



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ**



**Αξιοποίηση παραπροϊόντων ελαιουργίας για την
ανάκτηση συστατικών υψηλής προστιθέμενης αξίας
με εφαρμογή Υπερυψηλής Πίεσης και Παλμικών
Ηλεκτρικών Πεδίων**

Διπλωματική Εργασία

Μάριος Μιχαήλ Ψαριανός

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΤΑΟΥΚΗΣ ΠΕΤΡΟΣ

ΑΘΗΝΑ, 2019

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

**Αξιοποίηση παραπροϊόντων ελαιουργίας για την
ανάκτηση συστατικών υψηλής προστιθέμενης
αξίας με εφαρμογή Υπερυψηλής Πίεσης και
Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων**

Διπλωματική Εργασία

Μάριος Μιχαήλ Ψαριανός

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΤΑΟΥΚΗΣ ΠΕΤΡΟΣ
ΑΘΗΝΑ, 2019**

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Π. Ταούκη για την ανάθεση του θέματος, αλλά και για την υποστήριξη και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους Υποψήφιους Διδάκτορες Βάνα Ανδρέου και Γιώργο Δημόπουλο για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν, την υποστήριξη και την υπομονή τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων για τη φιλική τους διάθεση και τη βοήθεια που μου προσέφεραν, καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Περίληψη

Τα παραπροϊόντα της ελαιουργίας αποτελούν ένα σημαντικό πρόβλημα των Μεσογειακών χωρών, καθώς δημιουργούνται σε μεγάλες ποσότητες και σε μικρά χρονικά διαστήματα. Ένα από τα παραπροϊόντα αυτά που προκύπτει ύστερα από την απομάκρυνση του ελαίου με διφασικό σύστημα είναι το στερεό υπόλειμμα, το οποίο έχει αναγνωριστεί ως πηγή θρεπτικών συστατικών, όπως φαινολικές ενώσεις που έχουν αντιοξειδωτικές ικανότητες, καθώς και ένα μικρό ποσοστό πρωτεϊνών. Για το λόγο αυτό είναι σκόπιμο να αναπτυχθούν βέλτιστες διεργασίες ανάκτησης των συστατικών αυτών. Συνήθως, τα συστατικά αυτά απομονώνονται από το παραπροϊόν με τη μέθοδο της εκχύλισης με υγρό διαλύτη. Η διεργασία αυτή, όμως, παρουσιάζει μειονεκτήματα, καθώς μπορεί να είναι χρονοβόρα και δαπανηρή, ενώ δεν οδηγεί απαραίτητα στην απομόνωση της μέγιστης δυνατής ποσότητας των θρεπτικών συστατικών του παραπροϊόντος. Πρόσφατα έχει προταθεί η χρήση των μη θερμικών τεχνολογιών επεξεργασίας τροφίμων με στόχο την αύξηση της απόδοσης και τον περιορισμό της χρονικής διάρκειας της εκχύλισης, αλλά και της βελτίωσης της ποιότητας του εκχυλίσματος γενικότερα. Η Υπερυψηλή Πίεση (ΥΠ) και τα Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία (ΠΗΠ) αποτελούν δύο μη θερμικές διεργασίες, οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν διάρρηξη των κυττάρων του ελαιόκαρπου και να οδηγήσουν σε μείωση του χρόνου εκχύλισης και αύξηση της συγκέντρωσης των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιόκαρπου στο εκχύλισμα.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής είναι η εφαρμογή της ΥΠ και των ΠΗΠ στο στερεό παραπροϊόν για την επίτευξη της βελτιστοποίησης της εκχύλισης των θρεπτικών συστατικών από τον ελαιοπυρήνα, επιδιώκοντας την ελάττωση της διάρκειάς της και την μεγιστοποίηση της περιεκτικότητας των επιθυμητών συστατικών στα εκχυλίσματα. Τα συστατικά που μετρήθηκαν, ήταν οι φαινολικές ενώσεις, οι πρωτεΐνες, ενώ προσδιορίστηκε και η αντιοξειδωτική ικανότητα των δειγμάτων στερεού παραπροϊόντος.

Στην πρώτη πειραματική ενότητα ελέγχθηκε η επίδραση της ΥΠ (200 MPa, 20 min και 600 MPa, 5min) και των ΠΗΠ (0.5 και 1.5 kV/cm, 300 pulses) στους αλεσμένους ελαιόκαρπους πριν το στάδιο της μάλαξης. Έχει βρεθεί πως οι δύο αυτές συνθήκες έχουν τη μέγιστη επίδραση στην απόδοση και τα χαρακτηριστικά του ελαιόλαδου. Έτσι, μελετήθηκε η επίδραση των δυο τεχνολογιών ως προεπεξεργασίες στην εκχύλιση ενδοκυτταρικών συστατικών από το στερεό υπόλειμμα. Η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων ήταν χαμηλότερη από το ανεπεξέργαστο δείγμα, άρα τα εκχυλίσματα είχαν και χαμηλότερη αντιοξειδωτική δραστηριότητα, γεγονός που αποδόθηκε στο γεγονός ότι το μεγαλύτερο μέρος των φαινολικών συστατικών παρασύρθηκαν από το έλαιο στο στάδιο της φυγοκέντρωσης λόγω της διάρρηξης που υπέστησαν τα κύτταρα από την εφαρμογή των δύο τεχνολογιών πριν το στάδιο της μάλαξης. Αντίθετα, η συγκέντρωση των πρωτεϊνών ήταν μεγαλύτερη από το ανεπεξέργαστο δείγμα. Συγκεκριμένα, τα 200 MPa για 20 min προκάλεσαν αύξηση κατά 70%, ενώ το 1.5 kV/cm σε 300 παλμούς τριπλασίασε τη συγκέντρωση των πρωτεϊνών στο χρόνο έναρξης της εκχύλισης. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι πρωτεΐνες είναι υδατοδιαλυτές και δεν παρασύρθηκαν από το ελαιόλαδο.

Έπειτα πραγματοποιήθηκαν πειράματα εύρεσης των βέλτιστων συνθηκών εκχύλισης. Χρησιμοποιήθηκαν υδροαλκοολικά διαλύματα περιεκτικότητας σε αιθανόλη από 0 έως 70%, ενώ εξετάστηκε η επίδραση της θέρμανσης και του χρόνου εκχύλισης στη διεργασία.

Αποδείχτηκε πως για όλους τους μετρούμενους δείκτες, τα βέλτιστα αποτελέσματα προκύπτουν για διαλύτη περιεκτικότητας 50% σε θερμοκρασία δωματίου και χρόνο 60 min. Η θέρμανση φάνηκε να υποβαθμίζει τις πρωτεΐνες, ενώ μετά τα 60 min, οι συγκεντρώσεις των δεικτών διατηρούν σταθερή τιμή.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση των δυο τεχνολογιών ΥΠ και ΠΗΠ ως προεπεξεργασίες της εκχύλισης των ενδοκυτταρικών συστατικών από το στερεό υπόλειμμα απευθείας μετά την φυγοκέντρηση (νωπός ελαιοπυρήνας) και ύστερα από ξήρανση της υπό κενό (αφυδατωμένος ελαιοπυρήνας). Πραγματοποιήθηκε επεξεργασία με ΥΠ σε διάφορες τιμές πίεσης (100-600 MPa) και χρόνους επεξεργασίας (0-40 min) και ΠΗΠ σε διάφορες εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου (0.7-2 kV/cm) και για διάφορους παλμούς (0-5000) στη νωπό ελαιοπυρήνα (αμέσως μετά την φυγοκέντρηση). Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε πείραμα εξαγωγής του εναπομείναντος ελαίου από τον επεξεργασμένο ελαιοπυρήνα με φυγοκέντρηση σε συνθήκες 8000 rpm για χρόνο 5 min. Όσον αφορά την ΥΠ, αποδείχτηκε πως η αύξηση της τιμής, όσο και ο χρόνος της εφαρμοζόμενης πίεσης ενίσχυσαν την εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών του παραπροϊόντος. Η αντιοξειδωτική ισχύς ακολούθησε την τάση της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων, καθώς καθορίζεται κυρίως από αυτές. Τα επεξεργασμένα με τις εντονότερες συνθήκες ΥΠ δείγματα χαρακτηρίστηκαν από διπλάσια συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων, πεναπλάσια συγκέντρωση πρωτεϊνών στο χρόνο $t=0$ της εκχύλισης, σε σύγκριση με το ανεπεξέργαστο δείγμα, ενώ η επεξεργασία με ΥΠ προκάλεσε σημαντική μείωση του χρόνου εκχύλισης και αύξησε την αντιοξειδωτική ισχύ από 0.9 mM TE (για το ανεπεξέργαστο) στα 1.3 mM TE. Αξίζει να αναφερθεί ότι η αύξηση του χρόνου εφαρμοζόμενης πίεσης ως τα 10 min οδηγεί σε αύξηση των τιμών των συγκεντρώσεων των συστατικών του ελαιοπυρήνα, και κυρίως των φαινολικών ενώσεων, ενώ σε μεγαλύτερους σταθεροποιούνται, οδηγώντας σε σταθερές τιμές στις συγκεντρώσεις των συστατικών στα εκχυλίσματα μετά από 60 min εκχύλισης. Επίσης, η επεξεργασία με ΥΠ στο νωπό ελαιοπυρήνα ενίσχυσε την εξαγωγή του εναπομείναντος ελαίου. Η αύξηση του χρόνου εφαρμοζόμενης πίεσης φάνηκε να οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης, ως και 100% ύστερα από επεξεργασία με την εντονότερη συνθήκη. Όμοια και για την επεξεργασία με ΠΗΠ, η αύξηση του αριθμού των παλμών ενίσχυσε την εκχύλιση των θρεπτικών συστατικών του ελαιοπυρήνα, με την αντιοξειδωτική ισχύ να συσχετίζεται με την αυξημένη συγκέντρωση των φαινολών. Οι εντονότερες συνθήκες ΠΗΠ, δηλαδή τα 1.5 kV/cm σε 2000 παλμούς και τα 0.7 kV/cm σε 5000 παλμούς, προκάλεσαν τετραπλασιασμό της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων και πενταπλασιασμό της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών στο χρόνο $t=0$ της εκχύλισης σε σχέση με το ανεπεξέργαστο δείγμα, ενώ μείωσαν δραστικά το χρόνο εκχύλισης, επιτυγχάνοντας την απόδοση της μέγιστης συγκέντρωσης των συστατικών του ανεπεξέργαστου δείγματος πριν το χρόνο $t=0$ εκχύλισης. Επίσης οδήγησαν σε αύξηση της αντιοξειδωτικής ισχύος από 0.9 mM TE (για το ανεπεξέργαστο) στα 1.1 mM TE. Επιπλέον, η επεξεργασία με ΠΗΠ ενίσχυσε την εξαγωγή εναπομείναντος ελαίου. Συγκεκριμένα τα επεξεργασμένα δείγματα χαρακτηρίστηκαν από υψηλότερη απόδοση σε σχέση με το ανεπεξέργαστο, ενώ η αύξηση του αριθμού των παλμών προκαλεί αύξηση της απόδοσης. Τα επεξεργασμένα με τις πιο έντονες συνθήκες δείγματα χαρακτηρίστηκαν από απόδοση ίση με 8%, δηλαδή διπλάσια σε σχέση με το ανεπεξέργαστο δείγμα.

Στην τελευταία ενότητα πειραμάτων πραγματοποιήθηκε επεξεργασία με ΥΠ σε διάφορες τιμές πίεσης (100-600 MPa) και χρόνους επεξεργασίας (0-40 min) και ΠΗΠ σε διάφορες εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου (1.0-6.5 kV/cm) και για διάφορους παλμούς (0-6000) στον ξηραμένο ελαιοπυρήνα (ύστερα από ανάμιξη με το διαλύτη). Όσο εντονότερη ήταν η συνθήκη της

επεξεργασίας με ΥΠ (πίεση και χρόνος επεξεργασίας), τόσο υψηλότερη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων και πρωτεϊνών απέδιδαν τα επεξεργασμένα δείγματα, ενώ ο χρόνος εκχύλισης μειώθηκε σημαντικά. Όπως αναμένονταν, η αντιοξειδωτική συμπεριφορά των δειγμάτων έχει παρόμοια τάση με τις συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων. Παρόλα αυτά η αύξηση της τιμής της πίεσης πάνω από 400 MPa φάνηκε να έχει παρεμποδιστικό χαρακτήρα στην εκχύλιση των πρωτεϊνών, γεγονός που αποδόθηκε στην πιθανή μετουσίωσή τους. Ως βέλτιστες μπορούν να χαρακτηριστούν οι συνθήκες των 200 MPa σε χρόνο επεξεργασίας $t=0\text{min}$ και των 400 MPa σε χρόνο 10 min, καθώς μείωσαν το συνολικό πειραματικό χρόνο στα 12 min. Ομοίως, όσον αφορά την επεξεργασία με ΠΗΠ, οι εντονότερες συνθήκες (τιμή πεδίου και αριθμός παλμών) είχαν μεγαλύτερη επίδραση στα συστατικά των δειγμάτων. Οι βέλτιστες συνθήκες, που ήταν τα 5 kV/cm σε 2500 παλμούς και τα 6.5 kV/cm σε 1500 παλμούς, οδήγησε σε σημαντική αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων, άρα και της αντιοξειδωτικής ισχύος των δειγμάτων, αλλά και των πρωτεϊνών. Τέλος, προσδιορίστηκε η ποσότητα των ολικών πρωτεϊνών στον ελαιοπυρήνα και ισούται με 9.1g/100g ξ.β., ενώ -όσον αφορά τις φαινολικές ενώσεις- υπολογίστηκε ότι μετά από 60 min εκχύλισης απομονώθηκαν από το ανεπεξέργαστο δείγμα 2.6 g GAE/100g ξ.β. Επιπλέον, τα ΠΗΠ ελαχιστοποίησαν την διάρκεια της εκχύλισης, καθώς τα επεξεργασμένα με τις βέλτιστες συνθήκες δείγματα απέδωσαν την επιθυμητή συγκέντρωση τόσο των φαινολικών ενώσεων όσο και των πρωτεϊνών κατά την ανάμιξη του δείγματος με το διαλύτη χωρίς να χρειαστεί περαιτέρω εκχύλιση. Επομένως, η ΥΠ και τα ΠΗΠ θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως κατάλληλες τεχνολογίες για βιομηχανική χρήση στην αξιοποίηση του στερεού παραπροϊόντος της ελαιουργίας. Με βάση τα αποτελέσματα, αποδείχτηκε πως προκάλεσαν σημαντική ενίσχυση της εκχύλισης, αυξάνοντας τη συγκέντρωση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιοπυρήνα στα εκχυλίσματα, ενώ μείωσαν σημαντικά το χρόνο της εκχύλισης. Τέλος, η επίδραση τους φάνηκε να ήταν εντονότερη στο νωπό στερεό παραπροϊόν απ' ό,τι στο ξηραμένο.

Valorization of olive oil by-products applying High Pressure and Pulsed Electric Fields for recovery of high added value ingredients

The by-products of olive oil production process are a major problem of Mediterranean countries, because they are generated in huge quantities and in short periods of time. One of these is the olive pomace, which is the solid by-product that is generated during the stage of the removal of oil in a two-phase system. Olive pomace has been recognized as a source of high value compounds, such as phenolic compounds, which show a strong antioxidant activity, and a small amount of proteins. It is therefore deemed necessary to recover these high value compounds with the best possible way. Usually, they are isolated from the by-product, using the method of solid-liquid extraction. This process, though, has disadvantages, because it can be time consuming, expensive, while it doesn't always manage to isolate the maximum quantity of the valuable compounds. Recently the use of nonthermal processing technologies has been proposed in order to increase the yield, shorten the extraction time and improve the quality of the solid by-product in general. High Pressure (HP) and Pulsed Electric Fields (PEF) are two of the most important nonthermal technologies that can cause plant cell disruption on the olive fruits and as a result facilitate extraction by decreasing extraction time and increasing extraction yield.

The aim of this diploma thesis is the application of HP and PEF processing on the olive pomace, in order to optimize the extraction process of the high added value compounds by maximizing the extraction yield and minimizing the extraction time. The extracted compounds are phenolic compounds, proteins, carotenoids, while the antioxidant activity of the olive pomace was also measured.

In the first unit of experiments, the use of HP (200 MPa, 20 min and 600 MPa, 5min) and PEF (0.5 και 1.5 kV/cm, 300 pulses) was investigated in terms of affecting the characteristics of the olive paste, before the stage of malaxation. It was known that the selected conditions for both technologies have the greatest influence on the yield and quality attributes of olive oil. This influence was confirmed, while also examining the effect on the solid residue. The concentration of phenolic compounds was lower compared to the non-processed sample, therefore the antioxidant activity was also diminished. This result was attributed to the fact that the phenolic compounds were lost to the extracted oil during centrifugation, because of the lysis of the cells due to the non-thermal processing. On the contrary, the concentration of proteins was higher than the untreated sample. Specifically, 200 MPa-20min managed to cause a 70% increase, while 1.5 kV/cm-300pulses managed to triple the concentration of proteins at the starting time of the extraction. That increase was a result of the fact that proteins are soluble in water and could not be lost to the extracted oil during centrifugation.

The second unit of experiments was aimed at finding the optimal extraction conditions of all compounds studied. The solvent used for the solid-liquid extraction was a mixture of water and ethanol at ratios ranging from 0% to 70%. The effect of temperature and extraction time was

also studied. It was found that for every extracted compound, the optimum yield was observed for a 50% ethanol-water solution, in room temperature for 60 min. Heating proved to be detrimental to proteins and thus room temperature was used for all further experiments. The effect of extraction time was found to be minimal after 60 min of extraction, thus all further experiments were carried out to a maximum extraction time of 60 min.

Subsequently the effect of HP and PEF was studied as pretreatment of the extraction of the intracellular compounds of olive pomace right after centrifugation (fresh pomace) and after vacuum drying (dried pomace).

HP treatments were carried out at pressures 100-600 MPa and treatment times 0-40 min. PEF treatments were carried out at electric field strengths 0.7-1.5 kV/cm and number of pulses 0-5000 pulses on the fresh pomace immediately after centrifugation. Also, the remaining oil of the treated samples was recovered by using centrifugation at 8000 rpm for 5 min. Regarding HP processing it was shown that the increase of pressure and processing time assisted the extraction of phenolic compounds and proteins. The antioxidant activity followed the trend of phenolic compounds, because it was correlated with their concentration. The samples processed with the most intense HP conditions exhibited a twofold increase in the concentration of phenolic compounds and five-fold concentration of proteins at $t=0$ of the extraction. HP treatment also led to a significantly shorter extraction time and increased the antioxidant activity from 0.9 mM TE (control sample) to 1.3 mM TE. It is important to mention that the increase of HP treatment time over 10 min did not lead to a significant increase in the concentration of intracellular compounds. This is evident from the similar polyphenol and protein concentration of the extracts after 60 min of extraction time. HP treatment, also, managed to increase the yield of olive oil. The increase of processing time led to an increase of the olive oil yield, while the samples treated with the most intense conditions exhibited a twofold increase of the yield (8%). Regarding PEF processing, the increase of the field strength and the number of pulses assisted the extraction of the valuable compounds of olive pomace, with the antioxidant activity following the trend of the concentration of polyphenols. The most intense conditions, which were 1.5 kV/cm – 2000 pulses and 0.7 kV/cm – 5000 pulses caused a four-fold increase of the concentration of phenolic compounds and a five-fold increase of the concentration of proteins at extraction time $t=0$, and shortened the extraction time significantly. It was also observed that the processed samples obtained the desirable content of the valuable compounds before the beginning of the extraction. The processed samples also exhibited an increased antioxidant activity from 0.9 mM TE (control sample) to 1.1 mM TE. Similar to HP, the PEF processed samples exhibited an increase of the olive oil yield compared to the untreated sample. The increase of the number of pulses led to an increase of the yield, while the samples treated with the most intense conditions exhibited a twofold increase of the yield.

During the last experimental unit, HP (pressures 100-600 MPa, treatment times 0-40 min) and PEF (1-6.5 kV/cm, 0-6000 pulses) treatments were carried out on dried olive pomace after submersion in the extraction solvent. More intense HP processing conditions caused a bigger increase of the high value compounds, while the extraction time was shortened remarkably. As it was expected, the antioxidant activity followed the trend of the phenolic compounds. Nevertheless, the increase of pressure at a level higher than 400 MPa led to inhibition of the protein extraction. This fact was attributed to the possible denaturation of proteins. Optimum HP processing conditions proved to be 200 MPa-0min, and 400 MPa-10 min, because they managed to shorten the whole extraction time (pressure time and solid-liquid extraction time) to

12 min. Similarly, regarding the PEF processing, the more intense processing conditions (field strength and number of pulses) had a greater influence on the sample compounds. The optimum conditions (5 kV/cm-2500 pulses and 6.5 kV/cm-1500 pulses), led to a significant increase of the concentration of phenolic compounds, and therefore of the antioxidant activity. A similar trend was observed for the extracted proteins. Additionally, PEF processing achieved to minimize extraction time, because the extracts of the processed samples managed to obtain the desirable concentration even immediately after treatment, with no further extraction necessary. Finally, the total amount of the pomace's proteins was measured (9.1g/ 100g d.m.) and the total amount of the pomaces phenolic compounds, that were extracted from the non processed samples after 60 min (2.6 g GAE/100g d.m.).

To conclude, HP and PEF processing are deemed appropriate for industrial use for the valorization of the solid by-product of olive oil production process. Based on the obtained results, it was shown that these technologies assist the extraction by increasing the concentration of the pomace's intercellular compounds in the extracts, while shortening the extraction time and therefore the overall processing time in general. Finally, HP and PEF treatment proved to be more effective on the fresh samples than on the dried ones.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1	Η ελιά και η παραγωγή ελαιολάδου.....	3
1.1.	Εισαγωγή.....	3
1.2.	Ιστορικές αναφορές.....	5
1.3.	Επεξεργασία ελιάς – παραγωγή ελαιόλαδου.....	6
1.3.1.	Πλύσιμο.....	6
1.3.2.	Άλεση.....	6
1.3.3.	Μάλαξη.....	8
1.3.4.	Φυγοκέντρωση.....	10
1.3.5.	Παραλαβή ελαιόλαδου με πίεση.....	12
1.3.6.	Παραλαβή ελαιόλαδου με επιλεκτική διήθηση.....	12
1.4.	Διατροφική αξία της ελιάς και του ελαιόλαδου.....	12
1.4.1.	Μεσογειακή διατροφή.....	12
1.4.2.	Πρόληψη ασθενειών.....	13
1.5.	Απόβλητα ελαιολιπιδίων.....	14
1.6.	Αξιοποίηση στερεού αποβλήτου.....	15
1.6.1.	Εκχύλιση ωφέλιμων συστατικών.....	15
1.6.2.	Πιθανή ανάκτηση ενέργειας.....	15
1.6.3.	Άμεση αξιοποίηση για λιπάσματα.....	16
1.6.4.	Αναερόβια χώνευση.....	16
1.6.5.	Κομποστοποίηση.....	16
1.7.	Ωφέλιμα συστατικά του στερεού παραπροϊόντος.....	18
1.7.1.	Φαινολικές Ενώσεις.....	18
1.7.2.	Πρωτεΐνες.....	19
1.7.3.	Αντιοξειδωτική Συμπεριφορά.....	19
1.7.4.	Ελευρωπαΐνη.....	20
Κεφάλαιο 2	Υπερυψηλή Πίεση και Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία στην επεξεργασία ελιάς και στην αξιοποίηση των παραπροϊόντων της.....	21
2.1.	Υπερυψηλή πίεση (ΥΠ).....	21
2.1.1.	Εισαγωγή.....	21
2.1.2.	Βασικές αρχές.....	21
2.1.3.	Επίδραση πίεσης – θερμοκρασίας.....	22
2.1.4.	Περιγραφή της μεθόδου.....	22
2.1.5.	Μηχανολογικός εξοπλισμός της ΥΠ.....	23

2.1.6.	Κρίσιμες παράμετροι της διεργασίας ΥΠ.....	25
2.1.7.	Σχεδιασμός της συσκευασίας προϊόντων ΥΠ	26
2.1.8.	Πάγιο και λειτουργικό κόστος της επεξεργασίας με ΥΠ	27
2.1.9.	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου	28
2.1.10.	Εξοικονόμηση ενέργειας και νερού	28
2.1.11.	Συνδυασμός της μεθόδου με τη μέθοδο της εκχύλισης.....	28
2.2.	Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία (ΠΗΠ).....	30
2.2.1.	Εισαγωγή.....	30
2.2.2.	Ηλεκτροδιάτρηση – Μικροβιακή απενεργοποίηση.....	30
2.2.3.	Περιγραφή της μεθόδου	35
2.2.4.	Εξοπλισμός.....	36
2.2.5.	Παράμετροι που επηρεάζουν τη διεργασία	38
2.2.6.	Πλεονεκτήματα της μεθόδου	41
2.2.7.	Επίδραση της μεθόδου	42
2.3.	Μελέτες σχετικά με την εκχύλιση των ωφέλιμων συστατικών από τον ελαιοπυρήνα ...	45
Κεφάλαιο 3	Πειραματικό Μέρος – Υλικά και Μέθοδοι.....	49
3.1.	Πρώτες ύλες	49
3.2.	Πειραματική διαδικασία	49
3.2.1.	Επιλογή βέλτιστης θερμοκρασίας μάλαξης ως προς την εκχύλιση ενδοκυτταρικών συστατικών του στερεού υπολείμματος ελαιουργίας.....	49
3.2.2.	Επιλογή βέλτιστων συνθηκών εκχύλισης (θερμοκρασία-χρόνος και ποσοστό αιθανόλης) ενδοκυτταρικών συστατικών του στερεού υπολείμματος ελαιουργίας.....	50
3.2.3.	Επίδραση των ΠΗΠ και της ΥΠ (επεξεργασία σε βέλτιστες συνθήκες πριν τη μάλαξη) στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του στερεού υπολείμματος ελαιουργίας	51
3.2.4.	Επίδραση των ΠΗΠ και της ΥΠ ως προκατεργασίες στο στερεό παραπροϊόν της ελαιουργίας μετά το στάδιο της φυγοκέντρωσης στην εξαγωγή του εναπομείνοντος ελαιολάδου και στην εκχύλιση ενδοκυτταρικών του συστατικών.....	52
3.2.5.	Επίδραση των ΠΗΠ και της ΥΠ ως προκατεργασίες στο στερεό παραπροϊόν της ελαιουργίας μετά το στάδιο της ξήρανσης στην εκχύλιση ενδοκυτταρικών του συστατικών	53
3.2.6.	Εκχύλιση.....	54
3.3.	Εξοπλισμός.....	55
3.4.	Αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό των συστατικών του ελαιοπυρήνα	57
3.4.1.	Προσδιορισμός φαινολικών ενώσεων	57
3.4.2.	Προσδιορισμός πρωτεϊνών	58
3.4.3.	Προσδιορισμός αντιοξειδωτικής δράσης – μέτρηση DPPH	59

3.4.4. Προσδιορισμός της συνολικής συγκέντρωσης πρωτεϊνών στο ξηρό στερεό παραπροϊόν της ελαιουργίας.....	59
3.5. Μοντελοποίηση της μεταβολής της συγκέντρωσης των μετρούμενων συστατικών κατά τη διάρκεια της εκχύλισης	61
3.6. Στατιστική Επεξεργασία	61
Κεφάλαιο 4 Αποτελέσματα – Συζήτηση.....	62
4.1. Μάλαξη ελαιοπυρήνα και προεπεξεργασία με ΥΠ και ΠΗΠ.....	62
4.2. Εύρεση βέλτιστων συνθηκών εκχύλισης των συστατικών του ελαιοπυρήνα.....	67
4.3. Επεξεργασία στο νωπό ελαιοπυρήνα μετά τη φυγοκέντρωση.....	71
4.3.1. Επίδραση της Υπερυψηλής Πίεσης.....	72
4.3.2. Επίδραση των Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων	89
4.4. Επεξεργασία στον ξηραμένο ελαιοπυρήνα.....	96
4.4.1. Επίδραση της Υπερυψηλής Πίεσης.....	96
4.4.2. Επίδραση των Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων	113
Κεφάλαιο 5 Συμπεράσματα	127
Βιβλιογραφία.....	136
Παράρτημα	145

Εισαγωγή

Η ελιά κατέχει θέση «κλειδί» στη μεσογειακή διατροφή. Η υψηλή διατροφική της αξία είναι γνωστή και αποδίδεται στη σύστασή της, που είναι πλούσια σε φαινολικές ενώσεις, λιπαρά οξέα, τοκοφερόλες, χλωροφύλλες, καροτένια, πρωτεΐνες, κλπ. Ύστερα από τη συγκομιδή, οι ελαιόκαρποι συλλέγονται, και αφού πλυθούν και απομακρυνθούν τα φύλλα, υφίστανται άλεση, ώστε να γίνει λύση των κυττάρων. Οι αλεσμένοι καρποί μαλάσσονται, ώστε να διευκολυνθεί η απομάκρυνση του ελαίου, η οποία επιτυγχάνεται με διάφορους τρόπους, αλλά συχνότερα με φυγοκέντρηση δύο ή τριών φάσεων. Κατά τη συνολική διεργασία παράγονται παραπροϊόντα (στερεό, υγρό και φύλλα), ένα εκ των οποίων είναι και το στερεό υπόλειμμα, ο ελαιοπυρήνας.

Τα παραπροϊόντα αποτελούν μια πρόκληση για τη βιομηχανία τροφίμων και ειδικά το στερεό παραπροϊόν της ελαιουργίας, το οποίο δημιουργείται με ταχείς ρυθμούς και σε μεγάλες ποσότητες. Η διαχείριση του αποβλήτου αυτού πραγματοποιείται με διάφορους τρόπους, που στοχεύουν στην αξιοποίησή του. Ένας από τους τρόπους αυτούς είναι η εκχύλιση των θρεπτικών ενδοκυτταρικών του συστατικών, με στόχο την αξιοποίησή τους από τη βιομηχανία. Έχει αποδειχτεί ότι η ελαιοπυρήνα αποτελεί πηγή αρκετών θρεπτικών συστατικών, και κυρίως φαινολικών ενώσεων, που είναι γνωστό πως έχουν έντονη αντιοξειδωτική ισχύ.

Η εκχύλιση, όμως, έχει παρουσιάσει προβλήματα, καθώς συχνά αποτελεί χρονοβόρα διεργασία, δαπανηρή, και δεν επιτυγχάνει την μέγιστη ανάκτηση των επιθυμητών συστατικών. Έτσι, έχουν προταθεί τα τελευταία χρόνια οι μη θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας τροφίμων. Πρόκειται για τεχνολογίες που προκαλούν διάρρηξη των κυτταρικών μεμβρανών, χωρίς σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας. Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες, πάνω σε διάφορα τρόφιμα, που αποδεικνύουν την ενίσχυση της απόδοσης της εκχύλισης και της μείωσης του χρόνου διάρκειάς της λόγω της επεξεργασίας με τις τεχνολογίες αυτές.

Δύο από τις πιο σημαντικές αυτές μεθόδους επεξεργασίας είναι η Υπερυψηλή Πίεση (ΥΠ) και τα Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία (ΠΗΠ). Κατά την επεξεργασία με ΥΠ, τα δείγματα τοποθετούνται σε ένα θάλαμο διαλείποντος έργου και εφαρμόζεται υδροστατική πίεση (100-1000MPa) για ορισμένο χρονικό διάστημα. Η πίεση εφαρμόζεται ακαριαία και ομοιογενώς κατανεμημένα εντός του τροφίμου, ανεξάρτητα από τη γεωμετρία και το μέγεθος του. Θεωρείται πως η τόσο έντονη συνθήκη πίεσης προκαλεί διάρρηξη των κυτταρικών μεμβρανών του επεξεργαζόμενου δείγματος, διότι το ενδοκυτταρικό περιβάλλον έχει διαφορετική συμπιεστότητα από το εξωκυτταρικό, με αποτέλεσμα η αύξηση της πίεσης να προκαλεί αποκόλληση στην κυτταρική μεμβράνη. Κατά την επεξεργασία με ΠΗΠ, το δείγμα τοποθετείται σε θάλαμο διαλείποντος έργου, όμως μπορεί να πραγματοποιηθεί και διεργασία συνεχούς λειτουργίας, ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια και υφίσταται έντονες αυξομειώσεις της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος με μορφή παλμών. Η διεργασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα να αυξηθεί το διαμεμβρανικό δυναμικό της κυτταρικής μεμβράνης, με αποτέλεσμα το σχηματισμό πόρων,

Όσον αφορά την αξιοποίηση του στερεού παραπροϊόντος της ελαιουργίας, έχουν ξεκινήσει τα τελευταία χρόνια έρευνες πάνω στην επίδραση νέων τεχνολογιών στην εκχυλισιμότητα των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιοπυρήνα. Ύστερα από την αναγνώριση του παραπροϊόντος ως πηγή θρεπτικών συστατικών, έγιναν προσπάθειες να βελτιστοποιηθεί η

ανάκτηση των συστατικών αυτών. Έχει πραγματοποιηθεί μελέτη της επίδρασης διάφορων διεργασιών για το σκοπό αυτό, όπως οι Υπερήχοι, οι Ηλεκτρικές Εκκενώσεις Υψηλής Τάσης, τα Μικροκύματα και τα Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία.

Διαπιστώθηκε πως αρκετές από αυτές τις μελέτες εστίασαν σε ένα μικρό αριθμό ενδοκυτταρικών συστατικών, δηλαδή σε κάποιες συγκεκριμένες φαινολικές ενώσεις, ενώ τα αξιοποιήσιμα συστατικά ποικίλουν. Επιπλέον, η μελέτη που εξετάζει την επίδραση των ΠΗΠ στην εκχύλιση των συστατικών του ελαιοπυρήνα, δεν έχει γίνει προσπάθεια διερεύνησης των βέλτιστων συνθηκών επεξεργασίας, περιοριζόμενη σε σύγκριση των ΠΗΠ με άλλες τεχνολογίες. Όσον αφορά τη χρήση ΥΠ, δεν υπάρχει ολοκληρωμένη μελέτη πάνω στην επίδραση της ΥΠ στο στερεό υπόλειμμα της ελαιουργίας. Επιπλέον, διαπιστώθηκε έλλειψη στη βιβλιογραφία μελετών σε διάφορα στάδια της παραγωγής ελαιόλαδου, σε σχέση με την πιθανή διαφορετική επίδραση που μπορεί να έχουν οι τεχνολογίες αυτές στην απόδοση εκχύλισης των επιθυμητών συστατικών και του χρόνου εκχύλισης.

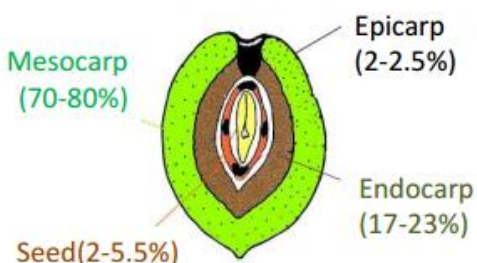
Με βάση τα παραπάνω, επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί επεξεργασία με ΥΠ και ΠΗΠ στο στερεό παραπροϊόν του διφασικού συστήματος της ελαιουργίας, με στόχο της βελτιστοποίησης της εκχύλισης, τόσο με μεγιστοποίηση της ανάκτησης των περισσότερων ενδοκυτταρικών συστατικών του παραπροϊόντος, αλλά και με ελαχιστοποίηση του χρόνου που το αποτέλεσμα αυτό θα επιτευχθεί. Στα πρώτα δύο κεφάλαια της παρούσας διπλωματικής γίνεται μια θεωρητική αναφορά στις ελιές, τα στάδια παραγωγής ελαιόλαδου και το στερεό παραπροϊόν ως προς τη σύσταση και την αξιοποίησή του, ενώ αναλύονται οι διεργασίες της ΥΠ και των ΠΗΠ ως προς τη λειτουργία τους και την επίδραση που έχουν στην ενίσχυση της διεργασίας της εκχύλισης. Στα επόμενα κεφάλαια περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που διεξήχθη και παρουσιάζονται και σχολιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων.

Κεφάλαιο 1 Η ελιά και η παραγωγή ελαιολάδου

1.1. Εισαγωγή

Η ελιά είναι ο καρπός του ελαιόδεντρου (*Olea europaea*, *Oleaceae*) που αναπτύσσεται στο εύκρατο κλίμα της Μεσογειακής λεκάνης. Τα ελαιόδεντρα ήταν αξιόπιστες πηγές τροφίμων για χιλιάδες χρόνια και εξαπλώθηκαν σε ολόκληρη την περιοχή της Μεσογείου. Κάθε Μεσογειακή χώρα έχει τις δικές της μοναδικές ποικιλίες, με μερικούς σπρωρώνες ηλικίας εκατοντάδων ετών. Οι επιτραπέζιες ελιές είναι ένα παραδοσιακό ελληνικό προϊόν και ένα από τα πιο σημαντικά συστατικά της μεσογειακής διατροφής.

Ο ελαιόκαρπος αποτελείται από δύο μέρη το ενδοκάρπιο και το περικάρπιο. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.1.1, το περικάρπιο περιλαμβάνει τη φλούδα και το μεσοκάρπιο μέρος, δηλαδή τη σάρκα και την πούλπα, ενώ το ενδοκάρπιο περιλαμβάνει το κουκούτσι. Η σύσταση της πούλπας και του πυρήνα παρουσιάζονται αναλυτικά στους Πίνακες 1.1β και 1.1γ. Η πούλπα περιέχει κυρίως μέταλλα, το μεσοκάρπιο αποτελείται κυρίως από υγρασία και δευτερευόντως από πρωτεΐνες και σάκχαρα, ενώ το κουκούτσι από λιπίδια και πρωτεΐνες.



Εικόνα 1.1.1: Τα μέρη του ελαιόκαρπου

Η ωρίμανση της ελιάς αποτελείται από τρία στάδια (Εικόνα 1.1.2). Κατά το πρώτο στάδιο η ελιά είναι σκληρή, το χρώμα της είναι πράσινο και χαρακτηρίζεται άγουρη. Κατά το δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται η ωρίμανση της ελιάς και το χρώμα της αρχίζει να σκουραίνει. Το δεύτερο στάδιο θεωρείται το ιδανικό για συγκομιδή. Κατά το τρίτο και τελευταίο στάδιο, η ελιά θεωρείται πλέον ώριμη, το χρώμα της είναι μαύρο και είναι πιο φτωχή σε φαινολικές ενώσεις σε σχέση με το δεύτερο στάδιο. (Gunstone, 2011)

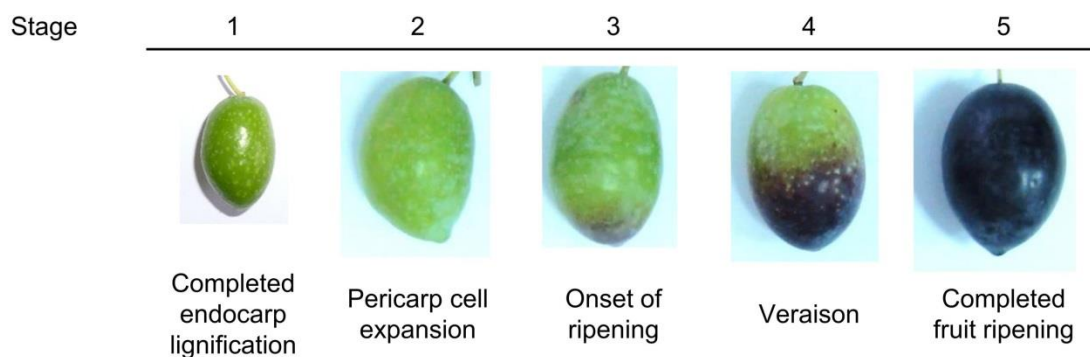
Πίνακας 1.1α: Σύσταση μεσοκάρπιου μέρους του ελαιόκαρπου % ανά βάρος (Kiritsakis, 1987)

Constituent	Spanish (average)	Greek (average)
Moisture	63.9	66.7
Oil	21.0	22.9
Protein (%N x 6.25)	1.2	0.3
Ash	0.8	1.3
Sugars	3.5	8.8 ^a
Crude fiber	1.6	
Other	7.1	

^a Carbohydrate (by difference)

Πίνακας 1.1.1β: Σύσταση του ενδοκάρπιου του ελαιόκαρπου (g/ 100 wt) (Kiritsakis, 1987)

Constituent	Content
Lipid	37.40
Carbohydrate	33.30
Protein (%N x 6.25)	21.94
Moisture	4.60
Ash	2.20
Phosphorus	0.32
Calcium	0.20
Iron	0.02
Magnesium	0.02



Εικόνα 1.1.2: Στάδια ωρίμανσης της ελιάς

Εμπορικώς, το μεσοκάρπιο είναι το πιο σημαντικό μέρος ελαιόκαρπου. Κατά την ωριμότητα, το νερό και το έλαιο αποτελούν το 85-90% του βάρους του πολτού. Το κύριο σάκχαρο του πολτού είναι η γλυκόζη, που συνοδεύεται από φρουκτόζη. Η σύστασή του φαίνεται αναλυτικά στον Πίνακα 1.1α Σακχαρόζη, μαννόζη και γαλακτόζη έχουν επίσης ανιχνευθεί σε ορισμένες περιπτώσεις καλλιεργειών. Επιπλέον, μια ποικιλία φαινολικών ενώσεων έχει βρεθεί στον πολτό

ελιάς. Καφεϊκό οξύ και φερουλικό οξύ είναι μεταξύ των απλούστερων από αυτά. (Kiritsakis,1987)

Πίνακας 1.1. 1γ: Σύσταση των μετάλλων της πούλπας σε ppm (Kiritsakis, 1987)

Constituent	Content
Calcium	386
Chlorine	683
Iron	14
Magnesium	192
Manganese	2
Phosphorus	188
Potassium	3642
Sodium	48
Zinc	7

1.2. Ιστορικές αναφορές

Αρκετά λεξικά της αρχαίας ελληνικής γλώσσας δίνουν πληροφορίες σχετικά με την προέλευση της λέξης «έλαια». Όσον αφορά την καλλιεργούμενη ελιά, η παράδοση την αναφέρει ως καθαρά ελληνικό δέντρο θεϊκής προέλευσης. Η πατρίδα του ελαιόδεντρου ήταν η Αθήνα, στην οποία δόθηκε από τη σοφή θεά Αθηνά, μαζί με το όνομα και την προστασία της. Ιστορικά, η ελιά έχει παίξει πολύ σημαντικό ρόλο στη λεκάνη της Μεσογείου. Τα φύλλα του ελαιόδεντρου *Olea europaea*, μέλος της οικογένειας *Oleaceae*, έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στη λαϊκή ιατρική σε περιοχές γύρω τη Μεσόγειο Θάλασσα και τα νησιά που βρίσκονται εκεί.

Τα κυριότερα συστατικά των φύλλων ελιάς είναι η ελευρωπαΐνη, η λιποστρωδία, η διμεθυλολευροπενίνη και το ολεοζίδιο, καθώς και φλαβονοειδή και διάφορες επιπλέον φαινολικές ενώσεις (καφεϊκή οξύ, τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη). Η ελευρωπαΐνη (*oleuropein*) συναντάται με ποικίλες ελληνικές αποδόσεις, όπως ελαιοπαΐνη, ελαιοευρωπεΐνη, ελαιοευρωπαΐνη, ολευρωπαΐνη, ολευρωπεΐνη, με επικρατέστερη την «ελευρωπαΐνη». Οι αντιμικροβιακές ιδιότητες των μορίων των φυτών ήταν γνωστές για μεγάλο χρονικό διάστημα και το εμπορικό δυναμικό για τη χρήση τους έχει συζητηθεί εκτενώς. Οι καρποί και τα φύλλα της ελιάς (*Olea europaea* L.) περιέχουν μια σειρά ενώσεων που αντιπροσωπεύουν έναν πολυχημικό μηχανισμό άμυνας έναντι μικροβίων και εντόμων. (Preedy, 2010)

1.3. Επεξεργασία ελιάς – παραγωγή ελαιόλαδου

1.3.1. Πλύσιμο

Πρώτα γίνεται ο καθαρισμός και η διαλογή των καρπών, που περιλαμβάνει απομάκρυνση ξένων προσμίξεων και φύλλων. Η απομάκρυνση αυτή συχνά επιτυγχάνεται με μεταφορικές ταινίες και ανεμιστήρες. Υποχρεωτικά η αποφύλλωση του καρπού θα γίνει πριν το πλύσιμό του, διότι τα βρεγμένα φύλλα δε μπορούν ν' αποβληθούν από τον καρπό, ούτε και με την χρήση πολύ δυνατού ρεύματος αέρα. Η αποφύλλωση του καρπού γίνεται από ειδικά μηχανήματα, που μπορεί να είναι ενσωματωμένα στο πλυντήριο των ελιών ή να είναι τελείως αυτοτελή. Στη συνέχεια ακολουθεί το πλύσιμο του καρπού με καθαρό νερό. Η απομάκρυνση των φύλλων είναι σημαντική, καθώς η παρουσία τους μπορεί να υποβαθμίσει την ποιότητα του ελαιόλαδου. Επιπλέον, επειδή τα φύλλα περιέχουν χλωροφύλλη - ουσία λιποδιαλυτή - μεταφέρουν αυτή στο έλαιο κι έτσι, αυτό αποκτά έντονο πράσινο χρώμα. Είναι πολύ σημαντικό να φτάνει ο καρπός στη δεξαμενή πλύσεως, όσο δυνατόν περισσότερο απαλλαγμένος από ξένες ύλες. (Γαλαζούλας,2003)

1.3.2. Άλεση

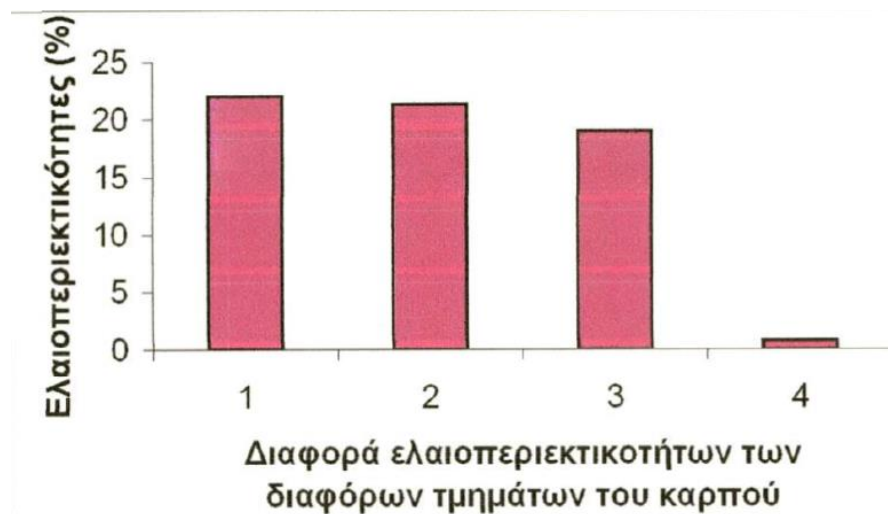
Ο ελαιόκαρπος, μετά την πλύση του, θα πρέπει να υποβληθεί σε σπάσιμο (άλεση), και στη συνέχεια σε μάλαξη, προκειμένου να μετατραπεί σε ομοιογενή, κατά το δυνατόν, πούλπα, (ελαιοζύμη). Η ελαιοζύμη με φυγοκέντριση αποδίδει το λάδι της, που είναι το τελικό προϊόν για την ελαιουργία. Η άλεση είναι το πρώτο στάδιο της καθαυτής επεξεργασίας του καρπού, αφού η έκπλυση και η αποφύλλωσή του, είναι προπαρασκευαστικά. Οι ελιές αλέθονται με το κουκούτσι. Ο ελαιόκαρπος, είναι από τους λίγους καρπούς που περιέχει σ' όλη του τη μάζα, κυρίως όμως στο μεσοκάρπιο, λάδι υπό τη μορφή διακριτών σταγονιδίων. Κάθε κύτταρο του μεσοκαρπίου περιέχει δύο τύπους σταγόνες:

- Τις χονδρές σταγόνες που είναι διεσπαρμένες στο χυμοτόπιο
- Τα λεπτότατα σταγονίδια, που απαντούν διάσπαρτα στην κολλοειδή μάζα του κυτταροπλάσματος.

