8867

Moure, Â., Cruz, J. M., Franco, D., Domõânguez, J. M., Sineiro, J., Domõânguez, H., … Parajo, J. C. (2001). Natural antioxidants from residual sources, *72*.

Oikonomopoulou, V. P., Krokida, M. K., & Karathanos, V. T. (2011). The influence of freeze drying conditions on microstructural changes of food products. *Procedia Food Science*, *1*, 647–654. doi:10.1016/j.profoo.2011.09.097

Omar, S. H. (2010). Cardioprotective and neuroprotective roles of oleuropein in olive. *Saudi Pharmaceutical Journal : SPJ : The Official Publication of the Saudi Pharmaceutical Society*, *18*(3), 111–21. doi:10.1016/j.jsps.2010.05.005

Owen, R. W., Haubner, R., Würtele, G., Hull, E., Spiegelhalder, B., & Bartsch, H. (2004). Olives and olive oil in cancer prevention. *European Journal of Cancer Prevention : The Official Journal of the European Cancer Prevention Organisation (ECP)*, *13*, 319–326. doi:10.1097/01.cej.0000130221.19480.7e

Panza, F., Solfrizzi, V., Colacicco, A. M., D'Introno, A., Capurso, C., Torres, F., … Capurso, A. (2004). Mediterranean diet and cognitive decline. *Public Health Nutrition*, *7*, 959–963. doi:10.1079/PHN2004561

Petroni, A., Blasevich, M., Salami, M., Papini, N., Montedoro, G. F., & Galli, C. (1995). Inhibition of platelet aggregation and eicosanoid production by phenolic components of olive oil. *Thrombosis Research*, *78*, 151–160. doi:10.1016/0049-3848(95)00043-7

Pirasteh, G., Saidur, R., Rahman, S. M. a., & Rahim, N. a. (2014). A review on development of solar drying applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *31*, 133–148. doi:10.1016/j.rser.2013.11.052

Rahmanian, N., Jafari, S. M., & Wani, T. A. (2015). A Comprehensive Review on the Bioactive Profile, Dehydration, Extraction and Application of the Bioactive Components of Olive Leaves. *Trends in Food Science & Technology*. doi:10.1016/j.tifs.2014.12.009

Ranalli, A., Gomes, T., Delcuratolo, D., Contento, S., & Lucera, L. (2003). Improving virgin olive oil quality by means of innovative extracting biotechnologies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *51*, 2597–2602. doi:10.1021/jf026176x

Reverchon, E., & De Marco, I. (2006). Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. *Journal of Supercritical Fluids*. doi:10.1016/j.supflu.2006.03.020

Romdhane, M., & Gourdon, C. (2002). Investigation in solid-liquid extraction: Influence of ultrasound. *Chemical Engineering Journal*, *87*, 11–19. doi:10.1016/S1385-8947(01)00206-6

Routray, W., & Orsat, V. (2014). MAE of phenolic compounds from blueberry leaves and comparison with other extraction methods. *Industrial Crops and Products*, *58*, 36–45. doi:10.1016/j.indcrop.2014.03.038

Sayyar, S., Abidin, Z. Z., Yunus, R., & Muhammad, A. (2009). Extraction of oil from Jatropha seeds-optimization and kinetics. *American Journal of Applied Sciences*, *6*, 1390–1395. doi:10.3844/ajassp.2009.1390.1395

Shirsath, S. R., Sonawane, S. H., & Gogate, P. R. (2012). Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiations—A review of current status. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, *53*, 10–23. doi:10.1016/j.cep.2012.01.003

Stamatopoulos, K., Katsoyannos, E., Chatzilazarou, A., & Konteles, S. J. (2012). Improvement of oleuropein extractability by optimising steam blanching process as pre-treatment of olive leaf extraction via response surface methodology. *Food Chemistry*, *133*(2), 344–351. doi:10.1016/j.foodchem.2012.01.038

Tabera, J., Guinda, Á., Ruiz-Rodríguez, A., Señoráns, F. J., Ibáñez, E., Albi, T., & Reglero, G. (2004). Countercurrent supercritical fluid extraction and fractionation of high-added-value compounds from a hexane extract of olive leaves. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *52*, 4774–4779. doi:10.1021/jf049881+

Talhaoui, N., Gómez-Caravaca, A. M., León, L., De la Rosa, R., Segura-Carretero, A., & Fernández-Gutiérrez, A. (2014). Determination of phenolic compounds of "Sikitita" olive leaves by HPLC-DAD-TOF-MS. Comparison with its parents "Arbequina" and "Picual" olive leaves. *LWT - Food Science and Technology*, *58*(1), 28–34. doi:10.1016/j.lwt.2014.03.014

Tsakona, S., Galanakis, C. M., & Gekas, V. (2012). Hydro-Ethanolic Mixtures for the Recovery of Phenols from Mediterranean Plant Materials. *Food and Bioprocess Technology*, *5*, 1384–1393. doi:10.1007/s11947-010-0419-0

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Πίνακες πειραματικής και θεωρητικής υγρασίας σε σχέση με το χρόνο ξήρανσης δειγμάτων που έχουν ξηρανθεί με ηλιακή ξήρανση καθώς και με ξήρανση σε ρεύμα αέρα στους 30°C,50°C και 70°C

Solar Drying

Πίνακας 11

Ποικιλία Α			
		Υγρασία	
Χρόνος (min)	Καθαρό Βάρος(g)	Πειραματική	Θεωρητική
0	3,444	1,282306163	1,282306163
10	3,306	1,190854871	1,25105084
15	3,28	1,173624917	1,235716738
30	3,225	1,137176938	1,190859411
40	3,195	1,117296223	1,161884902
50	3,166	1,098078197	1,13363306
60	3,133	1,07620941	1,10608586
80	3,077	1,039098741	1,053035525
100	3,025	1,004638834	1,002598493
120	2,968	0,966865474	0,954646031
150	2,878	0,907223327	0,887109831
180	2,801	0,856196156	0,824501992
240	2,655	0,75944334	0,712659085
320	2,487	0,648111332	0,587608676
1.020	1,555	0,030483764	0,124467218
1080	1,553	0,029158383	0,111064687

Πίνακας 12

Ποικιλία Β			
		Υγρασία	
Χρόνος (min)	Καθαρό Βάρος (g)	Πειραματική	Θεωρητική
0	4,013	0,542002949	0,542002949
10	3,918	0,502242735	0,506373214
15	3,863	0,483352093	0,489491653
30	3,761	0,42338883	0,442323198
40	3,69	0,398660445	0,413575013
50	3,633	0,377359224	0,386811505
60	3,576	0,356954463	0,361895658
80	3,468	0,318446152	0,317105529
100	3,375	0,284458238	0,278286243
120	3,281	0,253411157	0,244641845
150	3,158	0,211054793	0,202394608
180	3,037	0,172453696	0,16830703
240	2,893	0,12170692	0,118611384

320	2,743	0,076951179	0,078212702
1.020	2,612	0,026521303	0,026253475
1080	2,61	0,025903643	0,026131391

Air Drying 30°C

Πίνακας 13

Ποικιλία Β			
		Υγρασία	
Χρόνος (min)	Καθαρό Βάρος(g)	Πειραματική	Θεωρητική
0	5,08	0,757177447	0,757177447
10	4,924	0,70321688	0,736201716
20	4,87	0,684538222	0,7160185
30	4,83	0,670702179	0,696597855
40	4,76	0,646489104	0,67791097
50	4,697	0,624697337	0,659930121
60	4,659	0,611553096	0,642628632
70	4,628	0,600830163	0,625980837
80	4,602	0,591836735	0,609962036
100	4,525	0,565202352	0,579717255
120	4,473	0,547215496	0,551714744
150	4,41	0,525423729	0,513554986
180	4,34	0,501210654	0,479559173
210	4,27	0,476997579	0,449272941
240	4,215	0,45797302	0,422291505
300	4,071	0,408163265	0,37683991
360	3,921	0,356278104	0,34076637
420	3,769	0,303701141	0,312135905
480	3,589	0,233483224	0,212928189
1020	3,566	0,216879972	0,210674654
1080	3,518	0,203389831	0,208886092
1140	3,479	0,202006226	0,207466565

Πίνακας 14

Ποικιλία Α			
		Υγρασία	
Χρόνος (min)	Καθαρό Βάρος(g)	Πειραματική	Θεωρητική
0	5,334	1,264968153	1,264968153

10	5,072	1,153715499	1,249835039
20	5,031	1,136305732	1,234898508
30	5,004	1,124840764	1,220156003
40	4,974	1,112101911	1,205605007
50	4,949	1,1014862	1,19124303
60	4,917	1,087898089	1,177067617
70	4,899	1,080254777	1,163076345
80	4,876	1,070488323	1,149266821
100	4,817	1,045435244	1,122183608
120	4,769	1,025053079	1,095799454
150	4,725	1,006369427	1,057494618
180	4,657	0,977494692	1,020663232
210	4,599	0,952866242	0,985248617
240	4,541	0,928237792	0,951196276
300	4,387	0,862845011	0,886970821
360	4,137	0,756687898	0,827591381
420	3,992	0,695116773	0,772692307
1020	3,609	0,518895966	0,406976843
1080	3,577	0,487473461	0,383814468
1140	3,503	0,459872611	0,362399768
1200	3,438	0,436815287	0,342600874
3000	3,3837	0,1	0,123054719

Air Drying 50°C

Πίνακας 15

Ποικιλία Α			
		Υγρασία	
Χρόνος (min)	Καθαρό Βάρος(g)	Πειραματική	Θεωρητική
0	5,539	1,307916667	1,307916667
10	4,988	1,078333333	1,215858754
20	4,785	0,99375	1,130357638
30	4,611	0,92125	1,050946312
40	4,476	0,865	0,977191033
50	4,386	0,8275	0,908688951
60	4,327	0,802916667	0,845065909
70	4,253	0,772083333	0,785974398
80	4,156	0,731666667	0,731091662
100	3,922	0,634166667	0,63277479
120	3,799	0,582916667	0,547964338

150	3,654	0,5225	0,442085062
180	3,411	0,42125	0,357256336
210	3,297	0,37375	0,289292962
240	3,187	0,327916667	0,234841829
300	2,752	0,146666667	0,156264574
360	2,609	0,087083333	0,105826229
420	2,531	0,054583333	0,07345011
480	2,499	0,04125	0,052668041
1020	2,439	0,01625	0,016105823
1080	2,437	0,015416667	0,015859033

