



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τομέας II: Ανάλυση, Σχεδιασμός και Ανάπτυξη
Διεργασιών και Συστημάτων

*«Αξιοποίηση παραπροϊόντων ελαιοτριβείου για
την ανάκτηση βιοδραστικών ενώσεων με χρήση
καινοτόμων μεθόδων εκχύλισης: Διερεύνηση της
αντιοξειδωτικής τους δράσης»*

Διπλωματική εργασία

ΘΕΟΔΩΡΑ-ΒΕΝΕΤΙΑ ΜΙΣΥΡΛΗ

ΑΘΗΝΑ, 2015



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας II: Ανάλυση, Σχεδιασμός και Ανάπτυξη Διεργασιών και Συστημάτων

Διπλωματική Εργασία με τίτλο:

«Αξιοποίηση παραπροϊόντων ελαιοτριβείου για την ανάκτηση βιοδραστικών ενώσεων με χρήση καινοτόμων μεθόδων εκχύλισης: Διερεύνηση της αντιοξειδωτικής τους δράσης»

ΟΝ/ΜΟ ΣΠΟΥΔΑΣΤΗ: ΘΕΟΔΩΡΑ-ΒΕΝΕΤΙΑ ΜΙΣΥΡΛΗ

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΚΡΟΚΙΔΑ ΜΑΓΔΑΛΗΝΗ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΚΡΟΚΙΔΑ ΜΑΓΔΑΛΗΝΗ, Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΠΑΠΠΑ ΑΘΗΝΑ, Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΖΙΩΜΑΣ ΙΩΑΝΝΗΣ, Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, 2015

Αφιερώνεται στους γονείς 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 στη σχολή Χημικών Μηχανικών.

Η ανάθεση του θέματος έγινε από την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Μαγδαληνή Κροκίδα, ενώ στην τριμελή εξεταστική επιτροπή συμμετείχαν η Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα Αθηνά Παππά και ο Καθηγητής κος Ιωάννης Ζιώμα.

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

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Υποψήφια Διδάκτορα Κωνσταντίνα Κυριακοπούλου (εργαστήριο Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών), για την καθοδήγησή της, την καθημερινή υποστήριξή της στην οργάνωση και εκτέλεση των πειραματικών δοκιμών και αναλύσεων, καθώς επίσης και την πολύτιμη συμβολή της στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

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 για την βοήθεια τους στην εξαγωγή πειραματικών μετρήσεων.

Τέλος, ευχαριστώ τους γονείς μου, Δέσποινα και Ιωάννη, τις αδερφές μου, Ανδριάννα και Μαρία, και τον αδελφικό μου φίλο Παναγιώτη και εκφράζω την ευγνωμοσύνη μου για τη στήριξη, την κατανόηση και τη βοήθεια που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Αθήνα, 2015

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η αξιοποίηση παραπροϊόντων ελαιολιβερίου για την ανάκτηση βιοδραστικών ενώσεων με ιδιαίτερη βιολογική αξία μέσω καινοτόμων μεθόδων εκχύλισης. Στις μέρες μας, υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για τη διαχείριση ή καλύτερα την εκμετάλλευση των υπολειμμάτων που παράγονται από την βιομηχανία τροφίμων, όπως τα παραπροϊόντα των ελαιουργείων κατά την εξαγωγή του ελαιολάδου.

Οι ελιές και τα παράγωγά της αποτελούν σημαντικό μέρος της μεσογειακής διατροφής και θεωρείται ότι συμβάλουν στην πρόληψη σοβαρών ασθενειών. Αναγνωρίζονται ως πολύτιμη πηγή φυσικών αντιοξειδωτικών, όπως α- και γ- τοκοφερόλες, υδροξυτυροσόλη, τυροσόλη, φαινολικά οξέα, φλαβονοειδή, λιγνάσες και σεκοϊριδοειδή. Το φορτίο αυτό, που προσδίδει στην ελιά αντιοξειδωτική, αντιμικροβιακή ακόμα και αντικαρκινική δράση, μεταφέρεται κατά τη διεργασία παραγωγής ελαιόλαδου από τις ελιές στο ελαιόλαδο και στα παραπροϊόντα. Έτσι, τα παραπροϊόντα ελαιολιβερίου θα μπορούσαν να είναι μια εναλλακτική πηγή για την ανάκτηση φυσικών αντιοξειδωτικών, τα οποία θεωρούνται απολύτως ασφαλή σε σύγκριση με τα συνθετικά αντιοξειδωτικά.

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκε η επίδραση διαφόρων μεθόδων ξήρανσης και εκχύλισης στην αντιοξειδωτική ικανότητα και το φαινολικό φορτίο στερεών παραπροϊόντων ελαιολιβερίου. Συγκεκριμένα, στα δείγματα που μελετώνται εφαρμόστηκαν δύο μέθοδοι ξήρανσης, η επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση και η ξήρανση σε ρεύμα αέρα. Έπειτα, ανεπεξέργαστα και ξηρά δείγματα εκχυλίστηκαν με δύο συμβατικές μεθόδους την απλή συμβατική μέθοδο με ανάδευση και τη συμβατική μέθοδο εκχύλισης Soxhlet και με δυο καινοτόμες μεθόδους, την εκχύλιση με μικροκύματα και υπέρηχους. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν σε όλες τις μεθόδους εκχύλισης ήταν νερό και μεθανόλη.

Η αποτελεσματικότητα των τεσσάρων μεθόδων εκχύλισης εκφράστηκε σε όρους απόδοσης ($\frac{\text{εκχυλίσματος}}{100 \text{ ξηρού υλικού}}$), αντιοξειδωτικής ικανότητας (IC_{50}) και φαινολικού φορτίου (TPC). Η αντιοξειδωτική ικανότητα μετρήθηκε αρχικά ποιοτικά με τη μέθοδο χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας (TLC) για την επιλογή των δειγμάτων με υψηλή αντιοξειδωτική δράση με στόχο την περαιτέρω μελέτη τους. Στα δείγματα που επιλέχθηκαν ακολούθησε ποσοτική μέτρηση της αντιοξειδωτικής τους δράσης με τη μέθοδο μέτρησης της αποικοδόμησης της ρίζας 2,2-διφαινυλο-1-πικρυλο-υδραζιλίου (DPPH). Τέλος, έγινε ποσοτικός προσδιορισμός του φαινολικού τους φορτίου με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu.

Κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων αρχικά προσδιορίστηκε η κινητική των μεθόδων ξήρανσης με βάση το μοντέλο λεπτής στοιβάδας του Lewis για κάθε τύπο παραπροϊόντος. Παρατηρήθηκε ότι η ξήρανση σε ρεύμα αέρα στους 70°C παρουσιάζει τον καλύτερο ρυθμό και χρόνο ξήρανσης για κάθε τύπο παραπροϊόντος.

Όσον αφορά τις μεθόδους εκχύλισης υπολογίστηκαν οι αποδόσεις κάθε μεθόδου και έπειτα μελετήθηκε η επίδραση της ξήρανσης στην εκχυλιστική απόδοση. Βρέθηκε ότι η

εκχύλιση με υπέρηχους χρησιμοποιώντας μεθανόλη ως διαλύτη είναι η καλύτερη μέθοδος εκχύλισης όσο αφορά την απόδοση. Ωστόσο, καλύτερη αντιοξειδωτική δράση είχαν τα δείγματα που εκχυλίστηκαν με νερό. Το δείγμα της Soxhlet εκχύλισης προερχόμενο από ξήρανσης σε ρεύμα αέρα στους 70°C παρουσιάζει την καλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα και το υψηλότερο φαινολικό φορτίο με τιμές $IC_{50}= 0,74\text{mg/mL}$ και $TPC=464,31$ (mg GAE/ $g_{\xi,εκχ.}$) αποδεικνύοντας ότι η εκχύλιση Soxhlet είναι μια εξαντλητική μέθοδος σε σχέση με τις πράσινες μεθόδους εκχύλισης με μικροκύματα και υπέρηχους.

Σημαντικές διαφορές παρουσιάστηκαν μεταξύ των ανεπεξέργαστων δειγμάτων και των ξηρών δειγμάτων σχετικά με την εκχύλιση. Αναμέναμε ότι η ξήρανση θα ευνοούσε την εκχύλιση βιοδραστικών συστατικών γιατί καταπονείται το κυτταρικό τοίχωμα και μέσω της διαβροχής και της απορρόφησης του διαλύτη θα αυξανόταν η έκπλυση των συστατικών. Ωστόσο, δεν υπήρχε σημαντική διαφορά ανάμεσα στα ξηρά και στα ανεπεξέργαστα δείγματα ως προς την αντιοξειδωτική ικανότητα και το φαινολικό φορτίο.

Τέλος, επιβεβαιώνεται ότι τα στερεά παραπροϊόντα της ελαιουργικής διαδικασίας έχουν πλούσιο φαινολικό φορτίο από το οποίο μπορούν να αναχθούν αντιοξειδωτικές ενώσεις με χρήση φιλικών διαλυτών.

ABSTRACT

The aim of this thesis is the utilization of olive oil industry by-products using novel extraction processes for the recovery of bioactive compounds. Nowadays, there is a growing interest in the exploitation of the residues generated by food industry, especially from olive oil production.

Olive fruits and their final products i.e. oil and wastes constitute a big part of Mediterranean diet and they are linked with the prevention of many oxidative stress-related diseases. They are also recognized as a valuable source of natural antioxidants, such as α - & γ - tocopherols, hydroxytyrosol, tyrosol, phenolic acids, flavonoids, secoiridoids, lignans and others. This organic load, which provides an antioxidant, antibacterial and anticancer properties, during olive oil processing, is transferred from paste (crushed fruits) to oil and resulting by-products (wastewater and pomace). As a result, olive oil industry by-products could be an alternative source of natural antioxidants, which are considered completely safe in comparison with synthetic antioxidants.

In this study, it was examined the effect of different drying and extracting methods to the antioxidant capacity and phenolic content of solid olive mill byproducts. More specifically, there were examined two drying methods: accelerated solar drying and air drying at 35°C, 50°C and 70°C. Afterwards, fresh and dried samples were extracted with two conventional methods, simple conventional extraction and Soxhlet extraction, and two novel techniques, Microwave Assisted Extraction and Ultrasound Assisted Extraction. The extractions were held with water and methanol as solvents for each technique.

The efficiency of the four extraction techniques were determined in terms of extraction yield, antioxidant activity and total phenolic content. The total antioxidant potential of the extracts initially was determined using thin layer chromatographic method which was applied for the preliminary screening for free radical scavengers of the extracted compounds of grape pomaces. Subsequently, the determination of the free-radical scavenging capacity was evaluated with the stable radical 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) in selected samples. Finally, the total phenolic contents in the grape pomace extracts were determined using the Folin-Ciocalteu method.

Primarily, the drying kinetics were determined using thin layer model of Lewis for each dried sample. Air drying method at 70°C seem to have the best constant drying (k) and completion time. As far as extraction methods are concerned, the yield of each method was determined in order to study how it is affected by the drying process. Ultrasound assisted extraction with methanol as solvent presented to have the greatest extraction yields. However, the best antioxidant capacity was presented from the aqueous extracts. Finally, the extraction of air dried samples at 70°C with the Soxhlet method presents the best antioxidant activity and phenolic content, $IC_{50} = 0,74 \text{ mg/mL}$ and $TPC = 464,31 \text{ (mg GAE/g}_{\xi, \text{EKY}})$ confirming that Soxhlet extraction is an exhaustive method compared with the novel techniques.

Additionally, there were observed many differences between dried and fresh samples referring to their extraction. It was expected that drying will benefit the extraction of

bioactive compounds because it is a process which penetrates the cells structure and through swelling and absorption of the solvent contributes the extraction. However, not much difference was observed on the antioxidant capacity and phenolic content between fresh and dried samples.

Finally, it is confirmed that solid byproducts from oil extraction are rich in phenolic compounds from which can extract antioxidant compounds with green solvents, such as water.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	v
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	vi
ABSTRACT.....	viii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	xiv
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	xv
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	xvi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	xvi
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ - ΣΥΜΒΟΛΑ	xvii
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	xviii
I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	- 1 -
1. Η ελιά και ο ελαιόκαρπός της.....	- 1 -
1.1. Γενικά Χαρακτηριστικά	- 1 -
1.2. Η καλλιέργεια-κατανάλωση της ελιάς στην Ελλάδα	- 1 -
1.3. Η ελιά	- 1 -
1.3.1. Ο καρπός της ελιάς	- 2 -
1.3.2. Ποικιλία ελιάς	- 3 -
2. Παραγωγή ελαιόλαδου.....	- 4 -
2.1. Παραλαβή ελαιολάδου	- 4 -
2.2. Τύποι ελαιοτριβείων	- 5 -
2.3. Απόβλητα Ελαιοτριβείων.....	- 6 -
2.3.1. Όγκος των παραπροϊόντων.....	- 7 -
2.4. Σύσταση παραπροϊόντων.....	- 7 -
2.4.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ΥΑΕ.....	- 7 -
2.4.2. Σύσταση στερεών αποβλήτων (ελαιοπυρήνα)	- 8 -
2.5. Περιβαλλοντικά προβλήματα από την ανεξέλεγκτη διάθεση των αποβλήτων των ελαιουργείων	- 9 -
2.6. Δυνατότητες αξιοποίησης των αποβλήτων των ελαιουργείων	- 10 -
2.6.1. Απόβλητα διεργασιών παραγωγής βρώσιμης ελιάς	- 11 -
2.6.2. Μέθοδοι διαχείρισης παραπροϊόντων	- 11 -
3. Μέθοδοι επεξεργασίας των παραπροϊόντων.....	- 12 -
3.1. Ξήρανση	- 12 -
3.1.1. Εισαγωγή.....	- 12 -
3.1.2. Οφέλη και είδη ξήρανσης	- 13 -

3.1.3. Ενεργειακές απαιτήσεις.....	- 13 -
3.1.4. Κινητική ξήρανση.....	- 14 -
3.1.5. Τύποι ξηραντήρων	- 16 -
3.1.6. Μέθοδοι ξήρανσης	- 17 -
3.1.6.1. Επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση.....	- 17 -
3.1.6.2. Ξήρανση σε ρεύμα αέρα.....	- 19 -
3.2. Εκχύλιση.....	- 20 -
3.2.1. Εισαγωγή.....	- 20 -
3.2.2. Χαρακτηριστικά εκχύλισης ενός στερεού τροφίμου	- 20 -
3.2.3. Διαδικασία εκχύλισης, Ρυθμός εκχύλισης.....	- 22 -
3.2.4. Είδη εκχύλισης	- 23 -
3.2.5. Μέθοδοι εκχύλισης.....	- 23 -
3.2.5.1. Απλή συμβατική μέθοδος.....	- 23 -
3.2.5.2. Εκχύλιση με τη μέθοδο Soxhlet	- 24 -
3.2.5.3. Εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα.....	- 25 -
3.2.5.4. Εκχύλιση υποβοηθούμενη με υπερήχους	- 27 -
3.2.6. Σύγκριση μεθόδων	- 29 -
4. Αντιοξειδωτικά	- 31 -
4.1. Εισαγωγή.....	- 31 -
4.2. Χαρακτηριστικά των αντιοξειδωτικών.....	- 32 -
4.3. Δράση των αντιοξειδωτικών	- 33 -
4.3.1. Ο ρόλος των αντιοξειδωτικών στην υγεία	- 34 -
4.4. Μέθοδοι εκτίμησης της δραστηριότητας των αντιοξειδωτικών	- 35 -
4.4.1. Η μέθοδος DPPH	- 37 -
4.5. Μέθοδος εκτίμησης φαινολικού φορτίου	- 38 -
4.5.1. Η μέθοδος Folin– Ciocalteu.....	- 38 -
ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	- 40 -
ΔΟΜΗ ΕΡΓΑΣΙΩΝ.....	- 41 -
A. ΞΗΡΑΝΣΕΙΣ	- 42 -
5. Επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση – (ASD)	- 42 -
5.1. Υλικά - Εξοπλισμός.....	- 42 -
5.2. Διαδικασία	- 42 -
5.3. Αποτελέσματα.....	- 43 -
5.3.1. Μέτρηση αρχικής και τελικής υγρασίας.....	- 43 -

5.3.2.	Κινητική ξήρανσης – Καμπύλες ξήρανσης	- 43 -
6.	Ξήρανση σε ρεύμα αέρα – (AD)	- 45 -
6.1.	Υλικά - Εξοπλισμός	- 45 -
6.2.	Διαδικασία	- 46 -
6.3.	Αποτελέσματα.....	- 46 -
6.3.1.	Θερμοκρασία αέρα 70°C.....	- 47 -
6.3.2.	Θερμοκρασία αέρα 50°C.....	- 48 -
6.3.3.	Θερμοκρασία αέρα 35°C.....	- 49 -
B.	ΕΚΧΥΛΙΣΕΙΣ.....	- 53 -
I.	Υλικά.....	- 53 -
II.	Εξοπλισμός.....	- 53 -
7.	Συμβατική εκχύλιση - (CE)	- 55 -
7.1.	Διαδικασία	- 55 -
7.2.	Αποτελέσματα – Αποδόσεις	- 56 -
7.2.1.	Με νερό (H ₂ O)	- 56 -
7.2.2.	Με μεθανόλη (CH ₄ O)	- 57 -
8.	Εκχύλιση Soxhlet - (SE).....	- 58 -
8.1.	Διαδικασία	- 58 -
8.2.	Αποτελέσματα – Αποδόσεις	- 58 -
8.2.1.	Με νερό (H ₂ O)	- 58 -
8.2.2.	Με μεθανόλη (CH ₄ O)	- 59 -
9.	Εκχύλιση με μικροκύματα – (MAE).....	- 61 -
9.1.	Διαδικασία	- 61 -
9.2.	Αποτελέσματα – Αποδόσεις	- 61 -
10.	Εκχύλιση με υπερήχους - (UAE).....	- 65 -
10.1.	Διαδικασία	- 65 -
10.2.	Αποτελέσματα – Αποδόσεις	- 65 -
Γ.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ.....	- 69 -
11.	Ποσοτικός προσδιορισμός DPPH.....	- 69 -
11.1.	Υλικά - Διαλύτες – Εξοπλισμός.....	- 69 -
11.2.	Διαδικασία	- 70 -
11.3.	Αποτελέσματα.....	- 72 -

12.	Προσδιορισμός ολικού φαινολικού φορτίου (TPC) με τη μέθοδο Folin – Ciocalteu.....	- 79 -
12.1.	Υλικά - Διαλύτες - Εξοπλισμός	- 79 -
12.2.	Διαδικασία	- 80 -
12.3.	Αποτελέσματα.....	- 80 -
13.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	- 84 -
13.1.	Σύγκριση μεθόδων ξήρανσης	- 84 -
13.2.	Σύγκριση μεθόδων εκχύλισης.....	- 85 -
13.3.	Βέλτιστη αντιοξειδωτική ικανότητα	- 85 -
13.4.	Βέλτιστο φαινολικό φορτίο	- 86 -
14.	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	- 87 -
15.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	- 88 -
16.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	- 94 -
16.1.	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΞΗΡΑΝΣΗΣ.....	- 94 -
16.1.1.	Επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση – Accelerated Solar Drying (ASD).....	- 94 -
16.1.2.	Ξήρανση σε ρεύμα αέρα – Air Drying (AD)	- 101 -
16.1.2.1.	Θερμοκρασία αέρα 70°C.....	- 101 -
16.1.2.2.	Θερμοκρασία αέρα 50°C.....	- 107 -
16.1.2.3.	Θερμοκρασία αέρα 35°C.....	- 113 -
16.2.	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ.....	- 119 -
16.2.1.	Συμβατική Εκχύλιση - (CE)	- 119 -
16.2.2.	Εκχύλιση με τη μέθοδο Soxhlet – (SE)	- 119 -
16.2.3.	Εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα - (MAE)	- 120 -
16.2.4.	Εκχύλιση υποβοηθούμενη με υπερήχους - (UAE).....	- 121 -
16.3.	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ	- 122 -
16.4.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ	- 135 -

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

- Πίνακας 1.** Περιγραφή των παραπροϊόντων ελαιοτριβείων: ποικιλία-προέλευση .. - 41 -
- Πίνακας 2.** Ποσοστό υγρασίας πριν και μετά το πέρας της ASD μεθόδου για τα διάφορα δείγματα παραπροϊόντων ελαιοτριβείων - 43 -
- Πίνακας 3.** Ρυθμός ξήρανσης για τα παραπροϊόντα ελαιουργείων κάθε ποικιλίας ελιάς για την ASD μέθοδο - 45 -
- Πίνακας 4.** Σταθερές ξήρανσης για τα διάφορα δείγματα των παραπροϊόντων ελαιοτριβείου για τις Ποικιλίες 1-6 για την AD μέθοδο στις διάφορες συνθήκες που εφαρμόστηκαν..... - 50 -
- Πίνακας 5.** Σταθερές ξήρανσης για τα διάφορα δείγματα των παραπροϊόντων ελαιοτριβείου για τις Ποικιλίες 1-6 για την κάθε μέθοδο ξήρανσης και τις διάφορες συνθήκες που εφαρμόστηκαν - 50 -
- Πίνακας 6.** Εκτιμώμενοι χρόνοι ξήρανσης χρησιμοποιώντας το θεωρητικό μοντέλο, για κάθε δείγμα παραπροϊόντος ελαιοτριβείου για τις Ποικιλίες 1-6, κάθε μεθόδου ξήρανσης στις διάφορες συνθήκες που εφαρμόστηκαν - 51 -
- Πίνακας 7.** Απόδοση της CE μεθόδου με χρήση νερού ως διαλύτη για τα επιλεγμένα ξηρά και ανεπεξέργαστα δείγματα των παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1 - 56 -
- Πίνακας 8.** Απόδοση της CE μεθόδου με χρήση μεθανόλης ως διαλύτη για τα επιλεγμένα ξηρά και ανεπεξέργαστα δείγματα των παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1 - 57 -
- Πίνακας 9.** Απόδοση της SE μεθόδου με χρήση νερού ως διαλύτη για τα επιλεγμένα ξηρά και ανεπεξέργαστα δείγματα των παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1 - 59 -
- Πίνακας 10.** Απόδοση της SE μεθόδου με χρήση μεθανόλης ως διαλύτη για τα επιλεγμένα ξηρά και ανεπεξέργαστα δείγματα των παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1 - 59 -
- Πίνακας 11.** Τιμές του συντελεστή αντιοξειδωτικής δράσης IC_{50} των εκχυλισμάτων που προέκυψαν από ASD ξήρανση παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1..... - 72 -
- Πίνακας 12.** Τιμές του συντελεστή αντιοξειδωτικής δράσης IC_{50} των εκχυλισμάτων που προέκυψαν από AD 70°C ξήρανση παραπροϊόντων της Ποικιλίας 1..... - 73 -
- Πίνακας 13.** Τιμές του συντελεστή αντιοξειδωτικής δράσης IC_{50} των εκχυλισμάτων που προέκυψαν από AD 50°C ξήρανση παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1 - 74 -
- Πίνακας 14.** Τιμές του συντελεστή αντιοξειδωτικής δράσης IC_{50} των εκχυλισμάτων που προέκυψαν από AD 35°C ξήρανση παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1 - 75 -
- Πίνακας 15.** Τιμές του συντελεστή αντιοξειδωτικής δράσης IC_{50} των εκχυλισμάτων που προέκυψαν από ανεπεξέργαστο δείγμα παραπροϊόντος ελαιουργείων της Ποικιλίας 1- 76 -
-
- Πίνακας 16.** Αντιοξειδωτική ικανότητα υδατικών και μεθανολικών εκχυλισμάτων από τις CE και SE μεθόδους, για ξηρά και ανεπεξέργαστα δείγματα παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1 - 77 -
- Πίνακας 17.** Αντιοξειδωτική ικανότητα υδατικών και μεθανολικών εκχυλισμάτων από τις MAE και UAE μεθόδους, για ξηρά και ανεπεξέργαστα δείγματα παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1..... - 78 -

Πίνακας 18. Ολικό φαινολικό φορτίο (TCP) των εκχυλισμάτων που προέκυψαν από την ASD ξήρανση παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1	- 80 -
Πίνακας 19. Ολικό φαινολικό φορτίο (TCP) εκχυλισμάτων που προέκυψαν από AD 70°C ξήρανση παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1.....	- 81 -
Πίνακας 20. Ολικό φαινολικό φορτίο (TCP) εκχυλισμάτων που προέκυψαν από AD 50°C ξήρανση παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1.....	- 81 -
Πίνακας 21. Ολικό φαινολικό φορτίο (TCP) εκχυλισμάτων που προέκυψαν από AD 35°C ξήρανση παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1.....	- 82 -
Πίνακας 22. Ολικό φαινολικό φορτίο (TCP) εκχυλισμάτων που προέκυψαν από ανεπεξέργαστο δείγμα παραπροϊόντος ελαιουργείων της Ποικιλίας 1	- 82 -

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1. Μεταβολή της περιεχόμενης υγρασίας των παραπροϊόντων ελαιотριβείου για τις Ποικιλίες 1-6 συναρτήσει του χρόνου ξήρανσης ASD.....	- 44 -
Διάγραμμα 2. Μεταβολή της περιεχόμενης υγρασίας των παραπροϊόντων ελαιотριβείου για τις Ποικιλίες 1-6 συναρτήσει του χρόνου της AD μεθόδου στους 70°C.....	- 47 -
Διάγραμμα 3. Μεταβολή της περιεχόμενης υγρασίας των παραπροϊόντων ελαιотριβείου για τις Ποικιλίες 1-6 συναρτήσει του χρόνου της AD μεθόδου στους 50°C.....	- 48 -
Διάγραμμα 4. Μεταβολή της περιεχόμενης υγρασίας των παραπροϊόντων ελαιотριβείου για τις Ποικιλίες 1-6 συναρτήσει του χρόνου της AD μεθόδου στους 35°C.....	- 49 -
Διάγραμμα 5. Απόδοση της MAE μεθόδου με χρήση νερού και μεθανόλης ως διαλύτη για τα επιλεγμένα ξηρά και ανεπεξέργαστα δείγματα των παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1	- 62 -
Διάγραμμα 6. Απόδοση της UAE μεθόδου με χρήση νερού και μεθανόλης ως διαλύτη για τα επιλεγμένα ξηρά και ανεπεξέργαστα δείγματα των παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1	- 66 -

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Ελαιόδεντρα.....	- 2 -
Εικόνα 2. Ελαιόκαρπος	- 2 -
Εικόνα 3. Ελαιόλαδο - Κύριο παράγωγο ελιάς.....	- 4 -
Εικόνα 4. Καμπύλες ξήρανσης (α) και ρυθμού ξήρανσης (β).....	- 15 -
Εικόνα 5. Μεταβολή της υγρασίας του στερεού με το χρόνο.....	- 16 -
Εικόνα 6. Διάταξη Soxhlet για συνεχή εκχύλιση στερεού-υγρού	- 24 -
Εικόνα 7. Θάλαμος πραγματοποίησης επιταχυνόμενης ηλιακής ξήρανσης	- 42 -
Εικόνα 8. Πνευματικός ξηραντήρας προβιομηχανικής κλίμακας (εργαστήριο ΣΑΔ) ...	- 46 -
Εικόνα 9. Ανεπεξέργαστα δείγματα παραπροϊόντων ελαιοτριβείων (αριστερά) και ξηρά δείγματα (δεξιά)	- 52 -
Εικόνα 10. Συσκευή εκχύλισης με μικροκύματα (Nanjing Xianou Instruments Manufacture co.,ltd., Nanjing City, China).....	- 54 -
Εικόνα 11. Διάταξη εκχύλισης Soxhlet	- 54 -
Εικόνα 12. Συσκευή ξήρανσης υπό κατάψυξη εργαστηρίου ΣΑΔ (freeze dryer) (Leybold-Heraeus GT 2A)	- 55 -
Εικόνα 13. Συσκευής εκχύλισης υπερήχων εργαστηρίου ΣΑΔ (Nanjing Xianou Instruments Manufacture co.,ltd., Nanjing City, China).....	- 55 -
Εικόνα 14. Περιστροφικός εξατμιστήρας εργαστηρίου ΣΑΔ.....	- 55 -
Εικόνα 15. Φωτόμετρο UV-Vis του εργαστηρίου ΣΑΔ.....	- 70 -
Εικόνα 16. Μίγμα διαλύματος DPPH και εκχυλίσματος παραπροϊόντων ελαιουργείων για διάφορες συγκεντρώσεις εκχυλισμάτων.....	- 71 -
Εικόνα 17. Προσδιορισμός ολικού φαινολικού φορτίου σε εκχυλίσματα παραπροϊόντων ελαιουργείων	- 80 -

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Σχηματική απεικόνιση της εκχύλισης συστατικού από στερεά σωματίδια με χρήση διαλύτη (Πηγή: 67).....	- 21 -
Σχήμα 2. Μηχανισμός της λύσης του κυτταρικού τοιχώματος (α) λύση του κυτταρικού τοιχώματος λόγω της δημιουργίας ρωγμής στην κοιλότητα (β) διάχυση του διαλύτη μέσα στη δομή του κυττάρου (Πηγή: Shirsath et al.,2012)	- 28 -
Σχήμα 3. Σχηματική απεικόνιση των τρόπων επεξεργασίας του ελαιοκάρπου, προϊόντα και παραπροϊόντα.....	- 40 -

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ - ΣΥΜΒΟΛΑ

ASD - Accelerated Solar Drying

AD - Air Drying

BOD₅ - Biological Oxygen Demand

CE- Conventional Extraction

COD - Chemical Oxygen Demand

DMPD - N,N-διμέθυλο-p-φαινυλενοδιαμίνη

DPPH - α,α-διφενυλ-β-πικρυλ-υδραζύλιο

EV₅₀ - Efficient Concentration

FC - Folin – Ciocalteu

FCR - Folin – Ciocalteu reagent

MAE – Microwave Assisted Extraction

ROS - Reactive Oxygen Species

RNS - Reactive Nitrogen Species

SE – Soxhlet Extraction

TPC - Total Phenolic Compound

UAE – Ultrasound Assisted Extraction

2POMW - 2Phase Olive Mill Waste (Απόβλητα διφασικού ελαιουργείου)

A - Οπτική απορρόφηση

MB - Μοριακό Βάρος

ΥΑΕ - Υγρά Απόβλητα Ελαιουργείων

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ελιά, το κατ' εξοχήν δέντρο του μεσογειακού χώρου, συνυπάρχει με τους λαούς της Μεσογείου εδώ και χιλιετίες. Είναι συνδεδεμένη με την καθημερινότητα τους, τις συνήθειές τους και έχει αφήσει τα ίχνη της σε όλους τους πολιτισμούς που αναπτύχθηκαν στα παράλια της. Πολύτιμο κι αγαπημένο δέντρο των Ελλήνων, εξακολουθεί μέχρι σήμερα να θεωρείται θεϊκό δώρο, σύμβολο ειρήνης, προστασίας και γονιμότητας. Σύμφωνα με την αρχαία ελληνική παράδοση, πατρίδα της ελιάς είναι η Αθήνα και η πρώτη ελιά φυτεύτηκε από την Αθηνά στην Ακρόπολη.

Από την αρχαιότητα έως σήμερα είναι γνωστό ότι η ελιά και κατά συνέπεια το ελαιόλαδο, έχουν ευεργετικές ιδιότητες στην υγεία του ανθρώπου. Αποτελεί βασικό συστατικό της μεσογειακής διατροφής και χάρη στα πολύτιμα θρεπτικά συστατικά του χαρίζει υγεία, ευεξία και μακροβιότητα.

Η πλειοψηφία των μελετών που έχουν ως τώρα πραγματοποιηθεί αφορούν τη σύνθεση του καρπού της ελιάς και του ελαιόλαδου, ενώ πολύ λίγες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί γύρω από τα παραγόμενα απόβλητα της ελαιουργικής διαδικασίας. [1,2]

Η παρούσα μελέτη έχει στόχο να συμβάλει στην έρευνα αυτή και να εξάγει χρήσιμα συμπεράσματα τα οποία θα αποτελέσουν την βάση για νέα, βαθύτερη έρευνα γύρω από την αντιοξειδωτική δράση και τις ουσίες που περιέχονται στα απόβλητα ενός ελαιοτριβείου. Η βιομηχανική επεξεργασία της ελιάς παράγει μεγάλες ποσότητες παραπροϊόντων που δεν αξιοποιούνται επαρκώς και επιφέρουν αρνητικές περιβαλλοντικές και οικονομικές συνέπειες. Δεδομένου ότι τα υποπροϊόντα αυτών των βιομηχανιών περιέχουν σημαντικές ποσότητες πολύτιμων βιοδραστικών συστατικών (φαινόλες, πολυφαινόλες, τοκοφερόλες, ανθοκυανίνες κα.), η διεθνής έρευνα έχει επικεντρωθεί στην περαιτέρω αξιοποίησή τους από τη βιομηχανία τροφίμων, καλλυντικών και φαρμάκων. Στην παρούσα διπλωματική διερευνώνται μεθόδοι ανάκτησής τους από παραπροϊόντα βιομηχανικής επεξεργασίας ελιάς, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως φυσικά αντιοξειδωτικά ή πρόσθετα τροφίμων για σύνθεση προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Για την επίτευξη του στόχου αυτού, έγινε εφαρμογή σύγχρονων τεχνικών εκχύλισης, κάνοντας χρήση μη τοξικών διαλυτών όπως η μεθανόλη και το νερό αλλά και χρήση κλασικών τεχνικών για σύγκριση της απόδοσης των διεργασιών αλλά και των ποιοτικών χαρακτηριστικών των παραληφθέντων εκχυλισμάτων. Για την αξιολόγηση της βιολογικής δραστηριότητας των εκχυλισμάτων έγινε χρήση της μεθόδου 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH).

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Η ελιά και ο ελαιόκαρπός της

1.1. Γενικά Χαρακτηριστικά

Η ελιά είναι είδος ενδημικό στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου από την τριτογενή περίοδο. Είναι ένα φυτό χωρίς ιδιαίτερες απαιτήσεις για την ανάπτυξη και την διαβίωση του και είναι ανθεκτικό σε όλες τις συνθήκες. Τα φύλλα, ο καρπός και το λάδι της ελιάς κατέχουν εξέχουσα θέση στη γεωργία, τη διατροφή και την παραδοσιακή φαρμακοποιία και ιατρική πολλών χωρών, κυρίως της Μεσογείου καθώς θεωρείται μυστικό μακροβιότητας. [3]

1.2. Η καλλιέργεια-κατανάλωση της ελιάς στην Ελλάδα

Ο αριθμός των ελαιόδεντρων που καλλιεργούνται κάθε χρόνο παγκοσμίως είναι περίπου 750 εκατομμύρια, καλύπτοντας επιφάνεια επτά εκατομμυρίων εκταρίων. Ένα ελαιόδεντρο παράγει 15-40 κιλά καρπού το χρόνο. Το 97% της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου παράγεται από τις χώρες της Μεσογείου.[4,26]

Η Ελλάδα συγκαταλέγεται στις μεγαλύτερες ελαιοπαραγωγές χώρες, κατέχοντας την τρίτη θέση παγκοσμίως μετά την Ισπανία και την Ιταλία, με ετήσια παραγωγή να κυμαίνεται από 300.000 έως 400.000 τόνους ελαιολάδο που αντιστοιχεί στο 19,7% της ευρωπαϊκής παραγωγής.[5,6] Με την καλλιέργεια της ελιάς απασχολείται μεγάλο μέρος του αγροτικού μας πληθυσμού και το παραγόμενο προϊόν έχει μεγάλη οικονομική και κοινωνική σημασία, αφού η συνολική του αξία αντιπροσωπεύει το 12% της συνολικής αξίας της φυτικής παραγωγής της χώρας μας.[7] Από την συνολική παραγωγή ελιών, περίπου 2.500.000 τόνοι, το μεγαλύτερο μέρος οδηγείται στα ελαιουργεία για την παραγωγή του ελαιολάδου, ενώ ένα μικρό ποσοστό (περίπου 10%) ικανοποιεί τις ανάγκες της αγοράς σε βρώσιμες ελιές. Στην Ελλάδα λειτουργούν περίπου 3500 ελαιουργεία, 26 εγκαταστάσεις εξευγενισμού (ραφιναρίες), 50 πυρηνελαιουργεία και 200 επιχειρήσεις τυποποίησης ελαιολάδου. Οι πλειοψηφία των επιχειρήσεων αυτών βρίσκονται στην Πελοπόννησο και στην Κρήτη και οι υπόλοιπες σε άλλες σημαντικές περιοχές όπως τα νησιά του Ιονίου, τη Στερεά Ελλάδα και το Βόρειο Αιγαίο. Η λειτουργία τους είναι εποχιακή και ανάλογα με την περιοχή, κυμαίνεται από τον Οκτώβριο μέχρι και τον Ιούνιο.[4 ,8]

1.3. Η ελιά

Η ελιά (*Olea europaea* L.) είναι το κύριο είδος της οικογένειας των (*Oleaceae*). Στην οικογένεια αυτή περιλαμβάνονται 22 γένη και περίπου 500 είδη, τα περισσότερα από τα οποία κατατάσσονται στην υποοικογένεια των Ελαιιδών (*Oleoideae*), όπως και η ελιά. Το γένος *Olea* περιλαμβάνει περίπου 40 είδη και υποείδη, τα οποία εξαπλώνονται στην Αφρική, την Ευρώπη, την Ασία και την Ωκεανία.[9-11] Περισσότερο διαδεδομένο είδος είναι η *Olea europaea* L.[3]

Η ελιά ευδοκμεί σε εύκρατα κλίματα, γι' αυτό και είναι ευρύτατα διαδεδομένη στη μεσογειακή ζώνη. Είναι αιωνόβιο δέντρο, χάρη στην ανθεκτικότητά και την ικανότητά του να βλαστάνει από οφθαλμούς του κάτω μέρους του κορμού του.[12] Επίσης είναι αιεθαλής,

φθάνει τα 15-20 μέτρα και τα φύλλα του είναι λογχοειδή, δερματώδη, σκουροπράσινα πάνω, αργυρόχρακα κάτω. Ο καρπός του είναι δρύπης με ωειδές, ελλειψοειδές ή στρογγυλό σχήμα, περισσότερο ή λιγότερο σαρκώδης, με επιδερμίδα αρχικά πράσινη που κατά την ωρίμανση γίνεται κοκκινωπή ως μελανή στίλβουσα και πυρήνα αποξυλωμένο οστεώδη, προσκολλημένο στη σάρκα. Πολλαπλασιάζεται με σπόρο, μοσχεύματα, καταβολάδες, παραφυάδες και σφαιροβλάστες ή γόγγρους. Η μακροζωία αλλά και η ταυτόχρονη διατήρηση της παραγωγικότητας είναι το κύριο χαρακτηριστικό των φυτών του γένους *Olea*. [3]



Εικόνα 1. Ελαιόδεντρα

1.3.1. Ο καρπός της ελιάς

Ο καρπός της ελιάς είναι δρύπη, όμοια με άλλων των πυρηνοκάρπων (ροδάκινο, βερίκοκο, κεράσι). Έχει μήκος μεγαλύτερο από την κεντρική διάμετρό του και ο λόγος της διαμέτρου ως προς το μήκος εξαρτάται από την ποικιλία. Αρχικά, ο καρπός της ελιάς είναι πράσινο και καθώς ωριμάζει αποκτά ροζ, πορφυρό ή μαύρο χρώμα. [3,13]



Εικόνα 2. Ελαιόκαρπος

Αποτελείται από το περικάρπιο και το ενδοκάρπιο (πυρήνας, κουκούτσι). Το περικάρπιο αποτελείται από το επικάρπιο (επιδερμίδα, φλούδα) και το μεσοκάρπιο (σάρκα, πούλπα) που αντιστοιχεί στο 65-83% του συνολικού βάρους. Μια μέση χημική σύστασή του ελαιοκάρπου είναι: νερό (50-70%), πρωτεΐνες (1,5-3%), υδατάνθρακες (19%), έλαια (22%), κυτταρίνη (6%), ανόργανα (τέφρα 1,5%). Άλλα συστατικά που περιέχονται είναι πηκτίνες, οργανικά οξέα (τανίνες, πολυφαινόλες, λιπαρά οξέα κ.α.), χρωστικές (χλωροφύλλες, καροτενοειδή, ανθοκυάνες) και γλυκοζίδια των φαινολών.

Επίσης, έχουν ανιχνευθεί ένζυμα όπως κυτταρινάσες, χλωροφυλλάσες, πολυγαλακτουρονάση, πηκτινестεράση, λιπάση, λιποξυγονάση, φαινολοξειδάση και υπεροξειδάση. Ακόμη, η σάρκα παρουσιάζει μικρή σχετικά περιεκτικότητα σε σάκχαρα (2,5-6% επί νωπής ελαιόμαζας έναντι 12% των άλλων δρυπών) και αυξημένη περιεκτικότητα της νωπής σάρκας σε λάδι (17-30% έναντι 1,5%). [12,14]

Η ωρίμανση του καρπού της ελιάς αποτελεί μια αργή και μακρόχρονη διαδικασία, και επηρεάζεται από πολλούς περιβαλλοντικούς παράγοντες. Τέτοιοι παράγοντες είναι οι κλιματολογικές συνθήκες, το είδος του εδάφους, η έκθεση και η τοποθεσία του ελαιώνα, η ποικιλία, η ηλικία και η κατάσταση υγείας του δέντρου, η διαθεσιμότητα του νερού, η θερμοκρασία, το φως, η μέθοδος καλλιέργειας του εδάφους και η χρήση λιπασμάτων. Όταν

ικανοποιούνται οι παραπάνω παράγοντες, τότε αναπτύσσονται καρποί με μεγάλη περιεκτικότητα σε λάδι με αποτέλεσμα την αυξημένη παραγωγή ελαιόλαδου υψηλής ποιότητας. Το έλαιο συγκεντρώνεται κυρίως στο περικάρπιο (96-98%). [16]

Σε αντίθεση με τους καρπούς άλλων φρούτων, ο καρπός της ελιάς έχει υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά, η οποία αυξάνεται καθώς προχωρά η ωρίμανση, και χαμηλή συγκέντρωση σακχάρων, η οποία μειώνεται καθώς προχωρά η ωρίμανση. Η μείωση των σακχάρων του ελαιοκάρπου αποτελεί σημαντική στάδιο για τη διαδικασία της ζύμωσης για όλες τις επεξεργασίες των επιτραπέζιων ελιών, καθώς αποτελούν την κύρια πηγή άνθρακα για την ανάπτυξη μικροβίων.[17]

Ακόμη, στον ελαιοκάρπο περιέχεται το συστατικό μανιτόλη που όμως δύσκολα χρησιμοποιείται από μικροοργανισμούς. Στις νωπές ελιές περιέχονται ακόμη διαιτητικές ίνες, κυρίως κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη (0,3-0,6%), μικρή ποσότητα ιχνοστοιχείων, κυρίως καλίου στην τέφρα του καρπού, και σημαντικές ποσότητες οργανικών οξέων (μηλικό, οξαλικό, κιτρικό κα). Άλλα συστατικά είναι οι φαινολικές ενώσεις (3-6% επί ξηρής βάσης), η χλωροφύλλη και τα καροτινοειδή (στις οποίες οφείλεται το πράσινο χρώμα του άγουρου καρπού) και οι ανθοκυάνες (στις οποίες οφείλεται το ρόδινο έως πορφυρό χρώμα του ώριμου καρπού). Τέλος στον καρπό της ελιάς περιέχεται και το συστατικό ελευρωπαΐνη, στην οποία οφείλεται η φυσική πικρή γεύση. Για το λόγο αυτό, οι ελιές δε μπορούν να καταναλωθούν χωρίς προηγούμενη επεξεργασία. [13,97]

Η επεξεργασία του καρπού της ελιάς από το δέντρο μέχρι την παραγωγή λαδιού περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:[6,19]

1. Συγκομιδή καρπού – Αποθήκευση
2. Μεταφορά στο ελαιουργείο – Αποφύλλωση
3. Πλύσιμο – Σπάσιμο – Άλεση ελαιοκάρπου
4. Μάλαξη ελαιόμαζας – Πίεση
5. Διαχωρισμός ελαιόλαδου από φυτικά υγρά
6. Έλεγχος ποιότητας, Εναποθήκευση, Συντήρηση, Συσκευασία

1.3.2. Ποικιλία ελιάς

Η διάκριση των ποικιλιών της ελιάς γίνεται κυρίως ανάλογα με τη χρήση τους και έτσι διαχωρίζονται σε επιτραπέζιες ή βρώσιμες, σε ελαιοποιήσιμες και σε διπλής χρήσης.

Οι ποικιλίες που χρησιμοποιούνται για επιτραπέζια κατανάλωση είναι κυρίως η Κονσερβολιά (*Olea europaea media rotunda*), η Χαλκιδικής ή Γαιΐδουροελιά και η Νυχάτη Καλαμών (*Olea europaea var ceraticarpa*). Ποικιλίες για ελαιοποίηση, δηλαδή παραγωγή ελαιόλαδου, είναι η Κορωνέικη (*Olea europaea var microcarpa*), η Λιανολιά Κερκύρας (*Olea europaea var craneomorpha*), η Αγουρομανακολιά, η Βαλανολιά, η Αδραμυτινή, η Λαδοελιά, η Τσουνάτη, η Ματολιά, και η Μαστοειδής.

Διπλής χρήσης ονομάζονται οι ποικιλίες των οποίων ο καρπός μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε για επιτραπέζια κατανάλωση είτε για παραγωγή ελαιόλαδου. Κυριότεροι εκπρόσωποι είναι η Μεγαρείτικη (*Olea europaea var argentana*), η Κοθρεϊκή (*Olea europaea var*

rotunda), η Καρυδολιά (*Olea europaea* var *maxima*) και η Θρουμπολιά (*Olea europaea* *media oblonga*).[8,19]

2. Παραγωγή ελαιόλαδου

Η παραγωγή ελαιολάδου εντοπίζεται σε τρία σημεία:

I. *Ελαιοτριβεία*, που επεξεργάζονται ελιές και παράγουν ελαιόλαδο, υγρά και στερεά απόβλητα.

II. *Εγκαταστάσεις εξευγενισμού (ραφιναρίες)*, όπου το μη κατάλληλο για ανθρώπινη κατανάλωση ελαιόλαδο υποβάλλεται σε ειδική επεξεργασία.

III. *Πυρηνελαιουργεία*, όπου ο ελαιοπυρήνας υποβάλλεται σε επεξεργασία και εξάγεται το πυρηνέλαιο. [3]

2.1. Παραλαβή ελαιολάδου

Η παραλαβή του ελαιολάδου από την ελαιόμαζα, δηλαδή το μίγμα ελαιόλαδου, νερού και στερεών συστατικών, πραγματοποιείται με τις τεχνικές της:

- Πίεσης (παραδοσιακό ή κλασικό σύστημα),
- Φυγοκέντρησης
- Εκλεκτικής διήθησης (συνάφεια).



Εικόνα 3. Ελαιόλαδο - Κύριο παράγωγο ελιάς

Με την παραδοσιακή μέθοδο της πίεσης παράγεται το παρθένο ελαιόλαδο και δύο τύποι αποβλήτων: τα υγρά απόβλητα (κασίγαρος) και τα στερεά απόβλητα (ελαιοπυρήνας). Αποτελεί μια ασυνεχής διαδικασία (batch type process) που διαφοροποιείται σε δύο φάσεις με τη πίεση των αλεσμένων καρπών. Με την πίεση που ασκείται, η υγρή φάση (μίγμα νερού-ελαιόλαδου) διαχωρίζεται από την στερεή (ελαιοπυρήνα) και μετά φυγοκεντρείται προκειμένου να ληφθεί το ελαιόλαδο. Υπολογίζεται ότι από 1.000 kg καρπού παράγονται περίπου 350 kg ελαιοπυρήνα (περιεκτικότητα σε υγρασία 25%) και περίπου 450 kg υγρά απόβλητα (απόνερα - ΥΑΕ). Αν και είναι μια οικολογική τεχνική, η ασυνεχής λειτουργία αποτελεί μειονέκτημα για τη σύγχρονη βιομηχανία.[18]

Η μέθοδος της φυγοκέντρου είναι μια πιο σύγχρονη τεχνική παραλαβής ελαιολάδου και έχει αντικαταστήσει την παραδοσιακή μέθοδο. Στα ελαιουργεία αυτού του τύπου, η ελαιόμαζα, μετά την μάλαξη, αραιώνεται με νερό και τοποθετείται σε ένα τριφασικό φυγοκεντρικό διαχωριστήρα (decanter), ώστε να διαχωριστεί σε τρεις φάσεις με επίδραση της φυγοκέντρου δυνάμεως. Είναι μια συνεχής διαδικασία (continuous process) στην οποία

ο διαχωρισμός των συστατικών βασίζεται στη διαφορά του ειδικού τους βάρους. Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι οι μεγάλες ποσότητες ύδατος που απαιτούνται και συνεπώς η παραγωγή σημαντικού όγκου ρυπογόνων υγρών αποβλήτων (ΥΑΕ). Υπολογίζεται ότι από 1000 kg καρπού, παράγονται 500 kg ελαιοπυρήνα (περιεκτικότητα σε υγρασία 5%) και 1200 kg υγρά απόβλητα. [3, 19]

Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται ένα νέο συνεχές διφασικό σύστημα (επίσης ονομαζόμενο και "οικολογικά decanters") στο οποίο δεν προστίθεται επιπλέον νερό στην ελαιόμαζα. Τα τελικά προϊόντα της επεξεργασίας είναι το ελαιόλαδο και ο ελαιοπυρήνας στον οποίο έχουν ενσωματωθεί τα απόβλητα (2Phase Olive Mill Waste-2POMW). Έτσι κατά την επεξεργασία 1000 kg καρπού παράγονται 800 περίπου kg αποβλήτων. Κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι η δύσκολη διαχείρισή τους λόγω του υψηλού ποσοστού υγρασίας.

Το μηχάνημα όπου εφαρμόζεται η τεχνική της συνάφειας είναι γνωστό με το όνομα Sinolea και αποτελείται από μεταλλικά ελάσματα από ειδικό κράμα μετάλλου. Η σύστασή των ελασμάτων παρουσιάζει μεγάλη εκλεκτική συνάφεια με το ελαιόλαδο και έτσι κατά την επαφή της ελαιόμαζας με αυτά, συγκρατείται ποσότητα λαδιού, που συγκεντρώνεται σε ειδική λεκάνη. Τα φυτικά υγρά και μέρος του λαδιού που δεν συγκρατήθηκε παραμένουν στην ελαιόμαζα. Με τον τρόπο αυτό παραλαμβάνεται η μεγαλύτερη ποσότητα του ελαιολάδου, ενώ το υπόλοιπο εξάγεται με την βοήθεια ενός φυγοκεντρητή.[19,20]

2.2. Τύποι ελαιοτριβείων

Ανάλογα με την τεχνική που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή του ελαιόλαδου, προκύπτουν και οι τρεις κατηγορίες ελαιοτριβείων. Στα κλασικά ελαιοτριβεία, ο διαχωρισμός του ελαιολάδου και των φυτικών υγρών επιτυγχάνεται με την εφαρμογή υδραυλικής πίεσης. Στη συνέχεια διαχωρίζεται το ελαιόλαδο από το νερό και τις ξένες ύλες με φυγοκέντρηση σε κάθετο διαχωριστήρα. Ο ελαιοπυρήνας που παράγεται έχει μικρό ποσοστό υγρασίας (25-30%), σε σχέση με του φυγοκεντρικού τύπου που η υγρασία ξεπερνάει το 45%. [18,19,21]

Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία τριών φάσεων ή αλλιώς τριφασικά decanters. Εδώ, το ελαιόλαδο παραλαμβάνεται μετά την φυγοκέντρηση της ελαιόμαζας σε ειδικούς οριζόντιους φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες (decanters) τριών φάσεων και προκύπτουν τρία κλάσματα: το ελαιόλαδο, που περιέχει και λίγα φυτικά υγρά, οπότε και οδηγείται στον τελικό φυγοκεντρικό διαχωρισμό για να διαυγάσει, ο ελαιοπυρήνας και τα υγρά απόβλητα. Το ελαιόλαδο που προκύπτει είναι θολό οπότε οδηγείται σε δεύτερο διαχωριστήρα ώστε να διαυγασθεί. Τα ελαιοτριβεία αυτού του τύπου εγκαταστάθηκαν στη χώρα μας το 1972 και από τότε εκτοπίζουν συνεχώς τα κλασικού τύπου ελαιουργεία. [3,18]

Στην τρίτη κατηγορία ανήκουν φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία δύο φάσεων ή οικολογικά decanters, όπου ισχύει η ίδια διαδικασία με τα φυγοκεντρικά τριών φάσεων αλλά λαμβάνονται δυο φάσεις, το ελαιόλαδο και ο ελαιοπυρήνας, που περιέχει και το σύνολο των φυτικών υγρών του καρπού. Η βασική διαφορά τους από τα τριφασικά είναι ότι δεν γίνεται αραίωση της ελαιόμαζας με νερό πριν τη φυγοκέντρηση, οπότε εξοικονομούν νερό, δεν παράγουν μεγάλο όγκο υγρών αποβλήτων και το ελαιόλαδο που παράγεται διατηρεί ακόμα το φαινολικό του κλάσμα και τα αρωματικά συστατικά του καρπού. Ελαιοτριβεία

τέτοιου τύπου κατασκευάστηκαν για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα των υγρών αποβλήτων των τριφασικών φυγοκεντρικών ελαιουργείων. Όμως, ο ελαιοπυρήνας που προκύπτει (2POMW) είναι επίσης ένα προϊόν με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία, ποσοστό άνω του 60%, που σε συνδυασμό με τα σάκχαρα και τα στερεά που περιέχει του δίνουν μια πλαδαρή σύσταση. Έτσι, τα πυρηνελαιουργεία αδυνατούν να διαχειριστούν, να μεταφέρουν και να αποθηκεύσουν ένα τόσο υδαρές προϊόν καθώς η διαδικασία αυτή έχει υψηλό ενεργειακό κόστος. Για το λόγο αυτό, τα διφασικά συστήματα δεν έχουν εδραιωθεί στην αγορά παρά το γεγονός ότι δίνουν μια προοπτική στο πρόβλημα του τεράστιου όγκου των υγρών αποβλήτων των τριφασικών.[6,17,18]

Οι διάφορες επεξεργασίες διαφέρουν σημαντικά στον όγκο και τη σύνθεση των αποβλήτων που παράγουν. Από τα κλασικά ελαιοτριβεία παράγονται μεγάλη ποσότητα υγρών αποβλήτων με υψηλό COD και περιεχόμενο ολικών. Τα φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία δύο φάσεων δημιουργεί το μεγαλύτερο όγκο στερεού υπολείμματος, παράγει όμως μικρότερα ποσά υγρών αποβλήτων και έχει χαμηλότερες τιμές BOD₅. Είναι επίσης χαρακτηριστικό ότι η περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε πολυφαινόλες είναι μικρότερη στο τριφασικό σύστημα λόγω των υψηλών ποσών προστιθέμενου νερού. Η παραγωγή ελαιολάδου από τη διφασική επεξεργασία είναι υψηλότερη, καλύτερης ποιότητας και σταθερό στην οξείδωση.[20,22,24,30]

Γενικά, η ευρωπαϊκή βιομηχανία ελαιολάδου καταναλώνει πάνω από 8.000.000 τόνους νερού, ενώ παράγονται περισσότεροι από 4.600.000 τόνοι υγρών αποβλήτων και 6.800.000 τόνοι στερεών αποβλήτων (πυρήνα). Στην Ελλάδα το 70% των ελαιοτριβείων είναι φυγοκεντρικού τύπου τριών φάσεων.[15,23]

2.3. Απόβλητα Ελαιοτριβείων

Σήμερα, η παγκόσμια καλλιέργεια ελαιόδεντρων περιλαμβάνει 750·10⁶ δέντρα και καλύπτουν 7·10⁶ εκτάρια γης. Η ετήσια παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς και ελαιολάδου εκτιμάται σε 1 και 2.5·10⁶ τόνους αντίστοιχα. Εξίσου και η καλλιέργεια και η επεξεργασία της ελιάς παράγουν τεράστιες ποσότητες αποβλήτων. Η κατεργασία των ελιών αποδίδει κατά 20% ελαιολάδο και 80% απόβλητα ελαιουργείου. Ενδεικτικά, η συνολική ποσότητα αποβλήτων που περιλαμβάνουν τα στερεά και υγρά απόβλητα που μπορεί να παραχθούν κυμαίνονται από 0.2-1.6 m³/kg ελαιοκάρπου, αναλόγως τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο εξαγωγής. Οι Cabrera et al. έχουν υπολογίσει τη ετήσια παραγωγή αποβλήτων σε μεσογειακές χώρες σε 10-12·10⁶ m³. Στην Ελλάδα οι Iconomou et al. εκτιμούν ότι είναι 1.5·10⁶ m³. [25,31]

Από την αξιοποίηση του ελαιοκάρπου προκύπτουν δύο τύποι αποβλήτων: ο πρώτος δημιουργείται κατά τη διεργασία εξαγωγής ελαιολάδου και ο δεύτερος δημιουργείται κατά τη διεργασία παραγωγής επιτραπέζιων ελιών. Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω από την συνολική παραγωγή ελιών, το μεγαλύτερο μέρος οδηγείται στα ελαιουργεία για την παραγωγή του ελαιολάδου και το υπόλοιπο για την παραγωγή βρώσιμων ελιών. Άρα, όπως είναι λογικό, μεγαλύτερος όγκος αποβλήτων προκύπτει από τις διεργασίες παραγωγής ελαιολάδου.[8,26]

Το κύριο προϊόν της ελαιουργίας είναι το ελαιολάδο και τα δευτερεύοντα προϊόντα. Δευτερεύοντα θεωρούνται τα προϊόντα της πρώτης ύλης που παραμένουν μετά το

διαχωρισμό του λαδιού και είναι τα φυτικά υγρά και ο ελαιοπυρήνας. Όπως σε όλες τις βιομηχανίες, τα δευτερεύοντα προϊόντα καλούνται απόβλητα όταν δεν περιέχουν χρήσιμες ουσίες. Στην περίπτωση όμως που περιέχουν χρήσιμα συστατικά και μπορούν να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία, καλούνται υποπροϊόντα.[18, 21, 27]

Έτσι, κατά την παραγωγική διαδικασία του ελαιόλαδου παράγονται μεγάλες ποσότητες αποβλήτων ή πιο σωστά παραπροϊόντων. Τα παραπροϊόντα αυτά έχουν υψηλό οργανικό φορτίο με αποτέλεσμα να συμβάλουν στην ρύπανση που δημιουργούν τα υπόλοιπα αστικά, βιομηχανικά και λοιπά γεωργικά απόβλητα. Τα παραπροϊόντα των ελαιοτριβείων από την διαδικασία παραγωγής του ελαιολάδου, περιλαμβάνουν τα φυτικά υγρά του ελαιοκάρπου, αναμεμιγμένα με το νερό που χρησιμοποιείται στις διάφορες φάσεις κατεργασίας του και ο ελαιοπυρήνας (στερεό απόβλητο).[8, 28]

Τα φυτικά υγρά ελαιοτριβείων (ΥΑΕ), γνωστά ως λιοζούμια ή κασιόγαρος, περιέχουν πολύτιμα συστατικά (σάκχαρα, πρωτεΐνες σε μικρότερο βαθμό, υπολείμματα λαδιού, φαινολικές ουσίες, χρωστικές και κυρίως χλωροφύλλες). Η επεξεργασία τους όμως έχει υψηλό και σχεδόν πάντοτε απαγορευτικό οικονομικό κόστος. Ανάκτηση ορισμένων από τα ανωτέρω συστατικά γίνεται συμπτωματικά κατά την εφαρμογή ορισμένων τεχνικών ορθολογικής διαχείρισης του κασιόγαρου. Αντίθετα, ο ελαιοπυρήνας έχει εμπορική αξία για τα πυρηνελαιοτριβεία.[18,26]

2.3.1. Όγκος των παραπροϊόντων

Ο όγκος των παραπροϊόντων και ειδικά των ΥΑΕ δε μπορεί να εκτιμηθεί ακριβώς σε ένα ελαιοτριβείο και ακόμα περισσότερο σε ολόκληρη τη Μεσόγειο. Αυτό γιατί εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως ο τρόπος διαχωρισμού του ελαιόλαδου από την ελαιοζύμη και οι συνθήκες των κατά τόπους ελαιοτριβείων. Άλλος σημαντικός παράγοντας είναι η διαθεσιμότητα και το κόστος προμήθευσης του νερού, καθώς σε πολλά ελληνικά νησιά αλλά και σε περιοχές της Ισπανίας και της Εγγύς Ανατολής το πλύσιμο του καρπού παραλείπεται όταν το νερό είναι λιγιστό ή ακριβό.