Το έλαιο και των δυο κατηγοριών θεωρείται «δεσμευμένο» από τους ιστούς, όσο ο ελαιόκαρπος παραμένει ακέραιος. Με την άλεση του καρπού επιδιώκεται η μετατροπή του «δεσμευμένου» ελαίου σε «ελεύθερο», έτσι ώστε οι σταγόνες του να μπορούν να συνενωθούν και να δώσουν τη συνεχή ελαιούχα φάση, η οποία θα διαχωριστεί από την ελαιοζύμη με φυγοκέντριση, μαζί με τα φυτικά υγρά. Οι ελιές συνθλίβονται, συνήθως με το κουκούτσι, για να σπάσουν τα κύτταρα και να απελευθερωθεί το έλαιο.

Πρέπει ν' αναφερθεί εδώ, ότι δε μεταπίπτει στην κατάσταση του «ελεύθερου» ελαίου όλο το έλαιο, που περιέχει ο καρπός πριν από την άλεση, και τούτο, γιατί ένα μέρος απ' αυτό μένει κλεισμένο στα κύτταρα, που δεν έχουν διανοιχτεί κατά τη διάρκεια της άλεσης, ένα άλλο μέρος μένει διάσπαρτο στο κολλοειδές σύστημα του κυτταροπλάσματος επειδή τα σταγονίδια με την άλεση και τη μάλαξη δε μπόρεσαν να συνενωθούν σε σταγόνες μεγαλύτερες κι ένα τρίτο μέρος γαλακτοματωποιείται με τα φυτικά υγρά.

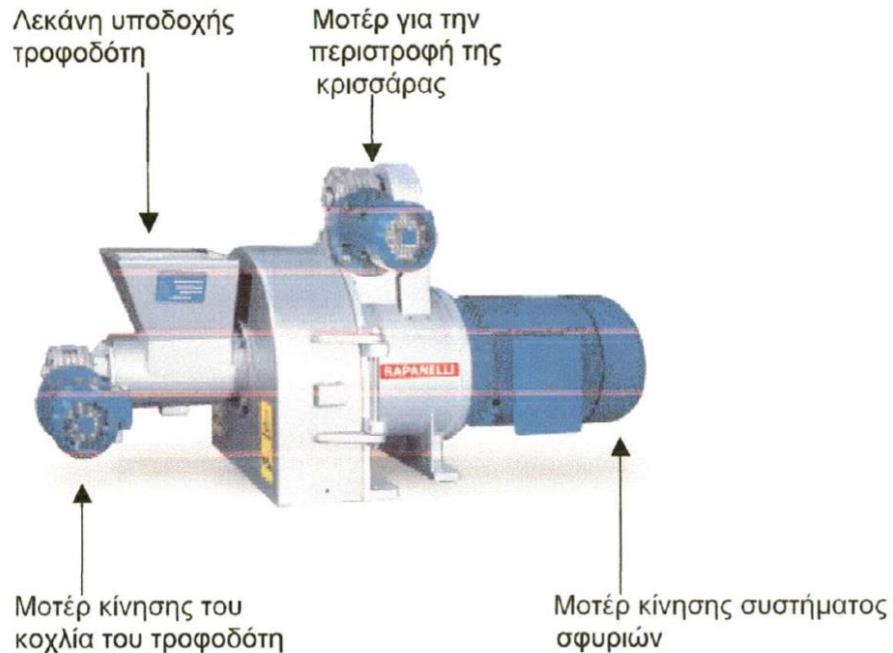
Στην Εικόνα 1.3.2.1 απεικονίζονται οι ελαιοπεριεκτικότητες του καρπού συνολικά, των διαφόρων τμημάτων του και το έλαιο που παραλαμβάνεται μετά από την επεξεργασία του ελαιοκάρπου.



Εικόνα 1.3.2.1: Σύγκριση μεταξύ συνολικής ελαιοπεριεκτικότητας καρπού, ελαιοπεριεκτικότητας περικαρπίου, βιομηχανικής εξάντλησης κι ελαιοπεριεκτικότητας ενδοκαρπίου. Όπου: (1) Ελαιοπεριεκτικότητα καρπού (22%), (2) Ελαιοπεριεκτικότητα περικαρπίου (21,252%), (3) Βιομηχανική εξάντληση (18,92%) και (4) Ελαιοπεριεκτικότητα ενδοκαρπίου (0,748%) (Γαλαζούλας, 2003)

Η μετατροπή αυτή του καρπού σε ελαιοζύμη γίνεται από ένα σφυρόμυλο, που διαθέτει οκτώ (8), αρθρωτά σφυριά, τα οποία περιστρέφονται στο εσωτερικό ενός διάτρητου κόσκινου, (κρισάρα), κι αλέθουν τον καρπό στον επιθυμητό, κάθε φορά, βαθμό λειοτρίβησης. (Εικόνα 1.3.3.2)

Οι σφυρόμυλοι είναι πλέον αυτοί, που χρησιμοποιούνται στα σύγχρονα, φυγοκεντρικού τύπου, ελαιοουργεία, γιατί καταλαμβάνουν ελάχιστο χώρο και η ωριαία τους απόδοση είναι αρκετά υψηλή. (Γαλαζούλας, 2003,)



Εικόνα 1.3.3.2: Απεικόνιση σφαιρόμυλλου(Γαλαζούλας,2003)

Ένας, επιπλέον, τρόπος άλεσης είναι οι πετρόμυλοι, οι οποίοι πλέον έχουν αντικατασταθεί λόγω του υψηλού τους κόστους και της ασυνεχούς τους λειτουργίας. (Vossen, 2007)

1.3.3.Μάλαξη

Έπειτα πραγματοποιείται η μάλαξη, η οποία βοηθάει στη συνένωση των μικρών σταγονιδίων του ελαίου σε μεγαλύτερες σταγόνες, ώστε να διαχωριστούν πιο εύκολα, γεγονός που την καθιστά και το σημαντικότερο στάδιο της διεργασίας.

Με τη μάλαξη:

- Συνενώνονται τα σταγονίδια μικρής διαμέτρου που βρίσκονται στο έλαιο , δημιουργώντας μεγαλύτερες σταγόνες, οι οποίες αποχωρίζονται εύκολα είτε με εκπίεση, είτε με φυγοκέντρωση.
- Αποδιοργανώνονται τα κολλοειδή συστήματα λαδιού - φυτικών υγρών, που δυσκολεύουν πολύ το διαχωρισμό του ελαίου.

Τα μηχανήματα που χρησιμοποιούνται για τη μάλαξη της ελαιοζύμης, είναι οι μαλακτήρες, οι οποίοι μαλάσσουν, (ζυμώνουν), την ελαιοζύμη, πριν αυτή οδηγηθεί προς φυγοκέντρωση. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη μάλαξη η πάστα αναμιγνύεται με περιστρεφόμενη έλικα με πτερύγια, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.3.3.1. (Γαλαζούλας,2003)



Εικόνα 1.3.3.1: Μαλακτήρας, όπου διακρίνονται ο άξονας και τα πτερυγία

Όλοι οι μαλακτήρες πλέον κατασκευάζονται από ανοξείδωτο χάλυβα (το εσωτερικό της τμήμα τουλάχιστον), κι έχουν διπλά τοιχώματα, διαμέσου των οποίων κυκλοφορεί ζεστό νερό. Το νερό είναι απαραίτητο, γιατί τότε η μάλαξη γίνεται πιο αποτελεσματικά και σε σύντομο χρόνο.. Πολλοί παράγοντες επιδρούν κι επηρεάζουν, σε σημαντικό βαθμό, την μάλαξη κι επομένως την ποσότητα και την ποιότητα του παραγομένου ελαίου. Οι παράγοντες που έχουν σχέση με την κατασκευή του μαλακτήρα, αυτοί είναι:

- Το είδος των πτερυγίων
- Ο τρόπος διάταξης των πτερυγίων πάνω στον άξονα περιστροφής
- Η ταχύτητα περιστροφής των πτερυγίων

Οι άλλοι δυο σημαντικότεροι παράγοντες (ή μεταβλητές θα μπορούσαν να θεωρηθούν), που επηρεάζουν τη μάλαξη της ελαιοζύμης, είναι:

- Η διάρκεια μάλαξης
- Η θερμοκρασία μάλαξης

Άλλωστε, εμπειρικά, έχει παρατηρηθεί, ότι η αύξηση της θερμοκρασίας μάλαξης, αλλά και η παράταση του χρόνου μάλαξης, ευνοεί τις υψηλότερες αποδόσεις σε ελαιόλαδο

Επίσης, έχουν παρατηρηθεί τα εξής:

- Όσο περισσότερο μαλάσσεται η ελαιοζύμη, τόσο πιο μαλακή και ομοιογενής γίνεται
- Όσο περισσότερο διαρκεί η μάλαξη, τόσο περισσότερο «απελευθερώνεται» το έλαιό της
- Κατά την διάρκεια της μάλαξης αυξάνεται, αν και σε μικρότερο βαθμό, η θερμοκρασία της ελαιοζύμης, ακόμα και χωρίς την κυκλοφορία ζεστού νερού στα διπλά τοιχώματα του μαλακτήρα

- Παράταση του χρόνου μάλαξης επιδρά και στην ποιότητα, αλλά και στην ποσότητα του παραγομένου ελαιολάδου
- Παράταση του χρόνου μάλαξης, συνεπάγεται μείωση της πυκνότητας της ελαιοζύμης και βελτίωση της ρεολογικής συμπεριφοράς της (Γαλαζούλας,2003)

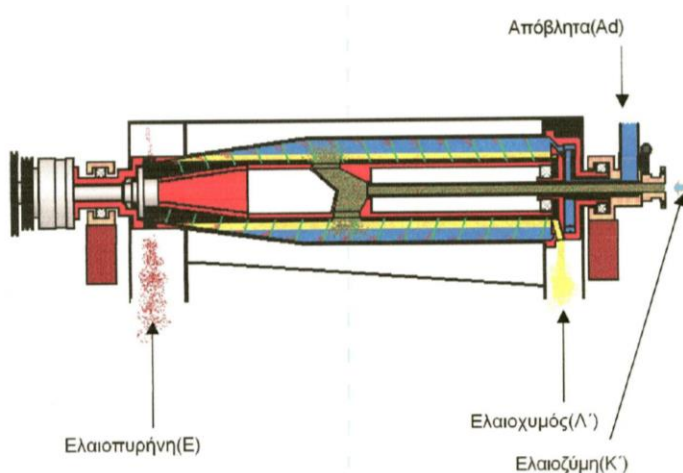
1.3.4. Φυγοκέντρωση

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος διαχωρισμού του ελαιόλαδου είναι η φυγοκέντρωση δύο ή τριών φάσεων. Οι σύγχρονοι φυγοκεντρικοί διαχωριστήρες (decanters) είναι μεγάλοι και οριζόντιοι (βλ. Εικόνα 1.3.4.1) και διαχωρίζουν το λάδι από τα στερεά και το νερό σε πολύ μικρό χρόνο. Η φυγόκεντρος δύναμη κινεί τα βαρύτερα στερεά υλικά προς τα έξω, ένα ελαφρύτερο στρώμα νερού σχηματίζεται στη μέση, με το ελαφρύτερο στρώμα λαδιού στο εσωτερικό. Σε ένα τριφασικό σύστημα, προστίθεται νερό για να κάνει την πάστα να ρέει γύρω από τον φυγοκεντρωτή. Το Decanter διαχωρίζει την ελαιοζύμη σε τρεις χωριστές φάσεις:

- Το στερεό υπόλειμμα (ή ελαιοπυρήνα)
- Το ελαιόλαδο
- Τα φυτικά υγρά

Το Decanter συγκροτείται ουσιαστικά από τρία βασικά τμήματα:

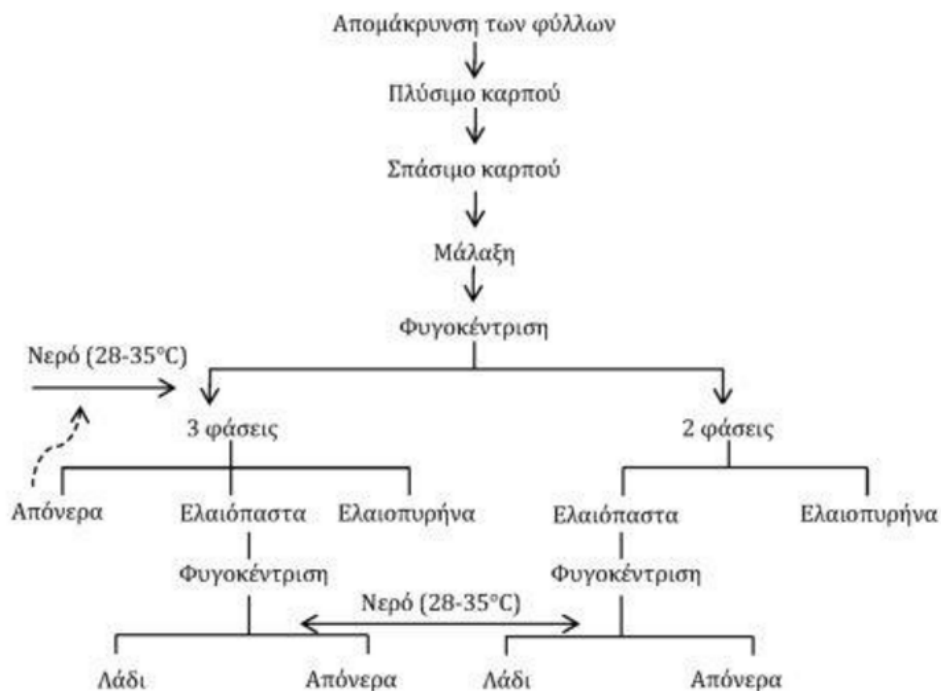
- Το τύμπανο (ή ταμπόουρο), σχήματος κύλινδρο - κολουροκωνικό
- Τον άξονα περιστροφής
- Τον κοχλία



Εικόνα 1.3.4.1:Εγκάρσια τομή κατά μήκος του άξονα περιστροφής του φυγοκεντρωτή (Decanter) (Γαλαζούλας,2003)

Το τύμπανο περιστρέφεται γύρω απ' τον οριζόντιο άξονα με φυγόκεντρο δύναμη μεγαλύτερη κατά 2.000 - 3.000 φορές από τη δύναμη της βαρύτητας,(3.000 - 4.000rpm). Συνδεδεμένος με

τον οριζόντιο άξονα είναι και ο κοχλίας, που περιστρέφεται, σε άλλα Decanter κατά την ίδια φορά με το τύμπανο και σ' άλλα κατ' αντίθετη φορά, αλλά πάντα με ελαφρώς λιγότερες στροφές. Η ελαιοζύμη παρόλη την την προκατεργασία δεν είναι ομοιογενής κι έτσι τα τρία κύρια συστατικά της μέρη, δηλ. οι στερεές ύλες, τα φυτικά υγρά κι ο ελαιούχος μούστος, που έχουν διαφορετικό ειδικό βάρος, εκτοξεύονται σε διαφορετικές αποστάσεις από τον άξονα περιστροφής. Οι στερεές ύλες, που περιέχουν μεγάλο ποσοστό υγρασίας, εκτοξεύονται αρχικά προς τα τοιχώματα του τυμπάνου και απαλλάσσονται απ' το μεγαλύτερο ποσό της υγρασίας τους αποτελώντας τον ελαιοπυρήνα, (ή στερεό υπόλειμμα). Τ' άλλα δυο συστατικά σχηματίζουν δυο ομόκεντρους δακτυλίους, σε διαφορετική απόσταση από τον άξονα περιστροφής Αυτό συμβαίνει λόγω της διαφοράς τους στο ειδικό βάρος. Πιο κοντά προς τον άξονα περιστροφής είναι ο δακτύλιος του λαδιού και μεταξύ ελαίου και στερεών υλών, είναι ο δακτύλιος των φυτικών υγρών. Συμπερασματικά, πρέπει να αναφερθεί, ότι η καλή λειτουργία ενός Decanter εξαρτάται από τον αριθμό στροφών του τυμπάνου, τις διαστάσεις του τυμπάνου, (D : εσωτερική διάμετρος, L : μήκος) και το σωστό διαχωρισμό φυτικών υγρών, στα σημεία εξόδου τους από το τύμπανο. Το διφασικό σύστημα χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια και αποτελεί παραλλαγή του συστήματος τριών φάσεων. Στο διφασικό σύστημα χρησιμοποιούνται επίσης μεγάλες συσκευές φυγοκέντρησης, που περιστρέφονται σε ένα οριζόντιο άξονα, με το έλαιο να διαχωρίζεται από τα υπόλοιπα συστατικά της ελιάς (πούλπα, νερό), τα οποία έπειτα εξέρχονται μαζί. (Γαλαζούλας,2003, Vossen,2007) Στην Εικόνα 1.3.5.2 παρουσιάζεται αναλυτικό διάγραμμα ροής της διεργασίας παραγωγής ελαιόλαδου που περιλαμβάνει και το σύστημα δύο φάσεων και το σύστημα τριών φάσεων.



Εικόνα 1.3.5.2: Διάγραμμα ροής της ελαιουργίας που περιλαμβάνει τα συστήματα δύο και τριών φάσεων φυγοκέντρησης

1.3.5. Παραλαβή ελαιόλαδου με πίεση

Η μέθοδος αυτή αναφέρεται στην άσκηση πίεσης σε συστοιχία φίλτρων που εναλλάσσονται με μεταλλικούς δίσκους.

Ειδικός δοσομετρητής τοποθετεί τον ελαιοπολτό σε ελαιοδιαφράγματα (πλαστικά-nylon- ή από κοκκοφοίνικα) που με τη σειρά τους τοποθετούνται σε κινητές λεκάνες που έρχονται στην κατάλληλη υποδοχή του πιεστηρίου. Ο ελαιοπολτός εκτίθεται σε πιέσεις που φθάνουν σταδιακά τα 300-500 kg/cm², ανάλογα με χαρακτηριστικά του ελαιοκαρπού όπως η ωριμότητα ή ο τύπος του. Με τη μέθοδο της διπλής συμπίεσης, ο ελαιοπολτός πιέζεται διαδοχικά σε δύο πιεστήρια. Το πρώτο χρησιμοποιεί περίπου τη μισή πίεση σε σχέση με το δεύτερο. Τέτοιου είδους πιεστήρια είναι δυνατό να κρατήσουν μέχρι 500 kg ελαιοπολτού ανά πίεση. Μία διεργασία πίεσης διαρκεί ως και 2 ώρες. Με την συμπίεση του ελαιοπολτού, διαχωρίζεται η υγρή φάση, που τη συνθέτουν, το λάδι, τα φυτικά υγρά και τα νερά της έκπλυσης. Γενικά, η διεργασία της πίεσης συνδέεται με ελαιόλαδο υψηλής ποιότητας λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας η οποία είναι αναγκαία για την εξαγωγή. Εντούτοις, το ελαιόλαδο που προκύπτει εξαρτάται πολύ από τις συνθήκες υγιεινής κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Εάν το πιεστήριο δεν κρατιέται το καθαρότερο δυνατό κατά τη διεργασία, τότε η ποιότητα του εξαγόμενου ελαιόλαδου θα είναι κατώτερη λόγω της επαφής του με παλαιά και ήδη οξειδωμένα σωματίδια. Η διεργασία της πίεσης με υδραυλικά πιεστήρια είναι δαπανηρή λόγω ανάγκης χειρωνακτικής εργασίας και υλικών για τους ελαιοδιαχωρητές. (Λοιζίδης, 2009)

1.3.6. Παραλαβή ελαιόλαδου με επιλεκτική διήθηση

Η αρχή της μεθόδου αυτής είναι ότι από την ελαιοζύμη, το έλαιο μόνο θα προσκολληθεί στο μέταλλο. Το μηχάνημα διαθέτει λεπίδες από ανοξείδωτο ατσάλι που βυθίζονται στην πάστα. Το έλαιο που έχει προσκολληθεί στάζει από τις λεπίδες σε ένα ξεχωριστό δοχείο και τα στερεά και το νερό μένουν πίσω. Πέρα από την πολυπλοκότητά του, ο μηχανισμός απαιτεί συχνό καθαρισμό και συντήρηση. (Vossen, 2007)

1.4. Διατροφική αξία της ελιάς και του ελαιόλαδου

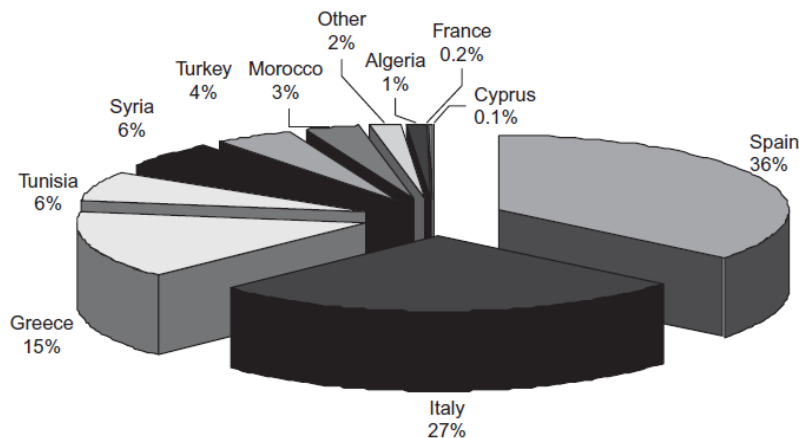
1.4.1. Μεσογειακή διατροφή

Η μεσογειακή διατροφή ορίστηκε αρχικά ως η διατροφή που παρατηρήθηκε σε ορισμένες από τις περιοχές, στις οποίες καλλιεργείται η ελιά στην Μεσόγειο, στις αρχές της δεκαετίας του 1960, η οποία υπογραμμίζει τον βασικό ρόλο του ελαιόλαδου. Αν και υπήρξε συζήτηση στο πλαίσιο της επιστημονικής κοινότητας σχετικά με τον αποδεκτό ορισμό, τα σημαντικά χαρακτηριστικά έχουν οριστεί από εμπειρογνώμονες στον τομέα. Το κοινό πρότυπο είναι μια διατροφή πλούσια σε φυτικά τρόφιμα, με βάση την οποία η κύρια πηγή λίπους προέρχεται από το ελαιόλαδο, με αποτέλεσμα μια υψηλή αναλογία μονοακόρεστου προς κορεσμένο λίπος. Το ελαιόλαδο τοποθετείται ως αναπόσπαστο χαρακτηριστικό της μεσογειακής διατροφής. Παρόλα αυτά, υπάρχουν τεράστιες γεωγραφικές διαφορές στην προμήθεια ελαιόλαδου μεταξύ των μεσογειακών χωρών. Έτσι η περιγραφή της προσφοράς ελαιόλαδου σε

περιφερειακό επίπεδο μπορεί να προσφέρει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τις διακυμάνσεις στα διατροφικά πρότυπα.

Εκτός από σημαντικές γεωγραφικές διαφορές, αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι έχουν πραγματοποιηθεί σημαντικές χρονικές αλλαγές στα τρόφιμα των μεσογειακών χωρών κατά τη διάρκεια των τελευταίων 3-4 δεκαετιών. Όσον αφορά το ελαιόλαδο, υπάρχουν διαφορές στην προσφορά και την κατανάλωσή του, αλλά οι αλλαγές αυτές δεν είναι ίδιες σε κάθε μεσογειακή χώρα.

Οι χώρες έχουν οριστεί ως μεσογειακές χρησιμοποιώντας τον ευρύ ορισμό ότι έχουν γεωγραφική επαφή με τη Μεσόγειο Θάλασσα. Περιλαμβάνουν πέντε Ευρωπαϊκές χώρες της Μεσογείου, δηλαδή Ισπανία, Γαλλία, Ιταλία, Ελλάδα, Κύπρο και δέκα αφρικανικές ή ασιατικές χώρες, δηλαδή Μαρόκο, Αλγερία, Τυνησία, Λιβύη, Αίγυπτος, Λίβανος, Συρία, Ισραήλ, Ιορδανία και Τουρκία. (Preedy et al,2010) Στην Εικόνα 1.4.1.1 φαίνεται η ποσοστιαία παραγωγή ελαιόλαδου των μεσογειακών χωρών:



Εικόνα 1.4.1.1: Παραγωγή παρθένου ελαιόλαδου στις μεσογειακές χώρες, 2004-2006 ποσοστιαία μέση παραγωγή παραγόμενων τόνων. Άλλες μεσογειακές χώρες: Λιβύη, Λίβανο, Ισραήλ και Ιορδανία . (Preedy et al,2010)

1.4.2. Πρόληψη ασθενειών

Οι κύριες μη μεταδοτικές παθήσεις είναι οι καρδιαγγειακές παθήσεις. Υψηλά απόλυτα ποσοστά θνησιμότητας από οξύ έμφραγμα του μυοκαρδίου εξακολουθούν να υπάρχουν και σε πολλές ανεπτυγμένες χώρες. Αλλά, χαμηλή συχνότητα παρατηρείται σε αρκετές χώρες της Νότιας Ευρώπης, και συγκεκριμένα σε χώρες όπως η Γαλλία, η Ισπανία, η Ελλάδα, η Ιταλία και η Πορτογαλία, οδηγώντας σε υψηλότερο προσδόκιμο ζωής στις μεσογειακές περιοχές σε σύγκριση με τις χώρες της Βόρειας Ευρώπης ή τις ΗΠΑ. Η μεσογειακή διατροφή (Med-Diet) έχει προταθεί ότι συντελεί σε υψηλότερο προσδόκιμο ζωής με έναν από τους κύριους προστατευτικούς παράγοντες, το παρθένο ελαιόλαδο που διατηρεί όλα τα λιπόφιλα συστατικά του φρούτου, την α-τοκοφερόλη, και φαινολικές ενώσεις με ισχυρό αντιοξειδωτικό και αντιφλεγμονώδη χαρακτήρα. (Preedy et al,2010)

Μελέτες αναφέρουν την επίδραση της κατανάλωσης ελαιόλαδου στη μείωση της χοληστερίνης λόγω της οξειδωσης των LDL (low density lipoproteins) (Andrikopoulos et al., 2002, Cicero et al., 2008) και την αύξηση ως HDL (high density lipoproteins) (Hernaes et al,2014, Mensink et al,1987)

Επίσης έχει φανεί ότι η κατανάλωση ελιάς μπορεί να έχει πιθανό ρόλο στη μείωση του κινδύνου κακοήθειας, και ειδικά του καρκίνου του μαστού(Elamin et al, 2013) και του στομάχου και επίσης του καρκίνου των ωοθηκών, του παχέος εντέρου και του ενδομητρίου.

Έχουν προταθεί μηχανισμοί για τις ευνοϊκές δράσεις του ελαιόλαδου. Μεταξύ αυτών, υπάρχουν πειραματικά στοιχεία για την επιρροή την ορμονική κατάσταση, τη δομή της κυτταρικής μεμβράνης και των διαδρομών μεταγωγής σήματος στη γονιδιακή έκφραση και το ανοσοποιητικό σύστημα. Έχει προταθεί από τους Colomer et al (2006) ότι η μοριακή εξήγηση σχετικά με τις αντικαρκινικές δράσεις του ελαιόλαδου μπορεί να αφορά την ικανότητα του ελαϊκού οξέος να ρυθμίζει συγκεκριμένα τα γονίδια που σχετίζονται με τον καρκίνο. Περιγραφικές μελέτες (Menendez et al., 2006)έδειξαν ότι η μεσογειακές χώρες στις οποίες υπάρχει σχετικά υψηλή κατανάλωση του ελαιόλαδου έχουν χαμηλότερη συχνότητα εμφάνισης καρκίνου και θνησιμότητα σε σύγκριση με άλλες περιοχές. Μια μελέτη, στην οποία τα περιστατικά καρκίνου του παχέος εντέρου συσχετίστηκαν με την κατανάλωση ελαιόλαδου κατέδειξαν στατιστικά αντίστροφη συσχέτιση μεταξύ της πρόσληψης ελαιόλαδου και της εμφάνισης καρκίνου του παχέος εντέρου (Schwartz et al., 2004).

1.5. Απόβλητα ελαιοτριβείων

Η βιομηχανία ελαιόλαδου είναι πολύ σημαντική στις μεσογειακές χώρες, τόσο από την άποψη του πλούτου σε πρώτες ύλες όσο και της παράδοσης. Η Ισπανία είναι ο κύριος παραγωγός παγκοσμίως, ακολουθούμενος από την Ιταλία, Την Ελλάδα, την Τουρκία, τη Συρία και την Τυνησία. Ως εκ τούτου, η περιοχή αυτή επηρεάζεται ιδιαίτερα από τη ρύπανση των αποβλήτων ελιάς. Ωστόσο, πολλές άλλες χώρες όπως η Αργεντινή, η Αυστραλία και η Νότια Αφρική γίνονται αναδυόμενοι παραγωγοί από τότε που προωθούν εντατικής καλλιέργειας ελιές. Η παραγωγή ελαιόλαδου παράγει μεγάλες ποσότητες αποβλήτων που μπορεί να έχουν μεγάλες επιπτώσεις στο περιβάλλον της γης και του νερού λόγω της υψηλής φυτοτοξικότητάς τους. Υπάρχει, λοιπόν, η ανάγκη για κατευθυντήριες γραμμές για τη διαχείριση αυτών των αποβλήτων μέσω τεχνολογιών που ελαχιστοποιούν τις περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις και οδηγούν σε βιώσιμη χρήση των πόρων.

Τα απόβλητα των ελαιοτριβείων γενικά είναι υγρά και στερεά. Τα υγρά απόβλητα προέρχονται κυρίως από την τριφασική φυγοκέντρηση και αποτελούνται από το νερό που υπάρχει φυσικά στους καρπούς και το νερό που χρησιμοποιείται στα διάφορα στάδια της εξαγωγής του ελαίου. Κάποιοι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι: η εξάτμιση, η χρήση ως οργανικό λίπασμα, η κομποστοποίηση και η εξαγωγή χρήσιμων συστατικών.

Το στερεό απόβλητο είναι το υπόλειμμα της ελιάς (ελαιοπυρήνας) που απομένει μετά την διαδικασία παραγωγής του λαδιού. Λόγω της περιεκτικότητάς του σε ωφέλιμα συστατικά μελετάται η αξιοποίησή του για ζωοτροφές, λίπασμα,, πιθανόν για περαιτέρω εξαγωγή ελαίου με οργανικούς διαλύτες όπως το εξάνιο, η αιθανόλη και η μεθανόλη, κλπ. Τα συστατικά αυτά είναι κυρίως οι φαινολικές ενώσεις. (Roig et al, 2006)

1.6. Αξιοποίηση στερεού αποβλήτου

1.6.1. Εκχύλιση ωφέλιμων συστατικών

Το TPOMW (two phase olive mill waste), δηλαδή το απόβλητο ελαιουργίας δύο φάσεων, έχει προταθεί ως υπόστρωμα χαμηλού κόστους για την παραγωγή πολύτιμων ενώσεων. Έτσι, μελετήθηκε η οικονομική σκοπιμότητα της εκχύλισης των συστατικών αυτών από την TPOMW, παρουσιάζοντας θετικά αποτελέσματα. Το TPOMW είναι μια δυνητικά πλούσια πηγή μιας μεγάλης ποικιλίας φαινόλων με μεγάλη ποικιλία βιολογικών δραστηριοτήτων. Έχει αποδειχτεί ότι τα απορρίμματα ελαιτριβείων είναι πλούσια σε πολυφαινόλες και τυπικά περιέχουν μεγάλο μέρος των συνολικών φαινόλων του ελαιόκαρπου. Υδροξυτυροσόλη, τυροσόλη, ελευρωπαΐνη και καφεϊκό οξύ είναι τα μείζονα φαινολικά συστατικά. Ευρύς αριθμός επιστημονικών άρθρων αποδεικνύει την αντιοξειδωτική, καρδιοπροστατευτική, αντιμικροβιακή, αντιυπερτασική και αντικαρκινογόνο δραστηριότητα αυτών των ενώσεων, οι οποίες θα μπορούσαν να χρησιμοποιούνται σε βιομηχανίες φαρμάκων, καλλυντικών και τροφίμων. Νέες τεχνολογίες έχουν αναπτυχθεί για τη βελτίωση των μεθόδων εξαγωγής τους. (Roig et al, 2006)

Τα ωφέλιμα συστατικά του TPOMW αναλύονται περαιτέρω σε επόμενη ενότητα αυτού του κεφαλαίου.

1.6.2. Πιθανή ανάκτηση ενέργειας

Μετά τη δεύτερη φυγοκέντρηση, η πάστα ελιάς χρησιμοποιείται συνήθως ως καύσιμο με στόχο να αποκτήσει θερμική ή ηλεκτρική ενέργεια μέσω της καύσης. Ανάλογα με την ειδική εφαρμογή του παραγόμενου βιοκαυσίμου, διαφορετικές θερμοχημικές τεχνολογίες μετατροπής του OMSW (olive mill solid waste), δηλαδή του στερεού αποβλήτου ελαιουργίας, έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία και εφαρμόζονται ήδη, όπως όπως πυρόλυση, αεριοποίηση και συν - καύση με ορυκτά καύσιμα.

1.6.2.1. Πυρόλυση

Η πυρόλυση διαφόρων τύπων στερεών αποβλήτων ελαιτριβείων έχει διερευνηθεί διεξοδικά. Μελετήθηκε η επίδραση των διαφόρων παραμέτρων (δηλαδή, θερμοκρασία, ταχύτητα θέρμανσης, μέγεθος σωματιδίων, ροή αερίου συντελεστής, σύνθεση πρώτης ύλης, κλπ.) στις αποδόσεις του προϊόντος πυρόλυσης και αξιολογήθηκε επίσης η ποιότητά τους. Βρέθηκε ότι η συνολική παραγωγή αερίου μίγματος CO, CO₂ και CH₄ αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η περιεκτικότητα σε υγρά έφθασε το μέγιστο 35% κατά βάρος στους 450-550 °C, ενώ η απόδοση 35%. Η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης οδηγεί σε αύξηση υγρού κλάσματος, το οποίο μπορεί να οφείλεται στο μεγαλύτερο μέρος των αντιδράσεων αποσύνθεσης της λιγνίνης. Μια αύξηση στην μη υδατική φάση υγρών προϊόντων παρατηρήθηκε με αύξηση του χρόνου παραμονής, η οποία μπορεί να αποδοθεί στις δευτεροβάθμιες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια του μεγαλύτερου χρόνου παραμονής. Τελικά, παρατηρήθηκε μείωση του υδατικού κλάσματος κατά την τροφοδοσία με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία.

Η καταλυτική πυρόλυση στερεών αποβλήτων ελιάς έχει επίσης διερευνηθεί σε πολλές δημοσιευμένες μελέτες. Η χρήση καταλυτών σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλεί μια αυξημένη μετατροπή των υγρών ενώσεων σε αέρια, ενώ η χρήση τους σε χαμηλές θερμοκρασίες,

προκαλεί την αντίδραση ασταθών υδρογονανθράκων και συνεπώς υγρών προϊόντων. (Christophorou et al, 2015, Roig et al, 2006)

1.6.2.2. Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση των στερεών αποβλήτων της ελιάς αναδεικνύεται ως μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική μέθοδος για την παραγωγή καθαρής ενέργειας, συμβάλλοντας στις προσπάθειες μετριασμού του φαινομένου του θερμοκηπίου. Βέλτιστη θερμοκρασία αεριοποίησης έχει αποδειχτεί ότι είναι οι 900 °C. Έχουν διεξαχθεί πειράματα σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με χρήση ατμού. Αποδείχτηκε ότι υψηλές θερμοκρασίες (περίπου 900-1000 °C) και μεγάλοι χρόνοι παραμονής (120-960 s) ευνόησαν την παραγωγή αερίου και την αύξηση της περιεκτικότητάς του σε H₂. (Christophorou et al, 2015)

1.6.2.3. Αποτέφρωση

Στη βιβλιογραφία, πολλά έχουν αναφερθεί σχετικά με την καύση του στερεού αποβλήτου ελαιτριβείου για παραγωγή ενέργειας. Τα απόβλητα ελιάς είτε καίγονται μόνα ή σε συνδυασμό με άλλα καύσιμα, κυρίως άνθρακα. Τα αποτελέσματα της καύσης του στερεού κλάσματος έδειξαν ευνοϊκή συμπεριφορά καύσης των πυρήνων ελιάς και του υπολειμματικού πυρηνόξυλου, με κατάλληλη απόδοση και μειωμένη παρουσία των άκαυστων υλικών. Από την άλλη πλευρά, χαμηλότερες αποδόσεις παρατηρούνται κατά την καύση του πολτού. (Christophorou et al, 2015, Roig et al, 2006)

1.6.3. Άμεση αξιοποίηση για λιπάσματα

Το TPOMW έχει αξιοποιηθεί στην απευθείας τροποποίηση του εδάφους λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή συγκέντρωση καλίου, τις χαμηλές οικονομικές του τιμές και ότι παράγεται κοντά στις περιοχές αξιοποίησής του και επομένως δεν απαιτείται μεταφορά. Παρ' όλα αυτά, η εμπειρία έχει δείξει ότι, αν και είναι λιγότερο φυτοτοξικό από τα υπόλοιπα λύματα, προκαλεί μεγάλη ανισορροπία, καθώς τροποποιεί τον κύκλο του αζώτου στο έδαφος με τον υψηλό λόγο C / N. Συνίσταται το άζωτο να προστεθεί σε λιπάσματα μαζί με το TPOMW και επισημαίνεται η αύξηση του διαθέσιμου K στο έδαφος. (Regni et al, 2017, Roig et al, 2006)

1.6.4. Αναερόβια χώνευση

Το βιοαέριο (μίγμα CH₄ και CO₂), καθώς επίσης και η μερικώς σταθεροποιημένη οργανική ύλη μπορεί να ληφθεί μέσω αναερόβιας πέψης. Το βιοαέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην απόκτηση ενέργειας και βιολογικής ύλης, ενώ μπορεί να εφαρμοστεί και ως βελτιωτικό εδάφους. Έχει προταθεί η παραγωγή βιοαερίου από τον φλοιό της ελιάς και διαπιστώθηκε ότι η περιεκτικότητα σε μεθάνιο ήταν στην περιοχή των 75-80%. Ωστόσο, έχει αναγνωριστεί το υψηλό επίπεδο των φαινολικών ενώσεων ως περιοριστικός παράγοντας. (Roig et al, 2006)

1.6.5. Κομποστοποίηση

Η κομποστοποίηση είναι μια διαδικασία βιοχημικής αερόβιας αποικοδόμησης οργανικών αποβλήτων. Υπό κατάλληλες συνθήκες έχει τρεις διαδοχικές φάσεις: α) την αρχική φάση ενεργοποίησης, β) θερμοφιλικής φάσης που αναγνωρίζεται από μια ξαφνική αύξηση της θερμοκρασίας, και γ) μεσοφιλική φάση, όπου τα οργανικά υλικά ψύχονται στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι μεταβολικές δραστηριότητες παράγουν θερμότητα που οδηγεί σε φυσικοχημικές μεταβολές της οργανικής ύλης. Η μετατροπή της ύλης προκαλείται από τις ενζυμικές δραστηριότητες των εξειδικευμένων μικροβιακών πληθυσμών.

Οι χημικές ουσίες (δηλ. άζωτο, φώσφορο και ιχνοστοιχεία), τα οποία αποτελούν το πιο ενεργό μέρος του λιπάσματος, επηρεάζουν θετικά τη δομή, τη γονιμότητα και την παραγωγικότητα του εδάφους του περιβάλλοντος, και έτσι θεωρούνται κρίσιμα για τη γεωργική παραγωγή. Το κομπόστ ως εναλλακτικό λίπασμα έχει μια σειρά πλεονεκτημάτων, δεδομένου ότι: βελτιώνει τη σταθερότητα του εδάφους, ενισχύει την ανταλλαγή κατιόντων, αυξάνει τη μικροβιακή δραστηριότητα, και ενισχύει την υποβάθμιση των παρασιτοκτόνων και άλλων συνθετικών οργανικών ενώσεων.

Το κομπόστ που παράγεται από τα απόβλητα ελαιοτριβείων θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στη γεωργία ως φιλικός προς το περιβάλλον, βελτιωτής ποιότητας εδάφους. Τα απόβλητα ελαιοτριβείων μπορούν να κομποστοποιηθούν είτε καθαρά είτε ύστερα από ανάμιξη με άλλα απόβλητα, όπως απόβλητα από μαλλί και άχυρου σίτου, φύλλα ελιάς, τα υποπροϊόντα ρυζιού, φλοιός από σουσάμι, κοπριά κ.ά.

Πρόσφατη έρευνα έχει επισημάνει τις πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις που έχουν οι φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια κομποστοποίησης. Παράγοντες όπως η θερμοκρασία, το pH, η ηλεκτρική αγωγιμότητα (ΕΚ), υγρασία, η πυκνότητα, το πορώδες, το μέγεθος σωματιδίων, το οργανικό φορτίο σε άνθρακα (C), η αναλογία άνθρακα προς άζωτο (C / N), και η παροχή οξυγόνου, έχουν αποδειχθεί βασικοί παράγοντες για τη βελτίωση της κομποστοποίησης δεδομένου ότι ρυθμίζουν τις συνθήκες για τη μικροβιακή ανάπτυξη καθώς επίσης και για την ανάπτυξη και την αποσύνθεση των οργανικών ουσιών. (Chowdbury et al, 2013)

1.7. Ωφέλιμα συστατικά του στερεού παραπροϊόντος

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα συστατικά του ελαιοπυρήνα, με βάση ποικίλες βιβλιογραφικές αναφορές, οι οποίες συνοψίζονται από τους Roig et al (2006). Στη συνέχεια αναλύονται περαιτέρω εκείνες που αφορούν την παρουσία διπλωματική εργασία.

Πίνακας 1.7α: Σύσταση ελαιοπυρήνα βάσει ποικίλων αναφορών, που συνοψίζονται από τους Roig et al (2006) n.d., not determined, (a) Baeta-Hall et al (2005), (b) Albuquerque et al (2004), (c) Vlyssides et al (2004), (d) Cayuela (2004), (e) Saviozzi et al (2001), (f) Cegarra et al (2000), (g) Ordonez et al (1999), (h) Madejon et al (1998)

Parameters	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
Humidity (%)	61.8	64	57	64.5	65	64	49.6	71.4
pH (H ₂ O)	4.9	5.32	n.d.	5.23	5.4	5.5	6.8	5.19
EC (dS m ⁻¹)	1.78	3.42	n.d.	5.24	n.d.	3.47	1.2	2.85
OM (%)	97.4	93.3	98.5	94.3	95.4	91.6	60.3	94.5
C _{OT} /N _T	53	47.8	59.7	49.3	29.3	42	32.2	46.6
N _T (g/kg)	10.5	11.4	10.0	11.3	18.5	13.5	11.0	9.7
P (g/kg)	n.d.	1.2	0.5	0.9	n.d.	1.4	0.3	1.5
K (g/kg)	n.d.	19.8	6.3	24.3	n.d.	15.9	29.0	17.1
Ca (g/kg)	n.d.	4.5	2.6	n.d.	n.d.	2.3	12.0	4.0
Mg (g/kg)	n.d.	1.7	n.d.	n.d.	n.d.	0.9	1.0	0.5
Na (g/kg)	n.d.	0.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.2	1.0
Fe (mg/kg)	n.d.	614	n.d.	526	n.d.	769	2600	1030
Cu (mg/kg)	n.d.	17	n.d.	17	n.d.	21	13	138
Mn (mg/kg)	n.d.	16	n.d.	13	n.d.	20	67	13
Zn (mg/kg)	n.d.	21	n.d.	18	n.d.	27	10	22
Lignine (%)	41.2	42.6	19.8	47.5	n.d.	46.8	n.d.	35
Hemicellulose (%)	n.d.	35.1	15.3	38.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cellulose (%)	n.d.	19.4	33.7	17.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Lipids (%)	3.76	12.1	10.9	18.0	11.0	12.7	n.d.	8.6
Protein (%)	n.d.	7.2	6.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Carbohydrates (%)	n.d.	9.6	19.3	9.6	12.7	10.4	n.d.	n.d.
Phenols (%)	0.54	1.4	2.4	1.2	2.1	0.5	n.d.	n.d.
Pb, Cd, Cr, Hg (mg/kg)	n.d.	n.d.	n.d.	<5	n.d.	n.d.	n.d.	<1

1.7.1. Φαινολικές Ενώσεις

Φαινόλες ονομάζονται οι ενώσεις που έχουν τουλάχιστον ένα βενζολικό δακτύλιο και ένα ή περισσότερα υδροξύλια στον δακτύλιο αυτό. Οι φαινόλες είναι πολικές ενώσεις, κατά κανόνα υδατοδιαλυτές, ελάχιστα λιποδιαλυτές και με έντονη αντιοξειδωτική δράση. Οι φαινολικές ενώσεις βρίσκονται κυρίως στον καρπό, αλλά και στα φύλλα της ελιάς που δεν απομακρύνθηκαν στο στάδιο της αποφύλλωσης και κατέληξαν να αλέθονται με τον καρπό. (Keceli et al,2001)

Η παρουσία φαινολικών ενώσεων στις επιτραπέζιες ελιές μπορεί να ποικίλει ως προς την ποιότητα και ποσότητα, ανάλογα με τις μεθόδους επεξεργασίας, καλλιέργειες, αρδευτικές πρακτικές και την ωρίμανση. Οι σημαντικότερες αλλαγές στο φαινολικό κλάσμα οφείλονται στην ανάπτυξη του καρπού της ελιάς και την αύξηση της τυροσόλης και της υδροξυτυροσόλης. Οι κυριότερες φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν στις επιτραπέζιες ελιές είναι τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη και ολεανολικό οξύ. Η συγκέντρωση αυτών των ενώσεων εξαρτάται από τον βαθμό ωρίμανσης και τη μέθοδο επεξεργασίας του ελαιόλαδου. Οι κύριες φαινολικές ενώσεις στις ελιές είναι η ελευρωπαΐνη και η υδροξυτυροσόλη.