Πίνακας 16

Ποικιλία Β			
		Υγρασία	
Χρόνος (min)	Καθαρό Βάρος(g)	Πειραματική	Θεωρητική
0	5,472	0,805344771	0,805344771
10	5,126	0,691191026	0,735005212
20	4,896	0,615308479	0,670919339
30	4,686	0,546024414	0,612531154
40	4,528	0,493896404	0,559334093
50	4,437	0,463873309	0,510866628
60	4,387	0,447377103	0,466708264
70	4,313	0,422962719	0,426475892
80	4,225	0,393929396	0,389820462
100	4,006	0,321676015	0,325996645
120	3,916	0,291982844	0,273017114
150	3,805	0,255361267	0,209937402
180	3,643	0,20191356	0,162230885
210	3,57	0,177829099	0,126150954
240	3,504	0,156054108	0,098864085
300	3,239	0,068624216	0,062619947
360	3,154	0,040580666	0,041889255
420	3,145	0,037611349	0,030031847
480	3,094	0,020785219	0,023249722
1020	3,074	0,014186737	0,014246119
1080	3,074	0,014186737	0,014220702

Air Drying 70°C

Πίνακας 17

Ποικιλία Α			
		Υγρασία	
Χρόνος (min)	Καθαρό Βάρος(g)	Πειραματική	Θεωρητική
0	4,989	1,311862836	0,959422552
10	3,854	0,785912882	0,388467961
20	2,721	0,260889713	0,161061963
30	2,297	0,064411492	0,070488231
40	2,215	0,026413346	0,034413541
50	2,204	0,021316033	0,020045322
60	2,197	0,018072289	0,014322591
70	2,197	0,018072289	0,01204328
80	2,197	0,018072289	0,011135451
100	2,194	0,016682113	0,010629857
120	2,193	0,016218721	0,010549652
150	2,192	0,015755329	0,010535485
180	2,19	0,014828545	0,01053459
210	2,186	0,012974977	0,010534534
240	2,184	0,012048193	0,01053453
300	2,181	0,010658017	0,01053453

Πίνακας 18

Ποικιλία Β			
		Υγρασία	
Χρόνος (min)	Καθαρό Βάρος(g)	Πειραματική	Θεωρητική
0	5,022	0,959422552	0,959422552
10	3,744	0,460788139	0,388467961
20	2,824	0,101833789	0,161061963
30	2,633	0,027311744	0,070488231
40	2,61	0,018337885	0,034413541
50	2,603	0,015606711	0,020045322
60	2,598	0,013655872	0,014322591
70	2,597	0,013265704	0,01204328
80	2,597	0,013265704	0,011135451
100	2,597	0,013265704	0,010629857
120	2,597	0,013265704	0,010549652
150	2,597	0,013265704	0,010535485
180	2,594	0,012095201	0,01053459
210	2,593	0,011705033	0,010534534
240	2,59	0,01053453	0,01053453
300	2,59	0,01053453	0,01053453

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

Εκχυλίσεις

Α.

Αποδόσεις εκχύλισης με τη μέθοδο MAE και με τη μέθοδο UAE για 5,10,20 και 60min εκχύλισης με διαλύτη νερό. Δείγματα:

Solar Dried leaves Διάγραμμα 1

Air Dried leaves Διάγραμμα 2

Air Dried leaves Διάγραμμα 3

Air Dried leaves Διάγραμμα 4

Fresh leaves Διάγραμμα 5

Β.

Σύγκριση αποδόσεων εκχύλισης των δειγμάτων μεταξύ τους κατά την εκχύλιση με τη μέθοδο MAE και UAE με νερό. Χρόνοι εκχύλισης :

5min Διάγραμμα 6

10min Διάγραμμα 7

20min Διάγραμμα 8

Γ.

Αποδόσεις εκχύλισης με τη μέθοδο MAE και με τη μέθοδο UAE για 5,10,20 και 60min εκχύλισης με διαλύτη σύστημα νερού/αιθανόλης. Δείγματα:

Solar Dried leaves Διάγραμμα 9

Air Dried leaves Διάγραμμα 10

Air Dried leaves Διάγραμμα 11

Air Dried leaves Διάγραμμα 12

Fresh leaves Διάγραμμα 13

Δ.

Σύγκριση αποδόσεων εκχύλισης των δειγμάτων μεταξύ τους κατά την εκχύλιση με τη μέθοδο MAE και UAE με νερό/αιθανόλη. Χρόνοι εκχύλισης :

5min Διάγραμμα 14

10min Διάγραμμα 15

20min Διάγραμμα 16

Ε.

Σύγκριση αποδόσεων εκχύλισης των δειγμάτων μεταξύ τους κατά την εκχύλιση με τη μέθοδο ΜΑΕ με νερό καθώς και με σύστημα νερού/αιθανόλης. Χρόνοι εκχύλισης :

5min Διάγραμμα 17

10min Διάγραμμα 18

20min Διάγραμμα 19

ΣΤ.

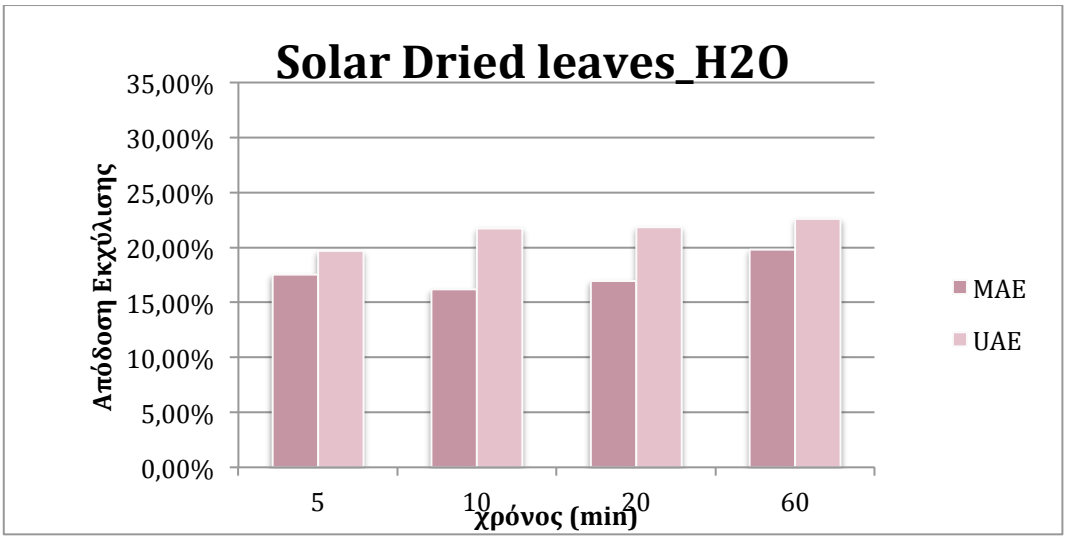
Σύγκριση αποδόσεων εκχύλισης των δειγμάτων μεταξύ τους κατά την εκχύλιση με τη μέθοδο UAE με νερό καθώς και με σύστημα νερού/αιθανόλης. Χρόνοι εκχύλισης :

5min Διάγραμμα 20

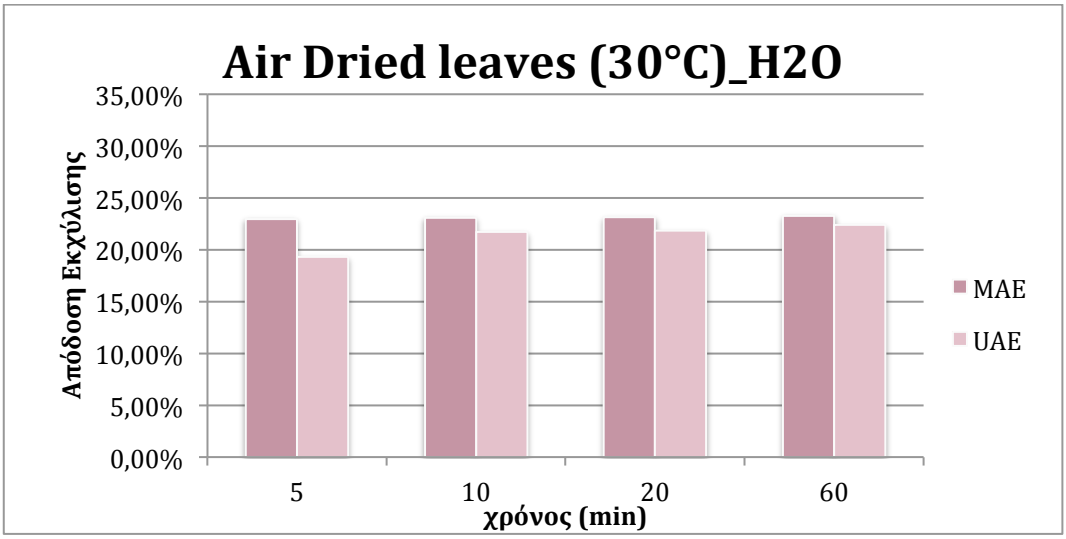
10min Διάγραμμα 21

20min Διάγραμμα 22

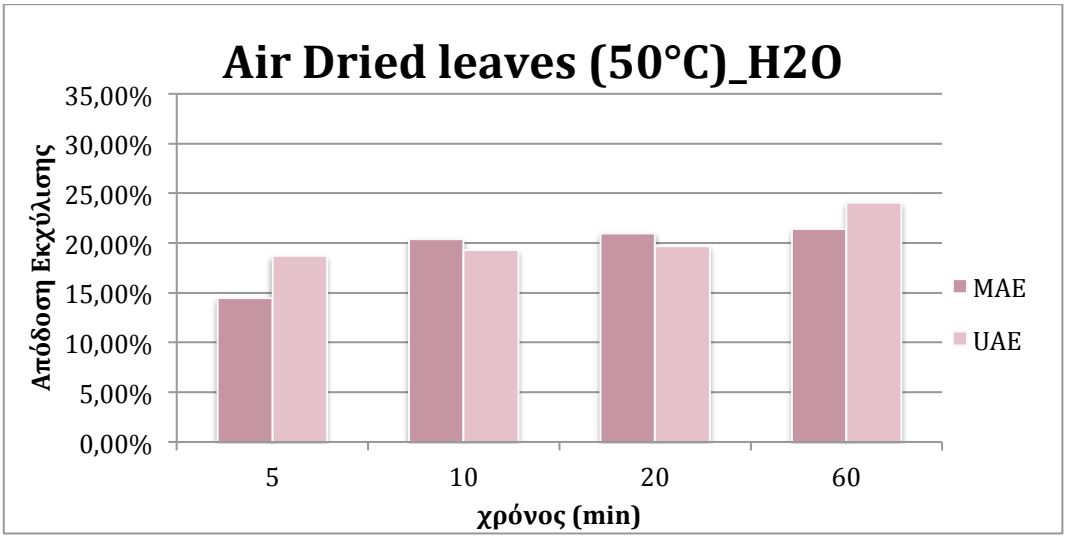
A.