Στα ΥΑΕ περιλαμβάνονται το υδάτινο κλάσμα του χυμού του καρπού της ελιάς και το νερό που προστίθεται στα επιμέρους στάδια επεξεργασίας του καρπού για την εξαγωγή του ελαιολάδου.[25,29]

2.4. Σύσταση παραπροϊόντων

2.4.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ΥΑΕ

Ανατρέχοντας στη διεθνή βιβλιογραφία για τα χαρακτηριστικά των ΥΑΕ, διαπιστώνει κανείς ότι οι τιμές που αναφέρονται ποικίλλουν σημαντικά. Το γεγονός αυτό είναι πλήρως κατανοητό καθώς πρόκειται για φυσικό προϊόν που μπορεί να προκύπτει από διαφορετικές παραγωγικές διαδικασίες και άρα υπάρχει ανομοιομορφία στη χημική σύσταση του παραπροϊόντος. Η σύσταση και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους, εξαρτώνται άμεσα από παράγοντες που επιδρούν στη φυσιολογία θρέψης και ωρίμανσης του ελαιοκάρπου. Τέτοιοι παράγοντες είναι η καλλιεργούμενη ποικιλία, το στάδιο ωρίμανσης του ελαιοκάρπου τη στιγμή της συγκομιδής, οι κλιματολογικές συνθήκες στην περιοχή

καλλιέργειας, ο τύπος του ελαιουργείου (κλασικό ή φυγοκεντρικό), η προσβολή από ασθένειες καθώς και το σημείο όπου γίνεται η δειγματοληψία. Έτσι λοιπόν παρουσιάζονται μεγάλες διακυμάνσεις μεταξύ των δειγμάτων από την ίδια την πηγή, όσο και μεταξύ δειγμάτων διαφόρων ελαιοπαραγωγικών περιοχών, όπως και μεταξύ των ελαιοκομικών περιόδων.[8,18,32]

Τα ΥΑΕ είναι ένα σκουρόχρωμο υγρό, θολό με χαρακτηριστική οσμή. Το χρώμα του ποικίλει και εξαρτάται από την τιμή του pH του, για όξινες τιμές έχει καφέ σκούρο χρώμα και αλκαλικές τιμές πρασινωπό. Είναι πλούσιο σε οργανικά και ανόργανα συστατικά που είναι διαλυμένα στην υδατινή κυρίως φάση, με γεύση πικρή και εμφάνιση λαμπερή. Περιέχει επίσης μικρά σωματίδια όπως ιστούς από την σάρκα της ελιάς και την επιδερμίδα της, κομμάτια από τον πυρήνα, θρύμματα από πέτρες κ.α. ακόμη εντοπίζεται μια ποσότητα ελαιόλαδου υπό τη μορφή γαλακτώματος. Γενικά αποτελούνται από 83-92% νερό, 4-16% οργανικά συστατικά και 1-2% ανόργανα συστατικά. Στο οργανικό κλάσμα περιλαμβάνονται σάκχαρα 1-8%, ενώσεις αζώτου 0,5-2,4%, οργανικά οξέα 0,5-1,5%, λιπίδια 0,02-1% καθώς και φαινόλες και πηκτίνες 1-1,5%. Κάποια από τα σάκχαρα είναι η αραβινόζη, φρουκτόζη, γαλακτόζη, γλυκόζη, ραμνόζη, ξυλόζη, γαλακτουρονικά και γλουκορονικά οξέα. Οι φαινόλες που εμφανίζονται είναι ουσίες μικρού μοριακού βάρους όπως η υδροξυτυροσόλη, η τυροσόλη, η κατεχόλη, η μεθυλκατεχόλη, το καφεϊκό οξύ. [14,18]

Τα φαινολικά συστατικά βρίσκονται σε συγκεντρώσεις των 0,5-24 g/L και αυτό εξαρτάται αυστηρά από τη διαδικασία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ελαιόλαδου. Γενικά περιλαμβάνουν ένα εύρος οργανικών ουσιών με κοινά χαρακτηριστικά. Κάποια από τα κυριότερα φαινολικά συστατικά των ΥΑΕ είναι τα φαινυλοοξέα, οι φαινυλαλκοόλες, τα σεκοϊριδοειδή και τα φλαβονοειδή. Διαχωρίζονται σε δύο ομάδες, στις απλές φαινολικές ουσίες, μη αυτοοξειδούμενες τανίνες και φλαβονοειδή και στις φαινόλες που προέρχονται από την αυτοοξείδωση των συστατικών της πρώτης ομάδας. Η ύπαρξη αυτών των οργανικών ουσιών αποτελεί ένα από τα κύρια προβλήματα στην αποτοξικοποίηση των ΥΑΕ.

Το ανόργανο κλάσμα περιέχει υψηλή συγκέντρωση καλίου και αξιόλογα ποσά αζώτου, φωσφόρου, ασβεστίου, μαγνησίου και σιδήρου. Έρευνες έχουν δείξει ότι τα περισσότερα ανόργανα κατιόντα είναι ενωμένα με το οργανικό κλάσμα πολυμερών των ΥΑΕ.

Συνοπτικά κάποια βασικά χαρακτηριστικά των ΥΑΕ είναι:

- pH=4-6
- BOD₅=35-110g/l , COD=40-220g/l, TOC=25-45g/l
- Τοξικά συστατικά: φαινόλες, τανίνες, χρωστικές
- Συγκέντρωση φαινολικών συστατικών=0,5-24g/l
- Σάκχαρα (60% επί της ξηράς ουσίας): φρουκτόζη, μαννόζη, γλυκόζη, σακχαρόζη
- Κάλιο (~ 4g/l): κυρίαρχο ανόργανο στοιχείο, υψηλή θρεπτική αξία [3,6,18]

2.4.2. Σύσταση στερεών αποβλήτων (ελαιοπυρήνα)

Η μέση σύσταση του ελαιοπυρήνα από σύστημα εξαγωγής ελαιόλαδου με την τεχνική της πίεσης είναι: νερό 25-27%, λιγνίνη 14%, κυτταρίνη και ημικυτταρίνη 35-35%, υπολειμματικό έλαιο 6-9% και ανόργανα στερεά 2-2,5%.

Η μέση σύσταση του ελαιοπυρήνα από σύστημα εξαγωγής ελαιόλαδου με την τεχνική της φυγοκέντρωσης τριών φάσεων είναι: νερό 45-55%, λιγνίνη 10%, κυτταρίνη και ημικυτταρίνη 25-26%, υπολειμματικό έλαιο 3-4% και ανόργανα στερεά 2-2,5%.

Η μέση σύσταση των αποβλήτων από σύστημα εξαγωγής ελαιόλαδου με την τεχνική της φυγοκέντρωσης δύο φάσεων είναι (2POMW): νερό 60-70%, λιγνίνη 13-15%, κυτταρίνη και ημικυτταρίνη 18-20%, υπολειμματικό έλαιο 2,5-3% και ανόργανα στερεά 2,5%. Ακόμη, περιέχουν κάποια οργανικά συστατικά όπως: σάκχαρα 3%, πτητικά λιπαρά οξέα 1%, πολυαλκοόλες 0,2%, πρωτεΐνες 1,5%, πολυφαινόλες 0,2% και άλλες χρωστικές ουσίες 0,5%. Τέλος, είναι πλούσια σε κάλιο, λιγότερο σε άζωτο (κυρίως οργανικό), φτωχά σε φώσφορο και μικροστοιχεία και η ύπαρξη βαρών μετάλλων είναι σχεδόν ανύπαρκτη (συγκέντρωση >1mg/kg).[18,30,33]

2.5. Περιβαλλοντικά προβλήματα από την ανεξέλεγκτη διάθεση των αποβλήτων των ελαιουργείων

Τα απόβλητα των ελαιοτριβείων έχουν υψηλή ρυπογόνο δύναμη και συγκαταλέγονται (μαζί με τα απόβλητα των οινοπνευματοποιείων) στα ιδιαίτερα τοξικά αγροτοβιομηχανικά απόβλητα. Δεδομένου ότι για κάθε τόνο παραγόμενου ελαιόλαδου, παράγονται περίπου 6 m³ αποβλήτων, έχει εκτιμηθεί ότι η μέση ετήσια παραγωγή αποβλήτων στην Ελλάδα, ανέρχεται περίπου σε 1.500.000 t. Γενικά τα συστατικά τους μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες: 1) στα συστατικά που αφομοιώνονται εύκολα, όπως απλά σάκχαρα, οργανικά οξέα, αμινοξέα, 2) στα πολυμερή βιοαποικοδομήσιμα συστατικά, όπως πρωτεΐνες, ημικυτταρίνες, πηκτίνες και 3) στα έμμονα συστατικά, όπως φαινολικές ενώσεις, τανίνες, λιπαρές ουσίες. Τα συστατικά της τρίτης κατηγορίας είναι ουσίες αντιοξειδωτικές και η συνήθως η παρουσία τους εμποδίζει την αποδόμηση-διάσπαση συστατικών που είναι τοξικά για κατώτερα έμβια όντα, φυτά και υδρόβιους οργανισμούς.[8, 18,6,5]

Η ανάγκη για την προστασία του περιβάλλοντος και τη διατήρηση των φυσικών ισορροπιών, κάνει αναγκαία την αναζήτηση λύσης για την διαχείριση και ασφαλή διάθεση των παραπροϊόντων των ελαιοτριβείων.[35]

Η πιο κοινά χρησιμοποιούμενη πρακτική διαχείρισης που ακολουθείται μέχρι και σήμερα είναι η απευθείας διάθεση των αποβλήτων σε υδάτινους αποδέκτες όπως ποταμούς, θάλασσες, λίμνες και χείμαρρους. Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει πολλές αρνητικές επιπτώσεις λόγω της τοξικότητας τους. Το διαθέσιμο οξυγόνο καταναλώνεται για την οξείδωση οργανικών ουσιών από μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται στα εδάφη απόρριψης των αποβλήτων αυτών και έτσι το ισοζύγιο οξυγόνου του υδάτινου περιβάλλοντος διαταράσσεται, προκαλώντας τοξικά φαινόμενα στην πανίδα και χλωρίδα.[5,18,25]

Μια άλλη πρακτική είναι η απόρριψη των αποβλήτων στο έδαφος, με ή χωρίς προσθήκη άσβεστου. Όμως, οι υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων και φαινολικών συστατικών και η υψηλή οξύτητα προκαλούν προβλήματα φυτοτοξικότητας στις αγροτικές καλλιέργειες. Επίσης, μειώνεται σημαντικά η διαπερατότητα του εδάφους από το νερό ενώ έχουν παρατηρηθεί αντιμικροβιακές δράσεις σε μικροοργανισμούς του εδάφους, από κάποιες ουσίες που περιέχονται στα απόβλητα.

Συνέπεια των δύο παραπάνω πρακτικών είναι ακόμα η ρύπανση κοντινών επιφανειακών ή υπόγειων υδάτων που με τη σειρά της οδηγεί στη δημιουργία υγειονομικών προβλημάτων σε παραπλήσιες κατοικημένες περιοχές. Ακόμα, η μεγάλη συγκέντρωση τους σε οργανικά και ανόργανα συστατικά φυτικής προέλευσης, δημιουργήσει παρενέργειες στους ζωντανούς οργανισμούς που χρησιμοποιούν νερό στο οποίο έχουν απορριφθεί τα απόβλητα.

Τέλος, τα απόβλητα ελαιουργείων προκαλούν ενοχλήσεις στους κατοίκους αστικών περιοχών, λόγω δυσάρεστων οσμών, συσσώρευση εντόμων, και μπορούν να προκαλέσουν αισθητική υποβάθμιση περιοχών τουριστικού ενδιαφέροντος.[8,18,25,36]

2.6. Δυνατότητες αξιοποίησης των αποβλήτων των ελαιουργείων

Η διαχείριση των παραπροϊόντων της βιομηχανίας του ελαιολάδου ήταν και εξακολουθεί να είναι ένα δυσεπίλυτο πρόβλημα.[37] Η αξιοποίηση τους, εκτός από τις συνηθισμένες πρακτικές όπως η κομποστοποίηση, η τροποποίηση για τροφή ζώων, η μετατροπή σε λίπασμα, δεν προάγουν τη βιωσιμότητα των ελαιοτριβείων.[3]

Σήμερα, πολλές ελαιοπαραγωγές χώρες προσπαθούν να λάβουν μέτρα για την αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών προβλημάτων που προκαλούνται από την ανεξέλεγκτη διάθεση τους. Σκοπός των μέτρων αυτών είναι η μείωση του ρυπαντικού φορτίου των αποβλήτων και η αποτοξικοποίηση τους ώστε να μπορούν να απορριφθούν στο περιβάλλον χωρίς δυσμενείς επιπτώσεις ενώ παράλληλα λαμβάνονται χρήσιμα συστατικά, πχ χρωστικές ουσίες και αντιοξειδωτικές ουσίες. Αυτό όμως δεν είναι πάντα εφικτό λόγω κοινωνικών και οικονομικών παραγόντων.[8,23]

Λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας των αποβλήτων αυτών, σε ανόργανες και οργανικές ουσίες, γίνονται συνεχώς προσπάθειες για όσο το δυνατό μεγαλύτερη και καλύτερη αξιοποίηση τους. Ορισμένοι από τους σκοπούς για τους οποίους μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα απόβλητα των ελαιουργείων, είναι οι εξής:

- i) για την παραγωγή χρωστικών (από ανθοκυάνες), φυσικών αντιοξειδωτικών (πολυφαινόλες), προϊόντων ζύμωσης (πχ αλκοόλες),
- ii) για λίπανση, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας τους σε κάλιο, άζωτο, φώσφορο και μαγνήσιο και βέβαια μετά από κατάλληλη επεξεργασία,
- iii) για ενεργειακούς σκοπούς, παραγωγή καύσιμου αερίου (βιοαέριο) μετά από αναερόβια μικροβιακή ζύμωση,
- iv) χρήση του πυρηνόξυλου σαν καύσιμη ύλη,
- v) για παραγωγή μικροβιακής βιομάζας, μετά από αερόβια ζύμωση σε βιοαντιδραστήρες. Η παραγόμενη βιομάζα είναι πλούσια σε μονοκυτταρική πρωτεΐνη (single cell protein) και είναι δυνατό να αποτελέσει κατάλληλο πρόσθετο για ζωοτροφή,
- vi) ως βελτιωτικό εδάφους με βιοσταθεροποίηση (composting) των στερεών συστατικών των αποβλήτων και των ιζημάτων που προκύπτουν στις διάφορες φάσεις κατεργασίας τους.

Γίνεται αντιληπτό ότι από τα παραπροϊόντα των ελαιοτριβείων μπορούν να εξαχθούν πολλά χρήσιμα προϊόντα. Κάτι τέτοιο όμως προϋποθέτει την ανάπτυξη ολοκληρωμένων και

αρτιότερων καταρτισμένων μεθόδων διαχείρισης τους. Με συγκροτημένες προσπάθειες είναι πολύ πιθανό να υπάρξει δυνατότητα πρακτικής εφαρμογής σε μεγάλη κλίμακα, των συστημάτων κατεργασίας και αξιοποίησης των αποβλήτων. Όμως πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι τα περισσότερα ελαιοτριβεία είναι μεμονωμένα και μικρής δυναμικότητας, οπότε οι επενδύσεις για τη διαχείριση πρέπει να είναι οικονομικά και λειτουργικά βιώσιμα για αυτά. Επίσης, πρέπει να συνυπολογιστεί ο εποχιακός χαρακτήρας των αποβλήτων.[3,8,38-41]

2.6.1. Απόβλητα διεργασιών παραγωγής βρώσιμης ελιάς

Ο δεύτερος τύπος αποβλήτου που δημιουργείται στα ελαιουργεία κατά τη διεργασία επεξεργασίας του ελαιοκάρπου, αφορά την παραγωγή βρώσιμων (επιτραπέζιων) ελιών. Είναι δηλαδή το απόβλητο που παράγεται στα διάφορα στάδια αποπίκρισης του ελαιοκάρπου, πριν αυτός διατεθεί για επιτραπέζια κατανάλωση. Αν και ο όγκος αυτού του τύπου αποβλήτων είναι σημαντικά μικρότερος σε σχέση με τα απόβλητα των διεργασιών παραγωγής ελαιόλαδου, είναι εξίσου σημαντική η αποτελεσματική διαχείριση τους.

Το υψηλό οργανικό φορτίο που φέρουν σε συνδυασμό με το υψηλό pH (κυμαίνεται από 11.0 έως 13.0), την υψηλή συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων και την υψηλή αλατότητα, λόγω του τρόπου επεξεργασίας τους (αποπίκριση με διάλυμα NaOH), προκαλούν ιδιαίτερα τοξικές δράσεις σε ζώντες οργανισμούς κατά την διάθεση τους, τόσο σε εδαφικούς όσο και σε υδάτινους αποδέκτες. Επίσης, στα διάφορα στάδια προεργασίας και επεξεργασίας του ελαιοκάρπου καταναλώνεται μεγάλη ποσότητα νερού.[8,13]

2.6.2. Μέθοδοι διαχείρισης παραπροϊόντων

Είναι φανερό ότι η διαχείριση των παραπροϊόντων από την επεξεργασία του καρπού της ελιάς, είτε για την παραγωγή ελαιόλαδου είτε για την παραγωγή επιτραπέζιων ελιών, είναι σοβαρό πρόβλημα. Παρά το πλήθος των ερευνητικών εργασιών παραμένει πρόβλημα δυσεπίλυτο. Τα αίτια είναι πολλά και ορισμένα από αυτά επισημάνθηκαν ήδη, όπως το βαρύ οργανικό φορτίο τους (BOD₅, COD, TC), η παρουσία τοξικών ουσιών, για φυτικούς και ζωικούς μικροοργανισμούς, που δύσκολα αποικοδομούνται και η παρουσία χρωστικών ικανών να βιάζουν το έδαφος κ.α.[42]

Ένα άλλο ιδιαίτερα σημαντικό πρόβλημα που αντιμετωπίζεται είναι ότι στην Ελλάδα τα περισσότερα ελαιοτριβεία είναι διάσπαρτα, μεμονωμένα και συνήθως μικρής δυναμικότητας. Ακόμη, η λειτουργία τους δεν είναι συνεχής αλλά εποχιακή. Οπότε, οι επενδύσεις για τη διαχείριση των αποβλήτων τους πρέπει να είναι οικονομικά και λειτουργικά βιώσιμα για αυτά.[18,26]

Για την αποδοτική επεξεργασία τους απαιτείται γρήγορη και πλήρη βιοδιάσπαση των ρύπων με οικονομική λειτουργία των μονάδων επεξεργασίας. Ακόμα, λόγω μεγάλης ποικιλομορφίας των συστατικών απαιτούνται χρήση διαφόρων τεχνολογιών και μεθόδων για την εξάλειψη ή την ελαχιστοποίηση των ζημιολογών επιδράσεων στο περιβάλλον.

Έχουν αναπτυχθεί διάφοροι μέθοδοι που προσπαθούν να ικανοποιούν τις παραπάνω απαιτήσεις. Για παραπροϊόντα των ελαιουργείων, οι μέθοδοι διαχείρισης επικεντρώνονται στη διαχείριση των ΥΑΕ και μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο γενικές κατηγορίες:

1. Μέθοδοι αποτοξικοποίησης
 - α) Φυσικές
 - β) Θερμικές
 - γ) Φυσικοχημικές
 - δ) Βιολογικές
 - ε) Συνδυασμός των παραπάνω

2. Μέθοδοι ανακύκλωσης και ανάκτησης χρήσιμων συστατικών [42]

Η συνήθης μέθοδος διαχείριση του ελαιοπυρήνα είναι η μεταφορά του στα πυρηνελαιουργεία όπου με εκχύλιση παραλαμβάνεται το εναπομείναν έλαιο και στη συνέχεια υφίσταται καύση.[25,26]

Για τα παραπροϊόντα από επεξεργασία βρώσιμης ελιάς, κάποιοι μέθοδοι διαχείρισης είναι η προσρόφηση σε ενεργοποιημένο άνθρακα, οι ρητίνες ιοντικής ανταλλαγής, η υπερδιήθηση και η υγρή οξείδωση.

Οι παραπάνω όμως μέθοδοι στηρίζονται σε γενικές αρχές και έχουν μελετηθεί κυρίως σε εργαστηριακή κλίμακα. Ακόμη, η εφαρμογή των περισσότερων έχει γίνει σε περιορισμένη κλίμακα λόγω του τεράστιου κόστους και των μη επιθυμητών αποτελεσμάτων. Τέλος, οι πρακτικές αυτές δεν αποσκοπούν στην ανάκτηση συστατικών υψηλής βιολογικής αξίας.[8, 13]

3. Μέθοδοι επεξεργασίας των παραπροϊόντων

3.1. Ξήρανση

3.1.1. Εισαγωγή

Η ξήρανση (drying) είναι μια διεργασία απομάκρυνσης των πτητικών συστατικών, κυρίως του διαθέσιμου νερού, από στερεά σώματα π.χ. τρόφιμα, οικοδομικά υλικά και λύματα. Ο όρος ξήρανση αναφέρεται στη διαδικασία απομάκρυνσης νερού από το στερεό με εξάτμιση. Η διαφορά της από την αφυδάτωση είναι ότι επιτυγχάνεται απομάκρυνση του μεγαλύτερου ποσοστού του νερού και όχι πλήρης απομάκρυνση αυτού. Μια συνήθης μέθοδος ξήρανσης γεωργικών προϊόντων και παραπροϊόντων είναι η θέρμανση. Κατά τη διεργασία αυτή πραγματοποιείται μεταφορά μάζας (νερού) από το στερεό προς το περιβάλλον και μεταφορά θερμότητας από το μέσον θέρμανσης προς το στερεό. Επίσης, οι ιδιαιτερότητες του στερεού σώματος σχετίζονται με το ρόλο του νερού σε αυτό και την ευαισθησία των συστατικών και των ποιοτικών χαρακτηριστικών του στις θερμικές διεργασίες. Η ξήρανση μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στο σχήμα, την υφή, το χρώμα και τα θρεπτικά συστατικά του προϊόντος, που συχνά αποτελούν μειονεκτήματα της μεθόδου. Επιπλέον, καταναλώνει πολλή ενέργεια, της οποίας το κόστος είναι όλο και πιο υψηλό. Έτσι, είναι σημαντικό να βρεθεί ο κατάλληλος συνδυασμός μεταξύ της χρήσης ενέργειας, των συνθηκών ξήρανσης του αέρα και τη διατήρηση των φυσικοχημικών και θρεπτικών χαρακτηριστικών του προϊόντος.[43,44,58]

Η ξήρανση μπορεί να γίνει με φυσικό τρόπο (απευθείας έκθεση των προϊόντων στον ήλιο) ή μηχανικά σε ειδικές εγκαταστάσεις τεχνητού κλίματος, τα ξηραντήρια.[43]

Ο ρυθμός απομάκρυνσης της πτητικής ουσίας από το στερεό (ρυθμός ξήρανσης) επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως: [45]

- οι συνθήκες ξήρανσης
- η περιεχόμενη υγρασία
- παράγοντες που συνδέονται με τη φύση του στερεού
- παράγοντες που συνδέονται με το σχεδιασμό της συσκευής ξήρανσης (ξηραντήρας)

3.1.2. Οφέλη και είδη ξήρανσης

Η ξήρανση αποτελεί μια αναγκαία διεργασία επεξεργασίας των γεωργικών προϊόντων και παραπροϊόντων για ποιοτικούς, οικονομικούς και τεχνολογικούς λόγους. Με την ξήρανση εξασφαλίζεται η υψηλή ποιότητα και η βιολογική σταθερότητα των ξηρών προϊόντων. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της παρεμπόδισης ανάπτυξης διαφόρων ανεπιθύμητων παθογόνων μικροοργανισμών και πραγματοποίησης διαφόρων ενζυμικών και χημικών δράσεων κατά την αποθήκευσή και τη συντήρησή τους (ποιοτικοί λόγοι). Η ταχύτητα ανάπτυξης των παθογόνων μικροοργανισμών εξαρτάται άμεσα από την υγρασία του προϊόντος.

Ακόμη, επιτυγχάνεται μείωση του όγκου και του βάρους στα ξηρά προϊόντα, χαρακτηριστικό που διευκολύνει το πακετάρισμα, τη μεταφορά και την αποθήκευσή τους (οικονομικοί λόγοι). Η μείωση στο βάρος μπορεί να φτάσει έως και το 50 – 80 %. Επιπλέον, καθιστάτε ευκολότερη η ανάμιξη των ξηρών προϊόντων με άλλα υλικά σε διάφορες διεργασίες (τεχνολογικοί λόγοι). Τέλος, σε περιπτώσεις που η ξήρανση δεν αποτελεί το τελικό στάδιο επεξεργασίας, η μείωση του βάρους αυξάνει τη χωρητικότητα των μηχανημάτων αυξάνοντας έτσι την παραγωγικότητα και διευκολύνει τις επόμενες διεργασίες.

Τελικά, η ξήρανση αποτελεί την πιο προσιτή και οικονομική μέθοδο αποθήκευσης, με τις μικρότερες δυνατές απώλειες. Συμβάλει στην επιμήκυνση του χρόνου αποθήκευσης και συντήρησης χωρίς απαίτηση ειδικών συνθηκών και στη διατήρηση της ποιότητας από τη συγκομιδή μέχρι την κατανάλωση.

Κάποιοι άλλοι τρόποι ξήρανσης είναι η ψύξη, η κατάψυξη, η κονσερβοποίηση, η εφαρμογή χημικών ουσιών, μηχανικά με συμπίεση και φυγόκεντρες δυνάμεις. Συγκριτικά όμως με τις παραπάνω μεθόδους, η ξήρανση είναι οικονομικότερη και δεν απαιτεί πολύπλοκη τεχνολογία και εξοπλισμό.

Αναφορικά, τα κυριότερα είδη της ξήρανσης είναι: [43,45,59]

- ✓ Ξήρανση με ηλιακή ακτινοβολία
- ✓ Ξήρανση σε ρεύμα αέρα
- ✓ Ξήρανση με μικροκύματα
- ✓ Ξήρανση υπό κενό
- ✓ Ξήρανση με κατάψυξη

3.1.3. Ενεργειακές απαιτήσεις

Η θερμική επεξεργασία προϊόντων με περιεχόμενη υγρασία είναι μια βασική λειτουργία σε πολυάριθμες βιομηχανικές διεργασίες και χαρακτηρίζεται από υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις. Η απαιτούμενη προσδιδόμενη ενέργεια αποτελεί ένα από τα βασικότερα

στοιχεία για τη διεργασία της ξήρανσης. Η κατανάλωση ενέργειας πάντα εξαρτάται από τον τύπο του προϊόντος προς ξήρανση και από την τεχνολογία που θα χρησιμοποιηθεί. Γενικά, όσο μεγαλύτερη η ταχύτητα ξήρανσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η κατανάλωση ενέργειας. Δηλαδή, δεν αρκεί να μόνο η υγρασία του προϊόντος να μειωθεί στα επιθυμητά επίπεδα αλλά πρέπει η διεργασία να γίνει αποδοτικά με την μικρότερη κατανάλωση ενέργειας.[46,47]

Ο διαχωρισμός των ατμών από το στερεό υπόστρωμα εξαρτάται από την εξωτερική πίεση και θερμοκρασία, από το συνολικό εμβαδόν της επιφάνειας του στερεού και από την περιεκτικότητα σε υγρασία του περιβάλλοντος αέρα ξήρανσης.[46] Η μετάδοση θερμότητας μπορεί να γίνει με αγωγή, συναγωγή και ακτινοβολία. Βασικά σημεία τα όποια πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για το σχεδιασμό και την εφαρμογή μιας διεργασίας μεταφοράς θερμότητας, ιδιαίτερα στην περίπτωση των τροφίμων είναι:

- Η καταστροφή θρεπτικών συστατικών και οργανοληπτικών χαρακτηριστικών στις υψηλές θερμοκρασίες.
- Η καταστροφή μικροοργανισμών και ενζύμων σε υψηλές θερμοκρασίες, που είναι εξ' άλλου και ο στόχος των θερμικών διεργασιών συντήρησης.
- Η δυνατότητα επιβίωσης και ο ρυθμός ανάπτυξης μικροοργανισμών, δράσης των ενζύμων και πραγματοποίησης χημικών δράσεων στο τρόφιμο σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.[48,59]

3.1.4. Κινητική ξήρανσης

Η μεταβολή της υγρασίας, δηλαδή η ποσότητα του νερού που εξατμίζεται από το δείγμα, υπολογίζεται από τη μεταβολή του βάρους του. Συνεπώς, η πειραματική υγρασία του κάθε δείγματος προσδιορίζεται από την Εξίσωση 1:

$$X_{\Pi i} = \frac{W_i - W_{\tau\epsilon\lambda}}{W_{\tau\epsilon\lambda}} \quad [1]$$

Όπου, $X_{\Pi i}$: πειραματική υγρασία μιας δεδομένης χρονικής στιγμής

W_i : καθαρό βάρος μιας δεδομένης χρονικής στιγμής (g)

$W_{\tau\epsilon\lambda}$: τελικό καθαρό βάρος ξηρού δείγματος (g)

Η πειραματική υγρασία αποτελεί την τελική υγρασία του κάθε δείγματος μετά την ολοκλήρωση της ξήρανσης. Η μεταβολή της θεωρητικής υγρασίας υπολογίστηκε με βάση την Εξίσωση 2:

$$X_{\theta\epsilon\omega\rho} = X_e + (X_o - X_e) \cdot e^{-kt} \quad [2]$$

Όπου, $X_{\theta\epsilon\omega\rho}$: θεωρητική υγρασία μιας δεδομένης χρονικής στιγμής

X_e : πειραματική υγρασία μετά το πέρας της ξήρανσης

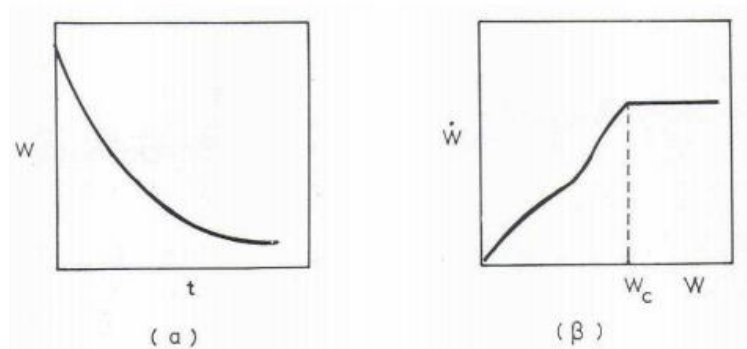
X_o : αρχική τιμή πειραματικής υγρασίας

k : σταθερά ξήρανσης

t : χρόνος [44]

Καμπύλες ξήρανσης – Ρυθμός ξήρανσης

Οι καμπύλες ξήρανσης κατασκευάζονται με βάση πειραματικά δεδομένα υγρασίας- χρόνου που λαμβάνονται κατά την ξήρανση υλικών, συνήθως σε ρεύμα αέρα. Κατά την ξήρανση προσδιορίζεται η υγρασία του τροφίμου (w), εκφρασμένη συνήθως σε ξηρή βάση, σε διάφορες χρονικές στιγμές και η υγρασία ισορροπίας (w_e). Με βάση αυτά τα δεδομένα κατασκευάζεται η καμπύλη ξήρανσης με τεταγμένη την υγρασία του τροφίμου (w) ή την ελεύθερη υγρασία αυτού ($w-w_e$) και τεταγμένη το χρόνο ξήρανσης. Με αριθμητική διαφόρηση των πειραματικών δεδομένων προκύπτει ο ρυθμός ξήρανσης δηλαδή η μεταβολή της υγρασίας ως προς το χρόνο ξήρανσης (dw/dt) 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 Εικόνα 4. Σε αυτήν 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.[44]



Εικόνα 4. Καμπύλες ξήρανσης (α) και ρυθμού ξήρανσης (β)

Ο ρυθμός ξήρανσης είναι η απώλεια του βάρους προς ξήρανση προϊόντος σε ένα χρονικό διάστημα dt προς το χρονικό αυτό διάστημα. Στην αρχή, ο ρυθμός της ξήρανσης αυξάνεται, μετά σταθεροποιείται και τελικά πέφτει. Για το λόγο αυτό η διεργασία της ξήρανσης διακρίνεται σε τρεις φάσεις βάσει του ρυθμού ξήρανσης:

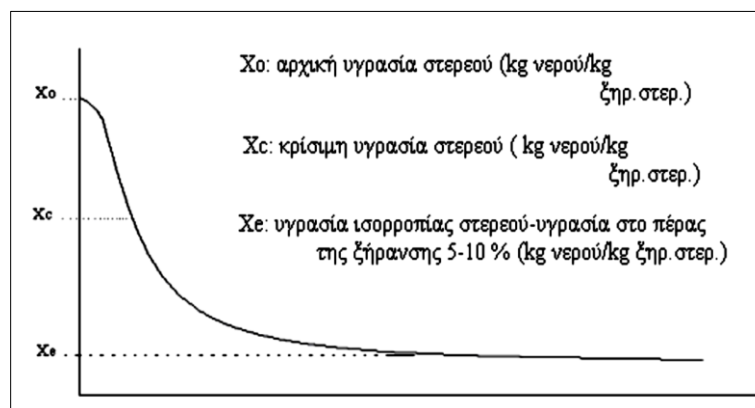
Πρώτη φάση – Αυξανόμενος ρυθμός ξήρανσης: Η φάση αυτή είναι μικρή (ίσως να μην εμφανιστεί και καθόλου) και έχει διάρκεια ίση με το χρόνο που απαιτείται για να εξισορροπηθεί η μεταφορά του ατμού του νερού έξω από το προϊόν με τη μεταφορά της θερμότητας προς αυτό.[43,60]

Δεύτερη φάση - Σταθερός ρυθμός 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.

Τρίτη φάση - Μειούμενος ρυθμός 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 μειούμενου ρυθμού ξήρανσης αρχίζει σε υγρασία χαμηλότερη από την κρίσιμη υγρασία και ο ρυθμός ξήρανσης σε αυτή μπορεί να μειώνεται γραμμικά με την υγρασία.[43,44,60]

Χαρακτηριστική καμπύλη ξήρανσης

Στην Εικόνα 5, παρουσιάζεται μία τυπική καμπύλη μεταβολής υγρασίας του στερεού με το χρόνο.



Εικόνα 5. Μεταβολή της υγρασίας του στερεού με το χρόνο

Η εξίσωση που περιγράφει το φαινόμενο της ξήρανσης είναι απλή (Εξίσωση 3), γεγονός ιδιαίτερα επιθυμητό στο σχεδιασμό ξηραντήρα, όπου απαιτούνται επαναληπτικοί υπολογισμοί.

$$-\frac{dX}{dt} = k \cdot (X - X_e) \quad [3]$$

Ολοκληρώνοντας έχουμε: $X = X_e + (X_0 - X_e) \cdot \exp(-k t) \quad [4]$

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

Άρα προκύπτει η εξίσωση της μεταβολής της θεωρητικής υγρασίας. Η εκθετική καμπύλη υγρασίας χρόνου αποτελεί τη χαρακτηριστική καμπύλη του φαινομένου (Εικόνα 5). [45]

3.1.5. Τύποι ξηραντήρων

Οι ξηραντήρες μπορούν να διακριθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τους αδιαβατικούς και τους μη αδιαβατικούς. Στους αδιαβατικούς ξηραντήρες η θερμότητα εξατμίσεως 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 περαιτέρω σε ξηραντήρες με ρεύμα αέρα, το οποίο συνήθως περνά υπεράνω της επιφάνειας του προς ξήρανση τροφίμου, και ξηραντήρες με

αιώρηση μικρότατων σταγονιδίων τροφίμου σε ρεύμα αέρα. Στους ξηραντήρες με ρεύμα αέρα το προϊόν μπορεί να βρίσκεται ακίνητο πάνω σε ράφια (θάλαμοι ξήρανσης, σήραγγες ξήρανσης) ή να μετακινείται συνεχώς δια μέσου του ξηραντήρα (ξηραντήρες με μεταφορική ταινία, περιστρεφόμενοι ξηραντήρες). Οι ξηραντήρες με αιώρηση σε αέρα περιλαμβάνουν τους ξηραντήρες με ψεκάσμό, 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 και οι θάλαμοι ξήρανσης υπό κατάψυξη που είναι και αυτοί ξηραντήρες κενού.[44]

3.1.6. Μέθοδοι ξήρανσης

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιούνται δύο μέθοδοι ξήρανσης του γεωργικού παραπροϊόντος που μελετάται. Οπότε, εκτενής αναφορά γίνεται για τις συγκεκριμένες δύο μεθόδους. Γενικά, οι μέθοδοι ξήρανσης έχουν αναφερθεί ονομαστικά παραπάνω.

Υπό την προϋπόθεση ότι η θερμική ξήρανση πραγματοποιείται πολύ αργά σε συνθήκες περιβάλλοντος, οι εγκαταστάσεις ξήρανσης επιδιώκουν να επιταχύνουν τη διεργασία προκειμένου να επιτευχθεί κατάλληλος ρυθμός ξήρανσης. Με άλλα λόγια να παράσχει στο προϊόν περισσότερη θερμότητα από ότι είναι διαθέσιμη σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Η διαδικασία της ξήρανσης μπορεί να διεξαχθεί με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως η ηλιακή ενέργεια. Η θερμική ενέργεια συνήθως παρέχεται είτε με προθέρμανση του ρεύματος αέρα σε επαφή με το δείγμα του προϊόντος ή με άμεση έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία (ή επίσης και από τις δύο ενέργειες ταυτόχρονα).[46]

3.1.6.1. Επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση

Η φυσική ηλιακή ξήρανση χρησιμοποιείται εδώ και αιώνες για την ξήρανση αγροτικών προϊόντων ως μέσο διατήρησής τους. Η ηλιακή ενέργεια και το χαμηλό κόστος κατασκευής των απλών ξηραντήρων καθιστούν τη μέθοδο αυτή ιδανική για την επεξεργασία και συντήρηση πολλών γεωργικών προϊόντων, όπως σπόρους, φρούτα και λαχανικά, και γεωργικών παραπροϊόντων, όπως απόβλητα ελαιολιτριβείων. Στην περίπτωση όμως ηλιακής ξήρανσης σε ελεύθερο χώρο παρουσιάζονται πολλά προβλήματα και περιορισμοί, όπως υψηλό κόστος εργασίας, απαιτήσεις χώρου, αδυναμία ελέγχου της διεργασίας και ύπαρξη ανεπιθύμητων βιοχημικών και μικροβιολογικών αντιδράσεων.

Θεωρείται μια φυσική εμπειρική μέθοδος ξήρανσης μολονότι είναι ιδιαίτερα ασταθής και δε θεωρείται επιστημονικά τεκμηριωμένη. Αποτελεί ουσιαστικά μια ειδική μέθοδο της άμεσης ξήρανσης με συναγωγή και χρησιμοποιείται σε ειδικές περιπτώσεις. Σήμερα, χρησιμοποιείται μια παραλλαγή αυτής της μεθόδου τεχνητής ξήρανση σε ηλιακά ξηραντήρια, με ελεγχόμενες συνθήκες.[47,49,61]

Υπάρχουν διάφορων ειδών ξηραντήρες οι οποίοι διακρίνονται στους άμεσους και εμμέσους. Στους ξηραντήρες έμμεσης ηλιακής ακτινοβολίας, η ενέργεια παρέχεται από ηλιακούς συλλέκτες, οι οποίοι συλλέγουν την ηλιακή ενέργεια και την μετατρέπουν σε θερμική σε συστήματα νερού ή αέρα. Από την άλλη, στους ξηραντήρες άμεσης ηλιακής

ξήρανσης, η ενέργεια προέρχεται απευθείας από την ηλιακή ακτινοβολία μέσω μιας διαφανούς επιφάνειας ή με τη χρήση ηλεκτρικών λαμπτήρων οι οποίοι προσομοιάζουν την ηλιακή ακτινοβολία. Γενικά, είναι απλές κατασκευές μεσαίας δυναμικότητας, που μπορούν να μορφοποιηθούν και να προσαρμοστούν στην ποσότητα, τα χαρακτηριστικά και το είδος της ξήρανσης.[49,62]

Η ηλιακή ενέργεια αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και μπορεί να παίξει αποτελεσματικό ρόλο στην κάλυψη των ενεργειακών απαιτήσεων. Σε σχέση με άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως ο αέρας και το νερό, η ηλιακή ενέργεια είναι η πιο αξιόπιστη και περιβαλλοντικά φιλική πηγή ενέργειας. Στην περίπτωση που αποθηκεύεται σε ηλιακούς συλλέκτες, μπορεί να ελαχιστοποιήσει το χάσμα μεταξύ προσφοράς και ζήτησης ενέργειας. Σε πολλές αναπτυσσόμενες χώρες, η αποτελεσματική και αποδοτική χρήση τέτοιου είδους ξηραντήρων, ακόμα και όταν οι συνθήκες εμποδίζουν την άμεση ηλιακή έκθεση, διαδραματίζουν ζωτικό ρόλο στην αποκατάσταση της ζήτησης για καύσιμα. Επομένως, σε περιοχές με έντονη και συνεχή ηλιοφάνεια χρησιμοποιείται ευρέως για την ξήρανση πολλών γεωργικών προϊόντων.[63,64]

Ωστόσο, παρά το γεγονός ότι είναι φτηνή και περιβαλλοντικά φιλική, παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα. Σε πολλές περιπτώσεις, η τελική ποιότητα του ξηραμένου προϊόντος δεν πληροί τα διεθνή στάνταρ. Η έκθεση των προϊόντων σε εξωτερικό περιβάλλον, μπορεί να αλλοιώσει την ποιότητα και την ποσότητα τους γιατί έρχονται σε επαφή με τη βροχή, τον αέρα, την υγρασία και τη σκόνη αλλά και με έντομα, πτηνά και ζώα, που προσβάλλουν την επιφάνειά τους. Έτσι, δημιουργείται η ανάγκη για εργαστηριακή επεξεργασία πριν την αποθήκευσή των προϊόντων. Επίσης, η πρόοδος της διαδικασίας εξαρτάται πλήρως από την τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Όταν αυτές δεν είναι ευνοϊκές, π.χ. σε μέρες με χαμηλή ηλιοφάνεια, σε υγρές περιόδους ή κατά τη διάρκεια της νύχτας μπορεί να έχουμε απορρόφηση υγρασίας από το προϊόν ή να πραγματοποιηθούν ανεπιθύμητες ενζυμικές αντιδράσεις και ανάπτυξη μικροοργανισμών με αποτέλεσμα την αλλοίωση της ποιότητας του.

Τα παραπάνω εμπόδια, στις περισσότερες περιπτώσεις, μπορούν να αντιμετωπιστούν εύκολα με την εφαρμογή τεχνητής ξήρανσης σε ηλιακά ξηραντήρια έμμεσου και άμεσου τύπου, όπου και πάλι μπορεί να γίνει χρήση της ηλιακής ενέργειας σε ελεγχόμενες συνθήκες. Οι ελεγχόμενες συνθήκες συμβάλουν στην διατήρηση της υγιεινής των προϊόντων καθώς είναι προστατευμένα από τη σκόνη, τη βροχή, τα έντομα και τα τρωκτικά. Έτσι σημειώνεται βελτίωση της ποιότητας και τη μείωση της διάρκειας της διαδικασίας ξήρανσης και η μέθοδος εφαρμόζεται στο γεωργικό τομέα, με θετικά αποτελέσματα. Ακόμα, με τη χρήση σύγχρονων συστημάτων ελέγχου, η αποδοτικότητα των ηλιακών ξηραντήρων αυξάνεται και η εφαρμογή τους μπορεί να επεκταθεί και σε άλλα προϊόντα. Η αύξηση της τιμής των συμβατικών καυσίμων που παρατηρείται τελευταία και η αναμενόμενη διατήρηση των τιμών σε υψηλά επίπεδα τα προσεχή έτη σε συνδυασμό με τα περιβαλλοντικά προβλήματα που συνεπάγεται η χρήση τους, κάνει ελκυστική τη χρήση της ηλιακής ενέργειας, για την ξήρανση διαφόρων προϊόντων, εφόσον οι αναγκαίες θερμοκρασίες για την ξήρανση είναι εύκολα επιτεύξιμες.[47, 50-52]

Πρόσφατα, η συγκεκριμένη μέθοδος ξεκίνησε να χρησιμοποιείται για την επεξεργασία αποβλήτων γεωργικής προέλευσης. Σε αυτό συνέβαλε ότι η διαδικασία είναι εύκολη και δεν απαιτεί εξειδικευμένο προσωπικό. Επιπλέον, ότι η έκλυση διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) παραμένει σε χαμηλά επίπεδα καθώς δε χρησιμοποιούνται ορυκτά καύσιμα και η χρήση ηλεκτρικής ενέργειας είναι μικρή.[53]

3.1.6.2. Ξήρανση σε ρεύμα αέρα

Η ξήρανση σε ρεύμα αέρα είναι μια από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες διαδικασίες για την επεξεργασία γεωργικών προϊόντων και ιδιαίτερα παραπροϊόντων. Προσφέρει αποξηραμένα προϊόντα με εκτεταμένη διάρκεια ζωής. Η διαδικασία της ξήρανσης γενικά απαιτεί τη χρήση ενέργειας υψηλού κόστους αλλά και τη διαμόρφωση κατάλληλων συνθηκών λειτουργίας. Τα παραπάνω είναι ζωτικής σημασίας για την εξασφάλιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος αλλά για τον περιορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Το προς ξήρανση υλικό εκτίθεται σε ένα θερμό ρεύμα αέρα συνεχούς ροής με αποτέλεσμα την εξάτμιση του περιεχόμενου νερού από το στερεό υλικό. Η απομάκρυνση του ατμού γίνεται από το ρεύμα αέρα. Η θερμοκρασία ξήρανσης μεταβάλλει τα αρχικά χαρακτηριστικά του προϊόντος, γεγονός που οδηγεί σε αλλαγές όσον αφορά την ποιότητα και την ασφάλεια των υλικών τροφίμων.[54,55]

Πιο συγκεκριμένα, το φαινόμενο που λαμβάνει χώρα είναι η ταυτόχρονη μεταφορά θερμότητας και μάζας, και επηρεάζεται από διάφορες εσωτερικές και εξωτερικές συνθήκες, όπως τις ιδιότητες των υλικών και τις συνθήκες του αέρα. Πολλά πορώδη υλικά εμφανίζουν δύο κύριες περιόδους κατά τη διάρκεια της ξήρανσης: την περίοδο με σταθερό ρυθμό ξήρανσης και την περίοδο με μειούμενο ρυθμό ξήρανσης. Η δεύτερη περίοδος είναι η πιο σημαντική στη διαδικασία της ξήρανσης και οι μηχανισμοί δράσης της είναι πιο πολύπλοκοι.[27]

Η απουσία νερού και οι χαμηλές θερμοκρασίες που απαιτεί η διεργασία αποτρέπουν τις αλλοιώσεις και τις μικροβιακές δράσεις. Ως αποτέλεσμα το τελικό αποξηραμένο προϊόν να έχει εξαιρετική ποιότητα και μπορεί να τυποποιηθεί και να αποθηκευτεί. Οι συνθήκες που επικρατούν είναι ατμοσφαιρικές ή κενό.[55,60]

Η ξήρανση σε ρεύμα αέρα δειγμάτων εδάφους προκαλεί ταχεία διακοπή της μικροβιακής δραστηριότητας και είναι ένα χρήσιμο μέσο για την αποθήκευση δειγμάτων εδάφους και την τυποποίηση των πειραμάτων, όπως τα επίπεδα υγρασίας που μπορούν να ελεγχθούν με ακρίβεια. Επιπλέον, η ξήρανση στον αέρα μπορεί να μειώσει σημαντικά τη μεταβλητότητα εντός δειγμάτων εδάφους. Πολλοί συγγραφείς έχουν ερευνήσει τις επιδράσεις του αέρα ξήρανσης για τις δραστηριότητες ενζύμων του εδάφους.[56]

Αν και αυτή η τεχνική ξήρανσης μπορεί να στοιχίσει 4 έως 8 φορές λιγότερο από άλλες μεθόδους και το τελικό αποξηραμένο προϊόν έχει μακρά διάρκεια ζωής, σε ορισμένες περιπτώσεις παρουσιάζει κάποιες ανεπιθύμητες δράσεις. Η ποιότητα του τελικού προϊόντος μπορεί να είναι πολύ χαμηλότερη από την αρχική, με δραστική μείωση του όγκου, με παραμόρφωση και με αλλαγή του χρώματος.[57]

3.2. Εκχύλιση

3.2.1. Εισαγωγή

Η εκχύλιση αποτελεί την πλέον διαδεδομένη μέθοδο παραλαβής βιοδραστικών ενώσεων από μια στερεή ή υγρή πρώτη ύλη. Το εύρος των πρώτων υλών είναι μεγάλο και εκτείνεται από βακτήρια, μύκητες, φύκη έως υλικά φυσικής προέλευσης.[65,68]

Για να επιτευχθεί ένας διαχωρισμός πρέπει το προσδιοριζόμενο συστατικό και τα συνυπάρχοντα συστατικά να διαφέρουν σημαντικά τουλάχιστον σε μία φυσική ή χημική ιδιότητα. Ο διαχωρισμός πρέπει να είναι σωστά σχεδιασμένος ώστε να μην οδηγεί σε μερική απώλεια του προσδιοριζόμενου συστατικού ή σε ατελή απομάκρυνση των συνυπαρχόντων ουσιών.[65,69]

Σκοπός των εφαρμοζόμενων μεθόδων διαχωρισμού αποτελεί η βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών οι οποίες θα οδηγήσουν στη μεγιστοποίηση των υφιστάμενων διαφορών μεταξύ του προσδιοριζόμενου συστατικού και των υπολοίπων ουσιών και έτσι στον αποτελεσματικότερο διαχωρισμό τους. Οι μέθοδοι διαχωρισμού χρησιμοποιούνται και ως μέθοδοι προετοιμασίας του δείγματος, αλλά και ως αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού. Χαρακτηριστικά παραδείγματα μεθόδων αποτελούν η διήθηση, η φυγοκέντρηση, η απόσταξη, η ιοντοεναλλαγή, η εκχύλιση και η χρωματογραφία.[65]

Στις περισσότερες βιομηχανικές διεργασίες, η διεργασία της εκχύλισης αφορά στην εκχύλιση στερεού-υγρού, η οποία καλείται και έκπλυση, και δευτερευόντως στην εκχύλιση υγρού-υγρού. Στην εκχύλιση στερεού (έκπλυση) ένα ή περισσότερα συστατικά του στερεού υλικού απομακρύνεται χρησιμοποιώντας κατάλληλο διαλύτη. Η παρασκευή ενός αφεψήματος (καφέ, τσάι, κλπ), η παραλαβή ενός αρώματος, μιας χρωστικής ή μιας δραστικής φαρμακευτικής ουσίας από μια φυτική πρώτη ύλη, η εκχύλιση της ζάχαρης από τα ζαχαρότευτλα με διαλυτή νερό και η εκχύλιση του λαδιού από τους ελαιούχους σπόρους με οργανικό διαλύτη είναι κάποια παραδείγματα.[65-67]

Στην εκχύλιση υγρού-υγρού απομακρύνεται ένα ή περισσότερα συστατικά από μια υγρή φάση σε μια δεύτερη, στην οποία παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα. Οι δύο φάσεις είναι μερικώς αναμίξιμες και η αποτελεσματικότητα της διεργασίας εξαρτάται από την καλή επαφή μεταξύ αυτών, όπως και στην εκχύλιση στερεού-υγρού. Εκχυλίσεις υγρού-υγρού χρησιμοποιούνται κυρίως για απομάκρυνση ανεπιθύμητων συστατικών, π.χ. για καθαρισμό λιπαρών.

Είναι μία από τις σημαντικότερες μεθόδους διαχωρισμού με ευρύτατη εφαρμογή σε μεγάλη ποικιλία συστατικών και δειγμάτων. Η ευρεία χρήση της οφείλεται στην ταχύτητα εκτέλεσης, στην απλότητα και το χαμηλό κόστος, καθώς και στη δυνατότητα εφαρμογής της στη μικρο- και μακρο- ανάλυση ουσιών.[65,66]

3.2.2. Χαρακτηριστικά εκχύλισης ενός στερεού τροφίμου

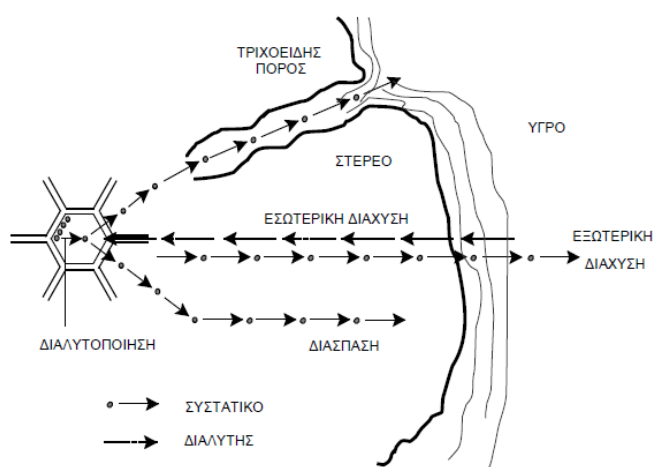
Η εκχύλιση (έκπλυση) συστατικών από ένα στερεό είναι μια πολύ πιο σύνθετη διεργασία από τη μεταφορά μάζας μέσω της διεπιφάνειας στερεού-υγρού. Στις περισσότερες περιπτώσεις είτε το «στερεό» υλικό περιέχει από τη φύση του μία υγρή φάση είτε εμποτίζεται από το διαλύτη, έτσι ώστε η διάχυση της υγρής φάσης στο στερεό είναι ένας

καθοριστικός μηχανισμός για τη μεταφορά μάζας στην όλη διεργασία. Στην πραγματικότητα πρόκειται για μια διεργασία μεταφοράς πολλών συστατικών, συχνά μέσω περισσότερο από δύο διακριτών φάσεων, υπό μη μόνιμες συνθήκες. Οι συνήθεις διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι το νερό, η μεθανόλη, η αιθανόλη (ή μίγματα νερού-αιθανόλης), το εξάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα.

Οι εκχυλίσες αιθέριων ελαίων, φυτικών φαρμακευτικών ουσιών, καθώς και η κατεργασία τροφίμων και γενικά προϊόντων βιομάζας, αποτελούν διεργασίες διαχωρισμού και καθαρισμού συστατικών υψηλού κόστους. Η εκχύλιση βιοδραστικών ενώσεων, πχ φαινολών, από φυτικές πρώτες ύλες που είναι ανεπεξέργαστες ή ξηρές, είναι το πρώτο βήμα για την χρησιμοποίησή τους στην παρασκευή συμπληρωμάτων διατροφής, φαρμακευτικών και καλλυντικών προϊόντων καθώς και στη χρήση τους ως συστατικά τροφίμων.[70,73]

Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης η συγκέντρωση του εκχυλιζόμενου συστατικού στο στερεό μεταβάλλεται οδηγώντας σε μη μόνιμες συνθήκες. Όταν ο διαλύτης έρθει σε επαφή με το στερεό πραγματοποιείται μια σειρά από βήματα που επηρεάζουν το διαχωρισμό του συστατικού από το στερεό και την παραλαβή του στον κύριο όγκο του διαλύτη (Σχήμα 1). Τα βήματα αυτά περιλαμβάνουν:[67,71]

1. Είσοδο του διαλύτη στη μήτρα του στερεού
2. Διαλυτοποίηση του συστατικού
3. Μεταφορά του συστατικού προς το εξωτερικό της μήτρας του στερεού
4. Μεταφορά του συστατικού από την εξωτερική επιφάνεια του στερεού, μέσω του στατικού υμένα που περιβάλλει το στερεό, προς τον κύριο όγκο του διαλύτη
5. Μετακίνηση του συστατικού με τον κύριο όγκο του διαλύτη
6. Διαχωρισμό του εκχυλίσματος (διαλύτης και διαλυμένο συστατικό) από το στερεό



Σχήμα 1. Σχηματική απεικόνιση της εκχύλισης συστατικού από στερεά σωματίδια με χρήση διαλύτη (Πηγή: 67)

3.2.3. Διαδικασία εκχύλισης, Ρυθμός εκχύλισης

Επειδή τα παραπάνω βήματα πραγματοποιούνται με διαφορετικούς ρυθμούς, και μερικές φορές διαδοχικά, ο ρυθμός εκχύλισης καθορίζεται από το βήμα που ακολουθεί το βραδύτερο ρυθμό. Το ελέγχον βήμα ή στάδιο συνήθως η μεταφορά στο εσωτερικό του στερεού.

Η εκχύλιση στερεού-υγρού στις περισσότερες περιπτώσεις ελέγχεται από τη διάχυση στο εσωτερικό του στερεού, όπως προαναφέρθηκε, εκτός από τις περιπτώσεις πολύ μικρών σωματιδίων, ανεπαρκούς ανάδευσης ή παρουσίας μεμβράνης. Η μικροδομή του υλικού παίζει σημαντικό ρόλο στο ρυθμό και στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης. Το ανακτώμενο συστατικό μπορεί να βρίσκεται μέσα στα κύτταρα ή στον εξωκυτταρικό χώρο. Στην πρώτη περίπτωση τα κυτταρικά τοιχώματα και οι μεμβράνες συγκράτησης των κυττάρων αποτελούν την κύρια συνήθως αντίσταση στη διάχυση. Επιπλέον, πρέπει να έχει μεγάλη διαλυτότητα στο διαλύτη επιλογής, σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά του στερεού υλικού που δεν πρέπει να διαλύονται κατά την εκχύλιση. Αυτό όμως δεν επιτυγχάνεται πάντα και για το λόγο αυτό η έρευνα έχει επικεντρωθεί στη βελτιστοποίηση των συνθηκών εκχύλισης (αναλογία διαλύτη-στερεού υλικού, κοκκομετρία, ροή διαλύτη, θερμοκρασία, πίεση, χρονική διάρκεια εκχύλισης), προκειμένου να αυξηθεί η ανάκτηση των συστατικών από παραπροϊόντα επεξεργασίας τροφίμων φυτικής προέλευσης.[67,72]

Πριν την εκχύλιση, προηγείται η άλεση του στερεού υλικού σε μικρότερα σωματίδια ώστε να αυξηθεί η επιφάνεια επαφής και να μειωθεί η απόσταση διάχυση, και τελικά να αυξηθεί ο ρυθμός διάχυσης. Όσο το μέγεθος των σωματιδίων μικραίνει, τα σπασμένα εξωτερικά κύτταρα αποτελούν μεγαλύτερο ποσοστό των συνολικών κυττάρων του σωματιδίου και ο ρυθμός εκχύλισης αυξάνει επί πλέον. Η μείωση όμως σε πολύ μικρά μεγέθη δυσκολεύει την κίνηση του υγρού και απαιτεί μεγάλη διαφορά πίεσης στον εκχυλιστήρα. Επίσης τα πολύ μικρά σωματίδια διαχωρίζονται δύσκολα από το υγρό μετά την εκχύλιση.

Ο ρυθμός με τον οποίο ένα συστατικό μεταφέρεται από τη στερεά φάση στην υγρή εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως το μέγεθος των σωματιδίων του στερεού, το είδος του διαλύτη, η θερμοκρασία και η ανάδευση του υγρού.

Το μέγεθος των σωματιδίων επιδρά στο ρυθμό εκχύλισης με δύο τρόπους: Η μείωση του μεγέθους αυξάνει την επιφάνεια επαφής στερεού-υγρού και μειώνει την απόσταση μέσα στο σωματίδιο διαμέσου της οποίας πρέπει να διαχυθεί ένα συστατικό για να φτάσει στην επιφάνεια, επομένως αυξάνει το ρυθμό εκχύλισης. Το είδος του διαλύτη είναι πολύ σημαντικό σε κάθε διεργασία εκχύλισης. Γενικά πρέπει να επιλέγεται διαλύτης που είναι εκλεκτικός για το συστατικό που πρέπει να απομακρυνθεί, και να έχει μικρό ιξώδες για να εξασφαλίζεται καλή κυκλοφορία.

Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της διαλυτότητας του συστατικού στο διαλύτη. Επίσης στην εκχύλιση στερεού-υγρού, οι συντελεστές διάχυσης του διαλύτη στο στερεό αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας. Η έντονη ανάδευση στην εκχύλιση στερεού-υγρού διευκολύνει τη διάχυση και μειώνει την αντίσταση στη μεταφορά μάζας στη διεπιφάνεια. Στην εκχύλιση υγρού-υγρού, εντονότερη ανάδευση οδηγεί σε καλύτερη επαφή μεταξύ των δύο υγρών φάσεων και μεγαλύτερο ρυθμό εκχύλισης.[67]

3.2.4. Είδη εκχύλισης

Αναφορικά, τα κυριότερα είδη της εκχύλισης είναι: [45]

- Συμβατική εκχύλιση
- Εκχύλιση με τη μέθοδο Soxhlet
- Εκχύλιση με Μικροκύματα
- Εκχύλιση με Υπέρηχους
- Υπερκρίσιμη εκχύλιση

3.2.5. Μέθοδοι εκχύλισης

Η επιλογή της μεθόδου για να εξαχθούν τα ενεργά συστατικά με μέγιστη απόδοση και υψηλότερη καθαρότητα εξαρτάται κυρίως από τη φύση των ενώσεων και τη θερμική σταθερότητα καθώς και τη φύση της πρώτης ύλης.