Έχει αποδειχθεί ότι οι φαινόλες έχουν έντονη αντιοξειδωτική συμπεριφορά, λόγω των ελευθέρων ριζών υδρογόνου που μπορούν να δώσουν, ενώ η αντιοξειδωτική τους συμπεριφορά μπορεί να ευνοήσει στην άμυνα του οργανισμού απέναντι σε ασθένειες που σχετίζονται με το οξειδωτικό στρες. Ανήκουν στην κατηγορία των φυσικών αντιοξειδωτικών. Πολλές μελέτες δείχνουν την αντιοξειδωτική ικανότητα των πολυφαινολών σε σχέση με οξειδωτικές αλλοιώσεις που οφείλονται σε ελεύθερες ρίζες και άλλες αντιδραστικές ουσίες. Η πρόσληψη φαινολικών ενώσεων είναι επωφελής για την ανθρώπινη υγεία λόγω του γεγονότος ότι η αντιοξειδωτική τους δράση έχει συσχετιστεί με χαμηλότερο κίνδυνο στεφανιαίας καρδιακής νόσου, κάποιων τύπων καρκίνου, φλεγμονής, αλλά και με αναστολή του παράγοντα ενεργοποίησης αιμοπεταλίων. (Preedy et al,2010)

1.7.2. Πρωτεΐνες

Οι διάφορες λειτουργίες που παρατηρούνται στους οργανισμούς γίνονται χάρη στις πρωτεΐνες. Ο δε βιολογικός τους ρόλος καθορίζεται κάθε φορά από την τρισδιάστατη δομή τους που είναι συνέπεια της αλληλουχίας των αμινοξέων, η οποία και ξεκινά από την πρωτοταγή δομή.

Όπως άλλα βιολογικά μακρομόρια (π.χ. οι πολυσακχαρίτες, τα λιπίδια, και νουκλεϊκά οξέα) έτσι και οι πρωτεΐνες είναι απαραίτητες για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς και συμμετέχουν σε κάθε διαδικασία μέσα στα κύτταρα. Πολλές πρωτεΐνες δρουν ως ένζυμα που καταλύουν τις βιοχημικές αντιδράσεις, και είναι ζωτικής σημασίας στο μεταβολισμό. Άλλες πρωτεΐνες έχουν δομικές ή μηχανικές λειτουργίες, όπως οι πρωτεΐνες του κυτταρικού σκελετού, οι οποίες συμβάλλουν στη διατήρηση της μορφής των κυττάρων. Οι πρωτεΐνες είναι επίσης σημαντικές στη διακυτταρική επικοινωνία, τη δράση του ανοσοποιητικού συστήματος, τον σχηματισμό κυτταρικών ιστών, και τον κυτταρικό κύκλο.

Οι πρωτεΐνες είναι απαραίτητα συστατικά στη διατροφή μας, δεδομένου ότι τα ζώα δεν μπορούν να συνθέσουν όλα τα αμινοξέα, αλλά πρέπει να τα λάβουν από τα τρόφιμα. Μέσω της διαδικασίας της πέψης, τα ζώα αποικοδομούν την πρωτεΐνη στα ελεύθερα αμινοξέα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρωτεϊνική σύνθεση.

Έχει αποδειχθεί πως στον πυρήνα της ελιάς περιέχονται πρωτεΐνες με βάση τον Πίνακα 1.7.2α. (Kiritsakis et al,1987)

1.7.3. Αντιοξειδωτική Συμπεριφορά

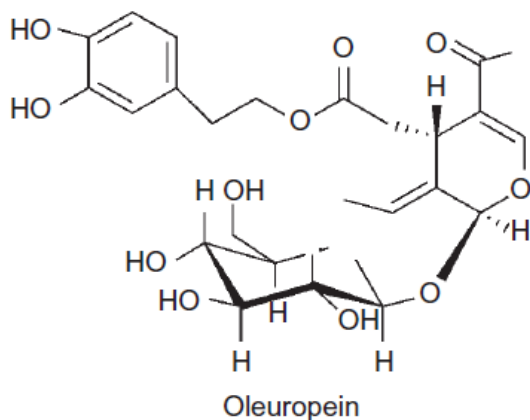
Υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη χρήση φυσικών αντιοξειδωτικών ως βιοενεργά συστατικά στα τρόφιμα. Τα ευεργετικά αποτελέσματα που έχουν δίαιτες πλούσιες σε φρούτα και λαχανικά σε σχέση με καρδιαγγειακές παθήσεις και ορισμένες μορφές καρκίνου έχουν αποδοθεί εν μέρει στο αντιοξειδωτικά που περιέχονται στα τρόφιμα αυτά, και ιδιαίτερα τις φαινολικές ενώσεις. Οι πολυφαινόλες είναι τα πιο άφθονα αντιοξειδωτικά στη διατροφή του ανθρώπου και ανήκουν στην κατηγορία των φυσικών αντιοξειδωτικών.

Πρόσφατες αναφορές (Andrikopoulos et al., 2002, Soler-Rivas et al., 2000)έδειξαν συγκεκριμένα τις αντιοξειδωτικές ιδιότητες των κύριων πολυφαινολών που υπάρχουν στα εκχυλίσματα ελαιόλαδου.Ο σχηματισμός ελευθέρων ριζών συνδέεται με το φυσικό μεταβολισμό

αερόβιων κυττάρων. Η κατανάλωση οξυγόνου οδηγεί στη δημιουργία μιας σειράς των ελεύθερων ριζών οξυγόνου. Η αλληλεπίδραση αυτών των ριζών με τα μόρια λιπιδίων παράγουν νέες ρίζες, υδροϋπεροξειδία και διαφορετικά υπεροξειδία. Αυτή η ομάδα ριζών (υπεροξειδίο, υπεροξειδία υδροξυλίου και λιποειδών) μπορεί να αλληλοεπιδράσει με τα βιολογικά συστήματα σε μια σαφή κυτταροτοξικό τρόπο. (Preedy et al,2010)

1.7.4.Ελευρωπαΐνη

Ανακαλύφθηκε το 1908 στο ελαιόλαδο, και πήρε το χαρακτηριστικό της όνομα από την ελιά (*Olea europaea*). Το 1960 βρέθηκε ότι το μόριό της αποτελείται από γλυκόζη, μια φαινολική ουσία την υδροξυτυροσόλη και ένα οξύ που είναι γνωστό ως ελενολικό οξύ (elenolic acid). Η δομή του μορίου φαίνεται στην Εικόνα 1.7.4.1. Το οξύ αυτό ήταν ήδη γνωστό (λαμβάνονταν από ελιές με μέθοδο που είχε πατενταριστεί στις ΗΠΑ) και είχε προταθεί από το 1962 ως φάρμακο κατά της υπέρτασης. Κατά την παραγωγή του ελαιόλαδου μέρος της ελευρωπαΐνηςυδρολύεται (δηλ. διασπάται σε άλλα μόρια με προσθήκη νερού) και έτσι παράγονται ενώσεις που προσδίδουν στο ελαιόλαδο την πικρή του γεύση και ορισμένες άλλες χαρακτηριστικές γεύσεις και αρώματα. Επίσης οι παραγόμενες αντιοξειδωτικές ουσίες παίζουν σημαντικό ρόλο στον περιορισμό της οξειδωσης των λιπαρών του ελαιόλαδου (τάγγισμα). Λειτουργεί συνεργιστικά με άλλα αντιοξειδωτικά του ελαιόλαδου, όπως η τυροσόλη, η υδροξυτυροσόλη, το σκουαλένιο, η α-τοκοφερόλη (βιταμίνη Ε) και το ελαϊκό οξύ μειώνοντας τις οξειδωτικές βλάβες και το οξειδωτικό stress των οργανισμών που εκτίθενται στο οξυγόνο.



Εικόνα 1.7.4.1:Δομή μορίου ελευρωπαΐνης(Preedy et al,2010)

Τα προϊόντα από την ελιά αποτελούν πλούσια πηγή πολυφαινολών, όπως η ελευρωπαΐνηςκαι τα παράγωγά της, όπως η υδροξυτυροσόλη, τα οποία έχουν την ικανότητα να «καθαρίζουν» τις ελεύθερες ρίζες και να αναστέλλουν την οξειδωση λιποπρωτεϊνών χαμηλής πυκνότητας. Οι δίαιτες πλούσιες σε πολυφαινόλες συνιστώνται σήμερα για την πρόληψη της αθηροσκλήρωσης. Η ελευρωπαΐνηέχει υψηλή αντιοξειδωτική δράση in vitro, «καθαρίζει» τα ανιόντα υπεροξειδίου, τις ρίζες υδροξυλίου και αναστέλλει την αναπνευστική έκρηξη ουδετερόφιλων και υποχλωριώδων όξινων ριζών

Η κλινική έρευνα έχει τεκμηριώσει σαφώς το ρόλο των ελεύθερων ριζών στις καρδιακές βλάβες και στην εξέλιξη της καρδιαγγειακής νόσου. Το οξειδωτικό στρες μπορεί να είναι το

αποτέλεσμα ισχαιμίας του μυοκαρδίου, οξείας βλάβης ισχαιμίας-επαναιμάτωσης, ενδοθηλιακής βλάβης, όπως καθώς και οξείας ή χρόνιας οξειδωτικής βλάβης, όπως στην περίπτωση της καρδιοτοξικότητας της ανθρακυκλίνης. (Preedy et al,2010)

Κεφάλαιο 2 Υπερυψηλή Πίεση και Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία στην επεξεργασία ελιάς και στην αξιοποίηση των παραπροϊόντων της

2.1. Υπερυψηλή πίεση (ΥΠ)

2.1.1.Εισαγωγή

Η αρχή λειτουργίας της έγκειται στη διάρρηξη των εξωτερικών τοιχωμάτων κυττάρων λόγω της πολύ μεγάλης πίεσης που ασκείται σε αυτά (100 – 1000 MPa). Λόγω της διαφορετικής συμπιεστότητας που έχει το εξωκυτταρικό και το ενδοκυτταρικό περιβάλλον, με αύξηση της πίεσης προκαλείται αποκόλληση της κυτταρικής μεμβράνης. Η πίεση που ασκείται στα τρόφιμα είναι υδροστατική με αποτέλεσμα να μην αλλοιώνεται η εμφάνιση του τρόφιμου εξαιτίας μηχανικής πίεσης. Η έκθεση του τρόφιμου στην πίεση αυτή γίνεται για ελεγχόμενο χρόνο και θερμοκρασία. Με την εφαρμογή ΥΠ, επιτυγχάνεται μείωση του μικροβιακού φορτίου και της ενζυμικής δραστηριότητας, ενώ περιορίζεται σημαντικά η αλλοίωση των θρεπτικών και οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του τρόφιμου. Τρόφιμα που επεξεργάζονται με αυτόν τον τρόπο έχει δειχθεί να διατηρούν την αρχική φρεσκάδα, το άρωμα, τη γεύση τους και οι αλλαγές στο χρώμα είναι ελάχιστες. Σε εφαρμογές υπερυψηλής πίεσης, η πίεση και τα αποτελέσματά της είναι ακαριαία και ομοιογενώς κατανομημένα εντός του τρόφιμου, ανεξάρτητα από τη γεωμετρία και το μέγεθος του. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη μέθοδο είναι η τιμή της πίεσης, η θερμοκρασία, ο χρόνος επεξεργασίας. (Ταούκης et al, 2009)

2.1.2.Βασικές αρχές

Η εφαρμογή της υπερυψηλής πίεσης βασίζεται στην ισοστατική αρχή, η οποία θεωρεί ότι η ομοιόμορφη εφαρμογή της πίεσης ασκείται εξίσου σε όλες τις κατευθύνσεις. Μια ιδανική υδροστατική κατάσταση θα πρέπει να είναι ανεξάρτητη του χρόνου και του χώρου και μπορεί να καθοριστεί όταν ένα ρευστό χρησιμοποιείται για τη μετάδοση της πίεσης σε όλο το τρόφιμο. Σε εφαρμογές υπερυψηλής πίεσης, η πίεση και τα αποτελέσματά της είναι ακαριαία και ομοιογενώς κατανομημένα εντός του τροφίμου, ανεξάρτητα από τη γεωμετρία και το μέγεθος του.

Επιπλέον, βασίζεται στην αρχή Le Chatelier, η οποία αφορά τις αλλαγές στην ισορροπία, ως αποτέλεσμα της εφαρμογής πίεσης. Αναφέρει ότι κάθε φαινόμενο που συνοδεύεται από μια μείωση του όγκου ενισχύεται η πίεση του. Αν η πίεση αλλάζει, η ισορροπία μετατοπίζεται προς μια κατεύθυνση που τείνει να μειώσει την αλλαγή που προκλήθηκε.

Βασίζεται, επίσης, στη μετάβασης κατάσταση, βάσει της οποίας εάν ο γραμμομοριακός όγκος της ενδιάμεσης κατάστασης (ενεργοποιημένο σύμπλεγμα) διαφέρει από εκείνον των αντιδρώντων συστατικών, η ταχύτητα της αντίδρασης μπορεί να αυξηθεί ή να μειωθεί με την αλλαγή της πίεσης, ανάλογα με το εάν η ενδιάμεση κατάσταση είναι λιγότερο ή περισσότερο ογκώδης. Η αρχή αυτή αιτιολογεί την επίδραση της πίεσης σε χημικές και βιοχημικές αντιδράσεις. (Balasubramaniam et al, 2015, Balasubramaniam et al, 2016)

2.1.3. Επίδραση πίεσης – θερμοκρασίας

Σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο η επίδραση της πίεσης σχετίζεται με την επίδραση της θερμοκρασίας. Αυτό φαίνεται και από το διάγραμμα φάσεων του νερού, στο οποίο κάθε τιμή πίεσης αντιστοιχεί σε μια τιμή θερμοκρασίας. Μεταβολές στη θερμοκρασία σε συνδυασμό με την επίδραση της πίεσης μπορούν με προκαλέσουν μεταβολές στον όγκο και την ενέργεια. Ο συνδυασμός των μεταβολών αυτών μπορεί να είναι συνεργιστικός ή και ανταγωνιστικός. Μαθηματικά η επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας μπορούν να αποτυπωθούν με την εξίσωση ελεύθερης ενέργειας Gibbs :

$$G = H - T \cdot S,$$

όπου H και S η ενθαλπία και η εντροπία αντίστοιχα. Επιπλέον, ισχύει :

$$H = U + p \cdot V,$$

όπου U η εσωτερική ενέργεια και V ο όγκος. Τελικά, προκύπτει η σχέση :

$$d(\Delta G) = \Delta V \cdot dp - \Delta S \cdot dT$$

Οπότε, αντιδράσεις με μεταβολές φάσεων ή μοριακή αναδιάταξη εξαρτώνται τόσο από την πίεση, όσο και από τη θερμοκρασία. (Balasubramaniam et al, 2016)

2.1.4. Περιγραφή της μεθόδου

Η διεργασία της υπερυψηλής υδροστατικής πίεσης αποτελεί μια νέα μέθοδο συντήρησης τροφίμων, κατά την οποία εφαρμόζονται πιέσεις από 100 έως 1000 MPa σε υγρά ή στερεά, συσκευασμένα ή μη συσκευασμένα, τρόφιμα. Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της διεργασίας της ΥΠ μπορεί να είναι μικρότερη από 0 °C έως και μεγαλύτερη των 100 °C. Ένα τυπικό σύστημα ΥΠ αποτελείται από δοχεία υψηλής πίεσης με τα καλύμματά τους, το σύστημα που αναπτύσσει την πίεση, ένα σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας, το οποίο συνήθως βρίσκεται μέσα στα δοχεία και ένα σύστημα ελέγχου όλου του συστήματος. Τα δοχεία πίεσης που χρησιμοποιούνται κατά τη διεργασία της ΥΠ είναι ειδικά σχεδιασμένα, ώστε να αντέχουν με ασφάλεια την εφαρμογή τέτοιων μεγάλων πιέσεων ύστερα από πολλούς κύκλους συμπίεσης. Ο χρόνος έκθεσης των τροφίμων στις υπερυψηλές πιέσεις μπορεί να κυμαίνεται από 1 ms (παλμός που επιτυγχάνεται από ταλαντούμενες αντλίες) έως πάνω από 30 min. Συνήθως, ο χρόνος εφαρμογής υπερυψηλών πιέσεων στην πράξη κυμαίνεται από 3 έως 20 min.

Οι χημικές, μικροβιολογικές και ενζυμικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στο τρόφιμο κατά τη διεργασία είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και του χρόνου επεξεργασίας σε συνδυασμό με την εφαρμοζόμενη πίεση. Οι πιέσεις που χρησιμοποιούνται κατά την επεξεργασία των τροφίμων με ΥΠ φαίνεται να έχουν μικρή επίδραση στους ομοιοπολικούς δεσμούς. Επομένως, τρόφιμα που υπόκεινται σε ΥΠ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν υφίστανται σημαντικές χημικές μεταβολές, διατηρώντας έτσι σχεδόν αναλλοίωτα τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους.

Το μέγεθος και το σχήμα του τροφίμου δεν αποτελούν παράγοντες σχεδιασμού της διεργασίας, διότι η ΥΠ δρα στιγμιαία και ομοιογενώς σε όλη τη μάζα του τροφίμου. Κατά τη διάρκεια της συμπίεσης, η θερμοκρασία του τροφίμου αυξάνεται λόγω αδιαβατικής θέρμανσης περίπου κατά 3°C ανά 100 MPa, ανάλογα με τη σύνθεση του τροφίμου. Η αύξηση αυτή της θερμοκρασίας μπορεί να είναι μεγαλύτερη αν το τρόφιμο περιέχει σημαντική ποσότητα λίπους. Αν δεν πραγματοποιείται μεταφορά θερμότητας μέσω των τοιχωμάτων του δοχείου πίεσης κατά τον χρόνο παραμονής του τροφίμου σ' αυτό, το τρόφιμο επανέρχεται στην αρχική του θερμοκρασία κατά την αποσυμπίεση. Ενώ η θερμοκρασία του τροφίμου θα αυξηθεί ομοιόμορφα κατά τη συμπίεση, η κατανομή της θερμοκρασίας στη μάζα του τροφίμου κατά την παραμονή του στο δοχείο υπό πίεση μπορεί να αλλάξει λόγω της μεταφοράς θερμότητας προς ή από τα τοιχώματα του δοχείου πίεσης. Για την επίτευξη πραγματικά ισοθερμοκρασιακών συνθηκών, πρέπει η θερμοκρασία του δοχείου πίεσης να διατηρηθεί ίση με την τελική τιμή της θερμοκρασίας του τροφίμου ύστερα από τη συμπίεση. Ο προσδιορισμός της κατανομής της θερμοκρασίας του τροφίμου και η αναπαραγωγισιμότητά της σε κάθε νέο κύκλο της διεργασίας είναι απαραίτητα στοιχεία για τη μελέτη της επίδρασης της ΥΠ στο τρόφιμο. Αύξηση της θερμοκρασίας του τροφίμου πάνω από τη θερμοκρασία δωματίου (25 °C) αυξάνει το ρυθμό απενεργοποίησης των μικροοργανισμών κατά την επεξεργασία του τροφίμου με ΥΠ. Θερμοκρασίες στην περιοχή 45-50 °C αυξάνουν τον ρυθμό απενεργοποίησης των βλαστικών μορφών παθογόνων και αλλοιογόνων μικροοργανισμών των τροφίμων, ενώ θερμοκρασίες στην περιοχή 90-110 °C σε συνδυασμό με πιέσεις από 500 έως 700 MPa έχουν χρησιμοποιηθεί για την απενεργοποίηση σπορίων, όπως του *Clostridium botulinum*. (Γώγου, 2010)

2.1.5.Μηχανολογικός εξοπλισμός της ΥΠ

Ο εξοπλισμός της ΥΠ αποτελείται από τα εξής βασικά μέρη:

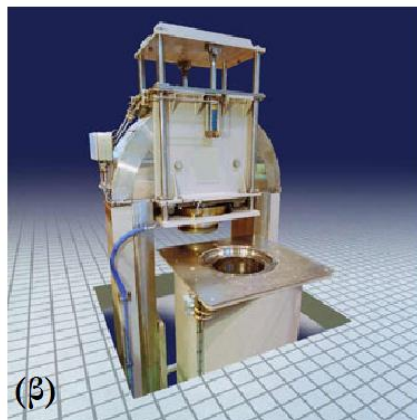
- Ένα θάλαμο πίεσης και το σύστημα σφράγισής του
- Ένα σύστημα παραγωγής πίεσης
- Ένα σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας
- Ένα σύστημα διαχείρισης υλών

Οι περισσότεροι θάλαμοι κατασκευάζονται από υλικά με μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό, συνήθως μονοτμηματικά (monoblocs, κομμένα από ένα ενιαίο κομμάτι μετάλλου) κομμάτια κραμάτων του χάλυβα. Οι θάλαμοι αυτοί αντέχουν πιέσεις 400 με 600 MPa. Για μεγαλύτερες πιέσεις οι θάλαμοι κατασκευάζονται από πολυστρωματικά, προτεταμένα υλικά. Τα συστήματα φραγής είναι συνήθως χαλύβδινα πώματα που φέρουν σπείρωμα ή, για μείωση του χρόνου

ανοίγματος και κλεισίματος, σφραγισμένα πλαίσια που τοποθετούνται πάνω από τους θαλάμους. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας γίνεται με μανδύες γύρω από τους θαλάμους ΥΠ. Στους μανδύες κυκλοφορεί ψυκτικό/θερμαντικό μέσο, ανάλογα με τις ανάγκες. Σημαντικό μειονέκτημα ωστόσο σε μεγάλους θαλάμους είναι η αργή θερμοκρασιακή απόκριση, στην οποία περίπτωση χρησιμοποιούνται εσωτερικές σπείρες εναλλαγής θερμότητας. Η πίεση σε ένα δοχείο ΥΠ μπορεί να ασκηθεί με διαφορετικούς τρόπους. Στην άμεση συμπίεση, ένα ρευστό τρόφιμο συμπιέζεται κατευθείαν από τη μικρότερη πλευρά ενός εμβόλου. Η μεγαλύτερη πλευρά του εμβόλου είναι συνδεδεμένη με μια αντλία χαμηλής πίεσης, επιτρέποντας έτσι τον πολλαπλασιασμό της πίεσης. Η άμεση συμπίεση επιτρέπει πολύ γρήγορη συμπίεση, αλλά δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε δοχεία μεγάλης κλίμακας λόγω ενδεχόμενης ανεπάρκειας της στεγανότητας του εμβόλου. Κατά την έμμεση συμπίεση, ένα ρευστό άσκησης πίεσης (νερό ή γλυκόλη) αντλείται σε έναν ερμητικά κλειστό θάλαμο από έναν ενισχυτή πίεσης. Τα περισσότερα συστήματα ισοστατικής συμπίεσης χρησιμοποιούν την έμμεση συμπίεση. Τέλος, συμπίεση μπορεί να επιτευχθεί με θέρμανση του ρευστού πίεσης το οποίο διαστέλλεται. Η μέθοδος αυτή ενδείκνυται σε περιπτώσεις όπου απαιτείται συνδυασμός πίεσης και υψηλής θερμοκρασίας και απαιτεί πολύ ακριβή θερμοκρασιακό έλεγχο.

Οι παραπάνω τρόποι δημιουργίας ΥΠ εφαρμόζονται σε συστήματα ασυνεχούς λειτουργίας, όπου τα τρόφιμα επεξεργάζονται σε παρτίδες (batches). Σε αντίθεση με τα συστήματα συνεχούς λειτουργίας, μειώνεται σημαντικά η πιθανότητα επαφής με λιπαντικά ή σωματίδια από τη φθορά του εξοπλισμού με το τρόφιμο. Τυπικά, ένα σύστημα ασυνεχούς λειτουργίας επεξεργασίας συσκευασμένων τροφίμων αποτελείται από μεμονωμένους θαλάμους πίεσης. Η πίεση ασκείται στα τρόφιμα αυξάνοντας την πίεση του υγρού και είναι ομοιόμορφη (ισοστατική συμπίεση). Το τρόφιμο παραμένει υπό πίεση για συγκεκριμένο χρόνο. Μετά την πάροδο του χρόνου επεξεργασίας, ο θάλαμος εκτονώνεται, αδειάζεται και επαναπληρώνεται με την επόμενη παρτίδα. Τα περισσότερα βιομηχανικά συστήματα ΥΠ είναι ημισυνεχούς λειτουργίας, περιλαμβάνοντας συστοιχίες από θαλάμους ασυνεχούς λειτουργίας. Οι θάλαμοι λειτουργούν εναλλάξ και οι γραμμές φόρτωσης και εκφόρτωσής τους είναι πλήρως αυτοματοποιημένες.

Πρόκληση για τους κατασκευαστές του εξοπλισμού αποτελεί η κατασκευή μηχανημάτων ανθεκτικών σε υψηλές πιέσεις αλλά και σε συνεχείς κύκλους συμπίεσης-εκτόνωσης. Οι κύκλοι πρέπει να είναι σύντομοι, ώστε να μην δημιουργούνται καθυστερήσεις μεταξύ παρτίδων, και να είναι πλήρως ελέγξιμοι. Τέλος οι θάλαμοι πίεσης πρέπει να είναι εύκολοι στον καθαρισμό και τη σφράγιση. Η βιομηχανία τροφίμων απαιτεί αντοχή σε πιέσεις μεγαλύτερες από 400 MPa και χρόνους παραμονής από 5 έως και 20 min. (Αλεξανδράκης, 2015)



Εικόνα 2.1.5.1: Εξοπλισμός ΥΠ βιομηχανικής κλίμακας (α) οριζόντιας θέσης (Wave 600/55, NC Hyperbaric) και (β) κάθετης θέσης (215L-600 HPP System, Avure) (Γώγου, 2010).

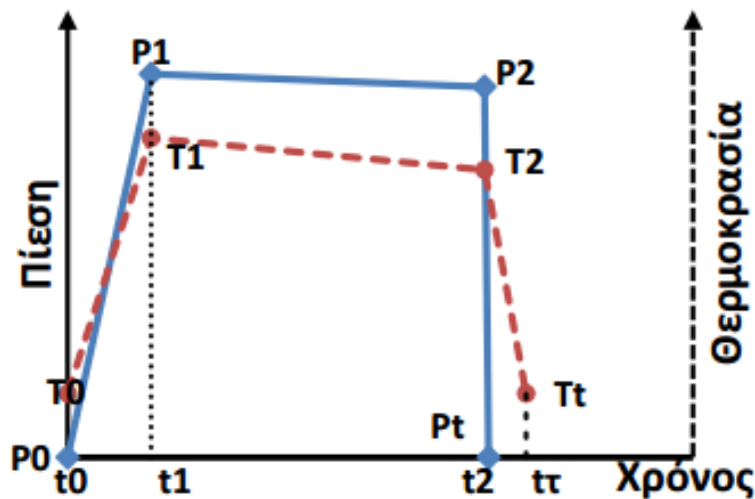
2.1.6.Κρίσιμες παράμετροι της διεργασίας ΥΠ

Οι τρεις βασικές παράμετροι της διεργασίας είναι η εφαρμοζόμενη πίεση, η θερμοκρασία συμπεριλαμβανομένης και της αδιαβατικής θέρμανσης και ο χρόνος επεξεργασίας. Οι τρεις αυτές παράμετροι αποτελούν τον πυρήνα της διεργασίας και ο έλεγχός τους είναι επιβεβλημένος σε οποιοδήποτε τύπου σύστημα ΥΠ.

Οι πιέσεις που εφαρμόζονται κυμαίνονται από 100-1000 MPa (1000-10000 atm), ανάλογα με την ένταση της επεξεργασίας. Όσο αυξάνεται η ασκούμενη πίεση τόσο εντονότερη γίνεται η διάρρηξη των κυτταρικών τοιχωμάτων των τροφίμων. Όμως, καθώς αυξάνεται η πίεση αυξάνεται το κόστος του εξοπλισμού και η παροχή ενέργειας που χρειάζεται για να λειτουργήσει. Έτσι, επιλέγεται μια βέλτιστη τιμή πίεσης που να ικανοποιεί όλες τις παραμέτρους. (Αλεξανδράκης, 2015)

Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της διεργασίας ΥΠ μπορεί να είναι μικρότερη από 0 °C έως και μεγαλύτερη από των 100 °C. Η θερμοκρασία του τροφίμου αυξάνεται κατά τη διάρκεια της διεργασίας λόγω αδιαβατικής θέρμανσης περίπου 3 °C ανά 100 MPa ανάλογα με τη σύνθεση του τροφίμου και την περιεκτικότητά του σε νερό. Ένα τρόφιμο που περιέχει σημαντική ποσότητα λίπους, θα έχει μεγαλύτερη αύξηση της θερμοκρασίας του (Γώγου, 2010)

Άλλες παράμετροι είναι οι χρόνοι συμπίεσης και αποσυμπίεσης των θαλάμων, τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες του τροφίμου (μέγεθος, pH, ενεργότητα νερού). Η διεργασία μπορεί να διακριθεί σε τρεις χαρακτηριστικές φάσεις, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1.6.1:



Εικόνα 2.1.6.1: Ποιοτικό διάγραμμα των μεταβλητών της διεργασίας ΥΠ συναρτήσει του χρόνου (Αλεξανδράκης, 2015)

- Χρόνος για την αύξηση της πίεσης (pressure build-up), $t_0 - t_1$

Είναι ο χρόνος ο οποίος απαιτείται για να αυξηθεί η πίεση του τροφίμου από την ατμοσφαιρική στην επιθυμητή τιμή, P_1 . Αυτός ο χρόνος εξαρτάται από το ρυθμό συμπίεσης του ρευστού μεταφοράς πίεσης και του τροφίμου και φυσικά από την ισχύ του ενισχυτή πίεσης του εξοπλισμού. Η διαφορά της θερμοκρασίας πριν και μετά την εφαρμογή της πίεσης, $T_1 - T_0$, οφείλεται στην αδιαβατική θέρμανση του τροφίμου

- Χρόνος διεργασίας, $t_1 - t_2$

Η χρονική περίοδος μεταξύ της ολοκλήρωσης της συμπίεσης, t_1 , και της έναρξης της αποσυμπίεσης, t_2 , είναι εκείνη η περίοδος όπου η πίεση είναι σταθερή, $P_1 \approx P_2$. Η πιθανή διαφορά θερμοκρασίας, $T_1 - T_2$, κατά τη διάρκεια της διεργασίας οφείλεται σε φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας

- Χρόνος αποσυμπίεσης, $t_2 - t_t$

Είναι ο χρόνος που χρειάζεται για να μειωθεί η πίεση του τροφίμου στην ατμοσφαιρική, P_t (Γώγου, 2010, Αλεξανδράκης, 2015)

2.1.7. Σχεδιασμός της συσκευασίας προϊόντων ΥΠ

Κατά την επεξεργασία ενός τροφίμου με ΥΠ μπορούν να χρησιμοποιηθούν συσκευασίες από πολυστρωματικό πλαστικό ή φύλλα αλουμινίου ή συνδυασμός των δύο. Η επιλογή των υλικών αυτών γίνεται με βάση την ανθεκτικότητά τους, την αντοχή τους στη θερμοκρασία και τη διατήρηση της ακεραιότητάς τους κατά τη διάρκεια εφαρμογής της πίεσης. Επειδή κατά την εφαρμογή ΥΠ ο όγκος του τροφίμου μειώνεται (15% περίπου), ενώ κατά την αποσυμπίεση επανέρχεται στην αρχική του τιμή, η συσκευασία που χρησιμοποιείται θα πρέπει να είναι εύκαμπτη.

Τέλος, ο σχεδιασμός της συσκευασίας είναι εξίσου σημαντικός τόσο από οικονομική άποψη, όσο και για την πλήρη εκμετάλλευση του όγκου του δοχείου (Αλεξανδράκης, 2015)

2.1.8. Πάγιο και λειτουργικό κόστος της επεξεργασίας με ΥΠ

Το κόστος εφαρμογής της επεξεργασίας ΥΠ έχει μειωθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια και συνεχίζει να μειώνεται λόγω των τεχνικών βελτιώσεων και με την ένταξη στην αγορά νέων βιομηχανιών παραγωγής μονάδων ΥΠ. Το κόστος της επένδυσης που σχετίζεται με την εγκατάσταση ενός συστήματος ΥΠ και η δυναμικότητα του συστήματος είναι οι πιο σημαντικές παράμετροι που καθορίζουν το συνολικό κόστος μίας τέτοιας διεργασίας. Το κόστος που απαιτείται για την αγορά μονάδας ΥΠ μπορεί να μειωθεί σημαντικά με το σχεδιασμό μονάδων μεγαλύτερης δυναμικότητας (δεκαπλάσια αύξηση της χωρητικότητας του δοχείου συμπίεσης την τελευταία 15-ετία). Επιπλέον, το κόστος επένδυσης ενδέχεται να μειωθεί ακόμα περισσότερο λόγω του εμπορικού ανταγωνισμού μεταξύ των κατασκευαστικών εταιρειών του συγκεκριμένου εξοπλισμού. Όσον αφορά στο κόστος του εξοπλισμού, αυτό εξαρτάται άμεσα από τη μέγιστη πίεση λειτουργίας του συστήματος και τον όγκο του δοχείου συμπίεσης. Για μονάδα που έχει τη δυνατότητα επίτευξης πιέσεων μέχρι και 650 MPa, το πάγιο κόστος αγοράς κυμαίνεται από 500.000 € για όγκο δοχείου συμπίεσης 50 L και φτάνει τα 2.000.000 € για δοχείο συμπίεσης όγκου 420 L. Το κόστος των επεξεργασμένων προϊόντων με την τεχνολογία της ΥΠ εξαρτάται από παράγοντες όπως: το πρόγραμμα λειτουργίας της μονάδας (δύο βάρδιες, 300 ημέρες το χρόνο προτείνεται), το χρόνο αύξησης της πίεσης (επένδυση σε πολλαπλούς ενισχυτές πίεσης μειώνει το κόστος), χρόνος επεξεργασίας του τροφίμου (χρόνος 3 min προτείνεται ως επιθυμητός για την εμπορική βιωσιμότητα), αναλογία δοχείου πληρώσεως και, χρόνος φόρτωσης του προϊόντος (αυτόματη φόρτωση/εκφόρτωση συνιστάται όταν είναι εφικτό).

Αντίστροφα με το πάγιο κόστος του εξοπλισμού, το μέσο λειτουργικό κόστος είναι σημαντικά μικρότερο για δοχεία μεγαλύτερου όγκου και κυμαίνεται από 0,308€ ανά κιλό επεξεργασμένου προϊόντος για δοχείο όγκου 55 L, έως 0,165 € ανά κιλό επεξεργασμένου προϊόντος για δοχείο όγκου 300 L. Οι συνολικές ώρες λειτουργίας της μονάδας ανά έτος είναι ένας άλλος σημαντικός παράγοντας, καθώς για τριπλασιασμό των ωρών λειτουργίας ανά έτος (από 2000 h σε 6000 h ετησίως) παρατηρείται σχεδόν υποτριπλασιασμός του κόστους του επεξεργασμένου προϊόντος (kg προϊόντος). Η πίεση επεξεργασίας είναι ένας άλλος σημαντικός παράγοντας επιβάρυνσης του κόστους των επεξεργασμένων προϊόντων, καθώς αύξηση της επιβαλλόμενης πίεσης έχει σαν αποτέλεσμα και αύξηση του κόστους των αναλωσίμων του εξοπλισμού, καθώς το μηχάνημα σε μεγαλύτερες πιέσεις επιβαρύνεται περισσότερο, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται συχνότερα βλάβες στον εξοπλισμό.

Δεν πρέπει να παραλείπεται και το απαιτούμενο ενεργειακό κόστος. Σε αυτή την περίπτωση, η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας διαφοροποιείται ανάλογα με την πίεση και τη θερμοκρασία λειτουργίας της μονάδας και του όγκου του δοχείου kWh/h, ενώ για μονάδα όγκου 300 L με την ίδια επιβαλλόμενη πίεση απαιτείται σχεδόν εξαπλάσια ενέργεια (90kWh/h). Επιπλέον, για μονάδα ΥΠ όγκου 300 L είναι περίπου 90 KWh/h για πίεση 600 MPa και θερμοκρασία 50C και φτάνει μέχρι τα 190 KWh/h για ίδια πίεση, αλλά για τη θερμοκρασία των 90°C. (Αλεξανδράκης, 2015)

2.1.9. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου

Η τεχνολογία της ΥΠ έχει πολλά πλεονεκτήματα έναντι άλλων μεθόδων επεξεργασίας τροφίμων. Τα κυριότερα από αυτά είναι τα παρακάτω (Αλεξανδράκης, 2015, Κατσαρός, 2009) :

- Απενεργοποίηση μικροοργανισμών και ενζύμων με ταυτόχρονη διατήρηση βιταμινών, πρωτεϊνών, υφής και συστατικών γεύσης και αρώματος
- Στιγμαιαία και ομοιόμορφη μεταφορά της πίεσης
- Η μέθοδος δεν επηρεάζεται από το σχήμα και το μέγεθος του προϊόντος
- Τρόφιμα υψηλής περιεκτικότητας σε νερό δεν παραμορφώνονται
- Παστερίωση του τροφίμου εντός της συσκευασίας αυξάνοντας αρκετά το χρόνο ζωής του τροφίμου
- Εφαρμογή σε όλα τα είδη τροφίμων
- Χαμηλή απαίτηση ενέργειας

Η τεχνολογία εμφανίζει, όμως, κάποια μειονεκτήματα, όπως:

- Υψηλό πάγιο κόστος
- Διαφορετικές βέλτιστες συνθήκες επεξεργασίας για κάθε τρόφιμο
- Batch, όχι συνεχής διεργασία

2.1.10. Εξοικονόμηση ενέργειας και νερού

Από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου ιδιαίτερη σημασία πρέπει να δοθεί στην ενεργειακή της αποδοτικότητα και στην ελάχιστη κατανάλωση νερού (θεωρείται τεχνολογία φιλική προς το περιβάλλον). Η διεργασία της ΥΠ απαιτεί ενέργεια για την αύξηση της πίεσης και μέρος της ενέργειας που καταναλώνεται μετατρέπεται σε θερμότητα κατά την αδιαβατική θέρμανση. Επιπλέον, πρέπει να επισημανθεί ότι η αποστείρωση/παστερίωση που επιτυγχάνεται με την τεχνολογία της ΥΠ δεν απαιτεί διαδικασία ψύξης, καθώς η αποσυμπίεση που πραγματοποιείται στο τέλος της διεργασίας έχει ως αποτέλεσμα την απότομη μείωση της θερμοκρασίας του προϊόντος. Κατά την επεξεργασία με ΥΠ, το νερό χρησιμοποιείται ως μέσο μεταφοράς της πίεσης στο σύστημα. Δεδομένου ότι δεν έρχεται σε επαφή με τα τρόφιμα, καθώς η επεξεργασία με ΥΠ πραγματοποιείται σε συσκευασμένα τρόφιμα, ανακυκλώνεται, κάτι που συνεπάγεται και την ελάχιστη κατανάλωση ποσότητας νερού. Αν και ο εξοπλισμός μιας μονάδας ΥΠ θεωρείται γενικά πιο ακριβός συγκριτικά με τον αντίστοιχο σε συμβατικά συστήματα επεξεργασίας/συσκευασίας, η σχετικά χαμηλή ενέργεια που απαιτείται μπορεί να αντισταθμίσει το μειονέκτημα αυτό σε βάθος χρόνου. (Αλεξανδράκης, 2015)

2.1.11. Συνδυασμός της μεθόδου με τη μέθοδο της εκχύλισης

Μια άλλη εφαρμογή της μεθόδου είναι η επίδραση στην εξαγωγή πολύτιμων ενώσεων. Η χρήση της ΥΠ με στόχο την ενίσχυση της εκχύλισης των ενδοκυτταρικών συστατικών προτάθηκε πρώτη φορά από τους Shouqin et al 2004, με στόχο την εκχύλιση θρεπτικών συστατικών από βότανα. Η διαδικασία περιλαμβάνει την ανάμιξη της της πρώτης ύλης με το διαλύτη, την εφαρμογή της πίεσης και την ανάκτηση των επιθυμητών ουσιών από το διαλύτη. (Tsendou et al, 2019). Αυτές οι ενώσεις περιλαμβάνουν αιθέρια έλαια, βιοενεργές ενώσεις (συμπεριλαμβανομένων αυτών που έχουν αντιοξειδωτικές και / ή χρωστικές ιδιότητες) και

αρωματικές ενώσεις. Ένα από τα πλεονεκτήματα της ΥΠ είναι ότι δεν υποβαθμίζεται η βιολογική λειτουργία των μορίων χαμηλού μοριακού βάρους. Επίσης μελέτες έχουν δείξει ότι η ΥΠ έχει τη δυνατότητα να επιδράσει στη μεταφορά μάζας, να βελτιώσει τη δυνατότητα του διαλύτη να διεισδύσει στα κύτταρα και να επηρεάσει τις αλληλεπιδράσεις των μορίων, τροποποιώντας έτσι παραμέτρους όπως τη διαθεσιμότητα βιοενεργών ενώσεων, έχοντας έτσι θετικές επιπτώσεις σε άλλες παραμέτρους, όπως η ενεργειακή απαίτηση. Οι βιοενεργές ενώσεις βρίσκονται κυρίως σε φρούτα, λαχανικά και βότανα, τα οποία συχνά αποτελούν την πρώτη ύλη για την εκχύλιση των ενώσεων αυτών. (Jung, 2016). Η χρήση της ΥΠ με στόχο την ενίσχυση της εκχύλισης θεραπευτικών συστατικών έχει μελετηθεί διεξοδικά τα τελευταία χρόνια. Ενδεικτικά αναφέρονται ως παραδείγματα μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί με σκοπό την εκχύλιση βιταμινών από τομάτες (Sanchez-Moreno et al. 2004) και πιπεριές (Castro et al. 2011) με χρήση της ΥΠ, ανθοκυανινών από φλούδα σταφυλιών (Corrales et al, 2008), πηκτίνης από πορτοκάλι (Guo et al, 2011), καφεΐνης από φύλλα τσαγιού (Jun, 2009), ενώ λόγω της τεράστιας παγκόσμιας κατανάλωσής της, έχει μελετηθεί πολύ η τομάτα και η εκχύλιση καροτενοειδών από αυτήν (Strati et al, 2015) και από προϊόντα με αυτήν (Fernandez Garcia et al. 2001) όπως και από τα καρότα (McInerney et al, 2007). Επίσης, έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες στα φρούτα, όπως η φράουλες, στις οποίες ύστερα από επεξεργασία με ΥΠ μελετήθηκε η εκχύλιση φαινολών (Patras et al, 2009) και ανθοκυανινών (Terefe et al. 2009).

Τα πλεονεκτήματα της χρήσης ΥΠ είναι η αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης και η μείωση της διάρκειάς της, οι χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις και σε ορισμένες περιπτώσεις η εκλεκτικότητα της εκχύλισης. Επιπλέον, οι αμελητέες θερμοκρασιακές μεταβολές καθιστούν την ΥΠ κατάλληλη για την ανάκτηση θερμοευαίσθητων ουσιών. (Tsendou et al,2019) Η αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης αποδίδεται στην κυτταρική διάρρηξη που επιτυγχάνεται με την εφαρμογή της μεθόδου, η οποία ενώ καταστρέφει της κυτταρικές και πρωτεϊνικές δομές, αφήνει τα βιοενεργά συστατικά των τροφίμων ανεπηρέαστα. Πέρα από την κυτταρική διάρρηξη οι Shouqin et al 2004 απέδωσαν την ενίσχυση της εκχύλισης, στη μεγαλύτερη δυνατότητα του διαλύτη να διεισδύσει εντός του κυττάρου και στην αύξηση της διαλυτότητας, ενώ οι Corrales et al. 2009 απέδωσαν την ενίσχυση της εκχύλισης ενώσεων όπως τα φλαβονοειδή και οι ανθοκυανίνες στην εξασθένιση της πολικότητας του νερού σε συνθήκες ΥΠ.