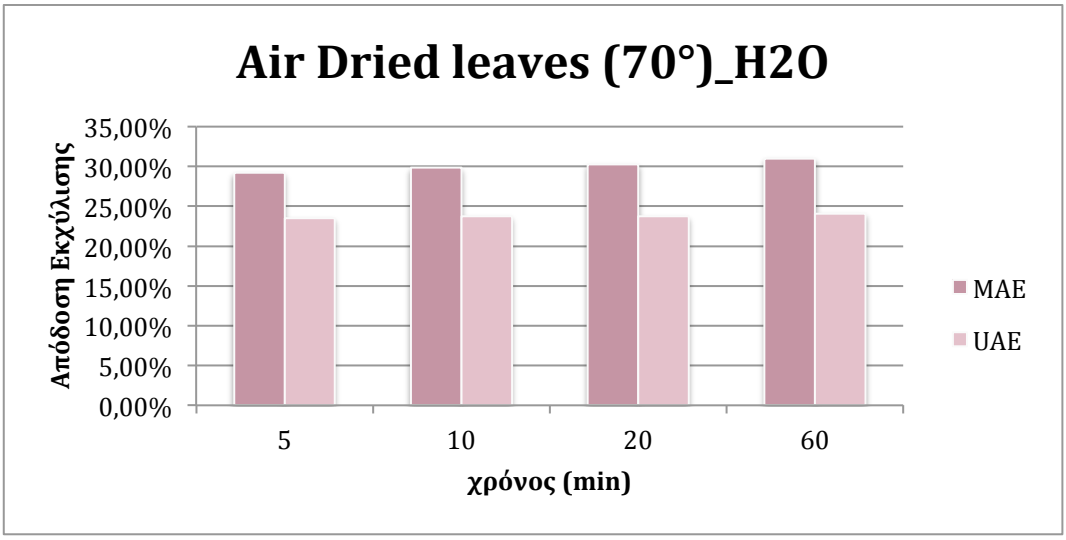
Διάγραμμα 1



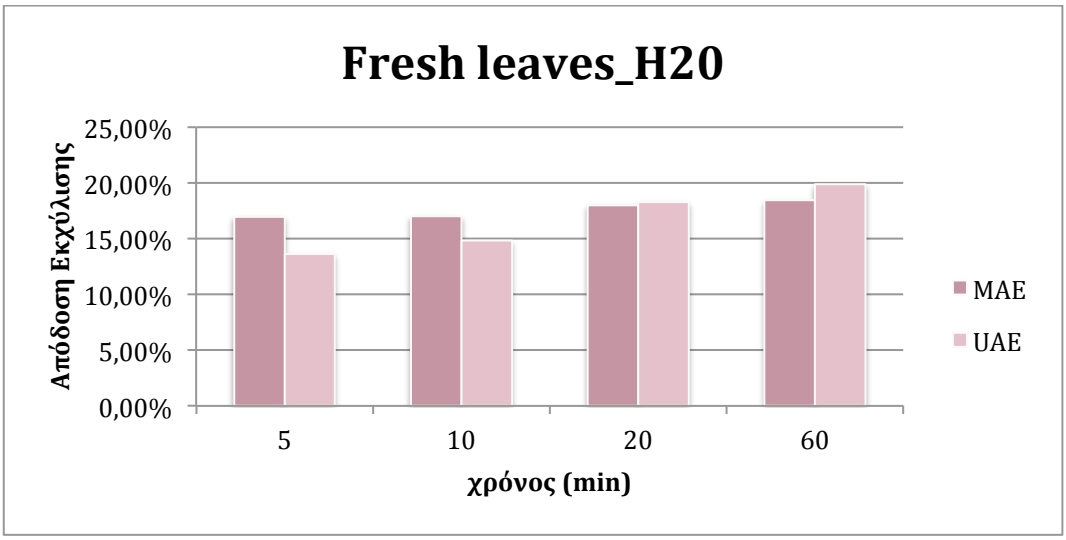
Διάγραμμα 2



Διάγραμμα 3

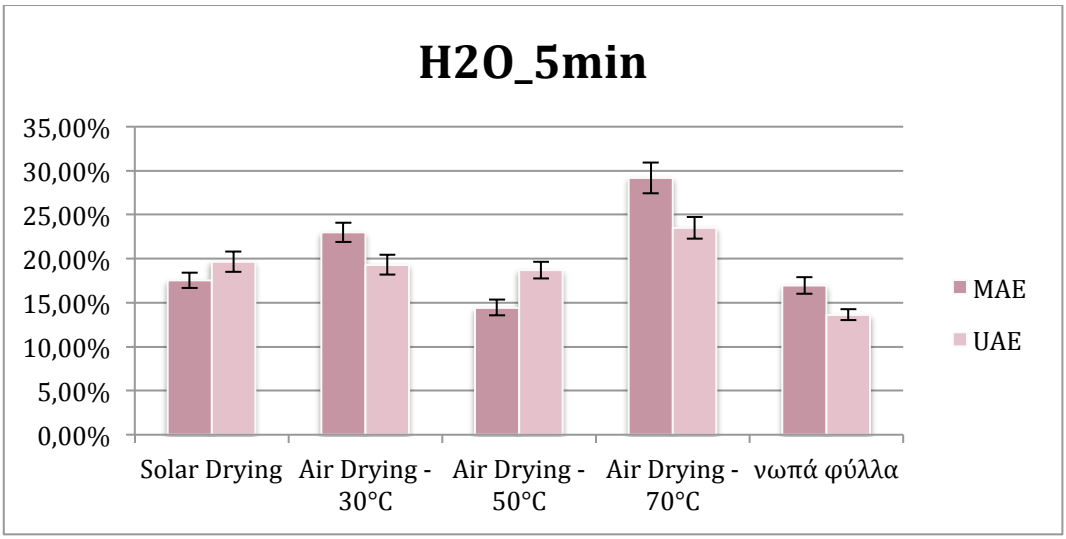


Διάγραμμα 4

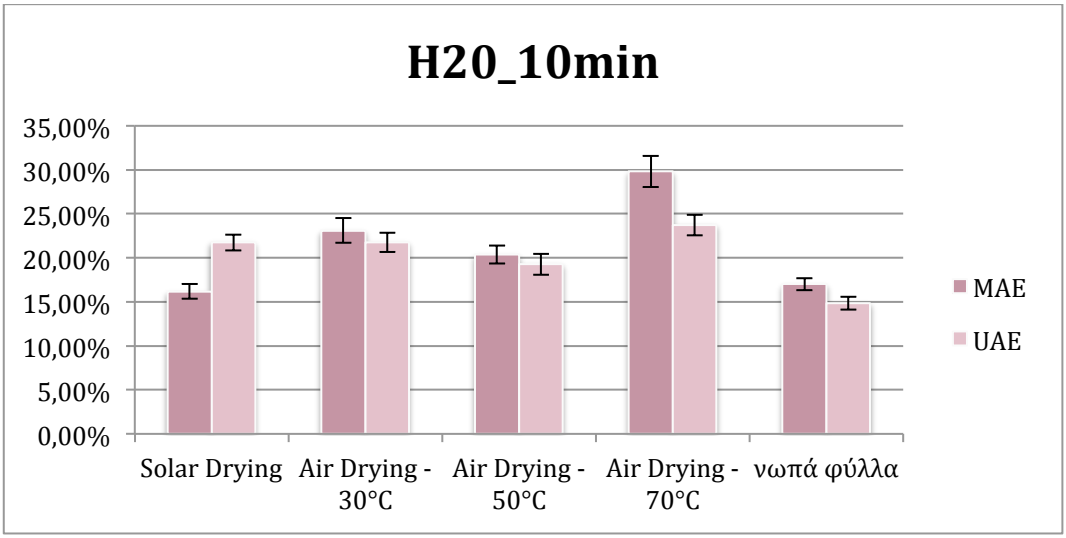


Διάγραμμα 5

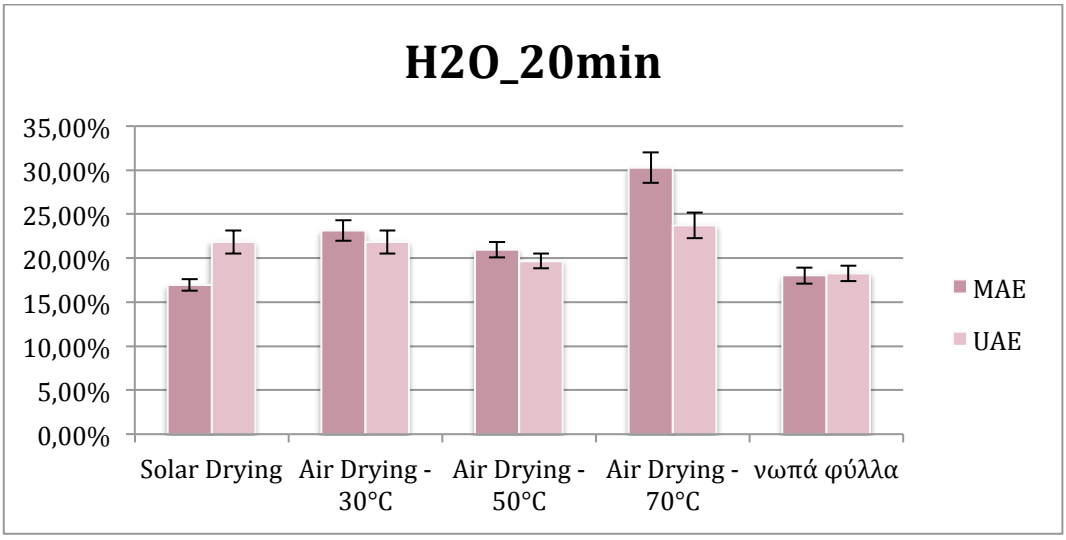
B.