Τα συστατικά των φυσικών υλικών, όπως είναι οι φυτικοί σε ζωικοί ιστοί, έχουν ευρύ φάσμα πολικότητων και έτσι πρέπει να γίνει επιλογή των διαλυτών σωστής πολικότητας. Οι μη πολικές ενώσεις, όπως τα λίπη, τα κεριά και μερικά στεροειδή, μπορούν να εκχυλιστούν από μη πολικούς διαλύτες, όπως ο πετρελαϊκός αιθέρας. Η μεθανόλη, ένας διαλύτης της μεσαίας-υψηλής πολικότητας, χρησιμοποιείται για την εκχύλιση χρωστικών ουσιών, των αλκαλοειδών, των τανινών, των φλαβονοειδών, των φαινολικών και άλλων πολικών ενώσεων. Τέλος, το νερό εκχυλίζει τις πολύ πολικές ενώσεις, όπως τα άλατα, τα μικρά σάκχαρα και οι πρωτεΐνες.[99]

Ακολούθως, το εκχύλισμα φυγοκεντρείται και διηθείται για να απομακρυνθεί το στερεό υπόλειμμα και τελικά, μετά την απομάκρυνση του διαλύτη, χρησιμοποιείται ως πρόσθετο τροφίμων, συμπλήρωμα διατροφής, ή για την παρασκευή λειτουργικών τροφίμων.[72]

3.2.5.1. Απλή συμβατική μέθοδος

Μια μέθοδος απλής εκχύλισης ενός στερεού είναι η ανάδευση της ουσίας με ένα διαλύτη και στη συνέχεια απόχυση ή διήθηση του μίγματος. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται σε πρώτη ύλη που έρχεται σε επαφή με το διαλύτη. Για μικρές ποσότητες ουσίας η διαδικασία αυτή μπορεί να γίνει σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα με προσαρμοσμένο ένα μακρύ γυάλινο σωλήνα σαν κάθετο ψυκτήρα και η εργασία αυτή να επαναληφθεί πολλές φορές.

Εναλλακτικά, η στερεή ουσία (κονιοποιημένη) μπορεί να αφεθεί για εκχύλιση σε επαφή με έναν κατάλληλο διαλύτη (ομογενοποίηση) σε μια πωματισμένη φιάλη για κάποιο χρονικό διάστημα. Άλλη τεχνική περιλαμβάνει την ανακίνηση της δεξαμενής εκχύλισης, η οποία περιέχει το διαλύτη και το στερεό φυτικό υλικό.

Οι συνιστώμενοι χρόνοι συμβατικής εκχύλισης ποικίλουν από μερικά λεπτά έως αρκετές ώρες ανάλογα με τη φύση της διαλυτής ουσίας και την επιθυμητή απόδοση της διαδικασίας. Ακόμη, η διαδικασία μπορεί να υποβοηθηθεί με παράλληλη θέρμανση. Εντούτοις, η θέρμανση πρέπει να χρησιμοποιηθεί μόνο όταν οι ενώσεις που θα εκχυλιστούν είναι σταθερές σε υψηλές θερμοκρασίες. Τέλος, η ανάδευση εξασφαλίζει τη διασπορά των σωματιδίων του υλικού στο διαλύτη και επιταχύνει τη διαδικασία καθώς

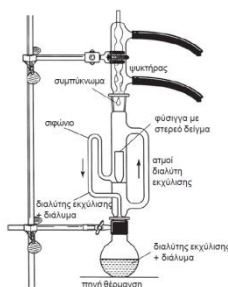
ευνοεί τη διάχυση των εκχυλισμένων συστατικών αποφεύγοντας τον υπερκορεσμό λόγω της άμεσης γειννίας με την επιφάνεια του στερεού.[66,72]

Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι οι υψηλές θερμοκρασίες και η χρονική διάρκεια αυξάνουν την παραγωγικότητα της. Από την άλλη, κάποια σημαντικά μειονεκτήματα της μεθόδου είναι: [66,72, 99]

- i) η μεγάλη κατανάλωση οργανικών διαλυτών και τα επακόλουθα στάδια του καθαρισμού και της συμπύκνωσης,
- ii) η υψηλή ενέργεια που απαιτείται για το διαχωρισμό του μίγματος διαλύτη-στερεού,
- iii) η σταδιακή μείωση του ρυθμού μεταφοράς μάζας, εφόσον ο διαλύτης εμπλουτίζεται συνεχώς με διαλυμένες ουσίες,
- iv) η παράλληλη εκχύλιση ανεπιθύμητων συστατικών
- v) η πιθανή αποικοδόμηση θερμοευαίσθητων συστατικών
- vi) η αποτελεσματικότητα και η απόδοση επηρεάζεται αρνητικά όταν το επιθυμητό συστατικό υπάρχει σε μικρό ποσοστό

3.2.5.2. Εκχύλιση με τη μέθοδο Soxhlet

Η εκχύλιση με τη μέθοδο Soxhlet είναι η πλέον διαδεδομένη εργαστηριακή (ή μικρής κλίμακας) τεχνική εκχύλισης. Η εκχυλιστική διάταξη Soxhlet χρησιμοποιείται στη συνεχή εκχύλιση (Εικόνα 6).



Εικόνα 6. Διάταξη Soxhlet για συνεχή εκχύλιση στερεού-υγρού

Ο διαλύτης εισάγεται σε μια σφαιρική φιάλη, η οποία τοποθετείται σε ένα μανδύα θέρμανσης ή άλλη συσκευή θέρμανσης. Το στερεό που θα εκχυλιστεί τοποθετείται σε έναν ειδικό πορώδη χάρτινο υποδοχέα (συνήθως φτιαγμένο από διηθητικό χαρτί) και αυτό τοποθετείται στο θάλαμο εκχύλισης. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: ο διαλύτης θερμαίνεται και οι ατμοί του ανέρχονται μέσω πλευρικού σωλήνα του θαλάμου εκχύλισης προς τον ψυκτήρα. Αφού συμπυκνωθούν ρέουν επί του χάρτινου υποδοχέα όπου βρίσκεται το στερεό και πραγματοποιείται η εκχύλιση. Όταν ο θάλαμος πληρωθεί με διαλύτη μέχρι το ύψος του σιφωνίου, γίνεται αυτόματα σιφωνισμός. Δηλαδή, το εκχύλισμα που προκύπτει αναρροφάται στη σφαιρική φιάλη και ο κύκλος επαναλαμβάνεται. Με τη συνεχή αυτή διαδικασία, επιτυγχάνεται εμπλουτισμός του διαλύτη με τα διαλυτά συστατικά του στερεού υλικού. Η διαδικασία αυτή (σιφωνισμοί) μπορεί να γίνει πολλές φορές και μπορεί να διαρκέσει ώρες. Συνήθως σταματάει όταν δεν παρατηρείται πια

αποχρωματισμός του στερεού υλικού στο θάλαμο, γεγονός που υποδεικνύει ότι έχει σταματήσει η εκχύλιση ουσιών και άρα η επιθυμητή ουσία έχει συγκεντρωθεί στο εκχύλισμα.[66,75]

Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του φυτικού ιστού (τη μήτρα) και από το μέγεθος των σωματιδίων, καθώς η εσωτερική διάχυση είναι το καθοριστικό στάδιο της εκχύλισης.[77]

Κάποια βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η συνεχής επαφή του οργανικού διαλύτη με το στερεό υλικό και η απουσία του σταδίου της διήθησης μετά την έκπλυση. Ακόμη, το γεγονός ότι η διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί πολλές φορές την καθιστά κατάλληλη για την παραλαβή και ελάχιστα διαλυτών ουσιών. Μειονεκτήματα της μεθόδου μπορούν να θεωρηθούν η πιθανή μεγάλη χρονική διάρκεια της εκχύλισης, η κατανάλωση μεγάλων όγκων διαλύτη και η απουσία ανάδευσης. Επίσης, επειδή η εκχύλιση πραγματοποιείται κοντά στο σημείο ζέσεως του διαλύτη για μεγάλο χρονικό διάστημα μπορεί να πραγματοποιηθεί αποσύνθεση θερμοευαίσθητων συστατικών. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί με τη χρήση διαλυτών με χαμηλό σημείο ζέσης.[66,72,76,99]

Σε γενικές γραμμές είναι αποτελεσματική μέθοδος εκχύλισης με καλές αποδόσεις έναντι άλλων συμβατικών τεχνικών. Οι πιο πρόσφατες τροποποιήσεις της τεχνικής έχουν στόχο τη βελτίωση της ως προς το χρόνο εκχύλισης, εισάγοντας τη χρήση βοηθητικών μορφών ενέργειας και την αυτοματοποίηση της εισαγωγής του δείγματος προς εκχύλιση.

Ονομαστικά, οι νέες τροποποιημένες μέθοδοι της μεθόδου αυτής είναι:[72,73]

1. Εκχύλιση Soxhlet υπό υψηλή πίεση
2. Αυτοματοποιημένη εκχύλιση Soxhlet
3. Εκχύλιση Soxhlet υποβοηθούμενη με υπερήχους
4. Εκχύλιση Soxhlet υποβοηθούμενη από μικροκύματα

3.2.5.3. Εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα

Τα μικροκύματα είναι περιοχή των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων με μήκος κύματος μεταξύ 0.1-100 εκατοστών. Οι αρχές της εκχύλισης με μικροκύματα είναι διαφορετικές από αυτές των συμβατικών μεθόδων εκχύλισης γιατί η εκχύλιση πραγματοποιείται σαν αποτέλεσμα μεταβολών στη δομή των κυττάρων λόγω των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων.[72,77]

Όταν τα μικροκύματα διέρχονται μέσω ενός υλικού, η ενέργειά τους απορροφάται από το υλικό και μετατρέπεται σε θερμική. Κατά την εκχύλιση με χρήση μικροκυμάτων, το στερεό υλικό και ο διαλύτης περιέχονται σε σφραγισμένο δοχείο εκχύλισης, γεγονός που επιτρέπει την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύτη πολύ πάνω από το σημείο βρασμού του. Η υγρασία στο εσωτερικό των κυττάρων εξατμίζεται με τη θερμότητα που παράγεται από τα μικροκύματα και έτσι αναπτύσσεται υψηλή πίεση στο κυτταρικό τοίχωμα. Αυτό οδηγεί σε μεταβολές στις φυσικές ιδιότητες των βιολογικών ιστών (κυτταρικό τοίχωμα και οργανίδια), βελτιώνει το πορώδες του βιολογικού υλικού και έτσι επιτρέπει την ευκολότερη διείσδυση του διαλύτη στο υλικό. Έτσι, μειώνεται ο χρόνος εκχύλισης και αυξάνεται η ανάκτηση των επιθυμητών συστατικών, δηλαδή η απόδοση της εκχύλισης.

Πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι το υλικό θερμαίνεται ομοιόμορφα εσωτερικά και εξωτερικά, οπότε τα προς ανάκτηση συστατικά εκχυλίζονται αποτελεσματικά με μικρότερη κατανάλωση ενέργειας και διαλύτη. Οι συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης είναι ελεγχόμενες προκαλώντας έτσι εκχύλιση της προσδιοριζόμενης ένωσης στο διαλύτη. Σε αντίθεση με άλλες μεθόδους, το δείγμα θερμαίνεται απευθείας, αφού το δοχείο δεν απορροφά την ακτινοβολία των μικροκυμάτων.[72,74]

Παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση με χρήση μικροκυμάτων είναι η ισχύς, η συχνότητα και ο χρόνος επίδρασης των μικροκυμάτων, καθώς επίσης και το ποσοστό υγρασίας, η κοκκομετρία του υλικού, τα χαρακτηριστικά του διαλύτη, η αναλογία στερεού-υγρού, η θερμοκρασία, η πίεση εκχύλισης και ο αριθμός των εκχυλίσεων.[72]

Μεταξύ των προαναφερομένων παραγόντων, ο πιο σημαντικός είναι ο διαλύτης. Η χρήση του κατάλληλου διαλύτη, δηλαδή αυτού που παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα ως προς τα επιθυμητά συστατικά, θα εξασφαλίσει μια πιο αποδοτική εκχύλιση. Η επιλογή του βασίζεται στη διαλυτότητα των συστατικών, τη διηλεκτρική σταθερά και στους παράγοντες σκέδασης/συντελεστές απωλειών του. Διαλύτες με μεγάλη διηλεκτρική σταθερά, π.χ. το νερό και άλλοι πολικοί διαλύτες (αιθανόλη, μεθανόλη), είναι ικανοί να απορροφούν μεγάλα ποσά ενέργειας από τα μικροκύματα και θεωρούνται συνήθως αποτελεσματικότεροι από τους μη πολικούς. Ο παράγων σκέδασης/συντελεστής απωλειών του διαλύτη (δηλαδή η αποτελεσματικότητα με την οποία οι διαφορετικοί διαλύτες θερμαίνονται κατά τη δράση των μικροκυμάτων) διαδραματίζει έναν εξίσου σημαντικό ρόλο.[72,77,78]

Παρόλο που το νερό ως διαλύτης έχει μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά από την αιθανόλη ή τη μεθανόλη, ο παράγων σκέδασης/συντελεστής απωλειών του νερού είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο παράγοντα των δύο άλλων διαλυτών και δεν επαρκεί για να απομακρυνθεί η εσωτερική υγρασία του υλικού και να αναπτυχθεί πίεση που ενεργοποιεί την εκχύλιση των επιθυμητών συστατικών. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο έχει διαπιστωθεί ότι η ανάκτηση φαινολικών ενώσεων βελτιώνεται στην αιθανόλη ή και τη μεθανόλη σε σχέση με το νερό. Επομένως, είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται διαλύτες με μεγάλη διηλεκτρική σταθερά και μεγάλο παράγοντα σκέδασης και αυτό επιτυγχάνεται με χρήση μιγμάτων νερού και άλλων διαλυτών (αιθανόλης ή μεθανόλης).[72]

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι ο χρόνος θέρμανσης του δείγματος. Σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους, η διάρκεια της εκχύλισης με μικροκύματα είναι μικρότερη και ποικίλει από μερικά λεπτά σε μερικές ώρες, αποφεύγοντας έτσι μια πιθανή αλλοίωση ή οξειδωση λόγω της θερμότητας.[20, 28] Επίσης, ύστερα από μελέτη παρατηρήθηκε ότι η αύξηση του χρόνου εκχύλισης έχει μικρό αντίκτυπο στην απόδοση της εκχύλισης. Έτσι, εξασφαλίζεται η σταθερότητα των ενώσεων-στόχων που είναι θερμοευαίσθητες.[77]

Η εκχύλιση με χρήση μικροκυμάτων μελετήθηκε κυρίως στην ανάκτηση συστατικών με αντιοξειδωτική δράση, όπως φαινολικών ενώσεων με πολικό χαρακτήρα. Για την επεξεργασία φυσικών προϊόντων, που περιέχουν συστατικά ιδιαίτερα ευαίσθητα σε θερμικές καταπονήσεις, είναι επιθυμητό η εκχύλιση να πραγματοποιηθεί σε ήπιες και ταυτόχρονα αποδοτικές συνθήκες που θα ελαχιστοποιούν πιθανές αλλοιώσεις. [72,74]

Για την περαιτέρω βιομηχανική εφαρμογή της εκχύλισης με χρήση μικροκυμάτων πρέπει να βελτιωθούν δύο σημαντικοί περιορισμοί της μεθόδου που είναι: α) η ανάκτηση μη πολικών συστατικών και β) η τροποποίηση της χημικής δομής των εκχυλιζόμενων συστατικών που πιθανά μεταβάλλει τη βιοδραστικότητά τους και άρα περιορίζει και την εφαρμογή τους.

Κάποια πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι πλήρεις εκχυλίσεις μπορούν να ολοκληρωθούν σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα, ίσως και λεπτά. Αυτό οδηγεί σε σημαντική μείωση της ποσότητας του διαλύτη αλλά και την κατανάλωσης ενέργειας και απλοποιεί τη διαδικασία και το χειρισμό. Ακόμη, πετυχαίνει υψηλότερη καθαρότητα τελικού προϊόντος και εξαλείφει την μετέπειτα επεξεργασία των λυμάτων. Πολλές κατηγορίες φυσικών προϊόντων, όπως τα αιθέρια έλαια, βιοδραστικές ενώσεις από βότανα, GTPs και καφεΐνη καθώς και περιβαλλοντικοί ρύποι έχουν επαρκώς εκχυλιστεί.[79-81]

Πρόσφατα, η εκχύλιση με μικροκύματα έχει εφαρμοστεί για την εκχύλιση φυσικών συστατικών από φυτά, για την εξαγωγή λιπαρών και θρεπτικών συστατικών, φαινολών, αντιοξειδωτικών, για προ-επεξεργασία πριν από χρωματογραφική ανάλυση και σαν μέθοδος εκχύλισης αιθέρων ελαίων.[74]

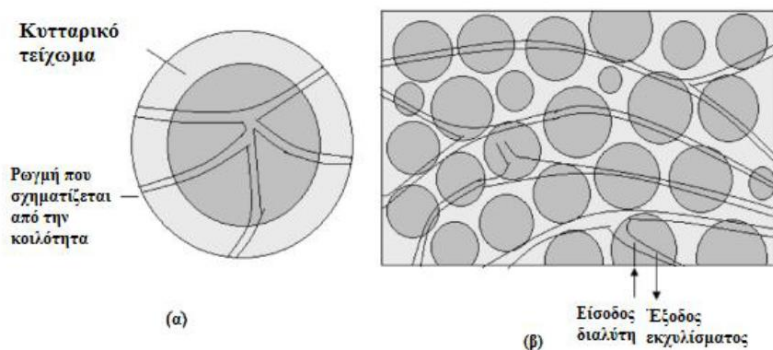
3.2.5.4. Εκχύλιση υποβοηθούμενη με υπερήχους

Η εκχύλιση με χρήση υπερήχων αποτελεί εναλλακτική εφαρμογή της συμβατικής εκχύλισης με οργανικούς διαλύτες γιατί είναι ταχύτερη και παρέχει καλύτερη ανάκτηση των βιοδραστικών συστατικών με μικρότερη κατανάλωση διαλυτών. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου σχετίζεται με το φαινόμενο που ονομάζεται ακουστική σπηλαίωση. Κατά τη διάδοση των υπερήχων δημιουργούνται στο υγρό κοιλότητες ή μικροφουσαλίδες. Οι φουσαλίδες αυτές απορροφούν ενέργεια από τα ηχητικά κύματα και κατά τη διάρκεια των κύκλων διαστολής αναπτύσσονται, ενώ κατά τη διάρκεια του κύκλου συμπίεσης επανασυμπίεζονται. Υπό ακραίες συνθήκες πίεσης (της τάξεως εκατοντάδων ατμοσφαιρών) και θερμοκρασίας (περίπου 5000 K), οι φουσαλίδες μπορεί να υποστούν περαιτέρω διάσπαση ή να καταρρεύσουν. Έτσι, η ενδόρρηξη των φουσαλίδων πλήττει την επιφάνεια του στερεού υλικού και διασπά τα κύτταρα προκαλώντας την απελευθέρωση των επιθυμητών συστατικών.

Η χρήση των υπερήχων αυξάνει την εκχυλιστική ικανότητα λόγω της διάδοσης των ωστικών κυμάτων των υπερήχων διαμέσου του διαλύτη και στα επακόλουθα φαινόμενα σπηλαίωσης. Ο μηχανισμός που ελέγχει την εκχύλιση στηρίζεται στις μηχανικές και θερμικές επιδράσεις που οδηγούν στη διάρρηξη των κυτταρικών τοιχωμάτων, στη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων και στην ενισχυμένη μεταφορά μάζας μέσω των κυτταρικών μεμβρανών.

Η ενδόρρηξη των φουσαλίδων σπηλαίωσης προκαλεί μακρο-στροβιλισμό, συγκρούσεις υψηλής ταχύτητας μεταξύ των σωματιδίων και διαταραχή σε μικροπορώδη σωματίδια της βιομάζας, φαινόμενα που επιταχύνουν τη στροβιλώδη και την εσωτερική διάχυση. Λόγω του περιορισμένου χώρου που διαθέτουν οι φουσαλίδες για να διασταλούν, οι περισσότερες διασπώνται ασύμμετρα στα δοχεία, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ρευμάτων ροής του διαλύτη («μικρο-ροών») που συνοδεύονται από έντονο στροβιλισμό. Οι κοιλότητες στην επιφάνεια του προϊόντος «δέχονται την επίθεση» των μικρο-ροών με αποτέλεσμα την αποφλοίωση της επιφάνειας, τη διάβρωση και τη διάσπαση των σωματιδίων. Η εκχύλιση με

χρήση υπερήχων επιτυγχάνει τη διάρρηξη του κυτταρικού τοιχώματος και τη διαλυτοποίηση των ανακτώμενων συστατικών στο διαλύτη αποτελεσματικά και σε σύντομο χρόνο. Ο μηχανισμός της λύσης του κυτταρικού τοιχώματος απεικονίζεται στο Σχήμα 2.



Σχήμα 2. Μηχανισμός της λύσης του κυτταρικού τοιχώματος (α) λύση του κυτταρικού τοιχώματος λόγω της δημιουργίας ρωγμής στην κοιλότητα (β) διάχυση του διαλύτη μέσα στη δομή του κυττάρου (Πηγή: Shirsath et al.,2012)

Λόγω της δημιουργίας κοιλοτήτων, οι ρωγμές που δημιουργούνται στο κυτταρικό τοίχωμα αυξάνουν τη διαπερατότητα των φυτικών ιστών και διευκολύνουν την είσοδο του διαλύτη στο εσωτερικό του υλικού καθώς και την έκπλυση των εκχυλιζόμενων συστατικών. Πέραν όμως ενός ορίου, παρατηρείται απώλεια της ενέργειας των υπερήχων γιατί δεν σημειώνεται περαιτέρω αύξηση της απόδοσης, λόγω αποκατάστασης ισορροπίας στην εκχύλιση. Προκειμένου η όλη διαδικασία της εκχύλισης να καταστεί οικονομικά εφικτή θα πρέπει να ληφθούν υπόψη όλοι οι προαναφερόμενοι παράγοντες.[72,82,83]

Η στροβιλώδης και ακουστική ροή αυξάνουν σημαντικά τους συντελεστές μεταφοράς μάζας στερεού-υγρού λόγω επιδράσεων μικροκλίμακας στο σύστημα. Οι μηχανικές επιδράσεις των υπερήχων αυξάνουν την επιφάνεια επαφής μεταξύ της στερεάς και της υγρής φάσης λόγω πιθανής μείωσης της κοκκομετρίας του υλικού. Οι αυξημένοι συντελεστές μεταφοράς μάζας ενισχύουν τη ροή του διαλύτη στη στερεά επιφάνεια και επομένως τη μεταφορά των διαλυτών συστατικών σε αυτόν.[72]

Η εκχύλιση με υπερήχους έχει χρησιμοποιηθεί πρόσφατα για την ανάκτηση πρωτεϊνών, σακχάρων, συμπλόκων πολυσακχαριτών-πρωτεϊνών, πολυφαινόλων, ανθοκυανίνων, αρωματικών ενώσεων και ελαίων. Ειδικότερα, έχουν γίνει εκτεταμένες έρευνες στην εκχύλιση αντιοξειδωτικών φαινολικών ενώσεων με τη δράση υπερήχων και έχει διαπιστωθεί ότι η ανάκτηση καθώς και η αντιοξειδωτική δράση των εν λόγω ενώσεων επηρεάζονται από παραμέτρους της εκχύλισης, όπως ο χρόνος, η θερμοκρασία και η συχνότητα των υπερήχων, ενώ διατηρείται η σταθερότητα των εκχυλιζόμενων συστατικών.[72,74]

Οι υψηλές αποδόσεις που λαμβάνονται με αυτήν την τεχνολογία είναι μείζονος ενδιαφέροντος από βιομηχανική άποψη, δεδομένου ότι η τεχνολογία αυτή είναι το επόμενο βήμα των υφιστάμενων διεργασιών και συνδυάζει την ελάχιστη αλλοίωση της πρώτης ύλης αλλά και του προϊόντος. Τα οφέλη της συνοψίζονται σε:

- a) μια συνολική βελτίωση του ρυθμού εκχύλισης θερμοευαίσθητων συστατικών, παρέχοντας τη δυνατότητα χρήσης χαμηλότερων θερμοκρασιών επεξεργασίας,
- b) στη δυνατότητα χρήσης εναλλακτικών (GRAS) διαλυτών εκχύλισης αντί οργανικών διαλυτών, βελτιώνοντας τις επιδόσεις τους,
- c) μειώνει την απαίτηση σε διαλύτη, επιτρέποντας τη χρήση εναλλακτικών διαλυτών πιο ελκυστικών οικονομικά, φιλικότερων στο περιβάλλον αλλά και ασφαλέστερων για την υγεία
- d) την ελάττωση του χρόνου εκχύλισης στα 10min για την πλειονότητα των πρώτων υλών.

Τέλος, υπάρχει η προοπτική εφαρμογής της εκχύλισης με υπερήχους προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση της υδατικής εκχύλισης και για να επιτευχθεί ταυτοχρόνως εκχύλιση και ενθυλάκωση ευπαθών συστατικών.[72,74]

3.2.6. Σύγκριση μεθόδων

Για την εισαγωγή βιοενεργών φυτικών εκχυλισμάτων σε βιομηχανική κλίμακα, οι βιομηχανίες, όπως φαρμάκων, τροφίμων και κοσμετολογίας, αναζητούν πράσινες και αποτελεσματικές μεθόδους εκχύλισης απαλλαγμένες από τη χρήση τοξικών διαλυτών. Υπάρχει μεγάλη πρόοδος στην ανάπτυξη τέτοιων τεχνικών όπου σε πολλές χρησιμοποιούνται βιοδιασπώμενοι και μη τοξικοί διαλύτες όπως το νερό, η αιθανόλη και η μεθανόλη.

Οι κλασικές τεχνικές εκχύλισης βασίζονται στην επιλογή του κατάλληλου διαλύτη και στη χρήση θερμότητας ή/και ανάδευσης για να αυξηθεί η διαλυτότητα των επιθυμητών συστατικών και να βελτιωθούν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Η εκχύλιση με τη μέθοδο Soxhlet είναι μια από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες συμβατικές μεθόδους. Όμως, για διάφορους παράγοντες, είναι αναγκαία η ανάπτυξη μεθόδων υψηλής απόδοσης σε μικρό χρονικό διάστημα. Για το λόγο αυτό η προσοχή πολλών βιομηχανιών έχει στραφεί στις νέες αυτές μεθόδους, οι οποίες πραγματοποιούνται σε σύντομο χρονικό διάστημα, με χρήση μικρότερης ποσότητας διαλύτη και με πολύ μικρό περιβαλλοντικό αντίκτυπο.

Η ιδανική μέθοδος εκχύλισης με τη μέγιστη απόδοση εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως ο τύπος των προς εκχύλιση συστατικών, ο χρόνος, το κόστος. Υπάρχουν πολλές μελέτες και έρευνες που μελετούν τα πλεονεκτήματα των διαφόρων μεθόδων εκχύλισης.

Υπάρχουν πολλές έρευνες και κριτικές σχετικά με την πρόοδο των διαφόρων τεχνικών εκχύλισης. Κατά την εκχύλιση βιοενεργών ενώσεων φυτικής προέλευσης, η μέθοδος εκχύλισης με μικροκύματα θεωρείται περισσότερο αποδοτική σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους, την εκχύλιση με τη τεχνική Soxhlet και την εκχύλιση με χρήση υπερήχων. Για το λόγο αυτό, πολλές βιομηχανικές διεργασίες έχουν αντικατασταθεί από αυτήν την μέθοδο. Επιπλέον, η πρόοδος αυτής της μεθόδου οδήγησε στην ανάπτυξη νέων τεχνικών, οι οποίες βελτιώνουν την επίδοσή της. Τέτοιες τεχνικές είναι: 1) η απόσταξη υποβοηθούμενη με μικροκύματα για την απομόνωση αιθέριων ελαίων από βότανα και μπαχαρικά, (2) υποβοηθούμενη υδροαπόσταξη με μικροκύματα σε ατμοσφαιρική πίεση, ένας συνδυασμός θέρμανσης με μικροκύματα και απόσταξης σε ατμοσφαιρική πίεση που χρειάζεται λιγότερη ενέργεια και καθόλου διαλύτη και απλά συνδυάζει τα μικροκύματα με την βαρύτητα και

την ατμοσφαιρική πίεση, 3) υδροαπόσταξη κενού με μικροκύματα σε πιέσεις μεταξύ 100 και 200 mbar για την εξάτμιση αζεοτροπικών μιγμάτων νερού-ελαίου από βιολογικά συστήματα, 4) συνδυαστική εκχύλιση Soxhlet με μικροκύματα, ένας συνδυασμός εκχύλισης με μικροκύματα και της τεχνικής Soxhlet, 5) εκχύλιση με μικροκύματα χωρίς τη χρήση διαλύτη, βασιζόμενη στο συνδυασμό της θέρμανσης από τα μικροκύματα και της απόσταξης σε ατμοσφαιρική πίεση. Η τελειοποίηση των παραπάνω τεχνικών επιστημονικά, θα μπορούσε να τις καταστήσει αποτελεσματικές τεχνολογίες εκχύλισης με παράλληλη διασφάλιση της ποιότητας των τελικών προϊόντων.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η εκχύλιση με μικροκύματα χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο για την εκχύλιση των φυσικών προϊόντων ως μία εναλλακτική λύση στις παραδοσιακές τεχνικές εκχύλισης για διάφορους λόγους όπως ο μειωμένος χρόνος εκχύλισης, η μειωμένη κατανάλωση διαλυτών και η περιορισμένη ρύπανση του περιβάλλοντος. Ακόμη, λόγω της υψηλής απόδοσης και της βελτιωμένης ποιότητας των προϊόντων επειδή τα υλικά θερμαίνονται ταχέως και συνήθως σε ήπιες θερμοκρασίες, η χρήση έως και 70% λιγότερης ενέργειας σε σχέση με τις άλλες μεθόδους. Από την άλλη πλευρά κάποια μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η ανάγκη για επιπλέον διήθηση ή φυγοκέντρηση για το διαχωρισμό του στερεού υπολείμματος μετά την εκχύλιση, η μειωμένη αποτελεσματικότητα στην περίπτωση που οι επιθυμητές ενώσεις για εκχύλιση ή ο διαλύτης είναι μη πολικά ή πτητικά και ότι η χρήση υψηλών θερμοκρασιών μπορεί να υποβαθμίσει θερμοευαίσθητα βιοδραστικά συστατικά.

Συμπερασματικά, η εκχύλιση με μικροκύματα αποτελεί μια υποσχόμενη τεχνική για την εκχύλιση φυτικών προϊόντων λόγω της εμφάνισης διαφόρων φυσικών και χημικών φαινομένων σε σύγκριση με τις άλλες μεθόδους.

Η εκχύλιση με χρήση της διάταξης Soxhlet είναι από τις ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές και αποτελεί την χαρακτηριστική τεχνική και το σημείο αναφοράς για την αξιολόγηση της απόδοσης των άλλων μεθόδων εκχύλισης στερεού-υγρού. Αυτή η μέθοδος εξαρτάται άμεσα από τα χαρακτηριστικά του υλικού και το μέγεθος των σωματιδίων, καθώς η εσωτερική διάχυση μπορεί να αποτελέσει φραγμό κατά τη διάρκεια της εκχύλισης. Επίσης, οι θερμοκρασίες εκχύλισης και εξάτμισης επηρεάζουν την ποιότητα των τελικών προϊόντων.

Είναι μια γενική και καθιερωμένη τεχνική, η οποία ξεπερνά σε απόδοση άλλες συμβατικές τεχνικές διάχυσης. Κάποια μειονεκτήματά της είναι ότι δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκχύλιση θερμικά ασταθών ενώσεων και συστατικών. Επιπλέον, παρουσιάζει κακή απόδοση κατά την εκχύλιση των λιπιδίων, απαιτεί μεγάλο χρονικό διάστημα λειτουργίας, υψηλή κατανάλωση διαλύτη και συνεχής λειτουργία στο σημείο βρασμού του διαλύτη. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι κατά την ολοκλήρωση της διαδικασίας δεν υπάρχει η ανάγκη διήθησης, καθώς η συνεχής εξάτμιση και συμπύκνωση του διαλύτη φέρνει καθαρό διαλύτη σε επαφή με το υλικό.

Η εκχύλιση με χρήση υπερήχων στη βιομηχανία, και ιδιαίτερα των τροφίμων, έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας και ανάπτυξης. Η ανάδειξή της ως πράσινη καινοτόμο τεχνολογία έχει προσελκύσει την προσοχή για το ρόλο της στη περιβαλλοντική βιωσιμότητα. Έχει χρησιμοποιηθεί σε διάφορες διεργασίες των χημικών βιομηχανιών και

της βιομηχανίας τροφίμων. Είναι μια ταχεία τεχνική, καταναλώνει μικρές ποσότητες ορυκτής ενέργειας, και επιτρέπει τη μείωση της κατανάλωσης διαλύτη, με αποτέλεσμα ένα πιο καθαρό προϊόν και υψηλότερες αποδόσεις. Οι εξελίξεις στην τεχνολογία των υπερήχων και τα πιθανά οφέλη από τη χρήση τους κατά την εκχύλιση, έχουν προκαλέσει το ενδιαφέρον στην εφαρμογή των υπερήχων σε ένα ευρύτερο φάσμα των χημικών διεργασιών.[77,83]

Η χρήση των υπερήχων έχει επίσης δοκιμαστεί για την εκχύλιση συστατικών από διάφορα γεωργικά προϊόντα χρησιμοποιώντας διάφορους συνδυασμούς έντασης και συχνότητας υπερήχων. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι η χρήση υπερήχων, είτε υψηλής είτε χαμηλής ισχύος, είναι περίπου το ίδιο αποτελεσματική, με υψηλότερη απόδοση σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους.[5,77]

Ο συνδυασμός της κατεργασίας με υπερήχους και μικροκύματα μελετήθηκε για την εκχύλιση ελαίων και άλλων συστατικών γεωργικά υλική και πηγές μικροφυκών. Εκχύλιση μόνο με υπερήχους, εκχύλιση μόνο με μικροκύματα, ή ένας συνδυασμός των δύο τεχνικών έδωσε εξαιρετικές αποδόσεις εκχύλισης στον όρο της απόδοσης και του χρόνου, με μια δεκαπλάσια μείωση του χρόνου που απαιτείται με τις συμβατικές μεθόδους, και την αύξηση των αποδόσεων από 50% έως 500%.[77]

4. Αντιοξειδωτικά

4.1. Εισαγωγή

Αντιοξειδωτική μπορεί να θεωρηθεί κάθε ουσία που όταν υπάρχει σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε σύγκριση με εκείνη ενός οξειδωμένου υποστρώματος, καθυστερεί σημαντικά ή αναστέλλει την οξείδωση του εν λόγω υποστρώματος. Επίσης, ως αντιοξειδωτικό μπορεί να χαρακτηριστεί μια ουσία η οποία παρεμποδίζει τις αντιδράσεις των ελεύθερων ριζών.

Σύμφωνα με τον παραπάνω ορισμό, ο φυσιολογικός ρόλος των αντιοξειδωτικών είναι η πρόληψη ζημιών σε συστατικά των κυττάρων που προκαλούνται από χημικές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν ελεύθερες ρίζες. Η συνεχής παραγωγή ελεύθερων ριζών αποτελεί μέρος της κανονικής κυτταρικής λειτουργίας. Εντούτοις, η υπερβολική παραγωγή τους από ενδογενείς ή εξωγενείς πηγές θα μπορούσαν να παίξουν ρόλο σε πολλές ασθένειες. Οπότε, τα αντιοξειδωτικά αποτρέπουν οποιαδήποτε βλάβη των ιστών εμποδίζοντας το σχηματισμό των ριζών ή προωθώντας την αποσύνθεσή τους, δηλαδή προστατεύουν τον οργανισμό.[84] Τέτοιες ενώσεις, όπως οι τοκοφερόλες, χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά σε διάφορα προϊόντα, π.χ. τρόφιμα (λίπη, έλαια), σαπούνια και καλλυντικά, με σκοπό την πρόληψη της οξείδωσης τους και του σχηματισμού ανεπιθύμητων προϊόντων.[85]

Πιο συγκεκριμένα, οι ελεύθερες ρίζες είναι μόρια με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων οπότε αντιδρούν με ηλεκτρόνια από άλλες ενώσεις ώστε να γίνουν ουδέτερες. Μετά την πρόσληψη ηλεκτρονίων σχηματίζεται μια δεύτερη ελεύθερη ρίζα, δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο μια αλυσιδωτή αντίδραση. Τελικά, μέσα σε δευτερόλεπτα έχουν προκύψει εκατοντάδες ρίζες από μια αρχική αντίδραση. Τα αντιοξειδωτικά εξειδικεύονται στο να σταθεροποιούν ή να απενεργοποιούν τις ελεύθερες ρίζες πριν προσβάλουν τα κύτταρα και είναι σημαντικά για τη διατήρηση της υγείας του οργανισμού.[86]

Στον τομέα της διατροφής, αντιοξειδωτικά θεωρούνται τα συστατικά τα οποία είτε περιέχονται είτε προστίθενται στα τρόφιμα ώστε να προληφθεί η αλλοίωσή τους από την επίδραση του οξυγόνου του αέρα. Στη βιοχημεία και ιατρική, τα αντιοξειδωτικά είναι ένζυμα ή άλλες οργανικές ενώσεις που έχουν την ικανότητα να προστατεύουν τους ιστούς από τις καταστροφικές επιδράσεις της οξείδωσης και στη βιολογία είναι χημικές ενώσεις που μειώνουν σημαντικά την επίδραση των ενεργών ενώσεων οξυγόνου και αζώτου, στη φυσιολογική κατάσταση των ανθρώπων. Παραδείγματα αντιοξειδωτικών ενώσεων είναι οι φαινόλες και οι πολυφαινόλες, οι τοκοφερόλες, οι βιταμίνες E και C και τα καροτενοειδή.[85]

Παρά το γεγονός ότι πολλές ουσίες έχουν μελετηθεί για την αντιοξειδωτική τους δράση in vitro, η εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με το ρόλο τους και η σημασία τους για τον ανθρώπινο οργανισμό, αποτελεί έργο εξαιρετικά δυσχερές. Απαιτείται η κατανόηση των μηχανισμών, με τους οποίους βλάπτονται οι ιστοί από τις ελεύθερες ρίζες, καθώς και της αλληλουχίας των αντιδράσεων, με τις οποίες οι τελευταίες σχηματίζονται in vivo.[87]

4.2. Χαρακτηριστικά των αντιοξειδωτικών

Ένα αντιοξειδωτικό είναι ένα μόριο που αναστέλλει την οξείδωση άλλων μορίων. Η οξείδωση είναι μια χημική αντίδραση που περιλαμβάνει την απώλεια ηλεκτρονίων ή μια αύξηση στην κατάσταση οξείδωσης. Οι αντιδράσεις οξείδωσης μπορούν να παράγουν ελεύθερες ρίζες. Με τη σειρά τους, αυτές οι ρίζες μπορούν να ξεκινήσουν αλυσιδωτές αντιδράσεις. Όταν η αλυσιδωτή αντίδραση λαμβάνει χώρα σε ένα κύτταρο, μπορεί να προκαλέσει βλάβη ή θάνατο στο κύτταρο. Τα αντιοξειδωτικά τερματίζουν αυτές τις αλυσιδωτές αντιδράσεις με την άρση των ενδιάμεσων ελευθέρων ριζών, και αναστέλλουν άλλες αντιδράσεις οξείδωσης.[88]

Ο διαχωρισμός των αντιοξειδωτικών γίνεται παραδοσιακά σε δύο κατηγορίες, στα βασικά ή αλλιώς παρεμποδιστές της αλυσιδωτής αντίδρασης (chain-breaking or primary antioxidants) και στα δευτερογενή ή αλλιώς προστατευτικά (preventive or secondary antioxidants). Τα βασικά αντιοξειδωτικά, διασπούν την ανθρακική αλυσίδα και όταν βρίσκονται σε ίχνη μπορούν να καθυστερήσουν ή να παρεμποδίσουν το αρχικό στάδιο της οξείδωσης αντιδρώντας με μια ρίζα λιπιδίου ή με παρεμπόδιση του σταδίου της διάδοσης αντιδρώντας με υπεροξύ- ή αλκοξύ- ρίζες. Είναι αποτελεσματικά σε μικρές συγκεντρώσεις ενώ σε υψηλότερα επίπεδα μπορεί να γίνουν προοξειδωτικά. Επιπλέον, μπορούν να υπάρξουν είτε φυσικά είτε μπορούν να παραχθούν συνθετικά.

Τα συνθετικά αντιοξειδωτικά χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία τροφίμων και εμπεριέχονται στη διατροφή των ανθρώπων. Τα τελευταία όμως χρόνια υπάρχουν αμφιβολίες για την ασφάλεια τους οπότε και γίνεται προσπάθεια χρήσης των φυσικών αντιοξειδωτικών. Τα φυσικά αντιοξειδωτικά σε συνδυασμό με εναλλακτικά φυσικά συστατικά, όπως οι φαινόλες στα φυτά, παρουσιάζουν εξαιρετική αντιοξειδωτική ικανότητα ισάξια ή και υψηλότερη από αυτή των συνθετικών αντιοξειδωτικών.

Τα δευτερογενή αντιοξειδωτικά χαρακτηρίζονται ως παρεμποδιστές οξυγόνου και ως χηλικοί παράγοντες ενώ έχουν τη δυνατότητα να λειτουργούν με πολλούς μηχανισμούς. Μπορεί να συμπεριφερθούν ως δότες υδρογόνου σε φαινόξυ ρίζα και να δημιουργούν βασικά αντιοξειδωτικά. Κατά συνέπεια, τα φαινολικά αντιοξειδωτικά μπορούν να

χρησιμοποιηθούν σε χαμηλότερα επίπεδα στα τρόφιμα όταν προστίθεται ταυτόχρονα και ένα συνεργατικό αντιοξειδωτικό. Τα αντιοξειδωτικά αυτά παρέχουν ένα όξινο περιβάλλον που βελτιώνει τη σταθερότητα των βασικών αντιοξειδωτικών.[86]

Μπορούμε επίσης να διαφοροποιήσουμε τα αντιοξειδωτικά ανάλογα με την προέλευσή τους και τη χημική τους σύσταση. Έτσι υπάρχουν ενδογενείς αντιοξειδωτικές ουσίες και αντιοξειδωτικά τα οποία προσλαμβάνει ο οργανισμός με την τροφή.

Οι ενδογενείς αντιοξειδωτικές ουσίες διακρίνονται σε ουσίες (α) μεγάλου Μοριακού Βάρους (MB) και (β) μικρού MB. Στην πρώτη κατηγορία περιλαμβάνονται διάφορα ένζυμα, όπως η δισμουτάση του υπεροξειδίου, η καταλάση, η υπεροξειδάση της γλουταθειόνης, η παραοξονάση και το πρωτεάσωμα. Τα ένζυμα αυτά ελαττώνουν τη δημιουργία ROS μέσω της απομάκρυνσης δυνητικών οξειδωτικών ή μετατρέποντας ROS σε σχετικά σταθερές χημικές ενώσεις. Επιπλέον, στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται διάφορες πρωτεΐνες του πλάσματος όπως η αλβουμίνη, η σερουλοπλασμίνη, η τρανσφερίνη και η ατογλοβίνη, οι οποίες δεσμεύουν μεταλλικά ιόντα και ως εκ τούτου περιορίζουν τη δημιουργία ελευθέρων ριζών μέσω αντιδράσεων που καταλύονται από μέταλλα. Οι ουσίες της δεύτερης κατηγορίας, δηλαδή τα μικρού MB ενδογενή αντιοξειδωτικά, υποδιαιρούνται περαιτέρω σε λιποδιαλυτά αντιοξειδωτικά μικρά χημικά μόρια και σε υδατοδιαλυτά μόρια.

Κάποια παραδείγματα λιποδιαλυτών αντιοξειδωτικών είναι η τοκοφερόλη (βιταμίνη E), τα καροτενοειδή, η χολερυθρίνη, ορισμένες κινόνες και πολυφαινόλες και υδατοδιαλυτών είναι το ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C), το ουρικό οξύ και ορισμένες πολυφαινόλες. Πολλές μελέτες έχουν δείξει επίσης ότι μεταξύ των λιποδιαλυτών αντιοξειδωτικών συμπεριλαμβάνονται και τα φωσφολιπίδια, αλλά τα πειραματικά αποτελέσματα δεν συμφωνούν μεταξύ τους ως προς τις αντιοξειδωτικές ιδιότητες των επιμέρους φωσφολιπιδίων.

Τα αντιοξειδωτικά γενικά λειτουργούν με δύο τρόπους: είτε (1) παρεμποδίζουν τη δημιουργία δραστικών ειδών οξυγόνου (ROS – Reactive Oxygen Species) είτε (2) σταματούν τη διάδοση των ελευθέρων ριζών που προκαλείται από τις αλυσιδωτές αντιδράσεις. Επίσης είναι δυνατόν η παρουσία κάποιου αντιοξειδωτικού (πχ της βιταμίνης C) να συμβάλλει στην διατήρηση της αντιοξειδωτικής δράσης κάποιου άλλου αντιοξειδωτικού (πχ της τοκοφερόλης). Τότε λέμε ότι έχουμε συνεργατική δράση των δύο αντιοξειδωτικών.[89]

4.3. Δράση των αντιοξειδωτικών

Η αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, με σημαντικότερους το διαλύτη που επιλέγεται, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του διαλύματος.

Η απόδοση της εκχύλισης και η αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το διαλύτη που επιλέγεται. Αυτό οφείλεται στη διαφορετική αντιοξειδωτική ικανότητα των ενώσεων με διαφορετική πολικότητα. Για την επιλογή του κατάλληλου διαλύτη που παρέχει τη μέγιστη αντιοξειδωτική ικανότητα, προηγούνται συγκριτικές μελέτες. Το νερό, η αιθανόλη, η μεθανόλη και διαλύματα νερού με αιθανόλη ή μεθανόλη είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενη διαλύτες για λόγους αφθονίας και ασφάλειας.

Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η ξήρανση και η εκχύλιση, επηρεάζει τη σταθερότητα της δομής του στερεού λόγω των χημικών και ενζυματικών υποβαθμίσεων που υφίσταται. Συγκεκριμένα, η σταθερότητα μειώνεται λόγω της εξάτμισης ή της θερμικής αποσύνθεσης. Ακόμη, οι συνθήκες που επικρατούν κατά την αποθήκευση του υλικού, θερμοκρασία, φως, υγρασία, επηρεάζουν την αντιοξειδωτική απόδοση σε διαφορετικό βαθμό.

Η αντιοξειδωτική δράση εξαρτάται άμεσα από τη συγκέντρωση του εκχυλίσματος. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση τόσο μεγαλύτερη είναι η απόδοση της αντιοξειδωτικής μελέτης.[90]

4.3.1. Ο ρόλος των αντιοξειδωτικών στην υγεία

Τα ενεργά είδη οξυγόνου και αζώτου (ROS, RNS) παίζουν κεντρικό ρόλο στην παθογένεση των εκφυλιστικών ασθενειών. Εμπλέκονται στην οξείδωση των λιπιδίων, των πρωτεϊνών, σε αλλοιώσεις του DNA και την κυτταρική εκφύλιση που σχετίζεται με καρδιακές νόσους (CVD), το καρκίνο και τις νόσους Άλτσχάιμερ και Πάρκινσον.

Τα ROS και RNS είναι προϊόντα του αμυντικού μηχανισμού του συστήματος και του φυσιολογικού μεταβολισμού. Ο τρέχων τρόπος ζωής προκαλεί υπερπαραγωγή ελεύθερων ριζών και ενεργών ειδών οξυγόνου διαταράσσοντας την ισορροπία μεταξύ της παραγωγής ROS και RNS και της ικανότητας ενός βιολογικού συστήματος να αδρανοποιεί τα ταξικά αυτά μόρια και να επισκευάσει τις βλάβες που προκαλούν. Η διαταραχή αυτή είναι γνωστή και ως οξειδωτικό στρες. Ένα καλά καθορισμένο αντιοξειδωτικό σύστημα (ενζυμικό και μη ενζυμικό) συνεργάζεται με τον αερόβιο μεταβολισμό για να ελέγξει την αύξηση της ποσότητας των προϊόντων ROS και RNS.

Αντιοξειδωτικές ενώσεις βρίσκονται σε φυτά με ισχυρό μηχανισμό άμυνας έναντι της τοξικότητας των ριζών προστατεύοντας ή εξασθενώντας τις βλάβες που δημιουργούνται από τα ROS και RNS.

Η κατανάλωση των φυτικών τροφών, όπως φρούτα και λαχανικά έχει συσχετιστεί με χαμηλότερο κίνδυνο εμφάνισης εκφυλιστικών ασθενειών όπως ο καρκίνος, ο καταρράκτης και η δυσλειτουργία του ανοσοποιητικού. Η προστασία αυτή εξηγείται από τα αντιοξειδωτικά στα φυτικά τρόφιμα.

Τα φυσικά αντιοξειδωτικά προστατεύουν από το οξειδωτικό στρες και από ασθένειες, κατά συνέπεια, διαδραματίζουν ένα σημαντικό ρόλο στον τομέα της υγείας. Φυτικές τροφές (φρούτα, μπαχαρικά και τα λαχανικά) είναι σημαντικές πηγές αντιοξειδωτικών για τους ανθρώπους. Υπάρχει μια ιδιαίτερα σημαντική αρνητική σχέση μεταξύ της κατανάλωσης φρούτων και λαχανικών και ισχαιμικές καρδιακές παθήσεις. Τα φρούτα και τα λαχανικά είναι πλούσιες πηγές βιταμινών (A, C και E), πολυφαινολών, φολικού οξέος, καροτονοειδών και διαιτητικών ινών. Είναι επίσης πλούσια σε φυτοχημικά συστατικά, συμπεριλαμβανομένων φλαβονοειδών (αντιοξειδωτικές φυτοχημικές ουσίες). Ακόμη, έχουν συσχετισθεί με την πρόληψη της παχυσαρκίας, τη μείωση της χοληστερόλης του πλάσματος, που αποδίδεται στην περιεκτικότητά τους σε ίνες, και τη μείωση της οξειδωτικής βλάβης σε βιολογικά μόρια, ενισχύοντας τις ανοσοαποκρίσεων, οι οποίες αποδίδονται στην αντιοξειδωτική τους δράση. Αρκετοί καρποί φυτών, λαχανικά και

μπαχαρικά έχουν βρεθεί να αναστέλλουν την οξειδωση της LDL in vitro από ιόντα δισθενούς χαλκού και μακροφάγα. [91]

Ένα άλλο σημαντικό πλεονέκτημα των φυσικών αντιοξειδωτικών είναι η αντικαρκινική τους δράση. Τα πολυφαινολικά αντιοξειδωτικά των φυσικών φυτικών τροφίμων, ειδικά των φρούτων και των λαχανικών, έχουν χημειοπροστατευτική δράση έναντι της καρκινογένεσης. Τα μόρια αυτά προστατεύουν το DNA καταστρέφοντας τις ελεύθερες ρίζες. Επίσης, πολλές από αυτές τις ουσίες «μπλοκάρουν» συγκεκριμένες καρκινογενετικές οδούς. Κάποιες ουσίες μπορούν να αναστέλλουν την καρκινογένεση επηρεάζοντας τα μοριακά γεγονότα των σταδίων έναρξης, προώθησης και εξέλιξης ενώ άλλες μπορούν να επηρεάσουν το σχηματισμό όγκου επιδρώντας σε οιστρογόνο-εξαρτώμενες δραστηριότητες. Τα αντιοξειδωτικά έχουν κυτταροστατική και κυτταροτοξική δράση στα καρκινικά κύτταρα, καθώς δεσμεύονται σε πρωτεϊνικές κινάσες και τροποποιούν τη δραστηριότητα των ενζύμων που εμπλέκονται στις διαδικασίες τύπου «καταρράκτη» μεταγωγής του σήματος.[74,92]

Από τα παραπάνω στοιχεία γίνεται κατανοητή η ανάγκη και η προσπάθεια από τους ερευνητές να συσχετίσουν τη διατροφή που είναι πλούσια σε φυσικά αντιοξειδωτικά με χρόνιες ασθένειες.

4.4. Μέθοδοι εκτίμησης της δραστηριότητας των αντιοξειδωτικών

Έχουν αναπτυχθεί ποικίλες μέθοδοι προσδιορισμού της ολικής αντιοξειδωτικής δράσης για τις επιμέρους κατηγορίες αντιοξειδωτικών στα διάφορα βιολογικά δείγματα. Αυτό γιατί ανάλογα τη φύση του υποστρώματος και τις συνθήκες οξείδωσης πολλές φυσικές ενώσεις έχουν την ικανότητα να δρουν, ακόμα και ταυτόχρονα, με περισσότερους του ενός μηχανισμούς. Στην περίπτωση που συνυπάρχουν δύο ή περισσότερα αντιοξειδωτικά συστατικά, η κατάσταση γίνεται ακόμα πιο πολύπλοκη λόγω των πιθανών αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους. Από τα παραπάνω γίνονται κατανοητοί οι λόγοι για τους οποίους έχει αναπτυχθεί ένας μεγάλος αριθμός μεθόδων, που στοχεύουν στην εκτίμηση της δραστηριότητας των αντιοξειδωτικών. Σημειώνεται ότι πάντα λαμβάνεται υπόψη και η επίδραση των αντιοξειδωτικών στις βιολογικές οξειδώσεις.[89,93]

Μολονότι το μεγάλο αριθμό μεθόδων προσδιορισμού, δεν υπάρχει αλλά καμία επίσημη μέθοδος προσδιορισμού, με αποτέλεσμα να είναι αδύνατη η σύγκριση και η αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων. Επομένως, εξαιτίας της πολυπλοκότητας των συστημάτων, έχει επιβληθεί η χρήση πολλών διαφορετικών μεθόδων μέτρησης της αντιοξειδωτικής ικανότητας.

Κατά τον προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής δράσης μελετάται κυρίως η ικανότητα του δείγματος να δώσει ηλεκτρόνια (ή άτομα υδρογόνου) σε ένα ROS ή σε κάθε δέκτη ηλεκτρονίων. Η αντιοξειδωτική δράση των συστατικών επηρεάζεται σημαντικά από:[74]

- τη μέθοδο προσδιορισμού,
- τον χημικό τους τύπο,
- τις συνθήκες εκχύλισης που εφαρμόζονται κατά την παραλαβή των εκχυλισμάτων
- την πολικότητα του διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε

- την πολικότητα του υποστρώματος (τρόφιμα ή σύστημα λιπιδίων) που χρησιμοποιήθηκε
- και τη συγκέντρωση του δείγματος.

Οι βασικότεροι μέθοδοι προσδιορισμού αντιοξειδωτικής ικανότητας μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δύο κατηγορίες: στις μεθόδους εκτίμηση της σταθερότητας των λιπαρών υλών και στις προρρητικές μεθόδους.

Η πρώτη κατηγορία πρακτικά περιλαμβάνει δοκιμές σταθερότητας συνδυαζόμενες με αναλυτικές μεθόδους. Βασίζονται δηλαδή στη συγκριτική μελέτη της σταθερότητας ενός καθαρού (τυφλού) και του εμπλουτισμένου λιπαρού υποστρώματος με το υπό εξέταση αντιοξειδωτικό. Γίνεται προσεκτική επιλογή των συνθηκών οξείδωσης, έτσι ώστε το πρόσθετο να λειτουργήσει σε σαφή μηχανιστικό πλαίσιο, ιδίως για αντιοξειδωτικά με πολλαπλή δράση. Η αποτίμηση και η ποσοτικοποίηση της αντιοξειδωτικής δράσης γίνεται με βάση την παράταση της περιόδου επώασης, η οποία καθορίζει το χρόνο “αντίστασης” της λιπαρής ύλης στα οξειδωτικά φαινόμενα και τον % περιορισμό του μετέπειτα ρυθμού οξείδωσης.

Οι δοκιμές σταθερότητας είναι γενικά χρονοβόρες μέθοδοι και η σύσταση των λιπαρών υλών διαφοροποιείται σημαντικά κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Κατά συνέπεια, στη δεύτερη κατηγορία συμπεριλαμβάνονται άλλες αρκετά ταχείες δοκιμές, οι προρρητικές μέθοδοι.

Στόχος των δοκιμών αυτών είναι η εκτίμηση της δραστηριότητας ορισμένων αντιοξειδωτικών έναντι συνθετικών ελεύθερων ριζών. Αφορούν κατά κύριο λόγο τα βασικά αντιοξειδωτικά (δεσμευτές ελεύθερων ριζών) και στη χρήση εμπορικά διαθέσιμων ριζών. Οι ρίζες αυτές είναι σταθερές, έγχρωμες και ελεύθερες και τα προϊόντα αναγωγής τους από την αντίδραση τους με τα αντιοξειδωτικά είναι άχρωμα προϊόντα και έτσι είναι δυνατή η φωτομετρική παρακολούθηση των αντιδράσεων. Τελικά, από τις καμπύλες μείωσης της απορρόφησης σε συγκεκριμένα μήκη κύματος είναι δυνατή η εξαγωγή συμπερασμάτων για την κινητική δέσμευσης των ριζών από τα αντιοξειδωτικά καθώς και για τη στοιχειομετρία της αντίδρασης. Άλλες μέθοδοι βασίζονται σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με μέταλλα ή Φασματοσκοπία Συντονισμού Ηλεκτρονιακού Spin.

Κάποιες μέθοδοι αυτής της κατηγορίας είναι:

1. Η μέθοδος DPPH
2. Η μέθοδος DMPD
3. Η μέθοδος ABTS^{•+}
4. Η μέθοδος FRAP
5. Η μέθοδος TRAP
6. Η μέθοδος ORAC
7. Η φασματοσκοπία ESR

Από τις παραπάνω μεθόδους πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι αυτή του DPPH, η οποία και χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική.[89,93]

4.4.1. Η μέθοδος DPPH

Το 2,2-διφαινυλο-1-πικρυλυδραζύλιο (DPPH) είναι μια σταθερή ρίζα που φέρει έντονο ιώδες χρώμα και παρουσιάζει ισχυρή απορρόφηση στα 515 nm στο φάσμα του ορατού. Ακόμη, εμφανίζει μεγάλη σταθερότητα λόγω των αποκαθιστάμενων δομών συντονισμού. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης του με το σύστημα (ένωση ή μίγμα ενώσεων), αποσπά άτομα H και παράγει την αντίστοιχη υδραζίνη (A'), η οποία λόγω απουσίας μονήρους ηλεκτρονίου, απορροφά ελάχιστα στα μήκη κύματος της ορατής ακτινοβολίας (Αντίδραση 1). Σε άλλη περίπτωση το αντιοξειδωτικό αντιδρά με το DPPH και δεσμεύεται πάνω σε αυτό (Αντίδραση 2).[74,93]



Η υδραζίνη που παράγεται στην αντίδραση 1 υποβάλλεται σε περαιτέρω αντιδράσεις που ελέγχουν τη συνολική στοιχειομετρία, η οποία είναι ο αριθμός των μορίων του DPPH μειωμένα κατά ένα μόριο του αναγωγικού (αποχρωματισμός). Η αντίδραση 1 προορίζεται να εξασφαλίσει τη σύνδεση με τις αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος σε ένα οξειδωτικό σύστημα, όπως η αυτό-οξείδωση ενός λιπιδίου ή άλλου ακόρεστου συστατικού. Σε αυτή την περίπτωση το μόριο του DPPH αντιπροσωπεύει την ελεύθερη ρίζα που σχηματίζεται στο σύστημα, του οποίου η δραστηριότητα πρόκειται να κατασταλεί από το αντιοξειδωτικό.[94]

Η αντίδραση του DPPH με κάθε αντιοξειδωτικό διαφοροποιείται ως προς τη στοιχειομετρία και την κινητική ανάλογα με το πλήθος των φαινολικών υδρογόνων και την επιδεκτικότητά τους στην απόσπαση. Γενικά, όσο μεγαλύτερος ο αριθμός των ριζών που μπορεί να δεσμεύσει ένα αντιοξειδωτικό και όσο μικρότερος ο χρόνος που επιτελεί τη δράση του, τόσο πιο ισχυρό μπορεί να χαρακτηριστεί.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η εφαρμογή της μεθόδου είναι ευρεία για τη μελέτη πρότυπων ενώσεων και εκχυλισμάτων. Μια παράμετρος που έχει εισαχθεί πρόσφατα για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων της μεθόδου του DPPH είναι η "αποδοτική συγκέντρωση" ή IC₅₀ τιμή (παρουσιάζεται και αλλιώς EC₅₀) εκφρασμένη ως mol_{antiox.}/mol_{DPPH} ή g_{antiox.}/kg_{DPPH}. Η παράμετρος αυτή υποδηλώνει την ποσότητα του αντιοξειδωτικού που απαιτείται για τη δέσμευση του 50% δεδομένης ποσότητας DPPH ή πιο απλά την ποσότητα αντιοξειδωτικού που απαιτείται για να μειωθεί η δραστηριότητα του DPPH κατά 50%. Το χρονικό διάστημα που απαιτείται για τη δέσμευση του 50% της ρίζας και για να φτάσει σε σταθερή κατάσταση το EC₅₀ (TEC₅₀) εντοπίζεται σε ερευνητικές εργασίες ως ποιοτική αποτίμηση της κινητικής δράσης των αντιοξειδωτικών.[93,94]

Τελικά, με τη χρήση ενός φωτόμετρου UV-Vis και με την κατασκευή μιας καμπύλης αναφοράς μπορεί να γίνει ο προσδιορισμός και υπολογισμός της αντιοξειδωτικής ικανότητας των εκχυλισμάτων.[95]

4.5. Μέθοδος εκτίμησης φαινολικού φορτίου

4.5.1. Η μέθοδος Folin– Ciocalteu

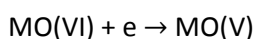
Μια διαφορετική τιμή που σχετίζεται με την αντιοξειδωτική και προσδιορίζεται για την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής δράσης είναι το ολικό περιεχόμενο σε φαινόλες. Αυτό μετريέται με τη μέθοδο Folin – Ciocalteu (FC) και προσδιορίζεται φασματοφωτομετρικά στα 765 nm σε μεθανολικά εκχυλίσματα.