Επιπλέον, η ΥΠ αποδεικνύεται να είναι μια τεχνολογία φιλική προς το περιβάλλον, καθώς λόγω της επίδρασής της στην διεργασία της εκχύλισης, μπορεί να οδηγήσει σε ελάττωση της κατανάλωσης συγκεκριμένων διαλυτών, αλλά και να μειώσει τις θερμοκρασίες εκχύλισης.(Tsendou et al,2019)

Επιπλέον, η ενίσχυση της εκχύλισης λόγω της επεξεργασίας με ΥΠ δεν επιτυγχάνεται μόνο όταν η εκχύλιση πραγματοποιείται ταυτόχρονα με την ΥΠ, αλλά και όταν η ΥΠ αποτελεί προεπεξεργασία, αν και η εκχύλιση έπειτα είναι αναγκαία για την ανάκτηση των επιθυμητών ουσιών. Με βάση τη μελέτη των Andreou et al, 2017, η ΥΠ χρησιμοποιήθηκε ως προεπεξεργασία σε αλεσμένους ελαιόκαρπους πριν τη φυγοκέντρωση, και αύξησε την απόδοση του ελαιόλαδου και της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων σε αυτό. Επιπλέον, οι Dimopoulos et al,2018 εφάρμοσαν προεπεξεργασία με ΥΠ σε εκχυλίσματα μαγιάς, την οποία ακολούθησε μια διαδικασία αυτόλυσης, ώστε να αυξηθεί η απόδοση της εκχύλισης.

Στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, έχουν εκπονηθεί διπλωματικές εργασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν την επεξεργασία με ΥΠ με στόχο την ενίσχυση της εκχύλισης. Συγκεκριμένα η Κουρμπέτη, 2017 πραγματοποίησε προεπεξεργασία με ΥΠ σε αλεσμένους ελαιόκαρπους, με στόχο την αύξηση της απόδοσης του

ελαιόλαδου, αλλά και την ενίσχυση των ποιοτικών του χαρακτηριστικών (αριθμός υπεροξειδίων, φαινολικές ενώσεις, χλωροφύλλες, καροτένια, λιπαρά οξέα). Επιπλέον, ο Λημναίος, 2018 πραγματοποίησε προεπεξεργασία με ΥΠ στη μαγιά, ώστε επιδράσει στην ενεργότητα των πρωτεολυτικών ενζύμων που είναι υπεύθυνα για την διεργασία της αυτόλυσης, επιταχύνοντας έμμεσα την παραλαβή του εκχυλίσματος, ενώ με την καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών προκάλεσε αύξηση της περιεκτικότητας του εκχυλίσματος σε πρωτεΐνες, υδατάνθρακες και νουκλεϊκά οξέα. Ο Κοτταρίδης, 2017 επεξεργάστηκε με ΥΠ χυμό ροδιού με την μελέτη της επίδρασης στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του χυμού και τη μικροβιακή απενεργοποίηση. Βάσει των αποτελεσμάτων του φάνηκε ότι η ΥΠ προκάλεσε αύξηση της περιεκτικότητας του χυμού σε ενώσεις με αντιοξειδωτική δράση, την οποία αύξηση απέδωσε στην ενίσχυση της εκχυλισιμότητας των ενώσεων αυτών και άρα της διαθεσιμότητάς τους στο χυμό.

2.2. Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία (ΠΗΠ)

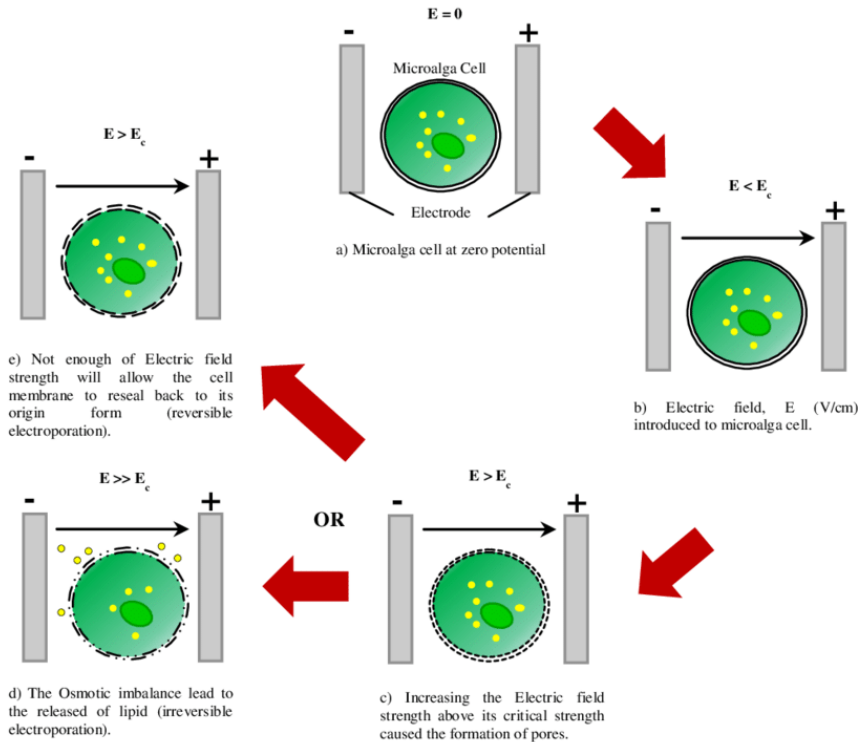
2.2.1. Εισαγωγή

Η μέθοδος πραγματοποιείται με ακαριαία αύξηση και μείωση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου και σε πολύ μικρή διάρκεια, με μορφή παλμού. Το ηλεκτρικό πεδίο διανέμεται κατά μήκος του προϊόντος, το οποίο τοποθετείται ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια. Η εφαρμοζόμενη τάση δημιουργεί ηλεκτρικό πεδίο το οποίο επηρεάζει την διαπερατότητα της κυτταρικής μεμβράνης δημιουργώντας πολικότητα στις δύο πλευρές της, δηλαδή εντός και εκτός του κυττάρου. Έτσι μπορεί να προκαλέσει διάρρηξη του κυττάρου. Πιο συγκεκριμένα, αυξάνεται το διαμεμβρανικό δυναμικό της κυτταροπλασματικής μεμβράνης και αρχίζουν και σχηματίζονται πόροι, οι οποίοι πολλαπλασιάζονται και αυξάνονται σε μέγεθος. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ηλεκτροδιάτρηση και μπορεί να είναι αναστρέψιμο, ή και μη αναστρέψιμο. Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη μέθοδο είναι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου σε kV/cm, η θερμοκρασία, ο χρόνος της διεργασίας και η γεωμετρία του προϊόντος. (Jeyamkondan et al,1999)

2.2.2. Ηλεκτροδιάτρηση – Μικροβιακή απενεργοποίηση

2.2.2.1. Περιγραφή της ηλεκτροδιάτρησης

Η έκθεση μικροοργανισμών σε παλμικά ηλεκτρικά πεδία επηρεάζει άμεσα την ακεραιότητα του κυττάρου προκαλώντας ένα φαινόμενο γνωστό ως ηλεκτροδιάτρηση. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η ηλεκτροδιάτρηση των κυττάρων προκαλείται απόδημιουργία πόρων στην κυτταρική μεμβράνη. Εν συντομία, η συμπίεση που ασκείται από τη συσσώρευση ελεύθερων φορτίων και στις δύο πλευρές της κυτταρικής μεμβράνης οδηγεί σε αστάθεια της δομής. Αυτή η αστάθεια οδηγεί σε αξιόλογες μορφολογικές αλλαγές στο κυτταρικό περιβάλλον και / ή αποδιοργάνωση κυτταροπλάσματος που ακολουθείται από ηλεκτροπερατότητα. Στην Εικόνα 4.2.1.1 παρουσιάζεται σχηματικά το φαινόμενο της ηλεκτροδιάτρησης. (Martin-Bellosio,2012)



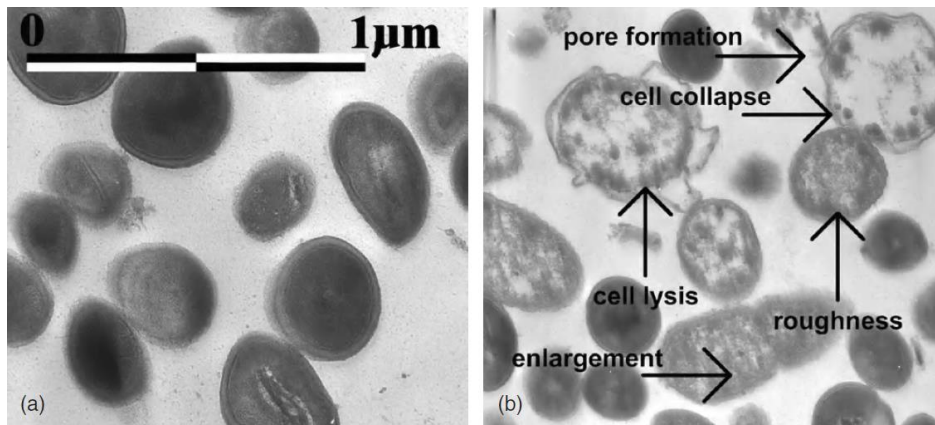
Εικόνα 2.2.2.1.1: Απεικόνιση φαινομένου ηλεκτροδιάτρησης. E η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου και E_{crit} η κρίσιμη ένταση του ηλεκτρικού πεδίου (Joanes, 2015)

Η κυτταρική μεμβράνη θεωρείται ως ένας πυκνωτής γεμισμένος με διηλεκτρικό υλικό χαμηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Συσώρευση φορτίου της αντίθετης πολικότητας και στις δύο πλευρές της μεμβράνης δημιουργεί δυναμικό περίπου 10 mV. Με έκθεση σε εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, δημιουργείται ένα πρόσθετο δυναμικό, αυξάνοντας μέχρι τη μέγιστη τιμή. Η διαπερατότητα της μεμβράνης παράγεται όταν το διαμεμβρανικό δυναμικό υπερβαίνει μια κρίσιμη τιμή. Ο αριθμός των πόρων που σχηματίζονται εξαρτάται από το δυναμικό και τους παράγοντες που τον επηρεάζουν. Η ισχύς του πεδίου φαίνεται να είναι μία από τους σημαντικότερους παράγοντες.

Με βάση τα ηλεκτρομηχανικά μοντέλα όταν το κύτταρο εκτίθεται σε εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, τα φορτία είναι ενεργοποιημένα και οι δύο πλευρές της μεμβράνης αναδιοργανώνονται έτσι αυξάνοντας το διαμεμβρανικό δυναμικό, με αποτέλεσμα την παραγωγή μιας ιξωδοελαστικής παραμόρφωσης της κυτταρικής μεμβράνης. Αν το ηλεκτρικό πεδίο υπερβαίνει μια ορισμένη κρίσιμη τιμή, οι δυνάμεις που παράγονται και στις δύο πλευρές της μεμβράνης οδηγούν σε αύξηση της. Αυτή τη τιμή του ηλεκτρικού πεδίου ονομάζεται κρίσιμο ηλεκτρικό πεδίο και η μεμβράνη καθίσταται ασταθής πάνω από την τιμή. (Toepfl et al, 2005)

Η παρατήρηση των επεξεργασμένων με PEF κυτάρων με τεχνικές μικροσκοπίας έχει δείξει πολλαπλές και σημαντικές δομικές βλάβες που υποστηρίζουν τη θεωρία της ηλεκτροδιάτρησης, αν και ο τύπος και ο βαθμός των αλλαγών μπορεί να εξαρτώνται από τον τύπο του μικροοργανισμού. Η τεχνολογία των ΠΗΠ μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό πόρων στο κυτταρικό τοίχωμα και / ή στην κυτταρική μεμβράνη, οι οποίοι σχηματίζονται από την ηλεκτρομηχανική συμπίεση και την επαγόμενη από το ηλεκτρικό πεδίο τάση. Παρόλο που υπάρχει γενική συμφωνία σχετικά με αυτές τις θεμελιώδεις πτυχές της επεξεργασίας με PEF,

υπάρχει αντιπαράθεση ως προς τη δραστηριότητα της τεχνολογίας αυτής. Ανάλυση δεδομένων σχετικά με τη δυνατότητα επιβίωσης ορισμένων μικροοργανισμών που υποβάλλονται σε διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας με PEF πρότεινε ότι η ηλεκτροδιάτρηση ήταν προσωρινή και προκάλεσε διαφορετικό βαθμό βλάβης σε κάθε κύτταρο. Ως εκ τούτου, η μέθοδος θα μπορούσε να προκαλέσει μόνιμους πόρους στο κυτταρικό περίβλημα με επακόλουθο βακτηριακό θάνατο, απώλεια της ικανότητας ανάπτυξης και / ή μη θανατηφόρα τραύματα, με απεικόνιση διαβάθμισης ανάκτησης κυττάρων ανάλογα με τις συνθήκες επεξεργασίας και μεταγενέστερες συνθήκες κυτταρικού στρες. Στην Εικόνα 2.2.2.1.2 είναι φανερό πως η επεξεργασία με PEF δεν έχει την ίδια επίδραση σε όλα τα κύτταρα. (Martin-Belloso,2012)



Εικόνα 2.2.2.1.2: Όψη από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Αριστερά: μη επεξεργασμένα κύτταρα *Saccharomyces cerevisiae* και Δεξιά: επεξεργασμένα με PEF κύτταρα *Saccharomyces cerevisiae* σε συνθήκες 35 kV/cm, 150 bipolar pulses, 4 μs (Martin-Belloso,2012)

Υπό την επίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, ο αριθμός και το μέγεθος των πόρων στην κυτταρική μεμβράνη μεταβάλλονται. Θεωρητικές μελέτες έχουν δείξει ότι σε διάρκεια 1 ns ο παλμός μπορεί να δημιουργήσει μικρότερους πόρους, αλλά σε μεγαλύτερους αριθμούς, σε σχέση με τον παλμό διάρκειας ενός χιλιοστού του δευτερολέπτου. Τα πειραματικά δεδομένα επιβεβαιώνουν τη θεωρία ότι το μεγαλύτερο πλάτος και οι περισσότεροι παλμοί αυξάνουν τον αριθμό και το μέγεθος των πόρων. Η θερμοκρασία είναι επίσης ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την δημιουργία των πόρων, καθώς και τον αριθμό και το μέγεθος τους ως συνέπεια της επεξεργασίας με PEF. (Toerfl et al, 2005)

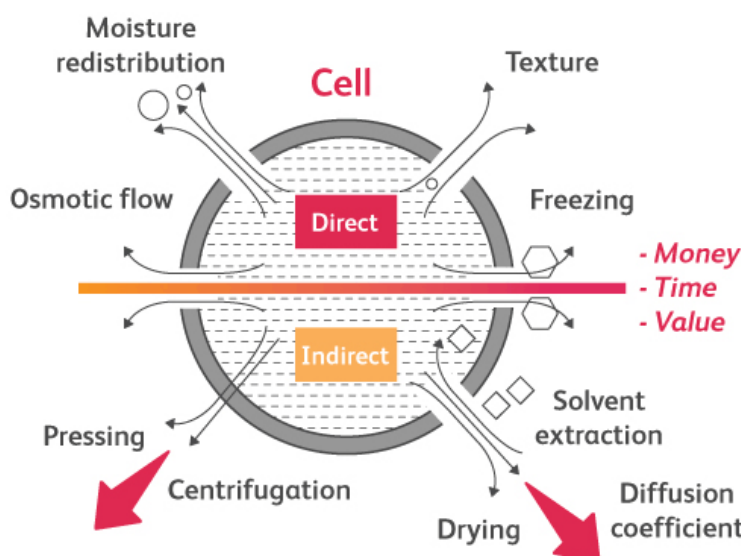
Οι επιδράσεις που εκδηλώνονται σε ένα κύτταρο όταν αυτό εκτεθεί σε ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να περιγραφεί σε τέσσερα στάδια:

1. αύξηση του διαμεμβρανικού δυναμικού της κυτταροπλασματικής μεμβράνης,
2. έναρξη του σχηματισμού πόρων στην μεμβράνη,
3. μεταβολές στον αριθμό ή/και στο μέγεθος των πόρων που δημιουργούνται και
4. μετά την ολοκλήρωση της επεξεργασίας με ΠΗΠ, η ηλεκτροδιάτρηση μπορεί να είναι είτε αναστρέψιμη, τότε η βιωσιμότητα των διαπερατών κυττάρων μπορεί να διατηρηθεί με την ανάκτηση της ακεραιότητας της μεμβράνης είτε μη αναστρέψιμη, οδηγώντας σε διαρροή των ενδοκυτταρικών ενώσεων ή εισαγωγή εξωκυτταρικών ουσιών μέσα στα κύτταρα (Puertolas et al, 2012)

Η επιτυχία της ηλεκτροδιάτρησης εξαρτάται τον τύπο του μικροοργανισμού, λόγω της διαφορετικής σύνθεσης και δομής του κυτταρικού τοιχώματος. (Martin-Belloso,2012)

2.2.2.2. Προσδιορισμός της διαπερατότητας της κυτταρικής μεμβράνης

Για τον προσδιορισμό της διαπερατότητας και / ή της ακεραιότητας της κυτταρικής μεμβράνης έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες μέθοδοι στους πολυκυτταρικούς ιστούς (Εικόνα 2.2.2.1). Μικροσκοπικές παρατηρήσεις, μέτρηση της απελευθέρωσης υγρού, αξιολόγηση της η αγωγιμότητα του εκκρέοντος υγρού, οι μετρήσεις της ηλεκτρικής σύνθετης αντίστασης των ιστών ή η ανάλυση παραμέτρων υφής των επεξεργασμένων ιστών είναι οι πιο συμβατικές μέθοδοι αξιολόγησης της ηλεκτροδιάτρησης.

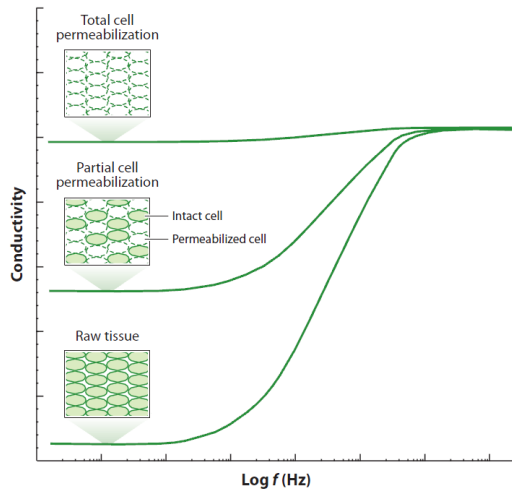


Εικόνα 2.2.2.1: Μέθοδοι προσδιορισμού της διαπερατότητας της κυτταρικής μεμβράνης

Ο στόχος μερικών από αυτές τις μεθόδους είναι η ποσοτικοποίηση του βαθμού διαπερατότητας, που έχει οριστεί ως ο λόγος των ηλεκτροπορωμένων κυττάρων προς τον συνολικό αριθμό των κυττάρων. Μια μέθοδος που παρέχει μια ακριβή και γρήγορη μέτρηση του βαθμού διαπερατότητας σε μικρό χρονικό διάστημα θα ήταν ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την επιλογή των βέλτιστων συνθηκών επεξεργασίας με PEF για μια δεδομένη εφαρμογή και για την παρακολούθηση της επεξεργασίας κατά τη διάρκεια της βιομηχανικής εφαρμογής της στην παραγωγή.

Η μικροσκοπική απεικόνιση είναι μια άμεση μέθοδος για την απόδειξη της εμφάνισης της διαπερατότητας των κυττάρων. Αυτή η μέθοδος γενικά βασίζεται στην πρόσληψη βαφών από τα εν ζώη κύτταρα με αέραια μεμβράνη ή παθητική χρώση των περιεχομένων των κυττάρων με βαφές που διεισδύουν μέσω διαπερατών μεμβρανών. Η μικροσκοπική ανάλυση των ιστών πριν, κατά τη διάρκεια και μετά την επεξεργασία με PEF έχει αποδειχτεί να είναι χρήσιμο εργαλείο στην απόκτηση γνώσης των μηχανισμών διαπερατότητας των φυτικών κυττάρων. Ωστόσο, η ποσοτικοποίηση του βαθμού διαπερατότητας χρησιμοποιώντας αυτές τις μεθόδους απαιτεί τη χρήση λογισμικού επεξεργασίας εικόνας.

Όταν η μεμβράνη που περιβάλλει το κύτταρο είναι διαπερατή, τα ενδοκυτταρικά συστατικά και το περιεχόμενο υγρού μέσα στο κύτταρο διαχέεται έξω από το κύτταρο. Η εκτίμηση της διαπερατότητας είναι δυνατή μετρώντας την ποσότητα του απελευθερωμένου υγρού ή τη μεταβολή της αγωγιμότητας του το εξωκυτταρικού υγρού. Μια τυπική αξιολόγηση των φασμάτων αγωγιμότητας μετά διαφορετική επεξεργασία PEF φαίνεται στην Εικόνα 2.2.2.2.2.



Εικόνα 2.2.2.2.2: Τυπικά φάσματα αγωγιμότητας συχνότητας φυτικού ιστού με άθικτα, μερικώς διαπερατά, και πλήρως διαπερατά κύτταρα στην περιοχή συχνοτήτων του μετρούμενου ρεύματος από 1 kHz έως 50 MHz (Angersbach et al, 1999)

Σε περιοχές χαμηλής συχνότητας, και υψηλής αγωγιμότητας το αποτέλεσμα είναι η μη αναστρέψιμη ηλεκτροδιάτρηση των μεμβρανών. Ωστόσο, η αγωγιμότητα σε περιοχές υψηλών συχνοτήτων είναι πρακτικά ίδια για άθικτες και διαπερατές μεμβράνες κυττάρων. Με βάση την εξάρτηση συχνοτήτων της αγωγιμότητας άθικτων και διαπερατών ιστών, αναπτύχθηκε ένας δείκτης αποσύνθεσης κυττάρων:

$$Z_p = 1 - \left(\frac{K_b}{K'_b} \right) \cdot \frac{(K'_b - K'_l)}{(K_b - K_l)}; 0 \leq Z_p \leq 1,$$

όπου K_1 , K_1' είναι οι ηλεκτρικές αγωγιμότητες του ανεπεξεργαστου και επεξεργασμένου υλικού, αντίστοιχα, σε πεδίο χαμηλής συχνότητας (1-5 kHz)

K_b και K_b' είναι οι ηλεκτρικές αγωγιμότητες των μη επεξεργασμένων και επεξεργασμένων υλικών, αντίστοιχα, σε ένα πεδίο υψηλής συχνότητας (3-50 MHz)

Για ανέπαφους ιστούς, $Z_p = 0$, ενώ για έναν ιστό με όλα τα κύτταρα διαπερατά, $Z_p = 1$. Ο δείκτης αποσύνθεσης κυττάρων έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για τον καθορισμό της βέλτιστης συνθήκης επεξεργασίας με PEF για τη βελτίωση της μεταφοράς μάζας σε διάφορες διεργασίες.

Αργότερα δείκτης αποσύνθεσης κυττάρων ορίστηκε ελαφρώς διαφορετικά ως :

$$Z_p = \frac{K_l' - K_l}{K_l^d - K_l}$$

όπου K_l , K_l' και K_l^d είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα των ακατέργαστων, κατεργασμένων και εντελώς κατεστραμμένων κυττάρων αντίστοιχα, μετρούμενη σε ένα πεδίο χαμηλής συχνότητας (1-5 kHz).

Ομοίως με τον πρώτο ορισμό, η εξίσωση δίνει $Z_p = 0$ για άθικτους ιστούς και $Z_p = 1$ για πλήρως διαπερατά κύτταρα. Η παρουσία μιας ακέραιης κυτταροπλασματικής μεμβράνης διατηρεί μια οσμωτική διαφορά μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού του κυττάρου που εξισορροπείται από μια θετική υδροστατική πίεση εντός των κυττάρων. Ως συνέπεια της διατάραξης των κυτταρικών μεμβρανών που προκλήθηκαν από τα ΠΗΠ, υπάρχει μια σημαντική αλλαγή στις ιξωδοελαστικές ιδιότητες των φυτικών ιστών. Ως εκ τούτου, οι μετρήσεις υψής μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτης της ακεραιότητας του κυττάρου και του ιστού. (Purtolas et al, 2012)

2.2.3. Περιγραφή της μεθόδου

Η βασική αρχή της τεχνολογίας PEF είναι η εφαρμογή ηλεκτρικών πεδίων σε μορφή παλμού με διάρκεια μικροδευτερόλεπτων μικρό- έως χιλιοστά του δευτερολέπτου και ένταση της τάξης των 1 - 80 kV / cm. Ο χρόνος επεξεργασίας υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας τον αριθμό των παλμών με το χρόνο διάρκειας του κάθε παλμού. Η διαδικασία βασίζεται σε ηλεκτρικού ρεύματος με μορφή παλμών που παραδίδονται σε προϊόν τοποθετημένο μεταξύ ηλεκτροδίων. Η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ονομάζεται διάκενο του θαλάμου. Η εφαρμοζόμενη υψηλή ένταση έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη ενός ηλεκτρικού πεδίου που προκαλεί μικροβιακή αδρανοποίηση. Το ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να εφαρμοστεί με τη μορφή εκθετικής αποσύνθεσης, τετραγωνικού κύματος, διπολικών ή ταλαντωμένων παλμών και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, είτε σε θερμοκρασίες λίγο υψηλότερες ή χαμηλότερες από αυτήν. Μετά την επεξεργασία, τα τρόφιμα συσκευάζονται ασηπτικά και αποθηκεύονται υπό ψύξη. Τα τρόφιμα επιτρέπουν τη μεταφορά ηλεκτρικού ρεύματος λόγω της παρουσίας αρκετών ιόντων, πράγμα που δίνει στο εν λόγω προϊόν σε ορισμένο βαθμό ηλεκτρική αγωγιμότητα. Έτσι, όταν εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο, το ηλεκτρικό ρεύμα ρέει μέσα στο υγρό τρόφιμο και μεταφέρεται σε κάθε σημείο του λόγω των φορτισμένων μορίων. (Mohamed et al, 2012)

Το σύστημα παραγωγής παλμών μετατρέπει ηλεκτρική δύναμη από χαμηλή τάση σε παλμικά ηλεκτρικά πεδία υψηλής έντασης με ένα απλοποιημένο κύκλωμα για να δημιουργείται εκθετικός παλμός αποσύνθεσης. Αποτελείται από μονάδα φόρτισης και εκφόρτισης. Στη μονάδα φόρτισης υπάρχει μια συσκευή αποθήκευσης ενέργειας εξοπλισμένη με μια αντίσταση φόρτισης Η παραγωγή ΠΗΠ απαιτεί αργή φόρτιση και ταχεία εκκένωση της ενέργειας. Η τάση φόρτισης U που απαιτείται για την παραγωγή παλμών επαρκούς ισχύος εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την απόσταση των ηλεκτροδίων. Για δύο παράλληλες πλάκες, η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου E δίνεται από τη σχέση :

$$E = V/d,$$

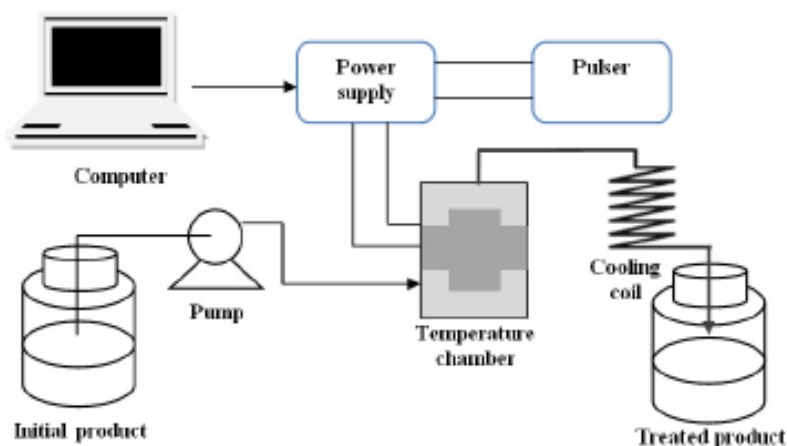
όπου V τάση σε kV και d απόσταση σε m.

Αυξάνοντας το κενό d έως την απόκτηση υψηλής χωρητικότητας ροής σημαίνει αύξηση της της τάσης φόρτισης και συνεπώς του συστήματος μεταγωγής ηλεκτρισμού. Η ηλεκτρική ενέργεια συνήθως αποθηκεύεται σε μια τράπεζα πυκνωτών που συνδέονται σε σειρά ή παράλληλα, και εκκενώνεται στον θάλαμο επεξεργασίας. (Toepfl et al, 2005)

Η τεχνολογία PEF βασίζεται σε παλμική ισχύ που παραδίδεται στο προϊόν που τοποθετείται μεταξύ των ηλεκτροδίων που περιορίζουν το κενό επεξεργασίας του θαλάμου PEF. Ο εξοπλισμός αποτελείται από μια παλμογεννήτρια υψηλής τάσης και ένα θάλαμο επεξεργασίας με κατάλληλο σύστημα χειρισμού. Το τρόφιμο τοποθετείται στον θάλαμο επεξεργασίας, είτε batch είτε σε συνεχούς έργου, όπου δύο ηλεκτρόδια συνδέονται μαζί με ένα μη αγώγιμο υλικό για να αποφευχθεί η ηλεκτρική ροή από το ένα στο άλλο. Παλμοί υψηλής ηλεκτρικής έντασης εφαρμόζονται στα ηλεκτρόδια, τα οποία στη συνέχεια οδηγούν τον ηλεκτρικό παλμό υψηλής έντασης στο προϊόν που τοποθετείται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Αυτό οδηγεί σε διηλεκτρική διάσπαση των μεμβρανών των κυττάρων. (Mohamed et al, 2012)

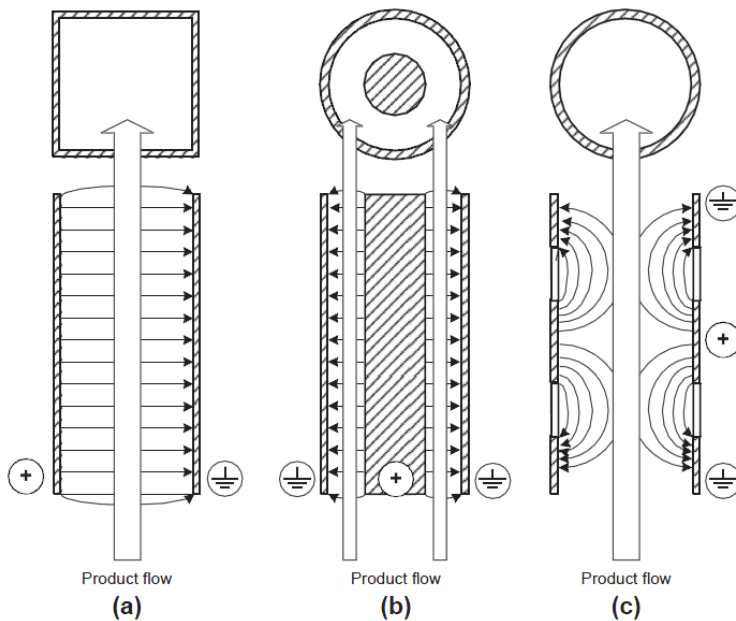
2.2.4. Εξοπλισμός

Στην Εικόνα 2.2.4.1 παρουσιάζεται διάγραμμα ροής του συστήματος επεξεργασίας με ΠΗΠ. Αποτελείται από μια γεννήτρια παλμών υψηλής τάσης, ένα πυκνωτή (ή αντίσταση) αποθήκευσης ενέργειας, ένα θάλαμο επεξεργασίας, ένα διακόπτη εκκένωσης της ηλεκτρικής ενέργειας και ένα σύστημα ελέγχου των παραμέτρων της διεργασίας. Η γεννήτρια αποτελείται από έναν φορτιστή που μετατρέπει το εναλλασσόμενο ρεύμα σε συνεχές και φορτίζει τον πυκνωτή αποθήκευσης ενέργειας, ο οποίος αποφορτίζεται καθώς παράγει το ηλεκτρικό πεδίο στον θάλαμο επεξεργασίας. Ο διακόπτης εκκένωσης ενεργοποιεί και απενεργοποιεί το κύκλωμα της υψηλής τάσης ακαριαία. (Mohamed et al, 2012)



Εικόνα 2.2.4.1: Διάγραμμα ροής συστήματος επεξεργασίας τροφίμων PEF (Mohamed et al, 2012)

Ο θάλαμος επεξεργασίας (Εικόνα 2.2.4.2) στον οποίο εκτίθεται το τρόφιμο προς τους παλμούς ηλεκτρικού πεδίου περιέχει τουλάχιστον δύο ηλεκτρόδια, ένα σε υψηλή τάση και το άλλο στο δυναμικό γείωσης, τα οποία διαχωρίζονται με μονωτικό υλικό. Συνήθως χρησιμοποιούνται παράλληλες πλάκες. Ένας μεγάλος αριθμός μελετών έχει πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας συστήματα παράλληλων πλακών, αρχικά σε λειτουργία batch και στη συνέχεια σε λειτουργία συνεχούς ροής. Οι θάλαμοι batch παρέχουν πολλά πλεονεκτήματα για εργαστηριακή χρήση. Εάν το ηλεκτρικό πεδίο είναι πολύ υψηλό, η θερμοκρασία του δείγματος μπορεί να αυξηθεί. Για να αποφευχθεί αυτό το φαινόμενο, ο ρυθμός επανάληψης των παλμών μπορεί να μειωθεί ή τα ηλεκτρόδια μπορούν να ψυχθούν. Πάνω απ' όλα, αυτοί οι θάλαμοι επιτρέπουν τον ακριβή έλεγχο των παραμέτρων της διαδικασίας, όπως η ηλεκτρική ένταση πεδίου, ο αριθμός παλμών, ο χρόνος επεξεργασίας, και η ενέργεια. Η απαιτούμενη μικρή ποσότητα στην λειτουργία batch με παράλληλους θαλάμους, τους καθιστούν αρκετά κατάλληλους για βασικά έρευνα. Τέτοιοι θάλαμοι έχουν επίσης προταθεί για βιομηχανική εφαρμογή. Οι θάλαμοι συνεχούς επεξεργασίας είναι κατάλληλοι για επεξεργασία υγρών τροφίμων, και μπορούν εύκολα να ενσωματωθούν σε βιομηχανικές διεργασίες. Από τις διαφορετικές διαμορφώσεις ηλεκτροδίων, οι παράλληλες πλάκες παρέχουν το πιο ομοιόμορφο ηλεκτρικό πεδίο. Σε θαλάμους batch χωρίς ανάμιξη ή ροή προϊόντος που οδηγεί σε μεταβολές της θέσης, ένα σημαντικό μέρος του όγκου μπορεί να παραμένει αισθητά ανεπεξεργαστο Σε συνεχείς θαλάμους επεξεργασίας, αυτό μπορεί να προληφθεί με την προσθήκη πολλαπλών ζωνών επεξεργασίας σε γραμμών ή διαύλων ροής. Προς το να επιτευχθούν υψηλές ταχύτητες ροής που απαιτούνται για βιομηχανικές εφαρμογές, οι παλμοί πρέπει να εφαρμόζονται σε ρυθμό με υψηλές επαναλήψεις, με αποτέλεσμα την ταχεία αύξηση της θερμοκρασίας στο μέσο επεξεργασίας. Η διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας μπορεί να απαιτεί υψηλές προσπάθειες ψύξης ή ενδιάμεση ψύξη μεταξύ πολλαπλών ζωνών επεξεργασίας. (Toerfl, 2005)



Εικόνα 2.2.4.2: Διαμόρφωση των θαλάμων επεξεργασίας ΠΗΠ για διεργασίες συνεχούς ροής, (α) παράλληλη πλάκα, (β) ομοαξονική, (γ) συν-γραμμική διαμόρφωση (Toerfl et al, 2005)

2.2.5. Παράμετροι που επηρεάζουν τη διεργασία

2.2.5.1. Ένταση του ηλεκτρικού πεδίου

Αν υπάρχει εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο με επαρκή ένταση, το οποίο εφαρμόζεται σε κύτταρα που βρίσκονται εντός ηλεκτρικά αγωγίμου μέσου, τότε τα φορτία που θα προκύψουν θα επηρεάσουν και μη αγωγιμες μικροβιακές μεμβράνες, οδηγώντας στην διάρρηξή τους. Μόλις η ένταση του πεδίου υπερβεί μια κρίσιμη τιμή, ξεκινούν να σχηματίζονται πόροι στις μεμβράνες των κυττάρων. Όσο αυξάνεται η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου τόσο μεγαλύτερη αύξηση παρουσιάζεται στην διάρρηξη των κυτταρικών μεμβρανών. Έχει αποδειχθεί, επίσης, ότι η κρίσιμη ένταση ηλεκτρικού πεδίου εξαρτάται και από το είδος των κυττάρων και από την κατεύθυνση του πεδίου. Καθώς μειώνεται το μέγεθος του κυττάρου, μειώνεται και η απαιτούμενη ένταση πεδίου για την καταστροφή του. (Toepfl et al,2005)

2.2.5.2. Χρόνος επεξεργασίας

Ο χρόνος επεξεργασίας (συνήθως msec) ορίζεται ως το γινόμενο του χρόνου διάρκειας του παλμού και του αριθμού των παλμών που εφαρμόζονται στο τρόφιμο: $t_i = n \cdot \tau$, όπου n ο αριθμός των παλμών και τ η διάρκεια του κάθε παλμού (msec). Κατά την πραγματοποίηση της διεργασίας ο χρόνος ρυθμίζεται με την επιλογή της αντίστοιχης συχνότητας f (Hz) που αντιστοιχεί σε αριθμό παλμών ανά δευτερόλεπτο. Είναι προφανές, ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος επεξεργασίας αυξάνεται το ποσοστό των κυττάρων που έχουν υποστεί διάρρηξη. Επίσης, πρέπει να αναφερθεί ότι με αύξηση του αριθμού των παλμών αυξάνεται και η συνολική κατανάλωση ενέργειας, ενώ με αύξηση της διάρκειας των παλμών θα αυξηθεί η θερμοκρασία του τρόφιμου. (Toepfl et al,2005, Purtolas et al,2012)

2.2.5.3. Ειδική ενέργεια

Η ειδική ενέργεια προτάθηκε ως παράμετρος έντασης και μπορεί να εκτιμηθεί από την αύξηση της θερμοκρασίας του προϊόντος και την ειδική θερμοχωρητικότητα του τρόφιμου εκλαμβάνοντας αδιαβατικό σύστημα, όπου η ενέργεια που προσδίδεται στο σύστημα μετατρέπεται εντελώς σε θερμότητα. Ακριβέστερα, μπορεί να υπολογιστεί για όλες τις κυματομορφές βασιζόμενη σε σήματα τάσης και ρεύματος που προσδιορίζονται κοντά στα ηλεκτρόδια από την εξίσωση:

$$W_{\text{pulse}} = \int U(t) \cdot I(t) dt$$

Με βάση την αγωγιμότητα του μέσου και την μετρούμενη ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, η ειδική ενέργεια μπορεί επίσης να υπολογιστεί σε kJ/kg από την εξίσωση :

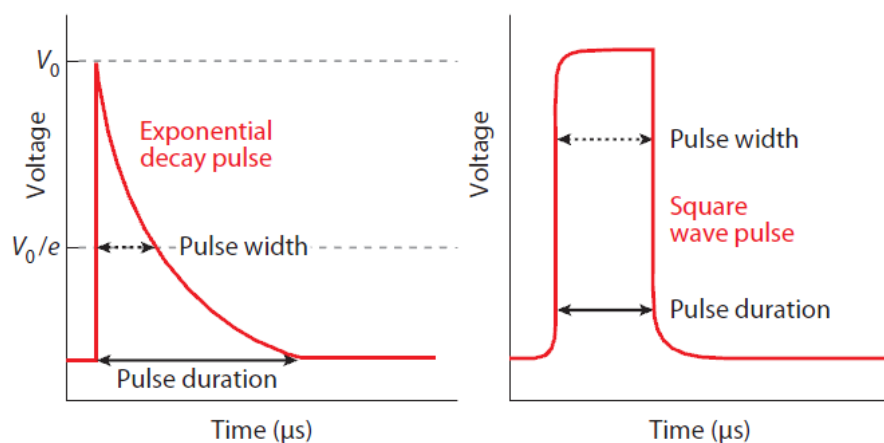
$$W_{\text{specific}} = f \cdot \frac{1}{m} \cdot \int_0^{\infty} \kappa(T) \cdot E(t)^2 dt$$

όπου E η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, $\kappa(T)$ η αγωγιμότητα του μέσου, f η συχνότητα και m ο ρυθμός ροής της μάζας. (Toepfl et al,2005)

2.2.5.4. Σχήμα και χαρακτηριστικά του παλμού

Ο παλμός εμφανίζεται σε διάφορες μορφές. Η τετραγωνική, η εκθετική και ταλαντευόμενη είναι κάποιες από αυτές. Αναφέρεται ότι οι τετράγωνοι παλμοί είναι πιο αποδοτικοί από τους εκθετικούς. Η διάρκεια του παλμού για ένα τετραγωνικό παλμό είναι ο χρόνος που η τάση διατηρείται στη μέγιστη τιμή. Στην περίπτωση του εκθετικού παλμού, η διάρκεια παλμού ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται για να μειωθεί η τάση στο 37% της μέγιστης τιμής της. Τα δύο είδη παλμών συγκρίνονται καλύτερα στην Εικόνα 2.2.5.4.1. Οι ταλαντευόμενοι είναι οι λιγότερο αποτελεσματικοί, επειδή αυτοί εμποδίζουν τα κύτταρα να εκτίθενται συνεχώς σε ηλεκτρικό πεδίο υψηλής έντασης για παρατεταμένο χρονικό διάστημα, εμποδίζοντας έτσι την κυτταρική μεμβράνη από μη αναστρέψιμη διάρρηξη σε μια μεγάλη περιοχή. Όσον αφορά τους πολωτικούς παλμούς, οι διπολικόι παλμοί είναι περισσότερο αποτελεσματικοί από τους μονοπολικούς.

Η χωρητικότητα μιας μονάδας επεξεργασίας PEF συνεχούς έργου μπορεί να αυξηθεί αυξάνοντας τη συχνότητα παλμών. Αλλά, όταν η συχνότητα των παλμών αυξάνεται, η διεργασία γίνεται πιο ακριβή, ενώ αυξάνεται και η ενέργεια που δίνεται στο μέσο. Ως εκ τούτου, πρέπει να κατασκευαστεί σύστημα ψύξης προκειμένου να διατηρηθεί η θερμοκρασία κάτω από τις συνθήκες περιβάλλοντος, προκειμένου να αποφευχθεί θερμική υποβάθμιση. (Jeyamkondan et al, 1999, Puertolas et al, 2012)



Εικόνα 2.2.5.4.1: Σχήματα παλμού: Εκθετικός παλμός (αριστερά), τετραγωνικός παλμός (δεξιά) (Puertolas et al, 2012)

2.2.5.5. Θερμοκρασία

Το θανατηφόρο για τους μικροοργανισμούς αποτέλεσμα της επεξεργασίας με PEF αυξάνεται όταν η θερμοκρασία του μέσου αυξάνεται. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε σε θανατηφόρες για τα βακτήρια και μη θανατηφόρες θερμοκρασίες. Το κύριο πλεονέκτημα της αύξησης της αρχικής θερμοκρασίας είναι η μείωση της απαιτούμενης έντασης της επεξεργασίας με PEF που απαιτείται για την επίτευξη ενός προσδιορισμένου επίπεδου απενεργοποίησης. Μία πιθανή εξήγηση αυτού του αποτελέσματος είναι η σημαντική επίδραση της θερμοκρασίας στη ρευστότητα της κυτταρικής μεμβράνης και στη σταθερότητά της. Ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες,

τα φωσφολιπίδια βρίσκονται σε μια μορφή που θυμίζει πηκτή, η δομή αυτή καταστρέφεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η μεταβολή φάσης από πήκτωμα σε υγρή κρυσταλλική δομή λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας επηρεάζει τη σταθερότητα της κυτταρικής μεμβράνης. Αυτές οι θερμοκρασίες πρέπει να λαμβάνονται υπόψη, καθώς έχουν αντίκτυπο στα θρεπτικά συστατικά και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τρόφιμου. Σε συνεχούς έργου επεξεργασία με PEF, η ενέργεια που εφαρμόζεται διαχέεται κυρίως ως θερμότητα μέσα στο προϊόν. Επομένως, η θερμοκρασία του το προϊόντος δεν είναι σταθερή και εξαρτάται από την επεξεργασία με PEF που εφαρμόζεται. (Jeyamkondan et al,1999, Toepfl et al,2005)

2.2.5.6. Χαρακτηριστικά του μέσου επεξεργασίας

- **Αγωγιμότητα**

Όσο η αγωγιμότητα ενός υγρού αυξάνεται, η αντίσταση του θαλάμου επεξεργασίας ήταν μειωμένη. Αυτό μείωσε το πλάτος του παλμού, το οποίο κατά συνέπεια μείωσε το λόγο απενεργοποίησης. Μέσα πλούσια σε ιόντα παρουσιάζουν προβλήματα στην επίτευξη μιας υπερκρίσιμης έντασης πεδίου, επειδή ένα πεδίο μικρότερης έντασης δημιουργείται σε όλο το θάλαμο επεξεργασίας. Αυτή η επίδραση είναι σημαντική για την μικροβιακή αδρανοποίηση στα υγρά τρόφιμα. Η αγωγιμότητα είναι το αντίστροφο της αντίστασης. Η αγωγιμότητα των περισσότερων τροφίμων καθορίζεται μόνο από τις εγγενείς ιδιότητες ή τη σύστασή του. Η επιλογή της διαμόρφωσης και της γεωμετρίας των ηλεκτροδίων με ειδική αντίσταση υψηλού φορτίου μπορεί να συμβάλλει στη μείωση αυτής της επίδρασης της αγωγιμότητας στα ΠΗΠ. (Jeyamkondan et al,1999, Toepfl et al,2005)

- **pH**

Ο ρυθμός βακτηριακής αδρανοποίησης μειώνεται σε διαλύματα υψηλότερης ιοντικής ισχύος. Καθώς το pH μειώθηκε από ουδέτερο σε όξινο, η απενεργοποίηση των βακτηρίων αυξάνεται. Η επεξεργασία με PEF και η ιοντική ισχύς δρουν συνεργιστικά για τη φθορά και τη συμπίεση της κυτταρικής μεμβράνης, ενώ το pH του μέσου επηρέασε το κυτταρόπλασμα όταν ολοκληρώθηκε η διάρρηξη. Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν την ομοιοστάση των μικροοργανισμών και αυξάνουν τον ρυθμό απενεργοποίησής τους (Jeyamkondan et al,1999).