Διάγραμμα 6

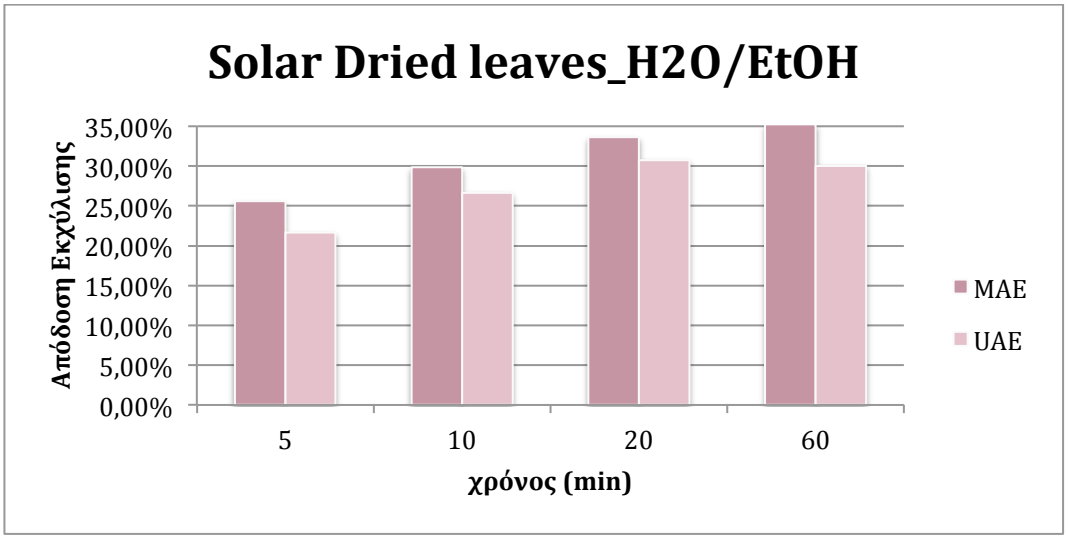


Διάγραμμα 7



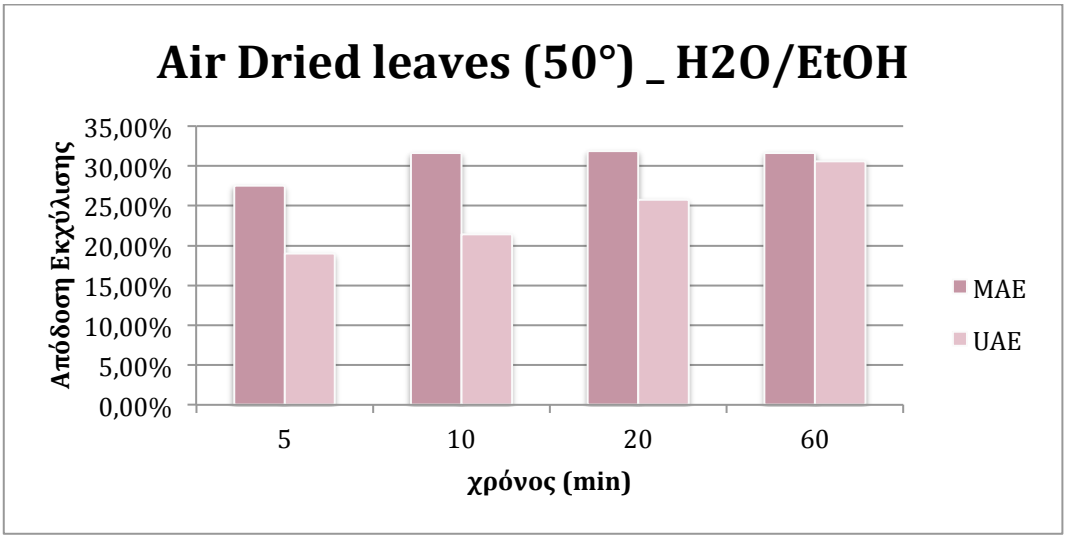
Διάγραμμα 8

Γ.



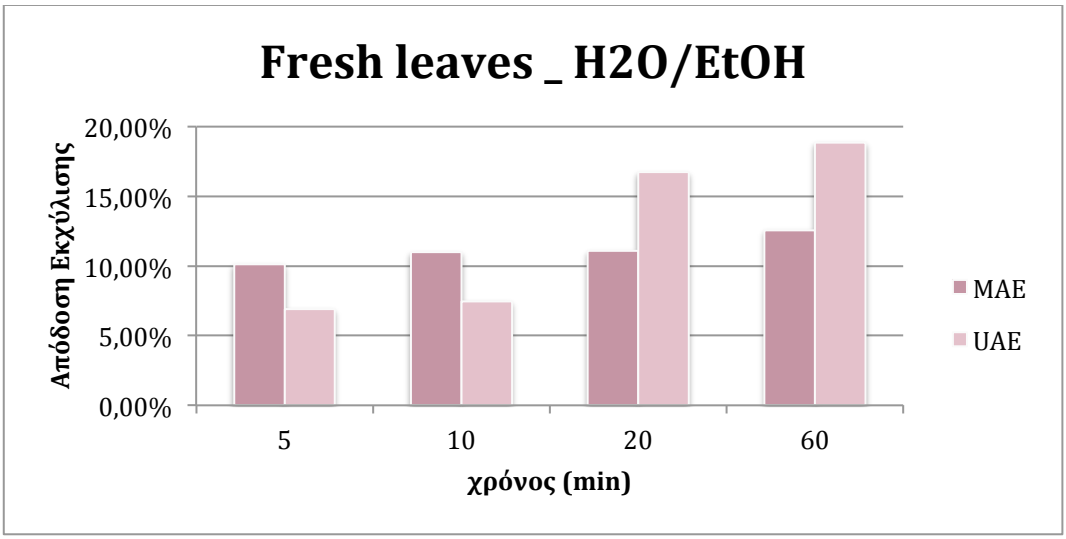
Διάγραμμα 9

Διάγραμμα 10



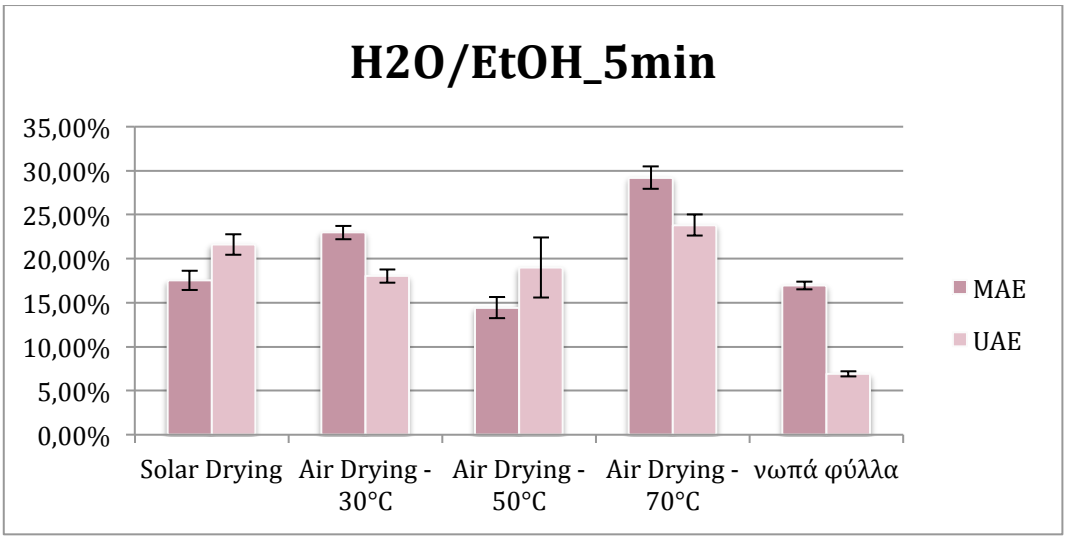
Διάγραμμα 11

Διάγραμμα 12

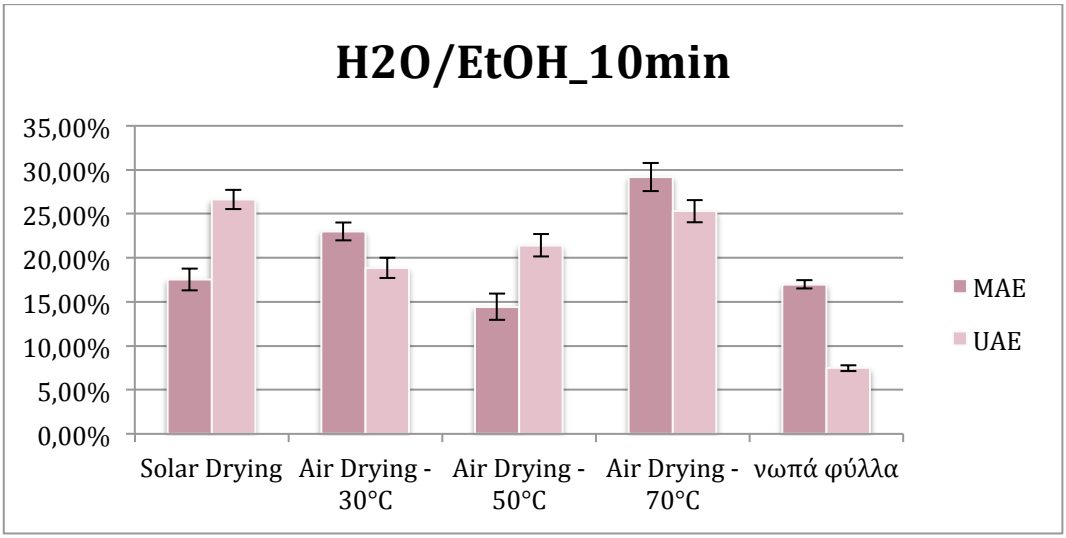


Διάγραμμα 13

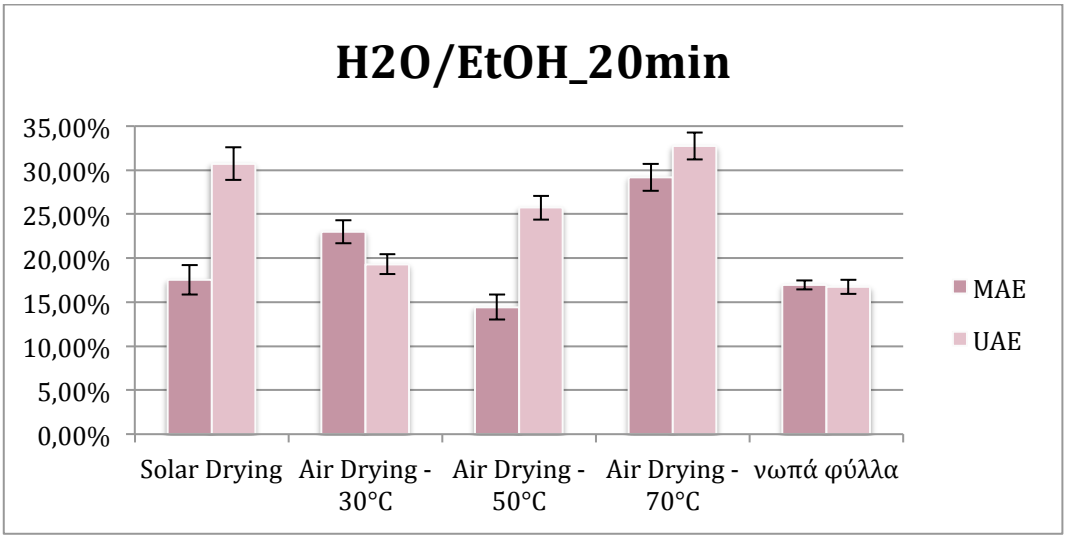
Δ.