Η μέθοδος FC προτάθηκε αρχικά για την ανάλυση πρωτεϊνών επωφελούμενη από τη δραστηριότητα του αντιδραστηρίου που χρησιμοποιεί έναντι στο πρωτεϊνικό κατάλοιπο της τυροσίνης, η οποία περιέχει μια φαινυλομάδα. Αρκετά χρόνια αργότερα, οι Celeste και συνεργάτες εφάρμοσαν τη μέθοδο στην ανάλυση οίνων χρησιμοποιώντας την τεχνική της έγχυσης σε ροή. Ένας μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων εφαρμόζει τη μέθοδο FC παράλληλα με κάποια μέθοδο που βασίζεται σε αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων (single electron transfer reaction based assays, ET) και έπειτα οδηγείται σε γραμμική συσχέτιση μεταξύ του περιεχομένου σε ολικές φαινόλες και της αντιοξειδωτικής ενεργότητας των δειγμάτων. Το συμπέρασμα αυτό δεν αποτελεί έκπληξη αφού τα δύο είδη μεθόδων βασίζονται σε παρόμοιες χημείες.[89]

Η μέθοδος στηρίζεται στην ικανότητα των φαινολικών ενώσεων να ανάγουν τις ενώσεις του φωσφομολυβδαινικού οξέος (phosphomolybdic acid) και του φωσφοβολφραμικού οξέος (phosphotungstic acid) που περιέχονται στο αντιδραστήριο Folin & Ciocalteu, δημιουργώντας χρωμοφόρες ενώσεις (μπλε χρώματος). Από την τιμή της απορρόφησης των χρωμοφόρων αυτών ενώσεων στα 765 nm, προσδιορίζεται η συγκέντρωση των φαινολικών.

Επειδή η αναγωγική δράση (μεταφορά ηλεκτρονίων) των φαινολικών ενώσεων προάγεται σε αλκαλικό περιβάλλον, γίνεται προσθήκη διαλύματος ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) κατά την εφαρμογή της μεθόδου. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των φαινολικών γίνεται από την πρότυπη καμπύλη συγκέντρωσης έναντι απορρόφησης για μια συγκεκριμένη φαινολική ένωση. Για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης χρησιμοποιήθηκε το γαλλικό οξύ (gallic acid) και η τιμή της συγκέντρωσης των φαινολικών κάθε δείγματος εκφραζόταν σε ισοδύναμο γαλλικό οξύ.[6]

Το αντιδραστήριο FC (FCR) παρασκευάζεται τυπικά με βρασμό (για 10 h) μίγματος βολφραμικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 100g), μολυβδαινικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 25g), συμπυκνωμένου υδροχλωρικού οξέος (100mL), 85% φωσφορικού οξέος (50mL) και νερού (700mL). Μετά το βρασμό, προστίθεται θειϊκό λίθιο ($\text{LiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 150g) στο μίγμα ώστε να προκύψει διάλυμα έντονου κίτρινου χρώματος, το αντιδραστήριο FC. Η κατανάλωσή του από αναγωγικά αντιδραστήρια οδηγεί σε διάλυμα πράσινου χρώματος και η προσθήκη οξειδωτικών μπορεί να διατηρήσει το επιθυμητό κίτρινο χρώμα. Η χημική φύση του αντιδραστηρίου FC δεν είναι επακριβώς γνωστή. Αμφίδρομες αναγωγικές αντιδράσεις ενός ή δύο ηλεκτρονίων σχηματίζουν ενώσεις κυανού χρώματος, πιθανώς $(\text{PMoW}_{11}\text{O}_{40})^{4-}$. Πιστεύεται ότι το μολυβδαίνιο ανάγεται πιο εύκολα σε σύμπλοκο και ότι μια αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίου λαμβάνει χώρα μεταξύ των αναγωγικών και του MO(VI) :



Το αντιδραστήριο FC, είναι μη ειδικό στα φαινολικά συστατικά διότι μπορεί να αναχθεί και από άλλα μη φαινολικά συστατικά όπως η βιταμίνη C και ο Cu(I). Τα φαινολικά συστατικά αντιδρούν με το FCR μόνο υπό βασικές συνθήκες, γι' αυτό πραγματοποιείται ρύθμιση με διάλυμα ανθρακικού νατρίου σε pH 10. Ο ιοντισμός ενός φαινολικού πρωτονίου οδηγεί στο σχηματισμό φαινολικού ανιόντος, το οποίο ανάγει το FCR. Η αντίδραση αυτή υποστηρίζει το μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίου. Το κυανού χρώματος συστατικά που σχηματίζονται, είναι ανεξάρτητα από τη δομή των φαινολικών συστατικών. Αποκλείοντας την πιθανότητα σχηματισμού συμπλόκων μεταξύ του κεντρικού μετάλλου και των φαινολικών συστατικών.[96]

Η μέθοδος των ολικών φαινολών με χρήση του FCR είναι απλή και αναπαραγωγίμη.[85] Ακόμη, η μέθοδος αυτή ανιχνεύει το σύνολο των ύδροξυ-φαινολομάδων (phenolic hydroxyl groups) που υπάρχει σε ένα δείγμα χωρίς όμως να τις διαχωρίζει.[8] Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται συχνά στη μελέτη των φαινολικών αντιοξειδωτικών.[85]

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

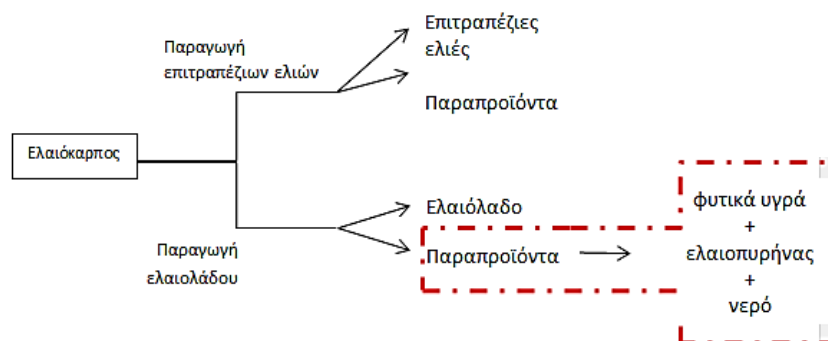
ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στόχος της παρούσας πειραματικής μελέτης είναι η ανάκτηση βιοδραστικών ενώσεων με τη χρήση κλασικών αλλά και καινοτόμων τεχνικών εκχύλισης από τα παραπροϊόντα της ελαιουργικής διαδικασίας και η εξαγωγή σημαντικών συμπερασμάτων για την ικανότητα τους να εξουδετερώνουν ελεύθερες ρίζες. Ακόμη έγινε καταγραφή της επίδρασης της ξήρανσης σε παραμέτρους όπως η απόδοση των εκχυλίσεων, η αντιοξειδωτική δράση αλλά και η σύσταση των εκχυλισμάτων. Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση του διαλύτη και του χρόνου στη διεργασία της εκχύλισης. Για την επίτευξη του σκοπού της εργασίας έγιναν:

- ✓ Ξηράνσεις με απλές μεθόδους
- ✓ Εκχυλίσεις τόσο με συμβατικές όσο και με καινοτόμες, φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους
- ✓ Προσδιορισμός της αντιοξειδωτικής ικανότητας των εκχυλισμάτων και σύγκριση των αποτελεσμάτων για εξαγωγή συμπερασμάτων

Στόχος είναι να βρεθεί ο κατάλληλος συνδυασμός μεθόδου ξήρανσης και εκχύλισης για την ανάκτηση των επιθυμητών ενώσεων, χωρίς να υποστούν αλλοίωση ή να καταστραφούν από τις εφαρμοζόμενες τεχνικές.

Στο Σχήμα 3 απεικονίζονται οι δύο τρόποι αξιοποίησης του ελαιοκάρπου. Ο ένας τρόπος αφορά την παραγωγή επιτραπέζιων (βρώσιμων) ελιών και ο άλλος την παραγωγή ελαιολάδου. Το μεγαλύτερο μέρος των ελιών αξιοποιείται για την παραγωγή του ελαιολάδου, οπότε από εκεί προκύπτει και ο μεγαλύτερος όγκος αποβλήτων. Όπως έχει αναφερθεί στη θεωρία τα απόβλητα αυτά επειδή περιέχουν μεγάλο αριθμό χρήσιμων ενώσεων υψηλής βιολογικής αξίας θεωρούνται δευτερεύοντα προϊόντα ή αλλιώς παραπροϊόντα. Στο κόκκινο πλαίσιο προσδιορίζεται το σημείο στην πορεία αξιοποίησης της ελιάς που εστιάζει η παρούσα εργασία.



Σχήμα 3. Σχηματική απεικόνιση των τρόπων επεξεργασίας του ελαιοκάρπου, προϊόντα και παραπροϊόντα

ΔΟΜΗ ΕΡΓΑΣΙΩΝ

Στο εργαστήριο έγινε παραλαβή παραπροϊόντων από τη διεργασία εξαγωγής ελαιόλαδου. Προέρχονται από ελαιουργεία από διάφορες περιοχές της Ελλάδας και αντιστοιχούν σε έξι διαφορετικές ποικιλίες ελιάς. Η πρώτη ύλη προέρχεται από τη σοδειά των πρώτων μηνών του 2014. Τα παραπροϊόντα είναι σε υγρή μορφή ή σε λιγότερο υγρή μορφή ανάλογα από την τεχνική που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή του ελαιόλαδου σε κάθε ελαιοτριβείο (δύο ή τριών φάσεων). Ακολούθησε η τακτοποίηση σε δοχεία τα οποία τοποθετήθηκαν στην κατάψυξη στους -30°C για την καλύτερη διατήρησή του υλικού. Το παραπροϊόν από την κάθε ποικιλία ελιάς συμβολίστηκε με ένα νούμερο για την περαιτέρω διευκόλυνση κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Η κωδικοποίηση αυτή αλλά και η περιοχή προέλευσης των παραπροϊόντων και ο τύπος του ελαιοτριβείου φαίνονται στον Πίνακα 1. Σε πρώτο στάδιο, πραγματοποιήθηκε ξήρανση των παραπροϊόντων με τις μεθόδους της επιταχυνόμενης ηλιακής ξήρανσης και ξήρανσης σε ρεύμα αέρα. Έπειτα, έγινε υπολογισμός των κινητικών ξήρανσης με βάση το μοντέλο λεπτής στιβάδας του Lewis και μετρήθηκαν η αρχική και η τελική υγρασία των δειγμάτων. Σε δεύτερο στάδιο, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση των ξηρών δειγμάτων από την ξήρανση αλλά και σε ανεπεξέργαστο δείγμα. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι κλασικές τεχνικές της απλής συμβατικής εκχύλισης και της μεθόδου Soxhlet και οι σύγχρονες τεχνικές με μικροκύματα και υπερήχους. Τα εκχυλίσματα που παραλήφθηκαν, μελετήθηκαν για την αντιοξειδωτική τους δράση ποιοτικά με τη μέθοδο χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας (TLC) για την επιλογή των δειγμάτων με υψηλή αντιοξειδωτική δράση με στόχο την περαιτέρω μελέτη τους. Στα δείγματα που επιλέχθηκαν ακολούθησε ποσοτική μέτρηση της αντιοξειδωτικής τους δράσης με τη μέθοδο μέτρησης της αποικοδόμησης της ρίζας 2,2-διφαινυλο-1-πικρυλο-υδραζιλίου (DPPH). Τέλος, έγινε ποσοτικός προσδιορισμός του φαινολικού φορτίου με τη μέθοδο Folin- Ciocalteu.

Πίνακας 1. Περιγραφή των παραπροϊόντων ελαιοτριβείων: ποικιλία-προέλευση

Κωδικός	Προέλευση	Τύπος ελαιοτριβείου
Ποικιλία 1	Στέρνα, Μεσσηνία	τριφασικό
Ποικιλία 2	Δραΐνα, Μεσσηνία	τριφασικό
Ποικιλία 3	Μυτιλήνη	διφασικό
Ποικιλία 4	Ναύπλιο	τριφασικό
Ποικιλία 5	Κρήτη	διφασικό
Ποικιλία 6	Μεσσηνία (βρώσιμη πάστα)	-

A. ΞΗΡΑΝΣΕΙΣ

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι ξήρανσης των ελαιουργικών παραπροϊόντων: η επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση (Accelerated solar drying, ASD) [30] και η ξήρανση σε ρεύμα αέρα (Air drying, AD) [55]. Στη δεύτερη μέθοδο, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για ταχύτητα αέρα 1 m/s και τρεις συνθήκες θερμοκρασίας αέρα: 70° C, 50° C και 35°C. Οι μέθοδοι αυτοί επιλέχθηκαν λόγω της χαμηλής επένδυσης και του κόστους λειτουργίας. Στόχος είναι να μελετηθεί η επιρροή της ξήρανσης στην μετέπειτα εκχύλιση βιοδραστικών ενώσεων και στην αντιοξειδωτική δράση του υλικού που μελετάται.

Τα πειράματα της ξήρανσης έλαβαν μέρος στο εργαστήριο Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (εργαστήριο ΣΑΔ).

5. Επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση – (ASD)

5.1. Υλικά - Εξοπλισμός

Ορισμένη ποσότητα του υλικού από κάθε ποικιλία αφέθηκε εκτός κατάψυξης για τουλάχιστον ένα εικοσιτετράωρο ώστε να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν την έναρξη των πειραμάτων.

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε είναι απλός καθώς περιλαμβάνει:

- Θάλαμος, όπου είναι προσαρμοσμένες ειδικές λάμπες, οι οποίες προσομοιώνουν την ηλιακή ακτινοβολία
- Ζυγός ακριβείας (Kern ABS/ABJ, Balingen, Germany)

5.2. Διαδικασία

Σε τρία προζυγισμένα χάρτινα κουπάκια τοποθετήθηκε ποσότητα από το υλικό και έπειτα τα δείγματα ζυγίστηκαν. Η παραπάνω διαδικασία έγινε για τα παραπροϊόντα και των έξι ποικιλιών ελιάς. Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον ειδικό θάλαμο (Εικόνα 7) στον οποίο η θερμοκρασία κυμαίνεται από τους 50°C έως του 65°. Ανά ορισμένα χρονικά διαστήματα, τα δείγματα απομακρύνονταν από το θάλαμο, ζυγίζονταν ώστε να καταγραφεί το βάρος τους στο συγκεκριμένο χρόνο και επανατοποθετούνταν σε αυτόν. Η ξήρανση του παραπροϊόντος κάθε ποικιλίας λαμβάνει τέλος όταν η διαφορά βάρους μεταξύ των δύο τελευταίων μετρήσεων είναι αμελητέα. Έπειτα, τα περισσότερα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 100°C ώστε να επιβεβαιωθεί ότι το βάρος τους έχει σταθεροποιηθεί. Όλες οι μετρήσεις περάστηκαν στο Excel ώστε να υπολογιστεί η κινητική της ξήρανσης για κάθε ποικιλία.



Εικόνα 7. Θάλαμος πραγματοποίησης επιταχυνόμενης ηλιακής ξήρανσης

5.3. Αποτελέσματα

5.3.1. Μέτρηση αρχικής και τελικής υγρασίας

Αρχικά υπολογίζεται η υγρασία των δειγμάτων κάθε ποικιλίας πριν και μετά την ξήρανση με χρήση της Εξίσωσης 1. Ως αρχική υγρασία θεωρείται η υγρασία που περιείχαν τα νωπά δείγματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν την έναρξη της ξήρανσης. Έτσι, το ποσοστό περιεχόμενης υγρασίας επί υγρής βάσης ($\text{kg}_{\text{νερού}}/\text{kg}_{\text{νωπού στερεού}}$) υπολογίστηκε σύμφωνα με την Εξίσωση 5:

$$\text{υγρασία} = \frac{W_i - W_{\text{τελ}}}{W_i} \quad [5]$$

Όπου, W_i : καθαρό βάρος μιας δεδομένης χρονικής στιγμής (g)

$W_{\text{τελ}}$: τελικό καθαρό βάρος ξηρού δείγματος (g)

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα για όλες τις ποικιλίες.

Πίνακας 2. Ποσοστό υγρασίας πριν και μετά το πέρας της ASD μεθόδου για τα διάφορα δείγματα παραπροϊόντων ελαιολιβείων

Δείγμα	Αρχική υγρασία ($\text{kg}_{\text{νερού}}/\text{kg}_{\text{ν.στ.}}$) (%)	Τελική υγρασία ($\text{kg}_{\text{νερού}}/\text{kg}_{\text{ν.στ.}}$) (%)
Ποικιλία 1	64,85 ± 0,175	3,58 ± 0,003
Ποικιλία 2	71,79 ± 0,022	0,06 ± 0,0001
Ποικιλία 3	42,83 ± 0,04	1,3 ± 0,004
Ποικιλία 4	48,71 ± 0,05	0,39 ± 0,002
Ποικιλία 5	83,45 ± 0,15	0,09 ± 0,0001
Ποικιλία 6	78,27 ± 0,01	0,29 ± 0,0001

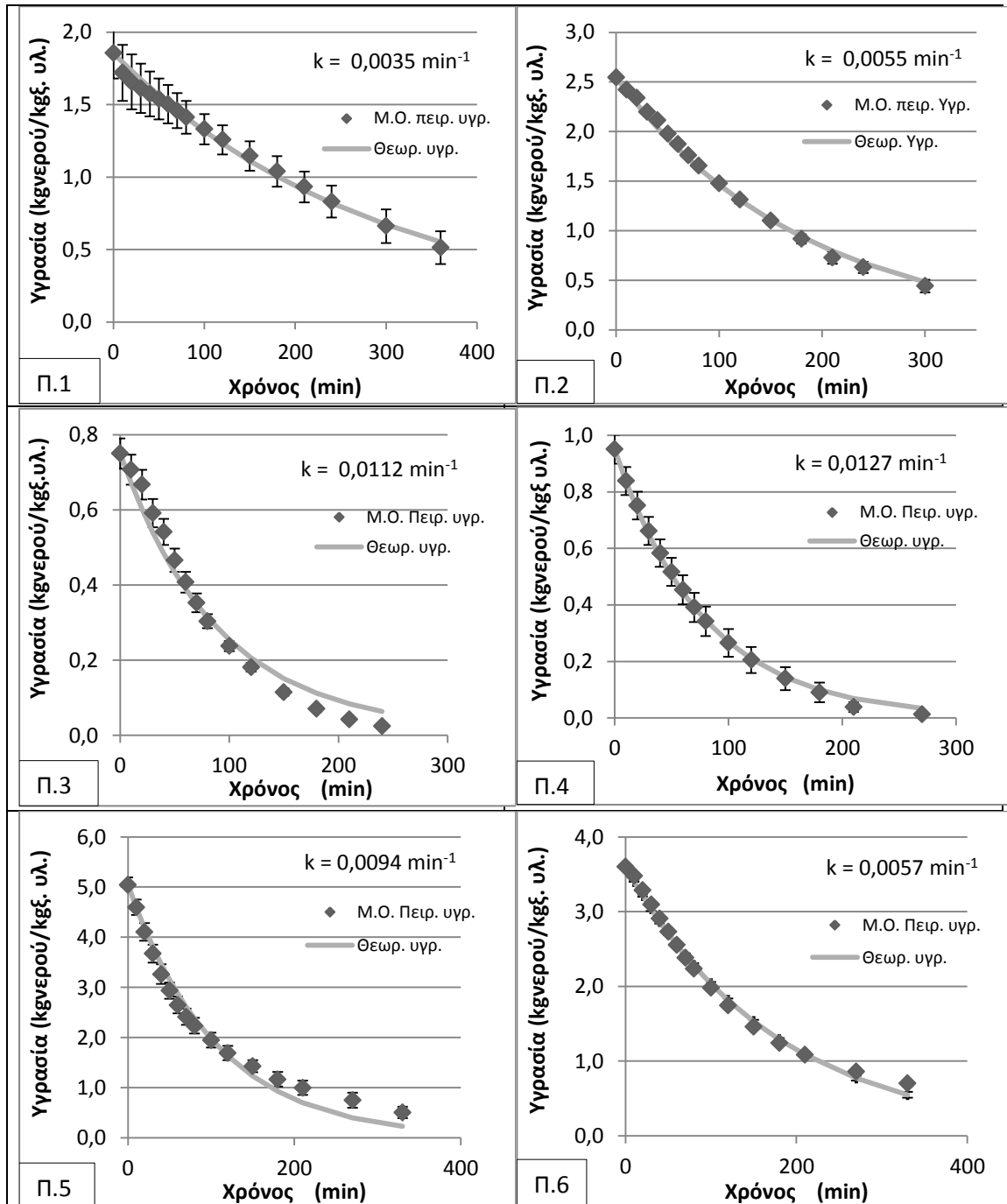
Από τον Πίνακα 2 παρατηρείται ότι το ποσοστό της τελικής υγρασίας των ποικιλιών 2, 4, 5 και 6 είναι πολύ μικρό ενώ των ποικιλιών 1 και 3 είναι λίγο μεγαλύτερο. Γενικά όμως είναι φανερό ότι το ποσοστό της περιεχόμενης υγρασίας στο τελικό ξηρό δείγμα είναι σημαντικά μικρό.

5.3.2. Κινητική ξήρανσης – Καμπύλες ξήρανσης

Από την Εξίσωση 1 υπολογίζεται η πειραματική υγρασία και από την Εξίσωση 2 η θεωρητική υγρασία κάθε δείγματος. Τα αποτελέσματα αυτά και οι μετρήσεις των πειραμάτων εισάγονται στο Excel ώστε μέσα από το μοντέλο ξήρανσης, που έχει περιγραφεί παραπάνω, να προσδιοριστεί ο ρυθμός ξήρανσης και να σχεδιαστεί η καμπύλη ξήρανσης.

Με τη χρήση της εντολής Solver του Excel προέκυψε η σταθερά της ξήρανσης (k) για κάθε δείγμα, θέτοντας αρχική τιμή $k = 0,0005 \text{ min}^{-1}$.

Οι μετρήσεις των πειραμάτων δίνονται στο Παράρτημα 16.1. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν παρουσιάζονται στα παρακάτω Διαγράμματα 1 για τα παραπροϊόντα ελαιοτριβείου και για τις 6 Ποικιλίες. Σε αυτά παρουσιάζεται η καμπύλη μεταβολής της υγρασίας επί ξηρής βάσης συναρτήσε του χρόνου, καθώς και η καμπύλη θεωρητικής υγρασίας για κάθε δείγμα παραπροϊόντος ελαιοτριβείου και για τις έξι ποικιλίες ελιάς για κάθε μέθοδο ξήρασης που χρησιμοποιήθηκε.



Διάγραμμα 1. Μεταβολή της περιεχόμενης υγρασίας των παραπροϊόντων ελαιοτριβείου για τις Ποικιλίες 1-6 συναρτήσε του χρόνου ξήρασης ASD

Στο Διάγραμμα 1 παρατηρείται ότι η υγρασία των δειγμάτων μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και στις περισσότερες περιπτώσεις η μεταβολή αυτή είναι ιδιαίτερα έντονη καθώς η κλίση της καμπύλης είναι απότομη. Επίσης, παρατηρείται ότι τα πειραματικά δεδομένα πατούν καλά πάνω στο θεωρητικό μοντέλο, με μικρές αποκλίσεις, οπότε προεκτείνοντας την καμπύλη φαίνεται ότι η μεταβολή (ο ρυθμός της μεταβολής) της υγρασίας ελαττώνεται και τελικά οδηγείται σε πλατό. Η θεωρητική καμπύλη ξήρανσης που προσαρμόστηκε για τα δείγματα αποδεικνύει ότι η ξήρανση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Όσο μεγαλύτερη είναι η σταθερά ξήρανσης ενός δείγματος τόσο ταχύτερη είναι η ξήρανση. Οι Ποικιλίες 3 και 4 φαίνεται να παρουσιάζουν την καλύτερη συμπεριφορά καθώς έχουν τις καλύτερες σταθερές ξήρανσης και τις μικρότερες αποκλίσεις μεταξύ πειραματικών δεδομένων και θεωρητικού μοντέλου.

Το Διάγραμμα 1, οι χρόνοι που παρουσιάζονται αφορούν το χρονικό διάστημα στο οποίο ο ρυθμός της ξήρανσης σταθεροποιείται. Δηλαδή στο χρόνο που τελειώνει η καμπύλη ξήρανσης αντιστοιχεί το τέλος της ξήρανσης. Για μεγαλύτερους χρόνους η καμπύλη σχηματίζει πλατό υποδεικνύοντας ότι το ποσοστό της υγρασίας έχει σταθεροποιηθεί.

Πίνακας 3. Ρυθμός ξήρανσης για τα παραπροϊόντα ελαιουργείων κάθε ποικιλίας ελιάς για την ASD μέθοδο

Δείγμα	k (min ⁻¹)
Ποικιλία 1	0,0035
Ποικιλία 2	0,0055
Ποικιλία 3	0,0112
Ποικιλία 4	0,0127
Ποικιλία 5	0,0094
Ποικιλία 6	0,0057

Από τον Πίνακα 3 παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των σταθερών ξήρανσης, οι οποίες οφείλονται στη φύση της πρώτης ύλης. Η Ποικιλία 4 εμφανίζει τη μεγαλύτερη σταθερά ξήρανσης και συνεπώς η ελάττωση της υγρασίας είναι εντονότερη, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 1. Ακολουθούν οι Ποικιλίες 3 και 5, οι οποίες ομοίως παρουσιάζουν υψηλή σταθερά ξήρανσης. Οι Ποικιλίες 1, 2 και 6 παρουσιάζουν χαμηλό ρυθμό ξήρανσης, σχεδόν τρεις φορές μικρότερο σε σχέση με την Ποικιλία 4.

6. Ξήρανση σε ρεύμα αέρα – (AD)

6.1. Υλικά - Εξοπλισμός

Ομοίως με την προηγούμενη μέθοδο, ορισμένη ποσότητα παραπροϊόντος από κάθε ποικιλία αφέθηκε εκτός κατάψυξης ώστε να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν την έναρξη των πειραμάτων.

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε είναι απλός και περιλαμβάνει:

- Πνευματικός ξηραντήρας με ράφια (προβιομηχανικής κλίμακας)

- Ζυγός ακριβείας (Kern ABS/ABJ, Balingen, Germany)

6.2. Διαδικασία

Σε δύο προζυγισμένα χάρτινα κουπάκια τοποθετήθηκε ορισμένη ποσότητα του υλικού και έπειτα τα δείγματα ζυγίστηκαν. Η παραπάνω διαδικασία έγινε για τα παραπροϊόντα ελαιουργείων κάθε ποικιλίας ελιάς. Έπειτα, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στα ειδικά ράφια του ξηραντήρα, τα οποία στη συνέχεια τοποθετούνται στις ειδικές θέσεις αυτού. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, σε αυτή τη μέθοδο ξήρανσης τα πειράματα έγιναν για θερμοκρασία αέρα 1 m/s και τρεις συνθήκες θερμοκρασίας αέρα: 70° C, 50° C και 35° C. Οι θερμοκρασίες επιλέγονται προσεκτικά ώστε να μην προκληθεί αλλοίωση των βιοδραστικών ενώσεων του υλικού, για παράδειγμα υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να προκαλέσουν χημική αποικοδόμηση των φαινολών.[83]

Ανά ορισμένα χρονικά διαστήματα, τα δείγματα αφαιρούνταν από τον ξηραντήρα, ζυγίζονταν ώστε να καταγραφεί το βάρος τους στο συγκεκριμένο χρόνο και επανατοποθετούνταν σε αυτόν. Η ξήρανση κάθε ποικιλίας λαμβάνει τέλος όταν η διαφορά βάρους μεταξύ των δύο τελευταίων μετρήσεων είναι αμελητέα. Έπειτα, τα περισσότερα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 100°C ώστε να επιβεβαιωθεί ότι το βάρος τους έχει σταθεροποιηθεί. Όλες οι μετρήσεις περάστηκαν στο Excel ώστε να υπολογιστεί η κινητική της ξήρανσης για κάθε ποικιλία.



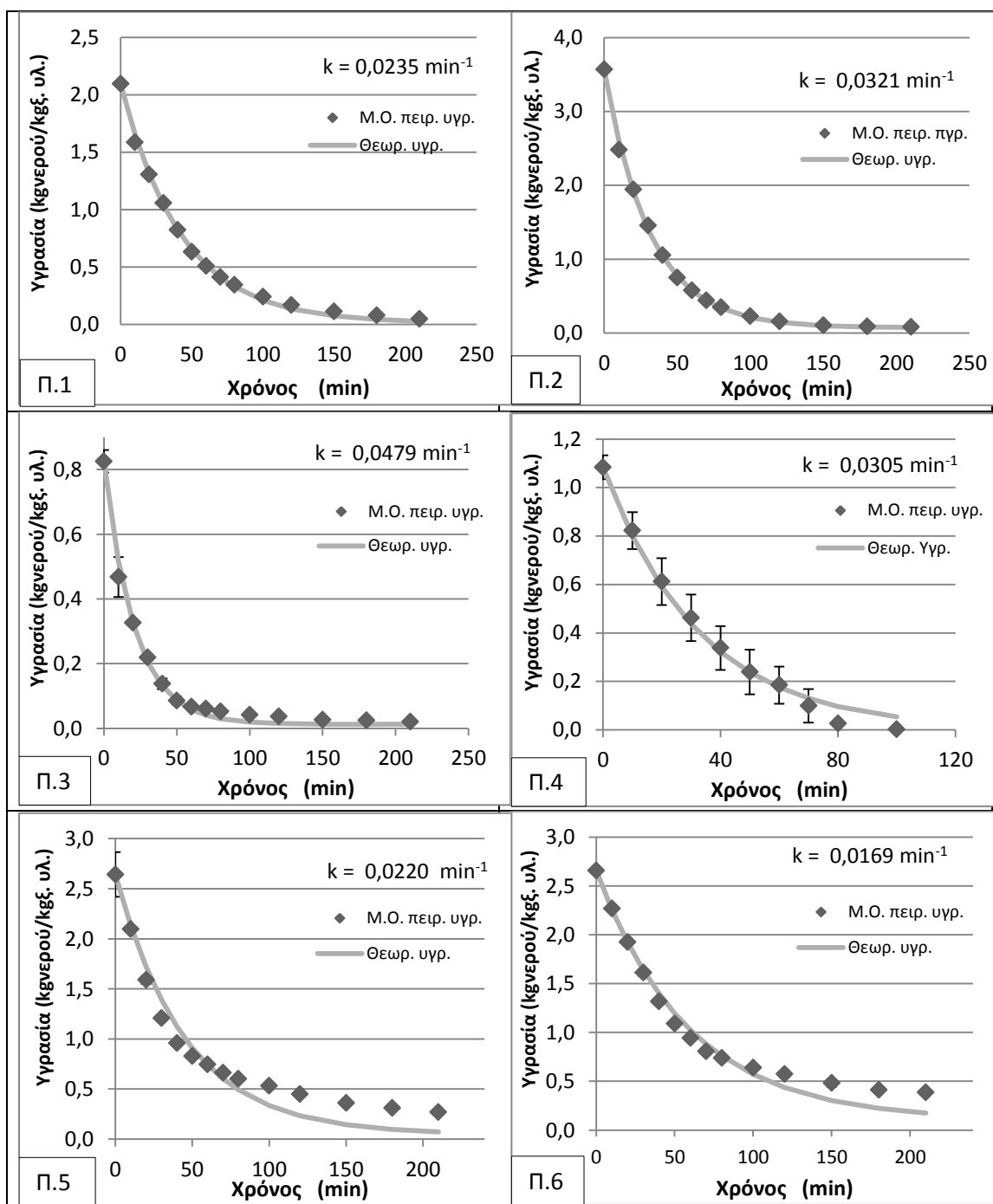
Εικόνα 8. Πνευματικός ξηραντήρας προβιομηχανικής κλίμακας (εργαστήριο ΣΑΔ)

6.3. Αποτελέσματα

Προσδιορίστηκαν η πειραματική υγρασία του κάθε δείγματος όπως έχει περιγραφεί παραπάνω (Εξίσωση 1) και η μεταβολή της θεωρητικής υγρασίας (Εξίσωση 2). Επίσης, υπολογίστηκε η αρχική υγρασία των δειγμάτων (Εξίσωση 5). Τέλος, με τη χρήση της εντολής Solver του Excel προέκυψε η σταθερά της ξήρανσης (k) για κάθε δείγμα, θέτοντας αρχική τιμή $k = 0,0005 \text{ min}^{-1}$.

Οι μετρήσεις των πειραμάτων δίνονται στο Παράρτημα 16.1. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν για τις τρεις συνθήκες παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα για τα παραπροϊόντα ελαιοτριβείου κάθε ποικιλίας χωριστά.

6.3.1. Θερμοκρασία αέρα 70°C

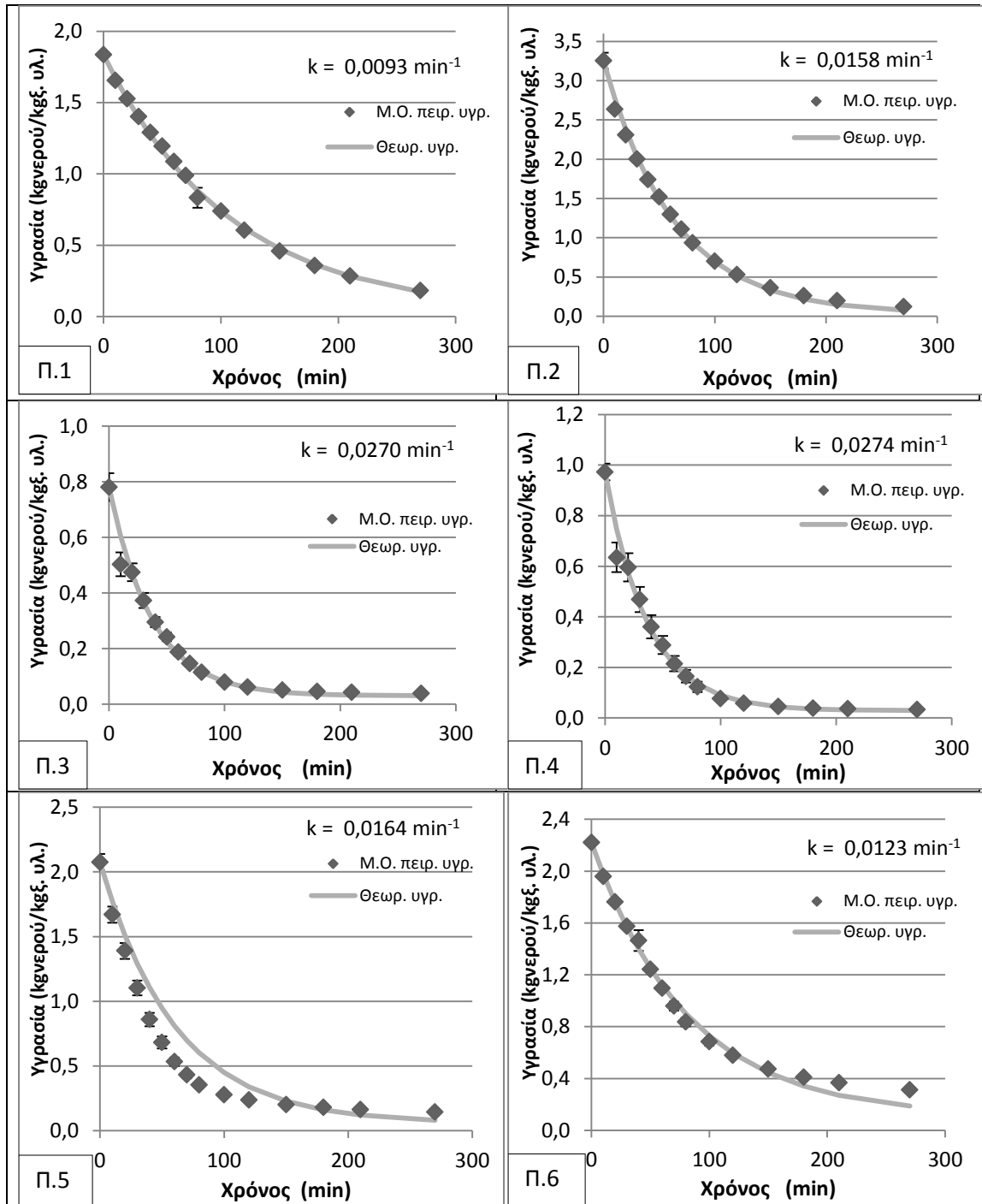


Διάγραμμα 2. Μεταβολή της περιεχόμενης υγρασίας των παραπροϊόντων ελαιотριβείου για τις Ποικιλίες 1-6 συναρτήσει του χρόνου της AD μεθόδου στους 70°C

Στο Διάγραμμα 2, ομοίως παρατηρείται ότι η υγρασία των δειγμάτων μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και από την κλίση της καμπύλης η μεταβολή αυτή φαίνεται ότι είναι έντονη. Ακόμη, τα πειραματικά δεδομένα πατούν καλά πάνω στο θεωρητικό μοντέλο, με μικρές αποκλίσεις, οπότε προεκτείνοντας την καμπύλη φαίνεται ότι η μεταβολή (ο ρυθμός της μεταβολής) της υγρασίας ελαττώνεται σταδιακά και τελικά οδηγείται σε πλάτο. Η θεωρητική καμπύλη ξήρανσης που προσαρμόστηκε για τα δείγματα αποδεικνύει ότι η

ξήρανση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Όσο μεγαλύτερη είναι η σταθερά ξήρανσης ενός δείγματος τόσο ταχύτερη είναι η ξήρανση. Οι Ποικιλίες 2 και 3 φαίνεται να παρουσιάζουν εντονότερο ρυθμό ξήρανσης καθώς έχουν τις καλύτερες σταθερές και τις μικρότερες αποκλίσεις μεταξύ πειραματικών δεδομένων και θεωρητικού μοντέλου.

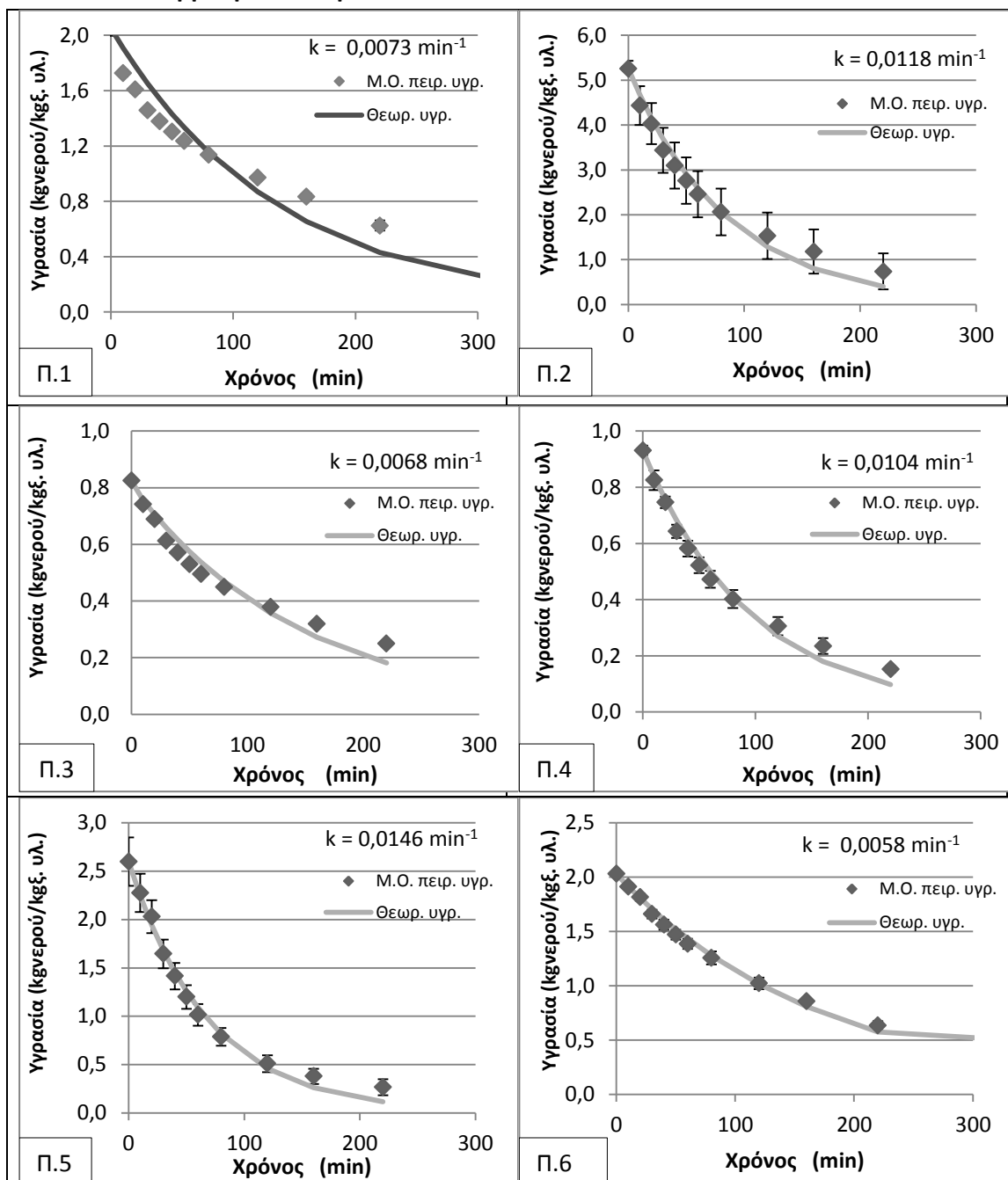
6.3.2. Θερμοκρασία αέρα 50°C



Διάγραμμα 3. Μεταβολή της περιεχόμενης υγρασίας των παραπροϊόντων ελαιοτριβείου για τις Ποικιλίες 1-6 συναρτήσει του χρόνου της AD μεθόδου στους 50°C

Στο Διάγραμμα 3, ομοίως παρατηρείται ότι η υγρασία των δειγμάτων μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και ότι αρχικά η μεταβολή αυτή είναι έντονη. Ακόμη, τα πειραματικά δεδομένα πατούν καλά πάνω στο θεωρητικό μοντέλο, οπότε προεκτείνοντας την καμπύλη φαίνεται ότι η μεταβολή της υγρασίας ελαττώνεται σταδιακά και τελικά οδηγείται σε πλατό. Η θεωρητική καμπύλη ξήρανσης που προσαρμόστηκε για τα δείγματα αποδεικνύει ότι η ξήρανση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Οι Ποικιλίες 3 και 4 παρουσιάζουν την εντονότερη ξήρανση καθώς έχουν τις καλύτερες σταθερές ξήρανσης και τις μικρότερες αποκλίσεις μεταξύ πειραματικών δεδομένων και θεωρητικού μοντέλου.

6.3.3. Θερμοκρασία αέρα 35°C



Διάγραμμα 4. Μεταβολή της περιεχόμενης υγρασίας των παραπροϊόντων ελαιοτριβείου για τις Ποικιλίες 1-6 συναρτήσει του χρόνου της AD μεθόδου στους 35°C

Στο Διάγραμμα 4, ομοίως παρατηρείται μείωση της περιεχόμενης υγρασίας των δειγμάτων με την πάροδο του χρόνου, σημαντικά μικρότερη σε σύγκριση με τις αντίστοιχες ξηράνσεις στους 70°C και 50°C. Πολλά από τα δείγματα δεν έχουν ξηραθεί πλήρως κατά την ξήρανση στους 35°C ωστόσο μέσω των θεωρητικών μοντέλων μπορεί να γίνει εκτίμηση του απαιτούμενου χρόνου ξήρανσης.

Πίνακας 4. Σταθερές ξήρανσης για τα διάφορα δείγματα των παραπροϊόντων ελαιολιτριβείου για τις Ποικιλίες 1-6 για την AD μέθοδο στις διάφορες συνθήκες που εφαρμόστηκαν

Δείγμα \ Συνθήκες ξήρανσης	k (min ⁻¹)		
	AD 70°C	AD 50°C	AD 35°C
Ποικιλία 1	0,0235	0,0093	0,0073
Ποικιλία 2	0,0321	0,0158	0,0118
Ποικιλία 3	0,0479	0,0270	0,0068
Ποικιλία 4	0,0305	0,0274	0,0104
Ποικιλία 5	0,0220	0,0164	0,0146
Ποικιλία 6	0,0169	0,0123	0,0058

Από τον Πίνακα 4 παρατηρείται ότι για τη μέθοδο ξήρανσης AD 70°C την πιο αποτελεσματική ξήρανση παρουσιάζει η Ποικιλία 3 και τη χειρότερη η Ποικιλία 6. Για τη μέθοδο ξήρανσης AD 50°C την πιο αποτελεσματική ξήρανση παρουσιάζει η Ποικιλία 3 και για την μέθοδο ξήρανσης AD 35°C η Ποικιλία 5.

Στους Πίνακες 5 και 6 παρουσιάζονται συνολικά οι σταθερές και οι χρόνοι ξήρανσης για κάθε τύπο των παραπροϊόντων ελαιολιτριβείου και τις διάφορες μεθόδους ξήρανσης που εφαρμόστηκαν.

Πίνακας 5. Σταθερές ξήρανσης για τα διάφορα δείγματα των παραπροϊόντων ελαιολιτριβείου για τις Ποικιλίες 1-6 για την κάθε μέθοδο ξήρανσης και τις διάφορες συνθήκες που εφαρμόστηκαν

Δείγμα \ Μέθοδος ξήρανσης	k (min ⁻¹)			
	ASD	AD 70°C	AD 50°C	AD 35°C
Ποικιλία 1	0,0035	0,0235	0,0093	0,0073
Ποικιλία 2	0,0055	0,0321	0,0158	0,0118
Ποικιλία 3	0,0112	0,0479	0,0270	0,0068
Ποικιλία 4	0,0127	0,0305	0,0274	0,0104
Ποικιλία 5	0,0094	0,0220	0,0164	0,0146
Ποικιλία 6	0,0057	0,0169	0,0123	0,0058

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται συνολικά οι σταθερές ξήρανσης για κάθε δείγμα του παραπροϊόντος που εξετάζεται, για κάθε μέθοδο ξήρανσης που εφαρμόστηκε. Η καλύτερη ξήρανση, δηλαδή αυτή που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη σταθερά ξήρανσης, παρουσιάζεται στην ξήρανση σε ρεύμα αέρα στους 70°C της Ποικιλίας 3 με $k = 0,0479 \text{ m}^{-1}$. Επίσης, προκύπτει ότι η ξήρανση σε ρεύμα αέρα στους 70°C είναι η καλύτερη μέθοδος ξήρανσης καθώς παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές της σταθεράς k σε όλα τα δείγματα και των 6 Ποικιλιών που εξετάζονται ενώ η χειρότερη είναι η επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση.

Ο υπολογισμός των κινητικών ξήρανσης αποσκοπεί στο να προβλεφθεί πότε θα ολοκληρωθεί η ξήρανση για το κάθε υλικό ή σε ποιο χρόνο θα μπορούμε να παραλάβουμε υλικά συγκεκριμένης υγρασίας. Για τις συγκεκριμένες μεθόδους ξήρανσης που χρησιμοποιήθηκαν ένα υλικό θεωρείται ξηρό όταν η υγρασία του είναι από 5-10% της αρχικής περιεχόμενης υγρασίας. Τα υλικά δε φτάνουν σε τελείως ξηρή μάζα, δηλαδή δεν αφυδατώνονται πλήρως, γιατί έρχονται σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα, ο οποίος περιέχει κάποιο ποσοστό υγρασίας.

Χρησιμοποιώντας τις υπολογισμένες σταθερές ξήρανσης μπορούμε να εκτιμήσουμε το χρόνο που χρειάζεται για την κάθε ποικιλία για να ξηραθεί σε συγκεκριμένη μέθοδο.

Πίνακας 6. Εκτιμώμενοι χρόνοι ξήρανσης χρησιμοποιώντας το θεωρητικό μοντέλο, για κάθε δείγμα παραπροϊόντος ελαιοτριβείου για τις Ποικιλίες 1-6, κάθε μεθόδου ξήρανσης στις διάφορες συνθήκες που εφαρμόστηκαν

Δείγμα \ Μέθοδος ξήρανσης	t (min)			
	ASD	AD 70°C	AD 50°C	AD 35°C
Ποικιλία 1	1250	125	480	600
Ποικιλία 2	1050	100	210	500
Ποικιλία 3	410	75	180	900
Ποικιλία 4	330	100	150	620
Ποικιλία 5	380	150	240	290
Ποικιλία 6	900	660	740	860

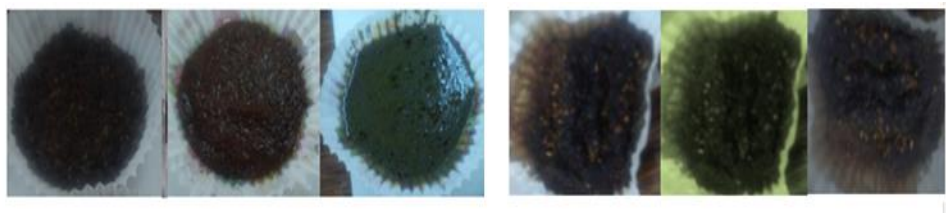
Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται συνολικά οι εκτιμώμενοι χρόνοι ξήρανσης για κάθε δείγμα του παραπροϊόντος που εξετάζεται, για κάθε μέθοδο ξήρανσης που εφαρμόστηκε. Η ταχύτερη ξήρανση, δηλαδή αυτή που παρουσιάζει το μικρότερο χρόνο ξήρανσης, παρουσιάζεται στην ξήρανση σε ρεύμα αέρα στους 70°C της Ποικιλίας 3.

Επίσης, προκύπτει ότι η ξήρανση σε ρεύμα αέρα στους 70°C είναι η καλύτερη μέθοδος ξήρανσης καθώς παρουσιάζει τις μικρότερες τιμές χρόνου σε όλα τα δείγματα και των 6 Ποικιλιών που εξετάζονται ενώ η χειρότερη είναι η επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση αφού παρουσιάζει τους μεγαλύτερους χρόνους ξήρανσης.

Η σταθερά ξήρανσης συνδέεται άμεσα με το χρόνο ξήρανσης, οπότε όσο μεγαλύτερη είναι η σταθερά τόσο ταχύτερη είναι η ξήρανση. Αυτό επιβεβαιώνεται από τους Πίνακες 5 και 6, καθώς η ξήρανση σε ρεύμα αέρα στους 70°C παρουσιάζει τις μεγαλύτερες σταθερές ξήρανσης και αντίστοιχα τους μικρότερους χρόνους ξήρανσης. Αυτό ισχύει για τα παραπροϊόντα όλων των ποικιλιών. Τα αποτελέσματα αυτά ταιριάζουν με άλλες μελέτες από τις οποίες προκύπτει ότι ο ρυθμός με τον οποίο μειώνεται το ποσοστό της υγρασίας (να φτάσει στο 5% της αρχικής υγρασίας), η επιρροή της θερμοκρασίας του αέρα στην μείωση αυτής και ο χρόνος ολοκλήρωσης της ξήρανσης ευνοούνται σημαντικά από την υψηλή θερμοκρασία του αέρα ξήρανσης [26,54]. Η θερμοκρασία ξήρανσης είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την εξασφάλιση εκχυλίσματος υψηλής ποιότητας όμως μπορεί να οδηγήσει στην οξείδωση των ωφέλιμων ενώσεων. Υπάρχουν λίγες μελέτες για το μέγεθος της θερμικής αλλοίωσης που μπορεί να προκαλέσει η ξήρανση.[27]

Η ξήρανση αποτελεί ένα σημαντικό στάδιο προεπεξεργασίας των παραπροϊόντων και σε πολλές περιπτώσεις απαραίτητο. Όπως έχει ήδη αναφερθεί η ξήρανση μειώνει το ποσοστό της περιεχόμενη υγρασίας οπότε παρεμποδίζεται η ανάπτυξη μικροοργανισμών και κάποιες ανεπιθύμητες χημικές αντιδράσεις. Ως αποτέλεσμα δεν αλλοιώνεται η σύσταση των παραπροϊόντων ελαιοτριβείων και επιμηκύνεται η διάρκεια ζωής τους σε θερμοκρασία δωματίου. Επιπλέον, η ξήρανση και κατά συνέπεια η μέθοδος ξήρανσης καθώς και οι συνθήκες που επιλέγονται ευνοούν την εκχύλιση, καθώς αυξάνουν την απόδοση, αλλά και την αντιοξειδωτική και φαινολική ικανότητα των υλικών προς ξήρανση.[54] Τα παραπάνω εξετάζονται στις παρακάτω παραγράφους.

Στην Εικόνα 9 απεικονίζονται τα δείγματα των παραπροϊόντων ελαιοτριβείων πριν και μετά την ξήρανση. Δεν αναφέρεται από πια μέθοδο ξήρανσης προέρχονται γιατί η τελική εικόνα είναι παρόμοια. Από την εικόνα των ανεπεξεργαστων δειγμάτων φαίνεται ο τύπος ελαιοτριβείου προέλευσή τους.



Εικόνα 9. Ανεπεξεργαστα δείγματα παραπροϊόντων ελαιοτριβείων (αριστερά) και ξηρά δείγματα (δεξιά)

B. ΕΚΧΥΛΙΣΕΙΣ

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις μέθοδοι εκχύλισης: η απλή συμβατική εκχύλιση (Conventional Extraction, CE) με ανάδευση, η εκχύλιση Soxhlet (SE) και οι πράσινες τεχνολογίες εκχύλισης με μικροκύματα (Microwave Assisted Extraction, MAE) και υπερήχους (Ultrasound Assisted Extraction, UAE) με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση τους στην απόδοση και ανάκτηση βιοδραστικών συστατικών. Ανεπεξέργαστα και ξηραμένα δείγματα από την Ποικιλία 1 επιλέχθηκαν ως πρώτη ύλη για την εκχύλιση και μελετήθηκε η επίδραση της ξήρανσης στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του εκχυλίσματος. Για την εκχύλιση επιλέχθηκαν δύο πολικοί διαλύτες η μεθανόλη και το νερό καθώς στόχος ήταν η παραλαβή εκχυλισμάτων πλούσιων σε πολικές ενώσεις όπως φλαβονοειδή, φαινολικά οξέα κ.α. με αποδεδειγμένη αντιοξειδωτική δράση. [29,88]

Η απόδοση εκχύλισης σε κάθε περίπτωση εκφράζεται ως το ποσοστό του ληφθέντος εκχυλίσματος σε σχέση με το ξηρό υλικό του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση, όπως περιγράφεται από την Εξίσωση 6 :

$$\text{απόδοση εκχύλισης \%} = \frac{m_{\text{εκχυλίσματος (g)}}}{m_{\text{ξηρού υλικού (g)}} \cdot 100 \quad [6]$$

Οι μετρήσεις των πειραμάτων εκχύλισης παρουσιάζονται στο Παράρτημα 16.2.

I. Υλικά

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε μέθοδο είναι:

- Αφυδατωμένο στερεό υλικό (παραπροϊόν ελιάς) και συγκεκριμένα
 - Ποικιλία 1, τελικό δείγμα ξήρανσης με ηλιακή ακτινοβολία (Solar drying τελικό)
 - Ποικιλία 1, τελικό δείγμα ξήρανσης σε ρεύμα αέρα θερμοκρασίας 70° C (Air drying 70°C τελικό)
 - Ποικιλία 1, τελικό δείγμα ξήρανσης σε ρεύμα αέρα θερμοκρασίας 50° C (Air drying 50° C τελικό)
 - Ποικιλία 1, τελικό δείγμα ξήρανσης σε ρεύμα αέρα θερμοκρασίας 35° C (Air drying 35° C τελικό)
 - Ποικιλία 1, ανεπεξέργαστο δείγμα

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε μέθοδο είναι:

- Απιονισμένο νερό (1^η περίπτωση)
- Μεθανόλη (2^η περίπτωση)

II. Εξοπλισμός

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε μέθοδο είναι:

Για τη CE μέθοδο:

- Ζυγός ακριβείας (Kern ABS/ABJ, Balingen, Germany)
- Ποτήρια ζέσεως
- Μαγνήτες
- Μαγνητικός Αναδευτήρας
- Φυγοκεντρικός διαχωριστής

Για τη SE μέθοδο:

- Εκχυλιστική συσκευή Soxhlet (Εικόνα 11)
- Φιάλη απόσταξης
- Μανδύας
- Ψυκτήρας
- Δακτυλήθρα
- Ζυγός ακριβείας (Kern ABS/ABJ, Balingen, Germany)

Για τη MAE μέθοδο:

- Ultrasonic Microwave Reaction System (Nanjing Xianou Instruments Manufacture co.,ltd., Nanjing City, China) (Εικόνα 10)
- Ζυγός ακριβείας (Kern ABS/ABJ, Balingen, Germany)
- Κεραμικό χωνί για διήθηση υπό κενό

Για την UAE μέθοδο:

- Ultrasonic Microwave Reaction System (Nanjing Xianou Instruments Manufacture co.,ltd., Nanjing City, China) (Εικόνα 13)
- Ζυγός ακριβείας (Kern ABS/ABJ, Balingen, Germany)
- Κεραμικό χωνί για διήθηση υπό κενό

Στην πρώτη περίπτωση που ως διαλύτης χρησιμοποιείται το νερό, η απομάκρυνση του γίνεται με συσκευή ξήρανσης υπό κενό (freeze dryer) (Leybold-Heraeus GT 2A) (Εικόνα 12) . Στη δεύτερη περίπτωση που ως διαλύτης χρησιμοποιείται η μεθανόλη, η απομάκρυνση της γίνεται με περιστροφικό εξατμιστήρα. (Εικόνα 14)



Εικόνα 11. Διάταξη εκχύλισης Soxhlet



Εικόνα 10. Συσκευή εκχύλισης με μικροκύματα (Nanjing Xianou Instruments Manufacture co.,ltd., Nanjing City, China)



Εικόνα 13. Συσκευής εκχύλισης υπερήχων εργαστηρίου ΣΑΔ (Nanjing Xianou Instruments Manufacture co.,Ltd., Nanjing City, China)



Εικόνα 12. Συσκευή ξήρανσης υπό κατάψυξη εργαστηρίου ΣΑΔ (freeze dryer) (Leybold-Heraeus GT 2A)



Εικόνα 14. Περιστροφικός εξατμιστήρας εργαστηρίου ΣΑΔ

7. Συμβατική εκχύλιση - (CE)

7.1. Διαδικασία

Τα πειράματα της συμβατικής εκχύλισης πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο ΣΑΔ και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι απιονισμένο νερό και μεθανόλη (CH_3OH). Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται είναι ίδια για κάθε τύπο διαλύτη και για το λόγο αυτό περιγράφεται μια φορά και για τις δύο περιπτώσεις. Τα αποτελέσματα αναλύονται ξεχωριστά για κάθε τύπο διαλύτη.

Σε ποτήρι ζέσεως τοποθετούνται περίπου 0,5 g ξηρού υλικού και 100 mL διαλύτη. Αφού προστεθεί ένας μαγνήτης, το ποτήρι καλύπτεται με ένα κομμάτι φιλμ και τοποθετείται στο μαγνητικό αναδευτήρα. Το δείγμα αναδύεται για ένα εικοσιτετράωρο και έπειτα φυγοκεντρείται ώστε να διαχωριστεί το εκχύλισμα από τα στερεά υπολείμματα.

Η απομάκρυνση των διαλυτών από τα εκχυλίσματα γίνεται με χρήση κατάλληλου εξοπλισμού ανάλογα το διαλύτη. Στην περίπτωση που ως διαλύτης χρησιμοποιείται το νερό, πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό και το εκχύλισμα που λαμβάνεται τοποθετείται στην κατάψυξη στους -30°C σε προζυγισμένο κουπάκι για τουλάχιστον ένα

εικοσιτετράωρο και μετά τοποθετείται στη συσκευή ξήρανσης υπό κενό ώστε να απομακρυνθεί το νερό. Στην περίπτωση των οργανικών διαλυτών χρησιμοποιήθηκε περιστροφικός εξατμιστήρας. Τα ξηρά εκχυλίσματα τα αποθηκεύονται σε ειδικά φιαλίδια και διατηρούνται στο ψυγείο για μελλοντική επεξεργασία.