- **Φυσαλίδες και σωματίδια**

Εκτός από την ηλεκτρική αγωγιμότητα, η διηλεκτρική αντοχή των τροφίμων έχει σημαντική επίδραση στην εφαρμογή των ΠΗΠ, καθώς η διηλεκτρική κατανομή πρέπει να αποφευχθεί. Μπορεί να υπάρχουν φυσαλίδες αέρα οι οποίες δεν μπορούν να αντέξουν τις υψηλές τιμές του ηλεκτρικού πεδίου, όπως το την περίπτωση των αφρωδών προϊόντων ή μπορεί να απελευθερωθούν λόγω αύξησης της θερμοκρασίας ή ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Ο αέρας πρέπει να αφαιρεθεί από το προϊόν, ιδιαίτερα για μικροβιακή αδρανοποίηση, όπου υπάρχει ένταση ηλεκτρικού πεδίου 30-50 kV / cm. Οι διαφορετικές διηλεκτρικές ιδιότητες των φυσαλίδων μπορούν να επηρεάσουν την αποτελεσματικότητα της διεργασίας.

Παρόμοιο πρόβλημα έχει βρεθεί όταν συσσωρεύονται μικροοργανισμοί και / ή σωματίδια με διαφορετικές διηλεκτρικές ιδιότητες, όπως τα σφαιρίδια λίπους. Ως εκ τούτου, πρέπει να ληφθεί υπόψη η σύσταση του προϊόντος όταν επιλέγονται οι παράμετροι επεξεργασίας για ένα συγκεκριμένο προϊόν. Όταν επεξεργάζονται στερεά τρόφιμα όπως φυτικά ή ζωικά υλικά ή μαρμελάδες φρούτων, πρέπει να αφαιρείται ο εγκλωβισμένος αέρας για να αποφεύγονται οι

ηλεκτρικές εκκενώσεις. Προϊόντα στα οποία δημιουργείται αφρός μπορεί να είναι εντελώς ακατάλληλα για επεξεργασία με PEF. (Toerfl et al,2005)

2.2.5.7. Χαρακτηριστικά κυττάρου

Έχει αποδειχτεί ότι οι ζύμες είναι περισσότερο επιρρεπείς σε επεξεργασία με PEF από ότι τα βακτήρια, ενώ έχουν παρατηρηθεί ποικίλες διαφορές στην απενεργοποίηση διαφόρων μικροβίων. Εκτός από την επίδραση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου, όπως ήδη περιγράφεται, η διαφορετική σύνθεση της μεμβράνης διαφορετικών μικροβίων επηρεάζει την ειδική τους αντίσταση. Γενικά, θετικοί κατά gram μικροοργανισμοί φαίνεται να είναι λιγότερο ευαίσθητοι. Παρ' όλα αυτά, πιο πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει ότι το βακτηριακό στέλεχος στο ίδιο είδος μικροοργανισμών επηρεάζει έντονα την αντοχή στο PEF. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αντίσταση των κυττάρων στα ΠΗΠ δεν έχει σχέση με την αντοχή τους σε άλλες θερμικές ή μη θερμικές επεξεργασίες. (Toerfl et al,2005) Τα ενδοσπόρια βακτήρια είναι τα πιο ανθεκτικά στην επεξεργασία με ΠΗΠ, ενώ οι ζύμες είναι τα πιο ευαίσθητα λόγω του μεγάλου τους μεγέθους. Επιπλέον, έχει σημασία ο προσανατολισμός των κυττάρων, καθώς η επίδραση των ΠΗΠ είναι βέλτιστη όταν τα κύτταρα είναι προσανατολισμένα με τον μεγαλύτερο ημι-άξονά τους σε παράλληλη θέση με το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. (Martin-Belosso et al, 2012)

2.2.5.8. Χαρακτηριστικά θαλάμου επεξεργασίας

Οι θάλαμοι επεξεργασίας συνήθως αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια που συγκρατούνται στη θέση τους με μονωτικά υλικά που αποτελεί επίσης ένα περίβλημα που περιέχει τα προς επεξεργασία τρόφιμα. Παράλληλες πλάκες, συστήματα ράβδων, πλάκας-ράβδου και ομοαξονικών (ομόκεντρων) κυλίνδρων είναι όλες οι πιθανές διαμορφώσεις ηλεκτροδίων. Οι παράλληλες πλάκες και ομοαξονικές διαμορφώσεις ηλεκτροδίων είναι οι διατάξεις που χρησιμοποιούνται συνήθως. Οι παράλληλες πλάκες παράγουν ομοιόμορφη διανομή της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου και είναι απλές σε σχεδιασμό. Τα ομοαξονικά ηλεκτρόδια, από την άλλη πλευρά, παρέχουν ομαλή και ομοιόμορφη ροή προϊόντων και είναι ελκυστική διάταξη για βιομηχανικές εφαρμογές. (Jeyamkondan et al,1999)

2.2.6. Πλεονεκτήματα της μεθόδου

Τα πλεονεκτήματα της επεξεργασίας των τροφίμων με ΠΗΠ είναι :

- Το ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται ομοιόμορφα σε όλο το τρόφιμο, με αποτέλεσμα να μην το καταστρέφει.
- Ο χρόνος της επεξεργασίας είναι πολύ μικρός
- Είναι πιο αποδοτική όσον αφορά το κόστος, συγκριτικά με την συμβατική θερμική επεξεργασία
- Μπορεί να λειτουργήσει τόσο σε διεργασία διαλείποντος έργου όσο και σε συνεχούς ροής

2.2.7. Επίδραση της μεθόδου

2.2.7.1. Επίδραση στα υγρά τρόφιμα

Η μέθοδος PEF πέτυχε να καταγράψει το ενδιαφέρον των επιστημόνων τροφίμων στον ακαδημαϊκό χώρο και στη βιομηχανία κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών, όπως φαίνεται από μια σταθερά αυξανόμενη ερευνητική δραστηριότητα της τεχνολογίας PEF, καθώς και την εμφάνιση εμπορικών συστημάτων PEF. Η αποτελεσματικότητά των ΠΗΠ ως μια μη θερμική τεχνική για την καλύτερη διατήρηση των τροφίμων έχει γίνει φανερή σε ευρεία κλίμακα γκάμα υγρών τροφίμων και ποτών, όπως το γάλα, τα υγρά αυγά, διάφοροι τύποι χυμών, η μπύρα και το κρασί. Έχει πραγματοποιηθεί μια πληθώρα μελετών τα τελευταία έτη στα παραπάνω τρόφιμα που αποδεικνύει την θετική επίδραση των ΠΗΠ ως προς τη μικροβιακή απενεργοποίηση και την ταυτόχρονη διατήρηση θερμοευαίσθητων αλλά πολύτιμων συστατικών. Αξίζει να σημειωθεί ότι η επεξεργασία των εν λόγω τροφίμων με ΠΗΠ συχνά συνδυάζεται με ήπια θέρμανση. (Griffiths et al, 2005)

2.2.7.2. Επίδραση στα στερεά τρόφιμα

Ξήρανση

Η διαδικασία ξήρανσης μπορεί να θεωρηθεί ως μέθοδος συντήρησης κατά την οποία το νερό αφαιρείται από το προϊόν. Η διάρκεια ζωής του προϊόντος αυξάνεται λόγω του μειωμένης ενεργότητας του νερού. Η ταχύτητα μεταφοράς μάζας του νερού είναι μια σημαντική παράμετρος για τη διαδικασία ξήρανσης, καθώς υψηλότεροι ρυθμοί διάχυσης καταλήγουν σε χαμηλότερη θερμοκρασία ξήρανσης και μικρότερο χρόνο ξήρανσης. Προϊόντα ευαίσθητα στη θερμότητα μπορεί να υποβληθούν σε προκατεργασία με ωσμωτική αφυδάτωση (OD). Το τρόφιμο τοποθετείται σε ένα ωσμωτικό διάλυμα, με αποτέλεσμα το σχηματισμό της διαβάθμισης νερού. Έτσι σχηματίζονται δύο ροές: νερό που απομακρύνεται έξω από το κύτταρο και ωσμωτικό διάλυμα που εισέρχεται μέσα στο κύτταρο. Και οι δύο διεργασίες μπορούν να βελτιστοποιηθούν με την επίδραση των ΠΗΠ. (Toepfl et al, 2005)

Η πρώτη μελέτη της επίδρασης των ΠΗΠ στην ξήρανση πραγματοποιήθηκε από τους Rastogi et al, 1999 σε ιστούς από καρότο και αποδείχτηκε ότι τα ΠΗΠ μείωσαν το χρόνο της αφυδάτωσης στο μισό. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν σε μελέτες πάνω στα μήλα (Chalermchat et al., 2010), τις φράουλες (Taiwo et al., 2003) και τις πατάτες (Lebonka et al., 2007)

Τροποποίηση υφής

Οι αλλαγές στην υφή εμφανίζονται μετά την πρόκληση της επεξεργασίας με PEF. Τέτοιο μαλάκωμα των ιστών έχει παρατηρήθηκε σε πατάτες, ζαχαρότευτλα και καρότο, Ως αποτέλεσμα, η μεταγενέστερη επεξεργασία μπορεί να διευκολυνθεί, και κυρίως οι διαδικασίες κοπής. Λόγω μαλάκυνσης των ιστών, παρατηρείται λιγότερη θραύση του προϊόντος στα επόμενα στάδια παραγωγής. Η τεχνολογία των ΠΗΠ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αντικαταστήσει τη συμβατική προθέρμανση. (Toepfl et al, 2005)

Ενδεικτικά αναφέρονται μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί πάνω στην επίδραση των ΠΗΠ στην υφή της πατάτας, του καρότου και του μήλου (Lebonka et al, 2004, Janositz et al, 2010)

2.2.7.3 Επίδραση στα ένζυμα

Ακόμα κι αν ο μηχανισμός απενεργοποίησης κάποιων ενζύμων δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως, η σημερινή τεχνολογία έχει δημιουργήσει εμπειρικές ενδείξεις γύρω από τη μη αναστρέψιμη επίδραση σε αυτά με χρήση των ΠΗΠ. Τέτοιες μελέτες προτείνουν μια σταδιακή παραμόρφωση ή τεντώματος μιας πρωτεΐνης κατά μήκος του ηλεκτρικού πεδίου. Αυτή η δομική αλλαγή θα ήταν η απάντηση στην αλληλεπίδραση μεταξύ του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και του ετερογενούς φορτίου εντός της πρωτεΐνης. Δεδομένου του γεγονότος ότι τα ένζυμα είναι πρωτεΐνες, μπορούν να υποβάλλονται σε παρόμοια διαδικασία αναδιάταξης όταν υποβάλλονται στην επεξεργασία με PEF, γνωστή ως μετουσίωση, και αυτό ουσιαστικά συνεπάγεται απώλεια τριτογενούς και συχνά δευτερογενούς πρωτεϊνικής δομής, η οποία δεν θα πρέπει απαραίτητα να σημαίνει και απώλεια λειτουργικότητας. Αυτό θα μπορούσε να συμβεί στην επεξεργασία με PEF ως συνδυαστικό αποτέλεσμα της επίδρασης των πεδίων και μιας άνισης κατανομής θερμοκρασίας. (Martin-Belloso et al, 2005)

Ενδεικτικά αναφέρονται μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί με σκοπό τη χρήση ΠΗΠ για την απενεργοποίηση ενδογενών ενζύμων σε προϊόντα τομάτας (Andreou et al, 2016), της περοξειδάσης σε χυμό πορτοκαλιού (Elez Martinez et al, 2005), της παπαΐνης (Yeom et al, 1999), ενώ μελετήθηκε από τους Ohshima et al, 2007 η απενεργοποίηση ποικίλων ενζύμων με χρήση ΠΗΠ. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε απενεργοποίηση της περοξειδάσης από ραπανάκια, της ενολάσης από ζύμη, της β-γαλακτοσιδάσης από βακτήρια *E. Coli*, της γαλακτικής αφυδρογονάσης από καρδιά κοτόπουλου, της ινβεργτάσης από ζύμη και της γλυκοαμυλάσης από ζύμη.

2.2.7.3. Ενίσχυση της εκχύλισης

Έχουν αναφερθεί πιθανά τα αποτελέσματα της επίδρασης των ΠΗΠ σε στερεά τρόφιμα, συμπεριλαμβανομένης της αύξησης της απόδοσης της εκχύλισης για ενδοκυτταρικά συστατικά, όπως σακχαρόζη από ζαχαρότευτλα και πολυφαινόλες από σταφύλια, φύλλα τσαγιού ή φλούδες πορτοκαλιού. Τα ΠΗΠ μπορεί να εφαρμοστούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή χαμηλότερη και κατά προτίμηση χρησιμοποιείται για την εξαγωγή θερμοευαίσθητων συστατικών, όπως οι βιοδραστικές ενώσεις. Η χαμηλή θερμοκρασία επεξεργασίας και ο μικρός χρόνος συνήθως οδηγεί σε υψηλότερη ποιότητα προϊόντος καθώς και αποδοτικότερες διεργασίες όσον αφορά το κόστος και το χρόνο.

Για την εκχύλιση, η μεταφορά μάζας παίζει ένα σημαντικό ρόλο. Ο στόχος της εκχύλισης είναι συνήθως ο διαχωρισμός ενός συστατικού από ένα μίγμα, που μπορεί να είναι υγρό ή στερεό. Η πιθανή χρήση των ΠΗΠ κατά την εκχύλιση έχει αναφερθεί κυρίως για εκχύλιση στερεού – υγρού. Οι πολύτιμες ουσίες, βρίσκονται στο εσωτερικό των κυττάρων και πρέπει να μεταφερθούν έξω από αυτά. Συνεπώς, απαιτείται διάρρηξη του κυττάρου, που μπορεί να επιτευχθεί με μηχανικό, χημικό ή ηλεκτρομαγνητικό τρόπο. Ο γενικός στόχος είναι να διαρρηχθεί η κυτταρική μεμβράνη προκειμένου να διευκολυνθεί η εξαγωγή. Τα τελευταία χρόνια, πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει τη χρήση της μεθόδου PEF για την αποσύνθεση των κυττάρων και έχουν αποδείξει ότι είναι δυνατόν να βελτιωθεί η απόδοση της εκχύλισης και να μειωθεί το κόστος και ο χρόνος της διεργασίας. Επιπλέον, μπορεί να βελτιωθεί η εκχύλιση χρωστικών ουσιών λόγω της επίδρασης των ΠΗΠ. (Toerpf et al, 2005) Ενδεικτικά αναφέρονται μελέτες που

έχουν πραγματοποιηθεί, στις οποίες έγινε χρήση των ΠΗΠ για να βελτιστοποιηθεί η εκχύλιση σακχαρόζης από σακχαρότευτλα (Lopez, et al, 2009), ανθοκυανινών από παραπροϊόντα σταφυλλιών (Corrales et al, 2008), ενδοκυτταρικών συστατικών από μικροφύκη (Goettel et al, 2013), φαινολικών ενώσεων από παραπροϊόντα ελαιουργίας (Rosello-Soto et al, 2015) και ανθοκυανινών από λάχανο (Gachovska et al, 2010).

Η επεξεργασία με ΠΗΠ έχει χρησιμοποιηθεί και ως προεπεξεργασία, λόγω της δυνατότητάς του να τροποποιεί την υφή των τροφίμων. Οι Jaeger et al. 2011 χρησιμοποίησαν την προεπεξεργασία με ΠΗΠ κατά την παραγωγή χυμού από μήλο και καρότο με στόχο την αύξηση της απόδοσης, λόγω της άλεσης των φρούτων. Επιπλέον, τα ΠΗΠ χρησιμοποιήθηκαν ως προεπεξεργασία στους αλεσμένους ελαιόκαρπους από τους Andreou et al, 2017 με στόχο την αύξηση της απόδοσης και των φαινολικών ενώσεων του ελαιόλαδου.

Στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές διπλωματικές εργασίες που έχουν ως αντικείμενο μελέτης την επίδραση των ΠΗΠ στην ενίσχυση της διεργασίας της εκχύλισης. Η Κουρμπέτη, 2017 πραγματοποίησε προεπεξεργασία με ΠΗΠ σε αλεσμένους ελαιόκαρπους, με στόχο την αύξηση της απόδοσης του ελαιόλαδου και την αύξηση της περιεκτικότητάς του σε θρεπτικά συστατικά, όπως φαινολικές ενώσεις, χλωροφύλλες, καροτένια και λιπαρά οξέα. Ο Κοτταρίδης, 2017 επεξεργάστηκε με ΠΗΠ χυμό ροδιού με στόχο τη μείωση του μικροβιακού φορτίου και την μελέτη της επίδρασης στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του χυμού. Βάσει των αποτελεσμάτων του αύξησε την περιεκτικότητα του χυμού σε ενώσεις με αντιοξειδωτική δράση, την οποία αύξηση απέδωσε στην ενίσχυση της εκχυλισιμότητας των ενώσεων αυτών και άρα της διαθεσιμότητάς τους στο χυμό. Η Σιγάλα, 2018 μελέτησε την επίδραση των ΠΗΠ στην επανενυδάτωση και, στην σκληρότητα των ρεβιθιών και στην εκχύλιση ενδοκυτταρικών συστατικών κατά την διάρκεια της επανενυδάτωσης τους. Αποδείχτηκε ότι η επεξεργασία με τη διεργασία των ΠΗΠ οδήγησε σε σημαντική ενίσχυση της ενυδάτωσης των ρεβιθιών και κατ' επέκταση σε αύξηση της περιεκτικότητας των εκχυλισμάτων σε πρωτεΐνες και υδατάνθρακες. Η Χαλκιά, 2017 μελέτησε την επίδραση των ΠΗΠ στην ενίσχυση της ωσμωτικής αφυδάτωσης goji berry και έδειξε ότι η επεξεργασία με ΠΗΠ οδηγεί σε ενίσχυση των φαινομένων μεταφοράς ανάμεσα στα διεργημένα κύτταρα και το ωσμωτικό διάλυμα, καθώς επιταχύνει την αφυδάτωση των προϊόντων goji berry και ενισχύει την πρόσληψη στερεών συστατικών. Τέλος, η Ζαχαρίου, 2016 μελέτησε την επίδραση των ΠΗΠ στην ωσμωτική αφυδάτωση ακτινιδίων. Απέδειξε ότι η επεξεργασία με ΠΗΠ ενίσχυσε τα φαινόμενα μεταφοράς και κατ' επέκταση την διεργασία της αφυδάτωσης, καθώς τα επεξεργασμένα δείγματα παρουσίασαν χαμηλούς ρυθμούς μεταβολής χρώματος και απώλειας βιταμίνης C.

2.3. Μελέτες σχετικά με την εκχύλιση των ωφέλιμων συστατικών από τον ελαιοπυρήνα

Υπάρχει μια πληθώρα ερευνητικών εργασιών που αφορούν την απομόνωση με εκχύλιση των παραπάνω συστατικών, και κυρίως των υδατοδιαλυτών πολυφαινολών, καθώς επίσης και τους διάφορους τρόπους βελτιστοποίησης της εκχύλισης αυτής. Η ύπαρξη και ο χαρακτηρισμός των φαινολών στο στερεό παραπροϊόν της ελαιουργίας γνωστοποιήθηκαν αρχικά το 2005 με την εργασία των Cardoso et al 2005, η οποία περιέχει μια ανάλυση υγρής χρωματογραφίας που αφορά το φαινολικό περιεχόμενο του ελαιοπυρήνα, αν και αργότερα τα πορίσματα της μελέτης αυτής επιβεβαιώθηκαν ξανά και σε διάφορες ποικιλίες ελαιόκαρπων (Delisi et al, 2017). \

Συγκεκριμένα στην μελέτη των Cardoso et al (2005) παρατηρήθηκε ότι επιτεύχθηκε ανάκτηση περίπου 80% των συνολικών φαινολικών ενώσεων από τον ελαιοπυρήνα, ενώ στη μελέτη των Delisi et al (2017) παρουσιάζεται ανάκτηση φαινολικών ενώσεων συγκέντρωσης 5000-7000 ppm. Επιπλέον, στη μελέτη των Cioffi et al (2010) πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός συνολικών και επι μέρους φαινολικών ενώσεων σε ελαιόλαδο, αλλά και στο στερεό παραπροϊόν από διαφορετικές ποικιλίες ιταλικής ελιάς. Αποδείχτηκε ότι στο παραπροϊόν η συνολική συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων είναι περίπου 210 mg/kg και στις δύο ποικιλίες ελαιόκαρπων, ενώ η συγκέντρωση των επι μέρους φαινολικών ενώσεων κυμαίνονταν από 10 μέχρι 20 mg/kg. Εξάιρεση αποτέλεσε η ελευρωπαΐνη, της οποίας η συγκέντρωση στο στερεό παραπροϊόν υπολογίστηκε περίπου 80 mg/kg και για τις δύο ποικιλίες ελαιόκαρπων. Η περιεκτικότητα αυτή σε φαινόλες αποδίδει στο παραπροϊόν πολλές ευεργετικές ιδιότητες για την ανθρώπινη υγεία λόγω του ισχυρού αντιοξειδωτικού χαρακτήρα των ουσιών αυτών. (Lafka et al, 2011, Araujo et al, 2015) Πιο συγκεκριμένα έχει μελετηθεί η αντικαρκινική δράση του ελαιοπυρήνα για τον καρκίνο του μαστού (Ramos et al, 2013), η αντιμυκητιακή της δράση (Winkelhausen et al, 2005), η δράση της ενάντια στην ανοξία που προκαλείται από δυσλειτουργία του ενδοθηλίου (Palmieri et al, 2012) και η αντιμικροβιακή της δράση (Yakhlef et al, 2018), χαρακτηριστικά που αποδίδονται στις φαινολικές ενώσεις.

Παρόλα αυτά, ο ελαιοπυρήνας περιέχει πλήθος συστατικών, όπως οι πρωτεΐνες, η λιγνίνη, υδατάνθρακες, κυτταρίνη, λιπαρά, καθώς επίσης και διάφορα μέταλλα, των οποίων η παρουσία έχει μελετηθεί (Albuquerque et al, 2004) και είναι χρήσιμη για την αξιολόγηση της θρεπτικής αξίας του παραπροϊόντος.

Η εκχύλιση παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα, καθώς χρονοβόρα, ενώ απαιτεί τη χρήση οργανικών διαλυτών όπως η αιθανόλη και η μεθανόλη, που αυξάνουν το κόστος της. Επιπλέον, οδηγεί στην απομόνωση των επιθυμητών συστατικών σε χαμηλότερη συγκέντρωση από αυτή που αναμένεται. Έτσι, δημιουργήθηκε η ανάγκη να πραγματοποιηθεί χρήση κάποιων μη συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας της πρώτης ύλης, με σκοπό την αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης.

Μελετάται η πιθανή βελτιστοποίηση της διαδικασίας της εκχύλισης με χρήση μη συμβατικών τεχνολογιών που θα μπορούσαν να αυξήσουν την απόδοσή της, όπως οι υπερήχοι (Ultra-sound), τα μικροκύματα (Microwave), τα παλμικά ηλεκτρικά πεδία (Pulsed electric fields), ηλεκτρικές εκκενώσεις υψηλής τάσης (High voltage electrical discharges) και εκχύλιση υπό πίεση (Rosello-Soto et al, 2015), ενώ έχει μελετηθεί και η επίδραση ενζύμων στην απομόνωση φαινολών από την ελαιοπυρήνα (Bouزيد et al, 2005). Οι μη συμβατικές τεχνολογίες και η πιθανή τους επίδραση στην βελτιστοποίηση της εκχύλισης φαινολών και θρεπτικών συστατικών από την ελαιοπυρήνα έχουν σημασία, καθώς θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε σημαντική αύξηση της

απόδοσης της εκχύλισης και μείωση του χρόνου της, αλλά και να μειώσουν το κόστος, ενώ είναι φιλικές προς το περιβάλλον, διότι λειτουργούν χωρίς αύξηση της θερμοκρασίας και άρα δεν απαιτείται να δοθεί στο σύστημα θερμότητα. Επιπλέον, εξετάζεται η χρήση τους καθαρού νερού ως διαλύτη, λόγω της χαμηλής οικονομικής του αξίας, αν και οι οργανικοί διαλύτες είναι πιο αποδοτικοί, όπως η αιθανόλη, η μεθανόλη, η ακετόνη και το εξάνιο. Στον περιορισμό της χρήσης οργανικών διαλυτών θα μπορούσαν να συμβάλλουν οι παραπάνω τεχνολογίες βελτιστοποιώντας την εκχύλιση (Rosello-Soto et al, 2015).

Το 2011 οι Aliakbarian et al μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης στην εκχύλιση των βιοενεργών συστατικών του ελαιοπυρήνα. Πραγματοποίησαν εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες σε θερμοκρασίες 100,150 και 180 °C και σε πιέσεις 0.3, 1.2 και 2.5 MPa για 120 min. Από τα συμπεράσματά τους είναι εμφανής η επιρροή τόσο της θερμοκρασίας όσο και του χρόνου εκχύλισης στη σύσταση των εκχυλισμάτων σε φαινόλες (Aliakbarian et al, 2011).

Το 2015 πραγματοποιήθηκε μελέτη από τους Rosello-Soto et al, κατά την οποία ελέγχθηκε η πιθανή επίδραση των ηλεκτρικών εκκενώσεων (HVED), των παλμικών ηλεκτρικών πεδίων (Pef) και των υπερήχων (US) στην εκχύλιση φαινολών και πρωτεϊνών από το στερεό απόβλητο της ελαιουργίας. Παρακάτω αρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε.

Οι παράγοντες που μελετήθηκαν ήταν η ενέργεια, το pH και η συγκέντρωση του διαλύτη σε αιθανόλη. Αποδείχτηκε ότι η τεχνολογία HVED είχε τη μεγαλύτερη επίδραση στην αύξηση της συγκέντρωσης των φαινολών και των πρωτεϊνών, ενώ οι υπερήχοι σε υψηλές ενέργειες πέτυχαν αύξηση της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών. Τα ΠΗΠ, αν και είχαν θετική επίδραση, ήταν η μικρότερη από τις άλλες τεχνολογίες (Rosello-Soto et al, 2015).

Το 2017 πραγματοποιήθηκε από τους Goldsmith et al μελέτη της επίδρασης των υπερήχων στην περιεκτικότητα του ελαιοπυρήνα σε φαινόλες και στην αντιοξειδωτική της δραστηριότητα. Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε σε ξερή πάστα με χρήση εξανίου, ενώ οι παράγοντες που μελετήθηκαν ήταν η ισχύς (150-250W), ο χρόνος (45-75 min) και η αναλογία στερεού-υγρού (1-3g/ 100 mL) με σταθερή θερμοκρασία 40°C στο λουτρό υπερήχων, ενώ πραγματοποιήθηκε και μοντελοποίηση της εκχύλισης. Η αύξηση της συγκέντρωσης φαινολών και κατ' επέκταση του αντιοξειδωτικού χαρακτήρα των εκχυλισμάτων ήταν εμφανής στα αποτελέσματα, με βέλτιστες πειραματικές συνθήκες 250W, 75min, 2g solid/100 mL liquid (Goldsmith et al, 2017).

Habibi et al (2017) μελέτησαν την εκχύλιση υγρού-υγρού της ελευρωπαΐνης και της υδροξυτυροσόλης από ελαιοπυρήνα και την βελτιστοποίηση της εκχύλισης αυτής με χρήση μικροκυμάτων. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ουσιών αυτών πραγματοποιήθηκε με υγρή χρωματογραφία (HPLC). Οι παράγοντες που μελετήθηκαν ήταν η ισχύς των μικροκυμάτων (50-350W), ο χρόνος της εκχύλισης (0-20min), όγκος (40-120 μ L) και η σύσταση του διαλύτη αιθανόλης-νερού. Όπως αποδείχτηκε, η αύξηση της ισχύος των μικροκυμάτων κατά τη διάρκεια της εκχύλισης οδήγησε σε σημαντική αύξηση της περιεκτικότητας σε υδροξυτυροσόλη και ελευρωπαΐνη, ενώ η πειραματική μέθοδος απομόνωσης των εν λόγω δύο φαινολικών ενώσεων αποδείχτηκε αποδοτικότερη και σε σχέση με άλλες που έχουν πραγματοποιηθεί στο παρελθόν. Ο βέλτιστος διαλύτης ήταν 50% αιθανόλη για την απομόνωση της υδροξυτυροσόλης και 80% αιθανόλη για την απομόνωση της ελευρωπαΐνης (Habibi et al, 2017).

Στον Πίνακα 2.3α παρουσιάζονται συνοπτικά οι προϋπάρχουσες μελέτες πάνω στην αξιοποίηση του ελαιοπυρήνα με εκχύλιση των ενδοκυτταρικών του συστατικών.

Πίνακας 2.3α: Συνοπτική παρουσίαση των μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί με στόχο την εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιοπυρήνα και την ενίσχυση της εκχύλισης με χρήση νέων τεχνολογιών

	Πειραματική Διαδικασία	Μετρούμενα Συστατικά		Αποτελέσματα
Cardoso et al (2004)	Συμβατική εκχύλιση στερεού - υγρού	Ολικές Ενώσεις	Φαινολικές	Ανάκτηση του 80% των ολικών φαινολικών ενώσεων
Delisi et al (2017)	Συμβατική εκχύλιση στερεού - υγρού	Ολικές Ενώσεις	Φαινολικές	Ανάκτηση φαινολικών ενώσεων σε συγκέντρωση 5000 – 7000 ppm
Cioffi et al (2010)	Συμβατική εκχύλιση στερεού - υγρού και σύγκριση αποτελεσμάτων σε διαφορετικές ποικιλίες καρπών	Ολικές Ενώσεις μέρους ενώσεις	Φαινολικές και επί φαινολικές	Ανάκτηση ολικών (210 mg/kg) και επί μέρους φαινολικών ενώσεων (10 – 20 mg/kg)
Aliakbarian et al (2011)	Ενίσχυση της εκχύλισης στερεού - υγρού με θέρμανση και αύξηση της πίεσης (μέχρι 2.5 MPa)	Ολικές Ενώσεις	Φαινολικές	Αύξηση της συγκέντρωσης ολικών φαινολικών ενώσεων κατά 10% σε σύγκριση με τη συμβατική εκχύλιση στερεού υγρού
Rosello – Sotto et al (2015)	Ενίσχυση της εκχύλισης στερεού - υγρού με χρήση Ηλεκτρικών Εκκενώσεων Υψηλής Τάσης, Υπερήχων και ΠΗΠ και σύγκριση της επίδρασης των διεργασιών αυτών στην εκχυλισιμότητα των επιθυμητών συστατικών	Ολικές Ενώσεις, Πρωτεΐνες, και Αντιοξειδωτική Δράση	Φαινολικές Ολικές	Μέγιστη ανάκτηση φαινολικών ενώσεων σε συγκέντρωση 100-250 mg GAE/L με χρήση Υπερήχων και πρωτεϊνών σε συγκέντρωση 100-250 mg/L με χρήση Ηλεκτρικών Εκκενώσεων Υψηλής Τάσης
Goldsmith et al (2017)	Ενίσχυση της εκχύλισης στερεού - υγρού με χρήση	Ολικές Ενώσεις	Φαινολικές και Αντιοξειδωτική Δράση	Αύξηση συγκέντρωσης ολικών φαινολικών ενώσεων

	Υπερήχων			κατά 20-25% σε σύγκριση με τη συμβατική εκχύλιση στερεού υγρού
Habbibi et al (2017)	Ενίσχυση της εκχύλισης υγρού με Μικροκυμάτων	της υγρού-χρήση	Ελευρωπαϊνή και Υδροξυτυροσόλη	Ανάκτηση Ελευρωπαϊνής και Υδροξυτυροσόλης σε συγκεντρώσεις 3539.66 και 1572.19 mg/kg αντίστοιχα

Με βάση τα παραπάνω παρατηρείται ότι δεν έχει εφαρμοστεί η επεξεργασία με Υπερυψηλή Πίεση σε υψηλές τιμές πίεσης, δηλαδή άνω των 100 MPa, η οποία θα μπορούσε να αποδειχτεί πολύ αποτελεσματική κρίνοντας από τα αποτελέσματα της μελέτης των Aliakbarian et al, 2011. Επιπλέον, όσες μελέτες περιέχουν χρήση ΠΗΠ δεν έχουν μελετήσει την επίδραση της μεθόδου σε πολλές διαφορετικές συνθήκες παλμών και τιμών πεδίου, ώστε να παρουσιάσουν πιο ολοκληρωμένη εικόνα για την επίδραση της μεθόδου. Τέλος, είναι σημαντικό να μελετηθεί η πιθανή επίδραση της μη θερμικής επεξεργασίας στα διάφορα στάδια παραγωγής του ελαιόλαδου. Έτσι, πραγματοποιήθηκε αξιοποίηση του ελαιοπυρήνα για την ανάκτηση των θρεπτικών του συστατικών με εκχύλιση, ύστερα από προεπεξεργασία με ΥΠ και ΠΗΠ.

Κεφάλαιο 3 Πειραματικό Μέρος – Υλικά και Μέθοδοι

Η παρούσα διπλωματική εργασία μελετά την επίδραση των τεχνολογιών των Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων (ΠΗΠ) και της Υπερυψηλής Πίεσης (ΥΠ) ως προεπεξεργασίες στην απόδοση της εκχύλισης ελαιόλαδου και στην εκχύλιση ενδοκυτταρικών συστατικών από το στερεό παραπροϊόν της παραγωγής ελαιόλαδου. Στόχος αυτής της εργασίας είναι η εφαρμογή αυτών των δυο τεχνολογιών σε διάφορα στάδια στην διαδικασία παραγωγής ελαιόλαδου με στόχο την καλύτερη δυνατή αξιοποίησή του στερεού παραπροϊόντος για την απομόνωση θρεπτικών συστατικών την πιθανή μείωση του χρόνου εκχύλισης τους και την εξαγωγή του εναπομείναντος ελαίου.

Ο σχεδιασμός των πειραμάτων και οι μέθοδοι καθώς και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρούσα διπλωματική εργασία περιγράφονται αναλυτικά ακολούθως.

3.1. Πρώτες ύλες

Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκαν ελιές ποικιλίας Τσουνάτη που βρίσκονταν στο τελευταίο στάδιο της ωρίμανσης τους (ώριμη ελιά), με χρώμα ένα σκούρο μωβ προς μαύρο και μαλακή σάρκα. Οι ελιές, μεταφέρθηκαν άμεσα, μετά το τέλος της συγκομιδής, στο εργαστήριο τροφίμων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Από εκεί μεταφέρθηκαν στο ΕΘΙΑΓΕ (Εθνικό Ίδρυμα Αγροτικής Έρευνας) όπου και πραγματοποιήθηκε η παραλαβή του ελαιόλαδου και η παραλαβή του στερεού παραπροϊόντος για περαιτέρω επεξεργασία.

3.2. Πειραματική διαδικασία

3.2.1.Επιλογή βέλτιστης θερμοκρασίας μάλαξης ως προς την εκχύλιση ενδοκυτταρικών συστατικών του στερεού υπολείμματος ελαιουργίας

Αρχικά πραγματοποιήθηκε διαλογή και πλύσιμο των καρπών της ελιάς σε δεξαμενή με άφθονο νερό και απομάκρυνση των φύλλων με επίπλευση. Έπειτα οι καρποί αλέστηκαν. Κατόπιν, η πάστα τοποθετήθηκε σε μικρά μεταλλικά δοχεία σε ποσότητα 870 g ανά δοχείο. Τα δοχεία αυτά οδηγήθηκαν στη συσκευή μάλαξης.

Τα αρχικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν είχαν διερευνητικό χαρακτήρα και είχαν σκοπό την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών μάλαξης. Έχει βρεθεί σε παλαιότερες μελέτες ότι οι 30°C σε 30 min αποτελούν τις βέλτιστες συνθήκες μάλαξης όσον αφορά την απόδοση και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του ελαιόλαδου. Πραγματοποιήθηκε, λοιπόν, πείραμα, κατά το οποίο ελέγχθηκε

η επίδραση της θερμοκρασίας μάλαξης στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του στερεού παραπροϊόντος. Συγκεκριμένα, μη επεξεργασμένα δείγματα ελαιόκαρπων έχουν υποστεί μάλαξη πέρα από τους 30 και στους 15 και στους 40 °C, ώστε να μελετηθεί η πιθανή επίδραση της θερμοκρασίας μάλαξης στη σύσταση του παραπροϊόντος. Η διάρκεια της μάλαξης είναι 30 min ανεξαρτήτως της θερμοκρασίας. Η βέλτιστη θερμοκρασία επιβεβαιώθηκε πως ήταν οι 30 °C, καθώς σε αυτή τη θερμοκρασία μάλαξης το στερεό υπόλειμμα ήταν πλουσιότερο στα προς εκχύλιση συστατικά του, ενώ έχει αποδειχτεί πως στις συνθήκες αυτές σημειώνεται η υψηλότερη απόδοση και συγκέντρωση ποιοτικών δεικτών στο ελαιόλαδο.

3.2.2.Επιλογή βέλτιστων συνθηκών εκχύλισης (θερμοκρασία-χρόνος και ποσοστό αιθανόλης) ενδοκυτταρικών συστατικών του στερεού υπολείμματος ελαιουργίας

Έπειτα εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, του pH και της σύστασης του διαλύτη στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του στερεού υπολείμματος. Συγκεκριμένα έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα σε διάφορες περιεκτικότητες αιθανόλης (0, 25, 50, 70%), με σκοπό να προσδιορισθεί η βέλτιστη.

Ο δείκτης ποιότητας που μετρήθηκε στα δείγματα των δοκιμαστικών πειραμάτων ήταν οι φαινολικές ενώσεις, διότι θεωρήθηκε ο πιο αντιπροσωπευτικός. Αποδείχτηκε ότι η βέλτιστη περιεκτικότητα σε αιθανόλη είναι 50%, η οποία χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των εκχυλίσεων όλων των δειγμάτων. Τα πειράματα αυτά διεξήχθησαν με σκοπό την εξέταση του ενδεχομένου της μείωσης του ποσοστού αιθανόλης στο διάλυμα, μειώνοντας έτσι και το κόστος της εκχύλισης.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση σε θερμοκρασίες 25, 40 και 60 °C, ώστε να μελετηθεί και η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στην ανάκτηση θρεπτικών συστατικών από τον ελαιοπυρήνα, ενώ πραγματοποιήθηκε και εκχύλιση control δείγματος, διάρκειας 120 min σε θερμοκρασία δωματίου, με σκοπό να γνωστοποιηθεί πλήρως η επίδραση του χρόνου εκχύλισης στη συγκέντρωση θρεπτικών συστατικών. Αποδείχτηκε πως η βέλτιστη θερμοκρασία εκχύλισης είναι η θερμοκρασία δωματίου, καθώς η θέρμανση μπορεί να οδηγήσει σε υποβάθμιση των δειγμάτων. Όσον αφορά το χρόνο εκχύλισης, ύστερα από τα 60 min οι συγκεντρώσεις των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιοπυρήνα παρουσιάζουν αμελητέες μεταβολές.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε δοκιμαστικό πείραμα με προσθήκη NaOH στο διαλύτη, ώστε να επιτευχθεί pH=12 και να ελεγχθεί η πιθανή επίδραση του pH στην εκχύλιση. Εξετάστηκε η τιμή του pH = 12, καθώς βιβλιογραφικά η τιμή αυτή φαίνεται να είναι η βέλτιστη. Τα αποτελέσματα του δοκιμαστικού αυτού πειράματος δεν ήταν ικανοποιητικά, οπότε πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κατά την πειραματική διαδικασία χωρίς ρύθμιση του pH.

3.2.3. Επίδραση των ΠΗΠ και της ΥΠ (επεξεργασία σε βέλτιστες συνθήκες πριν τη μάλαξη) στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του στερεού υπολείμματος ελαιουργίας

Τα πρώτα πειράματα επεξεργασίας με μη θερμικές τεχνολογίες που πραγματοποιήθηκαν, αφορούν την προεπεξεργασία των ελαιόκαρπων πριν τη μάλαξη στις εξής συνθήκες:

Πίνακας 2.2.3α: Συνθήκες προεπεξεργασίας με ΥΠ και ΠΗΠ των ελαιόκαρπων πριν τη μάλαξη

Υπερυψηλή Πίεση	200 MPa - 20 min
	600 MPa - 5 min
Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία	0.5 kV/cm – 300 pulses
	1.5 kV/cm – 300 pulses

Με βάση μελέτη που έχει πραγματοποιηθεί σε προηγούμενη διπλωματική εργασία αποδείχτηκε πως αποτελούν βέλτιστες ως προς την απόδοση και την ποιότητα του ελαιόλαδου. Έτσι ελέγχθηκε η επίδραση της επεξεργασίας με ΥΠ και ΠΗΠ στις συνθήκες αυτές στους αλεσμένους καρπούς πριν τη μάλαξη. Στην Εικόνα 3.2.3.1 φαίνεται το διάγραμμα ροής των αρχικών πειραμάτων.



Εικόνα 3.2.3.3: Πειραματική διαδικασία στην πειραματική ενότητα της προεπεξεργασίας του στερεού υπολείμματος

3.2.4.Επίδραση των ΠΗΠ και της ΥΠ ως προκατεργασίες στο στερεό παραπροϊόν της ελαιουργίας μετά το στάδιο της φυγοκέντρησης στην εξαγωγή του εναπομείνοντος ελαιολάδου και στην εκχύλιση ενδοκυτταρικών του συστατικών

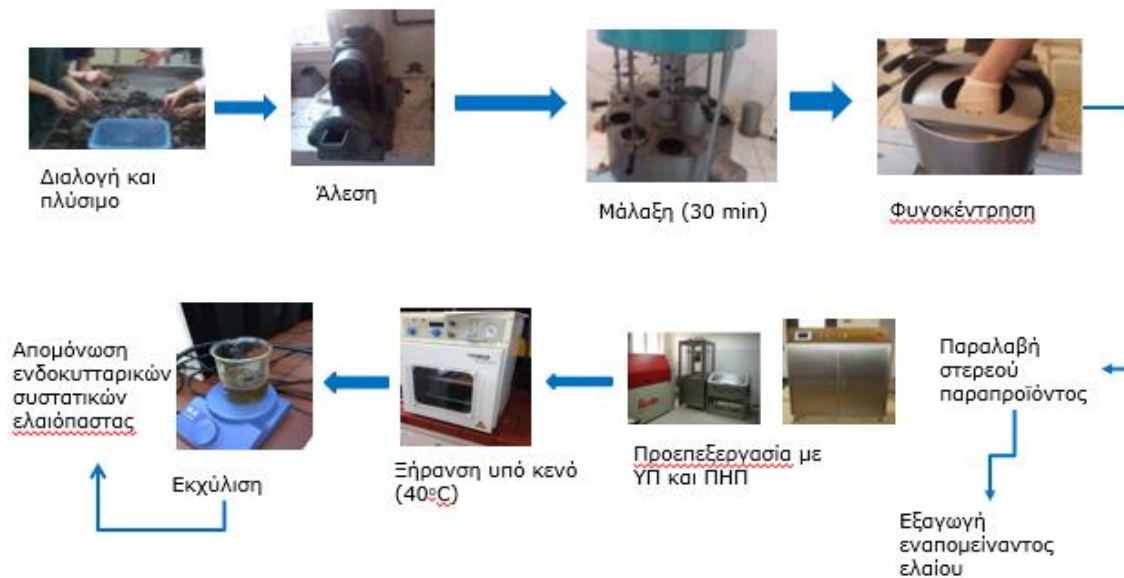
Κατόπιν το ελαιόλαδο απομονώνεται με διφασική φυγοκέντρηση, κατά την οποία η πάστα περιστρέφεται με 3000 rpm για 4 min και τελικά διαχωρίζεται το έλαιο από την υπόλοιπη πάστα. Η ελαιοπυρήνα προκύπτει επεξεργάζεται νωπή με ΥΠ και ΠΗΠ στις εξής συνθήκες:

Πίνακας 3.2.4α: Συνθήκες προεπεξεργασίας με ΥΠ και ΠΗΠ του ελαιοπυρήνα

Υπερυψηλή Πίεση	100 MPa – 0, 10, 20, 40, 60 min
	200 MPa – 0, 5, 15, 30, 40 min
	400 MPa – 0, 5, 10, 20, 30 min
	600 MPa – 0, 5, 10, 15, 20 min
Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία	0.7 kV/cm – 800, 1500, 3000, 5000 pulses
	1.5 kV/cm – 500, 800, 1500, 2000 pulses
	2 kV/cm – 50, 200, 500, 800 pulses

Συγκεκριμένα, όσον αφορά την επεξεργασία με ΥΠ, τα δείγματα τοποθετούνται σε ειδικές συσκευασίες, οι οποίες με τη σειρά τους τοποθετούνται εντός των θαλάμων επεξεργασίας σε περιβάλλον με γλυκόλη. Όσον αφορά την επεξεργασία με ΠΗΠ, τα δείγματα τοποθετούνται ασυσκευάστα στο θάλαμο επεξεργασίας. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε πείραμα εξαγωγής του εναπομείναντος ελαιόλαδου στο παραπροϊόν. Ο νωπός ελαιοπυρήνας υπέστη επεξεργασία με όλες τις προαναφερθέντες συνθήκες και στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκε σε 8000 rpm για χρόνο 5 min με σκοπό το διαχωρισμό και την παραλαβή του εναπομείναντος ελαίου.

Στην Εικόνα 3.2.4.1 παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία της επεξεργασίας του νωπού παραπροϊόντος.