Διάγραμμα 14

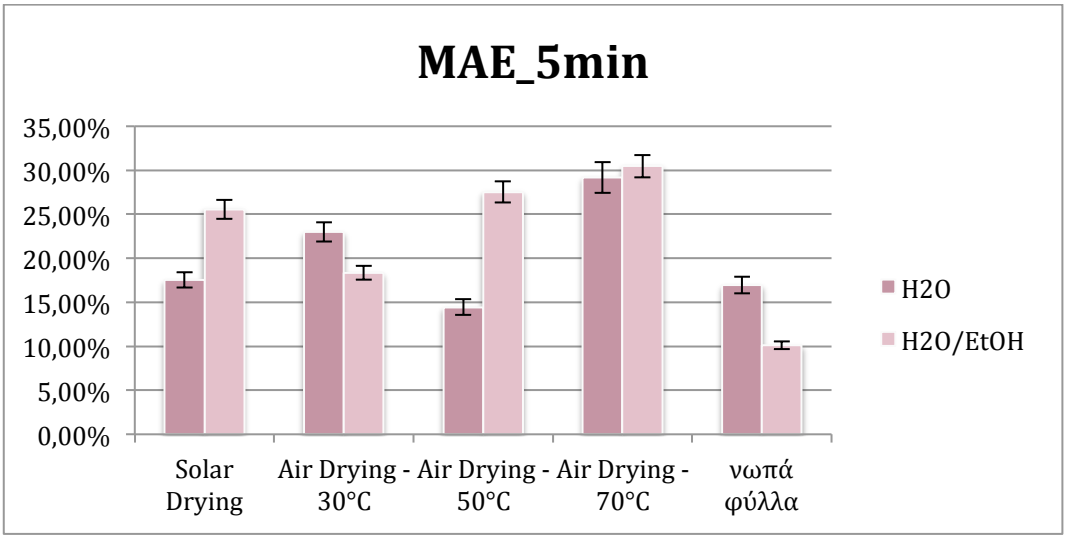


Διάγραμμα 15

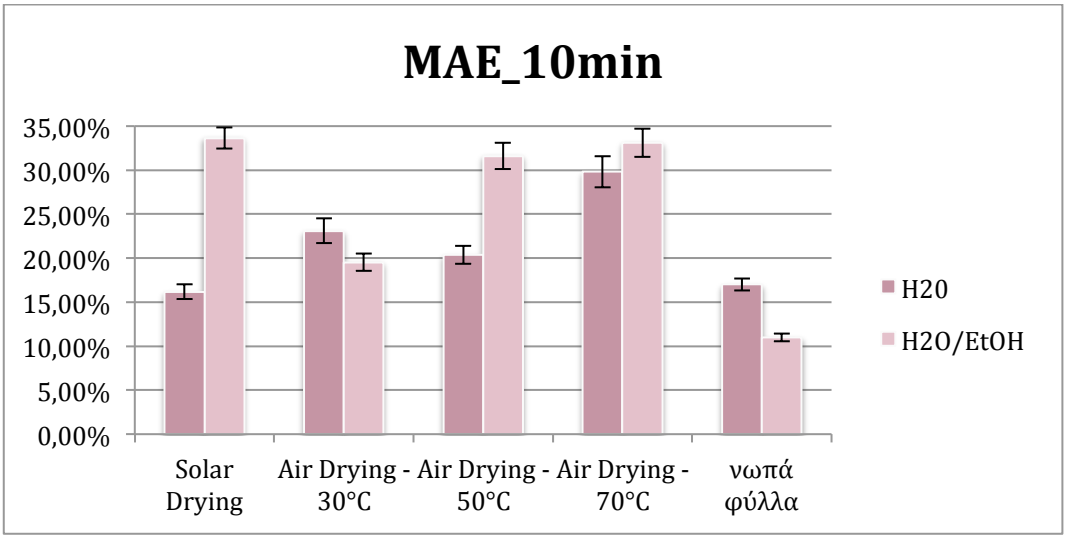


Διάγραμμα 16

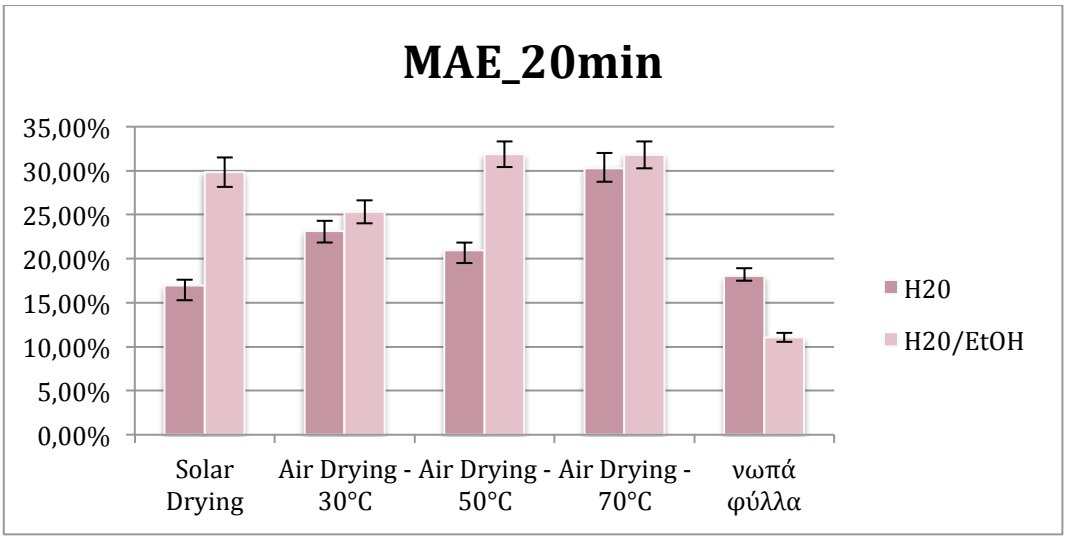
Ε.



Διάγραμμα 17

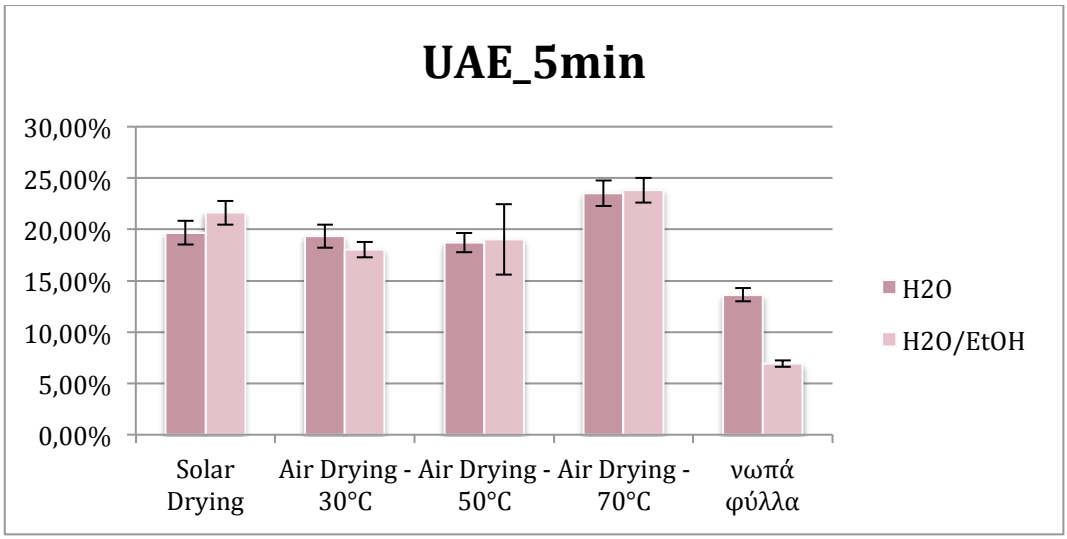


Διάγραμμα 18

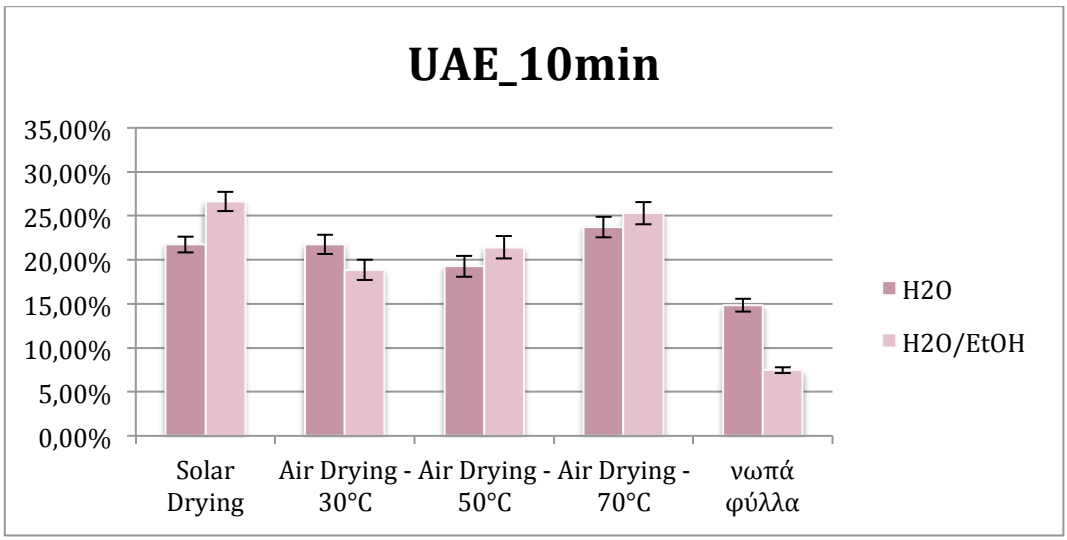


Διάγραμμα 19

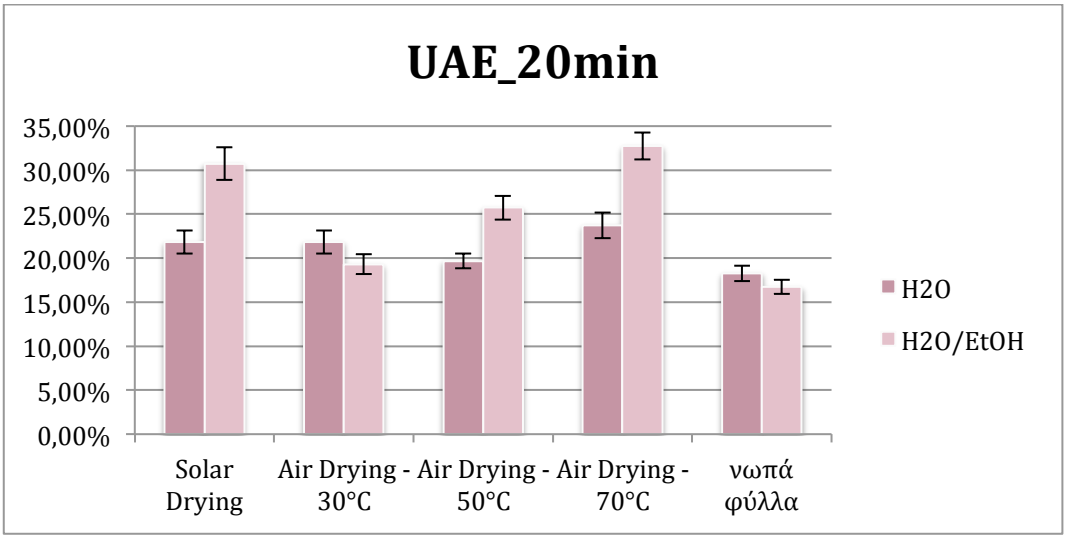
ΣΤ.