7.2. Αποτελέσματα – Αποδόσεις

7.2.1. Με νερό (H₂O)

Τα αποτελέσματα της συμβατικής εκχύλισης με νερό παρουσιάζονται στον Πίνακα 7 για κάθε δείγμα. Οι αποδόσεις υπολογίζονται από την Εξίσωση 6.

Πίνακας 7. Απόδοση της CE μεθόδου με χρήση νερού ως διαλύτη για τα επιλεγμένα ξηρά και ανεπεξέργαστα δείγματα των παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1

Δείγμα	m _{δείγματος} (g)	Απόδοση (kg _{εκχ.} /kg _{ξ.υ.})(%)
Solar drying τελικό	0,5003	9,22 ± 0,37
Air drying 70°C τελικό	0,5003	9,48 ± 0,35
Air drying 50°C τελικό	0,5002	6,21 ± 0,28
Air drying 35°C τελικό	0,5004	3,99 ± 0,24
Ανεπεξέργαστο	0,5002	15,38 ± 0,43

Από τον Πίνακα 7 παρατηρείται ότι το ανεπεξέργαστο δείγμα παραπροϊόντος της Ποικιλίας 1 παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση εκχύλισης. Αυτό οφείλεται στο ότι τα κύτταρα δεν έχουν καταπονηθεί και το νερό που περιέχεται σε αυτά λειτουργεί συνεργατικά με το διαλύτη –νερό- και έτσι επιτυγχάνεται καλύτερη εκχύλιση.

Έπειτα, ακολουθούν τα δείγματα της AD 70°C και της ASD ξήρανσης με σχετικά καλές τιμές απόδοσης. Τα δείγματα της AD 35°C ξήρανσης παρουσιάζουν τη μικρότερη απόδοση, σχεδόν την υποτετραπλάσια του ανεπεξέργαστου δείγματος. Αυτό γιατί τα κύτταρα έχουν καταπονηθεί αλλά δεν έχουν σπάσει τα κυτταρικά τοιχώματα, οπότε δεν επιτυγχάνεται αποτελεσματική εκχύλιση των ζητούμενων ενώσεων.

Συγκρίνοντας τα ξηραμένα δείγματα, η καλύτερη απόδοση εμφανίζεται στα δείγματα της AD 70°C και της ASD μέθοδος, γεγονός που δείχνει ότι η ξήρανση σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία ευνοεί την εκχύλιση.

7.2.2. Με μεθανόλη (CH₄O)

Πίνακας 8. Απόδοση της CE μεθόδου με χρήση μεθανόλης ως διαλύτη για τα επιλεγμένα ξηρά και ανεπεξέργαστα δείγματα των παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1

Δείγμα	m_{δείγματος} (g)	Απόδοση (kg_{εκχ.}/kg_{ξ.υ.})(%)
Solar drying τελικό	0,5010	16,97 ± 0,68
Air drying 70oC τελικό	0,5002	13,49 ± 0,5
Air drying 50oC τελικό	0,5000	14,54 ± 0,65
Air drying 35oC τελικό	0,5001	9,44 ± 0,57
Ανεπεξέργαστο	0,5017	19,25 ± 0,54

Από τον Πίνακα 8 παρατηρείται ότι το ανεπεξέργαστο δείγμα παραπροϊόντος της Ποικιλίας 1 παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση εκχύλισης, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση που χρησιμοποιείται νερό ως διαλύτης. Και σε αυτή την περίπτωση το νερό που περιέχεται στα κύτταρα του υλικού δρα συνεργατικά με το διαλύτη – μεθανόλη- και ευνοεί την εκχύλιση ωφέλιμων συστατικών.

Έπειτα, ακολουθούν τα δείγματα της ASD ξήρανσης, της AD 50°C και της AD 70°C ξήρανσης με παραπλήσιες τιμές απόδοσης. Άρα στην περίπτωση αυτή η ξήρανση επιδρά θετική στην απόδοση της εκχύλισης. Τα δείγματα της AD 35°C ξήρανσης παρουσιάζουν τη μικρότερη απόδοση σχεδόν τη μισή του ανεπεξέργαστου δείγματος, το οποίο, όπως έχει ήδη αναφερθεί, υποδηλώνει ότι τα κύτταρα δεν έχουν 'σπάσει' οπότε δεν είναι δυνατή η αποτελεσματική εκχύλιση των ενώσεων.

Η διαφορά ανάμεσα στα ξηρά και τα ανεπεξέργαστα δείγματα οφείλεται στο γεγονός ότι η ξήρανση επηρεάζει την μήτρα του υλικού με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η εκχύλιση των βιοδραστικών ενώσεων.

Με βάση τους Πίνακες 7 και 8 συμπεραίνεται ότι τα μεθανολικά εκχυλίσματα παρουσίασαν τη μεγαλύτερη απόδοση σε σχέση με τα υδατικά, τόσο στα ξηρά όσο και στα ανεπεξέργαστα δείγματα. Αυτό φανερώνει ότι ο συνδυασμός της μεθανόλης ως διαλύτη με το περιεχόμενο νερό του δείγματος ευνοεί την ανάκτηση των επιθυμητών βιοδραστικών ενώσεων.

Στο ανεπεξέργαστο δείγμα η διαφορά των αποδόσεων ανάλογα το διαλύτη δεν παρουσιάζει μεγάλη διαφορά ενώ στα υπόλοιπα δείγματα οι διαφορές είναι έντονες. Άρα, κατά την εκχύλιση ανεπεξέργαστων δειγμάτων ως διαλύτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί το νερό, ο οποίος θεωρείται και πράσινος διαλύτης.

Ακόμη, τα εκχυλίσματα που προέρχονται από δείγματα που ξηράθηκαν σε ρεύμα αέρα στους 35°C έχουν τις χαμηλότερες αποδόσεις και στις δύο περιπτώσεις διαλυτών. Αυτό

ίσως δικαιολογείται από το γεγονός ότι το δείγμα έχει υποστεί ξήρανση σε χαμηλή θερμοκρασία, οπότε τα κύτταρα είναι ζαρωμένα και όχι σπασμένα άρα η εκχύλιση παρεμποδίζεται.

Τέλος, στα ξερά δείγματα η καλύτερη απόδοση εκχύλιση παρουσιάζεται στα δείγματα που προέρχονται από ASD ξήρανση με χρήση μεθανόλης ως διαλύτη.

8. Εκχύλιση Soxhlet - (SE)

8.1. Διαδικασία

Τα πειράματα της εκχύλισης με τη συσκευή Soxhlet (Εικόνα 11) πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο ΣΑΔ και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι απιονισμένο νερό και μεθανόλη.

Ομοίως με πριν, περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται συνολικά και για τους δύο διαλύτες ενώ τα αποτελέσματα αναλύονται ξεχωριστά για κάθε περίπτωση διαλύτη.

Στις ειδικές θέσεις της εκχυλιστικής συσκευής Soxhlet τοποθετούνται περίπου 2 g ξηρού υλικού και προστίθεται 100mL διαλύτη. Οι εκχυλίσεις γίνονται για όσους σιφωνισμούς χρειάζονται ώστε να αποχρωματιστεί τελείως το δείγμα και μετά αυτό αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου. Οι χρόνοι εκχύλισης ή αλλιώς κύκλοι ανακύκλωσης διαλύτη κυμαίνονται από 2 – 4 ώρες.

Στην πρώτη περίπτωση που ο διαλύτης είναι το νερό, το εκχύλισμα που λαμβάνεται τοποθετείται στην κατάψυξη στους -30°C σε προζυγισμένο κουπάκι για τουλάχιστον ένα εικοσιτετράωρο και μετά τοποθετείται στη συσκευή ξήρανσης υπό κενό ώστε να απομακρυνθεί το νερό. Τέλος, αφού ζυγιστεί το κουπάκι με το υλικό, υπολογίζεται η απόδοση της εκχύλισης.

Στη δεύτερη περίπτωση που διαλύτης είναι η μεθανόλη, το εκχύλισμα μεταγγίζεται σε προζυγισμένη φιάλη και τοποθετείται στον περιστροφικό εξατμιστήρα για την εξάτμιση του οργανικού διαλύτη. Τέλος ζυγίζεται η φιάλη με το υλικό ώστε να προσδιοριστεί η απόδοση.

Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται συγκεκριμένα για τα πέντε δείγματα που αναφέρθηκαν παραπάνω.

8.2. Αποτελέσματα – Αποδόσεις

Οι αποδόσεις υπολογίζονται σύμφωνα με την Εξίσωση 6 και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακες 9 και 10.

8.2.1. Με νερό (H₂O)

Τα αποτελέσματα της εκχύλισης με νερό παρουσιάζονται στον Πίνακα 9 για κάθε δείγμα.

Πίνακας 9. Απόδοση της SE μεθόδου με χρήση νερού ως διαλύτη για τα επιλεγμένα ξηρά και ανεπεξέργαστα δείγματα των παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1

Δείγμα	m _{δείγματος} (g)	Απόδοση (kg _{εκχ.} /kg _{ξ.υ.})(%)
Solar drying τελικό	2,0005	3,43 ± 0,24
Air drying 70°C τελικό	2,0007	4,26 ± 0,26
Air drying 50°C τελικό	2,0005	4,63 ± 0,23
Air drying 35°C τελικό	2,0016	4,45 ± 0,27
Ανεπεξέργαστο	2,0011	12,90 ± 0,39

Από τον Πίνακα 9 προκύπτει ότι το ανεπεξέργαστο δείγμα παραπροϊόντος της Ποικιλίας 1 παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση εκχύλισης, όπως συμβαίνει και στην αντίστοιχη συμβατική εκχύλιση. Άρα και στη SE εκχύλιση φαίνεται ότι η μη καταπόνηση των κυττάρων λόγω ξήρανσης και ο συνδυασμός του νερού ως διαλύτη και του περιεχόμενου νερού ευνοεί την ανάκτηση των βιοδραστικών ενώσεων.

Έπειτα, ακολουθούν τα δείγματα της AD 70°C, AD 50°C και AD 35°C ξήρανσης με σχετικά καλές και παρόμοιες τιμές απόδοσης. Τα δείγματα της ASD ξήρανσης παρουσιάζουν τη μικρότερη απόδοση, σχεδόν την υποτριπλάσια του ανεπεξέργαστου δείγματος. Αυτό γιατί η ξήρανση σε ήπια θερμοκρασία δεν καταπόνησε τα κύτταρα οπότε τα τοιχώματά τους δεν έχουν σπάσει και τελικά δεν επιτυγχάνεται αποτελεσματική εκχύλιση των ζητούμενων ενώσεων.

8.2.2. Με μεθανόλη (CH₄O)

Τα αποτελέσματα της εκχύλισης με μεθανόλη παρουσιάζονται στον Πίνακα 10 για κάθε δείγμα.

Πίνακας 10. Απόδοση της SE μεθόδου με χρήση μεθανόλης ως διαλύτη για τα επιλεγμένα ξηρά και ανεπεξέργαστα δείγματα των παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1

Δείγμα	m _{δείγματος} (g)	Απόδοση (kg _{εκχ.} /kg _{ξ.υ.})(%)
Solar drying τελικό	2,0049	11,6 ± 0,32
Air drying 70°C τελικό	2,0135	9,84 ± 0,30
Air drying 50°C τελικό	2,0001	9,61 ± 0,48
Air drying 35°C τελικό	2,0003	8,26 ± 0,41
Ανεπεξέργαστο	2,0008	14,13 ± 0,49

Από τον Πίνακα 10 παρατηρείται ότι το ανεπεξέργαστο δείγμα παραπροϊόντος της Ποικιλίας 1 παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση εκχύλισης, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση που χρησιμοποιείται νερό ως διαλύτης. Και σε αυτή την περίπτωση το νερό που

περιέχεται στα κύτταρα του υλικού δρα συνεργατικά με το διαλύτη – μεθανόλη- και ευνοεί την εκχύλιση ωφέλιμων συστατικών.

Έπειτα, ακολουθούν τα δείγματα της ASD ξήρανσης με εξίσου καλή απόδοση εκχύλισης. Τα δείγματα της AD 70°C και της AD 50°C ξήρανσης παρουσιάζουν σχετικά καλές τιμές απόδοσης, με παραπλήσιες τιμές. Άρα στην περίπτωση αυτή η ξήρανση επιδρά θετική στην απόδοση της εκχύλισης. Τα δείγματα της AD 35°C ξήρανσης παρουσιάζουν τη μικρότερη απόδοση σχεδόν τη μισή του ανεπεξέργαστου δείγματος, το οποίο, όπως έχει ήδη αναφερθεί, υποδηλώνει ότι τα κύτταρα δεν έχουν 'σπάσει' οπότε δεν είναι δυνατή η αποτελεσματική εκχύλιση των ενώσεων.

Η διαφορά ανάμεσα στα ξηρά και τα ανεπεξέργαστα δείγματα οφείλεται στο γεγονός ότι η ξήρανση επηρεάζει την μήτρα του υλικού με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η εκχύλιση των βιοδραστικών ενώσεων.[100]

Με βάση τους Πίνακες 9 και 10 συμπεραίνεται ότι τα μεθανολικά εκχυλίσματα παρουσίασαν την πιο αποτελεσματική εκχύλιση βιοδραστικών ενώσεων σε σχέση με τα υδατικά, τόσο στα ξηρά όσο και στα ανεπεξέργαστα δείγματα, όπως ακριβώς συμβαίνει και στη CE εκχύλιση. Άρα ο λιγότερο πολικός διαλύτης ευνοεί την εκχύλιση των βιοδραστικών ενώσεων του υλικού που μελετάται, όπως αναφέρουν και οι Mandana Bimagr et al. [98]

Στο ανεπεξέργαστο δείγμα η διαφορά των αποδόσεων ανάλογα το διαλύτη δεν παρουσιάζει μεγάλη διαφορά ενώ στα υπόλοιπα δείγματα οι διαφορές είναι έντονες. Άρα, κατά την εκχύλιση ανεπεξέργαστων δειγμάτων ως διαλύτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί το νερό, ο οποίος θεωρείται και πράσινος διαλύτης. Τέλος, στα ξηρά δείγματα η καλύτερη απόδοση εκχύλιση παρουσιάζεται στα δείγματα που προέρχονται από ASD ξήρανση με χρήση μεθανόλης ως διαλύτη.

Συγκρίνοντας τις δύο αυτές συμβατικές μεθόδους εκχύλισης, CE και SE, προκύπτουν κάποια συμπεράσματα. Η CE εκχύλιση φαίνεται να είναι πιο αποδοτική από την SE εκχύλιση καθώς παρουσιάζει λίγο υψηλότερες αποδόσεις εκχύλισης. Αυτό οφείλεται στο ότι στη SE εκχύλιση, η θερμοκρασία εκχύλισης και εξάτμισης επηρεάζουν την ποιότητα των τελικών προϊόντων. Πιο συγκεκριμένα, στη μέθοδο αυτή η εκχύλιση πραγματοποιείται κοντά στο σημείο ζέσεως του διαλύτη για μεγάλο χρονικό διάστημα, οπότε αυτό μπορεί να οδηγήσει στην αποσύνθεση θερμοευαίσθητων συστατικών.[72,74]

Για την εκχύλιση ανεπεξέργαστου δείγματος και οι δύο διαλύτες δίνουν καλές τιμές απόδοσης. Άρα, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η χρήση νερού για διαλύτη αποτελεί μια συμφέρουσα επιλογή καθώς το νερό είναι φθινό σε σχέση με άλλους διαλύτες και θεωρείται ένας ασφαλής και περιβαλλοντικά φιλικός διαλύτης. Για την εκχύλιση δειγμάτων τα οποία έχουν προηγουμένως υποστεί ξήρανση, καλύτερα αποτελέσματα δίνει η χρήση της μεθανόλης ως διαλύτη. Αυτό γιατί η ξήρανση έχει επηρεάσει τη μήτρα των κυττάρων, δηλαδή επηρεάζει την κυτταρική δομή, με αποτέλεσμα να αλλάζει η συμπεριφορά κάποιων ενώσεων, όπως π.χ. η διαλυτότητα τους στο διαλύτη. Επιπλέον, η απόδοση της εκχύλισης βελτιώνεται από την υγρασία του νερού καθώς δρα ως συνδιαλύτης. Έτσι η ύπαρξη του νερού δε δρα ανασταλτικά εμποδίζοντας την εκχύλιση των υδρόφοβων συστατικών.

9. Εκχύλιση με μικροκύματα – (ΜΑΕ)

9.1. Διαδικασία

Τα πειράματα της εκχύλισης με μικροκύματα πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο ΣΑΔ και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι απιονισμένο νερό και μεθανόλη. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται είναι ίδια για κάθε τύπο διαλύτη και για το λόγο αυτό περιγράφεται μια φορά. Τα αποτελέσματα αναλύονται ξεχωριστά για κάθε τύπο διαλύτη.

Ζυγίζεται περίπου 1 g ξηρού υλικού και τοποθετείται στο ειδικό δοχείο του φούρνου μικροκυμάτων. Έπειτα προστίθεται περίπου 120 mL διαλύτη και το δοχείο τοποθετείται στο φούρνο. Οι εκχυλίσεις επιλέγεται να γίνουν για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα: 5 λεπτά, 10 λεπτά, 20 λεπτά και 60 λεπτά ανανεώνοντας κάθε φορά το υλικό και το διαλύτη στα 200 W και στους 50°C.

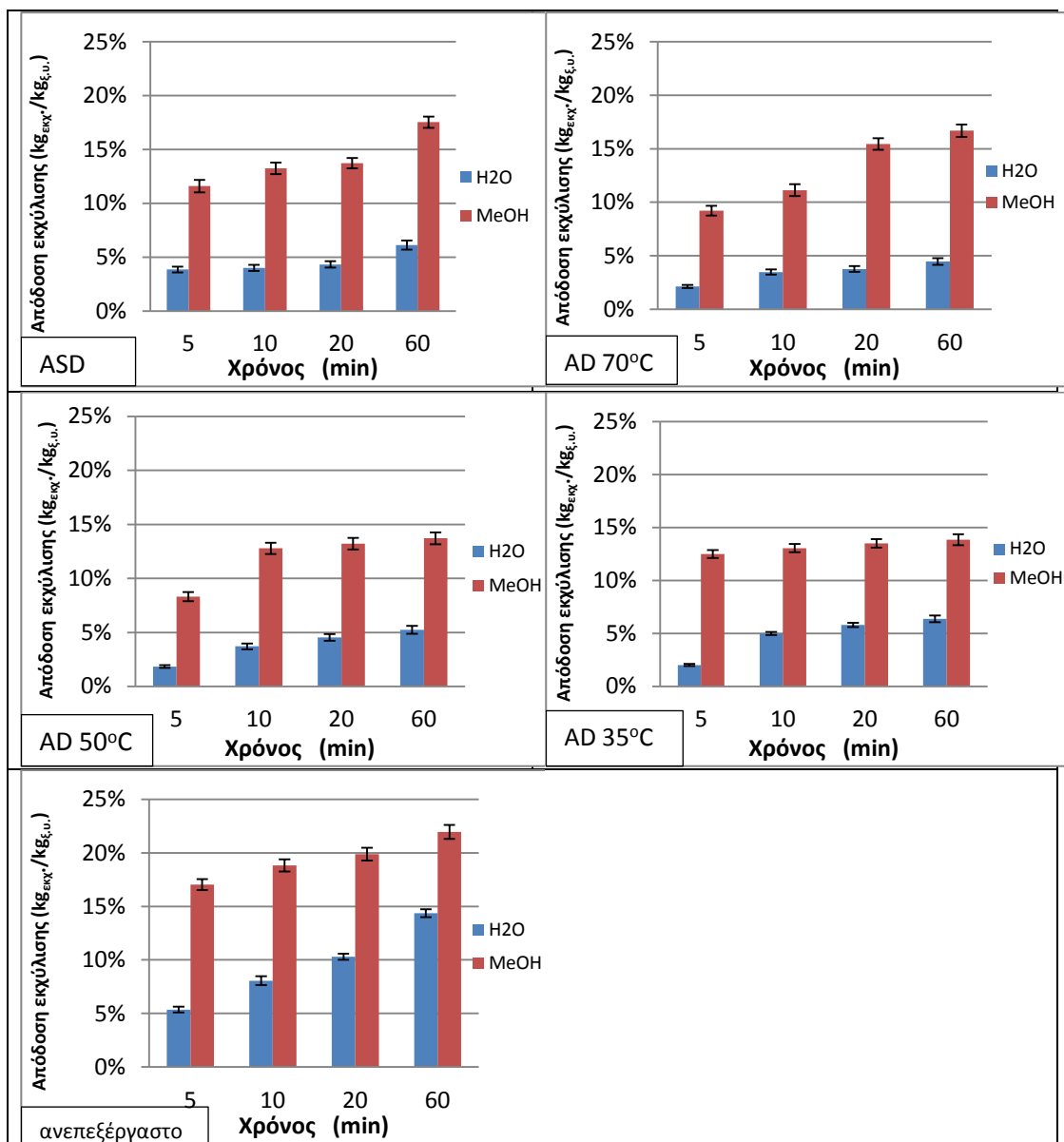
Αφότου τελειώσει η εκχύλιση, τα δείγματα διηθούνται και τα εκχυλίσματα τοποθετούνται στην κατάψυξη ή τοποθετούνται στον εξατμιστήρα ανάλογα το διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε. Συγκεκριμένα, στην πρώτη περίπτωση που ο διαλύτης είναι το νερό, το εκχύλισμα που λαμβάνεται μεταγγίζεται σε προζυγισμένο κουπάκι και έπειτα στην κατάψυξη στους -30°C για τουλάχιστον ένα εικοσιτετράωρο. Έπειτα, εισάγεται στη συσκευή ξήρανσης υπό κενό ώστε να απομακρυνθεί ο πάγος και να παραλάβουμε το καθαρό εκχύλισμα. Τέλος, αφού ζυγιστεί το κουπάκι, υπολογίζεται η απόδοση της εκχύλισης.

Στη δεύτερη περίπτωση που διαλύτης είναι η μεθανόλη, το εκχύλισμα μεταγγίζεται σε προζυγισμένη φιάλη και τοποθετείται στον περιστροφικό εξατμιστήρα για την εξάτμιση του οργανικού διαλύτη. Τέλος, ζυγίζεται η φιάλη με το καθαρό εκχύλισμα ώστε να προσδιοριστεί η απόδοση.

Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται συγκεκριμένα για τα πέντε δείγματα που αναφέρθηκαν παραπάνω.

9.2. Αποτελέσματα – Αποδόσεις

Οι αποδόσεις υπολογίζονται σύμφωνα με την Εξίσωση 6 και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5.



Διάγραμμα 5. Απόδοση της MAE μεθόδου με χρήση νερού και μεθανόλης ως διαλύτη για τα επιλεγμένα ξηρά και ανεπεξέργαστα δείγματα των παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1

Από το Διάγραμμα 5 φαίνεται ότι τα μεθανολικά εκχυλίσματα παρουσιάζουν καλύτερη απόδοση τόσο στα ξηρά όσο και στα ανεπεξέργαστα δείγματα, με ιδιαίτερα σημαντικές διαφορές σε σχέση με τα υδατικά. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η μεθανόλη έχει την ικανότητα να τραβά πολικά αλλά και μη πολικά μόρια, έτσι σε ίσο όγκο διαλύτη διαλύεται μεγαλύτερος αριθμός μορίων. Επίσης, η μεθανόλη τραβά και τα υδρόφοβα μόρια, ή αλλιώς λιπόφιλα μόρια που υπάρχουν εκ φύσεως στο υλικό που μελετάται. Ακόμη, φαίνεται ότι η καμπύλη εκχύλισης ικανοποιείται από την πλειοψηφία των δειγμάτων.

Πιο συγκεκριμένα στην ASD ξήρανση, στα υδατικά δείγματα φαίνεται ότι η εκχύλιση από τα πρώτα 5 λεπτά έχει ουσιαστικά ολοκληρωθεί με την απόδοση να κυμαίνεται από $3,86 \pm 0,27\%$ έως $4,32 \pm 0,30\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$). Στα 60 λεπτά παρουσιάζεται μια αύξηση της απόδοσης στο $6,12 \pm 0,43\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$) το οποίο μπορεί να οφείλεται στο ότι η περαιτέρω καταπόνηση του δείγματος από τα μικροκύματα ως τα 60 λεπτά οδηγεί στην απελευθέρωση και κάποιων άλλων βιοδραστικών ενώσεων. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζεται και στα μεθανολικά εκχυλίσματα. Στα πρώτα 5 λεπτά η απόδοση κυμαίνεται στο $11,60 \pm 0,58\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$) και στο διάστημα των 10 και 20 λεπτών σταθεροποιείται από $13,25 \pm 0,28\%$ έως $13,74 \pm 0,69\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$). Στα 60 λεπτά παρατηρείται, ομοίως με την περίπτωση του υδατικού εκχυλίσματος, μια αύξηση της απόδοσης στο $17,54 \pm 0,88\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$) γεγονός που επαληθεύει ότι η καταπόνηση του δείγματος από τα μικροκύματα οδηγεί στην απελευθέρωση και κάποιων άλλων βιοδραστικών ενώσεων.

Στην AD 70°C ξήρανση, τα υδατικά εκχυλίσματα παρουσιάζουν μικρές διακυμάνσεις στα διάφορα χρονικά διαστήματα εκχύλισης. Στα πρώτα 5 λεπτά η απόδοση είναι $2,13 \pm 0,15\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$), και από τα 10 μέχρι τα 60 λεπτά φαίνεται να σταθεροποιείται με τιμές που κυμαίνονται από $3,47 \pm 0,24\%$ έως $4,46 \pm 0,31\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$). Από την άλλη, στα μεθανολικά εκχυλίσματα η απόδοση στα 5 και στα 10 λεπτά κυμαίνεται από $9,21 \pm 0,46\%$ έως $11,13 \pm 0,56\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$). Στα 20 λεπτά παρουσιάζεται μια αύξηση της απόδοσης στα $15,45 \pm 0,54\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$) και έπειτα στα 60 λεπτά φαίνεται να σταθεροποιείται με τιμή $16,68 \pm 0,58\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$).

Στην AD 50°C ξήρανση, η απόδοση στα υδατικά εκχυλίσματα στα 5 λεπτά είναι $1,84 \pm 0,13\%$ και μετά αυξάνεται στα $3,71 \pm 0,26\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$). Έπειτα, η απόδοση παρουσιάζει μια σταθερή τάση και κυμαίνεται από $4,54 \pm 0,32\%$ έως $5,23 \pm 0,37\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$). Στα μεθανολικά εκχυλίσματα, στα πρώτα 5 λεπτά η απόδοση είναι $8,32 \pm 0,42\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$). Έπειτα στα 10 λεπτά αυξάνεται και φαίνεται να σταθεροποιείται με τιμές που κυμαίνονται από $12,78 \pm 0,51\%$ έως $13,71 \pm 0,55\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$), δηλαδή η εκχύλιση έχει ολοκληρωθεί στα 10 λεπτά.

Στην AD 35°C ξήρανση, η απόδοση στα υδατικά εκχυλίσματα στα 5 λεπτά είναι $2,02 \pm 0,10\%$ και μετά αυξάνεται στα $5,00 \pm 0,14\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$). Έπειτα, η απόδοση παρουσιάζει μια σταθερή τάση και κυμαίνεται από $5,80 \pm 0,20\%$ έως $6,38 \pm 0,32\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$). Στα μεθανολικά εκχυλίσματα, η απόδοση δεν παρουσιάζει καμιά σημαντική μεταβολή καθώς οι τιμές της κυμαίνονται από $12,51 \pm 0,38\%$ έως $13,86 \pm 0,51\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$) για τα 5 και 60 λεπτά αντίστοιχα.

Στο ανεπεξέργαστο δείγμα, η απόδοση των υδατικών εκχυλισμάτων παρουσιάζει σταδιακή αύξηση σε σχέση με το χρόνο. Στα 5 λεπτά η απόδοση είναι $5,35 \pm 0,27\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$) και στα 10 και 20 λεπτά αυξάνεται στα $8,06 \pm 0,40\%$ και $10,29 \pm 0,29\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$) αντίστοιχα. Στα 60 λεπτά παρουσιάζει μια πιο έντονη αύξηση στα $14,37 \pm 0,36\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$) που ομοίως με τις άλλες περιπτώσεις σημαίνει ότι η καταπόνηση των κυττάρων ως τα 60 λεπτά ευνοεί την εκχύλιση και άλλων ενώσεων. Στα μεθανολικά εκχυλίσματα ομοίως η απόδοση αυξάνεται με το χρόνο χωρίς όμως να παρουσιάζονται έντονες μεταβολές. Στα 5 λεπτά η απόδοση είναι $17,05 \pm 0,51\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$), στα 10 και 20 λεπτά αυξάνεται στα $18,83 \pm 0,56\%$ και $19,89 \pm 0,60\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$) αντίστοιχα. Στα 60 λεπτά παρουσιάζει μια πιο έντονη

αύξηση στα $21,96 \pm 0,66 \%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$) που ομοίως με τις άλλες περιπτώσεις σημαίνει ότι η καταπόνηση ως τα 60 λεπτά ευνοεί την εκχύλιση και άλλων ενώσεων.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το ανεπεξέργαστο παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση MAE εκχύλισης και για τους δύο διαλύτες (νερό και μεθανόλη). Στην περίπτωση που ο διαλύτης είναι το νερό, το γεγονός αυτό δείχνει ότι όταν το κύτταρα δεν έχουν καταπονηθεί (π.χ. δεν έχουν υποστεί ξήρανση) το νερό μαζί με το περιεχόμενο νερό των κυττάρων μπορούν να εκχυλίσουν τις επιθυμητές βιοδραστικές ενώσεις. Όταν όμως το υλικό ξηραίνεται, η απόδοση της εκχύλισης με νερό μειώνεται σχεδόν στο μισό που δείχνει ότι η ξήρανση αλλάζει τη δομή των κυττάρων και τελικά τη συμπεριφορά τους σε επαφή με διαλύτη. Στην περίπτωση που ο διαλύτης είναι η μεθανόλη, η απόδοση, όπως έχει ήδη αναφερθεί παρουσιάζει τις μέγιστες τιμές και αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το νερό που περιέχεται στα κύτταρα λειτουργεί ως συνδιαλύτης και τελικά ευνοείται η εκχύλιση των ενώσεων. Όταν το υλικό ξηραίνεται η απόδοση, ομοίως με την περίπτωση του νερού, παρουσιάζει πτώση δείχνοντας ότι η ξήρανση αλλάζει τη δομή και τελικά τη συμπεριφορά των κυττάρων.

Συγκρίνοντας τις αποδόσεις στα ξηρά δείγματα προκύπτει ότι όταν ως διαλύτης χρησιμοποιείται το νερό η καλύτερη εκχύλιση επιτυγχάνεται σε δείγμα από AD 35°C ξήρανση και η χειρότερη σε δείγμα από ASD ξήρανση. Αυτό δείχνει η εκχύλιση σε ξηρό υλικό ευνοείται όταν σε αυτό περιέχεται κάποιο ποσοστό νερού. Όταν ως διαλύτης χρησιμοποιείται η μεθανόλη, η καλύτερη εκχύλιση επιτυγχάνεται σε δείγμα από AD 70°C ξήρανση και η χειρότερη σε δείγμα από AD 35°C. Οπότε στην περίπτωση της μεθανόλης, η ξήρανση ευνοεί την εκχύλιση ωφέλινων ενώσεων.

Συγκρίνοντας την MAE εκχύλιση με τις συμβατικές CE και SE εκχυλίσεις χρησιμοποιώντας νερό ως διαλύτη για τα ανεπεξέργαστα δείγματα προκύπτει ότι, οι τιμές της απόδοσης εκχύλισης κυμαίνονται στο ίδιο επίπεδο. Βέβαια λαμβάνοντας υπόψη το χρόνο ολοκλήρωσης της εκχύλισης κάθε μεθόδου, η καλύτερη μέθοδος τελικά προκύπτει ότι είναι η MAE εκχύλιση καθώς σε 60 λεπτά η απόδοση της εκχύλισης είναι ίδια με των άλλων δύο μεθόδων, οι οποίες είναι ιδιαίτερα χρονοβόρες και απαιτούν μεγαλύτερη κατανάλωση διαλύτη. Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και για τα ξηρά δείγματα, δηλαδή η απόδοση της MAE εκχύλισης στα 60 λεπτά εξισώνεται με την τελική απόδοση των CE και SE εκχυλίσεων σε μεγαλύτερους χρόνους.

Τα ίδια συμπεράσματα προκύπτουν και στη περίπτωση που χρησιμοποιείται μεθανόλη ως διαλύτη, δηλαδή σε χρονικό διάστημα 60 λεπτών η απόδοση της εκχύλισης ισοδυναμεί με την απόδοση των χρονοβόρων συμβατικών μεθόδων. Τέλος, παρατηρείται ότι κατά τη MAE εκχύλιση με μεθανόλη ως διαλύτη παρουσιάζονται μεγάλες αποδόσεις από τα πρώτα 5 λεπτά.

10. Εκχύλιση με υπερήχους - (UAE)

10.1. Διαδικασία

Τα πειράματα της εκχύλισης με υπερήχους πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο ΣΑΔ και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι απιονισμένο νερό και μεθανόλη. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται είναι ίδια για κάθε τύπο διαλύτη και για το λόγο αυτό περιγράφεται μια φορά. Τα αποτελέσματα αναλύονται ξεχωριστά για κάθε τύπο διαλύτη.

Ζυγίζονται περίπου 0,5 g ξηρού υλικού και τοποθετείται στο ειδικό δοχείο του υπερήχων. Έπειτα προστίθεται περίπου 50 mL διαλύτη και το δοχείο τοποθετείται στο θάλαμο εκχύλισης. Οι εκχυλίσεις, όπως και στις άλλες μεθόδους εκχύλισης, γίνονται για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα: 5 λεπτά, 10 λεπτά, 20 λεπτά και 60 λεπτά ανανεώνοντας κάθε φορά το υλικό και το διαλύτη. Οι συνθήκες των υπερήχων ήταν 25 kHz, 450 W και σταθερή θερμοκρασία εκχύλισης με χρήση ψυκτικού μανδύα 20°C.

Αφότου τελειώσει η εκχύλιση, τα δείγματα διηθούνται και τα εκχυλίσματα τοποθετούνται στην κατάψυξη ή τοποθετούνται στον εξατμιστήρα ανάλογα το διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε.

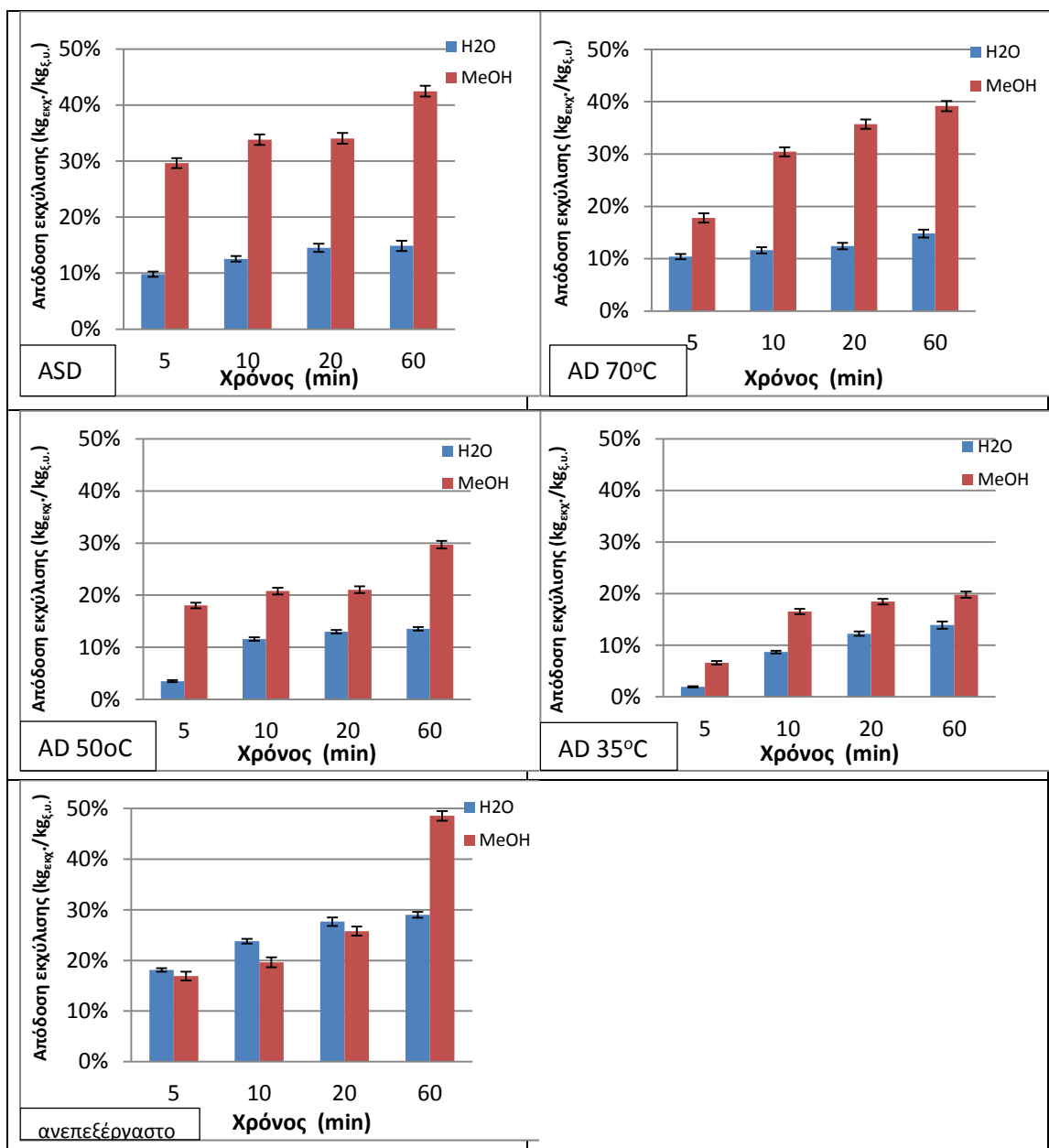
Πιο συγκεκριμένα, στην πρώτη περίπτωση που ο διαλύτης είναι το νερό, το εκχύλισμα που λαμβάνεται μεταγγίζεται σε προζυγισμένο κουπάκι και έπειτα στην κατάψυξη στους -30°C για τουλάχιστον ένα εικοσιτετράωρο. Έπειτα, εισάγεται στη συσκευή ξήρανσης υπό κενό ώστε να απομακρυνθεί το νερό και να παραλάβουμε το καθαρό εκχύλισμα. Τέλος, αφού ζυγιστεί το κουπάκι, υπολογίζεται η απόδοση της εκχύλισης.

Στη δεύτερη περίπτωση που διαλύτης είναι η μεθανόλη, το εκχύλισμα μεταγγίζεται σε προζυγισμένη φιάλη και τοποθετείται στον περιστροφικό εξατμιστήρα για την εξάτμιση του οργανικού διαλύτη. Τέλος, ζυγίζεται η φιάλη με το καθαρό εκχύλισμα ώστε να προσδιοριστεί η απόδοση.

Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται συγκεκριμένα για τα πέντε δείγματα που αναφέρθηκαν παραπάνω.

10.2. Αποτελέσματα – Αποδόσεις

Οι αποδόσεις υπολογίζονται σύμφωνα με την Εξίσωση 6 και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6.



Διάγραμμα 6. Απόδοση της UAE μεθόδου με χρήση νερού και μεθανόλης ως διαλύτη για τα επιλεγμένα ξηρά και ανεπεξέργαστα δείγματα των παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1

Από το Διάγραμμα 6 φαίνεται ότι τα μεθανολικά εκχυλίσματα παρουσιάζουν καλύτερη απόδοση τόσο στα ξηρά όσο και στα ανεπεξέργαστα δείγματα, με ιδιαίτερα έντονες διαφορές σε σχέση με τα υδατικά. Αυτό, όπως και στην περίπτωση της MAE εκχύλισης, μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η μεθανόλη έχει την ικανότητα να τραβά μεγαλύτερο εύρος συστατικών.

Πιο συγκεκριμένα στην ASD ξήρανση, η απόδοση των εκχυλισμάτων αυξάνεται σταδιακά με την πάροδο του χρόνου. Στα πρώτα 5 λεπτά η απόδοση ανέρχεται στα $9,81 \pm 0,30\%$ και στα 10 λεπτά στα $12,54 \pm 0,50\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$). Έπειτα η απόδοση φαίνεται να σταθεροποιείται καθώς στα 20 και στα 60 λεπτά κυμαίνεται στα $14,54 \pm 0,73\%$ και $14,86 \pm 0,89\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\text{ξ.υ.}}$) αντίστοιχα. Άρα η εκχύλιση στα 20 λεπτά έχει ολοκληρωθεί. Στα μεθανολικά

εκχυλίσματα, στα πρώτα 5 λεπτά η απόδοση κυμαίνεται στο $29,64 \pm 0,89\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$) και στο διάστημα των 10 και 20 λεπτών σταθεροποιείται σε $33,83 \pm 0,95\%$ και $34,05 \pm 0,95\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$) αντίστοιχα. Στα 60 λεπτά παρατηρείται μια αύξηση της απόδοσης στο $42,46 \pm 0,98\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$) γεγονός που δείχνει ότι η περαιτέρω καταπόνηση του δείγματος από τους υπέρηχους οδηγεί στην απελευθέρωση και κάποιων άλλων βιοδραστικών ενώσεων.

Στην AD 70°C ξήρανση, τα υδατικά εκχυλίσματα παρουσιάζουν μικρές διακυμάνσεις στα διάφορα χρονικά διαστήματα εκχύλισης. Στα πρώτα 5 λεπτά η απόδοση είναι $10,40 \pm 0,52\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$), και από τα 10 μέχρι τα 20 λεπτά φαίνεται να σταθεροποιείται με τιμές που κυμαίνονται από $11,62 \pm 0,58\%$ έως $12,41 \pm 0,62\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$). Στα 60 λεπτά παρατηρείται μια μικρή αύξηση της απόδοσης στο $14,81 \pm 0,74\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$). Από την άλλη, στα μεθανολικά εκχυλίσματα η απόδοση αυξάνεται σημαντικά με το χρόνο. Στα 5 η απόδοση είναι $17,81 \pm 0,89\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$) και στα 10 λεπτά παρουσιάζει έντονη αύξηση αγγίζοντας τα $30,43 \pm 0,85\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$). Από τα 20 λεπτά μέχρι τα 60 λεπτά η αύξηση της απόδοσης δεν είναι τόσο έντονη με τιμές $35,69 \pm 0,89\%$ και $39,16 \pm 0,98\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$).

Στην AD 50°C ξήρανση, η απόδοση στα υδατικά εκχυλίσματα στα 5 λεπτά είναι $3,51 \pm 0,18\%$ και μετά αυξάνεται στα $11,60 \pm 0,32\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$). Έπειτα, η απόδοση παρουσιάζει μια σταθερή τάση και κυμαίνεται από $12,98 \pm 0,34\%$ έως $13,56 \pm 0,35\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$). Στα μεθανολικά εκχυλίσματα, στα 5 λεπτά η απόδοση είναι $18,04 \pm 0,54\%$ και στα 10 και 20 λεπτά κυμαίνεται από $20,79 \pm 0,62\%$ έως $21,06 \pm 0,63\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$) αντίστοιχα. Στα 60 λεπτά παρουσιάζει μεγάλη αύξηση και αγγίζει τα $29,72 \pm 0,74\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$), γεγονός που και πάλι φανερώνει την απελευθέρωση και κάποιων άλλων βιοδραστικών ενώσεων.

Στην AD 35°C ξήρανση, η απόδοση στα υδατικά εκχυλίσματα στα 5 λεπτά είναι $1,93 \pm 0,10\%$ και μετά αυξάνεται στα $8,68 \pm 0,24\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$) για τα 10 λεπτά. Έπειτα, η απόδοση στα 20 και 60 λεπτά κυμαίνεται από $12,24 \pm 0,43\%$ έως $13,91 \pm 0,70\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$). Στα μεθανολικά εκχυλίσματα, η απόδοση στα 5 λεπτά είναι $6,59 \pm 0,33\%$ και παρουσιάζει έντονη αύξηση και φτάνει στα $16,55 \pm 0,50\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$) για τα 10 λεπτά. Έπειτα, η απόδοση στα 20 και 60 λεπτά σταθεροποιείται και κυμαίνεται από $18,46 \pm 0,55\%$ έως $19,79 \pm 0,59\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$).

Στο ανεπεξέργαστο δείγμα, η απόδοση των υδατικών εκχυλισμάτων παρουσιάζει σταδιακή αύξηση σε σχέση με το χρόνο. Στα 5 λεπτά η απόδοση είναι $18,12 \pm 0,36\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$) και στα 10 λεπτά αυξάνεται στα $23,80 \pm 0,48\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$). Στα 20 και στα 60 λεπτά η αύξηση είναι λιγότερο έντονη και οι τιμές είναι $27,66 \pm 0,83\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$) και $29,01 \pm 0,58\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$) αντίστοιχα. Στα μεθανολικά εκχυλίσματα η απόδοση στα 5 λεπτά είναι $16,91 \pm 0,85\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$), στα 10 και 20 λεπτά αυξάνεται στα $19,65 \pm 0,98\%$ και $25,80 \pm 0,90\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$) αντίστοιχα. Στα 60 λεπτά παρουσιάζει μια πολύ έντονη αύξηση στα $48,55 \pm 0,97\%$ ($\text{kg}_{\text{εκχ.}}/\text{kg}_{\xi.\text{u.}}$), που ομοίως με τις άλλες περιπτώσεις σημαίνει ότι η καταπόνηση ευνοεί την εκχύλιση και άλλων ενώσεων.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι στην περίπτωση που ο διαλύτης είναι το νερό, η καλύτερη απόδοση UAE εκχύλισης παρουσιάζεται σε ανεπεξέργαστα δείγματα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι κατά το βομβαρδισμό του υλικού από τους υπέρηχους, το περιεχόμενο νερό αποτελεί ένα επιπλέον μέσο διάδοσης των ωστικών κυμάτων των

υπερήχων πέρα του διαλύτη. Έτσι τα κύτταρα διασπώνται πιο εύκολα και τελικά απελευθερώνονται τα επιθυμητά συστατικά. [72]

Στην περίπτωση που ο διαλύτης είναι η μεθανόλη, η καλύτερη απόδοση UAE εκχύλισης παρουσιάζεται σε δείγμα ανεπεξέργαστο. Όπως έχει ήδη αναφερθεί αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι το νερό που περιέχεται στα κύτταρα λειτουργεί ως συνδιαλύτης. Επίσης, στο ότι κατά τον βομβαρδισμό του κυττάρου το περιεχόμενο νερό λειτουργεί ως ένα επιπλέον μέσο διάδοσης των ωστικών κυμάτων των υπερήχων και τελικά ευνοείται η εκχύλιση. Όταν το υλικό ξηραίνεται η απόδοση, ομοίως με την περίπτωση του νερού, παρουσιάζει πτώση δείχνοντας ότι η ξήρανση αλλάζει τη δομή και το μέγεθος και τελικά τη συμπεριφορά των κυττάρων.[55]

Συγκρίνοντας τις αποδόσεις στα ξηρά δείγματα προκύπτει ότι όταν ως διαλύτης χρησιμοποιείται το νερό η καλύτερη εκχύλιση επιτυγχάνεται σε δείγμα από AD 35°C ξήρανση και η χειρότερη σε δείγμα από AD 70°C ξήρανση. Αυτό δείχνει η εκχύλιση σε ξηρό υλικό ευνοείται όταν σε αυτό περιέχεται έστω και λίγη υγρασία, για τους λόγους που περιγράφονται στις παραπάνω παραγράφους. Όταν ως διαλύτης χρησιμοποιείται η μεθανόλη, η καλύτερη εκχύλιση επιτυγχάνεται σε δείγμα από AD 70°C ξήρανση και η χειρότερη σε δείγμα από AD 50°C. Οπότε στην περίπτωση της μεθανόλης, η ξήρανση ευνοεί την εκχύλιση καθώς λύνει τα κυτταρικά τοιχώματα δημιουργώντας μεγάλες κοιλότητες με αποτέλεσμα τα κυτταρικά υποστρώματα να εκχυλίζονται εύκολα. Ακόμη, σε κάποιες περιπτώσεις όταν το υλικό είναι ξηρό, οι υπέρηχοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να διευκολύνουν την διόγκωση και ενυδάτωση του υλικού καθώς επίσης να προκαλέσουν διόγκωση των πόρων του κυτταρικού τοιχώματος με αποτέλεσμα την απελευθέρωση των ωφέλιμων ενώσεων στον διαλύτη.[72]

Συγκρίνοντας την UAE εκχύλιση με τη MAE εκχύλιση προκύπτει ότι η πρώτη έχει υψηλότερες τιμές αποδόσεων για τους ίδιους χρόνους τόσο για τα ανεπεξέργαστα όσο και για τα ξηρά δείγματα, και στις δύο περιπτώσεις διαλυτών. Αυτό γιατί οι υπέρηχοι οδηγούν στη δημιουργία ρωγμών στο κυτταρικό τοίχωμα με αποτέλεσμα να αυξάνουν τη διαπερατότητα των φυτικών ιστών και διευκολύνουν την είσοδο του διαλύτη στο εσωτερικό του υλικού καθώς και την έκπλυση των εκχυλιζόμενων συστατικών.[47]

Ακόμη, η χρήση μεθανόλης ως διαλύτης δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το νερό καθώς όπως έχει αναφερθεί παραπάνω η μεθανόλη εκχυλίζει μεγαλύτερο εύρος ενώσεων. Άρα, η χρήση υπερήχων σε συνδυασμό με τη μεθανόλη αυξάνει την εκχυλιστική ικανότητα.

Συγκρίνοντας την UAE εκχύλιση με τις συμβατικές CE και SE μεθόδους χρησιμοποιώντας νερό ως διαλύτη για τα ανεπεξέργαστα δείγματα προκύπτει ότι, έχει υψηλότερες τιμές αποδόσεων. Επίσης, από τα πρώτα 5 λεπτά η απόδοση κυμαίνεται στο ίδιο επίπεδο ή και ξεπερνά τις αποδόσεις των συμβατικών χρονοβόρων εκχυλίσεων. Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και για τα ξηρά δείγματα, δηλαδή η απόδοση της UAE εκχύλισης από τα πρώτα 5 λεπτά εξισώνεται με την τελική απόδοση των CE και SE εκχυλίσεων.

Τα ίδια συμπεράσματα προκύπτουν και στη περίπτωση που χρησιμοποιείται μεθανόλη ως διαλύτη, δηλαδή σε χρονικό διάστημα 5 λεπτών η απόδοση της εκχύλισης ισοδυναμεί με την τελική απόδοση των χρονοβόρων συμβατικών μεθόδων. Βέβαια, όπως αναφέρουν οι M

Nieves Franco et al, το πως επηρεάζει ο διαλύτης την εκχύλιση ενώσεων από παραπροϊόντα ελαιουργείων δεν έχει μελετηθεί ιδιαίτερα.[100]

Σύμφωνα με τους Πίνακες 7 - 10 και τα Διαγράμματα 5 και 6, παρατηρείται ότι οι τεχνικές εκχύλισης, η προκατεργασία του δείγματος, ο διαλύτης και ο χρόνος εκχύλισης επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση των εκχυλισμάτων. Επίσης, στις περισσότερες περιπτώσεις φαίνεται ότι η προκατεργασία του δείγματος, δηλαδή το στάδιο της ξήρανσης, δεν ευνοεί την εκχυλιστική απόδοση. Ακόμη, φαίνεται ότι η εκχύλιση με υπέρηχους χρησιμοποιώντας μεθανόλη ως διαλύτη είναι η καλύτερη μέθοδος εκχύλισης όσο αφορά την απόδοση. Όμως πριν την εξαγωγή συμπερασμάτων πρέπει να μελετηθούν ποιοτικά τα εκχυλίσματα, δηλαδή να μελετηθεί η αντιοξειδωτική ικανότητα και το φαινολικό περιεχόμενο των δειγμάτων. Η μελέτη αυτή πραγματοποιείται στα παρακάτω κεφάλαια.

Γ. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ

Στην παρούσα εργασία, η αντιοξειδωτική ικανότητα προσδιορίστηκε μέσω του ποσοτικού προσδιορισμού DPPH και το ολικό φαινολικό φορτίο (TPC) με τη μέθοδο Folin – Ciocalteu.[12] Από τα αποτελέσματα κάθε μεθόδου μελετάται πως τελικά επιδρά η ξήρανση και η εκχύλιση στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των εκχυλισμάτων. Μετά από αυτή τη μελέτη είναι δυνατή η εκτίμηση της αποτελεσματικότερης «πορείας» για την ανάκτηση των επιθυμητών βιοδραστικών ενώσεων.

Συγκεκριμένα, τα υδατικά και μεθανολικά εκχυλίσματα που προέκυψαν από την εκχύλιση ανεπεξέργαστων και ξηρών δειγμάτων παραπροϊόντων ελαιουργείων υποβλήθηκαν σε ένα προκαταρκτικό έλεγχο για να διαπιστωθεί η αντιοξειδωτική τους δράση. Από τα αποτελέσματα του TLC τα δείγματα που παρουσίασαν έντονη αντιοξειδωτική συμπεριφορά επιλέχθηκαν για περαιτέρω ανάλυση και ποσοτικοποίηση του συντελεστή αντιοξειδωτικής ικανότητας IC₅₀.

Τα εκχυλίσματα που παρουσίασαν μικρές τιμές του συντελεστή IC₅₀, δηλαδή αυτά που προσθέτοντας ελάχιστη ποσότητα εξουδετερώνουν την οξειδωτική ριζά ακαριαία, επιλέχθηκαν για τον ποσοτικό προσδιορισμό του φαινολικού τους φορτίου μέσω της μεθόδου Folin – Ciocalteu.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο ΣΑΔ του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

11. Ποσοτικός προσδιορισμός DPPH

11.1. Υλικά - Διαλύτες – Εξοπλισμός

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι εκχυλίσματα που προέκυψαν από τις μεθόδους εκχύλισης που περιγράφονται στο παραπάνω κεφάλαιο. Σημειώνεται ότι κάποια

εκχυλίσματα χρόνου 5 και 10 λεπτών των MAE και UAE εκχυλίσεων παραλήφθηκαν λόγω πολύ χαμηλής απόδοσης. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι η μεθανόλη και το νερό και το αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε είναι το 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH).

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε είναι:

- Φωτόμετρο UV-Vis (Espectrofotometro UV-M51, Bel Photonics) του εργαστηρίου ΣΑΔ της Σχολής Χημικών Μηχανικών (Εικόνα 15)
- Αναδευτήρας
- Vortex
- Πλάκες silica gel
- Πιπέτες 0,1 mL, 1 mL, 4 mL



Εικόνα 15. Φωτόμετρο UV-Vis του εργαστηρίου ΣΑΔ

11.2. Διαδικασία

Για τον ποιοτικό προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής δράσης με τη μέθοδο TLC εξετάστηκαν όλα τα εκχυλίσματα που είχαν παραχθεί κατά τις πειραματικές διαδικασίες εκχύλιση διαλυμένα σε μεθανόλη. Στο θάλαμο ανάπτυξης χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη για όλα τα εκχυλίσματα.

Για την ποιοτική εκτίμηση της αντιοξειδωτικής δράσης των δειγμάτων έγινε ψεκασμός με διάλυμα μεθανόλης – DPPH συγκέντρωσης 0,3 mg/ml. Τα διαλύματα των υπό εξέταση δειγμάτων τοποθετήθηκαν υπό τη μορφή κηλίδων στην ειδική πλάκα (silica). Στη συνέχεια η πλάκα ψεκάστηκε με το διάλυμα μεθανόλης - DPPH και παρατηρήθηκε ο αποχρωματισμός.

Η ταχύτητα με την οποία η κηλίδα αποκτά κίτρινο χρώμα (αποχρωματισμός DPPH) αποτελεί ένδειξη της αντιοξειδωτικής δράσης των εκχυλισμάτων. Έτσι, τα δείγματα που έδειξαν έντονη αντιοξειδωτική δράση ή παρουσίασαν ερευνητικό ενδιαφέρον για να έχουμε μια πλήρη άποψη για την επίδραση του χρόνου εκχύλισης στην ανάκτηση βιοδραστικών συστατικών, μελετήθηκαν περαιτέρω χρησιμοποιώντας το πρωτόκολλο DPPH.

Αρχικά, γίνεται η παρασκευή του διαλύματος του DPPH. Ζυγίζονται 2,9 mg αντιδραστηρίου DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) και αραιώνεται με 100 mL μεθανόλης σε ειδικό δοχείο που κλείνει με καπάκι. Το διάλυμα αναδύεται μέχρι πλήρους διάλυσης (διάλυμα DPPH). Έπειτα, σε ειδικά φιαλίδια erpendorf ζυγίζεται ποσότητα 3 mg από κάθε δείγμα που προέκυψε από τις εκχυλίσεις που προηγήθηκαν και αραιώνεται με 1 mL συστήματος μεθανόλης/νερού 80:20. Κάθε φορά χρησιμοποιείται φρέσκο διάλυμα DPPH.

Στη συνέχεια, μετράται η απορρόφησή των παραπάνω δειγμάτων (A_{Δ}) και η απορρόφηση του τυφλού σε φασματοφωτόμετρο UV-Vis στα 515 nm. Σε ειδικές κυψελίδες εισάγονται με τη βοήθεια πιπέτας 3,9 mL διαλύματος DPPH και 0,1 mL δείγματος και ακολουθεί η φασματομέτρηση του δείγματος για χρόνους 0, 10, 20 και 30 λεπτά. Οι αλλαγές στην απορρόφηση μετρήθηκαν στους 25°C. Ανάλογα με τις τιμές απορρόφησης των μετρήσεων ακολουθεί αραιώση ή συμπύκνωση του δείγματος.

Μία καμπύλη βαθμονόμησης σε 515 nm έγινε με DPPH ώστε να υπολογιστεί η συγκέντρωση DPPH στο μέσο αντίδρασης. Το ποσοστό του εναπομείναντος DPPH (%DPPHrem) υπολογίστηκε με βάση τη σχέση 7:

$$\%DPPHrem = ([DPPH]_t / [DPPH]_{t=0}) \cdot 100 \quad [7]$$

Μια απλή ανάλυση παλινδρόμησης χρησιμοποιήθηκε για να συσχετιστεί το ποσοστό του εναπομείναντος DPPH με τη συγκέντρωση των δειγμάτων. Οι τιμές IC₅₀ (συγκέντρωση που παρέχει 50% αναστολή της ρίζας DPPH) υπολογίστηκαν γραφικά χρησιμοποιώντας την καμπύλη βαθμονόμησης στη γραμμική περιοχή και σχεδιάζοντας γραφική παράσταση που αποτελείται από την συγκέντρωση του εκχυλίσματος έναντι της αντίστοιχου αποτελέσματος αδρανοποίησης της ρίζας και εκφράστηκαν σε όρους συγκέντρωσης των δειγμάτων.

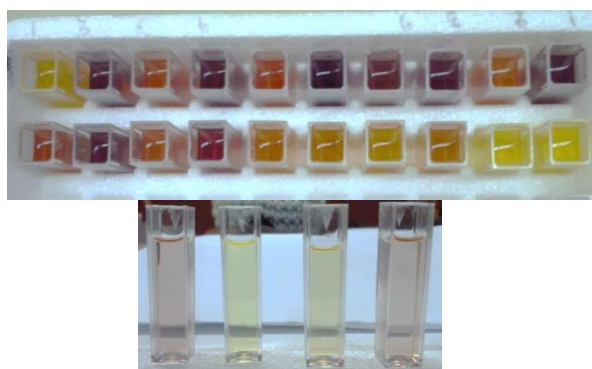
Η μεταβολή της έντασης της απορρόφησης (% μείωση), η οποία είναι αποτέλεσμα της παρουσίας αντιοξειδωτικών ουσιών και αντικατοπτρίζει τη μείωση της ποσότητας της ελεύθερης ρίζας, υπολογίζεται με βάση την ακόλουθη Εξίσωση 8:

$$\% \text{ Μείωση Απορρόφησης} = \frac{A_T - A_{\Delta}}{A_T} \cdot 100 \% \quad [8]$$

Το ποσοστό αυτό αντιστοιχεί στο ποσοστό της ελεύθερης ρίζας DPPH που ανάχθηκε, για μια τελική συγκέντρωση δείγματος (C_{ΔT}), που είναι η συγκέντρωση του μείγματος που προκύπτει μετά την ανάμειξη των δύο διαλυμάτων.

Με βάση τις τιμές που προκύπτουν από το ποσοστό μείωσης της ρίζας, κατασκευάζονται, για κάθε εκχύλισμα, καμπύλες αναφοράς. Στη συνέχεια από τις καμπύλες αυτές υπολογίζεται η τιμή του IC₅₀ που αντιστοιχεί στην τελική συγκέντρωση του δείγματος με την οποία αναστέλλεται το 50% της ρίζα DPPH. Ο υπολογισμός αυτός γίνεται γραφικά.

Στην Εικόνα 14 παρουσιάζεται το αποτέλεσμα της αντίδρασης της ρίζας DPPH με τα εκχυλίσματα του υλικού που μελετάται. Ο αποχρωματισμός του παραπάνω συστήματος από έντονο σκούρο μωβ σε ανοικτό κίτρινο αποτελεί ένδειξη αντιοξειδωτικής δράσης.