Εικόνα 3.2.4.1: Διάγραμμα ροής της διεργασίας επεξεργασίας με ΥΠ και ΠΗΠ του νωπού στερεού παραπροϊόντος της ελαιουργίας, ύστερα από το στάδιο της απελαίωσης

3.2.5. Επίδραση των ΠΗΠ και της ΥΠ ως προκατεργασίες στο στερεό παραπροϊόν της ελαιουργίας μετά το στάδιο της ξήρανσης στην εκχύλιση ενδοκυτταρικών του συστατικών

Έπειτα τα δείγματα του στερεού υπολείμματος ξηραίνονται σε φούρνο που λειτουργεί με αντλία κενού στους 40 °C, μέχρι να αποκτήσουν $a_w = 0.4$, ώστε να διατηρηθούν για μεγάλο χρονικό διάστημα. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της ΥΠ και των ΠΗΠ στα δείγματα, μετά την ξήρανση στις εξής συνθήκες:

Πίνακας 3.2.5α: Συνθήκες επεξεργασίες με ΥΠ και ΠΗΠ του ξηραμένου ελαιοπυρήνα, ύστερα από ανάμιξη με το διαλύτη

Υπερυψηλή Πίεση	100 MPa – 0, 10, 20, 40 min
	200 MPa – 0, 5, 15, 30 min
	400 MPa – 0, 5, 10, 20 min
	600 MPa – 0, 5, 10, 15 min
Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία	6.5 kV/cm – 200, 1500 pulses
	5 kV/cm – 500, 1500, 2500 pulses
	3 kV/cm – 800, 2000, 3000 pulses
	1 kV/cm – 1500, 3000, 6000 pulses

Συγκεκριμένα, όσον αφορά την ΥΠ, ο ξηραμένος ελαιοπυρήνας αναμίχθηκε διαλύτη και ύστερα το μίγμα στερεού-υγρού τοποθετήθηκε σε ειδικές συσκευασίες και κατόπιν εντός των θαλάμων επεξεργασίας. Όσον αφορά τα ΠΗΠ, το μίγμα στερεού – υγρού τοποθετήθηκε στο θάλαμο επεξεργασίας ασυσκευάστο. Καθώς τα δείγματα αυτά παρέμεναν καταβυθισμένα στο διαλύτη για σημαντικά χρονικά διαστήματα, επιλέχθηκε ταυτόχρονα να καταβυθίζονται και τα ανεπεξέργαστα δείγματα. Έτσι επιτυγχάνεται να παραμείνουν σε επαφή με το διαλύτη το ίδιο χρονικό διάστημα τα επεξεργασμένα και τα μη επεξεργασμένα με ΥΠ και ΠΗΠ δείγματα. Ως αποτέλεσμα εξασφαλίζεται πως η πιθανή αύξηση στη συγκέντρωση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιοπυρήνα οφείλεται αποκλειστικά και μόνο στην μη θερμική επεξεργασία. Στην Εικόνα 3.2.5.1 παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία της επεξεργασίας των ξηραμένων καταβυθισμένων δειγμάτων.



Εικόνα 3.2.5.1: : Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας επεξεργασίας με ΥΠ και ΠΗΠ του στερεού αποβλήτου της ελαιουργίας, ύστερα από την ξήρασή του, με στόχο την εκχύλιση των ενδοκυτταρικών του συστατικών

3.2.6. Εκχύλιση

Στη συνέχεια τα δείγματα υφίστανται εκχύλιση. Η εκχύλιση των προς μέτρηση ενώσεων πραγματοποιείται σε διάλυμα H_2O – Αιθανόλης (περιεκτικότητας 25 και 50% αιθανόλης) με αναλογία liquid/solid = 10:1 και έχει διάρκεια 1h. Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης λαμβάνονται 2 mL εκχυλίσματος ανά τακτά χρονικά διαστήματα, έτσι ώστε να μελετηθεί η εκχύλιση σε όλη της τη χρονική διάρκεια. Πιο συγκεκριμένα λαμβάνονται εκχυλίσματα στα 0, 5, 10, 20, 30, 45 και 60 min εκχύλισης. Τα εκχυλίσματα αυτά φυγοκεντρούνται σε συνθήκες 4000 rpm, 5 min, ώστε να διαχωριστεί πλήρως η υδατική φάση από τα στερεά σωματίδια. Ύστερα τα εκχυλίσματα που συλλέχθηκαν αραιώνονται σε αναλογία 1:10 με απιονισμένο H_2O , ώστε να είναι εφικτή η μέτρηση των συστατικών τους, δηλαδή των φαινολικών ενώσεων, των πρωτεϊνών και της αντιοξειδωτικής συμπεριφοράς. Εξάιρεση αποτελεί η μέτρηση καροτενοειδών και χλωροφυλλών κατά την οποία το εκχύλισμα μετράται μη αραιωμένο. Η εκχύλιση που επιλέχθηκε βασίστηκε

στις μελέτες των Rajha et al, 2014 και Rosello-Sotto et al, 2015 με τροποποιήσεις. Στην Εικόνα 3.4.1.1 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη της εκχύλισης.



Εικόνα 3.4.1.1: Πειραματική διάταξη της εκχύλισης των ενδοκυτταρικών συστατικών του στερεού παραπροϊόντος της ελαιουργίας

3.3. Εξοπλισμός

Για το σπάσιμο της ελιάς, τη μάλαξη και τη φυγοκέντρηση χρησιμοποιήθηκαν συσκευές πιλοτικής κλίμακας του ΕΘΙΑΓΕ που παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.3.1.



Εικόνα 3.3.1: Σπαστήρας, Μαλακτήρας, Φυγόκεντρος (από αριστερά προς τα δεξιά)

Για την επεξεργασία των δειγμάτων με HP χρησιμοποιήθηκε η μονάδα Food Pressure Unit FPU 1.01 της Resato International BV (Roden, Holland), η οποία φαίνεται στην Εικόνα 3.3.4. Ο εξοπλισμός περιλαμβάνει μία μονάδα υπερυψηλής πίεσης συνδεδεμένη με θάλαμο που είναι κυλινδρικός όγκου 1,5 L και χρησιμοποιείται για την επεξεργασία μεγάλων ποσοτήτων προϊόντων. Η ενέργεια που καταναλώθηκε κατά την επεξεργασία υπολογίστηκε από τον τύπο : $W_{\text{specific}} = - \int p(v) \cdot dv$



Εικόνα 3.3.4: Διάταξη του εξοπλισμού HP

Για την επεξεργασία των δειγμάτων με PEF χρησιμοποιήθηκε ο εξοπλισμός Elcrack-5kW, DIL, Quakenbruck, Germany, που φαίνεται στην Εικόνα 3.3.5. Αποτελείται από μια γεννήτρια παραγωγής παλμών και ένα θάλαμο διαλείποντος έργου (batch chamber), από ανοξείδωτο χάλυβα με αντίθετα φορτισμένες ηλεκτρικές πλάκες για την επίτευξη του ηλεκτρικού πεδίου και χωρητικότητα 400 mL, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.3.5. Ο θάλαμος έχει διαστάσεις 80 x 100 x 50 mm (κενό μεταξύ των πλακών x μήκος x πλάτος). Η ένδειξη του εξοπλισμού για την ενέργεια που καταναλώθηκε κατά την επεξεργασία δίνεται σε J/pulse.



Εικόνα 3.3.5: Διάταξη του εξοπλισμού των Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων (αριστερά), Θάλαμος διαλείποντος έργου για επεξεργασία με Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία (δεξιά)

Οι μετρήσεις απορροφήσεων για τον προσδιορισμό ποιοτικών δεικτών πραγματοποιήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο Helios α, UNICAM, ενώ μόνο για τον προσδιορισμό καροτενίων και χλωροφυλλών χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο Hitachi U29000 (Εικόνα 3.3.7).



Εικόνα 3.3.7: Διάταξη του φασματοφωτόμετρου Helios α, UNICAM (αριστερά), Διάταξη του φασματοφωτόμετρου Hitachi U29000 (δεξιά)

3.4. Αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό των συστατικών του ελαιοπυρήνα

3.4.1. Προσδιορισμός φαινολικών ενώσεων

Οι φαινολικές ενώσεις προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Folin–Ciocalteu με τροποποιήσεις. Η μέθοδος Folin αναφέρεται στη δημιουργία διαλυμάτων που περιέχουν 100 mL αραιωμένου εκχυλίσματος, 500 mL του διαλύματος Folin, 1.5 mL Na_2CO_3 και 7.9 mL H_2O , καθώς επίσης και στη δημιουργία τυφλού διαλύματος που δεν περιέχει εκχύλισμα, αλλά περιέχει 8 mL H_2O . Τα διαλύματα αυτά υφίστανται επώαση στους 40 °C για 30 min και κατόπιν φωτομέτρηση στα 750 nm. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε (mg GAE/L). (Folin et al, 1927)

Το Na_2CO_3 παρασκευάστηκε στο εργαστήριο ως εξής :

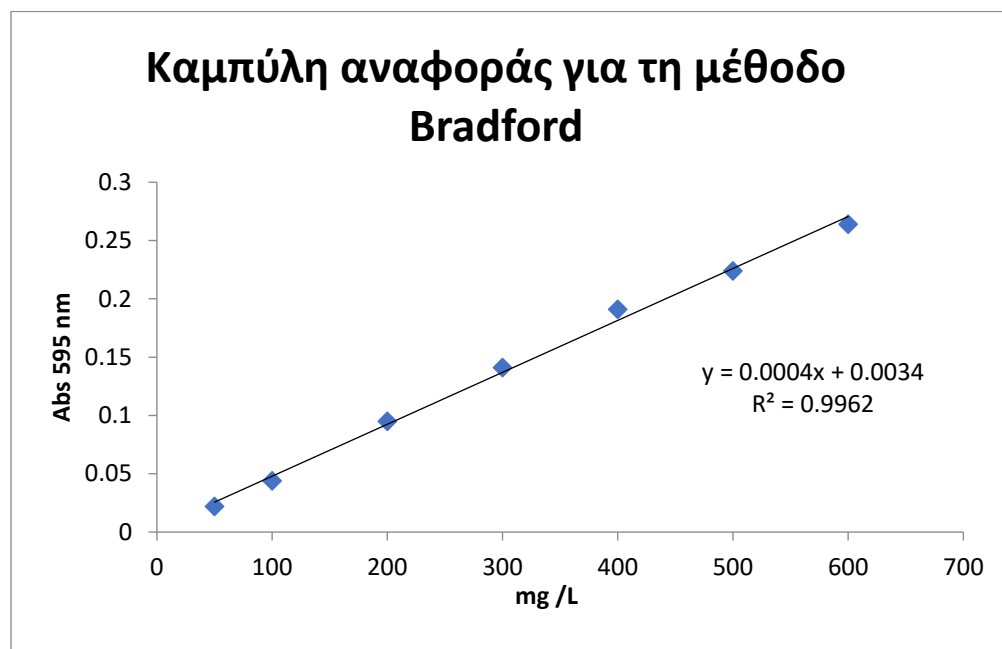
250 g στερεού, άνυδρου Na_2CO_3 αναμίχθηκαν με 800 mL απιονισμένου νερού. Το μίγμα αναδεύτηκε με θέρμανση στους 300 °C μέχρι βρασμού και ύστερα, αφού αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου να κρυώσει, αποθηκεύτηκε σε θερμοκρασία 4°C για 24h. Ύστερα το πραγματοποιήθηκε έλεγχος του δείγματος. Εάν αυτό ήταν διαυγές, τότε θεωρήθηκε πως δεν είναι κορεσμένο, με αποτέλεσμα να επαναληφθεί η ανάδευση υπό θέρμανση με προσθήκη ποσότητας στερεού Na_2CO_3 . Εάν δεν ήταν διαυγές, ενώ ταυτόχρονα φαινόταν να είχε υψηλό

ιξώδες, τότε αφού αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για μικρό χρονικό διάστημα, το μίγμα διηθήθηκε και το διήθημα αποθηκεύτηκε.

Τέλος, παρασκευάστηκε τυφλό διάλυμα Folin, του οποίου ο αποχρωματισμός ήταν ο δείκτης επιτυχίας της παρασκευής του Na_2CO_3 .

3.4.2. Προσδιορισμός πρωτεϊνών

Οι πρωτεΐνες προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Bradford. Η μέθοδος αυτή αναφέρεται στη δημιουργία διαλυμάτων με 5 mL διαλύματος Bradford και 100 μL αραιωμένου εκχυλίσματος. Τα διαλύματα αυτά αναδεύονται καλά και φωτομετρούνται στα 595 nm. Κατασκευάστηκε καμπύλη βαθμονόμησης με διάλυμα Bovine Serum Albumin (Διάγραμμα 3.4.2.1), το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης, τα οποία μετρώνται με τη μέθοδο. Συγκεκριμένα δημιουργήθηκαν διαλύματα συγκέντρωσης 50, 100, 200, 300, 400, 500 και 600 $\mu\text{g}/\text{mL}$, τα οποία μετρήθηκαν με τη μέθοδο και κατασκευάστηκε η καμπύλη. Το εύρος των απορροφήσεων που αντιστοιχεί στο γραμμικό τμήμα της καμπύλης χρησιμοποιείται για την αντιστοίχιση τιμών απορρόφησης σε ποσότητα πρωτεϊνών. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε mg/L .



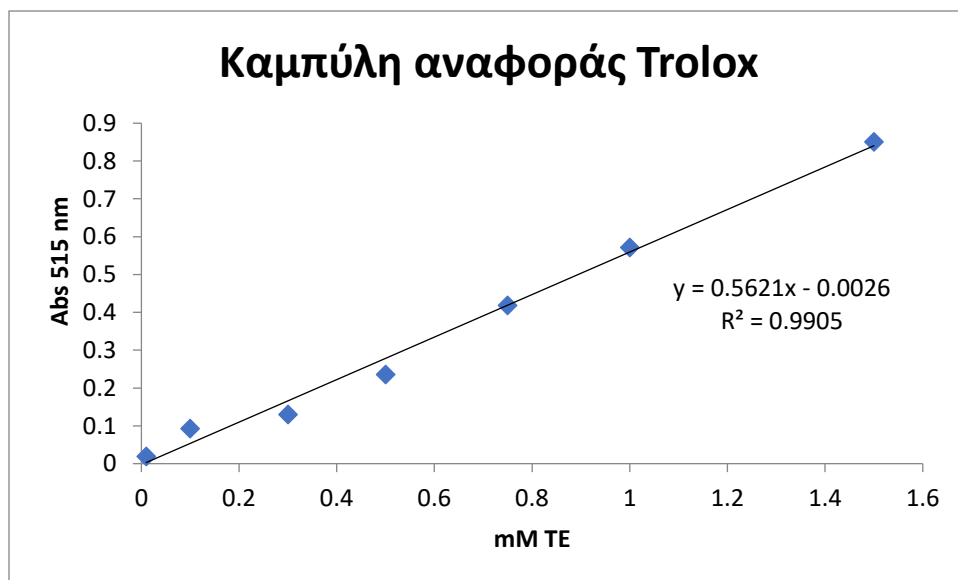
Διάγραμμα 3.2.3.1: Καμπύλη αναφοράς για τη μέθοδο Bradford που συσχετίζει την απορρόφηση στα 595 nm και τη συγκέντρωση σε mg/L

Το διάλυμα Bradford παρασκευάστηκε στο εργαστήριο ως εξής:

100 mg στερεού Coomassie Brilliant Blue G-250 διαλύθηκαν σε 50 mL διαλύματος 95% αιθανόλης. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκαν 100 mL πυκνού φωσφορικού οξέος (>85% w/v). Το τελικό διάλυμα αραιώθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι το 1L. Οι τελικές συγκεντρώσεις στο διάλυμα ήταν 0.01% (w/v) Coomassie Brilliant Blue G-250, 4.7% (w/v) αιθανόλη και 8.5% (w/v) φωσφορικό οξύ. Το διάλυμα αυτό διηθήθηκε, μέχρι να αποκτήσει βαθύ καφέ χρώμα. (Bradford, 1976)

3.4.3. Προσδιορισμός αντιοξειδωτικής δράσης – μέτρηση DPPH

Ο προσδιορισμός της αντιοξειδωτικής δράσης γίνεται με τη μέθοδο ελευθέρων ριζών DPPH με τροποποιήσεις. Αρχικά παράγεται το διάλυμα DPPH, διαλύοντας 2.5 mg στερεού DPPH σε 100 mL μεθανόλης και προσδιορίζεται η απορρόφησή του στα 515 nm. Ύστερα σε κυβελίδα απορρόφησης αναμιγνύονται 3.9 mL διαλύματος DPPH και 100 μ L αραιωμένου εκχυλίσματος και γίνονται συνεχείς φωτομετρήσεις ανά 30 sec για 15 min στα 515 nm, μέχρι η τιμή της απορρόφησης να σταθεροποιηθεί. Οι τιμές που καταγράφηκαν για 15 min (900 sec) αφαιρούνται από την αρχική απορρόφηση του DPPH. Όσο μεγαλύτερη η διαφορά, τόσο εντονότερη η αντιοξειδωτική δράση του εκχυλίσματος. Ως τυφλό διάλυμα χρησιμοποιείται καθαρή μεθανόλη. Για την αντιστοίχιση απορροφήσεων σε συγκέντρωση DPPH σε mM κατασκευάστηκε καμπύλη με διαλύματα Trolox γνωστής συγκέντρωσης (Διάγραμμα 3.4.3.1), τα οποία μετρήθηκαν με τη μέθοδο. Συγκεκριμένα δημιουργήθηκαν διαλύματα Trolox - Μεθανόλης σε συγκέντρωση 0.01, 0.1, 0.5, 1, 1.5 και 2 mM. Το εύρος των απορροφήσεων που αντιστοιχεί στο γραμμικό τμήμα της καμπύλης χρησιμοποιείται για την αντιστοίχιση τιμών απορρόφησης σε συγκέντρωση DPPH. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε mM TE. (Brand-Williams et al, 1994)



Διάγραμμα 3.4.3.1: Καμπύλη αναφοράς για τη μέθοδο DPPH που συσχετίζει την απορρόφηση στα 515 nm μετά από 15min, κατά τα οποία πραγματοποιείται η αντίδραση οξείδωσης, και τη συγκέντρωση σε mM TE

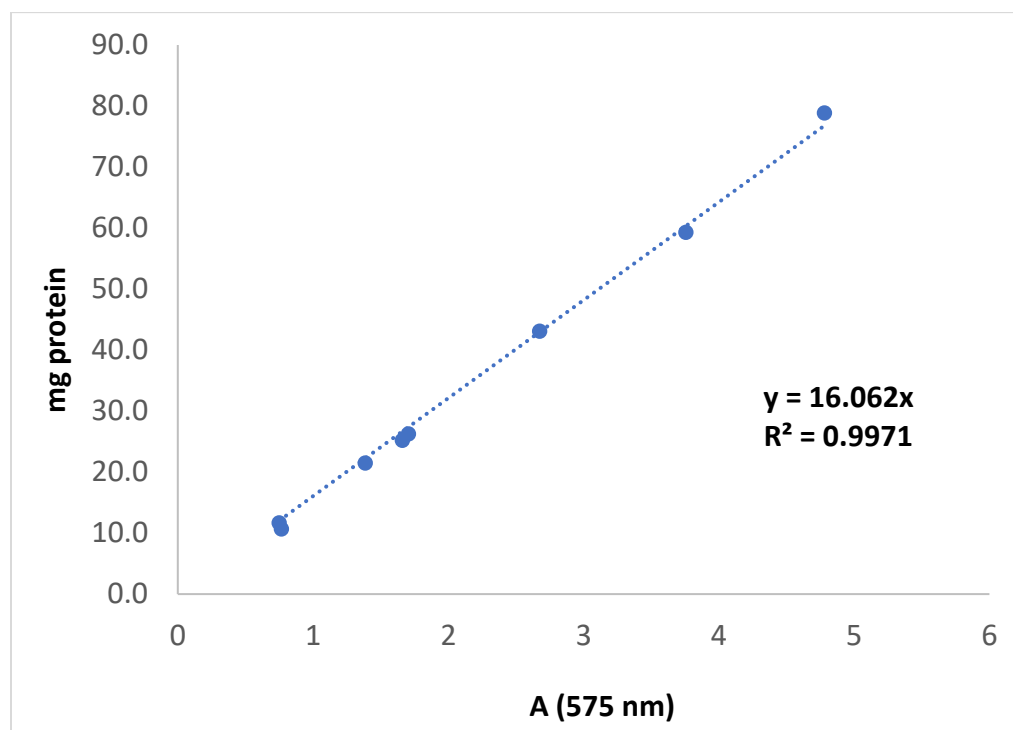
3.4.4. Προσδιορισμός της συνολικής συγκέντρωσης πρωτεϊνών στο ξηρό στερεό παραπροϊόν της ελαιουργίας

Για τον προσδιορισμό της συνολικής συγκέντρωσης πρωτεϊνών στο ξηρό στερεό παραπροϊόν της ελαιουργίας πραγματοποιήθηκε η εξής διαδικασία (Starcher, 2001):

Ζυγίζονται με ακρίβεια περίπου 20 mg ξηρής, κονιοποιημένου ελαιοπυρήνα. Κατόπιν προστίθενται 2 mL HCL 6N. Τα δείγματα επωάζονται πωματισμένα στους 100°C για 24 h και ψύχονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το οξύ εξουδετερώνεται με 2 mL NaOH 6N και προστίθενται 4 mL ρυθμιστικού διαλύματος (4 g Na₂HPO₄ και 6 g KH₂PO₄ σε 100 mL νερού). Τα δείγματα μεταφέρονται ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη 200 mL η οποία πληρώνεται με νερό. Τέλος, γίνεται ανάλυση ελεύθερου αμινοξέως (FAN, Free Amino Nitrogen), με τη μέθοδο της νινυδρίνης.

Για την ανάλυση FAN παρασκευάστηκε αντιδραστήριο νινυδρίνης, διαλύοντας σε 100 mL νερού 4 g Na₂HPO₄, 6 g KH₂PO₄, 0.5 g νινυδρίνης και 0.3 g φρουκτόζης. Επιπλέον, παρασκευάστηκε διάλυμα αραιώσης με ανάμιξη 0.5 g KIO₃, 100 mL αιθανόλης και 150 mL νερού.

0.5 mL δείγματος, καταλλήλως αραιωμένο, αναμειγνύονται με 250 μL αντιδραστηρίου νινυδρίνης και τοποθετούνται σε λουτρό σταθερής θερμοκρασίας 95°C για 20 min και ύστερα ψύχονται σε θερμοκρασία δωματίου. Ύστερα προστίθενται 1.25 mL διαλύματος αραιώσης και μετράται η απορρόφηση στα 575 nm. Για την αντιστοίχιση των απορροφήσεων σε mg πρωτεϊνών κατασκευάστηκε καμπύλη αναφοράς με διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης αλβουμίνης βόειου ορού (BSA).



Διάγραμμα 3.4.6.1: Καμπύλη αναφοράς για τον προσδιορισμό της συνολικής συγκέντρωσης πρωτεϊνών που συσχετίζει την απορρόφηση στα 575 nm με τη συγκέντρωση των πρωτεϊνών

3.5. Μοντελοποίηση της μεταβολής της συγκέντρωσης των μετρούμενων συστατικών κατά τη διάρκεια της εκχύλισης

Για την μοντελοποίηση των παραμέτρων εκχύλισης για την αύξηση της συγκέντρωσης των θρεπτικών συστατικών χρησιμοποιήθηκε το εξής μαθηματικό μοντέλο:

$$c = c_t - (c_t - c_0) \cdot e^{-kt} \quad (3.5)$$

όπου

c_t : η συγκέντρωση του μελετώμενου συστατικού σε χρόνο εκχύλισης t (mg/L)

c_0 : η συγκέντρωση του μελετώμενου συστατικού σε χρόνο εκχύλισης 0 min (mg/L)

k : ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης (s^{-1})

Η μοντελοποίηση πραγματοποιήθηκε στο SigmaPlot, το οποίο κατά την προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα, υπολόγισε τις θεωρητικές τιμές της συγκέντρωσης των μετρούμενων συστατικών για τους διάφορους χρόνους εκχύλισης. Με βάση τα μαθηματικά αυτά μοντέλα, υπολογίστηκε ο χρόνος που τα επεξεργασμένα δείγματα καταφέρνουν να αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης των control δειγμάτων στο τέλος της εκχύλισης, έτσι ώστε να ελεγχθεί το ενδεχόμενο της μείωσης του χρόνου εκχύλισης με χρήση της επεξεργασίας με ΥΠ και ΠΗΠ.

3.6. Στατιστική Επεξεργασία

Για τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε ανάλυση διακύμανσης (ANOVA) με χρήση μιας παραμέτρου, για να εκτιμηθεί η στατιστική σημαντικότητα της επίδρασης διάφορων παραγόντων (χρόνου εφαρμοζόμενης πίεσης και αριθμού παλμών για επεξεργασία με ΥΠ και ΠΗΠ αντίστοιχα) στη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών σε χρόνο εκχύλισης $t=0$ και $t=60$ min και του ρυθμού αύξησης k των συγκεντρώσεων αυτών. Επίσης, προσδιορίστηκαν οι στατιστικές διαφορές του χρόνου εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης των παραπάνων συστατικών που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα σε χρόνο εκχύλισης $t=60$ min. Επιπλέον, εφαρμόστηκε κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) με $\alpha=0.05$ για να αποτιμηθούν για κάθε παράγοντα χωριστά οι σημαντικές διαφορές στις παραμέτρους για κάθε εναλλακτική περίπτωση. Η στατιστική επεξεργασία πραγματοποιήθηκε με χρήση του λογισμικού πακέτου IBM SPSS Statistics 19.

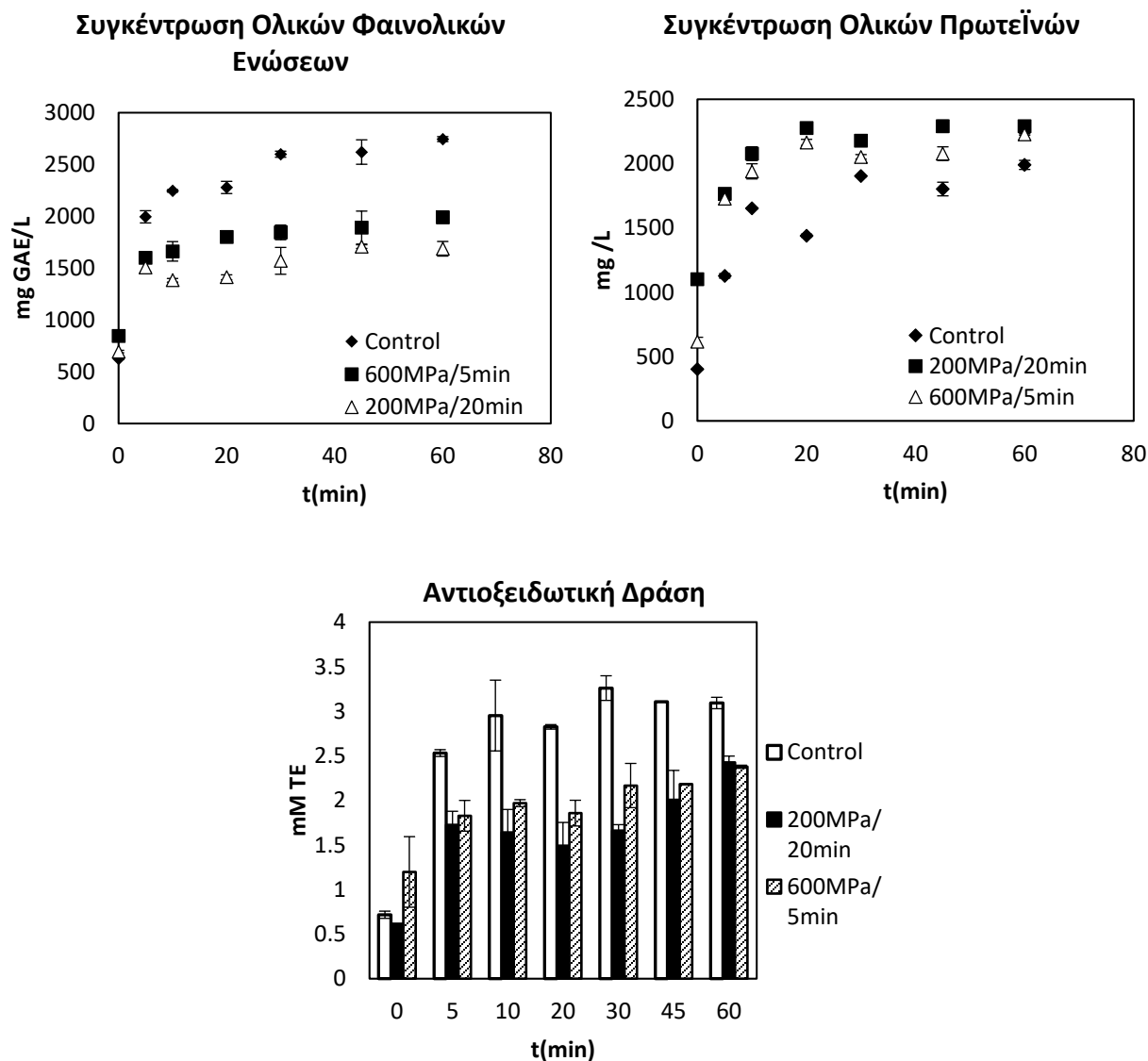
Κεφάλαιο 4 Αποτελέσματα – Συζήτηση

Στην παρούσα διπλωματική μελετήθηκε η επίδραση της επεξεργασίας με ΥΠ και ΠΗΠ στο στερεό παραπροϊόν της ελαιουργίας με στόχο τη βέλτιστη ανάκτηση των ενδοκυτταρικών του συστατικών. Τα συστατικά που εξετάζονται στα δείγματα του στερεού υπολείμματος είναι η συγκέντρωση ολικών φαιολικών ενώσεων, πρωτεϊνών, καθώς επίσης και η αντιοξειδωτική δράση. Στόχος είναι να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες επεξεργασίας με ΠΗΠ ή ΥΠ και εκχύλισης, ώστε τα συστατικά αυτά να απομονώνονται στη μέγιστη συγκέντρωση και στο μικρότερο χρονικό διάστημα. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών περιγράφονται αναλυτικά σε αυτό το κεφάλαιο.

4.1. Μάλαξη ελαιοπυρήνα και προεπεξεργασία με ΥΠ και ΠΗΠ

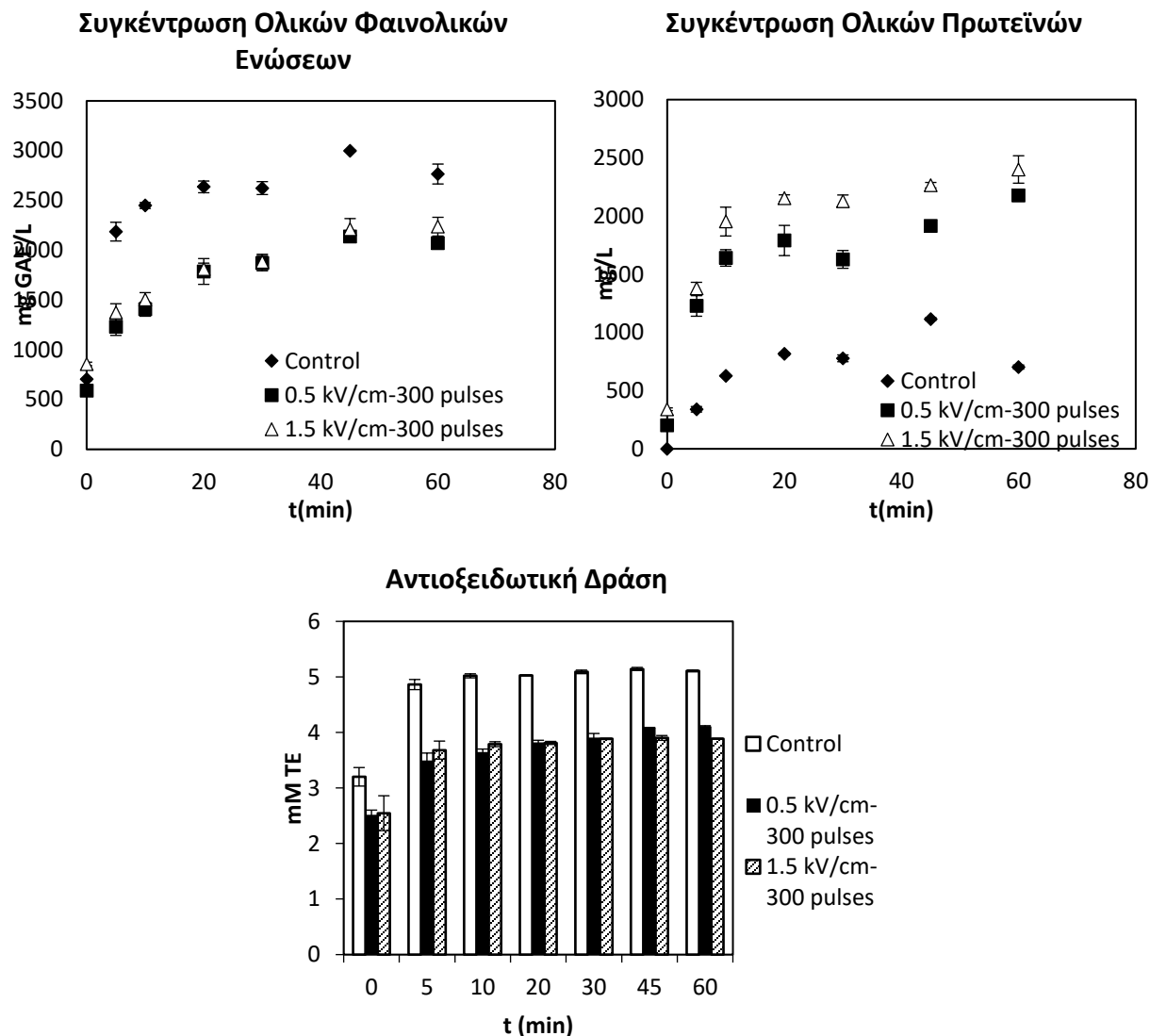
Αρχικά, κατά την πρώτη θεματική ενότητα μελετήθηκε η επίδραση των προεπεξεργασιών με ΥΠ και ΠΗΠ σε αλεσμένους καρπούς πριν το στάδιο της μάλαξης για την εκχύλιση των συστατικών του ελαιοπυρήνα. Με βάση πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί κατά την εκπόνηση προηγούμενης διπλωματικής εργασίας, έχει βρεθεί ότι τα 200 MPa για χρόνο 20 min και τα 600 MPa για χρόνο 5 min είναι η βέλτιστη συνθήκη επεξεργασίας με ΥΠ πριν τη μάλαξη με στόχο της αύξηση της απόδοσης και την διατήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του ελαιόλαδου. Επιπλέον, βρέθηκε ότι το 0.5 kV/cm σε 300 παλμούς και το 1.5 kV/cm σε 300 παλμούς είναι η βέλτιστη συνθήκη επεξεργασίας με ΠΗΠ. Έτσι, μελετήθηκε η επίδραση της επεξεργασίας με ΥΠ και ΠΗΠ στις συνθήκες αυτές, στην εκχύλιση των συστατικών του ελαιοπυρήνα. Με στόχο να είναι πλήρως κατανοητή η επίδραση της επεξεργασίας των δύο διεργασιών στη συνολική διεργασία παραγωγής ελαιόλαδου, πραγματοποιήθηκε και προσδιορισμός της απόδοσης και των ποιοτικών χαρακτηριστικών του ελαιόλαδου, παρόλο που δεν αποτελεί μέρος της παρούσας μελέτης.

Αρχικά παρουσιάζονται τα διαγράμματα από την εκχύλιση ενδοκυτταρικών συστατικών από το στερεό παραπροϊόν της ελαιουργίας στα ανεπεξεργαστα και στα ήδη επεξεργασμένα δείγματα με ΥΠ και ΠΗΠ.



Διάγραμμα 4.1.1 α, β,γ : Επίδραση της προεπεξεργασίας με ΥΠ στη συγκέντρωση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιοπυρήνα

Στο διάγραμμα 4.1.1 παρατηρείται η εμφανής μείωση της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων με την επεξεργασία με ΥΠ και στις δύο συνθήκες σε σχέση με το ανεπεξεργαστο δείγμα, γεγονός που δικαιολογεί και την εξασθένηση του αντιοξειδωτικού χαρακτήρα των επεξεργασμένων δειγμάτων. Αντιθέτως, η συγκέντρωση των πρωτεϊνών παρουσιάζει αύξηση ύστερα από την επεξεργασία με ΥΠ. Τα παραπάνω αποτελέσματα οφείλονται στο γεγονός ότι με την κυτταρική διάρρηξη που επιτεύχθηκε με την ΥΠ πριν το στάδιο της μάλαξης, οι φαινολικές ενώσεις παρασύρθηκαν από το έλαιο κατά τη φυγοκέντρωση, αφήνοντας το παραπροϊόν πιο φτωχό σε αυτές. Αυτό επιβεβαιώνεται από την αύξηση της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων στο έλαιο, όπως φαίνεται στο πίνακα 4.1.1. Επιπλέον, η θετική επίδραση της ΥΠ προκύπτει και από την αύξηση της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών στην πάστα, οι οποίες ως αουστηρά υδατοδιαλυτές, δεν παρασύρθηκαν από το έλαιο.



Διάγραμμα 4.1.2 α, β,γ: Επίδραση της προεπεξεργασίας με ΠΗΠ στη συγκέντρωση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιοπυρήνα

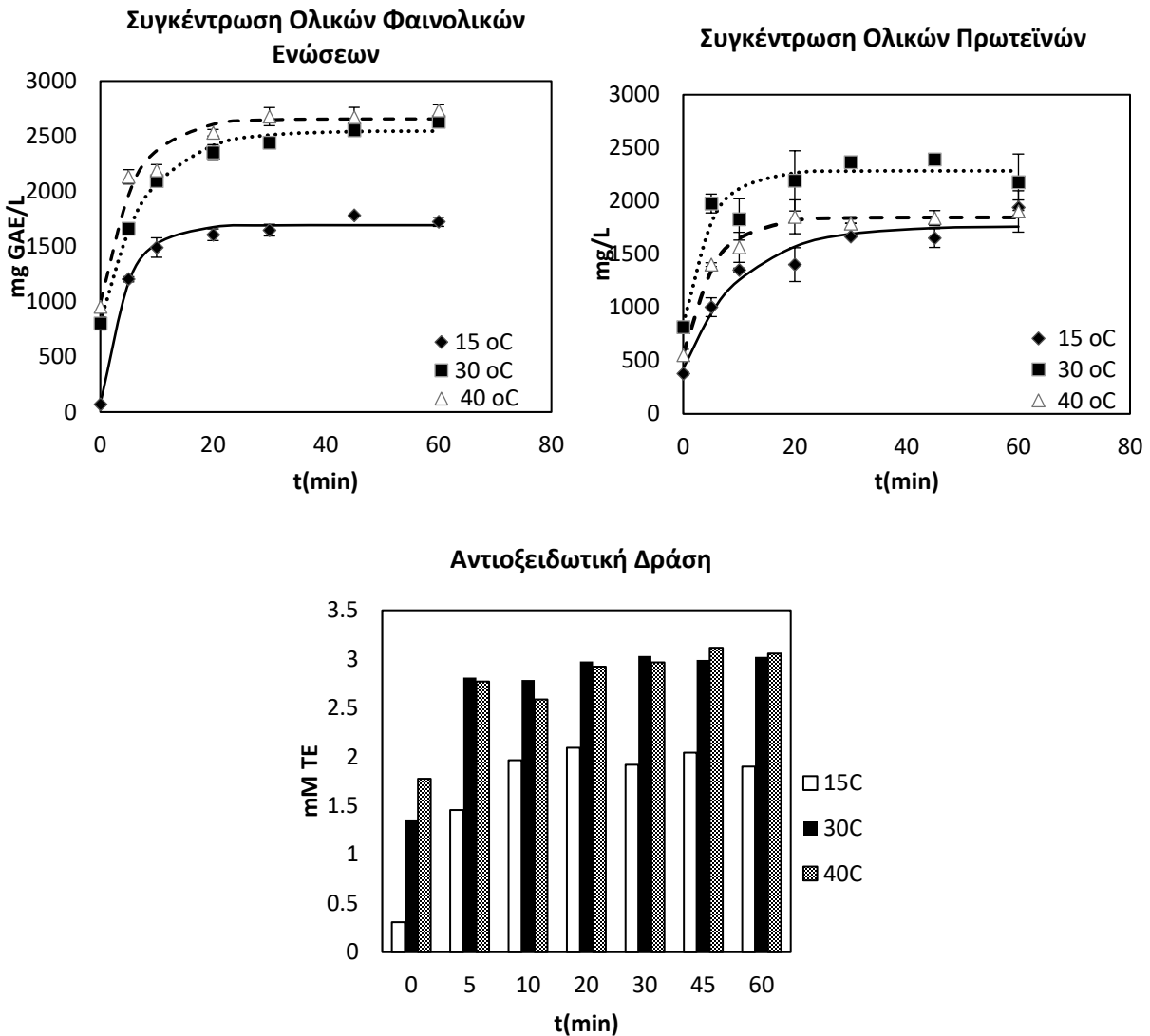
Όμοια με τα αποτελέσματα των δειγμάτων που προεπεξεργάστηκαν με ΥΠ, τα δείγματα που υπέστησαν επεξεργασία με ΠΗΠ πριν τη μάλαξη παρουσιάζουν χαμηλότερη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων και άρα χαμηλότερη αντιοξειδωτική δράση, όπως προκύπτει από το Διάγραμμα 4.1.2, σε σχέση με το ανεπεξεργαστο δείγμα. Αντιθέτως, τα ΠΗΠ έχουν θετική επίδραση στη συγκέντρωση των πρωτεϊνών, όπως και στην απόδοση του ελαίου. Επιπλέον, σημειώνεται αύξηση της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων στο έλαιο γεγονός που αναδεικνύει, πως όπως και με την προεπεξεργασία με ΥΠ, έτσι και με τη χρήση ΠΗΠ, οι φαινολικές ενώσεις παρασύρθηκαν από το έλαιο κατά τη φυγοκέντρωση.

Πίνακας 4.1α: Ποιοτικά χαρακτηριστικά ελαιόλαδου, ύστερα από επεξεργασία στις βέλτιστες συνθήκες ΥΠ και ΠΗΠ

Συνθήκες ΠΗΠ και ΥΠ	Απόδοση ελαιολάδου (%)	Οξύτητα	Αριθμός υπεροξειδίου ν (meq/kg)	K ₂₃₂	K ₂₇₀	Συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων (mg γαλλικού οξέος/L)
Control	19.95±0.11	0.663±0.0 15	6.715±0.15 3	1.391± 0.020	0.123±0.002	329.56±3.22
200 MPa/20 min	20.91±0.25	0.651±0.0 65	6.712±0.13 6	1.325± 0.015	0.122±0.003	352.13±5.12
600 MPa/5 min	22.29±0.13	0.689±0.0 35	6.725±0.14 5	1.395± 0.012	0.125±0.001	385.16±8.69
0.5 kV/cm 300 παλμούς	23.12±0.24	0.684±0.0 25	6.692±0.18 5	1.461± 0.001	0.129±0.005	349.88±9.32
1.5 kV/cm 300 παλμούς	25.05±0.36	0.699±0.0 41	6.678±0.11 2	1.448± 0.025	0.130±0.003	382.28±11.52

Με βάση τον Πίνακα 4.1α είναι φανερό η αύξηση της απόδοσης και των ποιοτικών δεικτών του ελαίου ως αποτέλεσμα της επεξεργασίας. Παρατηρείται πως η επεξεργασία με ΠΗΠ είχε μεγαλύτερη επίδραση στην απόδοση από την επεξεργασία με ΥΠ. Παρατηρώντας τις τιμές του Πίνακα 4.1α, συμπεραίνεται πως βέλτιστη επεξεργασία με ΥΠ είναι τα 600 MPa για χρόνο 5 min και η βέλτιστη επεξεργασία με ΠΗΠ είναι τα 1.5 kV/cm σε 300 παλμούς, καθώς προκάλεσαν αύξηση της απόδοσης του ελαιόλαδου κατά 15 και 25% αντίστοιχα. Παρόλα αυτά τα επεξεργασμένα με ΥΠ δείγματα χαρακτηρίζονται από υψηλότερους ποιοτικούς δείκτες. Η εντονότερη συνθήκη των 600 MPa-5 min προκάλεσε αύξηση 16,1% της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων και η επεξεργασία με 1.5 kV/cm 300 παλμούς προκάλεσε αύξηση των φαινολικών ενώσεων κατά 17%.

Έπειτα ελέγχθηκε η βέλτιστη θερμοκρασία μάλαξης, με κριτήριο τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του ελαίου. Έχει αποδειχτεί ότι οι βέλτιστες συνθήκες μάλαξης είναι 30 °C για 30 min. Πραγματοποιήθηκε, λοιπόν, κινητικό πείραμα με μάλαξη σε θερμοκρασίες 15, 30 και 40 °C για 30 min και προσδιορίστηκαν η συγκέντρωση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιόπυρηνου (στερεό παραπριόν) και επιβεβαιώθηκε πως οι 30 °C για 30 min αποτελεί βέλτιστη συνθήκη μάλαξης και για τη ενίσχυση της εκχύλισης του στερεού αυτού παραπριόντος.