Διάγραμμα 20



Διάγραμμα 21



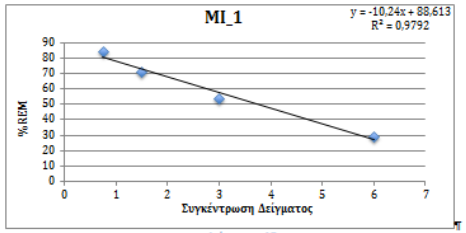
Διάγραμμα 22

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3

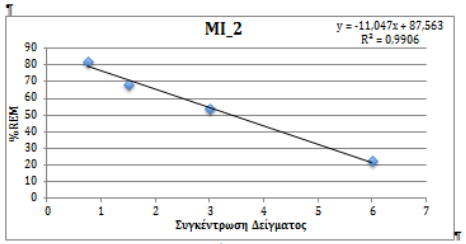
Διαγράμματα % $DPPH_{rem}$ συναρτήσει της συγκέντωσης εκχυλίσματος

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΜΕΘΟΔΟΣ	ΔΕΙΓΜΑ	Δ/ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ (min)	Δ/ΤΗΣ ΑΝΤΙΟΞ
MI_1	UAE	νωπά φύλλα	H2O	10	MeOH/H2O
MI_2	UAE	νωπά φύλλα	H2O	60	MeOH/H2O
MI_3	UAE	solar drying	H2O	10	MeOH/H2O
MI_4	UAE	solar drying	H2O	60	MeOH/H2O
MI_5	UAE	Air Drying 30°C	H2O	10	MeOH/H2O
MI_6	UAE	Air Drying 30°C	H2O	60	MeOH/H2O
MI_7	UAE	Air Drying 70°C	H2O	10	MeOH/H2O
MI_8	UAE	Air Drying 70°C	H2O	60	MeOH/H2O
MI_9	UAE	Air Drying 50°C	H2O	10	MeOH/H2O
MI_10	UAE	Air Drying 50°C	H2O	60	MeOH/H2O
MI_11	UAE	Air Drying 50°C (εξάνιο CE)	H2O	20	MeOH/H2O
MI_12	UAE	νωπά φύλλα	EtOH/H2O	10	MeOH/H2O
MI_13	UAE	νωπά φύλλα	EtOH/H2O	60	MeOH/H2O
MI_14	UAE	solar drying	EtOH/H2O	10	MeOH/H2O
MI_15	UAE	solar drying	EtOH/H2O	60	MeOH/H2O
MI_16	UAE	Air Drying 30°C	EtOH/H2O	10	MeOH/H2O
MI_17	UAE	Air Drying 30°C	EtOH/H2O	60	MeOH/H2O
MI_18	UAE	Air Drying 50°C	EtOH/H2O	10	MeOH/H2O
MI_19	UAE	Air Drying 50°C	EtOH/H2O	60	MeOH/H2O
MI_20	UAE	Air Drying 70°C	EtOH/H2O	10	MeOH/H2O
MI_21	UAE	Air Drying 70°C	EtOH/H2O	60	MeOH/H2O
MI_22	MAE	νωπά φύλλα	H2O	10	MeOH/H2O
MI_23	MAE	νωπά φύλλα	H2O	60	MeOH/H2O
MI_24	MAE	Air Drying 30°C	H2O	10	MeOH/H2O
MI_25	MAE	Air Drying 30°C	H2O	60	MeOH/H2O
MI_26	MAE	Air Drying 50°C	H2O	5	MeOH/H2O
MI_27	MAE	Air Drying 50°C	H2O	10	MeOH/H2O
MI_28	MAE	Air Drying 50°C	H2O	20	MeOH/H2O
MI_29	MAE	Air Drying 50°C	H2O	60	MeOH/H2O
MI_30	MAE	Air Drying 70°C	H2O	10	MeOH/H2O
MI_31	MAE	Air Drying 70°C	H2O	60	MeOH/H2O
MI_32	MAE	solar drying	H2O	10	MeOH/H2O
MI_33	MAE	solar drying	H2O	60	MeOH/H2O
MI_34	MAE	νωπά φύλλα	EtOH/H2O	10	MeOH/H2O
MI_35	MAE	νωπά φύλλα	EtOH/H2O	60	MeOH/H2O
MI_36	MAE	Air Drying 30°C	EtOH/H2O	10	MeOH/H2O
MI_37	MAE	Air Drying 30°C	EtOH/H2O	60	MeOH/H2O
MI_38	MAE	Air Drying 50°C	EtOH/H2O	10	MeOH/H2O

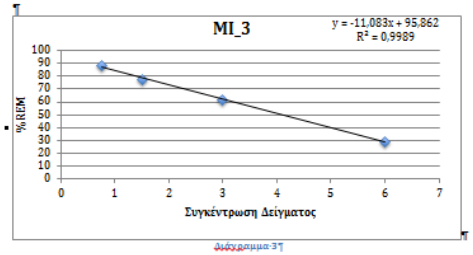
MI_39	MAE	Air Drying 50°C	EtOH/H2O	60	MeOH/H2O
MI_40	MAE	Air Drying 70°C	EtOH/H2O	10	MeOH/H2O
MI_41	MAE	Air Drying 70°C	EtOH/H2O	60	MeOH/H2O
MI_42	MAE	solar drying	EtOH/H2O	10	MeOH/H2O
MI_43	MAE	solar drying	EtOH/H2O	60	MeOH/H2O
MI_44	Soxhlet	Air Drying 30°C	MeOH	60	MeOH/H2O
MI_45	Soxhlet	Air Drying 50°C	MeOH	60	MeOH/H2O
MI_46	Soxhlet	Air Drying 70°C	MeOH	60	MeOH/H2O
MI_47	CE	νωπά φύλλα	H2O	1440	MeOH/H2O
MI_48	CE	Air Drying 30°C	H2O	1440	MeOH/H2O
MI_49	CE	Air Drying 50°C	H2O	1440	MeOH/H2O
MI_50	CE	Air Drying 70°C	H2O	1440	MeOH/H2O
MI_51	CE	solar drying	H2O	1440	MeOH/H2O
MI_52	CE	νωπά φύλλα	MeOH	1440	MeOH/H2O
MI_53	CE	Air Drying 30°C	MeOH	1440	MeOH/H2O
MI_54	CE	Air Drying 50°C	MeOH	1440	MeOH/H2O
MI_55	CE	Air Drying 70°C	MeOH	1440	MeOH/H2O
MI_56	CE	solar drying	MeOH	1440	MeOH/H2O
MI_57	MAE/UAE	Air Drying 50°C	EtOH/H2O	20	MeOH/H2O
MI_58	MAE/UAE	solar drying	EtOH/H2O	20	MeOH/H2O
MI_59	MAE/UAE	solar drying	H2O	20	MeOH/H2O
MI_60	Soxhlet	νωπά φύλλα	MeOH	60	MeOH/H2O
MI_61	MAE/UAE	Air Drying 50°C	H2O	20	MeOH/H2O
MI_62	MAE/UAE	νωπά φύλλα	H2O	20	MeOH/H2O
MI_63	MAE/UAE	νωπά φύλλα	EtOH/H2O	20	MeOH/H2O