Εικόνα 16. Μίγμα διαλύματος DPPH και εκχυλίσματος παραπροϊόντων ελαιουργείων για διάφορες συγκεντρώσεις εκχυλισμάτων

11.3. Αποτελέσματα

Στους Πίνακες 11 - 15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τον προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής ικανότητας των επιλεγμένων εκχυλισμάτων που προέκυψαν μέσω των διαφόρων μεθόδων εκχύλισης τόσο για ξηρά όσο και για ανεπεξεργαστα δείγματα.

Πίνακας 11. Τιμές του συντελεστή αντιοξειδωτικής δράσης IC₅₀ των εκχυλισμάτων που προέκυψαν από ASD ξήρανση παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1

Μέθοδος Εκχύλισης	Διαλύτης Εκχύλισης	Χρόνος (min)	Αποδόσεις (%)(kg _{εκχ.} /kg _{ξ.υ.})	IC ₅₀ (mg/mL)
CE	H ₂ O	-	9,22	2,23
	MeOH	-	16,97	6,21
SE	H ₂ O	-	3,43	1,10
	MeOH	-	11,60	4,53
MAE	H ₂ O	5	3,86	2,67
		10	4,00	1,98
		20	4,32	1,83
		60	6,12	2,45
	MeOH	5	11,60	5,65
		10	13,25	5,68
		20	13,74	5,80
		60	17,54	2,88
UAE	H ₂ O	5	9,81	3,92
		10	12,54	4,04
		20	14,54	5,65
		60	12,86	4,66
	MeOH	5	29,64	9,65
		10	33,83	8,16
		20	34,05	2,58
		60	42,46	9,73

Από τον Πίνακα 11 για τα δείγματα που προέρχονται από την ASD μέθοδο, φαίνεται ότι τα υδατικά εκχυλίσματα παρουσιάζουν καλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα σε σχέση με τα μεθανολικά, με τιμές που κυμαίνονται από 1,10 – 5,65 (mg/mL) και 2,58 – 9,73 (mg/mL) αντίστοιχα. Στα δείγματα της CE και SE εκχύλισης τις καλύτερες τιμές IC₅₀ έχουν τα υδατικά εκχυλίσματα, στη MAE εκχύλιση τις καλύτερες τιμές IC₅₀ έχουν το εικοσάλεπτο υδατικό εκχύλισμα και το εξηντάλεπτο μεθανολικό και στην UAE εκχύλιση το πεντάλεπτο υδατικό και το εικοσάλεπτο μεθανολικό. Την καλύτερη τιμή IC₅₀ παρουσιάζει το υδατικό εκχύλισμα της SE μεθόδου και τη χειρότερη το μεθανολικό εκχύλισμα της UAE μεθόδου στα 60 λεπτά. Ακόμη, συμπεραίνεται ότι οι μεσαίοι χρόνοι εκχύλισης, κυρίως με τον υδατικό διαλύτη, ευνοούν την ανάκτηση αντιοξειδωτικών συστατικών (καλές τιμές IC₅₀) χωρίς όμως να συνεπάγονται καλές τιμές απόδοσης εκχυλίσεων. Δηλαδή, φαίνεται ότι τα δείγματα που παρουσιάζουν υψηλή απόδοση εκχύλισης, που στην πλειοψηφία τους είναι δείγματα από τις μεθόδους MAE και UAE σε υψηλό χρόνο εκχύλισης, παρουσιάζουν χαμηλότερη

αντιοξειδωτική ικανότητα. Αυτό ίσως επιβεβαιώνει το γεγονός ότι η περαιτέρω καταπόνηση του υλικού που έχει υποστεί επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση οδηγεί στην εκχύλιση και άλλων ενώσεων οι οποίες όμως δεν έχουν αντιοξειδωτική δράση.

Πίνακας 12. Τιμές του συντελεστή αντιοξειδωτικής δράσης IC₅₀ των εκχυλισμάτων που προέκυψαν από AD 70°C ξήρανση παραπροϊόντων της Ποικιλίας 1

Μέθοδος Εκχύλισης	Διαλύτης Εκχύλισης	Χρόνος (min)	Αποδόσεις (%) (kg _{εκχ.} /kg _{ξ.υ.})	IC ₅₀ (mg/mL)
CE	H ₂ O	-	9,48	3,60
	MeOH	-	13,49	5,27
SE	H ₂ O	-	4,26	0,74
	MeOH	-	9,84	1,53
MAE	H ₂ O	20	3,76	2,95
		60	4,46	1,93
	MeOH	20	15,45	1,93
		60	16,68	3,53
UAE	H ₂ O	20	12,41	4,02
		60	14,81	4,1
	MeOH	20	35,69	5,03
		60	39,16	1,46

Από τον Πίνακα 12 για τα δείγματα που προέρχονται από την AD 70°C μέθοδο, φαίνεται ότι τα υδατικά εκχυλίσματα παρουσιάζουν ελαφρώς καλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα σε σχέση με τα μεθανολικά, με τιμές που κυμαίνονται από 0,74 – 4,10 (mg/mL) και 1,46 – 5,27 (mg/mL) αντίστοιχα. Στα δείγματα της CE και SE εκχύλισης, τις καλύτερες τιμές IC₅₀ έχουν τα υδατικά εκχυλίσματα, στη MAE εκχύλιση το εξηντάλεπτο υδατικό εκχύλισμα και το εικοσάλεπτο μεθανολικό και στην UAE εκχύλιση το εικοσάλεπτο υδατικό και το εξηντάλεπτο μεθανολικό. Σημειώνεται ότι οι τιμές του συντελεστή IC₅₀ στα MAE και UAE εκχυλίσματα δεν παρουσιάζουν μεγάλη διαφορά ανάμεσα στα 20 και 60 λεπτά εκχύλισης. Αυτό διότι οι περισσότερες βιοδραστικές ουσίες έχουν εκχυλιστεί ήδη από τα 20 min. Την καλύτερη τιμή IC₅₀ παρουσιάζει το υδατικό εκχύλισμα της SE μεθόδου και τη χειρότερη το μεθανολικό εκχύλισμα της CE. Ακόμη, συμπεραίνεται ότι οι υψηλοί χρόνοι εκχύλισης ευνοούν την ανάκτηση αντιοξειδωτικών συστατικών (καλές τιμές IC₅₀), και για τους δύο χρησιμοποιούμενους διαλύτες με μικρή υπεροχή του νερού. Σε αυτή την περίπτωση, τα δείγματα που παρουσιάζουν υψηλή απόδοση εκχύλισης παρουσιάζουν λίγο χαμηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα σε σύγκριση με τα δείγματα που παρουσιάζουν χαμηλότερες αποδόσεις εκχύλισης.

Πίνακας 13. Τιμές του συντελεστή αντιοξειδωτικής δράσης IC₅₀ των εκχυλισμάτων που προέκυψαν από AD 50°C ξήρανση παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1

Μέθοδος Εκχύλισης	Διαλύτης Εκχύλισης	Χρόνος (min)	Αποδόσεις (%) (kg _{ΕΚΧ.} /kg _{Ξ.Υ.})	IC ₅₀ (mg/mL)
CE	H ₂ O	-	6,21	3,62
	MeOH	-	14,54	2,64
SE	H ₂ O	-	4,63	1,002
	MeOH	-	9,61	4,43
MAE	H ₂ O	5	1,84	3,55
		10	3,71	2,40
		20	4,54	3,36
		60	5,23	2,66
	MeOH	5	8,32	7,26
		10	12,78	6,42
		20	13,22	3,99
		60	13,71	5,24
UAE	H ₂ O	5	3,51	3,47
		10	11,60	5,77
		20	12,98	5,75
		60	13,56	3,77
	MeOH	5	18,04	9,25
		10	20,79	9,02
		20	21,06	11,67
		60	29,72	9,17

Από τον Πίνακα 13 για τα δείγματα που προέρχονται από την AD 50°C μέθοδο, φαίνεται ότι ο διαλύτης δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την αντιοξειδωτική δράση με τιμές IC₅₀ που κυμαίνονται από 1,002 – 5,77 (mg/mL) και 2,64 – 11,67 (mg/mL) για τα υδατικά και μεθανολικά εκχυλίσματα αντίστοιχα. Στα δείγματα της CE εκχύλισης τις καλύτερες τιμές IC₅₀ έχουν το μεθανολικό εκχύλισμα, στη SE το υδατικό, στη MAE εκχύλιση το δεκάλεπτο υδατικό εκχύλισμα και το εικοσάλεπτο μεθανολικό και στην UAE εκχύλιση το πεντάλεπτο υδατικό και το δεκάλεπτο μεθανολικό. Την καλύτερη τιμή IC₅₀ παρουσιάζει το υδατικό εκχύλισμα της SE μεθόδου και τη χειρότερη το εικοσάλεπτο μεθανολικό εκχύλισμα της UAE. Σε αυτή την περίπτωση φαίνεται ότι ο χρόνος εκχύλισης δεν επηρεάζει την αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων (καλές τιμές IC₅₀). Ακόμη, συμπεραίνεται ότι τα δείγματα που παρουσιάζουν υψηλή απόδοση εκχύλισης, που στην πλειοψηφία τους είναι δείγματα από τις μεθόδους MAE και UAE, παρουσιάζουν χαμηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα. Αυτό δείχνει ότι αυτές οι μέθοδοι εκχύλισης καταπονούν το υλικό (προερχόμενο από AD 50°C) με τέτοιο τρόπο που εκχυλίζονται και ενώσεις που δεν έχουν αντιοξειδωτική δράση.

Πίνακας 14. Τιμές του συντελεστή αντιοξειδωτικής δράσης IC₅₀ των εκχυλισμάτων που προέκυψαν από AD 35°C ξήρανση παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1

Μέθοδος Εκχύλισης	Διαλύτης Εκχύλισης	Χρόνος (min)	Αποδόσεις (%) (kg _{ΕΚΧ.} /kg _{Ξ.Υ.})	IC ₅₀ (mg/mL)
CE	H ₂ O	-	3,99	5,36
	MeOH	-	9,44	3,91
SE	H ₂ O	-	4,45	1,02
	MeOH	-	8,26	5,54
MAE	H ₂ O	20	5,80	2,34
		60	6,38	1,02
	MeOH	20	13,52	2,63
		60	13,86	5,48
UAE	H ₂ O	20	12,24	3,67
		60	13,91	3,27
	MeOH	20	18,46	8,96
		60	19,79	9,88

Από τον Πίνακα 14 για τα δείγματα που προέρχονται από την AD 35°C μέθοδο, φαίνεται ότι τα υδατικά εκχυλίσματα παρουσιάζουν ελαφρώς καλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα σε σχέση με τα μεθανολικά, με τιμές IC₅₀ που κυμαίνονται από 1,02 – 5,36 (mg/mL) και 2,63 – 9,88 (mg/mL) αντίστοιχα. Στα δείγματα της CE εκχύλισης τις καλύτερες τιμές IC₅₀ έχουν τα μεθανολικά εκχυλίσματα και στη SE το υδατικό, στη MAE εκχύλιση το εξηντάλεπτο υδατικό εκχύλισμα και το εικοσάλεπτο μεθανολικό και στην UAE εκχύλιση το εξηντάλεπτο υδατικό και το εικοσάλεπτο μεθανολικό. Σημειώνεται ότι οι τιμές του συντελεστή IC₅₀ στα MAE και UAE εκχυλίσματα δεν παρουσιάζουν μεγάλη διαφορά ανάμεσα στα 20 και 60 λεπτά εκχύλισης για κάθε διαλύτη. Αυτό διότι οι περισσότερες βιοδραστικές ουσίες έχουν εκχυλιστεί ήδη από τα 20 min. Την καλύτερη τιμή IC₅₀ παρουσιάζουν τα υδατικά εκχυλίσματα της SE και MAE μεθόδου και τη χειρότερη το μεθανολικό εξηντάλεπτο εκχύλισμα της UAE. Σε αυτή την περίπτωση φαίνεται ότι ο χρόνος εκχύλισης δεν επηρεάζει την αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων (καλές τιμές IC₅₀). Ακόμα, συμπεραίνεται ότι τα δείγματα που παρουσιάζουν υψηλή απόδοση εκχύλισης, που στην πλειοψηφία τους είναι μεθανολικά εκχυλίσματα, παρουσιάζουν χαμηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα. Αυτό υποδεικνύει η χρήση της μεθανόλης σε δείγματα που προέρχονται από AD 35°C δεν ευνοεί την ανάκτηση βιοδραστικών ενώσεων.

Πίνακας 15. Τιμές του συντελεστή αντιοξειδωτικής δράσης IC₅₀ των εκχυλισμάτων που προέκυψαν από ανεπεξέργαστο δείγμα παραπροϊόντος ελαιουργείων της Ποικιλίας 1

Μέθοδος Εκχύλισης	Διαλύτης Εκχύλισης	Χρόνος (min)	Αποδόσεις (%) (kg _{εκχ.} /kg _{ξ.υ.})	IC ₅₀ (mg/mL)
CE	H ₂ O	-	15,38	7,89
	MeOH	-	19,25	3,84
SE	H ₂ O	-	12,90	1,02
	MeOH	-	14,13	1,36
MAE	H ₂ O	20	10,29	6,29
		60	14,37	5,60
	MeOH	20	19,89	3,32
		60	21,96	2,79
UAE	H ₂ O	20	27,66	2,85
		60	29,01	1,40
	MeOH	20	25,80	2,23
		60	48,55	2,35

Από τον Πίνακα 15 για τα δείγματα που προέρχονται από ανεπεξέργαστο δείγμα παραπροϊόντος ελαιουργείου, φαίνεται ότι τα μεθανολικά εκχυλίσματα παρουσιάζουν ελαφρώς καλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα σε σχέση με τα υδατικά, με τιμές IC₅₀ που κυμαίνονται από 1,36 – 3,84 (mg/mL) και 1,02 – 7,89 (mg/mL) αντίστοιχα. Στα δείγματα της CE εκχύλισης τις καλύτερες τιμές IC₅₀ έχουν τα μεθανολικά εκχυλίσματα και στη SE το υδατικό, στη MAE εκχύλιση το εξηντάλεπτο υδατικό εκχύλισμα και το εξηντάλεπτο μεθανολικό και στην UAE εκχύλιση το εξηντάλεπτο υδατικό και το εικοσάλεπτο μεθανολικό. Σημειώνεται ότι οι τιμές του συντελεστή IC₅₀ στα MAE και UAE εκχυλίσματα δεν παρουσιάζουν μεγάλη διαφορά ανάμεσα στα 20 και 60 λεπτά εκχύλισης για κάθε διαλύτη διότι οι περισσότερες βιοδραστικές ουσίες έχουν εκχυλιστεί ήδη από τα 20 min. Την καλύτερη τιμή IC₅₀ παρουσιάζουν τα υδατικά εκχυλίσματα των SE και MAE μεθόδων και τη χειρότερη το υδατικό εκχύλισμα της CE μεθόδου. Σε αυτή την περίπτωση φαίνεται ότι ο χρόνος και ο διαλύτης της εκχύλισης δεν επηρεάζουν την αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων (καλές τιμές IC₅₀). Αυτό υποδεικνύει ότι το εσωτερικό νερό του υλικού δείχνει να δρα ως συν διαλύτης βοηθώντας την εκχύλιση με μεθανόλη να τραβήξει περισσότερες ουσίες από ότι στην περίπτωση των ξηρών υλικών.

Στους Πίνακες 16 και 17 παρατίθενται οι τιμές του συντελεστή IC₅₀ των εκχυλισμάτων από τις διάφορες μεθόδους εκχύλισης για τα δείγματα κάθε μεθόδου ξήρανσης.

Πίνακας 16. Αντιοξειδωτική ικανότητα υδατικών και μεθανολικών εκχυλισμάτων από τις CE και SE μεθόδους, για ξηρά και ανεπεξέργαστα δείγματα παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1

Δείγμα	IC ₅₀ (mg/mL)			
	H ₂ O		MeOH	
	CE	SE	CE	SE
ASD	2,23	1,10	6,21	4,53
AD 70°C	3,60	0,74	5,27	1,53
AD 50°C	3,62	1,002	2,64	4,43
AD 35°C	5,36	1,02	3,91	5,54
Ανεπεξέργαστο	7,89	1,02	3,84	1,36

Από τον Πίνακα 16 φαίνεται ότι τα δείγματα της SE μεθόδου παρουσιάζουν καλύτερη αντιοξειδωτική δράση από τα δείγματα της CE μεθόδου. Στην περίπτωση της CE μεθόδου δεν παρουσιάζονται ιδιαίτερα μεγάλες διαφορές στην αντιοξειδωτική ικανότητα μεταξύ των υδατικών και μεθανολικών εκχυλισμάτων. Συγκεκριμένα, στα υδατικά εκχυλίσματα καλύτερη αντιοξειδωτική δράση παρουσιάζουν τα δείγματα της ASD μεθόδου και την λιγότερο καλή τα ανεπεξέργαστα δείγματα. Στα μεθανολικά εκχυλίσματα καλύτερο IC₅₀ παρουσιάζουν τα δείγματα της AD 50°C μεθόδου και το λιγότερο καλό τα δείγματα της ASD μεθόδου. Στην περίπτωση της SE μεθόδου παρατηρείται ότι τα υδατικά εκχυλίσματα παρουσιάζουν ιδιαίτερα καλή αντιοξειδωτική δράση σε σύγκριση με τα μεθανολικά. Συγκεκριμένα, στα υδατικά εκχυλίσματα όλα τα δείγματα παρουσιάζουν πολύ καλή αντιοξειδωτική δράση με τα δείγματα της AD 50°C μεθόδου να παρουσιάζουν τη βέλτιστη τιμή. Στα μεθανολικά εκχυλίσματα καλύτερο IC₅₀ παρουσιάζουν τα δείγματα της AD 70°C και τα ανεπεξέργαστα και το λιγότερο καλό τα δείγματα της AD 35°C μεθόδου.

Πίνακας 17. Αντιοξειδωτική ικανότητα υδατικών και μεθανολικών εκχυλισμάτων από τις MAE και UAE μεθόδους, για ξηρά και ανεπεξέργαστα δείγματα παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1

Δείγμα	Χρόνος (min)	IC ₅₀ (mg/mL)			
		H ₂ O		MeOH	
		MAE	UAE	MAE	UAE
ASD	5	2,67	3,92	5,65	9,65
	10	1,98	4,04	5,68	8,16
	20	1,83	5,65	5,80	2,58
	60	2,45	4,66	2,88	9,73
AD 70°C	20	2,95	4,02	1,93	5,03
	60	1,93	4,1	3,53	1,46
AD 50°C	5	3,55	3,47	7,26	9,25
	10	2,40	5,77	6,42	9,02
	20	3,36	5,75	3,99	11,67
	60	2,66	3,77	5,24	9,17
AD 35°C	20	2,34	3,67	2,63	8,96
	60	1,02	3,27	5,48	9,88
Ανεπεξέργαστο	20	6,29	2,85	3,32	2,23
	60	5,60	1,40	2,79	2,35

Από τον Πίνακα 17 φαίνεται ότι τα δείγματα της MAE μέθοδος παρουσιάζουν καλύτερη αντιοξειδωτική δράση από τα δείγματα της UAE μεθόδου. Στην περίπτωση της MAE μεθόδου τα υδατικά εκχυλίσματα παρουσιάζουν ελαφρά καλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα από τα μεθανολικά. Πιο συγκεκριμένα, στα υδατικά εκχυλίσματα καλύτερη αντιοξειδωτική δράση παρουσιάζουν τα εξηντάλεπτα δείγματα της AD 35°C και AD 70°C μεθόδου. Ακολουθούν τα δείγματα της ASD μεθόδου και τέλος τα ανεπεξέργαστα δείγματα και τα δείγματα της AD 50°C μεθόδου. Στην ASD μέθοδο καλύτερο IC₅₀ παρουσιάζεται στα 20 και 10 λεπτά, στα ανεπεξέργαστα δείγματα στα 60 λεπτά χωρίς ιδιαίτερη διαφορά από τα 20 λεπτά και στην AD 35°C μέθοδο στα 60 λεπτά. Στα μεθανολικά εκχυλίσματα καλύτερο IC₅₀ παρουσιάζουν τα δείγματα της AD 70°C μεθόδου στα 20 λεπτά και ακολουθούν τα ανεπεξέργαστα δείγματα (στα 60 λεπτά) και τα δείγματα της AD 35°C μεθόδου (στα 20 λεπτά). Τα δείγματα των ASD και AD 50°C μεθόδων παρουσιάζουν τη λιγότερο καλή αντιοξειδωτική ικανότητα. Στην ASD μέθοδο καλύτερο IC₅₀ παρουσιάζεται στα 60 λεπτά και στην AD 50°C μέθοδο στα 20 λεπτά.

Στην περίπτωση της UAE μεθόδου παρατηρείται ότι τα υδατικά εκχυλίσματα παρουσιάζουν ιδιαίτερα καλή αντιοξειδωτική δράση σε σύγκριση με τα μεθανολικά. Πιο συγκεκριμένα, στα υδατικά εκχυλίσματα καλύτερη αντιοξειδωτική δράση παρουσιάζουν τα εξηντάλεπτα ανεπεξέργαστα δείγματα. Ακολουθούν τα δείγματα της AD 35°C και της AD 70°C μεθόδου με παρόμοιες τιμές IC₅₀ μεταξύ 20 και 60 λεπτών. Τα δείγματα των ASD και AD 50°C

μεθόδων παρουσιάζουν τη λιγότερο καλή αντιοξειδωτική ικανότητα με καλύτερη τιμή αυτή των 5 λεπτών. Στα μεθανολικά εκχυλίσματα καλύτερο IC₅₀ παρουσιάζουν τα ανεπεξέργαστα δείγματα, με παρόμοια τιμή μεταξύ 20 και 60 λεπτών και ακολουθούν τα δείγματα της AD 70°C μεθόδου στα 60 λεπτά. Τα δείγματα των ASD, AD 50°C και AD 35°C μεθόδου δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερα καλή αντιοξειδωτική ικανότητα. Στην ASD μέθοδο καλύτερο IC₅₀ παρουσιάζεται στα 20 λεπτά, στην AD 50°C μέθοδο στα 10 λεπτά και στην AD 35°C στα 20 λεπτά.

Από τους Πίνακες 11 - 17 φαίνεται ότι τα δείγματα που έχουν εκχυλιστεί με νερό ως διαλύτη παρουσιάζουν καλύτερη αντιοξειδωτική δράση. Αυτό είναι πολύ θετικό αποτέλεσμα καθώς το νερό είναι ο πλέον πράσινος διαλύτης.

Επίσης, παρατηρείται ότι τα ξηρά δείγματα της AD 70°C μεθόδου παρουσιάζουν την καλύτερη αντιοξειδωτική δράση και ακολουθούν τα ανεπεξέργαστα δείγματα. Άρα, η προεργασία του δείγματος με ξήρανση σε υψηλή θερμοκρασία (70°C), διαδικασία που καταπονεί την κυτταρική δομή, ευνοεί την εκχύλιση βιοδραστικών ενώσεων.

Ακόμα, φαίνεται ότι η εκχύλιση των δειγμάτων με τη μέθοδο Soxhlet δίνει εκχυλίσματα με καλύτερη αντιοξειδωτική δράση σε σχέση με τις άλλες μεθόδους εκχύλισης. Άρα, αυτή η τεχνική εκχύλισης, η οποία πραγματοποιείται σε υψηλή θερμοκρασία, δεν προκαλεί αποσύνθεση θερμοευαίσθητων συστατικών των κυττάρων του υλικού. Ακολουθούν η CE, η MAE και τέλος η UAE μέθοδος.

Όσο αφορά την επιρροή του χρόνου εκχύλισης στην αντιοξειδωτική ικανότητα, δε μπορεί να εξαχθεί κάποιο γενικό συμπέρασμα. Υψηλοί χρόνοι εκχύλισης, άλλοτε ευνοούν και άλλοτε όχι την έκπλυση των βιοδραστικών ενώσεων. Βέβαια, πρέπει να γίνει μελέτη των εκχυλισμάτων ώστε να διαπιστωθεί η σχέση της αντιοξειδωτικής δράσης με το φαινολικό φορτίο.

12. Προσδιορισμός ολικού φαινολικού φορτίου (TPC) με τη μέθοδο Folin – Ciocalteu

12.1. Υλικά - Διαλύτες - Εξοπλισμός

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι επιλεγμένα εκχυλίσματα που προέκυψαν από τις μεθόδους εκχύλισης που περιγράφονται στο παραπάνω κεφάλαιο. Επιλέχθηκαν τα εκχυλίσματα που συνδυάζουν καλή απόδοση εκχύλισης και καλή αντιοξειδωτική δράση.

Οι διαλύτες και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Γαλλικό οξύ
- Απιονισμένο νερό
- Άνυδρο ανθρακικό νάτριο (Na₂CO₃)
- Αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε είναι:

- Vortex
- Δοκιμαστικοί σωλήνες
- Σιφώνια 1, 2 και 10 mL, πουάρ
- Πιπέτα 100 μL
- Φωτόμετρου UV-Vis (Espectrofotometro UV-M51, Bel Photonics) του εγαστηρίου ΣΑΔ (Εικόνα 15)

12.2. Διαδικασία

Προστίθενται σε δοκιμαστικό σωλήνα 100 μL δείγματος κατάλληλα αραιωμένου ή πρότυπο, 7,9 mL απιονισμένο νερό και 500 μL αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Ακολουθεί ανάδευση σε vortex και έπειτα το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για 30 λεπτά. Ύστερα, προστίθενται 1500 μL από το διάλυμα Na_2CO_3 . Ακολουθεί και πάλι ανάδευση του δείγματος σε vortex και μετά αφήνεται σε ηρεμία για 30 λεπτά σε υδατόλουτρο στους 40°C . Στην συνέχεια, το διάλυμα φωτομετρείται σε φασματοφωτόμετρο μονή δέσμης στα 765 nm με τυφλό, αντιστοίχως παρασκευασμένο δείγμα όπου στη θέση των 100 μL δείγματος προσθέτουμε 100 μL απιονισμένο νερό. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος μέσω γνωστής καμπύλης βαθμονόμησης πρότυπου γαλλικού οξέος.

Στην Εικόνα 15 παρουσιάζεται η διαδικασία προσδιορισμού του ολικού φαινολικού φορτίου του υλικού που μελετάται με χρήση του αντιδραστήριου Folin-Ciocalteu.



Εικόνα 17. Προσδιορισμός ολικού φαινολικού φορτίου σε εκχυλίσματα παραπροϊόντων ελαιουργείων

12.3. Αποτελέσματα

Πίνακας 18. Ολικό φαινολικό φορτίο (TCP) των εκχυλισμάτων που προέκυψαν από την ASD ξήρανση παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1

Μέθοδος Εκχύλισης	Διαλύτης Εκχύλισης	Χρόνος (min)	Αποδόσεις (%) ($\text{kg}_{\text{ΕΚΧ.}}/\text{kg}_{\text{Ξ.Υ.}}$)	TPC ($\text{mg GAE}/\text{g}_{\text{Ξ.ΕΚΧ.}}$)
CE	H_2O	-	9,22	108
	MeOH	-	16,97	62,90
SE	H_2O	-	3,43	186,29
	MeOH	-	11,60	64,5
MAE	H_2O	20	4,32	120,53
	MeOH	60	17,54	101,39
UAE	H_2O	10	14,86	76,76
	MeOH	60	42,46	46,12

Από τον Πίνακα 18 προκύπτει ότι τα υδατικά εκχυλίσματα παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές φαινολικού φορτίου από τα μεθανολικά για τα δείγματα από όλες της μεθόδους εκχύλισης. Η μέγιστη τιμή του συντελεστή TPC για τα υδατικά εκχυλίσματα παρουσιάζεται στη SE μέθοδο και η χαμηλότερη στην UAE. Αντίστοιχα, στα μεθανολικά εκχυλίσματα η μέγιστη τιμή του συντελεστή TPC παρουσιάζεται στη MAE μέθοδο και η χαμηλότερη στην UAE. Τέλος, παρατηρείται ότι τα δείγματα που παρουσιάζουν υψηλό φαινολικό φορτίο δεν έχουν υψηλή απόδοση εκχύλισης. Πράγμα που σημαίνει ότι μαζί με τις φαινολικές ενώσεις εκχυλίζονται και άλλες ουσίες οι οποίες δεν είναι δραστικές καθώς περνά ο χρόνος εκχύλισης.

Πίνακας 19. Ολικό φαινολικό φορτίο (TCP) εκχυλισμάτων που προέκυψαν από AD 70°C ξήρανση παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1

Μέθοδος Εκχύλισης	Διαλύτης Εκχύλισης	Χρόνος (min)	Αποδόσεις (%) (kg _{εκχ.} /kg _{ξ.υ.})	TPC (mg GAE/g _{ξ.εκχ.})
CE	H ₂ O	-	9,48	85,85
	MeOH	-	13,49	50,63
SE	H ₂ O	-	4,26	464,31
	MeOH	-	9,84	145,85
MAE	H ₂ O	60	3,76	132,58
	MeOH	60	16,68	76,75
UAE	H ₂ O	60	14,81	89,21
	MeOH	60	35,69	57,96

Από τον Πίνακα 19 προκύπτει ότι τα υδατικά εκχυλίσματα παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές φαινολικού φορτίου από τα μεθανολικά για τα δείγματα από όλες της μεθόδους εκχύλισης. Η μέγιστη τιμή του συντελεστή TPC για τα υδατικά και τα μεθανολικά εκχυλίσματα παρουσιάζεται στη SE μέθοδο και η χαμηλότερη στην CE, αποδεικνύοντας ότι η εκχύλιση Soxhlet είναι μια εξαντλητική μέθοδος που παραλαμβάνει μεγάλο ποσοστό φαινολικών ενώσεων.

Πίνακας 20. Ολικό φαινολικό φορτίο (TCP) εκχυλισμάτων που προέκυψαν από AD 50°C ξήρανση παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1

Μέθοδος Εκχύλισης	Διαλύτης Εκχύλισης	Χρόνος (min)	Αποδόσεις (%) (kg _{εκχ.} /kg _{ξ.υ.})	TPC (mg GAE/g _{ξ.εκχ.})
CE	H ₂ O	-	6,21	104,41
	MeOH	-	14,54	301,25
SE	H ₂ O	-	4,63	1101,69
	MeOH	-	9,61	101,90
MAE	H ₂ O	60	5,23	222,85
	MeOH	60	13,71	58,22
UAE	H ₂ O	60	13,56	83,00
	MeOH	60	29,72	46,48

Από τον Πίνακα 20 προκύπτει ότι τα υδατικά εκχυλίσματα παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές φαινολικού φορτίου από τα μεθανολικά για τα δείγματα από όλες της μεθόδους εκχύλισης. Η μέγιστη τιμή του συντελεστή TPC για τα υδατικά εκχυλίσματα παρουσιάζεται στη SE μέθοδο και η χαμηλότερη στην UAE. Αντίστοιχα, στα μεθανολικά εκχυλίσματα η μέγιστη τιμή του συντελεστή TPC παρουσιάζεται στη CE μέθοδο και η χαμηλότερη στην UAE. Τέλος, παρατηρείται ότι τα δείγματα που παρουσιάζουν υψηλό φαινολικό φορτίο δεν έχουν υψηλή απόδοση εκχύλισης. Πράγμα που σημαίνει ότι μαζί με τις φαινολικές ενώσεις εκχυλίζονται και άλλες ουσίες οι οποίες δεν είναι δραστικές καθώς περνά ο χρόνος εκχύλισης.

Πίνακας 21. Ολικό φαινολικό φορτίο (TCP) εκχυλισμάτων που προέκυψαν από AD 35°C ξήρανση παραπροϊόντων ελαιουργείων της Ποικιλίας 1

Μέθοδος Εκχύλισης	Διαλύτης Εκχύλισης	Χρόνος (min)	Αποδόσεις (%) (kg _{εκχ.} /kg _{ξ.υ.})	TPC (mg GAE/g _{ξ.εκχ.})
CE	H ₂ O	-	3,99	144,33
	MeOH	-	9,44	180,24
SE	H ₂ O	-	4,45	230,79
	MeOH	-	8,26	155,02
MAE	H ₂ O	60	5,80	141,63
	MeOH	20	13,86	89,04
UAE	H ₂ O	60	13,91	200,27
	MeOH	20	18,46	46,39

Από τον Πίνακα 21 προκύπτει ομοίως ότι τα υδατικά εκχυλίσματα παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές φαινολικού για τα δείγματα από όλες της μεθόδους εκχύλισης. Η μέγιστη τιμή του συντελεστή TPC για τα υδατικά εκχυλίσματα παρουσιάζεται στη UAE μέθοδο και η χαμηλότερη στην MAE. Αντίστοιχα, στα μεθανολικά εκχυλίσματα η μέγιστη τιμή του συντελεστή TPC παρουσιάζεται στη CE μέθοδο και η χαμηλότερη στην UAE. Τέλος, παρατηρείται ότι τα δείγματα που παρουσιάζουν υψηλό φαινολικό φορτίο δεν έχουν υψηλή απόδοση εκχύλισης. Πράγμα που ομοίως σημαίνει ότι μαζί με τις φαινολικές ενώσεις εκχυλίζονται και άλλες ουσίες οι οποίες δεν είναι δραστικές καθώς περνά ο χρόνος εκχύλισης.

Πίνακας 22. Ολικό φαινολικό φορτίο (TCP) εκχυλισμάτων που προέκυψαν από ανεπεξέργαστο δείγμα παραπροϊόντος ελαιουργείων της Ποικιλίας 1

Μέθοδος Εκχύλισης	Διαλύτης Εκχύλισης	Χρόνος (min)	Αποδόσεις (%) (kg _{εκχ.} /kg _{ξ.υ.})	TPC (mg GAE/g _{ξ.εκχ.})
CE	H ₂ O	-	15,38	165,42
	MeOH	-	19,25	216,85
SE	H ₂ O	-	12,90	185,63
	MeOH	-	14,13	145,69
MAE	H ₂ O	60	28,68	177,82
	MeOH	60	21,96	54,15
UAE	H ₂ O	60	29,01	89,60
	MeOH	60	25,80	106,53

Από τον Πίνακα 22 προκύπτει ότι τα υδατικά εκχυλίσματα παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές φαινολικού για τα δείγματα από όλες της μεθόδους εκχύλισης. Η μέγιστη τιμή του συντελεστή TPC για τα υδατικά εκχυλίσματα παρουσιάζεται στη CE μέθοδο και η χαμηλότερη στην UAE. Αντίστοιχα, στα μεθανολικά εκχυλίσματα η μέγιστη τιμή του συντελεστή TPC παρουσιάζεται στη CE μέθοδο και η χαμηλότερη στην MAE. Τέλος, παρατηρείται ότι τα δείγματα που παρουσιάζουν υψηλό φαινολικό φορτίο δεν έχουν υψηλή απόδοση εκχύλισης. Άρα έχουν εκχυλιστεί και άλλες ουσίες οι οποίες δεν είναι δραστικές καθώς περνά ο χρόνος εκχύλισης.

Από τους Πίνακες 18 – 22 φαίνεται ότι γενικά υδατικά εκχυλίσματα έχουν υψηλότερο φαινολικό φορτίο, γεγονός που αναφέρει και οι Patricia Ramos et al.[38] Επιπλέον, παρατηρείται ότι τα εκχυλίσματα της Soxhlet εκχύλισης έχουν τις υψηλότερες τιμές του συντελεστή TPC ενώ τα εκχυλίσματα της UAE μεθόδου έχουν τις χαμηλότερες τιμές.

Επίσης, φαίνεται ότι τα δείγματα που προέρχονται από την AD 70°C μέθοδο έχουν καλύτερο φαινολικό φορτίο και ακολουθούν τα δείγματα της 50°C μεθόδου ενώ τα ανεπεξέργαστα δείγματα δεν έχουν ιδιαίτερα καλό φορτίο.

Τα παραπάνω συμπεράσματα έρχονται σε αντίθεση με τις περισσότερες έρευνες. Όπως αναφέρουν οι Elsa Uribe et al, η θερμοκρασία ξήρανσης μειώνει το φαινολικό φορτίο των ξηρών δειγμάτων.[54] Αυτό οφείλεται στο ότι οι πολυφαινόλες θερμικά ασταθή συστατικά και η παρατεταμένη θερμική κατεργασία τους προκαλεί αμετάκλητες χημικές αλλαγές. Άλλοι ερευνητές αναφέρουν ότι οι υψηλές θερμοκρασίες ξήρανσης απαιτούν λιγότερο χρόνο σε σχέση με τις μέτριες θερμοκρασίες για να επιτευχθεί η ίδια τελική περιεχόμενη υγρασία, ενώ παράλληλα ενισχύουν την βιοδραστική συμπεριφορά κάποιων συστατικών.[54,38] Αυτά τα αντικρουόμενα συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασία ξήρανσης στις ιδιότητες των βιοδραστικών ενώσεων μπορούν να αποδοθούν στην διαφορετική δομή και τις ιδιότητες των φυτικών υλικών και τη φύση των βιοδραστικών ενώσεων.[54]

13. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μελέτη εφαρμόστηκαν δυο μέθοδοι ξήρανσης, συγκεκριμένα η επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση και η ξήρανση σε ρεύμα αέρα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ξήρανση αποτελεί μια μέθοδο η οποία αυξάνει την διάρκεια ζωής των αγροτικών προϊόντων καθώς αναστέλει ανεπιθύμητες χημικές δράσεις και ακόμη επίσης μειώνει τον όγκο τους με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η αποθήκευση και η μεταφορά τους. Ωστόσο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η ανάκτηση βιοδραστικών ενώσεων από παραπροϊόντα ελαιοτριβείου με την εφαρμογή διαφόρων τεχνικών εκχύλισης σε διάφορες συνθήκες. Προηγήθηκε ξήρανση των δειγμάτων, ώστε να μελετηθεί η επίδραση της τόσο στην απόδοση όσο και στην αντιοξειδωτική ικανότητα εκχυλισμάτων.

13.1. Σύγκριση μεθόδων ξήρανσης

Μελετήθηκε και προσδιορίστηκε η κινητική ξήρανσης και των δυο μεθόδων σε έξι ποικιλίες παραπροϊόντων (Πίνακας 1). Προέκυψε ότι το ποσοστό υγρασίας μειώνεται εκθετικά με το χρόνο ξήρανσης. Στην αρχή της ξήρανσης, η πτώση του ποσοστού της περιεχόμενης υγρασίας είναι έντονη ενώ στη συνέχεια μειώνεται αργά με την αύξηση του χρόνου ξήρανσης έως ότου φτάσει σε πλατό όπου η μεταβολή είναι ελάχιστη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι αρχικά απορροφάται περισσότερη θερμική ενέργεια από το νερό στην επιφάνεια του υλικού ενώ στη συνέχεια, που η υγρασία της επιφάνειας του υλικού έχει απομακρυνθεί, η διείσδυση της θερμότητας στο ξηρό στρώμα μειώνεται επιβραδύνοντας τον ρυθμό ξήρανσης.

Στην επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση η σταθερά ξήρανσης k παρουσιάζει μικρότερες τιμές για όλες τις ποικιλίες ενώ η ξήρανση σε ρεύμα αέρα τις μεγαλύτερες τιμές για κάθε ποικιλία παραπροϊόντων και θερμοκρασία αέρα. Συνεπώς στην ξήρανση σε ρεύμα αέρα ο χρόνος που απαιτείται για την δημιουργία πλατό και ολοκλήρωση της διεργασίας ξήρανσης είναι μικρότερος σε σχέση με την επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση. Αυτό οφείλεται στο ότι η μεταφορά θερμότητας λόγω συναγωγής είναι εντονότερη στην πρώτη μέθοδο με αποτέλεσμα να επιταχύνεται η διάχυση της υγρασίας. Επίσης η μεταφορά θερμότητας στην περίπτωση της ξήρανσης σε ρεύμα αέρα γίνεται και από τις δυο επιφάνειες του υλικού καθώς τα ράφια είναι διάτρητα σε αντίθεση με την επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση που πραγματοποιείται από την μια επιφάνεια με αποτέλεσμα να επιταχύνεται η μεταφορά θερμότητας και μάζας.

Συγκρίνοντας της σταθερές της ξήρανσης σε ρεύμα αέρα παρατηρείται ότι στους 70 °C παρουσιάζονται οι μεγαλύτερες τιμές της σταθεράς k και οι μικρότεροι χρόνοι για όλες τις ποικιλίες.

Άρα συμπεραίνεται ότι, η επιρροή της θερμοκρασίας του αέρα στην μείωση της υγρασίας και στο χρόνο ολοκλήρωσης της ξήρανσης ευνοούνται σημαντικά από την υψηλή θερμοκρασία του αέρα ξήρανσης.

Τέλος, από τα διαγράμματα παρατηρείται καλή προσαρμογή των πειραματικών σημείων με τα θεωρητικά τα οποία προκύπτουν με βάση το μοντέλο λεπτής στοιβάδας του Lewis. Επίσης, μέσω των κινητικών ξήρανσης μπορεί να προβλεφθεί ο χρόνος που απαιτείται για

το υλικό να ξηραθεί σε συγκεκριμένη μέθοδο ή σε ποιο χρόνο θα μπορούμε να παραλάβουμε υλικά συγκεκριμένης υγρασίας.

13.2. Σύγκριση μεθόδων εκχύλισης

Στην παρούσα μελέτη προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης και η αποδοτικότητα της εκχύλισης εκφράστηκε αρχικά σε όρους απόδοσης (g εκχυλίσματος/ 100 g ξηρού υλικού). Μελετήθηκαν ξηρά και ανεπεξέργαστα δείγματα της ποικιλίας 1. Τέσσερις μέθοδοι εκχύλισης εξετάστηκαν, δύο κλασικές και δύο σύγχρονες. Συγκεκριμένα, η απλή συμβατική εκχύλισης, η μέθοδος εκχύλισης Soxhlet και η εκχύλιση με μικροκύματα και υπέρηχους. Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαλύτες: νερό και μεθανόλη και οι συνθήκες που μελετήθηκαν ήταν ο χρόνος εκχύλισης, ο διαλύτης και η μέθοδος ξήρανσης.

Συγκρίνοντας τις δύο κλασικές μεθόδους εκχύλισης, απλή συμβατική εκχύλιση Soxhlet, προκύπτουν ότι η απλή συμβατική είναι πιο αποδοτική από την Soxhlet εκχύλιση καθώς παρουσιάζει λίγο υψηλότερες τιμές απόδοσης. Αυτό γιατί η συμβατική μέθοδος πραγματοποιείται σε χαμηλή θερμοκρασία ενώ η Soxhlet μέθοδος γίνεται σε υψηλή θερμοκρασία που μπορεί να επηρεάσει την ποιότητα των θερμοευαίσθητων συστατικών.

Για την εκχύλιση ανεπεξέργαστου δείγματος και οι δύο διαλύτες δίνουν καλές τιμές απόδοσης ενώ για τα ξηρά δείγματα καλύτερα αποτελέσματα δίνει η χρήση της μεθανόλης ως διαλύτη. Ακόμη τα ανεπεξέργαστα δείγματα παρουσίασαν υψηλότερες τιμές απόδοσης γεγονός που υποδεικνύει ότι το περιεχόμενο νερό δρα ως συνδιαλύτης και ευνοεί την εκχύλιση. Άρα, ξήρανση επηρεάζει τη μήτρα του κυττάρου και μπορεί να προκαλέσει αλλαγή συμπεριφοράς κάποιων ενώσεων.

Συγκρίνοντας τώρα τις εκχυλίσεις με μικροκύματα και υπέρηχους προκύπτει ότι η εκχύλιση με υπέρηχους είναι πιο αποδοτική από την εκχύλιση με μικροκύματα καθώς επηρεάζει με τέτοιο τρόπο τη μήτρα του κυττάρου που ευνοείται η έκπλυση των συστατικών. Ακόμη, η χρήση μεθανόλης ως διαλύτης δίνει καλύτερα αποτελέσματα. Αυτά ισχύουν και για τα ξηρά και τα ανεπεξέργαστα δείγματα άρα η ξήρανση στην περίπτωση των υπέρηχων δεν επηρεάζει την εκχυλιστική ικανότητα. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι και στις δύο μεθόδους οι αποδόσεις των εκχυλίσεων ήταν υψηλές από τα πρώτα 5 min, ειδικά για τα ανεπεξέργαστα δείγματα. Ειδικά στην περίπτωση της εκχύλιση με υπέρηχους και μεθανόλη ως διαλύτη, οι αποδόσεις ήταν οι μέγιστες.

Τελικά, συμπεραίνεται ότι οι σύγχρονες καινοτόμες μέθοδοι εκχύλισης είναι πιο αποτελεσματικές στην εκχύλιση βιοδραστικών ενώσεων και ότι δεν απαιτούν προεργασία του δείγματος, πχ ξήρανση.

13.3. Βέλτιστη αντιοξειδωτική ικανότητα

Στην παρούσα μελέτη προσδιορίστηκαν οι συνθήκες εκχύλισης οι οποίες αποδίδουν εκχυλίσματα με υψηλή αντιοξειδωτική δράση και στην Ποικιλία 1 των παραπροϊόντων ελαιотριβείου. Η αντιοξειδωτική δράση εκφράστηκε με βάση το δείκτη IC_{50} (mg/mL).

Παρατηρήθηκε ότι, ο καταλληλότερος διαλύτης εκχύλισης για την παραλαβή εκχυλισμάτων με υψηλή αντιοξειδωτική δράση είναι το νερό. Αυτό υποδεικνύει ότι οι περισσότερες βιοδραστικές ουσίες είναι πολικές και έχουν υδατοδιαλυτό χαρακτήρα.

Ακόμη, προέκυψε ότι η μέθοδος ξήρανσης που δίνει δείγματα με τη μέγιστη αντιοξειδωτική δράση είναι η AD 70°C. Αντίστοιχα, η μέθοδος εκχύλισης που δίνει εκχυλίσματα με την καλύτερη αντιοξειδωτική δράση είναι η Soxhlet μέθοδος. Αν και η μέθοδος αυτή πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες, κοντά στο σημείο ζέσης του διαλύτη, δεν προκαλεί αλλοίωση στην σύσταση των συστατικών του κυττάρου. Άρα, αυτή η μέθοδος ξήρανσης και αυτή η τεχνική εκχύλισης, διαδικασίες που πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες, δεν προκαλούν αποσύνθεση θερμοευαίσθητων συστατικών των κυττάρων του υλικού.

Τέλος, δεν προέκυψε κάποια συσχέτιση μεταξύ του χρόνου εκχύλισης και της αντιοξειδωτικής ικανότητας. Σε κάποιες περιπτώσεις η εκχύλιση φάνηκε να έχει ολοκληρωθεί από τα πρώτα 5 min ενώ σε άλλες ολοκληρώθηκε στα 60 min.

13.4. Βέλτιστο φαινολικό φορτίο

Τέλος, προσδιορίστηκαν οι συνθήκες εκχύλισης οι οποίες αποδίδουν εκχυλίσματα με υψηλό φαινολικό φορτίο. Το φαινολικό φορτίο εκφράστηκε σε mg GAE/ g ξηρού εκχυλίσματος (TPC). Γενικά παρατηρήθηκε ότι τα υδατικά εκχυλίσματα παρουσίασαν υψηλότερο φαινολικό φορτίο σε σχέση με τα μεθανολικά. Επιπλέον, προέκυψε ότι τα εκχυλίσματα της Soxhlet εκχύλισης έχουν υψηλότερες τιμές του συντελεστή TPC ενώ τα εκχυλίσματα της UAE μεθόδου έχουν τις χαμηλότερες τιμές.

Επίσης, φαίνεται ότι η ξήρανση δρα θετικά στο φαινολικό φορτίο. Συγκεκριμένα, τα ξηρά δείγματα της AD 70°C μέθοδο έχουν το μέγιστο φαινολικό φορτίο και ακολουθούν τα δείγματα της 50°C μεθόδου ενώ τα ανεπεξέργαστα δείγματα δεν έχουν ιδιαίτερα καλό φορτίο.

Καλύτερες αποδόσεις εκχύλισης παρουσιάζει η μεθανόλη όμως καλύτερη αντιοξειδωτική δράση και φαινολικό φορτίο παρουσιάζουν τα υδατικά εκχυλίσματα. Άρα, για την ανάκτηση βιοδραστικών ενώσεων που προορίζονται για βιομηχανική χρήση ως διαλύτης εκχύλισης πρέπει να επιλέγεται το νερό. Αντίθετα, η μεθανόλη πρέπει να αποφεύγεται καθότι είναι τοξική.

Τα ανεπεξέργαστα δείγματα ενώ έχουν τις μέγιστες αποδόσεις εκχύλισης, δεν παρουσιάζουν καλή αντιοξειδωτική δράση και φαινολικό φορτίο. Άρα εκχυλίζονται και άλλες ουσίες πέρα των φαινολών, οι οποίες που δεν έχουν αντιοξειδωτική δράση.

Πολύ θετικό αποτέλεσμα αποτελεί η συσχέτιση που παρουσιάζεται μεταξύ της αντιοξειδωτικής δράσης και του φαινολικού φορτίου. Τα δείγματα αυτά όμως παρουσιάζουν μικρές αποδόσεις. Έτσι, παρατηρείται ότι τα δείγματα που έχουν υψηλή απόδοση εκχύλισης δεν έχουν καλή αντιοξειδωτική δράση και φαινολικό φορτίο.

Άρα, όπως έχει αναφερθεί κατά την επιλογή μεθόδου εκχύλισης στόχος δεν είναι η υψηλή απόδοση αλλά η ποιότητα του εκχυλίσματος.

Φαίνεται λοιπόν ότι, ο βέλτιστος συνδυασμός χρόνου και θερμοκρασίας ξήρανσης πρέπει, να προβλεφθεί για το φαινολικό προφίλ του προϊόντος, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η υποβάθμιση αυτών των βιοδραστικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της αφυδάτωσης και της μετέπειτα εκχύλισης για την ανάκτηση τους. Έπειτα, οι βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης: διαλύτης, χρόνος, τεχνική θα οδηγήσουν στην ανάκτηση βιοδραστικών ενώσεων.

Ως εκ τούτου, δεν υπάρχει καμία καθολική διαδικασία εκχύλισης κατάλληλη για την εξαγωγή όλων των φυτικών φαινολικών ενώσεων. Ανάλογα με το σύστημα διαλύτη που χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, ένα μίγμα φαινολικών ενώσεων διαλυτών στον διαλύτη θα εξαχθεί από τα φυτικά υλικά. Το μίγμα αυτό μπορεί επίσης να περιέχει ορισμένες μη φαινολικές ουσίες όπως σάκχαρα, οργανικά οξέα και λίπη. Ως εκ τούτου, πρόσθετα βήματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αφαίρεση των ανεπιθύμητων συστατικών.

14. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Η παρούσα εργασία αποτελεί μια πρώτη προσέγγιση για την αξιοποίηση παραπροϊόντων ελαιοτριβείων που παράγονται κατά τη διεργασία εξαγωγής ελαιόλαδου. Ωστόσο, η μελέτη αυτή αποτελεί τη βάση για μια νέα και βαθύτερη έρευνα και συγκεκριμένα μελλοντικοί στόχοι αποτελούν:

- ✓ Ο προσδιορισμός άλλων ωφέλιμων αντιοξειδωτικών ενώσεων εκτός από τις φαινολικές ενώσεις, όπως είναι τα φλαβονοειδή, τοκοφερόλες και χρωστικές ουσίες.
- ✓ Η χρήση της μεθόδου HPLC για την ανάλυση των βέλτιστων εκχυλισμάτων ως προς την αντιοξειδωτική ικανότητα και το φαινολικό φορτίο και για τις έξι ποικιλίες παραπροϊόντων.
- ✓ Η εφαρμογή άλλων καινοτόμων μεθόδων εκχύλισης όπως η υπερκρίσιμη εκχύλιση, η εκχύλιση υπό υψηλή πίεση και η υδατική ενζυμική εκχύλιση με σκοπό την εύρεση της βέλτιστης μεθόδου εκχύλισης ως προς την απόδοση και την ανάκτηση ωφέλιμων ενώσεων.
- ✓ Η ενσωμάτωση των βέλτιστων εκχυλισμάτων σε προϊόντα με στόχο την επέκταση της διατηρησιμότητάς τους και την μελέτη επίδρασης στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.
- ✓ Σκόπιμη θα ήταν η ανάλυση κύκλου ζωής με σκοπό την αποτίμηση της περιβαλλοντικής επίδοσης των παραπροϊόντων καθ' όλη την διάρκεια της ύπαρξής τους από το σημείο της ανάκτησης τους μέχρι της τελικής τους διάθεσης είτε μέσω ανακύκλωσης ή καύσης ή απόρριψης ή παρασκευής λιπάσματος.
- ✓ Τεχνικοοικονομική μελέτη πιλοτικής μονάδας επεξεργασίας ικανής να χειριστεί μεγάλες ποσότητες παραπροϊόντων ώστε να παράγει σημαντικές ποσότητες βιοδραστικών συστατικών.

15. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ευεργετικές Ιδιότητες ελαιολάδου. <http://www.melasoil.gr/el>
2. Ελιά, Το Πολύτιμο κι αγαπημένο δέντρο των Ελλήνων.
<http://etwinning.sch.gr/projects/elia/elia.htm>
3. Απόστολος Αγάλιας. Διδακτορική διατριβή με τίτλο: *Μελέτη της χημικής σύστασης και διερεύνηση του βιολογικού ρόλου των δραστικών συστατικών προϊόντων και υποπροϊόντων της ελαιουργίας*. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φαρμακευτικής, 2006.
4. Στατιστικά στοιχεία πάνω στην παραγωγή και καλλιέργεια ελιάς για το 2012 από το <http://faostat.fao.org/>
5. L. Lesage-Meessen, D. Navarroa, S. Maunier, J-C. Sigoillot, J. Lorquin, M. Delattre, J-L. Simonc, M. Asther, M. Labat. *Simple phenolic content in olive oil residues as a function of extraction systems*. Food Chemistry ,75 (2001), 501–507
6. Μπλικά Παρασκευή. Διδακτορική διατριβή με τίτλο: *Βιοτεχνολογικές Μέθοδοι Επεξεργασίας Υγρών Απόβλητων Ελαιοτριβείου*. Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, 2009
7. Τσώνης, Σ.Π., (1988) Διδακτορική διατριβή με τίτλο: *Επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων*, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή Πανεπιστημίου Πατρών
8. Αγγέλης Γεώργιος. Διδακτορική διατριβή με τίτλο: *Ολοκληρωμένη Διαχείριση Απόβλητων Ελαιουργείων με Χρήση Αυτόνομων και Συνδυασμένων Βιοτεχνολογικών Μεθόδων Επεξεργασίας*. Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα, 2000
9. Καββαδάς Δ., (1956). Εικονογραφημένον Βοτανικόν- Φυτολογικόν Λεξικόν, Τόμος Α', σελ. 298-302. Αθήναι
10. Tutin, T.G, V.H. Heywood, N.A. Burges, D.M. Moore, D.H. Valentine, S.M. Waters and D.A. Webb. *Flora Europaea*, University Press, Cambridge, UK. 1972
11. Strid, A. *Flora Hellenica*. 1997
12. Tina Jerman Klen, Branka Mozetic Vodopivec. *The fate of olive fruit phenols during commercial olive oil processing: Traditional press versus continuous two- and three-phase centrifuge*. LWT - Food Science and Technology 49 (2012) 267-274
13. Βικτώρια Δέρβα. Μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο: *Μελέτη επεξεργασίας υγρών αποβλήτων από μονάδα μεταποίησης βρώσιμης ελιάς*. Χαροκόπειο πανεπιστήμιο, 2006
14. Καρατζάς Εμμανουήλ. Μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο: *Σχεδίαση και λειτουργία εργαστηριακής δεξαμενής διαχωρισμού φάσεων για την προεπεξεργασία υδατικών αποβλήτων ελαιουργείων*. Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος , ΠΜΣ «Γεωργία και Περιβάλλον». 2004
15. Μαρία Ν. Χασαπίδου. Διδακτορική διατριβή με τίτλο: *Η διατροφική αξία της ελιάς με βάση την περιεκτικότητα της σε τοκοφερόλες*. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1991
16. Dimitrios Boskou. *Olive Oil Chemistry and Technology*. Second Edition. Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki. Thessaloniki, Greece 2006
17. Theodora-Ioanna Lafka, Andriana E. Lazou, Vassilia J. Sinanoglou, Evangelos S. Lazos. *Phenolic and antioxidant potential of olive oil mill wastes*. Food Chemistry 125 (2011) 92–98
18. Ντόλια Σοφία. Μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο: *Διαχείριση Αποβλήτων Ελαιουργείων, Ανασκόπηση Ερευνών και Προβλήματα*. Πανεπιστήμιο Πειραιά. Αθήνα, 2006

19. Paul Vossen¹. *Olive Oil: History, Production, and Characteristics of the World's Classic Oils*. University of California Cooperative Extension, Sonoma County, 133 Aviation Boulevard, Suite 109, Santa Rosa, CA 95403
20. Salvador, M. D., F. Aranda, S. Gomez-Alonso and G. Fregapane (2001). *Cornicabra virgin olive oil: a study of five crop seasons. Composition, quality and oxidative stability*. Food Chemistry 74(3): 267-274
21. L. Lesage-Meessen, D. Navarro, S. Maunier, J-C. Sigoillot, J. Lorquin, M. Delattre J-L. Simon, M. Asther, M. Labat. *Simple phenolic content in olive oil residues as a function of extraction system*. Analytical, Nutritional and Clinical Methods Section. Food Chemistry 75 (2001) 501–507
22. Elena De Marco, Maria Savarese, Antonello Paduano, Raffaele Sacchi. *Characterization and fractionation of phenolic compounds extracted from olive oil mill wastewaters*. Analytical, Nutritional and Clinical Methods. Food Chemistry 104 (2007) 858–867
23. Hassan Azaizeh, Fares Halahlh, Naim Najami, Doris Brunner, Martin Faulstich, Ahmed Tafesh. *Antioxidant activity of phenolic fractions in olive mill wastewater*. Food Chemistry 134 (2012) 2226–2234
24. Gomez-Alonso, S., S. Marva Desamparados and F. Giuseppe (2002). *Phenolic compounds profile of cornicabra virgin olive oil*. J Agric Food Chem 50(23): 6812-17
25. Πολίτη Μαρία. Μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο: *Μελέτη υδρόλυσης της ελευρωπαΐνης με το ένζυμο β-γλυκοζιδάση και της ακινητοποίησης σε φορέα στήριξης Eupergit C*. Πολυτεχνείο Κρήτης. Χανιά, 2011
26. I. Doymaz; O. Gorel; N.A. Akgun. *Drying Characteristics of the Solid By-product of Olive Oil Extraction*. Biosystems Engineering (2004) 88(2), 213–219
27. Fahrettin Gogus, Medeni Maskan. *Air drying characteristics of solid waste (pomace) of olive oil processing*. Journal of Food Engineering 72 (2006) 378–382
28. Charis M. Galanakis. *Physicochemical processes and membrane technology for the recovery of organic constituents from olive mill wastewater*. Technical University of Crete, Dept. Environmental Engineering. Chania, Greece
29. J.A. Alburquerque, J. Gonz_alvez, D. Garc_ia, J. Cegarra. *Agrochemical characterisation of "alperujo", a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction*. Bioresource Technology 91 (2004) 195–200
30. Irene Montero, Teresa Miranda, Jose Ignacio Arranz and Carmen Victoria Rojas. *Article: Thin Layer Drying Kinetics of By-Products from Olive Oil Processing*. International Journal of Molecular Sciences. University of Extremadura, Spain, 2011
31. Cabrera, F., López, R., Martínez-Bordiú, A., Dupuy de Lome, E., & Murillo, J. (1996). *Land treatment of olive oil mill wastewater*. International Biodeterioration and Biodegradation, 38(3-4), 215-225.
32. Vasileios Ziogas, Georgia Tanoub, Athanassios Molassiotis, Grigorios Diamantidis, Miltiadis Vasilakakis. *Antioxidant and free radical-scavenging activities of phenolic extracts of olive fruits*. Food Chemistry 120 (2010) 1097–1103
33. Niaounakis, M. and Halvadakis C.P. (2006). *Olive Processing Waste Management*, Volume 5, Second Edition: Literature Review and Patent Survey 2nd Edition, Elsevier Ltd, UK
34. Sanchez, S. et al. 2004. *Use of Industrial waste waters from olive-oil extraction in the biomass production of Scenedesmus Obliquus*. 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate protection, 10-14 May 2004, Rome, Italy
35. Abdelghani Koukouch, Ali Idlimam, Mohamed Asbik, Brahim Sarh, Boujemaa Izrar, Abdallah Bah, Omar Ansari. *Thermophysical characterization and mathematical modeling of convective solar drying of raw olive pomace*. Energy Conversion and Management 99 (2015) 221–230

36. D'Annibale, A., Crestini, C., Vinciguerra, V., & Giovannozzi Sermanni, G. (1998). *The biodegradation of recalcitrant effluents from an olive mill by a whit-rot fungus*. Journal of Biotechnology, 61, 209–218
37. Schieber, A., Stintzing, F. C., & Carle, R. (2001). *By-products of plant food processing as a source of functional compounds-recent developments*. Trends in Food Science and Technology, 12, 401–413
38. Patrícia Ramos, Sónia A.O. Santos, Ângela R. Guerra, Olinda Guerreiro, Laura Felício, Eliana Jerónimo, Armando J.D. Silvestre, Carlos Pascoal Neto, Maria Duarte. *Valorization of olive mill residues: Antioxidant and breast cancer antiproliferative activities of hydroxytyrosol-rich extracts derived from olive oil by-products*. Industrial Crops and Products 46 (2013) 359–368
39. Vlyssides, A.G., Loizides, M., Karlis, P.K., 2004. *Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products*. J. Clean. Prod. 12, 603–611
40. Lopez-Pineiro, A., Albarran, A., Nunes, J.M.R., Barreto, C., 2008. *Short and medium term effects of two-phase olive mill waste application on olive grove production and soil properties under semiarid mediterranean conditions*. Bioresour. Technol.99, 7982–7987
41. Martin Garcia, A.I., Moumen, A., Ruiz, D.R.Y., Alcaide, E.M., 2003. *Chemical composition and nutrients availability for goats and sheep of two-stage olive cake and olive leaves*. Anim. Feed Sci. Tech. 107, 61-74
42. D. Zaharaki and K. Komnitsas. *Existing and emerging technologies for the treatment of olive oil mill wastewaters*. Department of Mineral Resources Engineering, Technical University of Crete, Hania, Greece
43. Χρυσοβαλάντο Λαμνάτου. Διδακτορική διατριβή με τίτλο: *Ανάπτυξη και Ενεργειακή βελτιστοποίηση ξηραντηρίου γεωργικών προϊόντων με χρήση ηλιακής ενέργειας*. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2010
44. Π. Ταούκης, Β. Ωραιοπούλου. *Επιστήμη και Μηχανική Βιολογικών Συστημάτων και Προϊόντων, Σημειώσεις από τις παραδόσεις, Αθήνα 2009, Κεφ.10: Εκδόσεις ΕΜΠ 2009*
45. Ε. Σ. Α. ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ, "Εργαστηριακός Οδηγός, Μηχανική Φυσικών Διεργασιών 1&2," ed: Σχόλη Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2010
46. A.R. Celma, F. Cuadros. *Energy and exergy analyses of OMW solar drying process*. Renewable Energy 34 (2009) 660–666
47. Παπαγιάννης Ηλίας. Διπλωματική εργασία με τίτλο: *Σχεδιασμός Ξηραντηρίου Ρευστοποιημένης κλίνης και Ενεργειακή ανάλυση ξήρανσης*. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2012
48. Π. Ταούκης, Β. Ωραιοπούλου. *Επιστήμη και Μηχανική Βιολογικών Συστημάτων και Προϊόντων, Σημειώσεις από τις παραδόσεις, Αθήνα 2009, Κεφ.6: Εκδόσεις ΕΜΠ 2009*
49. Andre Guimaraes Ferreira, Lindomar Matias Gonçalves, Cristiana Brasil Maia. *Solar drying of a solid waste from steel wire industry*. Applied Thermal Engineering 73 (2014) 104-110
50. Γιάννη Βουρδουμπά, Αθηνάς Νούκα, Ευαγγελίας Καρλάκη, Ανδρέα Λιαράκου, Ευτυχίας Γκρατσία. *Ξήρανση Αγροτικών Προϊόντων σε Ηλιακά Ξηραντήρια Άμεσου και Εμμέσου Τύπου στα Χάνια Κρήτης*. ΤΕΙ ΚΡΗΤΗΣ
51. Ines N. Ramos, Teresa R.S. Brandao, Cristina L.M. Silva. *Simulation of solar drying of grapes using an integrated heat and mass transfer model*. Renewable Energy 81 (2015) 896-902
52. A.G.M.B.Mustayen, S.Mekhilef, R.Saidur. *Performance study of different solar dryers: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 34 (2014) 463–470

53. Mayis Kurt, Aysegul Aksoy, F. Dilek Sanin. *Evaluation of solar sludge drying alternatives by costs and area requirements*. Department of Environmental Engineering, Middle East Technical University, 06800 Ankara, Turkey
54. Elsa Uribe, Roberto Lemus-Mondaca, Antonio Vega-Gálvez, Marcela Zamorano, Issis Quispe-Fuentes, Alexis Pasten, Karina Di Scala. *Influence of process temperature on drying kinetics, physicochemical properties and antioxidant capacity of the olive-waste cake*. Food Chemistry 147 (2014) 170–176
55. C. Ratti, *Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review*. Journal of Food Engineering 49 (2001) 311-319
56. André Alves de Castro Lopes, Djalma Martinhão Gomes de Sousa, Fábio Bueno dos Reis Junior, Ieda Carvalho Mendes. *Air-drying and long-term storage effects on *b*-glucosidase, acid phosphatase and arylsulfatase activities in a tropical Savannah Oxisol*. Applied Soil Ecology 93 (2015) 68–77
57. J. Barbosa, S. Borges, M. Amorim, M.J. Pereira, A. Oliveira, M.E. Pintado, P. Teixeira. *Comparison of spray drying, freeze drying and convective hot air drying for the production of a probiotic orange powder*. Journal of Functional Foods 17 (2 0 1 5) 340–351
58. Mc Cabe W.L., Smith J.C. and Harriot P. (2001). Βασικές Διεργασίες Χημικής Μηχανικής, μετ. Σ. Πολυματίδου, Εκδ. Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, σελ. 887-930
59. Σαραβάκος Γ. (1979) Τεχνική Θερμικών Διεργασιών, Β Έκδοση, Αθήνα, σελ.242-301.
60. Ζουμπούλης, Α., Καραπάντσιος, Θ., Μάτης, Μ., Μαύρος, Π., Στοιχεία φυσικών διεργασιών, Εκδόσεις Τζιόλα, 2009
61. Pangavhane, D.R., Sawheny, R.L., Sarsavadia, P.N. 2002. *Design, development and performance testing of a new natural convection solar dryer*. Energy. 27:579–90
62. Furlan, G., Mancini, N.A., Sayigh, A.A.M., 1983. *Non-conventional energy sources*. Miramare-Triest, Italy
63. Ekechukwu, O.V., 1987 *Experimental studies of integral-type natural-circulation solar-energy tropical crop dryers*. Ph.D. thesis. Cranfield Institute of Technology, UK
64. McLean, K.A., 1980. *Drying and storage of combinable crops*. Suolk Farm Press
65. Μπακέα Ε. , Ευσταθίου Κ. (2008). Εισαγωγή στους Αναλυτικούς Διαχωρισμούς, Συμπληρωματικές σημειώσεις για το μάθημα 'Ενόργανη Ανάλυση Ι'
66. http://www.chem.auth.gr/content/organic_lab/CHEM/EXTRACT.pdf
67. Π. Ταούκης, Β. Ωραιοπούλου. Επιστήμη και Μηχανική Βιολογικών Συστημάτων και Προϊόντων, Σημειώσεις από τις παραδόσεις, Αθήνα 2009,Κεφ.12, Εκδόσεις ΕΜΠ
68. Ames, B. N., (1983). *Dietary carcinogens and anticarcinogens. Oxygen radicals and degenerative diseases*. Science 221(4617), 1256-1263.
69. Moure, A., Cruz, J. M., Franco, D., Manuel Dominguez, J., Sineiro, J., Dominguez, H., Nunez, M. J., Carlos Parajo, J., 2001. *Natural antioxidants from residual sources*. Food Chem 72(2), 145-171.
70. Μ.Γ.Κωτσοβός, Α. Ι .Μαρούλης , Κ. Χατζηαντωνίου- Μαρούλη. Κατασκευή Πιλοτικής Διάταξης Μικροεκχύλισης με Διαλύτη Υπερκρίσιμο Διοξείδιο Του Άνθρακα. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
71. Pinelo M., Sineiro, J. and Núñez, M. J., (2006). *Mass transfer during continuous solid-liquid extraction of antioxidants from grape byproducts*. J. Food Eng. 77(1), 57-63
72. Ειρήνη Φ. Στρατή. Διδακτορική διατριβή με τίτλο: Μελέτη μεθόδων παραλαβής καρροτενοειδών από παραπροϊόντα τομάτας. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Αθήνα 2014
73. Pinelo, M., Sineiro, J. and Núñez, M. J., 2006. *Mass transfer during continuous solid-liquid extraction of antioxidants from grape byproducts*. J. Food Eng. 77 (1), 57-63

74. Μπάμπουλη Αρίανα, Διπλωματική εργασία με τίτλο: *Επίδραση μεθόδων εκχύλισης στην αντιοξειδωτική δράση εκχυλισμάτων φύλλων Μαστίχας από τη Χίο*, Αθήνα 2014
75. Luque de Castro, M. D., Garcia-Ayuso, L.E., 1998. *Soxhlet extraction of solid materials: An outdated technique with a promising innovative future*. Anal. Chim. Acta, 369, 1–10
76. Luque-Garcia, J. L., Luque de Castro, M. D., 2004. *Ultrasound-assisted Soxhlet extraction: An expeditive approach for solid sample treatment—Application to the extraction of total fat from oleaginous seeds*. J. Chromatogr. A. 1034, 237–242.
77. Priscilla C. Veggi , Julian Martinez, M. Angela A. Meireles. Chapter 2, Fundamentals of Microwave Extraction. Theory and Practice, Food Engineering Series 4,
78. Brachet, A., Christen, P., Veuthey, J.L., 2002. *Focused microwave-assisted extraction of cocaine and benzoylecgonine from coca leaves*. Phytochem. Analysis. 13, 162–169
79. Xiaolan Zhua, Qingde Su, Jibao Cai, Jun Yang. *Optimization of microwave-assisted solvent extraction for volatile organic acids in tobacco and its comparison with conventional extraction methods*. Analytica Chimica Acta 579 (2006) 88–94
80. A. Pastor, E. Vazquez, R. Ciscar, M. Guardia, Anal. Chim. Acta 344 (1997) 241
81. K.K. Chee, M.K. Wong, H.K. Lee, J. Chromatogr. A 723 (1996) 259
82. T.J. Mason, L. Paniwnyk, J.P. Lorimer. *The uses of ultrasound in food technology*. Ultrasonics Sonochemistry 3 (1996) \$253-\$260
83. T. Jerman, P. Trebše, B. Mozetic Vodopivec. *Ultrasound-assisted solid liquid extraction (USLE) of olive fruit (Olea europaea) phenolic compounds*. Food Chemistry 123 (2010) 175–182
84. I S Young, J V Woodside. *Antioxidants in health and disease*. J Clin Pathol 2001;54:176–186
85. Αικατερίνη Σ. Μηνιώτη. Διδακτορική διατριβή με τίτλο: *Ανάπτυξη νέων μεθόδων προσδιορισμού ολικής αντιοξειδωτικής ενεργότητας και εφαρμογή στο ελαιόλαδο*. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθήνας, 2009
86. Κανέλλου Γεωργία. Διπλωματική εργασία με τίτλο: *Μελέτη της αντιοξειδωτικής ικανότητας αφεψημάτων από αρωματικά φυτά της ελληνική χλωρίδας*. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθήνας, 2011
87. Rong Tsao. *Chemistry and Biochemistry of Dietary Polyphenols, Review*. Nutrients 2010, 2, 1231-1246; doi:10.3390/nu2121231
88. H.K. Obied, D.R. Bedgood Jr., P.D. Prenzler, K. Robards. *Bioscreening of Australian olive mill waste extracts: Biophenol content, antioxidant, antimicrobial and molluscicidal activities*. Food and Chemical Toxicology 45 (2007) 1238–1248
89. Γιαννού Μαργαρίτα. Μεταπτυχιακή διατριβή με τίτλο: *Μελέτη πρωτεϊνικών και συμπλόκων πρωτεϊνικών-πολυφαινολικών κλασμάτων παρθένου ελαιόλαδου*. Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης, 2011
90. Μαρία Ιωαννίδου. Διπλωματική εργασία με τίτλο: *Επεξεργασία φύλλων ελιά για την ανάκτηση βιοδραστικών ενώσεων με χρήση προηγμένων τεχνολογιών εκχύλισης: Διερεύνηση της αντιοξειδωτικής τους δράσης*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Αθήνα, 2015
91. Gabriel A Agbor, Philippe Moumbegna, Eunice O. Oluwasola, Lynda U Nwosu, Rex-Clovis C Njoku, Shelly Kanu, Ephraim I Emekabasi, Femi Akin, Amarachi P Obasi,

- Florence A Abudei. *Antioxidant Capacity Of Some Plant Foods And Beverages Consumed In The Eastern Region Of Nigeria*. Agbor et al., Afr J Tradit Complement Altern Med. (2011) 8(4):362-369
92. G. P. Abdulla M., *Role of diet modification in cancer prevention*. BioFactors (Oxford, England). 12 (1–4): 45 - 51
 93. Τσιμογιάννης Δημήτριος. Διδακτορική διατριβή με τίτλο: *Αντιοξειδωτική δράση φλαβονοειδών ενώσεων κα εκχυλισμάτων αρωματικών φυτών: Αναγωγή Ελεύθερων Ριζών και Προστασία Φυτικών Ελαίων*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Αθήνα, 2008
 94. Philip Molyneux. *The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity*. Songklanakarin J. Sci. Technol., 2004, 26(2) : 211-219
 95. Om P. Sharma , Tej K. Bhat. *DPPH antioxidant assay revisited*. Food Chemistry 113 (2009) 1202–1205
 96. Prior, R.L., Wu, X., Schaich, K., 2005. *Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in food and dietary supplements*. J. Agric. Food Chem. 53, 4290-4302
 97. Ricardo Malheiro, Anabela Sousa, Susana Casal, Albino Bento, José Alberto Pereira. *Cultivar effect on the phenolic composition and antioxidant potential of stoned table olives*. Food and Chemical Toxicology 49 (2011) 450–457
 98. Mandana Bimakr, Russly Abdul Rahman, Farah Saleena Taip, Ali Ganjloo, Liza Md Salleh, Jinap Selamat, Azizah Hamid, I.S.M. Zaidul, *Comparison of different extraction methods for the extraction of major bioactive flavonoid compounds from spearmint (Mentha spicata L.) leaves*, Food and Bioproducts Processing, Volume 89, Issue 1, January 2011, Pages 67-72
 99. Κεφάλαιο 5: Εκχύλιση, Διαχωρισμός και Ξήρανση
<http://www.chem.uoi.gr/sites/default/files/mathimata/Laboratory-Chapter%205.pdf>
 100. M Nieves Franco, Teresa Galeano-Díaz, Óscar López, José G. Fernández-Bolaños, Jacinto Sánchez, Concepción De Miguel, Ma Victoria Gil, Daniel Martín-Vertedor. *Phenolic compounds and antioxidant capacity of virgin olive oil*. Food Chemistry 163 (2014) 289–298

16. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

16.1. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΞΗΡΑΝΣΗΣ

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των πειραμάτων ξήρανσης κάθε μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε. Επίσης, παρατίθενται οι τιμές διαφόρων μεγεθών που έχουν υπολογιστεί για την επεξεργασία των μετρήσεων, όπως αποκλίσεις ελαχίστων τετραγώνων (απαιτούμενο για το solver), τιμές τυπικής απόκλισης των δειγμάτων με βάση τις τιμές της πειραματικής υγρασίας (STDEV.P) και το ποσοστό της αρχικής υγρασίας των νωπών δειγμάτων.

Οι τιμές του καθαρού βάρους στους παρακάτω πίνακες προκύπτουν αφαιρώντας κάθε φορά το βάρος των χάρτινων κουπακιών από το μετρούμενο συνολικό βάρος. Οι τιμές της πειραματικής και της θεωρητικής υγρασίας προκύπτουν από τις εξισώσεις 1 και 2 αντίστοιχα.

16.1.1. Επιταχυνόμενη ηλιακή ξήρανση – Accelerated Solar Drying (ASD)

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 1

Πίνακας 1. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 1 που προκύπτουν μετά από ASD

t (min)	Καθαρό βάρος (g)			Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})				Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Μ.Ο.	
0	26,1652	26,8120	28,1034	1,6954	1,7716	2,0998	1,8556	1,8556
10	24,2578	26,0183	26,9277	1,4989	1,6895	1,9701	1,7195	1,7930
20	23,6371	25,5049	26,2703	1,4350	1,6365	1,8976	1,6563	1,7326
30	23,4553	25,0560	25,6666	1,4162	1,5901	1,8310	1,6124	1,6743
40	23,2840	24,6359	25,1694	1,3986	1,5466	1,7761	1,5738	1,6179
50	23,1215	24,2755	24,7131	1,3818	1,5094	1,7258	1,5390	1,5635
60	22,9214	23,9000	24,3016	1,3612	1,4706	1,6804	1,5041	1,5110
70	22,6438	23,4424	23,7619	1,3326	1,4233	1,6209	1,4589	1,4603
80	22,3017	22,9626	23,2621	1,2974	1,3737	1,5658	1,4123	1,4113
100	21,6661	22,0941	22,4454	1,2319	1,2839	1,4757	1,3305	1,3184
120	21,0544	21,3161	21,7441	1,1689	1,2035	1,3983	1,2569	1,2317
150	20,0888	20,1195	20,7625	1,0694	1,0798	1,2901	1,1464	1,1126
180	19,1234	18,9699	19,8453	0,9700	0,9609	1,1889	1,0399	1,0054
210	18,1628	17,8411	18,8667	0,8710	0,8443	1,0810	0,9321	0,9088
240	17,2456	16,7679	17,9906	0,7765	0,7333	0,9843	0,8314	0,8219
300	15,6878	14,9651	16,5102	0,6161	0,5470	0,8211	0,6614	0,6732
360	14,4952	13,4004	15,0684	0,4932	0,3852	0,6620	0,5135	0,5527
1320	10,0621	10,0463	9,5018	0,0365	0,0385	0,0480	0,0410	0,0550
1380	10,0538	10,039	9,4768	0,0357	0,0377	0,0453	0,0396	0,0516
1440	10,0403	10,0216	9,4522	0,0343	0,0359	0,0426	0,0376	0,0489
1500	10,0391	10,0212	9,4409	0,0342	0,0359	0,0413	0,0371	0,0467
2580	9,7074	9,6739	9,0663					

Πίνακας 2. Τιμές της απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P και του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 1 που προκύπτουν μετά από ASD

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{υψοπού.στ.})			
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Μ.Ο.
0	0,0000	0,1754	62,90	63,92	67,74	64,85
10	0,0054	0,1935	59,98	62,82	66,33	63,04
20	0,0058	0,1894	58,93	62,07	65,49	62,16
30	0,0038	0,1701	58,61	61,39	64,68	61,56
40	0,0019	0,1553	58,31	60,73	63,98	61,01
50	0,0006	0,1420	58,02	60,15	63,31	60,49
60	0,0000	0,1325	57,65	59,52	62,69	59,96
70	0,0000	0,1204	57,13	58,73	61,85	59,24
80	0,0000	0,1129	56,47	57,87	61,03	58,46
100	0,0001	0,1048	55,20	56,22	59,61	57,01
120	0,0006	0,1010	53,89	54,62	58,30	55,61
150	0,0011	0,1017	51,68	51,92	56,33	53,31
180	0,0012	0,1054	49,24	49,00	54,32	50,85
210	0,0005	0,1058	46,55	45,78	51,95	48,09
240	0,0001	0,1096	43,71	42,31	49,61	45,21
300	0,0001	0,1164	38,12	35,36	45,09	39,52
360	0,0015	0,1139	33,03	27,81	39,83	33,56
1320	0,0002	0,0050	3,53	3,71	4,58	3,94
1380	0,0001	0,0041	3,45	3,64	4,33	3,80
1440	0,0001	0,0036	3,32	3,47	4,08	3,62
1500	0,0001	0,0030	3,30	3,47	3,97	3,58
2580						

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 2

Πίνακας 3. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 2 που προκύπτουν μετά από ASD

t (min)	Καθαρό βάρος (g)			Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})				Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Μ.Ο.	
0	32,5114	30,3052	30,5478	2,5199	2,5426	2,5738	2,5454	2,5454
10	31,4820	29,1851	29,3933	2,4084	2,4116	2,4388	2,4196	2,4083
20	30,7566	28,4361	28,7038	2,3299	2,3241	2,3581	2,3374	2,2785
30	29,5198	27,1805	27,5022	2,1960	2,1773	2,2175	2,1969	2,1557
40	28,7478	26,4805	26,7533	2,1124	2,0955	2,1299	2,1126	2,0395
50	27,4964	25,2893	25,6399	1,9769	1,9562	1,9997	1,9776	1,9296
60	26,5274	24,3457	24,7427	1,8720	1,8459	1,8947	1,8709	1,8256
70	25,4971	23,3507	23,7893	1,7605	1,7296	1,7832	1,7577	1,7272
80	24,5765	22,3892	22,9403	1,6608	1,6172	1,6838	1,6539	1,6342
100	22,9453	20,8036	21,4526	1,4842	1,4319	1,5098	1,4753	1,4628
120	21,4650	19,3487	20,0906	1,3239	1,2618	1,3504	1,3121	1,3094
150	19,5819	17,5271	18,2345	1,1201	1,0489	1,1333	1,1007	1,1090
180	18,0124	15,8278	16,6492	0,9501	0,8502	0,9478	0,9161	0,9392
210	16,7685	14,4924	14,3113	0,8155	0,6941	0,6743	0,7280	0,7955
240	15,6044	13,2941	14,0780	0,6894	0,5540	0,6470	0,6302	0,6737
300	13,9713	11,6308	12,4096	0,5126	0,3596	0,4518	0,4413	0,4833
1290	9,2434	8,5591	8,5523	0,0007	0,0005	0,0005	0,0006	0,0026
1350	9,2365	8,5546	8,5476					

Πίνακας 4. Τιμές της απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P και του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 2 που προκύπτουν μετά από ASD

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{νωπού.στ.})			
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Μ.Ο.
0	0,0000	0,0221	71,59	71,77	72,02	71,79
10	0,0001	0,0136	70,66	70,69	70,92	70,76
20	0,0035	0,0149	69,97	69,92	70,22	70,04
30	0,0017	0,0164	68,71	68,53	68,92	68,72
40	0,0053	0,0141	67,87	67,69	68,05	67,87
50	0,0023	0,0177	66,41	66,17	66,66	66,41
60	0,0020	0,0199	65,18	64,86	65,45	65,17
70	0,0009	0,0219	63,77	63,36	64,07	63,74
80	0,0004	0,0276	62,42	61,79	62,74	62,32
100	0,0002	0,0324	59,75	58,88	60,16	59,59
120	0,0000	0,0372	56,97	55,79	57,45	56,74
150	0,0001	0,0371	52,83	51,19	53,12	52,38
180	0,0005	0,0466	48,72	45,95	48,66	47,78
210	0,0046	0,0624	44,92	40,97	40,27	42,05
240	0,0019	0,0565	40,81	35,65	39,28	38,58
300	0,0018	0,0629	33,89	26,45	31,12	30,49
1290	0,0000	0,0001	0,07	0,05	0,05	0,06
1350						

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 3

Πίνακας 5. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 3 που προκύπτουν μετά από ASD

t (min)	Καθαρό βάρος (g)			Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})				Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Μ.Ο.	
0	15,9887	18,4327	17,8445	0,7340	0,8052	0,7106	0,7499	0,7499
10	15,6128	17,9862	17,3906	0,6933	0,7615	0,6671	0,7073	0,6721
20	15,2539	17,5701	16,9683	0,6543	0,7207	0,6266	0,6672	0,6024
30	14,5398	16,7747	16,2132	0,5769	0,6428	0,5542	0,5913	0,5401
40	14,0779	16,2302	15,7301	0,5268	0,5895	0,5079	0,5414	0,4844
50	13,3924	15,4118	14,9947	0,4524	0,5094	0,4374	0,4664	0,4346
60	12,8530	14,7651	14,4236	0,3939	0,4460	0,3826	0,4075	0,3901
70	12,3577	14,1705	13,8786	0,3402	0,3878	0,3304	0,3528	0,3502
80	11,9343	13,5744	13,4317	0,2943	0,3294	0,2876	0,3038	0,3146
100	11,3134	12,8278	12,8252	0,2270	0,2563	0,2294	0,2376	0,2543
120	10,7708	12,2181	12,2934	0,1681	0,1966	0,1784	0,1811	0,2060
150	10,1575	11,4872	11,6691	0,1016	0,1250	0,1186	0,1151	0,1511
180	9,7634	10,9989	11,2234	0,0589	0,0772	0,0759	0,0706	0,1118
210	9,5248	10,6879	10,9204	0,0330	0,0467	0,0468	0,0422	0,0837
240	9,3973	10,5144	10,6956	0,0192	0,0297	0,0253	0,0247	0,0637
300	9,3066	10,3976	10,5573	0,0093	0,0183	0,0120	0,0132	0,0390
1290	9,2206	10,2108	10,4319					

Πίνακας 6. Τιμές της απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P και του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 3 που προκύπτουν μετά από ASD

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{υψοπού.στ.})			
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Μ.Ο.
0	0,0000	0,0402	42,33	44,60	41,54	42,83
10	0,0012	0,0398	40,94	43,23	40,01	41,40
20	0,0042	0,0395	39,55	41,89	38,52	39,99
30	0,0026	0,0376	36,58	39,13	35,66	37,12
40	0,0032	0,0349	34,50	37,09	33,68	35,09
50	0,0010	0,0310	31,15	33,75	30,43	31,78
60	0,0003	0,0276	28,26	30,85	27,67	28,93
70	0,0000	0,0251	25,39	27,94	24,83	26,05
80	0,0001	0,0183	22,74	24,78	22,33	23,28
100	0,0003	0,0133	18,50	20,40	18,66	19,19
120	0,0006	0,0118	14,39	16,43	15,14	15,32
150	0,0013	0,0099	9,22	11,11	10,60	10,31
180	0,0017	0,0083	5,56	7,17	7,05	6,59
210	0,0017	0,0065	3,19	4,46	4,47	4,04
240	0,0015	0,0043	1,88	2,89	2,47	2,41
300	0,0007	0,0038	0,92	1,80	1,19	1,30
1290						

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 4

Πίνακας 7. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 4 που προκύπτουν μετά από ASD

t (min)	Καθαρό βάρος (g)			Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})				Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Μ.Ο.	
0	15,3788	16,3232	17,1018	0,8985	1,0204	0,9346	0,9512	0,9512
10	14,4490	15,3754	16,1646	0,7838	0,9031	0,8286	0,8385	0,8378
20	13,7160	14,6479	15,4476	0,6933	0,8131	0,7475	0,7513	0,7380
30	12,9666	13,9163	14,6908	0,6008	0,7225	0,6619	0,6617	0,6501
40	12,3214	13,2507	14,0423	0,5211	0,6401	0,5885	0,5832	0,5728
50	11,7647	12,7075	13,4814	0,4524	0,5729	0,5250	0,5168	0,5047
60	11,2209	12,1999	12,9478	0,3852	0,5101	0,4647	0,4533	0,4448
70	10,7123	11,6929	12,4109	0,3225	0,4473	0,4039	0,3912	0,3920
80	10,3074	11,2897	11,9972	0,2725	0,3974	0,3571	0,3423	0,3455
100	9,7150	10,6269	11,3362	0,1993	0,3154	0,2824	0,2657	0,2687
120	9,2545	10,1091	10,7940	0,1425	0,2513	0,2210	0,2049	0,2091
150	8,7788	9,5305	10,2091	0,0838	0,1797	0,1549	0,1394	0,1439
180	8,4537	9,1009	9,7341	0,0436	0,1265	0,1011	0,0904	0,0994
210	8,2744	8,3276	9,3920	0,0215	0,0308	0,0624	0,0382	0,0690
270	8,2340	8,1168	8,9773	0,0165	0,0047	0,0155	0,0122	0,0342
330	8,1772	8,1166	8,8821	0,0095	0,0047	0,0048	0,0063	0,0180
1230	8,1584	8,0967	8,8607	0,0072	0,0022	0,0023	0,0039	0,0039
1290	8,1003	8,0790	8,8400					

Πίνακας 8. Τιμές της απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P και του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 4 που προκύπτουν μετά από ASD

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{νωπού.στ.})			
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Μ.Ο.
0	0,0000	0,0511	47,33	50,51	48,31	48,71
10	0,00000	0,0492	43,94	47,46	45,31	45,57
20	0,00018	0,0490	40,94	44,85	42,77	42,85
30	0,00013	0,0497	37,53	41,95	39,83	39,77
40	0,00011	0,0487	34,26	39,03	37,05	36,78
50	0,00015	0,0496	31,15	36,42	34,43	34,00
60	0,00007	0,0516	27,81	33,78	31,73	31,10
70	0,00000	0,0518	24,38	30,91	28,77	28,02
80	0,00001	0,0521	21,41	28,44	26,32	25,39
100	0,00001	0,0488	16,62	23,98	22,02	20,87
120	0,00002	0,0459	12,47	20,08	18,10	16,89
150	0,00002	0,0406	7,73	15,23	13,41	12,12
180	0,00008	0,0347	4,18	11,23	9,19	8,20
210	0,00095	0,0175	2,10	2,99	5,88	3,66
270	0,00048	0,0054	1,62	0,47	1,53	1,21
330	0,00014	0,0023	0,94	0,46	0,47	0,63
1230	0,00000	0,0023	0,71	0,22	0,23	0,39
1290						

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 5

Πίνακας 9. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 5 που προκύπτουν μετά από ASD

t (min)	Καθαρό βάρος (g)			Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})				Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Μ.Ο.	
0	27,1912	25,4164	26,5593	5,1495	4,8337	5,1508	5,0447	5,0447
10	24,6590	23,6161	25,0337	4,5768	4,4205	4,7975	4,5983	4,5921
20	21,9346	21,7984	23,1254	3,9607	4,0033	4,3556	4,1065	4,1802
30	19,8844	20,0789	21,2346	3,4970	3,6086	3,9177	3,6744	3,8052
40	18,0778	18,1513	19,5830	3,0884	3,1662	3,5352	3,2633	3,4639
50	16,7837	16,7462	17,9858	2,7958	2,8437	3,1653	2,9349	3,1532
60	15,5627	15,4326	16,7754	2,5196	2,5422	2,8850	2,6489	2,8704
70	14,5576	14,3988	15,7446	2,2923	2,3049	2,6463	2,4145	2,6129
80	13,8316	13,5902	14,9232	2,1281	2,1193	2,4560	2,2345	2,3786
100	12,6618	12,2902	13,6175	1,8636	1,8209	2,1537	1,9460	1,9710
120	11,6841	11,1012	12,4585	1,6424	1,5480	1,8852	1,6919	1,6334
150	10,7146	9,9440	11,1396	1,4232	1,2824	1,5798	1,4285	1,2322
180	9,7115	8,6085	10,0582	1,1963	0,9759	1,3294	1,1672	0,9296
210	8,8314	7,9391	9,3930	0,9973	0,8222	1,1753	0,9983	0,7014
270	7,8996	6,7659	8,2572	0,7866	0,5530	0,9123	0,7506	0,3994
330	6,8291	5,8928	7,0023	0,5445	0,3526	0,6217	0,5062	0,2276
1230	4,5393	4,4929	4,4465	0,0266	0,0312	0,0298	0,0292	0,0009
1290	4,5200	4,4651	4,4209	0,0222	0,0249	0,0238	0,0236	0,0009
1350	4,5129	4,4478	4,4044	0,0206	0,0209	0,0200	0,0205	0,0009
1410	4,5042	4,4310	4,3895	0,0187	0,0170	0,0166	0,0174	0,0009
1530	4,4626	4,3912	4,3507	0,0092	0,0079	0,0076	0,0082	0,0009
1590	4,4558	4,3861	4,3468	0,0077	0,0067	0,0067	0,0070	0,0009
5490	4,4255	4,3612	4,3215	0,0009	0,0010	0,0008	0,0009	0,0009
5550	4,4217	4,3568	4,3180					

Πίνακας 10. Τιμές της απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P και του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 5 που προκύπτουν μετά από ASD

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{βυπού.στ.})			
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Μ.Ο.
0	0,0000	0,1492	83,74	82,86	83,74	83,45
10	0,0000	0,1547	82,07	81,55	82,75	82,12
20	0,0054	0,1770	79,84	80,01	81,33	80,39
30	0,0171	0,1779	77,76	78,30	79,67	78,58
40	0,0403	0,1949	75,54	76,00	77,95	76,50
50	0,0476	0,1641	73,65	73,98	75,99	74,54
60	0,0490	0,1672	71,59	71,77	74,26	72,54
70	0,0394	0,1640	69,63	69,74	72,57	70,65
80	0,0208	0,1567	68,03	67,94	71,07	69,01
100	0,0006	0,1478	65,08	64,55	68,29	65,97
120	0,0034	0,1420	62,16	60,75	65,34	62,75
150	0,0385	0,1215	58,73	56,19	61,24	58,72
180	0,0564	0,1458	54,47	49,39	57,07	53,64
210	0,0881	0,1441	49,93	45,12	54,03	49,69
270	0,1233	0,1489	44,03	35,61	47,71	42,45
330	0,0776	0,1131	35,25	26,07	38,33	33,22
1230	0,0008	0,0019	2,59	3,03	2,89	2,84
1290	0,0005	0,0011	2,17	2,43	2,33	2,31
1350	0,0004	0,0004	2,02	2,05	1,96	2,01
1410	0,0003	0,0009	1,83	1,67	1,63	1,71
1530	0,0001	0,0007	0,92	0,78	0,75	0,82
1590	0,0000	0,0005	0,77	0,67	0,66	0,70
5490	0,0000	0,0001	0,09	0,10	0,08	0,09
5550						

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 6

Πίνακας 11. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 6 που προκύπτουν μετά από ASD

t (min)	Καθαρό βάρος (g)		Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})			Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.	
0	28,3149	26,5252	5,1495	4,8337	3,6023	3,6023
10	27,6126	25,7523	4,5768	4,4205	3,4781	3,4025
20	26,3568	24,7427	3,9607	4,0033	3,2885	3,2137
30	25,0824	23,7102	3,4970	3,6086	3,0954	3,0355
40	23,9367	22,6105	3,0884	3,1662	2,9069	2,8671
50	22,8862	21,5845	2,7958	2,8437	2,7325	2,7081
60	21,7859	20,5781	2,5196	2,5422	2,5558	2,5579
70	20,7013	19,5997	2,2923	2,3049	2,3828	2,4160
80	19,8042	18,7671	2,1281	2,1193	2,2376	2,2821
100	18,2493	17,2910	1,8636	1,8209	1,9832	2,0360
120	16,7984	15,9108	1,6424	1,5480	1,7456	1,8165
150	15,0306	14,2800	1,4232	1,2824	1,4604	1,5309
180	13,7113	13,0174	1,1963	0,9759	1,2437	1,2903
210	12,6590	12,1990	0,9973	0,8222	1,0872	1,0876
270	11,2787	10,8984	0,7866	0,5530	0,8622	0,7728
330	10,2627	10,0268	0,5445	0,3526	0,7040	0,5494

1230	6,3217	5,8944	0,0266	0,0312	0,0251	0,0061
1290	6,2908	5,8637	0,0222	0,0249	0,0199	0,0052
1350	6,2690	5,8445	0,0206	0,0209	0,0165	0,0045
1410	6,2507	5,8279	0,0187	0,0170	0,0136	0,0041
1530	6,1996	5,7761	0,0092	0,0079	0,0049	0,0035
1590	6,1899	5,7665	0,0077	0,0067	0,0033	0,0033
5490	6,1866	5,7651	0,0009	0,0010	0,0029	0,0029
5550	6,1680	5,7489				

Πίνακας 12. Τιμές τις απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P και του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 6 που προκύπτουν μετά από ASD

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{βυωπού.στ.})		
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	M.O.
0	0,0000	0,0117	78,22	78,33	78,27
10	0,0057	0,0014	77,66	77,68	77,67
20	0,0056	0,0154	76,60	76,77	76,68
30	0,0036	0,0289	75,41	75,75	75,58
40	0,0016	0,0261	74,23	74,57	74,40
50	0,0006	0,0220	73,05	73,37	73,21
60	0,0000	0,0237	71,69	72,06	71,88
70	0,0011	0,0265	70,20	70,67	70,44
80	0,0020	0,0268	68,86	69,37	69,11
100	0,0028	0,0245	66,20	66,75	66,48
120	0,0050	0,0221	63,28	63,87	63,58
150	0,0050	0,0235	58,96	59,74	59,35
180	0,0022	0,0207	55,02	55,84	55,43
210	0,0000	0,0348	51,28	52,87	52,07
270	0,0080	0,0336	45,31	47,25	46,28
330	0,0239	0,0401	39,90	42,66	41,28
1230	0,0004	0,0002	2,43	2,47	2,45
1290	0,0002	0,0000	1,95	1,96	1,95
1350	0,0001	0,0001	1,61	1,64	1,62
1410	0,0001	0,0002	1,32	1,36	1,34
1530	0,0000	0,0002	0,51	0,47	0,49
1590	0,0000	0,0002	0,35	0,31	0,33
5490	0,0000	0,0001	0,30	0,28	0,29
5550					

16.1.2. Ξήρανση σε ρεύμα αέρα – Air Drying (AD)

16.1.2.1. Θερμοκρασία αέρα 70°C

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 1

Πίνακας 13. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 1 που προκύπτουν μετά από AD στους 70°C

t (min)	Καθαρό βάρος (g)		Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})			Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.	
0	33,2648	28,0429	1,9247	2,2658	2,0952	2,0952
10	27,7024	23,4881	1,4356	1,7353	1,5855	1,6586
20	24,9107	20,8036	1,1902	1,4227	1,3064	1,3135
30	22,5458	18,3326	0,9822	1,1349	1,0586	1,0408
40	20,3564	15,9479	0,7897	0,8572	0,8235	0,8253
50	18,5672	13,995	0,6324	0,6298	0,6311	0,6550
60	17,3695	12,8009	0,5271	0,4907	0,5089	0,5204
70	16,2707	11,9809	0,4305	0,3953	0,4129	0,4140
80	15,3099	11,5293	0,3461	0,3427	0,3444	0,3300
100	13,8457	10,8726	0,2173	0,2662	0,2418	0,2110
120	12,8588	10,3523	0,1306	0,2056	0,1681	0,1368
150	12,1709	9,923	0,0701	0,1556	0,1128	0,0742
180	11,8496	9,5984	0,0418	0,1178	0,0798	0,0433
210	11,6896	9,1476	0,0278	0,0653	0,0465	0,0281
1290	11,549	8,6907	0,0154	0,0121	0,0137	0,0132
1350	11,5413	8,6876	0,0147	0,0117	0,0132	0,0132
2790	11,3739	8,5869				

Πίνακας 14. Τιμές τις απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P και του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 1 που προκύπτουν μετά από AD στους 70°C

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{νωπού.στ.})		
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.
0	0,000	0,1706	65,81	69,38	67,59
10	0,0053	0,1499	58,94	63,44	61,19
20	0,0001	0,1163	54,34	58,72	56,53
30	0,0003	0,0764	49,55	53,16	51,36
40	0,0000	0,0337	44,13	46,16	45,14
50	0,0006	0,0013	38,74	38,64	38,69
60	0,0001	0,0182	34,52	32,92	33,72
70	0,0000	0,0176	30,10	28,33	29,21
80	0,0002	0,0017	25,71	25,52	25,61
100	0,0009	0,0244	17,85	21,02	19,44
120	0,0010	0,0375	11,55	17,05	14,30
150	0,0015	0,0428	6,55	13,46	10,01
180	0,0013	0,0380	4,01	10,54	7,28
210	0,0003	0,0188	2,70	6,13	4,42
1290	0,0000	0,0017	1,52	1,19	1,36
1350	0,0000	0,0015	1,45	1,16	1,30
2790	0,0117		65,81	69,38	67,59

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 2

Πίνακας 15. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 2 που προκύπτουν μετά από AD στους 70°C

t (min)	Καθαρό βάρος (g)		Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})			Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.	
0	15,6441	16,6486	3,4338	3,7039	3,5688	3,5688
10	11,9467	12,6583	2,3859	2,5765	2,4812	2,6080
20	10,0413	10,7653	1,8459	2,0416	1,9437	1,9111
30	8,4718	8,8668	1,4010	1,5052	1,4531	1,4055
40	7,1464	7,3593	1,0254	1,0793	1,0524	1,0388
50	6,2281	6,1382	0,7651	0,7343	0,7497	0,7728
60	5,7586	5,3689	0,6321	0,5169	0,5745	0,5799
70	5,3720	4,8184	0,5225	0,3614	0,4420	0,4400
80	5,0722	4,4396	0,4375	0,2544	0,3460	0,3385
100	4,6685	3,9954	0,3231	0,1289	0,2260	0,2114
120	4,3996	3,7694	0,2469	0,0650	0,1560	0,1446
150	4,1614	3,6467	0,1794	0,0303	0,1049	0,0987
180	4,0600	3,6251	0,1507	0,0242	0,0875	0,0812
210	4,0090	3,6203	0,1362	0,0229	0,0795	0,0745
1290	3,9603	3,6042	0,1224	0,0183	0,0704	0,0704
2790	3,5284	3,5393				

Πίνακας 16. Τιμές της απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P και του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 2 που προκύπτουν μετά από AD στους 70°C

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{βυψοπού.στ.})		
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.
0	0,0000	0,1351	77,45	78,74	78,09
10	0,0161	0,0953	70,47	72,04	71,25
20	0,0011	0,0979	64,86	67,12	65,99
30	0,0023	0,0521	58,35	60,08	59,22
40	0,0002	0,0270	50,63	51,91	51,27
50	0,0005	0,0154	43,35	42,34	42,84
60	0,0000	0,0576	38,73	34,08	36,40
70	0,0000	0,0806	34,32	26,55	30,43
80	0,0001	0,0916	30,44	20,28	25,36
100	0,0002	0,0971	24,42	11,42	17,92
120	0,0001	0,0909	19,80	6,10	12,95
150	0,0000	0,0745	15,21	2,95	9,08
180	0,0000	0,0632	13,09	2,37	7,73
210	0,0000	0,0567	11,99	2,24	7,11
1290	0,0000	0,0520	10,91	1,80	6,35
2790					

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 3

Πίνακας 17. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 3 που προκύπτουν μετά από AD στους 70°C

t (min)	Καθαρό βάρος (g)		Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})			Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.	
0	14,2240	14,5472	0,8604	0,7909	0,8256	0,8256
10	11,6960	11,4209	0,5298	0,4060	0,4679	0,5162
20	10,1264	10,7952	0,3245	0,3290	0,3267	0,3245
30	9,2487	9,9904	0,2097	0,2299	0,2198	0,2057
40	8,5731	9,3778	0,1213	0,1545	0,1379	0,1321
50	8,2088	8,9224	0,0737	0,0984	0,0860	0,0866
60	8,1344	8,6993	0,0639	0,0709	0,0674	0,0583
70	8,0821	8,6516	0,0571	0,0651	0,0611	0,0408
80	8,0546	8,5429	0,0535	0,0517	0,0526	0,0300
100	8,0171	8,4193	0,0486	0,0365	0,0425	0,0191
120	7,9821	8,3691	0,0440	0,0303	0,0372	0,0150
150	7,8874	8,3020	0,0316	0,0220	0,0268	0,0130
180	7,8709	8,2944	0,0295	0,0211	0,0253	0,0125
210	7,8064	8,2885	0,0210	0,0204	0,0207	0,0124
1290	7,7541	8,2290	0,0142	0,0130	0,0136	0,0124
1350	7,7452	8,2183	0,0130	0,0117	0,0124	0,0124
2790	7,6456	8,1230				

Πίνακας 18. Τιμές τις απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P και του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 3 που προκύπτουν μετά από AD 70°C

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{βιωπού.στ.})		
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.
0	0,0000	0,0348	46,25	44,16	45,20
10	0,0023	0,0619	34,63	28,88	31,75
20	0,0000	0,0022	24,50	24,75	24,63
30	0,0002	0,0101	17,33	18,69	18,01
40	0,0000	0,0166	10,82	13,38	12,10
50	0,0000	0,0124	6,86	8,96	7,91
60	0,0001	0,0035	6,01	6,62	6,32
70	0,0004	0,0040	5,40	6,11	5,76
80	0,0005	0,0009	5,08	4,92	5,00
100	0,0005	0,0061	4,63	3,52	4,08
120	0,0005	0,0069	4,22	2,94	3,58
150	0,0002	0,0048	3,07	2,16	2,61
180	0,0002	0,0042	2,86	2,07	2,46
210	0,0001	0,0003	2,06	2,00	2,03
1290	0,0000	0,0006	1,40	1,29	1,34
1350	0,0000	0,0006	1,29	1,16	1,22
2790					

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 4

Πίνακας 19. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 4 που προκύπτουν μετά από AD στους 70°C

t (min)	Καθαρό βάρος (g)		Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})			Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.	
0	13,8671	16,9763	1,0345	1,1330	1,0837	1,0837
10	11,9000	15,1091	0,7459	0,8984	0,8221	0,7997
20	10,3314	13,5953	0,5157	0,7082	0,6120	0,5903
30	9,3121	12,4035	0,3662	0,5584	0,4623	0,4359
40	8,5059	11,3664	0,2479	0,4281	0,3380	0,3220
50	7,8155	10,5908	0,1466	0,3307	0,2386	0,2381
60	7,5513	10,0384	0,1079	0,2613	0,1846	0,1761
70	7,0233	9,3003	0,0304	0,1685	0,0995	0,1305
80	6,9115	8,2665	0,0140	0,0386	0,0263	0,0968
100	6,8403	7,9664	0,0036	0,0009	0,0022	0,0537
120	6,8161	7,9590				

Πίνακας 20. Τιμές της απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P και του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 4 που προκύπτουν μετά από AD στους 70°C

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{νωπού.στ.})		
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.
0	0,0000	0,0493	50,85	53,12	51,98
10	0,0005	0,0763	42,72	47,32	45,02
20	0,0005	0,0962	34,03	41,46	37,74
30	0,0007	0,0961	26,80	35,83	31,32
40	0,0003	0,0901	19,87	29,98	24,92
50	0,0000	0,0920	12,79	24,85	18,82
60	0,0001	0,0767	9,74	20,71	15,23
70	0,0010	0,0691	2,95	14,42	8,69
80	0,0050	0,0123	1,38	3,72	2,55
100	0,0026	0,0013	0,35	0,09	0,22
120					

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 5

Πίνακας 21. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 5 που προκύπτουν μετά από AD στους 70°C

t (min)	Καθαρό βάρος (g)		Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})			Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.	
0	24,0969	28,1183	2,4191	2,8655	2,6423	2,6423
10	21,6685	22,7137	2,0745	2,1225	2,0985	2,1301
20	17,9791	19,1208	1,5511	1,6286	1,5898	1,7190
30	15,3563	16,2632	1,1789	1,2358	1,2073	1,3891
40	13,7868	14,2615	0,9562	0,9606	0,9584	1,1242
50	12,9264	13,286	0,8341	0,8265	0,8303	0,9117
60	12,3484	12,6695	0,7521	0,7417	0,7469	0,7411
70	11,7326	12,072	0,6647	0,6596	0,6622	0,6042
80	11,2647	11,6652	0,5984	0,6037	0,6010	0,4943
100	10,8104	11,1406	0,5339	0,5315	0,5327	0,3353
120	10,2291	10,549	0,4514	0,4502	0,4508	0,2329
150	9,5523	9,9277	0,3554	0,3648	0,3601	0,1433
180	9,1856	9,617	0,3033	0,3221	0,3127	0,0970
210	8,8628	9,3186	0,2575	0,2811	0,2693	0,0731
1290	7,7423	7,7453	0,0986	0,0648	0,0817	0,0474
1350	7,2827	7,7215	0,0333	0,0615	0,0474	0,0474
2790	7,0477	7,2741				

Πίνακας 22. Τιμές της απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P και του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 5 που προκύπτουν μετά από AD στους 70°C

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{νωπού.στ.})		
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.
0	0,0000	0,2232	70,75	74,13	72,44
10	0,0010	0,0240	67,47	67,97	67,72
20	0,0167	0,0388	60,80	61,96	61,38
30	0,0330	0,0284	54,11	55,27	54,69
40	0,0275	0,0022	48,88	48,99	48,94
50	0,0066	0,0038	45,48	45,25	45,36
60	0,0000	0,0052	42,93	42,59	42,76
70	0,0034	0,0026	39,93	39,74	39,84
80	0,0114	0,0027	37,44	37,64	37,54
100	0,0390	0,0012	34,81	34,71	34,76
120	0,0475	0,0006	31,10	31,04	31,07
150	0,0470	0,0047	26,22	26,73	26,47
180	0,0465	0,0094	23,27	24,36	23,82
210	0,0385	0,0118	20,48	21,94	21,21
1290	0,0012	0,0169	8,97	6,08	7,53
1350	0,0000	0,0141	3,23	5,79	4,51
2790					

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 6

Πίνακας 23. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 6 που προκύπτουν μετά από AD στους 70°C

t (min)	Καθαρό βάρος (g)		Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})			Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.	
0	23,3914	25,5784	2,6734	2,6419	2,6577	2,6577
10	20,7204	23,0338	2,2540	2,2796	2,2668	2,2594
20	18,4071	20,7731	1,8907	1,9577	1,9242	1,9233
30	16,432	18,5733	1,5805	1,6445	1,6125	1,6395
40	14,575	16,4666	1,2889	1,3446	1,3167	1,3999
50	13,1912	14,815	1,0716	1,1094	1,0905	1,1977
60	12,2613	13,7608	0,9255	0,9593	0,9424	1,0270
70	11,2871	12,919	0,7726	0,8394	0,8060	0,8829
80	10,8956	12,396	0,7111	0,7650	0,7380	0,7613
100	10,2716	11,6951	0,6131	0,6652	0,6391	0,5720
120	9,8306	11,2566	0,5438	0,6028	0,5733	0,4370
150	9,2058	10,6721	0,4457	0,5195	0,4826	0,3037
180	8,8431	10,0862	0,3887	0,4361	0,4124	0,2236
210	8,7159	9,8585	0,3688	0,4037	0,3862	0,1753
1290	6,9965	7,9219	0,0987	0,1279	0,1133	0,1025
1350	6,9442	7,8278	0,0905	0,1145	0,1025	0,1025
2790	6,3677	7,0233				

Πίνακας 24. Τιμές τις απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P και του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 6 που προκύπτουν μετά από AD στους 70°C

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{νερού.στ.})		
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.
0	0,0000	0,0158	72,78	72,54	72,66
10	0,0001	0,0128	69,27	69,51	69,39
20	0,0000	0,0335	65,41	66,19	65,80
30	0,0007	0,0320	61,25	62,19	61,72
40	0,0069	0,0278	56,31	57,35	56,83
50	0,0115	0,0189	51,73	52,59	52,16
60	0,0072	0,0169	48,07	48,96	48,51
70	0,0059	0,0334	43,58	45,64	44,61
80	0,0005	0,0270	41,56	43,34	42,45
100	0,0045	0,0261	38,01	39,95	38,98
120	0,0186	0,0295	35,23	37,61	36,42
150	0,0320	0,0369	30,83	34,19	32,51
180	0,0357	0,0237	27,99	30,37	29,18
210	0,0445	0,0175	26,94	28,76	27,85
1290	0,0001	0,0146	8,99	11,34	10,17
1350	0,0000	0,0120	8,30	10,28	9,29
2790					

16.1.2.2. Θερμοκρασία αέρα 50°C

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 1

Πίνακας 25. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 1 που προκύπτουν μετά από AD στους 50°C

t (min)	Καθαρό βάρος (g)		Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})			Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.	
0	23,1480	23,6692	1,8271	1,8441	1,8356	1,8356
10	21,7151	22,1160	1,6521	1,6575	1,6548	1,6744
20	20,6639	21,0252	1,5237	1,5264	1,5250	1,5275
30	19,6151	20,0327	1,3956	1,4071	1,4014	1,3938
40	18,7000	19,1103	1,2838	1,2963	1,2901	1,2720
50	17,9470	18,2787	1,1919	1,1964	1,1941	1,1611
60	17,1355	17,3057	1,0928	1,0795	1,0861	1,0601
70	16,3548	16,4725	0,9974	0,9793	0,9884	0,9680
80	15,5723	14,6694	0,9018	0,7627	0,8323	0,8842
100	14,3481	14,3512	0,7523	0,7244	0,7384	0,7384
120	13,2047	13,2648	0,6127	0,5939	0,6033	0,6174
150	11,9981	12,0846	0,4653	0,4521	0,4587	0,4734
180	11,1442	11,2609	0,3610	0,3531	0,3571	0,3647
210	10,5315	10,6570	0,2862	0,2806	0,2834	0,2825
270	9,6841	9,8247	0,1827	0,1805	0,1816	0,1735
1310	8,4201	8,5635	0,0283	0,0290	0,0287	0,0286
1370	8,4199	8,5628	0,0283	0,0289	0,0286	0,0286
2810	8,1880	8,3222				

Πίνακας 26. Τιμές τις απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P και του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 1 που προκύπτουν μετά από AD στους 50°C

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{νωπού.στ.})		
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.
0	0,0000	0,0085	64,63	64,84	64,73
10	0,0004	0,0027	62,29	62,37	62,33
20	0,0000	0,0014	60,38	60,42	60,40
30	0,0001	0,0058	58,26	58,46	58,36
40	0,0003	0,0062	56,21	56,45	56,33
50	0,0011	0,0023	54,38	54,47	54,42
60	0,0007	0,0066	52,22	51,91	52,06
70	0,0004	0,0090	49,94	49,48	49,71
80	0,0027	0,0696	47,42	43,27	45,34
100	0,0000	0,0139	42,93	42,01	42,47
120	0,0002	0,0094	37,99	37,26	37,63
150	0,0002	0,0066	31,76	31,13	31,44
180	0,0001	0,0040	26,53	26,10	26,31
210	0,0000	0,0028	22,25	21,91	22,08
270	0,0001	0,0011	15,45	15,29	15,37
1310	0,0000	0,0003	2,76	2,82	2,79
1370	0,0000	0,0003	2,75	2,81	2,78
2810					

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 2

Πίνακας 27. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 2 που προκύπτουν μετά από AD στους 50°C

t (min)	Καθαρό βάρος (g)		Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})			Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.	
0	22,1625	22,4750	3,1502	3,3555	3,2529	3,2529
10	19,5147	18,6757	2,6544	2,6193	2,6368	2,7814
20	17,8288	16,9187	2,3387	2,2788	2,3087	2,3790
30	16,2466	15,2713	2,0424	1,9595	2,0009	2,0355
40	14,7959	13,9607	1,7707	1,7055	1,7381	1,7423
50	13,6147	12,8288	1,5495	1,4862	1,5178	1,4920
60	12,4368	11,6957	1,3289	1,2666	1,2978	1,2783
70	11,4199	10,7300	1,1385	1,0794	1,1090	1,0959
80	10,5088	9,8090	0,9679	0,9009	0,9344	0,9402
100	9,2093	8,6318	0,7246	0,6728	0,6987	0,6939
120	8,2727	7,7987	0,5492	0,5113	0,5303	0,5144
150	7,3580	6,9510	0,3779	0,3471	0,3625	0,3322
180	6,7949	6,4491	0,2724	0,2498	0,2611	0,2188
210	6,4340	6,1352	0,2048	0,1890	0,1969	0,1483
270	5,9984	5,7805	0,1233	0,1202	0,1218	0,0772
1310	5,5156	5,3274	0,0329	0,0324	0,0326	0,0324
1370	5,5140	5,3260	0,0326	0,0322	0,0324	0,0324
2810	5,3401	5,1601				

Πίνακας 28. Τιμές τις απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P & του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 2 μετά από AD ξήρανση στους 50°C

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{νωπού.στ.})		
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.
0	0,0000	0,1027	75,90	77,04	76,47
10	0,0209	0,0176	72,64	72,37	72,50
20	0,0049	0,0300	70,05	69,50	69,77
30	0,0012	0,0414	67,13	66,21	66,67
40	0,0000	0,0326	63,91	63,04	63,47
50	0,0007	0,0317	60,78	59,78	60,28
60	0,0004	0,0312	57,06	55,88	56,47
70	0,0002	0,0296	53,24	51,91	52,57
80	0,0000	0,0335	49,18	47,39	48,29
100	0,0000	0,0259	42,01	40,22	41,12
120	0,0003	0,0189	35,45	33,83	34,64
150	0,0009	0,0154	27,42	25,76	26,59
180	0,0018	0,0113	21,41	19,99	20,70
210	0,0024	0,0079	17,00	15,89	16,45
270	0,0020	0,0015	10,97	10,73	10,85
1310	0,0000	0,0002	3,18	3,14	3,16
1370	0,0000	0,0002	3,15	3,11	3,13
2810					

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 3

Πίνακας 29. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 3 που προκύπτουν μετά από AD ξήρανση στους 50°C

t (min)	Καθαρό βάρος (g)		Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})			Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.	
0	13,1769	13,3333	0,8305	0,7302	0,7803	0,7803
10	11,1219	11,2458	0,5451	0,4593	0,5022	0,6025
20	10,8431	11,1146	0,5063	0,4423	0,4743	0,4668
30	10,0760	10,3657	0,3998	0,3451	0,3724	0,3633
40	9,4497	9,8354	0,3128	0,2763	0,2945	0,2842
50	9,0447	9,4526	0,2565	0,2266	0,2415	0,2239
60	8,6425	9,0466	0,2006	0,1739	0,1873	0,1778
70	8,3033	8,7780	0,1535	0,1391	0,1463	0,1427
80	8,0416	8,5621	0,1171	0,1110	0,1141	0,1159
100	7,7799	8,3065	0,0808	0,0779	0,0793	0,0798
120	7,6366	8,1901	0,0609	0,0628	0,0618	0,0587
150	7,5568	8,0997	0,0498	0,0510	0,0504	0,0424
180	7,5168	8,0626	0,0442	0,0462	0,0452	0,0352
210	7,4983	8,0353	0,0417	0,0427	0,0422	0,0320
270	7,4728	8,0027	0,0381	0,0384	0,0383	0,0299
1310	7,4099	7,9342	0,0294	0,0296	0,0295	0,0294
1370	7,4097	7,9331	0,0294	0,0294	0,0294	0,0294
2810						

Πίνακας 30. Τιμές τις απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P και του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 3 από AD ξήρανση στους 50°C

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{νωπού.στ.})		
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.
0	0,0000	0,0502	45,37	42,20	43,79
10	0,0101	0,0429	35,28	31,47	33,38
20	0,0001	0,0320	33,61	30,66	32,14
30	0,0001	0,0273	28,56	25,65	27,11
40	0,0001	0,0182	23,82	21,65	22,74
50	0,0003	0,0149	20,41	18,47	19,44
60	0,0001	0,0134	16,71	14,81	15,76
70	0,0000	0,0072	13,31	12,21	12,76
80	0,0000	0,0030	10,49	9,99	10,24
100	0,0000	0,0015	7,47	7,22	7,35
120	0,0000	0,0009	5,74	5,91	5,82
150	0,0001	0,0006	4,74	4,86	4,80
180	0,0001	0,0010	4,24	4,42	4,33
210	0,0001	0,0005	4,00	4,09	4,05
270	0,0001	0,0002	3,67	3,70	3,69
1310	0,0000	0,0001	2,85	2,87	2,86
1370	0,0111	0,0000	2,85	2,86	2,85
2810					

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 4

Πίνακας 31. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 4 που προκύπτουν μετά από AD στους 50°C

t (min)	Καθαρό βάρος (g)		Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})			Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.	
0	12,0014	14,1027	0,9395	1,0062	0,9728	0,9728
10	9,7567	11,9061	0,5767	0,6937	0,6352	0,7467
20	9,5274	11,6126	0,5397	0,6519	0,5958	0,5748
30	8,7769	10,6759	0,4184	0,5187	0,4685	0,4440
40	8,1343	9,8870	0,3145	0,4065	0,3605	0,3445
50	7,7497	9,3095	0,2524	0,3243	0,2883	0,2688
60	7,3282	8,7520	0,1843	0,2450	0,2146	0,2113
70	7,0547	8,3635	0,1401	0,1897	0,1649	0,1675
80	6,8236	8,0381	0,1027	0,1434	0,1231	0,1343
100	6,6112	7,6328	0,0684	0,0858	0,0771	0,0897
120	6,5239	7,4730	0,0543	0,0631	0,0587	0,0639
150	6,4574	7,3641	0,0435	0,0476	0,0456	0,0441
180	6,428	7,3084	0,0388	0,0396	0,0392	0,0354
210	6,4171	7,2824	0,0370	0,0359	0,0365	0,0316
270	6,3992	7,2615	0,0341	0,0330	0,0336	0,0291
1310	6,3711	7,2285	0,0296	0,0283	0,0289	0,0285
1370	6,3672	7,2275	0,0290	0,0281	0,0285	0,0285
2810	6,1880	7,0297				

Πίνακας 32. Τιμές της απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P και του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 4 που προκύπτουν μετά από AD στους 50°C

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{νωπού.στ.})		
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.
0	0,00000	0,0333	48,44	50,15	49,30
10	0,01244	0,0585	36,58	40,96	38,77
20	0,00044	0,0561	35,05	39,46	37,26
30	0,00060	0,0502	29,50	34,15	31,83
40	0,00026	0,0460	23,93	28,90	26,41
50	0,00038	0,0360	20,15	24,49	22,32
60	0,00001	0,0304	15,56	19,68	17,62
70	0,00001	0,0248	12,29	15,95	14,12
80	0,00013	0,0204	9,31	12,55	10,93
100	0,00016	0,0087	6,40	7,90	7,15
120	0,00003	0,0044	5,15	5,93	5,54
150	0,00000	0,0020	4,17	4,54	4,36
180	0,00001	0,0004	3,73	3,81	3,77
210	0,00002	0,0005	3,57	3,47	3,52
270	0,00002	0,0006	3,30	3,19	3,25
1310	0,00000	0,0007	2,87	2,75	2,81
1370	0,00000	0,0004	2,81	2,74	2,78
2810					