Διάγραμμα 4.1.3 α,β,γ : Επίδραση της θερμοκρασίας μάλαξης στη συγκέντρωση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιοπυρήνα

Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα 4.1.3 στις θερμοκρασίες μάλαξης 30 και 40 °C τα δείγματα παρουσιάζουν ίδια συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων, οι οποίες αποτελούν την κύρια αντιοξειδωτική πηγή στον ελαιοπυρήνα Έτσι, όπως αναμένονταν, όμοια αποτελέσματα προκύπτουν και για την αντιοξειδωτική συμπεριφορά. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το Διάγραμμα 4.1.3 προσαρμόστηκαν στο κλασματικό μοντέλο 1^{ης} τάξης (Εξ. 3.5) και προσδιορίστηκαν και προσδιορίστηκαν οι παράμετροι C_0 (συγκέντρωση ουσίας σε χρόνο t_0), C_t (συγκέντρωση ουσίας σε τελικό χρόνο εκχύλισης) και ο ρυθμός k . (Πίνακες 4.1.2, 4.1.3 και 4.1.4)

Πίνακας 4.1β: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c_0 η τελική συγκέντρωση c_t και ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες θερμοκρασίες μάλαξης για τις φαινολικές ενώσεις

Θερμοκρασία Μάλαξης	Παράμετροι			
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s ⁻¹)	R^2
15 °C	76.01±6.61 ^a	1693.70 ±73.26 ^a	0.226±0.025 ^b	0.9919
30 °C	817.16±64.87 ^b	2548.00±137.46 ^b	0.128±0.013 ^a	0.9930
40 °C	990.02±134.69 ^c	2657.08±284.50 ^b	0.176±0.038 ^{a,b}	0.9688

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξέργαστο

Πίνακας 4.1γ: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c_0 , η τελική συγκέντρωση c_t και ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες θερμοκρασίες μάλαξης για την συγκέντρωση πρωτεϊνών

Θερμοκρασία Μάλαξης	Παράμετροι			
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s ⁻¹)	R^2
15 °C	425.01±139.94 ^a	1763.21±299.04 ^a	0.097±0.029 ^a	0.9465
30 °C	846.04±193.09 ^{a,b}	2284.50±407.38 ^a	0.214±0.079 ^b	0.9186
40 °C	563.73±66.37 ^b	1846.32±140.13 ^a	0.187±0.026 ^{a,b}	0.9870

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξέργαστο

Με βάση το διάγραμμα 4.1.3 παρατηρείται πως οι 30 °C μάλαξης αποτελούν τη βέλτιστη θερμοκρασία για την εκχύλιση των πρωτεϊνών, ενώ ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k είναι επίσης ο μέγιστος.

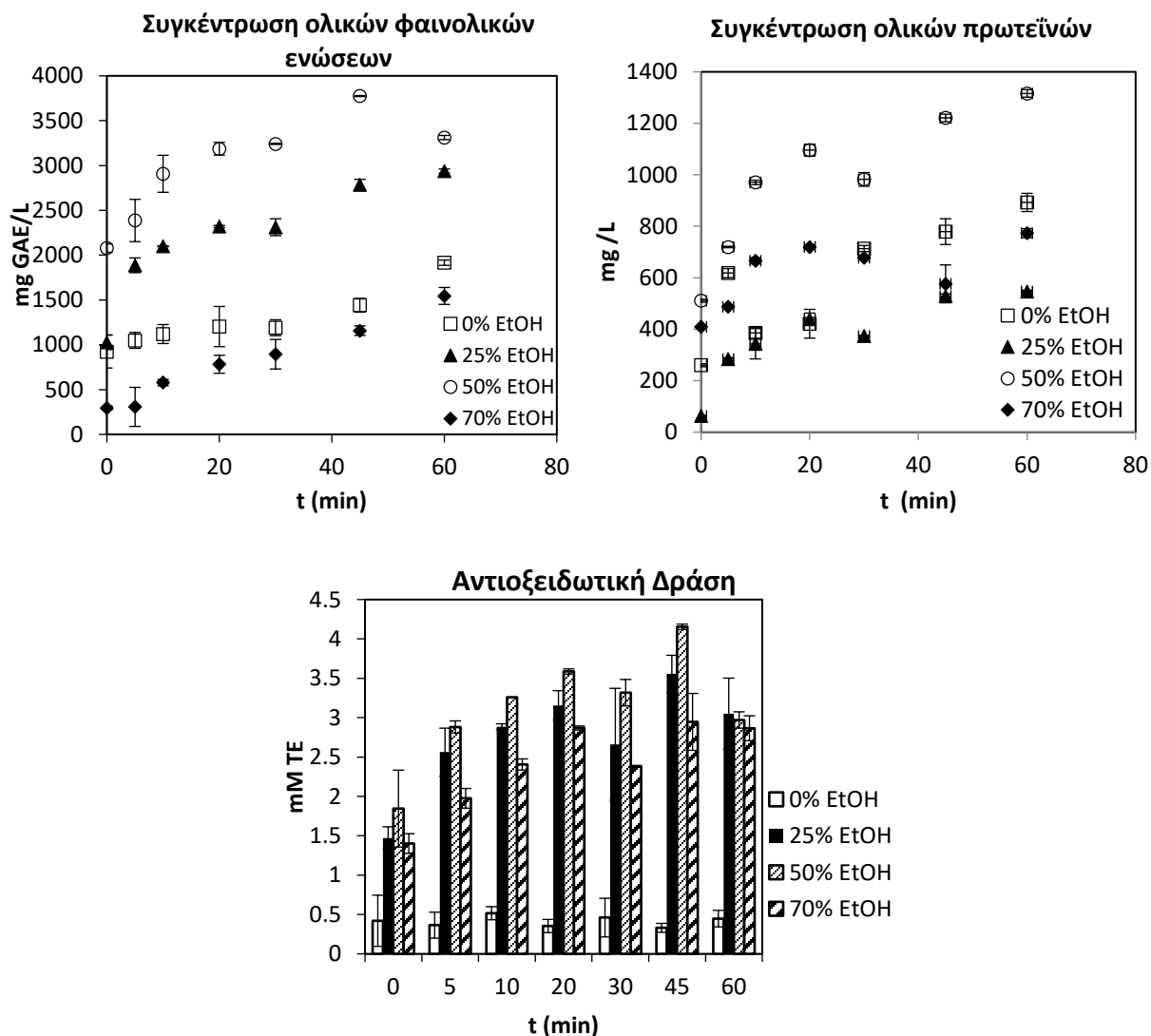
Δεδομένου ότι η θερμοκρασία άνω των 30 °C φάνηκε να έχει αρνητική επίδραση στις πρωτεΐνες, πραγματοποιήθηκε δοκιμαστικό πείραμα για να επιβεβαιωθεί εάν η αύξηση της θερμοκρασίας είναι καταστρεπτική για τις πρωτεΐνες. Συγκεκριμένα, μέρος του εκχυλίσματος που συλλέχθηκε στα 60 min της εκχύλισης του δείγματος που είχε μαλαχθεί στους 30 °C, τοποθετήθηκε σε λουτρό σταθερής θερμοκρασίας στους 40 °C για 30 min και ύστερα μετρήθηκε σ' αυτό η συγκέντρωση πρωτεϊνών και συγκρίθηκε με το εκχύλισμα που δεν είχε θερμανθεί. Η μείωση της συγκέντρωσης πρωτεϊνών στο δείγμα που υπέστη θέρμανση ήταν σημαντική. Συγκεκριμένα τα εκχυλίσματα που δεν είχαν θερμανθεί είχαν συγκέντρωση ολικών πρωτεϊνών 1965 mg /L, ενώ αυτά που είχαν θερμανθεί είχαν συγκέντρωση 1702.5 mg/L, δηλαδή εμφάνισαν μείωση 13% της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα επιλέχθηκαν οι 30 °C ως βέλτιστη θερμοκρασία μάλαξης και τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στη συνέχεια αναφέρονται σε ελαιόπαστες που έχουν υποστεί μάλαξη σε θερμοκρασία 30 °C.

4.2. Εύρεση βέλτιστων συνθηκών εκχύλισης των συστατικών του ελαιοπυρήνα

Όπως αναφέρεται στο Κεφάλαιο 5, η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε σε υδροαλκοολικό διάλυμα 50%, που έχει διάρκεια 60 min και πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Παρόλα αυτά πραγματοποιήθηκαν πειράματα εκχύλισης σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 40 και 60 °C)

και με διαλύτη σε διάφορες % περιεκτικότητες σε αιθανόλη, ώστε να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης.



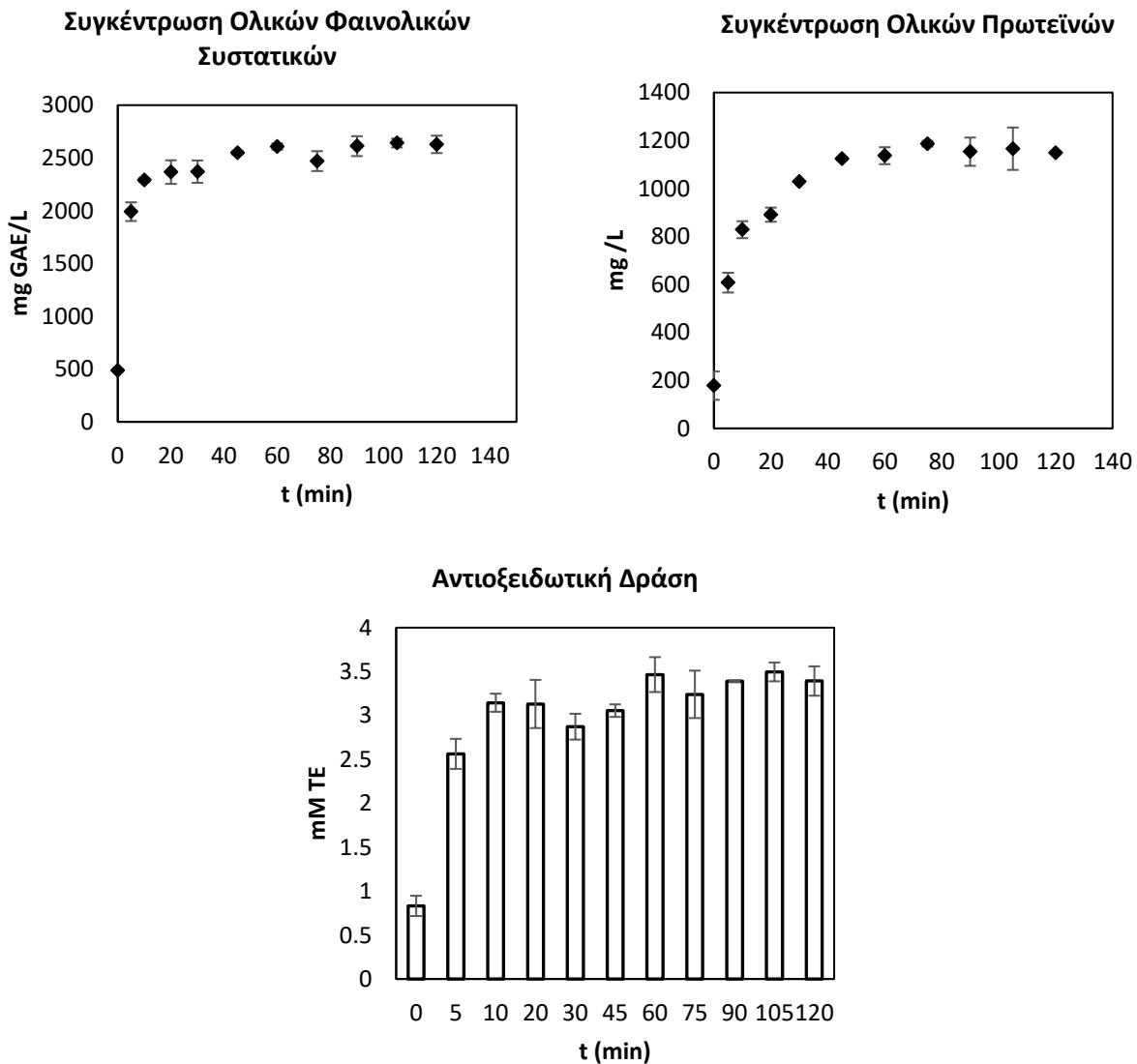
Διάγραμμα 4.2.1 α,β,γ: Επίδραση της περιεκτικότητας του διαλύτη σε αιθανόλη στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιοπυρήνα

Όπως προκύπτει από το διαγράμμα 4.2.1 η βέλτιστη συγκέντρωση της αιθανόλης για την εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων είναι το 50%, το οποίο έχει διπλάσια συγκέντρωση σε σχέση με τους διαλύτες 0 και 70%, ενώ από το διαλύτη με σύστασης 25% έχει περίπου 30% παραπάνω συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων. Ως εκ τούτου, η αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων μεγιστοποιείται όταν τα δείγματα εκχυλιστούν σε διαλύτη με σύσταση 50% αιθανόλη.

Με βάση το διάγραμμα 4.2.1β, η περιεκτικότητα 50% σε αιθανόλη επιβεβαιώνεται ως βέλτιστη και από τη εκχύλιση των πρωτεϊνών. Συγκεκριμένα η συγκέντρωση σε πρωτεΐνες του δείγματος

με σύσταση 50% αιθανόλη είναι σχεδόν 75% μεγαλύτερη από εκείνη του δείγματος με 0% στο τέλος της εκχύλισης, παρόλο που οι πρωτεΐνες είναι υδατοδιαλυτές. Σε σύγκριση με τους υπόλοιπους διαλύτες, το υδροαλκοολικό διάλυμα 50% εμφανίζει τη διπλάσια συγκέντρωση πρωτεϊνών. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά, επιλέχθηκε ο διαλύτης με 50% αιθανόλη ως εκείνος, με τον οποίο θα πραγματοποιούνται οι εκχυλίσεις για όλα τα ενδοκυτταρικά συστατικά.

Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση διάρκειας 120 min, με στόχο να επιλεγεί και ο κατάλληλος χρόνος της εκχύλισης.

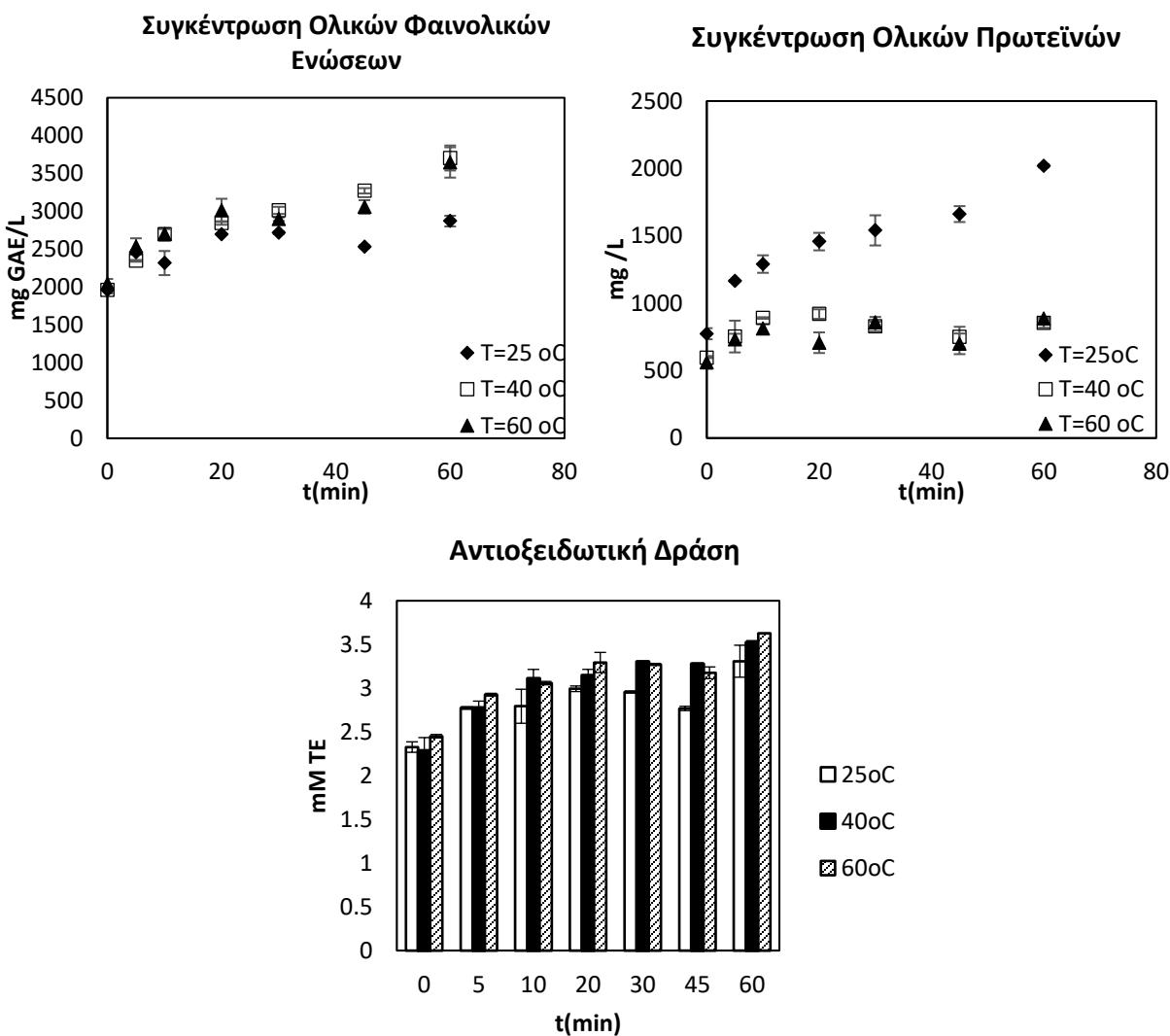


Διάγραμμα 4.2.2 α,β,γ: Επίδραση του χρόνου εκχύλισης στη συγκέντρωση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιοπυρήνα

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 4.2.4 είναι φανερό πως οι συγκεντρώσεις των ενδοκυτταρικών συστατικών του εκχυλίσματος παρουσιάζουν αύξηση στους πρώτους χρόνους της εκχύλισης,

ενώ μετά από τα πρώτα 60 min οι τιμές τείνουν να σταθεροποιούνται. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένδειξη πως ύστερα από χρόνο 60 min, ο χρόνος εκχύλισης παύει να έχει επίδραση στην αύξηση της εκχύλισης των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιοπυρήνα. Έτσι, ο χρόνος των εκχυλίσεων είχαν διάρκεια 60 min. Όσον αφορά τις φαινολικές ενώσεις, παρατηρείται ότι στα 60 min εκχύλισης, απομονώθηκε ποσότητα φαινολικών ενώσεων που αντιστοιχεί σε 2.6 g GAE/100g ξ.β.

Ύστερα μελετήθηκε η θερμοκρασία εκχύλισης ως παράγοντας της εκχύλισης.



Διάγραμμα 4.2.3 α,β,γ: Επίδραση της θέρμανσης στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιοπυρήνα

Παρατηρείται από το διάγραμμα 4.2.3 πως η θέρμανση μέχρι και τα 45 min εκχύλισης δεν επηρεάζει τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων, ενώ ύστερα αρχίζει και προκαλεί μια

μικρή αύξηση στη συγκέντρωσή τους. Στο τέλος της εκχύλισης η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων στα θερμαινόμενα δείγματα παρουσιάζει μια αύξηση 30% σε σχέση με το ανεπεξέργαστο. Η επίδραση αυτή φαίνεται και στην αντιοξειδωτική δράση, η οποία καθορίζεται από τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων (Διάγραμμα 4.2.3γ).

Από το διάγραμμα 4.2.3β προέκυψε πως η θέρμανση πάνω από τους 40 °C κατά την εκχύλιση είχε εξαιρετικά αρνητικές επιπτώσεις στη συγκέντρωση των πρωτεϊνών, καθώς παρατηρείται μείωση στη συγκέντρωσή τους στα δείγματα που εκχυλίζονται υπό θέρμανση από το χρόνο $t=0$. Η μείωση αυτή φαίνεται να εντείνεται κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, ενώ στο χρόνο $t = 60 \text{ min}$ το ανεπεξέργαστο δείγμα παρουσιάζει διπλάσια συγκέντρωση πρωτεϊνών σε σχέση με τα δείγματα που εκχυλίστηκαν σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Το αποτέλεσμα αυτό ενδέχεται να οφείλεται σε μετουσίωση των πρωτεϊνών λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας στους 40°C και άνω, γεγονός που παρατηρήθηκε και στα δείγματα που είχαν υποστεί μάλαξη σε θερμοκρασία 40°C.

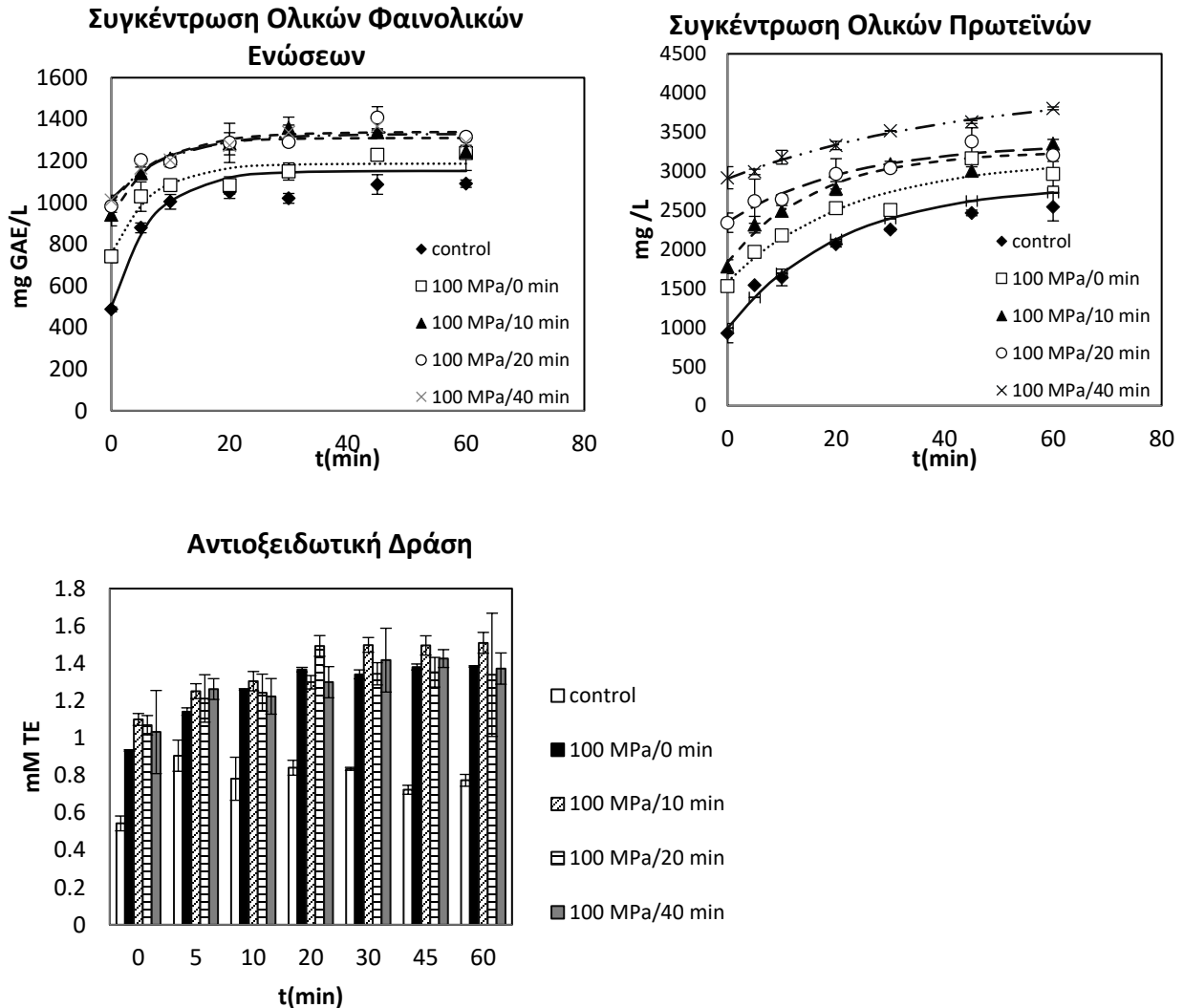
Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα φάνηκε ότι παρόλο που η θερμική επεξεργασία του παραπροϊόντος έχει μια μικρή θετική επίδραση στην εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων, έχει έντονα αρνητική επίδραση στις πρωτεΐνες και εξαιτίας αυτού επιλέχθηκε η θερμοκρασία δωματίου ως βέλτιστη. Επιπροσθέτως, τα αποτελέσματα αυτά αποτελούν δείκτη πως οι προεπεξεργασίες με ΥΠ και ΠΗΠ στο παραπροϊόν του ελαιοπυρήνα, έχουν σημαντική επίδραση και ενισχύουν την εκχύλιση όλων των ενδοκυτταρικών τους συστατικών.

4.3. Επεξεργασία στο νωπό ελαιοπυρήνα μετά τη φυγοκέντρωση

Στην ενότητα αυτή μελετήθηκε η επίδραση των δυο επεξεργασιών με ΥΠ και ΠΗΠ στο νωπό ελαιοπυρήνα, μετά το στάδιο της φυγοκέντρωσης και την απομάκρυνση του ελαίου. Ύστερα από την επεξεργασία με ΥΠ και ΠΗΠ, ο ελαιοπυρήνας τοποθετήθηκε στο φούρνο ξήρανσης υπό κενό μέχρι ξηρού ($\alpha_w=0.4$).

4.3.1. Επίδραση της Υπερυψηλής Πίεσης

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται η επίδραση της ΥΠ(100-600MPa για 0-40min) στη ενίσχυση της εκχυλισιμότητας των ενδοκυτταρικών συστατικών (ολικές φαινολικές ενώσεις, πρωτεΐνες, αντιοξειδωτική ικανότητα) από τον ελαιοπυρήνα.



Διαγράμματα 4.3.1.1α,β,γ: Επίδραση της επεξεργασίας με 100 MPa στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιοπυρήνα

Από τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρείται ότι η ΥΠ έχει σημαντική επίδραση στην εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών. Η αύξηση του χρόνου πίεσης ευνοεί την εκχύλιση κυρίως των πρωτεϊνών σε σχέση με το ανεπεξεργαστο δείγμα. Όλα τα επεξεργασμένα με ΥΠ δείγματα εμφανίζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων σε

σχέση με το ανεπεξέργαστο δείγμα ενώ τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με τις πιο έντονες συνθήκες εμφανίζουν σημαντικές διαφορές από τα υπόλοιπα επεξεργασμένα δείγματα. Αυτή η τάση επιβεβαιώνεται και από την αντιοξειδωτική ικανότητα που προσδιορίστηκε για κάθε δείγμα. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αρκετά αναμενόμενο, καθώς η αντιοξειδωτική δράση του ελαιόπυρηνά καθορίζεται κυρίως από την παρουσία των φαινολών. Η αντιοξειδωτική ικανότητα των δειγμάτων έχει παρόμοια τάση με τις συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων. Αντιθέτως, η συγκέντρωση των πρωτεϊνών παρουσιάζει σημαντική αύξηση με αύξηση του χρόνου εφαρμοζόμενης πίεσης.

Στα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκε το κλασματικό μοντέλο 1^{ης} τάξης (Εξ. 3.5) και προσδιορίστηκαν οι παράμετροι C_0 (συγκέντρωση ουσίας σε χρόνο t_0), C_t (συγκέντρωση ουσίας σε τελικό χρόνο εκχύλισης) και ο ρυθμός k . (Πίνακας 4.3.1α και 4.3.1β) Επίσης προσδιορίστηκε ο χρόνος εκχύλισης για κάθε συνθήκη με ΥΠ. Ο χρόνος εκχύλισης είναι ο χρόνος όπου τα επεξεργασμένα με ΥΠ δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα στο τέλος των 60 λεπτών της εκχύλισης

Πίνακας 4.3.1α: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c_0 , η τελική συγκέντρωση c_t , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για τις φαινολικές ενώσεις και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s ⁻¹)	t (min)	R^2
Control	498.73±48.48 ^a	1151.72±54.04 ^a	0.1502±0.0296 ^a	60 ^c	0.9735
100 MPa – 0 min	756.37±59.31 ^b	1186.66±66.13 ^a	0.1492±0.0546 ^a	13.43±4.52 ^b	0.9141
100 MPa – 10 min	941.76±43.88 ^c	1309.99±48.94 ^b	0.1466±0.0464 ^a	4.83±0.97 ^a	0.9343
100 MPa - 20 min	1001.6533±52.66 ^c	1338.91±59.27 ^b	0.1118±0.0483 ^a	4.23±1.34 ^a	0.8902
100 MPa – 40 min	1017.33±33.25 ^c	1329.16±37.57 ^b	0.1051±0.0315 ^a	4.21±0.29 ^a	0.9452

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξέργαστο

Πίνακας 4.3.1β: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, ο παράγοντας a , η αρχική συγκέντρωση c_0 , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για τις πρωτεΐνες και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s^{-1})	t (min)	R^2
Control	991.24±21.15 ^a	2829.16±38.78 ^a	0.0480±0.0228 ^{a,b}	60 ^d	0.9244
100 MPa – 0 min	1585.08±51.24 ^b	3157.66±58.81 ^b	0.0436±0.0199 ^{a,b}	31.37±9.97 ^c	0.9370
100 MPa – 10 min	1836.74±15.99 ^c	3259.30±48.34 ^c	0.0613±0.018 ^b	15.03±1.49 ^b	0.9616
100 MPa – 20 min	2348.63±91.29 ^d	3361.41±51.06 ^d	0.0448±0.0186 ^{a,b}	9.34±1.77 ^b	0.9452
100 MPa – 40 min	2902.68±29.21 ^e	4087.49±53.75 ^e	0.0228±0.0058 ^a	0 ^a	0.9922

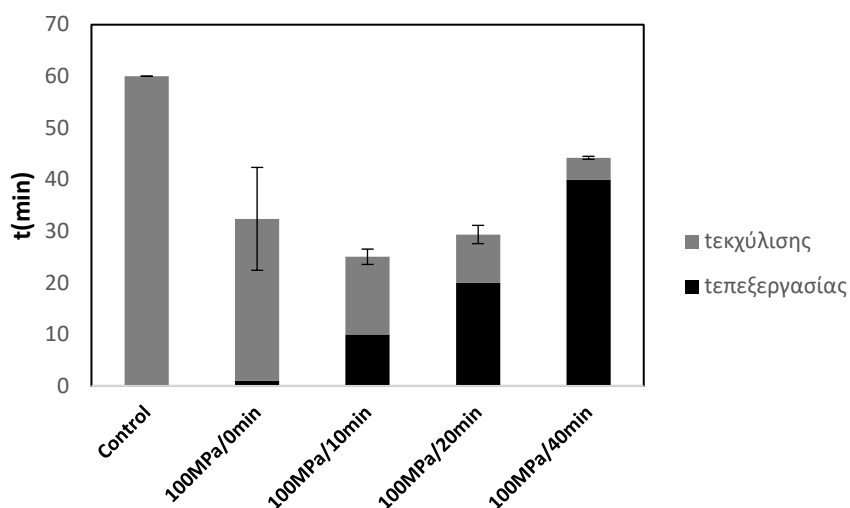
Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξεργαστο

Με βάση τον πίνακες 4.3.1α και 4.3.β και τις παραμέτρους του μοντέλου (Εξ. 3.5) που προσδιορίστηκαν επιβεβαιώνεται ότι από τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με ΥΠ στα 100 MPa, σε όλους του χρόνους επεξεργασίας ενίσχυσαν την εκχύλιση και των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών.

Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι η αρχική συγκέντρωση C_0 που έχουν τα δείγματα σε χρόνο $t=0$ αυξάνεται σημαντικά όσο αυξάνεται ο χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης ($p < 0.05$). Παρατηρείται επίσης ότι στην πιο έντονη συνθήκη ΥΠ (100 MPa-40 min) η συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων και πρωτεϊνών σε χρόνο $t=0$ είναι περίπου 2 και 3 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το ανεπεξεργαστο δείγμα αντίστοιχα. Παρατηρώντας τη συγκέντρωση και των δύο δεικτών των δειγμάτων μετά από 60 min εκχύλισης είναι φανερό πως η επίδραση του χρόνου εφαρμοζόμενης πίεσης είναι αρκετά μικρή. Ανάμεσα στα επεξεργασμένα δείγματα δεν παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) στην τελική συγκέντρωση C_t , πέρα από το δείγμα που υπέστη επεξεργασία στις πιο έντονες συνθήκες. Το αποτέλεσμα αυτό αποτελεί δείκτη ότι η επεξεργασία με ΥΠ προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών σε σχέση με το ανεπεξεργαστο δείγμα, αλλά οδηγεί στην απόδοση μιας συγκέντρωσης – πλατό, η οποία δεν εμφανίζει σημαντικές μεταβολές για μεγάλους χρόνους εκχύλισης.

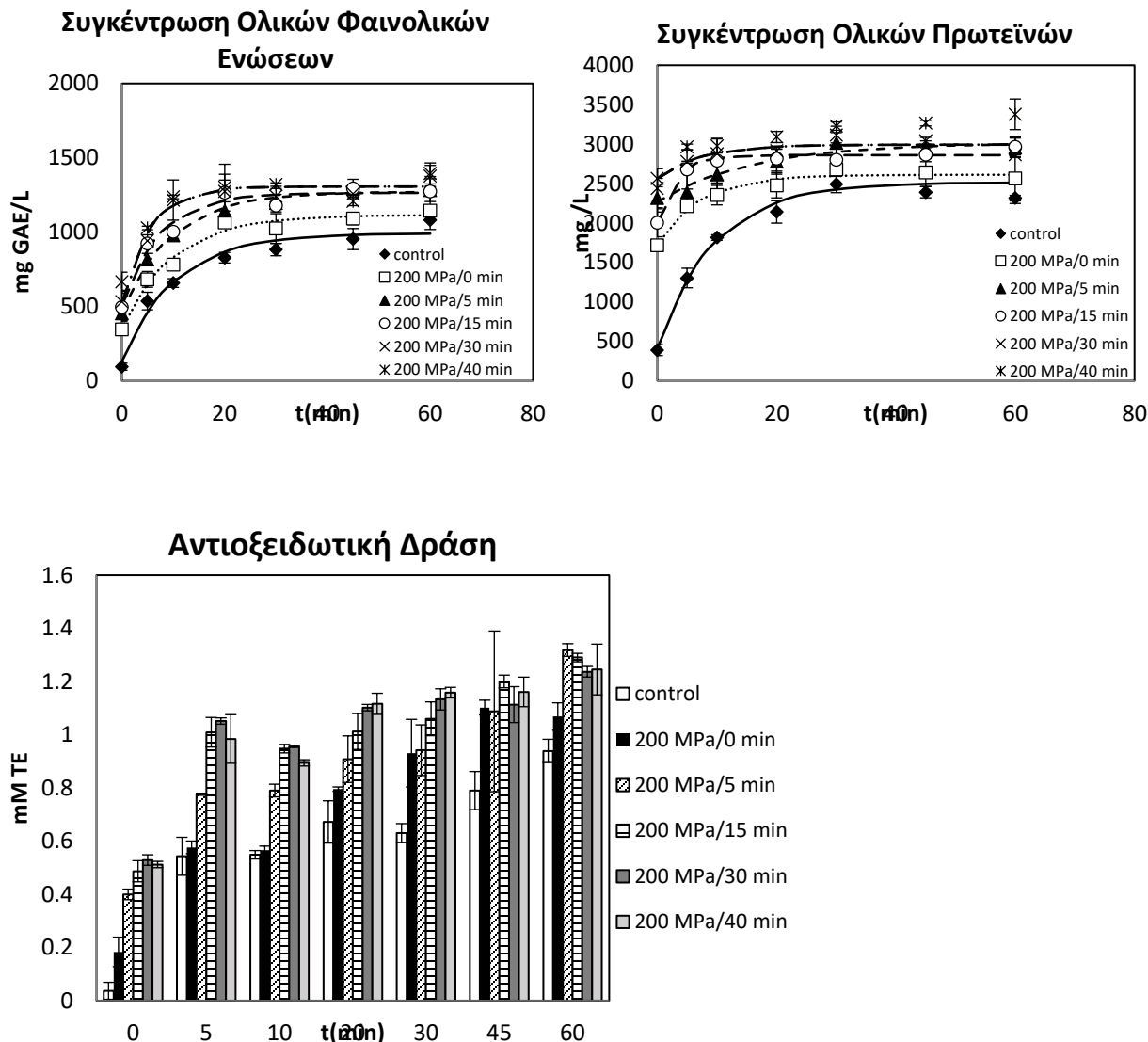
Επιπλέον, καθώς βιβλιογραφικά έχει αποδειχτεί ότι το ποσοστό των πρωτεϊνών στον ελαιόκαρπο είναι χαμηλό, προσδιορίστηκε η συνολική συγκέντρωση των πρωτεϊνών και βρέθηκε ίση με 9.1 g/100g ξ.β. Με την επεξεργασία με 100 MPa-40min, μετά από 60min εκχύλισης απομονώθηκε η μέγιστη συγκέντρωση πρωτεϊνών, που ήταν το 44.9% της συνολικής τους συγκέντρωσης.

Στην εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων, ο χρόνος εκχύλισης για το με ΥΠ (100MPa-0min) επεξεργασμένο δείγμα σχεδόν μηδενίστηκε καθώς από το πρώτο σχεδόν λεπτό εκχύλισης η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων ήταν ίση με την συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων για το ανεπεξέργαστο δείγμα μετά από 60 λεπτά εκχύλισης. Αντίστοιχα, ο χρόνος εκχύλισης των πρωτεϊνών μειώθηκε σημαντικά καθώς από πριν την έναρξη της εκχύλισης τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με την πιο έντονη συνθήκη (100 MPa-40 min) παρουσιάζουν τη μέγιστη συγκέντρωση πρωτεϊνών. Επίσης παρατηρείται ότι για όλα τα επεξεργασμένα με ΥΠ δείγματα ο χρόνος εκχύλισης μειώθηκε σημαντικά, γεγονός που είναι λογικό αφού όλα τα δείγματα ξεκίνησαν από υψηλή συγκέντρωση C_0 οπότε ο χρόνος για να φτάσουν την μέγιστη συγκέντρωση μειώθηκε.



Διάγραμμα 4.3.1.1δ: Συνολικός χρόνος (επεξεργασίας και εκχύλισης), στον οποίο τα δείγματα απέδωσαν τη συγκέντρωση είτε φαινολικών ενώσεων είτε πρωτεϊνών που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα ύστερα από 60 min εκχύλισης. Για κάθε δείγμα λαμβάνεται υπόψη ο μεγαλύτερος χρόνος εκχύλισης είτε των φαινολικών ενώσεων είτε των πρωτεϊνών

Στο διάγραμμα 4.3.1.1δ φαίνεται ο συνολικός πειραματικός χρόνος που απαιτήθηκε, ώστε τα επεξεργασμένα δείγματα να αποδώσουν τη συγκέντρωση των δεικτών που αποδίδει το ανεπεξέργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης. Για κάθε δείγμα λήφθηκε υπόψη το συστατικό με το μεγαλύτερο χρόνο εκχύλισης. Παρατηρείται ότι ως προς τον πειραματικό χρόνο, βέλτιστη συνθήκη είναι τα 100 MPa-10min, η οποία μείωσε το χρόνο απόδοσης της επιθυμητής συγκέντρωσης περίπου στα 25 min.



Διαγράμματα 4.3.1.2α,β,γ : Επίδραση της επεξεργασίας με 200 MPa στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιοπυρήνα

Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα φάνηκε πως η επεξεργασία με ΥΠ στα 200 MPa είχε επίδραση στη συγκέντρωση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιοπυρήνα. Η αύξηση του χρόνου πίεσης φαίνεται να οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών τους στους πρώτους χρόνους εκχύλισης, όμως οι συγκεντρώσεις αυτές φαίνεται να αποκτούν μια μέγιστη τιμή, η οποία δεν σημειώνει σημαντικές μεταβολές κατά τη διάρκεια της υπόλοιπης εκχύλισης. Όλα τα επεξεργασμένα δείγματα εμφανίζουν αύξηση της περιεκτικότητάς τους σε πρωτεΐνες και φαινολικές ενώσεις, παρόλο που δεν έχουν εμφανίζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, ανάλογα με το χρόνο που επεξεργάστηκαν. Η αντιοξειδωτική ικανότητα των δειγμάτων έχει παρόμοια τάση με τις συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων, καθώς καθορίζεται κυρίως από την παρουσία των φαινολών.

Στα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκε το κλασματικό μοντέλο 1ης τάξης (Εξ. 3.5) και προσδιορίστηκαν οι παράμετροι C_0 (συγκέντρωση ουσίας σε χρόνο t_0), C_t (συγκέντρωση ουσίας σε τελικό χρόνο εκχύλισης) και ο ρυθμός k . (Πίνακας 4.3.1γ και 4.3.δ) Επίσης προσδιορίστηκε ο χρόνος εκχύλισης για κάθε συνθήκη με ΥΠ. Ο χρόνος εκχύλισης είναι ο χρόνος όπου τα επεξεργασμένα με ΥΠ δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα στο τέλος των 60 λεπτών της εκχύλισης

Πίνακας 4.3.1γ: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c_0 , η τελική συγκέντρωση c_t , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για τις φαινολικές ενώσεις και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s^{-1})	t (min)	R^2
Control	130.93±70.05 ^a	992.15±80.24 ^a	0.0963±0.0227 ^a	60 ^e	0.9664
200 MPa – 0 min	352.82±49.15 ^b	1115.37±55.83 ^b	0.0984±0.0182 ^a	16.94±1.02 ^d	0.9790
200 MPa – 5 min	467.41±29.62 ^c	1271.46±33.57 ^c	0.1008±0.0106 ^a	9.76±0.62 ^c	0.9931
200 MPa - 15 min	505.97±61.05 ^c	1264.15±68.23 ^c	0.1338±0.0289 ^{a,b}	7.07±0.92 ^b	0.9688
200 MPa – 30 min	522.84±65.77 ^c	1306.27±73.12 ^c	0.1808±0.0405 ^b	4.67±0.70 ^a	0.9664
200 MPa – 40 min	663.64±67.52 ^d	1307.00±75.09 ^c	0.1764±0.0492 ^b	3.66±0.66 ^a	0.9485

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξέργαστο

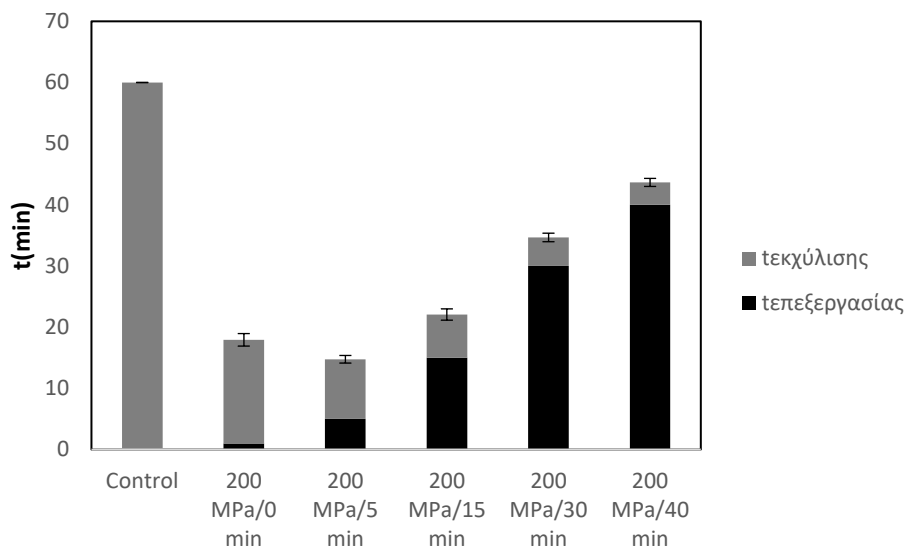
Πίνακας 4.3.1δ: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c_0 , η τελική συγκέντρωση c_t , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για χρόνο επεξεργασίας 5 min για τις πρωτεΐνες και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

Συνθήκες επεξεργασίας ς	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s^{-1})	t (min)	R^2
Control	410.66±99.51 ^a	25414.02±12.48 ^a	0.1049±0.0139 ^a	60 ^d	0.9887
200 MPa – 0 min	1730.25±67.78 ^b	2610.83±75.73 ^a	0.1351±0.0278 ^a	13.06±3.3 ^g	0.9714
200 MPa – 5 min	2266.92±70.74 ^c	3014.41±19.50 ^a	0.0626±0.0210 ^a	4.90±1.66 ^b	0.9495
200 MPa – 15 min	2004.16±65.07 ^d	2859.23±71.98 ^a	0.2954±0.0709 ^b	2.57±0.66 ^b	0.9725
200 MPa – 30 min	2564.29±95.26 ^e	2992.83±16.44 ^a	0.1351±0.0803 ^a	0 ^a	0.8028
200 MPa – 40 min	2491.90±102.10 ^f	3280.15±45.94 ^a	0.1113±0.0399 ^a	0 ^b	0.9217

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξέργαστο

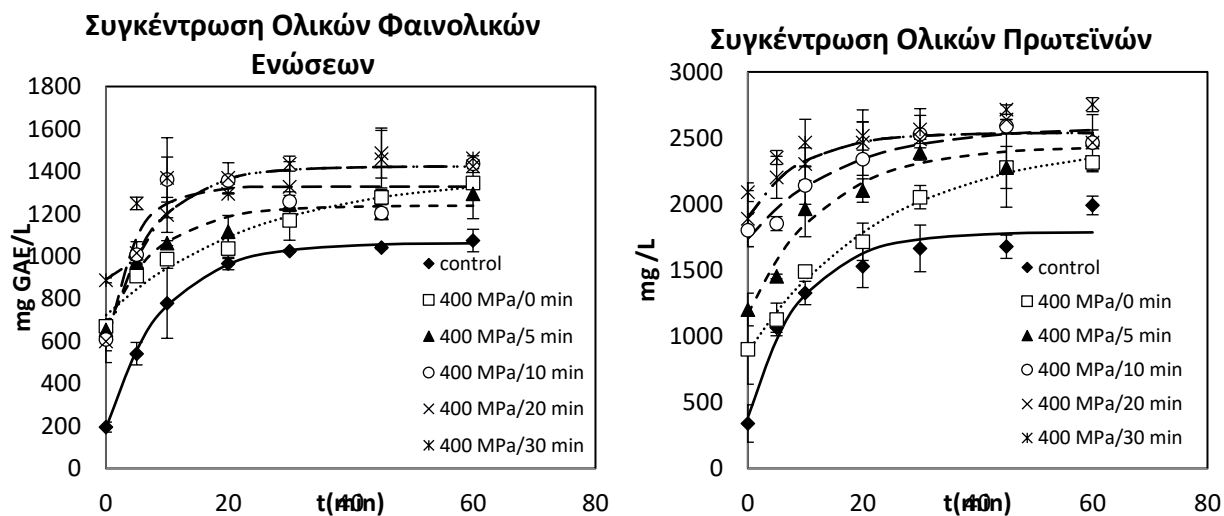
Με βάση τους πίνακες 4.3.γ και 4.3.δ επιβεβαιώνεται η επίδραση της επεξεργασίας με 200 MPa στα δείγματα. Συγκεκριμένα η συγκέντρωση C_0 τόσο των φαινολικών ενώσεων όσο και των πρωτεϊνών, δηλαδή η συγκέντρωση που έχουν τα δείγματα σε χρόνο εκχύλισης $t=0$, είναι 5 φορές μεγαλύτερη στο δείγμα που επεξεργάστηκε με την πιο έντονη συνθήκη (200 MPa – 40 min). Παρατηρώντας την παράμετρο C_0 φαίνεται, επίσης, ότι τα επεξεργασμένα με 200 MPa δείγματα σε διάφορους χρόνους εμφανίζουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) και για τους δύο μετρούμενους δείκτες. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την τιμή του χρόνου που τα επεξεργασμένα δείγματα αποκτούν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα στο τέλος της εκχύλισης. Όπως αναμένονταν, η παράμετρος C_t έχει όμοια τιμή για τα επεξεργασμένα δείγματα, τόσο για τις φαινολικές ενώσεις όσο και για τις πρωτεΐνες ($p > 0.05$). Είναι φανερό, πως η επεξεργασία με 200 MPa, προκάλεσε μια αύξηση της συγκέντρωσης των δεικτών σε σχέση με το ανεπεξέργαστο δείγμα, η οποία αποτέλεσε πλατό και δεν διαφοροποιήθηκε στα δείγματα με τους διαφορετικούς χρόνους εφαρμοζόμενης πίεσης.