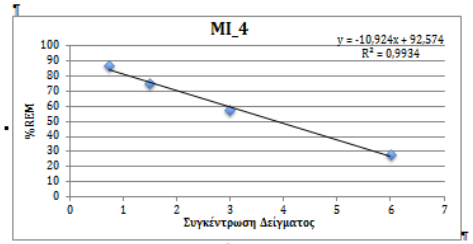
Διάγραμμα 1



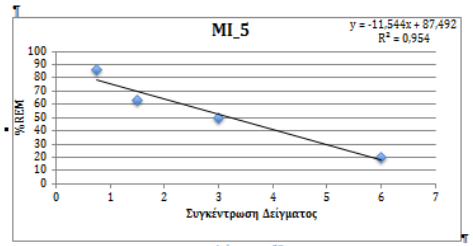
Διάγραμμα 2



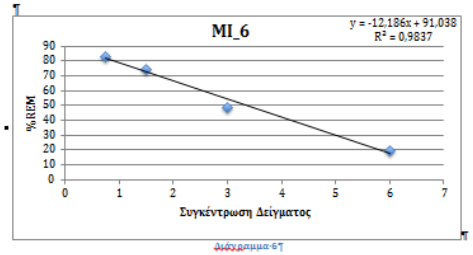
Διάγραμμα 3



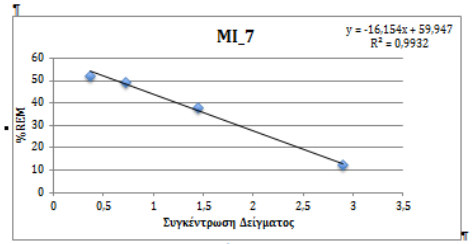
Διάγραμμα 4



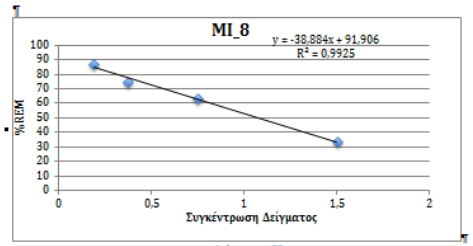
Διάγραμμα 5



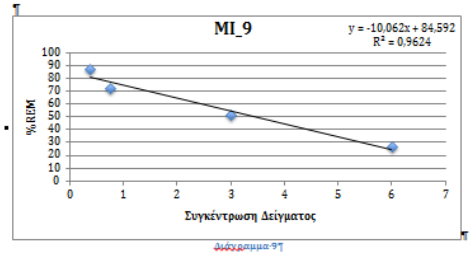
Διάγραμμα 6



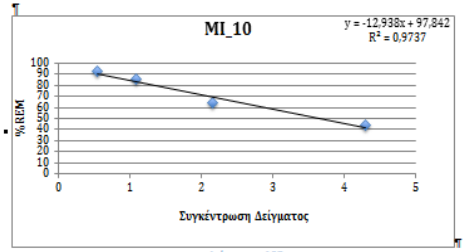
Διάγραμμα 7



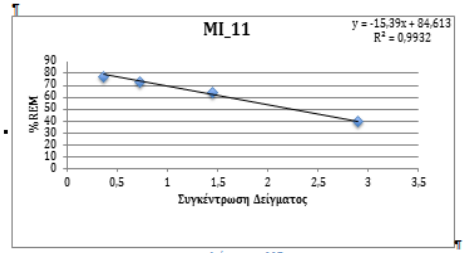
Διάγραμμα 8



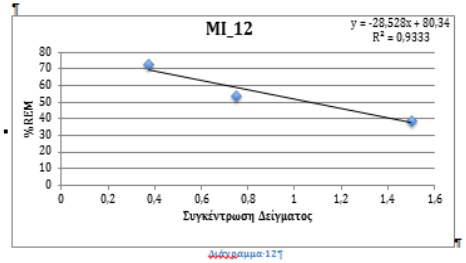
Διάγραμμα 9



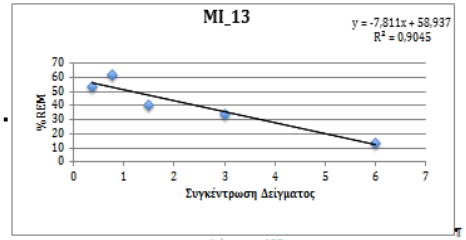
Διάγραμμα 10



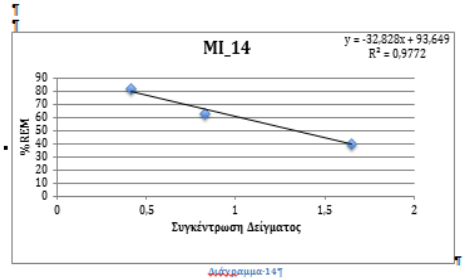
Διάγραμμα 11



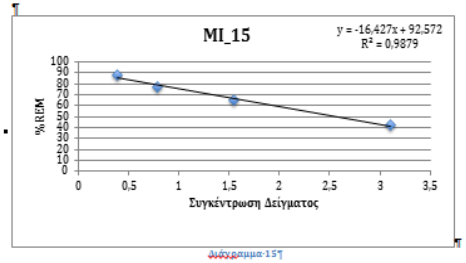
Διάγραμμα 12



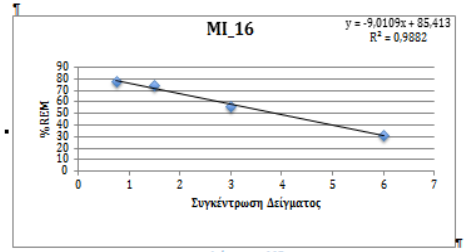
Διάγραμμα 13



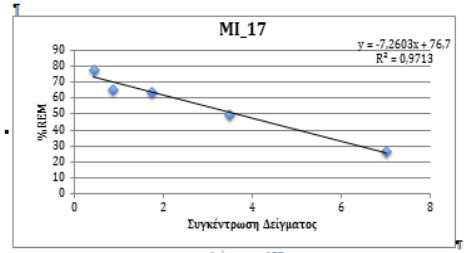
Διάγραμμα 14



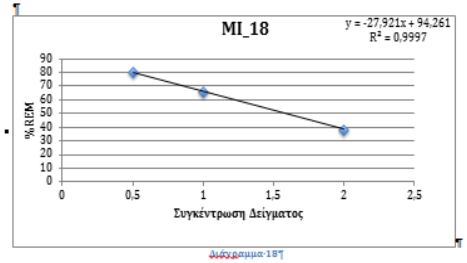
Διάγραμμα 15



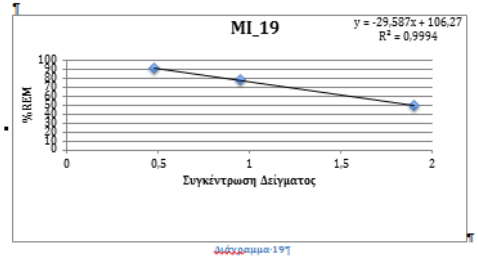
Διάγραμμα 16



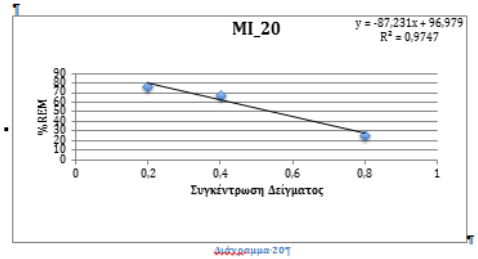
Διάγραμμα 17



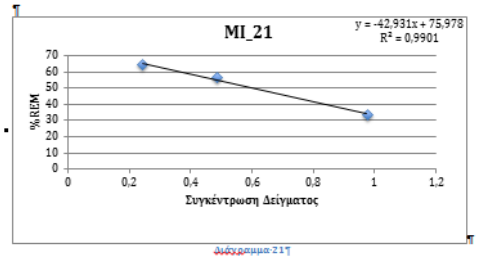
Διάγραμμα 18



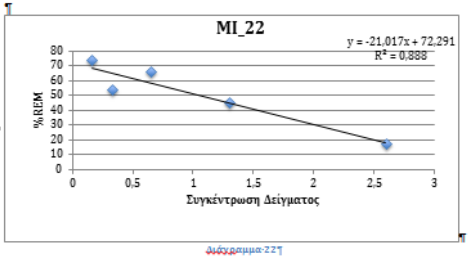
Διάγραμμα 19



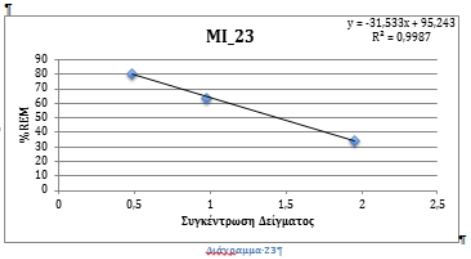
Διάγραμμα 20



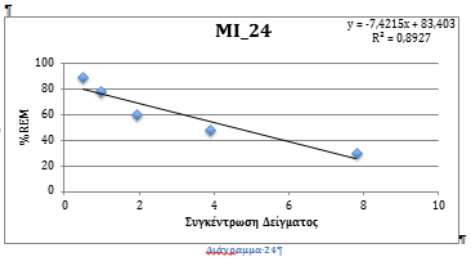
Διάγραμμα 21



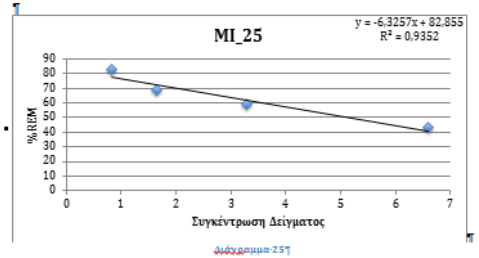
Διάγραμμα 22



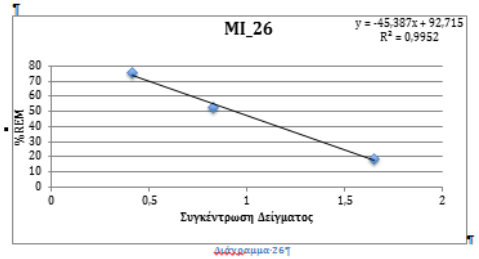
Διάγραμμα 23



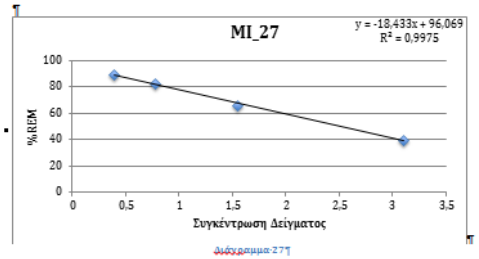
Διάγραμμα 24



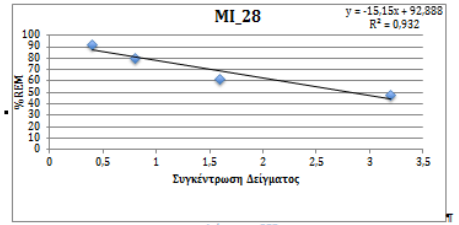
Διάγραμμα 25



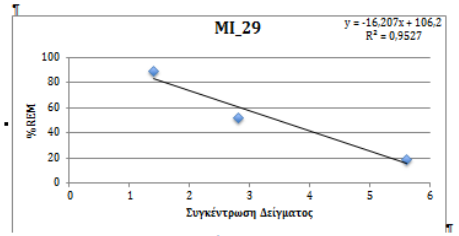
Διάγραμμα 26



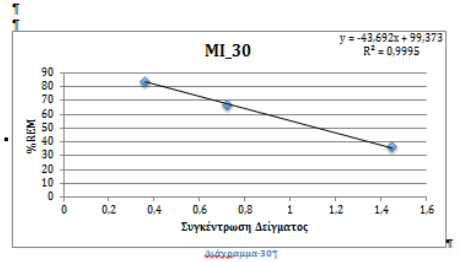
Διάγραμμα 27



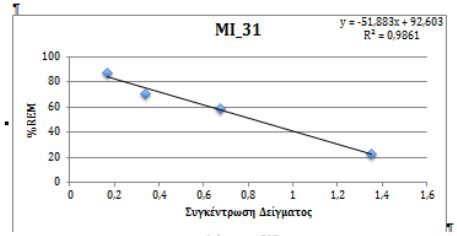
Διάγραμμα 28



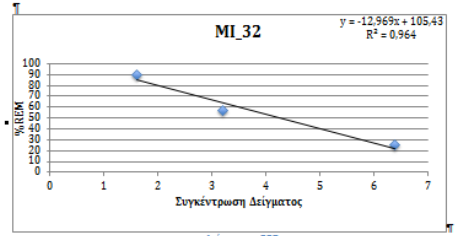
Διάγραμμα 29



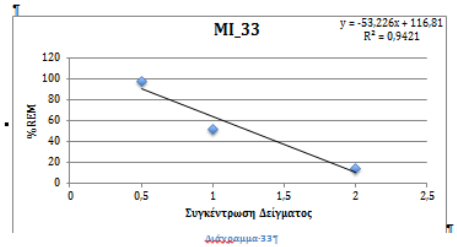
Διάγραμμα 30



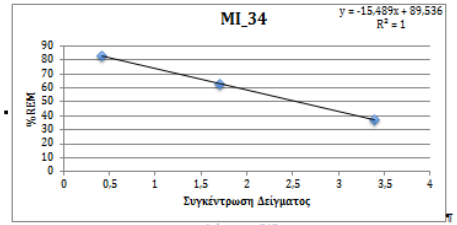