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 5

Πίνακας 33. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 5 που προκύπτουν μετά από AD στους 50°C

t (min)	Καθαρό βάρος (g)		Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})			Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.	
0	22,374	22,197	2,1388	2,0105	2,0746	2,0746
10	19,468	19,2166	1,7311	1,6062	1,6687	1,7698
20	17,4746	17,1689	1,4515	1,3285	1,3900	1,5110
30	15,3998	15,0802	1,1604	1,0452	1,1028	1,2912
40	13,6177	13,3252	0,9104	0,8072	0,8588	1,1047
50	12,3157	12,0636	0,7277	0,6361	0,6819	0,9463
60	11,1582	11,0663	0,5654	0,5009	0,5331	0,8118
70	10,3721	10,3644	0,4551	0,4057	0,4304	0,6976
80	9,7441	9,8751	0,3670	0,3393	0,3531	0,6007
100	9,1114	9,4088	0,2782	0,2761	0,2771	0,4486
120	8,762	9,1584	0,2292	0,2421	0,2357	0,3389
150	8,4856	8,9268	0,1904	0,2107	0,2006	0,2290
180	8,3171	8,7799	0,1668	0,1908	0,1788	0,1618
210	8,2044	8,668	0,1510	0,1756	0,1633	0,1206
270	8,0599	8,5164	0,1307	0,1550	0,1429	0,0800
1310	7,5308	7,888	0,0565	0,0698	0,0631	0,0557
1370	7,5126	7,8839	0,0539	0,0692	0,0616	0,0557
1430	7,4979	7,8127	0,0519	0,0596	0,0557	0,0557
2870	7,1282	7,3733				

Πίνακας 34. Τιμές τις απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P και του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 5 που προκύπτουν μετά από AD στους 50°C

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{νωπού.στ.})		
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.
0	0,0000	0,0642	68,14	66,78	67,46
10	0,0102	0,0624	63,39	61,63	62,51
20	0,0146	0,0615	59,21	57,05	58,13
30	0,0355	0,0576	53,71	51,11	52,41
40	0,0604	0,0516	47,65	44,67	46,16
50	0,0699	0,0458	42,12	38,88	40,50
60	0,0777	0,0322	36,12	33,37	34,74
70	0,0714	0,0247	31,28	28,86	30,07
80	0,0613	0,0138	26,85	25,33	26,09
100	0,0294	0,0011	21,77	21,63	21,70
120	0,0107	0,0065	18,65	19,49	19,07
150	0,0008	0,0101	16,00	17,40	16,70
180	0,0003	0,0120	14,29	16,02	15,16
210	0,0018	0,0123	13,12	14,94	14,03
270	0,0039	0,0122	11,56	13,42	12,49
1310	0,0001	0,0067	5,35	6,53	5,94
1370	0,0000	0,0077	5,12	6,48	5,80
1430	0,0000	0,0039	4,93	5,62	5,28
2870					

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 6

Πίνακας 35. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 6 που προκύπτουν μετά από AD στους 50°C

t (min)	Καθαρό βάρος (g)		Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})			Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.	
0	23,4225	24,0978	2,2224	2,2192	2,2208	2,2208
10	21,4371	22,2158	1,9492	1,9678	1,9585	1,9771
20	20,0105	20,7386	1,7530	1,7705	1,7617	1,7616
30	18,7004	19,265	1,5727	1,5736	1,5732	1,5709
40	18,4903	17,8531	1,5438	1,3850	1,4644	1,4023
50	16,4179	16,6428	1,2587	1,2233	1,2410	1,2531
60	15,4248	15,5038	1,1221	1,0711	1,0966	1,1212
70	14,491	14,3964	0,9936	0,9232	0,9584	1,0045
80	13,5836	13,4936	0,8688	0,8026	0,8357	0,9012
100	12,449	12,3856	0,7127	0,6546	0,6836	0,7292
120	11,6251	11,6586	0,5993	0,5575	0,5784	0,5946
150	10,7908	10,9329	0,4846	0,4605	0,4725	0,4455
180	10,3074	10,4884	0,4181	0,4011	0,4096	0,3424
210	9,9985	10,1705	0,3756	0,3587	0,3671	0,2710
270	9,605	9,7596	0,3214	0,3038	0,3126	0,1874
1310	8,2646	8,349	0,1370	0,1153	0,1262	0,1107
1370	8,1903	8,2631	0,1268	0,1039	0,1153	0,1107
1430	8,1411	8,2438	0,1200	0,1013	0,1107	0,1107
2870	7,2687	7,4856				

Πίνακας 36. Τιμές της απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P και του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 6 που προκύπτουν μετά από AD 50°C

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{νωπού.στ.})		
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.
0	0,0000	0,0016	68,97	68,94	68,95
10	0,0003	0,0093	66,09	66,31	66,20
20	0,00000003	0,0087	63,68	63,90	63,79
30	0,00001	0,0004	61,13	61,14	61,14
40	0,0039	0,0794	60,69	58,07	59,38
50	0,0001	0,0177	55,73	55,02	55,37
60	0,0006	0,0255	52,88	51,72	52,30
70	0,0021	0,0352	49,84	48,00	48,92
80	0,0043	0,0331	46,49	44,52	45,51
100	0,0021	0,0290	41,61	39,56	40,59
120	0,0003	0,0209	37,47	35,79	36,63
150	0,0007	0,0120	32,64	31,53	32,09
180	0,0045	0,0085	29,48	28,63	29,06
210	0,0092	0,0084	27,30	26,40	26,85
270	0,0157	0,0088	24,32	23,30	23,81
1310	0,0002	0,0108	12,05	10,34	11,20
1370	0,00002	0,0115	11,25	9,41	10,33
1430	0,0000	0,0094	10,72	9,20	9,96
2870					

16.1.2.3. Θερμοκρασία αέρα 35°C

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 1

Πίνακας 37. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 1 που προκύπτουν μετά από AD στους 35°C

t (min)	Καθαρό βάρος (g)		Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})			Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.	
0	18,6555	18,9910	1,9974	2,1044	2,0509	2,0509
10	16,8133	16,8294	1,7014	1,7510	1,7262	1,9085
20	16,0895	16,0989	1,5851	1,6316	1,6084	1,7761
30	15,1954	15,1408	1,4415	1,4750	1,4582	1,6529
40	14,7408	14,6301	1,3684	1,3915	1,3800	1,5384
50	14,3083	14,1327	1,2989	1,3102	1,3046	1,4319
60	13,9143	13,6777	1,2356	1,2358	1,2357	1,3328
80	13,3240	13,0474	1,1408	1,1328	1,1368	1,1551
120	12,3730	11,9759	0,9880	0,9576	0,9728	0,8684
160	11,5597	11,0701	0,8573	0,8096	0,8334	0,6539
220	10,3378	9,7218	0,6610	0,5892	0,6251	0,4292
360	6,7306	6,8000	0,0814	0,1116	0,3010	0,1450
1060	6,7306	6,8000	0,0814	0,1116	0,0965	0,0186
1120	6,7037	6,7815	0,0771	0,1085	0,0928	0,0183
1180	6,6825	6,7655	0,0737	0,1059	0,0898	0,0180
1240	6,6647	6,7533	0,0708	0,1039	0,0874	0,0179
5560	6,5776	6,6804	0,0568	0,0920	0,0744	0,0177
5680	6,4164	6,1443	0,0309	0,0044	0,0177	0,0177
5740	6,7930	6,7751				

Πίνακας 38. Τιμές τις απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P και του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 1 που προκύπτουν μετά από AD στους 35°C

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{νηπιού.στ.})		
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.
0	0,0000	0,0535	66,64	67,79	67,21
10	0,0332	0,0248	62,98	63,65	63,32
20	0,0281	0,0232	61,32	62,00	61,66
30	0,0379	0,0168	59,04	59,60	59,32
40	0,0251	0,0115	57,78	58,19	57,98
50	0,0162	0,0056	56,50	56,71	56,61
60	0,0094	0,0001	55,27	55,27	55,27
80	0,0003	0,0040	53,29	53,11	53,20
120	0,0109	0,0152	49,70	48,92	49,31
160	0,0322	0,0239	46,16	44,74	45,45
220	0,0384	0,0359	39,79	37,07	38,43
360	0,0243	0,0151	7,53	10,04	8,78
1060	0,0061	0,0151	7,53	10,04	8,78
1120	0,0056	0,0157	7,16	9,79	8,47
1180	0,0051	0,0161	6,86	9,58	8,22
1240	0,0048	0,0166	6,61	9,41	8,01
5560	0,0032	0,0176	5,38	8,43	6,90
5680	0,0000	0,0133	3,00	0,44	1,72
5740					

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 2

Πίνακας 39. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 2 που προκύπτουν μετά από AD στους 35°C

t (min)	Καθαρό βάρος (g)		Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})			Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.	
0	18,6076	20,3322	5,0795	5,4342	5,2569	5,2569
10	15,3107	18,5398	4,0024	4,8670	4,4347	4,6730
20	13,9951	17,3558	3,5725	4,4923	4,0324	4,1541
30	12,0496	15,6065	2,9369	3,9388	3,4378	3,6928
40	10,9760	14,5651	2,5861	3,6092	3,0977	3,2829
50	9,9279	13,5211	2,2437	3,2788	2,7612	2,9185
60	9,0149	12,5468	1,9454	2,9705	2,4579	2,5946
80	7,7853	11,3261	1,5436	2,5842	2,0639	2,0509
120	6,1580	9,6467	1,0120	2,0528	1,5324	1,2820
160	5,1576	8,4428	0,6851	1,6718	1,1784	0,8021
220	4,0994	6,7538	0,3394	1,1373	0,7383	0,3982
1060	3,2933	3,4465	0,0760	0,0907	0,0833	0,0054
1120	3,2844	3,4259	0,0731	0,0841	0,0786	0,0054
1180	3,2784	3,4111	0,0711	0,0795	0,0753	0,0054
1240	3,2731	3,3968	0,0694	0,0749	0,0722	0,0054
5560	3,1758	3,3904	0,0376	0,0729	0,0553	0,0054
5680	3,0753	3,1789	0,0048	0,0060	0,0054	0,0054
5740	3,0607	3,1600				

Πίνακας 40. Τιμές τις απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P και του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 2 που προκύπτουν μετά από AD στους 35°C

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{νωπού.στ.})		
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.
0	0,0000	0,1774	83,55	84,46	84,00
10	0,0568	0,4323	80,01	82,96	81,48
20	0,0148	0,4599	78,13	81,79	79,96
30	0,0650	0,5009	74,60	79,75	77,18
40	0,0343	0,5116	72,11	78,30	75,21
50	0,0247	0,5176	69,17	76,63	72,90
60	0,0187	0,5126	66,05	74,81	70,43
80	0,0002	0,5203	60,69	72,10	66,39
120	0,0627	0,5204	50,30	67,24	58,77
160	0,1416	0,4933	40,66	62,57	51,61
220	0,1157	0,3990	25,34	53,21	39,27
1060	0,0061	0,0073	7,06	8,31	7,69
1120	0,0054	0,0055	6,81	7,76	7,29
1180	0,0049	0,0042	6,64	7,36	7,00
1240	0,0045	0,0028	6,49	6,97	6,73
5560	0,0025	0,0177	3,62	6,80	5,21
5680	0,0000	0,0006	0,47	0,59	0,53
5740					

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 3

Πίνακας 41. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 3 που προκύπτουν μετά από AD στους 35°C

t (min)	Καθαρό βάρος (g)		Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})			Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.	
0	15,6972	14,9911	0,8641	0,7850	0,8245	0,8245
10	15,0137	14,2793	0,7829	0,7002	0,7416	0,7548
20	14,5622	13,8412	0,7293	0,6481	0,6887	0,7052
30	13,8909	13,2183	0,6496	0,5739	0,6118	0,6589
40	13,5462	12,8686	0,6087	0,5323	0,5705	0,6156
50	13,2056	12,5289	0,5682	0,4918	0,5300	0,5751
60	12,9124	12,2366	0,5334	0,4570	0,4952	0,5373
80	12,5066	11,8615	0,4852	0,4124	0,4488	0,4690
120	11,8867	11,2996	0,4116	0,3454	0,3785	0,3574
160	11,3736	10,8108	0,3507	0,2872	0,3190	0,2723
220	10,7210	10,2925	0,2732	0,2255	0,2493	0,1811
1060	9,1404	9,0925	0,0855	0,0826	0,0841	0,0006
1120	9,1180	9,0725	0,0828	0,0803	0,0815	0,0004
1180	9,0986	9,0539	0,0805	0,0781	0,0793	0,0003
1240	9,0845	9,0388	0,0788	0,0763	0,0775	0,0002
5560	8,9784	8,9071	0,0662	0,0606	0,0634	0,0000
5680	8,6579	8,4413	0,0282	0,0051	0,0166	0,0000
5740	8,4208	8,3984				

Πίνακας 42. Τιμές τις απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P και του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 3 που προκύπτουν μετά από AD στους 35°C

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{νωπού.στ.})		
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.
0	0,0000	0,0396	46,35	43,98	45,17
10	0,0002	0,0413	43,91	41,18	42,55
20	0,0003	0,0406	42,17	39,32	40,75
30	0,0022	0,0378	39,38	36,46	37,92
40	0,0020	0,0382	37,84	34,74	36,29
50	0,0020	0,0382	36,23	32,97	34,60
60	0,0018	0,0382	34,79	31,37	33,08
80	0,0004	0,0364	32,67	29,20	30,93
120	0,0004	0,0331	29,16	25,68	27,42
160	0,0022	0,0317	25,96	22,31	24,14
220	0,0047	0,0238	21,46	18,40	19,93
1060	0,0070	0,0014	7,87	7,63	7,75
1120	0,0066	0,0013	7,65	7,43	7,54
1180	0,0062	0,0012	7,45	7,24	7,34
1240	0,0060	0,0013	7,31	7,09	7,20
5560	0,0040	0,0028	6,21	5,71	5,96
5680	0,0003	0,0115	2,74	0,51	1,62
5740					

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 4

Πίνακας 43. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 4 που προκύπτουν μετά από AD στους 35oC

t (min)	Καθαρό βάρος (g)		Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})			Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.	
0	14,4605	14,8428	0,9140	0,9477	0,9309	0,9309
10	14,0562	13,6385	0,8604	0,7897	0,8251	0,8393
20	13,0403	13,4670	0,7260	0,7672	0,7466	0,7568
30	12,2384	12,7008	0,6198	0,6667	0,6433	0,6824
40	11,7403	12,2631	0,5539	0,6092	0,5816	0,6154
50	11,2869	11,8136	0,4939	0,5502	0,5221	0,5550
60	10,8958	11,4464	0,4421	0,5021	0,4721	0,5006
80	10,3489	10,9328	0,3698	0,4347	0,4022	0,4073
120	9,6161	10,1967	0,2728	0,3381	0,3054	0,2699
160	9,1152	9,6227	0,2065	0,2627	0,2346	0,1793
220	8,6206	8,8660	0,1410	0,1634	0,1522	0,0978
1060	8,1381	8,2054	0,0771	0,0768	0,0769	0,0036
1120	8,1205	8,1885	0,0748	0,0745	0,0747	0,0036
1180	8,1067	8,1727	0,0730	0,0725	0,0727	0,0036
1240	8,0960	8,1630	0,0716	0,0712	0,0714	0,0036
5560	8,0043	8,0899	0,0594	0,0616	0,0605	0,0036
5680	7,5793	7,6513	0,0032	0,0040	0,0036	0,0036
5740	7,5553	7,6205				

Πίνακας 44. Τιμές τις απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P και του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 4 που προκύπτουν μετά από AD στους 35°C

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{νωπού.στ.})		
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.
0	0,0000	0,0169	47,75	48,66	48,21
10	0,0002	0,0354	46,25	44,13	45,19
20	0,0001	0,0206	42,06	43,41	42,74
30	0,0015	0,0234	38,27	40,00	39,13
40	0,0011	0,0277	35,65	37,86	36,75
50	0,0011	0,0282	33,06	35,49	34,28
60	0,0008	0,0300	30,66	33,42	32,04
80	0,0000	0,0325	26,99	30,30	28,65
120	0,0013	0,0326	21,43	25,27	23,35
160	0,0031	0,0281	17,11	20,81	18,96
220	0,0030	0,0112	12,36	14,05	13,20
1060	0,0054	0,0002	7,16	7,13	7,14
1120	0,0050	0,0001	6,96	6,94	6,95
1180	0,0048	0,0003	6,80	6,76	6,78
1240	0,0046	0,0002	6,68	6,65	6,66
5560	0,0032	0,0011	5,61	5,80	5,71
5680	0,0000	0,0004	0,32	0,40	0,36
5740					

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 5

Πίνακας 45. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 5 που προκύπτουν μετά από AD στους 35°C

t (min)	Καθαρό βάρος (g)		Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})			Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.	
0	19,5659	20,5870	2,8492	2,3492	2,5992	2,5992
10	17,6513	18,9224	2,4725	2,0784	2,2755	2,2480
20	16,2682	17,5853	2,2004	1,8608	2,0306	1,9445
30	14,1998	15,3483	1,7935	1,4969	1,6452	1,6821
40	12,9741	14,0062	1,5524	1,2786	1,4155	1,4553
50	11,7962	12,7662	1,3207	1,0769	1,1988	1,2593
60	10,8096	11,6858	1,1266	0,9011	1,0138	1,0898
80	9,5456	10,4276	0,8779	0,6964	0,7872	0,8168
120	8,1167	8,7374	0,5968	0,4214	0,5091	0,4603
160	7,4081	7,9813	0,4574	0,2984	0,3779	0,2614
220	6,8586	7,2729	0,3493	0,1832	0,2662	0,1148
1060	6,1634	6,4937	0,2125	0,0564	0,1345	0,0099
1120	6,1509	6,4800	0,2101	0,0542	0,1321	0,0099
1180	6,1401	6,4694	0,2079	0,0525	0,1302	0,0099
1240	6,1179	6,4606	0,2036	0,0510	0,1273	0,0099
5560	5,8487	6,3574	0,1506	0,0342	0,0924	0,0099
5680	5,1245	6,2191	0,0081	0,0117	0,0099	0,0099
5740	5,0831	6,1469				

Πίνακας 46. Τιμές της απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P και του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 5 που προκύπτουν μετά από AD 35°C

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{βιοπού.στ.})		
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.
0	0,0000	0,2500	74,02	70,14	72,08
10	0,0008	0,1971	71,20	67,52	69,36
20	0,0074	0,1698	68,75	65,05	66,90
30	0,0014	0,1483	64,20	59,95	62,08
40	0,0016	0,1369	60,82	56,11	58,47
50	0,0037	0,1219	56,91	51,85	54,38
60	0,0058	0,1127	52,98	47,40	50,19
80	0,0009	0,0908	46,75	41,05	43,90
120	0,0024	0,0877	37,37	29,65	33,51
160	0,0136	0,0795	31,38	22,98	27,18
220	0,0229	0,0831	25,89	15,48	20,68
1060	0,0155	0,0781	17,53	5,34	11,43
1120	0,0149	0,0779	17,36	5,14	11,25
1180	0,0145	0,0777	17,21	4,99	11,10
1240	0,0138	0,0763	16,91	4,86	10,88
5560	0,0068	0,0582	13,09	3,31	8,20
5680	0,0000	0,0018	0,81	1,16	0,98
5740					

ΠΟΙΚΙΛΙΑ 6

Πίνακας 47. Τιμές καθαρού βάρους, πειραματικής υγρασίας και μέσου όρου πειραματικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 6 που προκύπτουν μετά από AD στους 35°C

t (min)	Καθαρό βάρος (g)		Πειραματική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})			Θεωρητική υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξ.στ.})
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.	
0	23,2035	24,6214	2,0055	2,0536	2,0296	2,0296
10	22,2732	23,7045	1,8850	1,9399	1,9125	1,9154
20	21,4783	22,9702	1,7821	1,8488	1,8154	1,8077
30	20,2236	21,7681	1,6195	1,6998	1,6596	1,7061
40	19,4266	21,0326	1,5163	1,6085	1,5624	1,6103
50	18,7227	20,2895	1,4251	1,5164	1,4707	1,5199
60	18,0531	19,6275	1,3384	1,4343	1,3863	1,4347
80	16,9635	18,6702	1,1973	1,3155	1,2564	1,2784
120	15,2007	16,7250	0,9689	1,0743	1,0216	1,0158
160	14,0927	15,2305	0,8254	0,8889	0,8572	0,8078
220	12,2976	13,4882	0,5929	0,6729	0,6329	0,5743
1060	8,4959	9,1918	0,1005	0,1400	0,1202	0,0223
1120	8,4619	9,1510	0,0961	0,1349	0,1155	0,0211
1180	8,4344	9,1155	0,0925	0,1305	0,1115	0,0202
1240	8,4087	9,0826	0,0892	0,1265	0,1078	0,0196
5560	7,9675	8,5171	0,0320	0,0563	0,0442	0,0182
5680	7,8216	8,2509	0,0131	0,0233	0,0182	0,0182
5740	7,7203	8,0630				

Πίνακας 48. Τιμές τις απόκλισης ελαχίστων τετραγώνων, της τυπικής απόκλισης STDEV.P και του ποσοστού αρχικής υγρασίας για τα δείγματα της Ποικιλίας 6 που προκύπτουν μετά από AD 35°C

t (min)	Απόκλιση ελαχίστων τετραγώνων	STDEV.P	Ποσοστό υγρασίας (kg _{νερού} /kg _{υποψ.στ.})		
			Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μ.Ο.
0	0,0000	0,0241	66,73	67,25	66,99
10	0,00001	0,0274	65,34	65,99	65,66
20	0,0001	0,0334	64,06	64,90	64,48
30	0,0022	0,0401	61,83	62,96	62,39
40	0,0023	0,0461	60,26	61,66	60,96
50	0,0024	0,0456	58,77	60,26	59,51
60	0,0023	0,0479	57,24	58,92	58,08
80	0,0005	0,0591	54,49	56,81	55,65
120	0,0000	0,0527	49,21	51,79	50,50
160	0,0024	0,0318	45,22	47,06	46,14
220	0,0034	0,0400	37,22	40,22	38,72
1060	0,0096	0,0198	9,13	12,28	10,70
1120	0,0089	0,0194	8,76	11,89	10,33
1180	0,0083	0,0190	8,47	11,55	10,01
1240	0,0078	0,0186	8,19	11,23	9,71
5560	0,0007	0,0121	3,10	5,33	4,22
5680	0,0000	0,0051	1,30	2,28	1,79
5740					

16.2. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των πειραμάτων εκχύλισης κάθε μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε για την Ποικιλία 1. Επίσης, παρατίθενται οι τιμές διαφόρων μεγεθών που έχουν υπολογιστεί για την επεξεργασία των μετρήσεων.

Σημειώνεται ότι: * $m_{\text{δείγματος}}$: αρχική μάζα δείγματος προς εκχύλιση, $m'_{\text{δείγματος}}$: τελική μάζα δείγματος

16.2.1. Συμβατική Εκχύλιση - (CE)

1.1 Διαλύτης νερό

Πίνακας 49. Πειραματικές μετρήσεις για την CE μέθοδο με νερό ως διαλύτη

Μέθοδος ξήρανσης	$m_{\text{δείγματος}}$ (g)	$m'_{\text{δείγματος}}$ (g)	Υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξηρού στερεού})	Απόδοση (επί ξηρής μάζας) (%)
ASD	0,5003	0,0445	3,58	9,22 ± 0,37
AD 70°C	0,5003	0,0468	1,30	9,48 ± 0,35
AD 50°C	0,5002	0,0263	2,78	6,21 ± 0,28
AD 35°C	0,5003	0,0196	1,72	3,99 ± 0,24
Ανεπεξέργαστο	0,5002	0,0302	65,82	15,38 ± 0,43

1.2 Διαλύτης μεθανόλη

Πίνακας 50. Πειραματικές μετρήσεις για την CE μέθοδο με μεθανόλη ως διαλύτη

Μέθοδος ξήρανσης	$m_{\text{δείγματος}}$ (g)	$m'_{\text{δείγματος}}$ (g)	Υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξηρού στερεού})	Απόδοση (επί ξηρής μάζας) (%)
ASD	0,5010	0,0820	3,58	16,97 ± 0,68
AD 70°C	0,5002	0,0666	1,30	13,49 ± 0,50
AD 50°C	0,5000	0,0707	2,78	14,54 ± 0,65
AD 35°C	0,5001	0,0464	1,72	9,44 ± 0,57
Ανεπεξέργαστο	0,5017	0,033	65,82	19,25 ± 0,54

16.2.2. Εκχύλιση με τη μέθοδο Soxhlet – (SE)

1.1 Διαλύτης νερό

Πίνακας 51. Πειραματικές μετρήσεις για την SE μέθοδο με νερό ως διαλύτη

Μέθοδος ξήρανσης	$m_{\text{δείγματος}}$ (g)	$m'_{\text{δείγματος}}$ (g)	Υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξηρού στερεού})	Απόδοση (επί ξηρής μάζας) (%)
ASD	2,0005	0,0662	3,58	3,43 ± 0,24
AD 70°C	2,0007	0,0842	1,30	4,26 ± 0,26
AD 50°C	2,0005	0,0901	2,78	4,63 ± 0,23
AD 35°C	2,0016	0,0876	1,72	4,35 ± 0,27
Ανεπεξέργαστο	2,0011	0,0882	65,82	12,90 ± 0,39

1.2 Διαλύτης μεθανόλη

Πίνακας 52. Πειραματικές μετρήσεις για την SE μέθοδο με μεθανόλη ως διαλύτη

Μέθοδος ξήρανσης	m _{δείγματος} (g)	m' _{δείγματος} (g)	Υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξηρού στερεού})	Απόδοση (επί ξηρής μάζας) (%)
ASD	2,0049	0,2242	3,58	11,60 ± 0,32
AD 70°C	2,0135	0,1956	1,30	9,84 ± 0,30
AD 50°C	2,0001	0,1868	2,78	9,61 ± 0,48
AD 35°C	2,0003	0,1623	1,72	8,26 ± 0,41
Ανεπεξέργαστο	2,0008	0,0966	65,82	14,13 ± 0,49

16.2.3. Εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα - (MAE)

1.1 Διαλύτης νερό

Πίνακας 53. Πειραματικές μετρήσεις για την MAE μέθοδο με νερό ως διαλύτη

Μέθοδος ξήρανσης	Χρόνος (min)	m _{δείγματος} (g)	m' _{δείγματος} (g)	Υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξηρού στερεού})	Απόδοση (επί ξηρής μάζας) (%)
ASD	5	1,0010	0,0591	3,58	3,86 ± 0,27
	10	1,0016	0,0386		4,00 ± 0,28
	20	1,0003	0,0417		4,32 ± 0,30
	60	1,0004	0,0404		6,12 ± 0,43
AD 70°C	5	1,0003	0,0440	1,30	2,13 ± 0,15
	10	1,0002	0,0343		3,47 ± 0,24
	20	1,0001	0,0371		3,76 ± 0,26
	60	1,0002	0,0503		4,46 ± 0,31
AD 50°C	5	1,0005	0,0442	2,78	1,84 ± 0,13
	10	1,0005	0,0361		3,71 ± 0,26
	20	1,0004	0,0179		4,54 ± 0,32
	60	1,0006	0,1683		5,23 ± 0,37
AD 35°C	5	1,0003	0,0199	1,72	2,02 ± 0,10
	10	1,0003	0,0627		5,00 ± 0,14
	20	1,0002	0,0570		5,8 ± 0,20
	60	1,0001	0,1308		6,38 ± 0,32
ανεπεξέργαστο	5	1,0013	0,0183	65,82	5,35 ± 0,27
	10	1,0020	0,0276		8,06 ± 0,40
	20	1,0007	0,0759		10,29 ± 0,29
	60	1,0007	0,0092		14,37 ± 0,36

1.2 Διαλύτης μεθανόλη

Πίνακας 54. Πειραματικές μετρήσεις για την MAE μέθοδο με μεθανόλη ως διαλύτη

Μέθοδος ξήρανσης	Χρόνος (min)	m _{δείγματος} (g)	m' _{δείγματος} (g)	Υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξηρού στερεού})	Απόδοση (επί ξηρής μάζας) (%)
ASD	5	1,0005	0,1119	3,58	11,60 ± 0,58
	10	1,0006	0,2567		13,25 ± 0,66

	20	1,0008	0,1326		4,32 ± 0,69
	60	1,0009	0,5656		6,12 ± 0,88
AD 70°C	5	1,0004	0,0909	1,30	9,21 ± 0,46
	10	1,0008	0,1099		11,13 ± 0,56
	20	1,0006	0,1526		15,45 ± 0,77
	60	1,0002	0,1647		16,68 ± 0,83
AD 50°C	5	1,0003	0,0809	2,78	8,32 ± 0,42
	10	1,0001	0,1243		12,78 ± 0,64
	20	1,0003	0,1286		13,22 ± 0,66
	60	1,0006	0,1334		13,71 ± 0,69
AD 35°C	5	1,0002	0,123	1,72	12,51 ± 0,38
	10	1,0003	0,1284		13,06 ± 0,39
	20	1,0001	0,2485		13,52 ± 0,41
	60	1,0006	0,133		13,86 ± 0,51
Ανεπεξέργαστο	5	1,0007	0,0583	65,82	17,05 ± 0,51
	10	1,0009	0,0644		18,83 ± 0,56
	20	1,0005	0,068		19,89 ± 0,60
	60	1,0006	0,0751		21,96 ± 0,66

16.2.4. Εκχύλιση υποβοηθούμενη με υπερήχους - (UAE)

1.1 Διαλύτης νερό

Πίνακας 55. Πειραματικές μετρήσεις για την UAE μέθοδο με νερό ως διαλύτη

Μέθοδος ξήρασης	Χρόνος (min)	m _{δείγματος} (g)	m' _{δείγματος} (g)	Υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξηρού στερεού})	Απόδοση (επί ξηρής μάζας) (%)
ASD	5	1,0005	0,1119	3,58	9,81 ± 0,49
	10	1,0006	0,2567		12,54 ± 0,50
	20	1,0008	0,1326		14,54 ± 0,73
	60	1,0009	0,5656		14,86 ± 0,89
AD 70°C	5	1,0004	0,0909	1,30	10,40 ± 0,52
	10	1,0008	0,1099		11,62 ± 0,58
	20	1,0006	0,1526		12,41 ± 0,62
	60	1,0002	0,1647		14,81 ± 0,74
AD 50°C	5	1,0003	0,0809	2,78	3,51 ± 0,18
	10	1,0001	0,1243		11,60 ± 0,32
	20	1,0003	0,1286		12,98 ± 0,34
	60	1,0006	0,1334		13,56 ± 0,35
AD 35°C	5	1,0002	0,123	1,72	1,93 ± 0,10
	10	1,0003	0,1284		8,68 ± 0,39
	20	1,0001	0,2485		12,24 ± 0,43
	60	1,0006	0,133		13,91 ± 0,43
Ανεπεξέργαστο	5	1,0007	0,0583	65,82	18,12 ± 0,48
	10	1,0009	0,0644		23,80 ± 0,55
	20	1,0005	0,068		27,66 ± 0,54
	60	1,0006	0,0751		29,01 ± 0,58

1.2 Διαλύτης μεθανόλη

Πίνακας 56. Πειραματικές μετρήσεις για την UAE μέθοδο με μεθανόλη ως διαλύτη

Μέθοδος ξήρασης	Χρόνος (min)	m _{δείγματος} (g)	m' _{δείγματος} (g)	Υγρασία (kg _{νερού} /kg _{ξηρού στερεού})	Απόδοση (επί ξηρής μάζας) (%)
-----------------	--------------	----------------------------	-----------------------------	---	-------------------------------

ASD	5	0,5003	0,1430	3,58	29,64 ± 0,49
	10	0,5008	0,1644		33,83 ± 0,50
	20	0,5007	0,1633		34,05 ± 0,73
	60	0,5007	0,2050		42,46 ± 0,89
AD 70°C	5	0,5007	0,0880	1,30	17,81 ± 0,52
	10	0,5004	0,1934		30,43 ± 0,58
	20	0,5004	0,1503		35,69 ± 0,62
	60	0,5005	0,1763		39,16 ± 0,74
AD 50°C	5	0,5006	0,0878	2,78	18,04 ± 0,54
	10	0,5002	0,1024		21,06 ± 0,63
	20	0,5007	0,1012		20,79 ± 0,52
	60	0,5005	0,1446		29,72 ± 0,74
AD 35°C	5	0,5004	0,0324	1,72	6,59 ± 0,20
	10	0,5006	0,0814		16,55 ± 0,50
	20	0,5006	0,0908		18,46 ± 0,55
	60	0,5003	0,0973		19,79 ± 0,73
Ανεπεξέργαστο	5	0,5002	0,0830	65,82	16,91 ± 0,73
	10	0,5001	0,0289		19,65 ± 0,55
	20	0,5003	0,0336		25,80 ± 0,54
	60	0,5002	0,0441		48,55 ± 0,58

16.3. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τη μέθοδο DPPH.

Πίνακας 57. Κωδικοί και γενικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων που προορίζονται για τον υπολογισμό της αντιοξειδωτικής τους δράσης με την μέθοδο DPPH

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΜΕΘΟΔΟΣ	ΔΕΙΓΜΑ	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧ. (min)	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΒΑΡΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (mg)
13_1	MAE	ASD	20	H2O	0,0031
1_1	MAE	ASD	5	H2O	0,0030
18'_1	MAE	AD70°C	60	H2O	0,0032
9_1	SE	AD35°C	-	H2O	0,0035
14'_1	MAE	ASD	60	H2O	0,0033
27'_1	MAE	AD35°C	60	H2O	0,0034
A_1	CE	ASD	-	H2O	0,0034
B_1	CE.	AD70°C	-	H2O	0,0030
2_1	SE	AD50°C	-	H2O	0,0032
5_1	SE	AD70°C	-	H2O	0,0031
6_1	SE	ανεπεξέργαστο	-	H2O	0,0032
12_1	MAE	ASD	10	H2O	0,0032
19_1	MAE	AD50°C	5	H2O	0,0032
20_1	MAE	AD50°C	10	H2O	0,0034
E_1	SE	ASD	-	H2O	0,0032
3_1	SE	ASD	-	CH4O	0,0030
4_1	SE	AD70°C	-	CH4O	0,0030
10_1	CE	AD70°C	-	CH4O	0,0034
11_1	CE	ASD	-	CH4O	0,0031
17_1	MAE	AD70°C	20	H2O	0,0032
21_1	MAE	AD50°C	20	H2O	0,0032
22_1	CE	ανεπεξέργαστο	-	CH4O	0,0031
23'_1	MAE	AD50°C	60	H2O	0,0033
26_1	MAE	AD35°C	20	H2O	0,0035

28/CE_1	CE	AD35 °C	-	H2O	0,0033
29/CE_1	CE	AD50 °C	-	H2O	0,0032
30_1	MAE	ανεπεξέργαστο	20	H2O	0,0030
31_1	MAE	ανεπεξέργαστο	60	H2O	0,0033

Πίνακας 57. Κωδικοί και γενικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων που προορίζονται για τον υπολογισμό της αντιοξειδωτικής τους δράσης με την μέθοδο DPPH (συνέχεια)

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΜΕΘΟΔΟΣ	ΔΕΙΓΜΑ	ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΧ. (min)	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΒΑΡΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (mg)
39_1	MAE	AD70 °C	60	CH4O	0,0031
32_1	MAE	ASD	5	CH4O	0,0034
38_1	MAE	AD70 °C	20	CH4O	0,0034
41_1	MAE	AD50 °C	10	CH4O	0,0033
33_1	MAE	ASD	10	CH4O	0,0033
35'_1	MAE	ASD	60	CH4O	0,0030
40_1	MAE	AD50 °C	5	CH4O	0,0031
42_1	MAE	AD50 °C	20	CH4O	0,0035
46'_1	MAE	AD35 °C	20	CH4O	0,0030
47_1	MAE	AD35 °C	60	CH4O	0,0035
50_1	MAE	ανεπεξέργαστο	20	CH4O	0,0033
51_1	MAE	ανεπεξέργαστο	60	CH4O	0,0030
52_1	MAE	AD50 °C	20	CH4O	0,0031
53_1	MAE	AD50 °C	20	CH4O	0,0035
54_1	MAE	AD50 °C	20	CH4O	0,0030
55_1	MAE	AD50 °C	20	CH4O	0,0035
7_1	SE	AD35 °C	-	CH4O	0,0034
8_1	SE	AD50 °C	-	CH4O	0,0035
34_1	MAE	ASD	20	CH4O	0,0030
43_1	MAE	AD50 °C	60	CH4O	0,0031
Γ_1	CE	AD50 °C	-	CH4O	0,0031
Δ_1	CE	AD35 °C	-	CH4O	0,0031
Z_1	SE	ανεπεξέργαστο	-	CH4O	0,0030
H_1	CE	ανεπεξέργαστο	-	H2O	0,0030
56_1	MAE	AD50 °C	20	H2O	0,0030
57_1	MAE	AD50 °C	20	H2O	0,0031
58_1	MAE	AD50 °C	20	H2O	0,0031
59_1	MAE	AD50 °C	20	H2O	0,0031
60_1	UAE	ASD	5	H2O	0,0030
61_1	UAE	ASD	10	H2O	0,0031
62_1	UAE	ASD	20	H2O	0,0031
63_1	UAE	ASD	60	H2O	0,0030
66_1	UAE	AD70 °C	20	H2O	0,0033
67_1	UAE	AD70 °C	60	H2O	0,0030
68_1	UAE	AD50 °C	5	H2O	0,0031
69_1	UAE	AD50 °C	10	H2O	0,0031
70_1	UAE	AD50 °C	20	H2O	0,0031
71_1	UAE	AD50 °C	60	H2O	0,0032
74_1	UAE	AD35 °C	20	H2O	0,0030
75_1	UAE	AD35 °C	60	H2O	0,0031
78_1	UAE	ανεπεξέργαστο	20	H2O	0,0030
79_1	UAE	ανεπεξέργαστο	60	H2O	0,0031
80_1	UAE	ASD	5	CH4O	0,0031

81_1	UAE	ASD	10	CH4O	0,0030
82_1	UAE	ASD	20	CH4O	0,0031
83_1	UAE	ASD	60	CH4O	0,0033
86_1	UAE	AD70 °C	20	CH4O	0,0032
87_1	UAE	AD70 °C	60	CH4O	0,0031
88_1	UAE	AD50 °C	5	CH4O	0,0033
89_1	UAE	AD50 °C	10	CH4O	0,0031
90_1	UAE	AD50 °C	20	CH4O	0,0031
91_1	UAE	AD50 °C	60	CH4O	0,0032
94_1	UAE	AD35 °C	20	CH4O	0,0030
95_1	UAE	AD35 °C	60	CH4O	0,0034
98_1	UAE	ανεπεξέργαστο	20	CH4O	0,0031
99_1	UAE	ανεπεξέργαστο	60	CH4O	0,0030
100_1	UAE	AD50 °C	20	H2O	0,0030
101_1	UAE	AD50 °C	20	H2O	0,0032
102_1	UAE	AD50 °C	20	H2O	0,0030
103_1	UAE	AD50 °C	20	H2O	0,0030
104_1	UAE	AD50 °C	20	CH4O	0,0031
105_1	UAE	AD50 °C	20	CH4O	0,0030
106_1	UAE	AD50 °C	20	CH4O	0,0032
107_1	UAE	AD50 °C	20	CH4O	0,0031

Πίνακας 58. Αρχικές και τελικές μετρήσεις αντιοξειδωτικής δράσης (μέθοδος DPPH)

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/mL)	ΑΡΧΙΚΗ DPPH	0 min	30 min	IC50
13_1	1	0,73	0,554	0,3	1,83
	1/2	0,798	0,644	0,45	
	1/4	0,802	0,733	0,698	
	1/8	0,81	0,752	0,73	
	2	0,717	0,431	0,18	
1_1	1	0,735	0,62	0,34	2,67
	1/2	0,797	0,705	0,572	
	1/4	0,792	0,715	0,663	
	1/8	0,803	0,764	0,789	
	2	0,729	0,501	0,175	
18_1	1	0,729	0,531	0,253	1,93
	1/2	0,775	0,62	0,433	
	1/4	0,787	0,68	0,568	
	1/8	0,786	0,701	0,591	
	1/16	0,756	0,694	0,649	
9_1	1	0,737	0,416	0,087	1,02
	1/2	0,779	0,434	0,114	
	1/4	0,781	0,542	0,427	
	1/8	0,801	0,68	0,632	
	1/16	0,807	0,714	0,739	
14_1	1	0,734	0,577	0,314	2,45
	1/2	0,779	0,671	0,44	
	1/4	0,785	0,715	0,621	
	2	0,735	0,59	0,332	
		0,766	0,615	0,27	
27_1	1	0,726	0,467	0,184	1,02
	1/2	0,769	0,593	0,146	
	1/4	0,789	0,663	0,433	
	1/8	0,776	0,695	0,597	
	2	0,73	0,354	0,16	
A_1	1	0,738	0,694	0,327	2,23
	1/2	0,797	0,769	0,459	
	1/4	0,782	0,765	0,63	
	2	0,721	0,615	0,176	
B_1	1	0,734	0,71	0,423	3,6
	1/2	0,772	0,761	0,549	
	1/4	0,787	0,769	0,661	

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/mL)	ΑΡΧΙΚΗ ΔΡΗΗ	0 min	30 min	IC50
	2	0,725	0,76	0,385	
2_1	1	0,767	0,436	0,112	1,002
	1/2	0,765	0,59	0,229	
	1/4	0,767	0,674	0,455	
	1/8	0,764	0,686	0,568	
5_1	1	0,768	0,452	0,106	0,74
	1/2	0,763	0,573	0,086	
	1/4	0,777	0,644	0,353	
	1/8	0,766	0,691	0,526	
6_1	1	0,765	0,347	0,094	1,02
	1/2	0,761	0,521	0,168	
	1/4	0,765	0,625	0,472	
	1/8	0,77	0,675	0,605	
	1/16	0,762	0,697	0,69	
12_1	1	0,761	0,514	0,215	1,98
	1/2	0,775	0,675	0,424	
	1/4	0,773	0,706	0,579	
	1/8	0,77	0,696	0,592	
19_1	1	0,76	0,653	0,379	3,55
	1/2	0,784	0,731	0,545	
	1/4	0,787	0,741	0,646	
	2	0,724	0,515	0,157	
20_1	1	0,766	0,627	0,306	2,4
	1/2	0,781	0,675	0,408	
	1/4	0,783	0,721	0,612	
	2	0,74	0,489	0,14	
E_1	1	0,751	0,39	0,1	1,1
	1/2	0,785	0,616	0,274	
	1/4	0,785	0,676	0,466	
	1/8	0,788	0,721	0,619	
	1/16	0,811	0,746	0,744	
3_1	1	0,737	0,686	0,627	4,53
	2	0,823	0,684	0,233	
	4	0,776	0,58	0,051	
	8	0,784	0,478	0,066	
4_1	1	0,743	0,573	0,166	1,53
	1/2	0,796	0,622	0,406	
	1/4	0,801	0,712	0,613	
	1/8	0,805	0,739	0,71	

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/mL)	ΑΡΧΙΚΗ ΔΡΡΗ	0 min	30 min	IC50
10_1	1	0,737	0,673	0,557	5,27
	1/2	0,802	0,743	0,687	
	2	0,781	0,696	0,246	
	4	0,779	0,652	0,053	
11_1	1	0,747	0,683	0,515	6,21
	1/2	0,798	0,736	0,668	
	2	0,788	0,697	0,359	
	4	0,787	0,657	0,095	
17_1	1	0,75	0,599	0,347	2,95
	1/2	0,805	0,694	0,564	
	1/4	0,8	0,724	0,668	
	1/8	0,807	0,736	0,716	
21_1	1	0,732	0,593	0,317	3,36
	1/2	0,808	0,714	0,627	
	1/4	0,79	0,724	0,624	
	1/8	0,68	0,619	0,589	
	2	0,885	0,616	0,146	
22_1	1	0,729	0,655	0,484	3,84
	1/2	0,677	0,614	0,536	
	1/4	0,674	0,628	0,61	
	2	0,791	0,692	0,132	
23_1	1	0,733	0,596	0,356	2,66
	1/2	0,677	0,576	0,434	
	1/4	0,689	0,617	0,566	
	1/8	0,686	0,653	0,644	
	2	0,795	0,635	0,12	
26_1	1	0,725	0,566	0,277	2,34
	1/2	0,701	0,592	0,395	
	1/4	0,693	0,635	0,536	
	1/8	0,685	0,632	0,58	
	2	0,687	0,326	0,085	
28_1 Σ.Ε.	1	0,734	0,688	0,536	5,36
	1/2	0,898	0,802	0,716	
	2	0,892	0,787	0,334	
	4	0,895	0,782	0,312	
29_1 Σ.Ε.	1	0,729	0,635	0,378	3,62
	1/2	0,898	0,779	0,597	
	1/4	0,898	0,827	0,759	
	2	0,9	0,821	0,37	

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/mL)	ΑΡΧΙΚΗ ΔΡΗΗ	0 min	30 min	IC50
30_1	1	0,737	0,727	0,661	6,29
	2	0,894	0,858	0,443	
	4	0,94	0,897	0,294	
31_1	1	0,741	0,549	0,292	5,6
	1/2	0,76	0,646	0,471	
	1/4	0,751	0,687	0,624	
	1/8	0,748	0,696	0,684	
39_1	1	0,762	0,608	0,475	3,53
	1/2	0,788	0,68	0,596	
	1/4	0,796	0,659	0,603	
	2	0,775	0,598	0,063	
32_1	1	0,739	0,698	0,687	5,65
	2	0,773	0,665	0,261	
	4	0,792	0,637	0,061	
	8	0,785	0,548	0,058	
38_1	1	0,781	0,636	0,179	1,93
	1/2	0,777	0,639	0,452	
	1/4	0,774	0,668	0,487	
	1/8	0,776	0,715	0,624	
41_1	1	0,781	0,694	0,556	6,42
	2	0,78	0,662	0,352	
	4	0,782	0,633	0,083	
	8	0,785	0,574	0,059	
33_1	1	0,784	0,675	0,548	5,68
	2	0,697	0,593	0,252	
	4	0,699	0,549	0,05	
	8	0,704	0,499	0,061	
35_1	1	0,789	0,662	0,386	2,88
	1/2	0,775	0,687	0,62	
	2	0,697	0,575	0,251	
	4	0,696	0,426	0,047	
40_1	1	0,777	0,695	0,618	7,26
	2	0,704	0,634	0,385	
	4	0,697	0,596	0,237	
	8	0,702	0,548	0,047	
42_1	1	0,773	0,665	0,435	3,99
	1/2	0,757	0,692	0,587	
	1/4	0,759	0,69	0,676	
	2	0,704	0,607	0,414	

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/mL)	ΑΡΧΙΚΗ ΔΡΡΗ	0 min	30 min	IC50
46_1	1	0,784	0,659	0,357	2,63
	1/2	0,757	0,675	0,49	
	1/4	0,761	0,699	0,629	
	1/8	0,775	0,73	0,704	
47_1	1	0,772	0,693	0,588	5,48
	1/2	0,764	0,713	0,666	
	2	0,743	0,634	0,237	
	4	0,707	0,562	0,052	
	8	0,704	0,47	0,045	
50_1	1	0,76	0,625	0,38	3,32
	1/2	0,766	0,689	0,517	
	1/4	0,766	0,698	0,615	
	2	0,698	0,551	0,087	
51_1	1	0,754	0,654	0,352	2,79
	1/2	0,756	0,67	0,509	
	1/4	0,759	0,704	0,626	
	2	0,699	0,593	0,054	
52_1	1	0,762	0,724	0,661	4,12
	2	0,696	0,577	0,113	
	4	0,693	0,53	0,042	
	8	0,7	0,469	0,151	
53_1	1	0,762	0,709	0,646	4,52
	2	0,71	0,578	0,099	
	4	0,709	0,52	0,052	
	8	0,708	0,464	0,056	
54_1	1	0,768	0,704	0,585	3,95
	1/2	0,79	0,732	0,714	
	2	0,706	0,586	0,063	
	4	0,7	0,532	0,056	
	8	0,706	0,417	0,049	
55_1	1	0,765	0,629	0,306	2,67
	1/2	0,758	0,66	0,447	
	1/4	0,751	0,704	0,618	
	2	0,707	0,613	0,125	
7_1	1	0,771	0,697	0,5	5,54
	1/2	0,754	0,695	0,587	
	2	0,763	0,678	0,314	
	4	0,744	0,632	0,072	
8_1	1	0,771	0,705	0,613	4,43

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/mL)	ΑΡΧΙΚΗ ΔΡΡΗ	0 min	30 min	IC50
	2	0,74	0,635	0,103	
	4	0,745	0,585	0,047	
	8	0,738	0,544	0,048	
34_1	1	0,762	0,693	0,519	5,8
	1/2	0,754	0,697	0,657	
	2	0,747	0,631	0,361	
	4	0,745	0,621	0,08	
43_1	1	0,771	0,717	0,62	5,24
	2	0,747	0,659	0,284	
	4	0,745	0,631	0,094	
	8	0,749	0,564	0,054	
Γ_1	1	0,784	0,698	0,388	2,64
	1/2	0,75	0,658	0,488	
	1/4	0,751	0,695	0,626	
	1/8	0,761	0,716	0,711	
Δ_1	1	0,784	0,712	0,458	3,91
	1/2	0,732	0,682	0,62	
	1/4	0,734	0,68	0,582	
	2	0,735	0,622	0,162	
Ζ_1	1	0,79	0,689	0,35	1,36
	1/2	0,738	0,654	0,335	
	1/4	0,7	0,644	0,497	
	1/8	0,735	0,688	0,648	
Η_1	1	0,787	0,728	0,575	7,89
	1/2	0,741	0,689	0,607	
	2	0,72	0,623	0,44	
	4	0,722	0,603	0,209	
56_1	1	0,734	0,609	0,374	3,13
	1/2	0,735	0,653	0,52	
	1/4	0,737	0,67	0,605	
	2	0,737	0,535	0,096	
57_1	1	0,747	0,61	0,319	2,14
	1/2	0,735	0,651	0,423	
	1/4	0,738	0,672	0,564	
	2	0,736	0,588	0,085	
58_1	1	0,734	0,626	0,345	3
	1/2	0,734	0,651	0,475	
	1/4	0,74	0,675	0,607	
	2	0,737	0,599	0,08	

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/mL)	ΑΡΧΙΚΗ ΔΡΡΗ	0 min	30 min	IC50
59_1	1	0,723	0,626	0,315	2,33
	1/2	0,732	0,648	0,463	
	1/4	0,729	0,679	0,605	
	2	0,741	0,582	0,089	
60_1	1	0,741	0,686	0,481	3,92
	1/2	0,769	0,704	0,594	
	2	0,753	0,56	0,175	
	4	0,756	0,388	0,12	
61_1	1	0,757	0,689	0,428	4,04
	1/2	0,767	0,711	0,547	
	2	0,76	0,607	0,285	
	4	0,767	0,485	0,115	
62_1	1	0,746	0,704	0,584	5,65
	1/2	0,755	0,715	0,65	
	2	0,753	0,695	0,401	
	4	0,774	0,689	0,227	
	8	0,749	0,579	0,175	
63_1	1	0,747	0,664	0,523	4,66
	1/2	0,768	0,711	0,57	
	2	0,757	0,566	0,309	
	4	0,757	0,467	0,125	
66_1	1	0,75	0,647	0,44	4,02
	1/2	0,775	0,667	0,499	
	1/4	0,774	0,665	0,503	
	2	0,766	0,589	0,234	
67_1	1	0,748	0,675	0,469	4,1
	1/2	0,764	0,669	0,499	
	2	0,76	0,665	0,291	
	4	0,785	0,565	0,146	
68_1	1	0,727	0,611	0,38	3,47
	1/2	0,738	0,634	0,51	
	1/4	0,738	0,667	0,613	
	2	0,818	0,59	0,168	
69_1	1	0,746	0,613	0,467	5,77
	1/2	0,772	0,688	0,595	
	2	0,775	0,61	0,322	
	4	0,784	0,516	0,14	
70_1	1	0,747	0,648	0,478	5,75
	1/2	0,774	0,68	0,578	

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/mL)	ΑΡΧΙΚΗ ΔΡΗΗ	0 min	30 min	IC50
	2	0,775	0,59	0,323	
	4	0,779	0,586	0,147	
71_1	1	0,752	0,638	0,465	3,77
	1/2	0,768	0,662	0,59	
	2	0,769	0,522	0,1	
	4	0,76	0,49	0,091	
74_1	1	0,736	0,606	0,387	3,67
	1/2	0,762	0,681	0,478	
	1/4	0,768	0,707	0,652	
	2	0,769	0,512	0,288	
75_1	1	0,728	0,629	0,379	3,27
	1/2	0,769	0,669	0,468	
	1/4	0,775	0,715	0,621	
	2	0,785	0,627	0,32	
78_1	1	0,732	0,607	0,342	2,85
	1/2	0,739	0,63	0,316	
	1/4	0,741	0,668	0,517	
	2	0,746	0,497	0,086	
79_1	1	0,73	0,627	0,209	1,4
	1/2	0,748	0,628	0,339	
	1/4	0,749	0,679	0,536	
	1/8	0,748	0,686	0,608	
80_1	1	0,729	0,686	0,649	9,65
	1/2	0,747	0,702	0,709	
	2	0,745	0,593	0,443	
	4	0,754	0,584	0,373	
	8	0,741	0,493	0,056	
81_1	1	0,73	0,669	0,567	
	1/2	0,731	0,651	0,599	8,16
	2	0,738	0,611	0,462	
	4	0,735	0,573	0,217	
	8	0,739	0,45	0,052	
82_1	1	0,883	0,735	0,403	2,58
	1/2	0,821	0,713	0,488	
	2	0,82	0,737	0,619	
	4	0,837	0,684	0,185	
83_1	1	0,733	0,694	0,665	9,73
	1/2	0,723	0,682	0,69	
	2	0,712	0,612	0,444	

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/mL)	ΑΡΧΙΚΗ ΔΡΡΗ	0 min	30 min	IC50
	4	0,718	0,555	0,23	
	8	0,719	0,487	0,05	
86_1	1	0,737	0,683	0,608	5,03
	1/2	0,723	0,631	0,606	
	2	0,723	0,534	0,218	
	4	0,724	0,322	0,048	
	8	0,726	0,199	0,051	
87_1	1	0,736	0,573	0,219	1,457
	1/2	0,748	0,536	0,35	
	1/4	0,733	0,619	0,529	
	1/8	0,736	0,634	0,591	
88_1	1	0,703	0,639	0,582	?
	1/2	0,743	0,676	0,654	
	2	0,806	0,642	0,49	
	4	0,806	0,595	0,282	
89_1	1	0,706	0,659	0,645	9,02
	1/2	0,752	0,715	0,707	
	2	0,816	0,68	0,506	
	4	0,803	0,645	0,298	
90_1	1	0,703	0,643	0,601	11,67
	1/2	0,747	0,687	0,655	
	2	0,806	0,697	0,612	
	4	0,813	0,688	0,403	
91_1	1	0,733	0,681	0,65	9,17
	1/2	0,776	0,724	0,712	
	2	0,811	0,683	0,497	
	4	0,81	0,624	0,248	
94_1	1	0,702	0,652	0,62	8,96
	1/2	0,748	0,698	0,704	
	2	0,818	0,713	0,536	
	4	0,811	0,647	0,262	
95_1	1	0,707	0,648	0,58	9,88
	1/2	0,744	0,686	0,667	
	2	0,798	0,687	0,498	
	4	0,801	0,644	0,265	
98_1	1	0,71	0,56	0,24	2,23
	1/2	0,744	0,604	0,454	
	1/4	0,756	0,649	0,594	
	1/8	0,764	0,704	0,679	

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/mL)	ΑΡΧΙΚΗ ΔΡΗΗ	0 min	30 min	IC50
99_1	1	0,706	0,516	0,301	2,35
	1/2	0,757	0,618	0,481	
	1/4	0,763	0,682	0,625	
	2'	0,794	0,52	0,295	
100_1	1	0,724	0,599	0,389	2,55
	1/2	0,742	0,653	0,552	
	1/4	0,741	0,682	0,681	
	2	0,801	0,61	0,26	
101_1	1	0,733	0,659	0,418	3,99
	1/2	0,741	0,665	0,551	
	1/4	0,749	0,719	0,631	
	2	0,796	0,598	0,203	
102_1	1	0,709	0,598	0,403	3,6
	1/2	0,751	0,678	0,518	
	1/4	0,752	0,699	0,659	
	2	0,805	0,594	0,218	
103_1	1	0,704	0,623	0,396	3,5
	1/2	0,749	0,691	0,542	
	1/4	0,768	0,718	0,676	
	2	0,807	0,638	0,244	
104_1	1	0,742	0,668	0,535	4,03
	1/2	0,752	0,676	0,645	
	2	0,811	0,586	0,1	
	4	0,815	0,543	0,074	
105_1	1	0,708	0,686	0,7	4,1
	1/2	0,758	0,736	0,756	
	2	0,794	0,62	0,276	
	4	0,792	0,553	0,064	
	8	0,804	0,43	0,072	
106_1	1	0,719	0,669	0,641	2,05
	1/2	0,749	0,711	0,729	
	2	0,813	0,588	0,136	
	4	0,8	0,489	0,06	
	8	0,8	0,373	0,069	
107_1	1	0,709	0,576	0,348	2,38
	1/2	0,753	0,64	0,528	
	1/4	0,765	0,676	0,635	
	2	0,802	0,611	0,247	

16.4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ

Από τον Πίνακα 57 λαμβάνονται οι απαραίτητες πληροφορίες για τους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 60. Τιμές απορρόφησης των δειγμάτων της ASD μεθόδου, για τον προσδιορισμό του φαινολικού φορτίου

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΑΡΑΙΩΣΗ	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	
		1	2
E_1	0,0020	0,4021	0,4041
3_1	0,0030	0,1890	0,1874
13_1	0,0030	0,3914	0,3884
35_1	0,0030	0,3160	0,3260
61_1	0,0030	0,2361	0,2286
83_1	0,0031	0,3004	0,2979
A_1	0,0021	0,2007	0,2111
11_1	0,0031	0,1807	0,1993

Πίνακας 61. Τιμές απορρόφησης των δειγμάτων της AD 35°C μεθόδου, για τον προσδιορισμό του φαινολικού φορτίου

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΑΡΑΙΩΣΗ	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	
		1	2
9_1 φ	0,0020	0,5074	0,5124
7_1 φ	0,0034	0,584	0,593
27_1 φ	0,0021	0,3111	0,3147
46_1 φ	0,0030	0,2734	0,2797
75_1 φ	0,0031	0,704	0,698
94_1 φ	0,0030	0,129	0,117
28/Σ.Ε. _1 φ	0,0020	0,6489	0,6487
Δ_1 φ	0,0031	0,1597	0,1546

Πίνακας 62. Τιμές απορρόφησης των δειγμάτων της AD 50°C μεθόδου, για τον προσδιορισμό του φαινολικού φορτίου

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΑΡΑΙΩΣΗ	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	
		1	2
2_1 φ	0,0032	0,3812	0,3769
8_1 φ	0,0031	0,3306	0,3395
23'_1 φ	0,0033	0,8460	0,8310
43_1 φ	0,0041	0,2442	0,2407
71_1 φ	0,0030	0,1491	0,1519
91_1 φ	0,0032	0,1380	0,1310
29/Σ.Ε. _1 φ	0,0031	0,3432	0,3456
Γ_1 φ	0,0031	0,2924	0,2920

Πίνακας 63. Τιμές απορρόφησης των δειγμάτων της AD 70°C μεθόδου, για τον προσδιορισμό του φαινολικού φορτίου

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΑΡΑΙΩΣΗ	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	
		1	2
5_1 φ	0,0031	0,5296	0,5339
4_1 φ	0,0021	0,3256	0,3215
18_1 φ	0,0020	0,2725	0,2759
39_1 new φ	0,0031	0,2510	0,2320
67_1 φ	0,0030	0,2767	0,2776
87_1 φ	0,0020	0,0956	0,0946
B_1 φ	0,0030	0,2599	0,2702
10_1 φ	0,0040	0,2006	0,1974

Πίνακας 64. Τιμές απορρόφησης των ανεπεξέργαστων δειγμάτων για τον προσδιορισμό του φαινολικού φορτίου

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΑΡΑΙΩΣΗ	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	
		1	2
6_1 φ	0,0020	0,3978	0,4052
Z_1 φ	0,0030	0,3880	0,5730
31_1 new φ	0,0031	0,6110	0,6240
51_1 φ	0,0030	0,1496	0,1523
79_1 φ	0,0020	0,1753	0,1668
99_1 φ	0,0030	0,3301	0,3489
H_1 φ	0,0030	0,5620	0,5410
22_1 φ	0,0031	0,1977	0,1988