Διάγραμμα 31



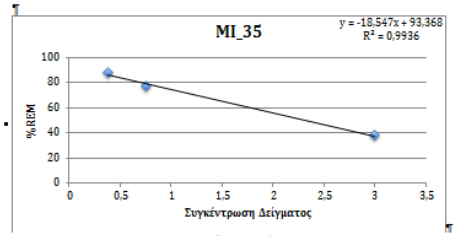
Διάγραμμα 32



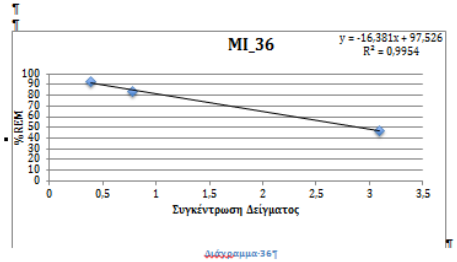
Διάγραμμα 33



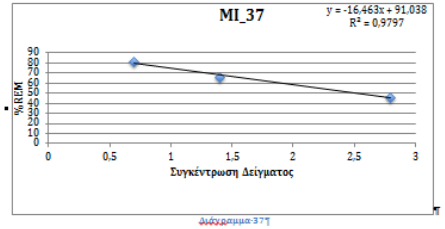
Διάγραμμα 34



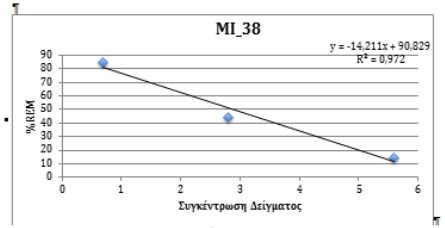
Διάγραμμα 35



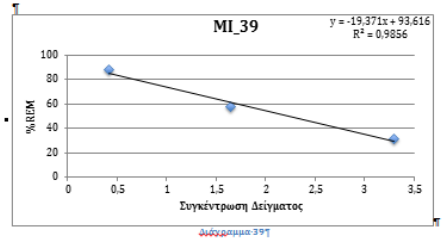
Διάγραμμα 36



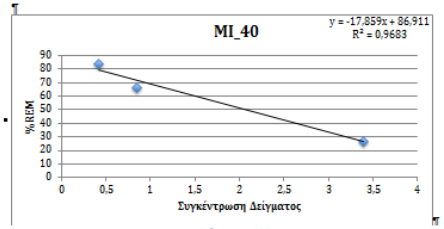
Διάγραμμα 37



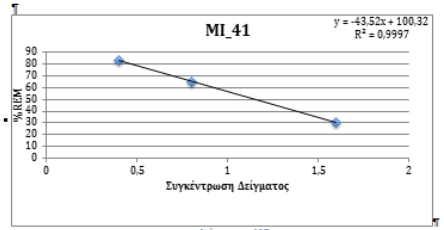
Διάγραμμα 38



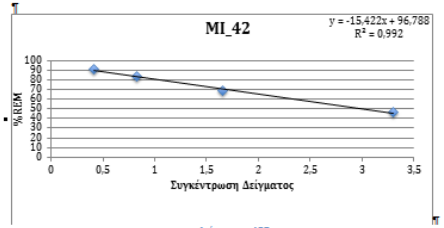
Διάγραμμα 39



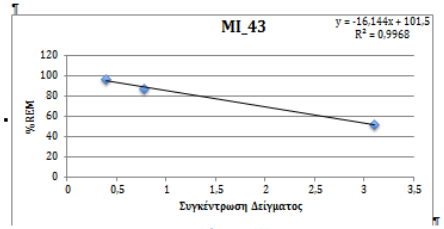
Διάγραμμα 40



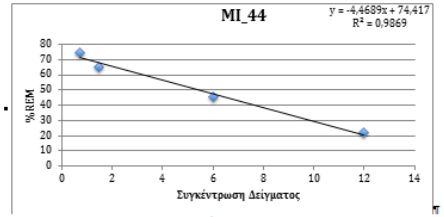
Διάγραμμα 41



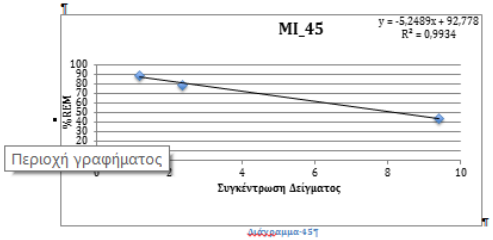
Διάγραμμα 42



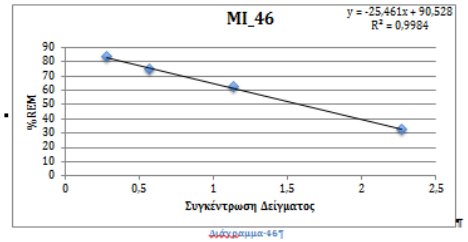
Διάγραμμα 43



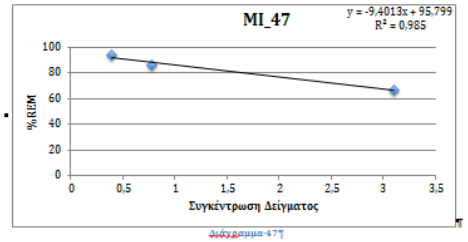
Διάγραμμα 44



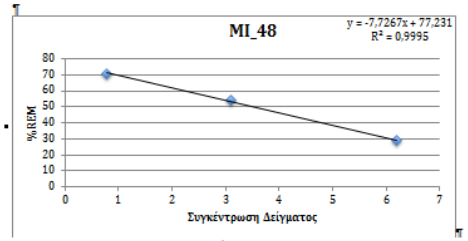
Διάγραμμα 45



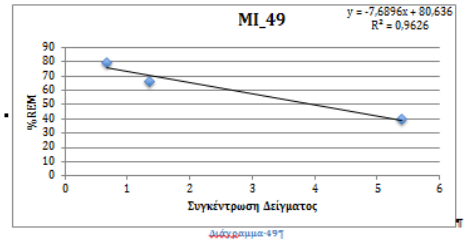
Διάγραμμα 46



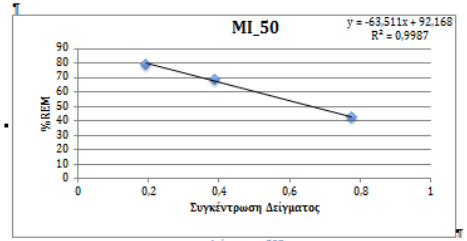
Διάγραμμα 47



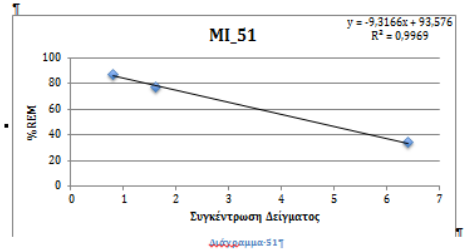
Διάγραμμα 48



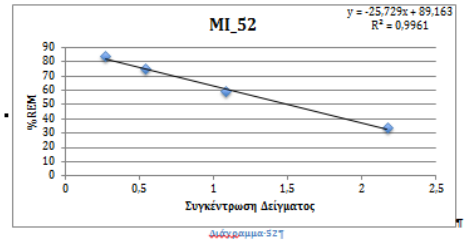
Διάγραμμα 49



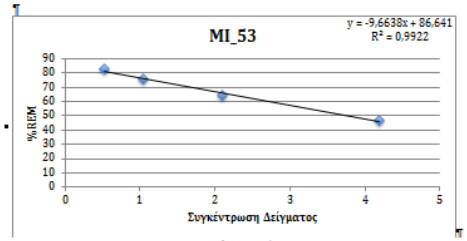
Διάγραμμα 50



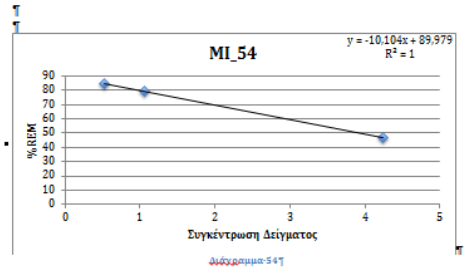
Διάγραμμα 51



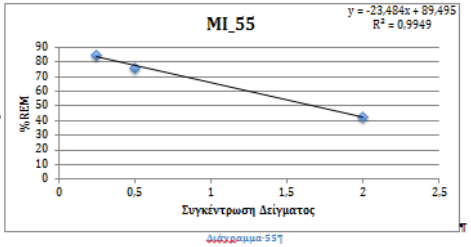
Διάγραμμα 52



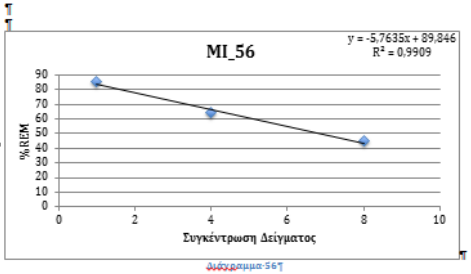
Διάγραμμα 53



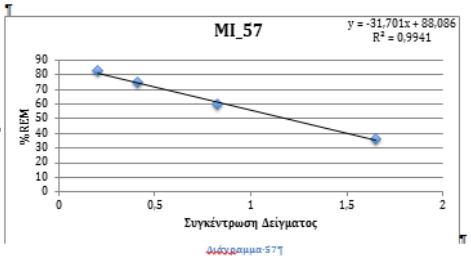
Διάγραμμα 54



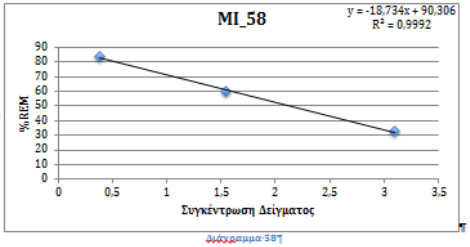
Διάγραμμα 55



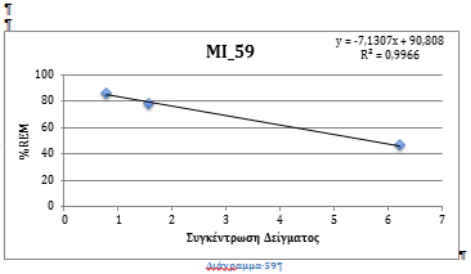
Διάγραμμα 56



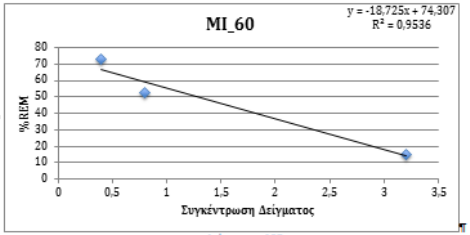
Διάγραμμα 57



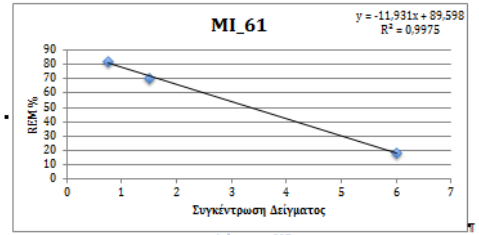
Διάγραμμα 58



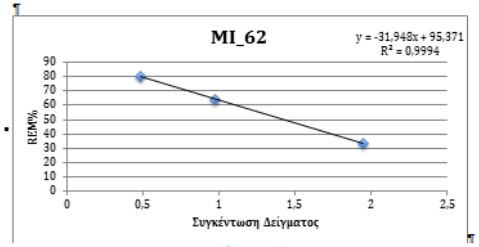
Διάγραμμα 59



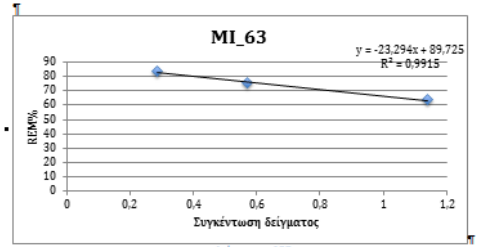
Διάγραμμα 60



Διάγραμμα 61



Διάγραμμα 62



Διάγραμμα 63