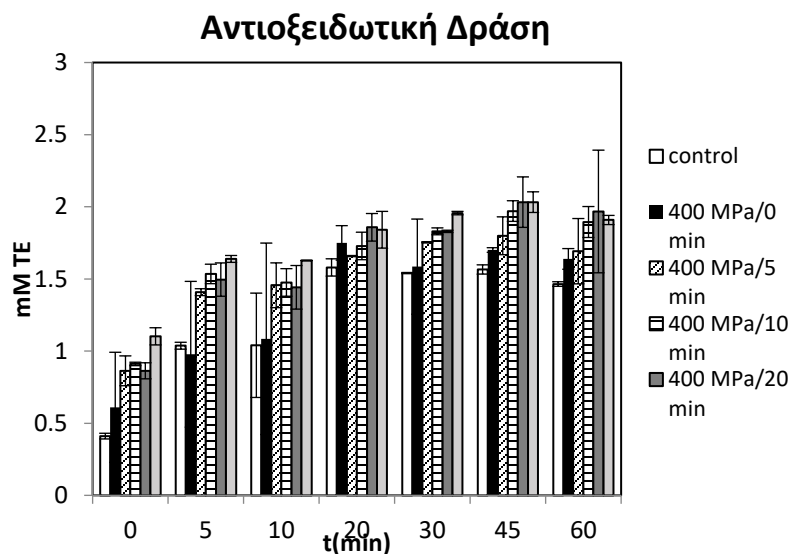
Παρατηρείται πως στα επεξεργασμένα δείγματα οι χρόνοι είναι αρκετά κοντινοί, αν και είναι φανερό πως η αύξηση του χρόνου πίεσης επιταχύνει την εκχύλιση. Όσον αφορά τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων, ο χρόνος αυτός στις δύο εντονότερες συνθήκες υπολογίστηκε μικρότερος των 5 min, ενώ όσον αφορά τη συγκέντρωση των πρωτεϊνών, ο χρόνος αυτός εκμηδενίστηκε. Αυτό σημαίνει πως τα επεξεργασμένα δείγματα απέκτησαν την επιθυμητή συγκέντρωση πριν το χρόνο $t=0$ της εκχύλισης. Με την επεξεργασία με 200 MPa-40 min εκχυλίστηκε το 36% της συνολικής συγκέντρωσης πρωτεϊνών, που είναι το μέγιστο ποσοστό εκχύλισης πρωτεϊνών που επιτεύχθηκε με επεξεργασία με 200 MPa.



Διάγραμμα 4.3.1.2δ: Συνολικός χρόνος (επεξεργασίας και εκχύλισης), στον οποίο τα δείγματα απέδωσαν τη συγκέντρωση είτε φαινολικών ενώσεων είτε πρωτεϊνών που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα ύστερα από 60 min εκχύλισης. Για κάθε δείγμα λαμβάνεται υπόψη ο μεγαλύτερος χρόνος εκχύλισης είτε των φαινολικών ενώσεων είτε των πρωτεϊνών

Στο διάγραμμα 4.3.1.2δ παρουσιάζεται ο συνολικός πειραματικός χρόνος, στον οποίο τα επεξεργασμένα με 200 MPa δείγματα απέδωσαν την συγκέντρωση των συστατικών του ελαιοπυρήνα που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης, λαμβάνοντας υπόψη για κάθε δείγμα το συστατικό (φαινολικές ενώσεις ή πρωτεΐνες) με το μέγιστο χρόνο εκχύλισης. Βέλτιστα αποτελέσματα φαίνεται να προκαλεί η επεξεργασία με 200 MPa-5 min, η οποία μείωσε το χρόνο πειράματος περίπου στα 15 min, λόγω της μεγάλης και ταχείας αύξησης της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών κατά την εκχύλιση.





Διαγράμματα 4.3.1.3α,β,γ: Επίδραση της επεξεργασίας με 400 MPa στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιοπυρήνα

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται πως η επεξεργασία με ΥΠ στα 400 MPa σε διάφορους χρόνους πίεσης είχε θετική επίδραση στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιοπυρήνα. Η αύξηση του χρόνου πίεσης φαίνεται να ενισχύει την εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών, αν και τους τελευταίους χρόνους της εκχύλισης παρατηρείται πως τα επεξεργασμένα με ΥΠ δείγματα δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους ως προς τη συγκέντρωση των φαινολών και των πρωτεϊνών. Παρόλα αυτά τα επεξεργασμένα δείγματα εμφανίζουν μεγαλύτερες διαφορές μεταξύ τους ως προς τη συγκέντρωση των πρωτεϊνών απ' ό,τι ως προς τη συγκέντρωση των φαινολών. Η αντιοξειδωτική ισχύς των δειγμάτων έχει όμοια τάση με τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων, τα οποία αποτελούν τη βασική αντιοξειδωτική ουσία του παραπροϊόντος. Όμοια με την επεξεργασία με 100 και 200 MPa, οι συγκεντρώσεις των μετρούμενων ουσιών φαίνεται να αποκτούν μια μέγιστη τιμή, η οποία δεν μεταβάλλεται σημαντικά κατά τη διάρκεια της εκχύλισης.

Στα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκε το κλασματικό μοντέλο 1ης τάξης (Εξ. 3.5) και προσδιορίστηκαν οι παράμετροι C_0 (συγκέντρωση ουσίας σε χρόνο t_0), C_t (συγκέντρωση ουσίας σε τελικό χρόνο εκχύλισης) και ο ρυθμός k . (Πίνακας 4.3.ε και 4.3.στ) Επίσης προσδιορίστηκε ο χρόνος εκχύλισης για κάθε συνθήκη με ΥΠ. Ο χρόνος εκχύλισης είναι ο χρόνος όπου τα επεξεργασμένα με ΥΠ δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα στο τέλος των 60 λεπτών της εκχύλισης.

Πίνακας 4.3.1ε: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c_0 , η τελική συγκέντρωση c_t , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για τις φαινολικές ενώσεις και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s^{-1})	t (min)	R^2
Control	191.13±13.36 ^a	1062.36±15.06 ^a	0.1080±0.0004 ^a	60 ^d	0.9988
400 MPa – 0 min	722.56±47.59 ^d	1384.29±89.28 ^c	0.0406±0.0148 ^a	18.36±8.95 ^{2c}	0.9620
400 MPa – 5 min	671.95±54.12 ^{c,d}	1238.41±60.72 ^b	0.1194±0.0311 ^a	8.79±3.10 ^b	0.9562
400 MPa – 10 min	594.29±14.49 ^b	1328.18±27.01 ^b	0.2217±0.0960 ^b	4.21±1.33 ^b	0.8913
400 MPa – 20 min	605.82±51.17 ^{b,c}	1423.11±57.23 ^c	0.1306±0.0220 ^a	5.89±1.55 ^b	0.9808
400 MPa – 30 min	889.83±65.99 ^d	1419.3±73.23 ^c	0.2159±0.0741 ^{b,3}	1.53±0.82 ^a	0.9290

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξεργαστο

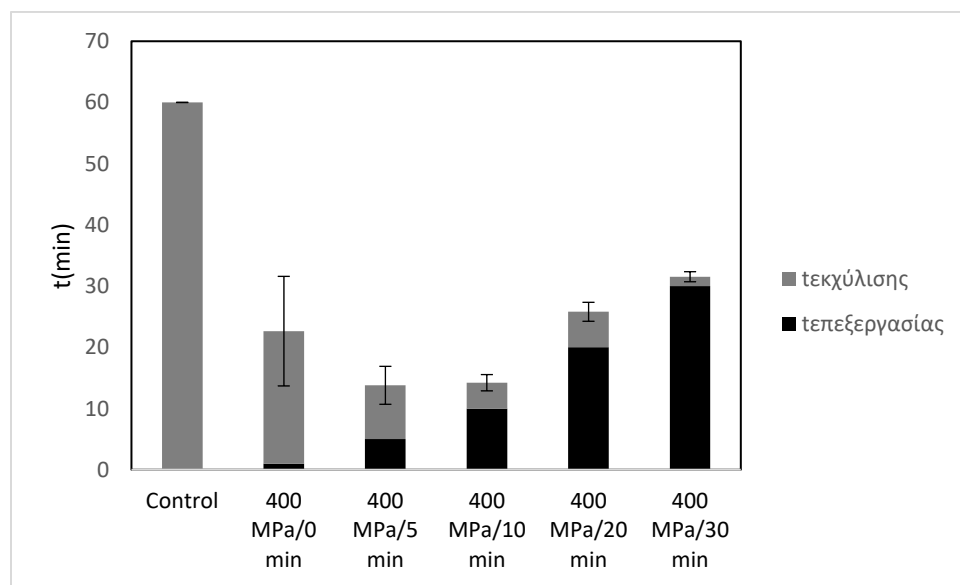
Πίνακας 4.3.1στ: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c_0 , η τελική συγκέντρωση c_t , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για χρόνο επεξεργασίας 5 min για τις πρωτεΐνες και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s^{-1})	t (min)	R^2
Control	385.24±33.86 ^a	1788.20±15.96 ^a	0.1081±0.0288 ^{b,c}	60 ^d	0.9558
400 MPa – 0 min	883.11±55.06 ^b	2482.23±10.55 ^{b,c}	0.0414±0.0071 ^a	21.63±5.89 ^c	0.9912
400 MPa – 5 min	1168.72±11.78 ^c	2438.04±13.04 ^b	0.0763±0.0213 ^{a,b,c}	8.14±1.78 ^b	0.9590
400 MPa – 10 min	1737.54±85.19 ^d	2579.64±17.14 ^d	0.0630±0.0225 ^{a,b}	0.24±1.04 ^a	0.9428
400 MPa – 20 min	1899.35±66.24 ^e	2539.14±74.61 ^{c,d}	0.1104±0.0317 ^c	0 ^a	0.9485
400 MPa – 30 min	2137.74±59.71 ^f	2730.86±75.88 ^e	0.0621±0.0223 ^a	0 ^a	0.9430

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξεργαστο

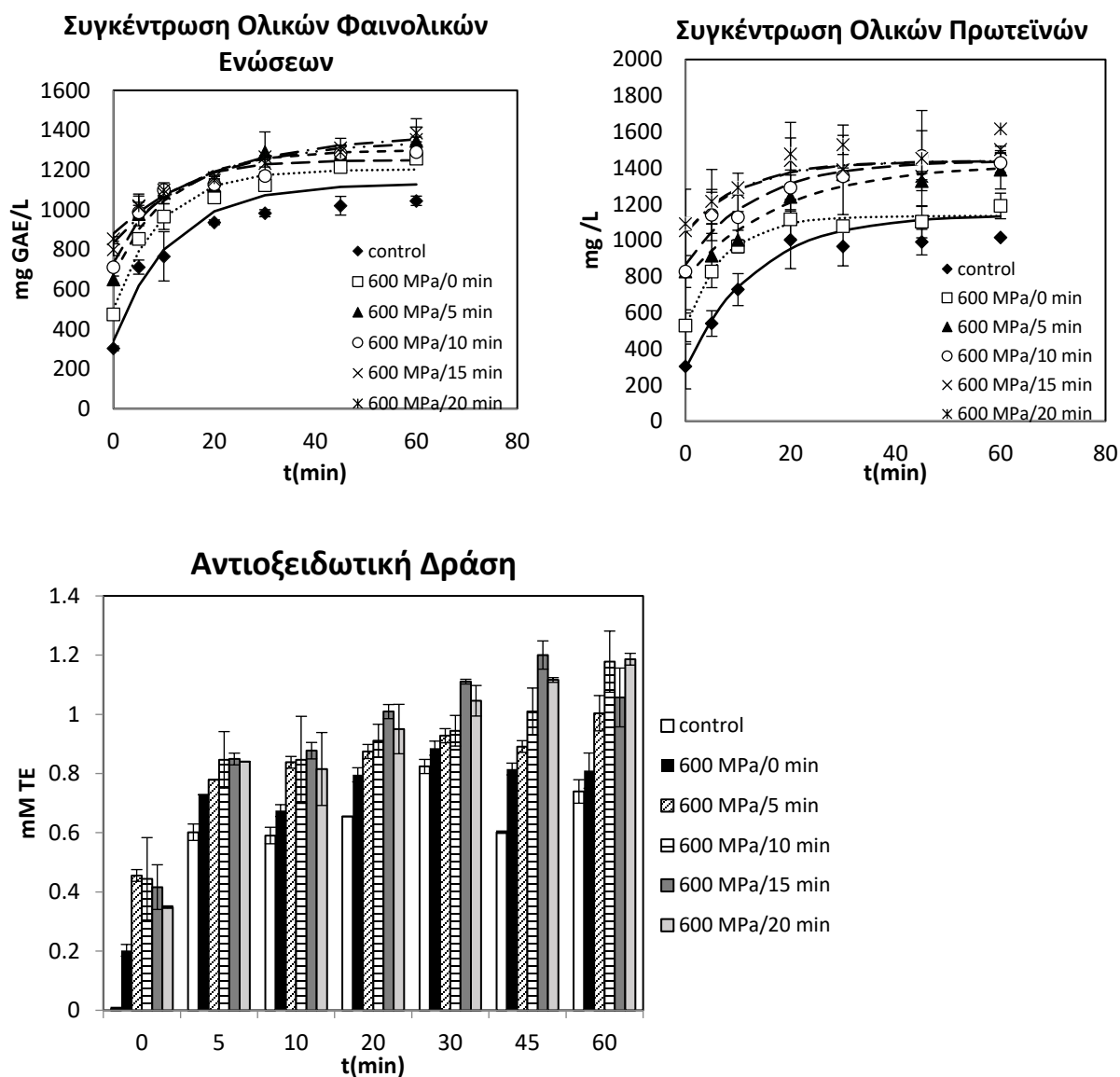
Από τους πίνακες 4.3.ε και 4.3.στ επιβεβαιώνεται η επίδραση της επεξεργασίας με 400 MPa στο στερεό υπόλειμμα. Παρατηρώντας τη συγκέντρωση στο χρόνο $t=0$ της εκχύλισης, η εντονότερη συνθήκη (400 MPa – 30 min) προκάλεσε αύξηση κατά 365% όσον αφορά τις φαινολικές ενώσεις και 455% όσον αφορά τις πρωτεΐνες. Αξίζει να σημειωθεί ότι βάσει του πίνακα 4.3.1ε, η C_0 των φαινολικών ενώσεων παρουσιάζει σημαντικές διαφορές ($p<0.05$) για τους διάφορους χρόνους εφαρμοζόμενης πίεσης, κάτι που δεν φαίνεται να ισχύει για τις πρωτεΐνες ($p<0.05$) (Πίνακας 4.3στ). Η συμπεριφορά των φαινολικών ενώσεων αποδίδεται στο ότι τα εκχυλίσματα απέκτησαν μια υψηλή συγκέντρωση από την αρχή της εκχύλισης, την οποία τιμή διατήρησαν κατά τη διάρκεια της εκχύλισης. Αυτό δεν φαίνεται να ισχύει για τις πρωτεΐνες, καθώς βάσει και των Διαγραμμάτων 4.3.1.3α,β,γ, η συγκέντρωση των πρωτεϊνών σταθεροποιείται στους τελικούς χρόνους εκχύλισης. Όμοια με τα παραπάνω αποτελέσματα, εξετάζοντας την παράμετρο C_t , τόσο των φαινολών όσο και των πρωτεϊνών, φαίνεται πως τα επεξεργασμένα δείγματα, μετά από 60 min εκχύλισης αποδίδουν όμοια τιμή συγκέντρωσης ($p>0.05$). Το αποτέλεσμα αυτό αναμένονταν, καθώς είναι φανερό και από τα διαγράμματα 4.3.13α,β,γ. Η εκχύλιση της μέγιστης συγκέντρωσης πρωτεϊνών, σε ποσοστό 30% σε σχέση με τη συνολική περιεκτικότητα πρωτεϊνών, επιτεύχθηκε με επεξεργασία με 400 MPa-30 min. Φαίνεται πως το ποσοστό εκχύλισης των πρωτεϊνών μειώθηκε σε σχέση με τα 100 και τα 200 MPa. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στη μετουσίωση των πρωτεϊνών λόγω της υψηλής πίεσης, η οποία μετουσίωση φαίνεται να παρεμποδίζει την εκχύλιση.

Εξετάζοντας το χρόνο, στον οποίο τα επεξεργασμένα δείγματα απέκτησαν το 98% της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών που αποκτά το ανεπεξέργαστο δείγμα μετά από 60 λεπτά εκχύλισης, παρατηρείται πως ο χρόνος αυτός μειώνεται, όσο η συνθήκη επεξεργασίας γίνεται πιο έντονη, ενώ εκμηδενίζεται για τις δύο εντονότερες συνθήκες. Αυτό σημαίνει ότι τα επεξεργασμένα δείγματα απέκτησαν την εν λόγω συγκέντρωση πριν το χρόνο $t=0$ της εκχύλισης. Αντιθέτως, αυτό δεν ισχύει και για τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων, καθώς η επεξεργασία με 400 MPa - 10 min φαίνεται να μειώνει το χρόνο εκχύλισης στα 4.21 min, δηλαδή σε μικρότερο χρόνο από την επεξεργασία με 400 MPa - 20 min. Αυτό καθιστά την επεξεργασία με 400 MPa - 10 min ως βέλτιστη, διότι απέδωσε αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα με μικρότερο χρόνο επεξεργασίας.



Διάγραμμα 4.3.1.3δ: Συνολικός χρόνος (επεξεργασίας και εκχύλισης), στον οποίο τα δείγματα απέδωσαν τη συγκέντρωση είτε φαινολικών ενώσεων είτε πρωτεϊνών που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα ύστερα από 60 min εκχύλισης. Για κάθε δείγμα λαμβάνεται υπόψη ο μεγαλύτερος χρόνος εκχύλισης είτε των φαινολικών ενώσεων είτε των πρωτεϊνών

Στο διάγραμμα 4.3.1.3δ παρουσιάζεται για τα επεξεργασμένα με 400 MPa δείγματα ο χρόνος εκχύλισης της συγκέντρωσης των ενδοκυτταρικών συστατικών (είτε φαινολικές ενώσεις είτε πρωτεΐνες) του ανεπεξέργαστου παραπροϊόντος, ύστερα από 60 min εκχύλισης. Για κάθε επεξεργασμένο δείγμα λαμβάνεται υπόψη το συστατικό με το μεγαλύτερο χρόνο εκχύλισης. Αποδεικνύεται πως βέλτιστη επεξεργασία με ΥΠ μπορεί να χαρακτηριστεί η επεξεργασία με 400 MPa-5 min, αλλά και η επεξεργασία με 400 MPa-10min καθώς τα δείγματα αυτά απαιτούν ίδιο πειραματικό χρόνο, δηλαδή περίπου 14 min, για να αποδώσουν την επιθυμητή συγκέντρωση των συστατικών τους. Φαίνεται πως και οι δύο αυτές συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ προκάλεσαν μεγάλη αύξηση στη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών του ελαιοπυρήνα από το χρόνο t=0 της εκχύλισης, έτσι ώστε ο απαιτούμενος χρόνος εκχύλισης να ελαχιστοποιηθεί.



Διαγράμματα 4.3.1.4α,β,γ: Επίδραση της επεξεργασίας με 600 Mpa στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιοπυρήνα

Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται πως η επεξεργασία με ΥΠ στα 600 MPa έχει έντονη επίδραση στο στερεό παραπροϊόν. Όλα τα επεξεργασμένα δείγματα εμφανίζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων και πρωτεϊνών παρόλο που δεν έχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους ανάλογα με το χρόνο εφαρμοζόμενης πίεσης. Όμοια με τα 100, 200 και 400 MPa, τα δείγματα αποδίδουν μια συγκέντρωση-πλατό, η οποία δεν μεταβάλλεται σημαντικά κατά τη διάρκεια της εκχύλισης. Παρόλα αυτά στους αρχικούς χρόνους εκχύλισης, η συγκέντρωση των πρωτεϊνών έχει σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα επεξεργασμένα δείγματα. Η αντιοξειδωτική δράση ακολουθεί την τάση των φαινολικών ενώσεων, γεγονός αρκετά αναμενόμενο διότι οι φαινόλες αποτελούν την κύρια αντιοξειδωτική ουσία του παραπροϊόντος.

Στα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκε το κλασματικό μοντέλο 1ης τάξης (Εξ. 3.5) και προσδιορίστηκαν οι παράμετροι C_0 (συγκέντρωση ουσίας σε χρόνο t_0), C_t (συγκέντρωση ουσίας σε τελικό χρόνο εκχύλισης) και ο ρυθμός k . (Πίνακας 4.3.1η και 4.3.1ζ) Επίσης προσδιορίστηκε ο χρόνος εκχύλισης για κάθε συνθήκη με ΥΠ. Ο χρόνος εκχύλισης είναι ο χρόνος όπου τα επεξεργασμένα με ΥΠ δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα στο τέλος των 60 λεπτών της εκχύλισης.

Πίνακας 4.3.1ζ: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c_0 , η τελική συγκέντρωση c_t , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για τις φαινολικές ενώσεις και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				R^2
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s ⁻¹)	t (min)	
Control	340.84±56.94 ^a	1131.29±65.65 ^a	0.0867±0.0187 ^{a,b}	60 ^c	0.9732
600 MPa – 0 min	501.98±56.85 ^b	1203.10±64.15 ^{a,b}	0.1071±0.0243 ^b	18.39±3.04 ^b	0.9676
600 MPa – 5 min	677.20±60.86 ^c	1300.78±69.05 ^{b,c}	0.0997±0.0277 ^{a,b}	13.01±3.86 ^a	0.9533
600 MPa - 10 min	733.00±54.92 ^c	1249.17±61.92 ^{a,b,c}	0.1083±0.0321 ^b	11.77±2.28 ^a	0.9456
600 MPa – 15 min	835.02±37.46 ^d	1347.01±49.39 ^c	0.0580±0.0158 ^a	13.49±1.94 ^a	0.9681
600MPa-20min	880.82±32.67 ^d	1381.07±49.61 ^c	0.0485±0.0136 ^a	13.19±1.97 ^a	0.9719

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξεργαστο

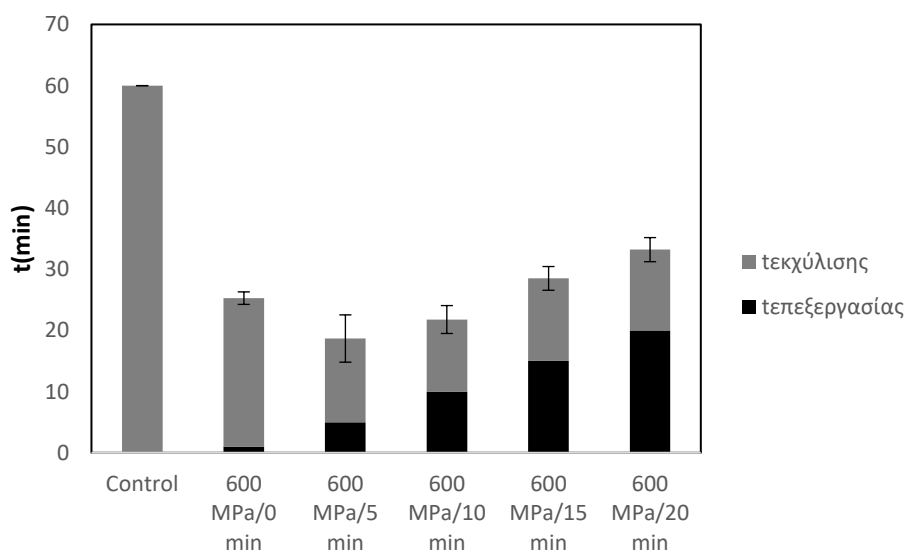
Πίνακας 4.3.1η: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c_0 , η τελική συγκέντρωση c_t , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για χρόνο επεξεργασίας 5 min για τις πρωτεΐνες και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				R^2
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s ⁻¹)	t (min)	
Control	292.53±73.54 ^a	1141.70±87.20 ^a	0.0751±0.0208 ^a	60 ^e	0.9601
600 MPa – 0 min	529.24±40.18 ^b	1134.49±44.92 ^a	0.1320±0.0235 ^b	24.27±1.02 ^d	0.9785
600 MPa – 5 min	794.08±48.42 ^c	1422.38±66.91 ^b	0.0541±0.0164 ^a	13.67±2.04 ^c	0.9635
600 MPa - 10 min	866.00±57.42 ^c	1441.09±68.14 ^b	0.0749±0.0239 ^a	7.47±0.86 ^b	0.9476
600 MPa – 15 min	1044.64±59.6 ^d	1439.17±68.19 ^b	0.0924±0.0408 ^{a,b}	1.95±0.19 ^a	0.8933
600 MPa – 20 min	1082.90±54.68 ^d	1570.04±67.84 ^c	0.0654±0.0253 ^a	1.20±0.38 ^a	0.9318

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξεργαστο

Από τους πίνακες 4.1.3η και 4.3.1ζ επιβεβαιώνεται η επίδραση της επεξεργασίας με 600 MPa στα δείγματα. Η παράμετρος C_0 των δειγμάτων που υπέστησαν επεξεργασία με την πιο έντονη συνθήκη για τις φαινολικές ενώσεις παρουσιάζει αύξηση 159% , ενώ για τις πρωτεΐνες 270%. Όσον αφορά τις φαινολικές ενώσεις, η συγκέντρωση C_0 παρουσιάζει σημαντικές διαφορές (Sig<0.05) για όλα τα δείγματα. Ομοίως, όσον αφορά τις πρωτεΐνες, η συγκέντρωση των επεξεργασμένων δειγμάτων σε χρόνο $t=0$ της εκχύλισης, παρουσιάζει σημαντικές διαφορές ($p<0.05$). Αξίζει να αναφερθεί, πως και για τα δύο συστατικά του παραπροϊόντος, η παράμετρος C_t έχει όμοια τιμή για τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με 600 MPa σε διάφορους χρόνους ($p>0.05$). Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει την τάση των διαγραμμάτων 4.3.1.4α,β,γ, σύμφωνα με την οποία η τιμές των συγκεντρώσεων των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιοπυρήνα αποκτούν μια μέγιστη τιμή, η οποία δεν μεταβάλλεται σημαντικά κατά τη διάρκεια της εκχύλισης. Επίσης, σε αντίθεση με τις προηγούμενες συνθήκες πίεσης, φαίνεται πως τα 600 MPa προκάλεσαν μετουσίωση των πρωτεϊνών, η οποία φάνηκε να παρεμποδίζει την εκχύλιση των πρωτεϊνών. Ως αποτέλεσμα, ο χρόνος εκχύλισης φάνηκε να είναι μεγαλύτερος. Το ποσοστό των πρωτεϊνών που εκχυλίστηκε σε σχέση με τη συνολική συγκέντρωσή τους είναι 17.25%, δηλαδή σημαντικά χαμηλότερο σε σχέση με τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με τις προηγούμενες συνθήκες

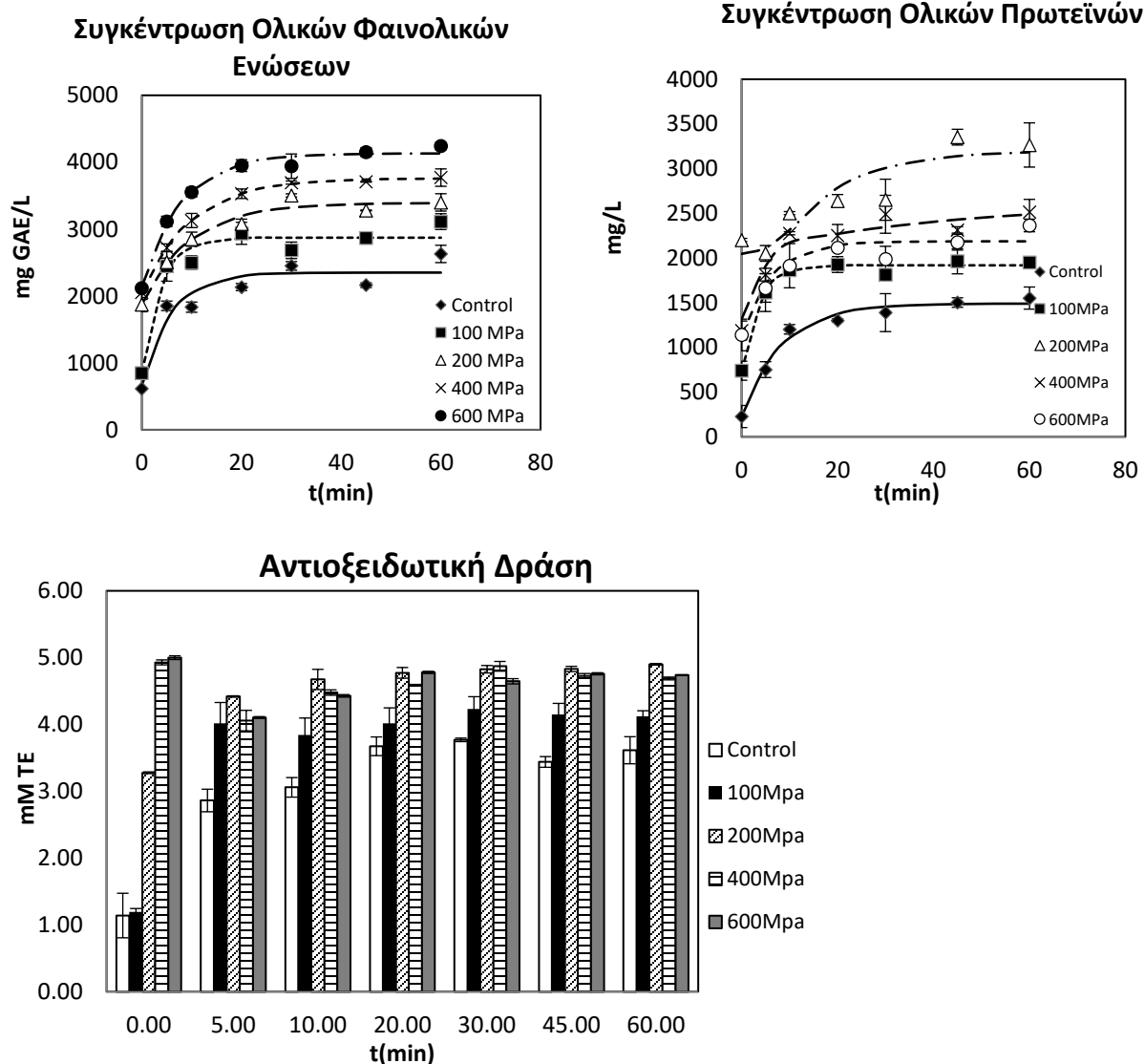
Εξετάζοντας το χρόνο, στον οποίο τα επεξεργασμένα δείγματα απέκτησαν το 98% της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων του ανεπεξεργαστου δείγματος, παρατηρείται πως η αύξηση του χρόνου εφαρμοζόμενης πίεσης οδηγεί σε μείωση του χρόνου εκχύλισης. Όπως αναμένονταν, τα επεξεργασμένα δείγματα δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους ως προς το χρόνο αυτό, αλλά εμφανίζουν σε σχέση με το ανεπεξεργαστο, διότι αποδίδουν την επιθυμητή συγκέντρωση σε χρόνο περίπου 13 min. Αντιθέτως, όσον αφορά τις πρωτεΐνες, ο χρόνος εκχύλισης ελαττώνεται με αύξηση του χρόνου εφαρμοζόμενης πίεσης. Συγκεκριμένα οι δύο πιο έντονες συνθήκες οδήγησαν σε μείωση του χρόνου εκχύλισης της επιθυμητής συγκέντρωσης περίπου στο 1 min.



Διάγραμμα 4.3.1.4δ: Συνολικός χρόνος (επεξεργασίας και εκχύλισης), στον οποίο τα δείγματα απέδωσαν τη συγκέντρωση είτε φαινολικών ενώσεων είτε πρωτεϊνών που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα ύστερα από 60 min εκχύλισης. Για κάθε δείγμα λαμβάνεται υπόψη ο μεγαλύτερος χρόνος εκχύλισης είτε των φαινολικών ενώσεων είτε των πρωτεϊνών

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται ο συνολικός πειραματικός χρόνος που απαιτήθηκε, ώστε τα επεξεργασμένα με 600 MPa δείγματα του παραπροϊόντος να φτάσουν την συγκέντρωση των συστατικών που φτάνει το ανεπεξέργαστο δείγμα, ύστερα από 60 min εκχύλισης. Για κάθε δείγμα λήφθηκε υπόψη το συστατικό με το μεγαλύτερο χρόνο εκχύλισης. Βέλτιστη συνθήκη φαίνεται να είναι τα 600 MPa – 5min, καθώς ελάττωσαν τον πειραματικό χρόνο στα 19 min περίπου.

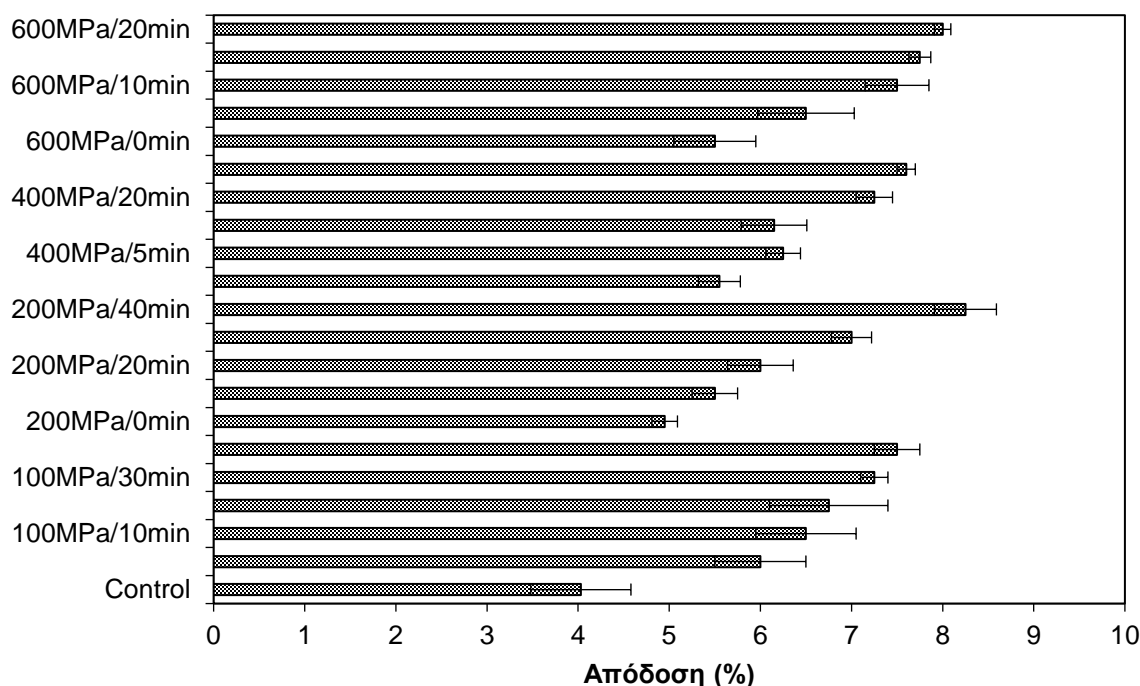
Τέλος, πραγματοποιήθηκε ενδεικτικά πείραμα επεξεργασίας με ΥΠ στα 100, 200, 400 και 600 MPa χρόνο 5 min.



Διαγράμματα 4.3.1.5α,β,γ: Επίδραση της επεξεργασίας με ΥΠ σε διάφορες τιμές πίεσης για χρόνο 5 min στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών της ελαίοπαστας

Από τα παραπάνω διαγράμματα, επιβεβαιώνεται πως η αύξηση της τιμής της πίεσης ευνοεί σημαντικά την εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων σε σχέση με το ανεπεξέργαστο δείγμα. Όλα τα επεξεργασμένα με ΥΠ δείγματα εμφανίζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων

σε σχέση με το ανεπεξεργαστο δείγμα, ενώ υπάρχουν σημαντικές διαφορές και μεταξύ τους, ανάλογα την τιμή της πίεσης που τους ασκήθηκε. Αυτή η τάση επιβεβαιώνεται και από την αντιοξειδωτική ικανότητα που προσδιορίστηκε για κάθε δείγμα. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αρκετά αναμενόμενο, καθώς η αντιοξειδωτική δράση του ελαιοπυρήνα καθορίζεται κυρίως από την παρουσία των φαινολών. Σημαντικές είναι και οι διαφορές που εμφανίζουν τα επεξεργασμένα δείγματα ως προς τη συγκέντρωση των πρωτεϊνών. Φαίνεται ότι τη μέγιστη αύξηση της περιεκτικότητας των πρωτεϊνών προκάλεσαν τα 200 MPa. Έτσι, επιβεβαιώνεται το συμπέρασμα ότι η αύξηση της πίεσης πάνω από μια τιμή (400 MPa) προκαλεί μετουσίωση των πρωτεϊνών, η οποία μετουσίωση παρεμποδίζει την εκχύλιση. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε και από το γεγονός ότι για τιμές πίεσης 400 και 600 MPa, τα δείγματα, από τα οποία εκχυλίστηκε η μεγαλύτερη ποσότητα πρωτεϊνών, απέδιδαν μικρότερο ποσοστό πρωτεϊνών στο εκχύλισμα σε σχέση με τα επεξεργασμένα με 100 και 200 MPa δείγματα.



Διάγραμμα 4.3.1.6: Επίδραση της επεξεργασίας με ΥΠ στην εξαγωγή του εναπομείναντος ελαίου από το νωπό στερεό παραπροϊόν

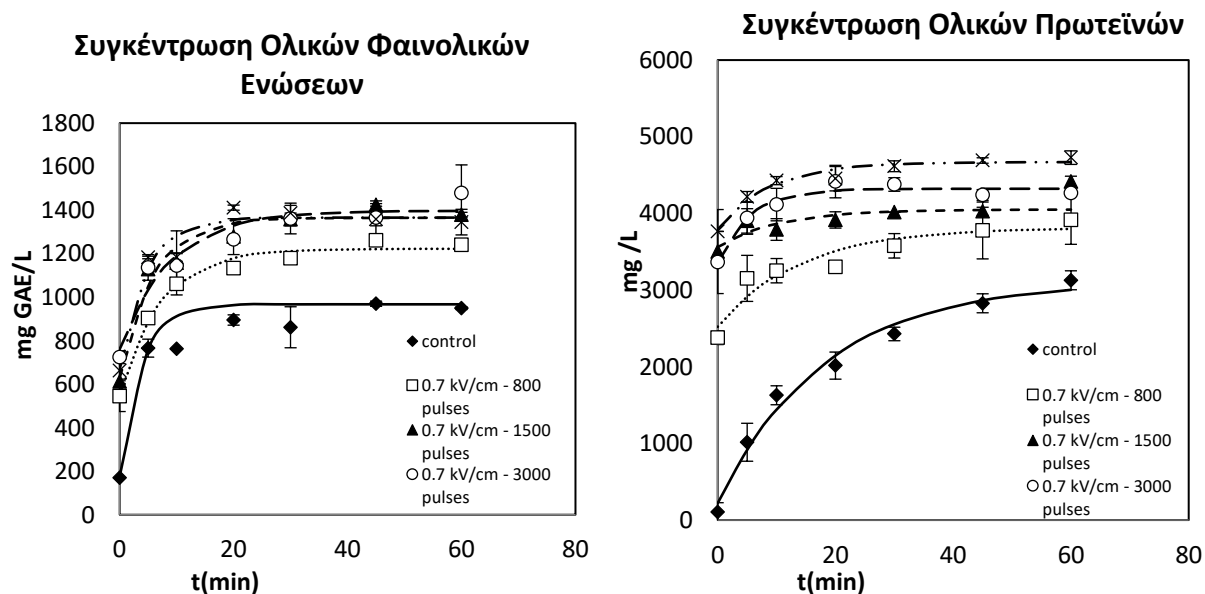
Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι η επεξεργασία με ΥΠ στη νωπή ελαιοπυρήνα προκάλεσε αύξηση της απόδοσης της παραλαβής του εναπομείναντος ελαίου. Κάθε επεξεργασμένο δείγμα χαρακτηρίστηκε από υψηλότερη απόδοση σε σύγκριση με το ανεπεξεργαστο δείγμα, που εμφάνισε απόδοση 4.03%. Για κάθε συνθήκη πίεσης, η αύξηση του χρόνου εφαρμοζόμενης πίεσης προκάλεσε αύξηση της %απόδοσης του ελαιόλαδου. Οι μέγιστες αποδόσεις ήταν 8.25 και 8% και προέκυψαν από τα δείγματα που υπέστησαν επεξεργασία με 200 MPa-40min και 600MPa-20min.

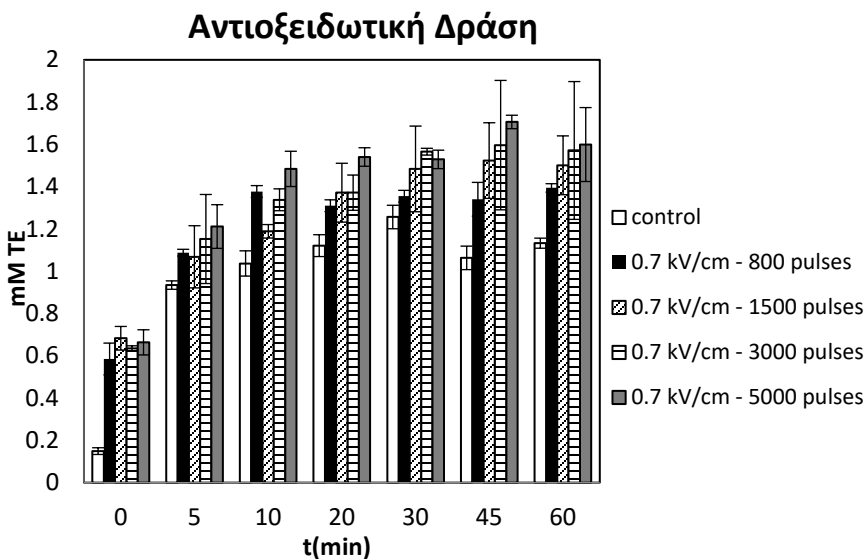
Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρείται ότι η επεξεργασία με ΥΠ του νωπού στερεού παραπροϊόντος της ελαιουργίας έχει σημαντική επίδραση στη συγκέντρωση των

φαινολικών του ενώσεων και των πρωτεϊνών του. Όλα τα επεξεργασμένα δείγματα σημείωσαν μεγάλη αύξηση τω συγκεντρώσεών τους στο χρόνο $t=0$ της εκχύλισης σε σχέση με το ανεπεξεργαστο δείγμα, ενώ η διάρκεια της εκχύλισης με στόχο την παραλαβή της συγκέντρωσης φαινολών και πρωτεϊνών που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα στο τέλος της εκχύλισης μειώθηκε σημαντικά. Η αύξηση του χρόνου επεξεργασίας με ΥΠ οδηγεί σε ελάττωση του χρόνου εκχύλισης, όπως και η αύξηση της τιμής της πίεσης. Παρόλα αυτά φαίνεται ότι από περίπου 10 min εφαρμοζόμενης πίεσης και πάνω οι τιμές των συγκεντρώσεων των δεικτών του ελαιοπυρήνα, και κυρίως των φαινολικών ενώσεων, αποκτούν μια τιμή-πλατό, η οποία υφίσταται αμελητέες μεταβολές ανάμεσα στα επεξεργασμένα με ΥΠ σε διαφορετικούς χρόνους δείγματα. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις C_t , δηλαδή οι συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών σε χρόνο 60 min εκχύλισης, των επεξεργασμένων με ΥΠ σε διαφορετικούς χρόνους δειγμάτων, εμφανίζουν παραπλήσιες τιμές. Τέλος, η επεξεργασία με ΥΠ φαίνεται ότι ενίσχυσε την απομόνωση του εναπομείναντος ελαίου, ενώ για το επεξεργασμένο με την εντονότερη συνθήκη δείγμα η απόδοση ήταν διπλάσια.

4.3.2. Επίδραση των Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται η επίδραση της επεξεργασίας με ΠΗΠ σε διάφορες συνθήκες έντασης ηλεκτρικού πεδίου (0.7-1.5 kV/cm) και αριθμού παλμών (500-5000) στο στερεό παραπροϊόν της ελαιουργίας και συγκεκριμένα στην δυνατότητα εκχύλισης των φαινολικών του ενώσεων, των πρωτεϊνών του και στην ενίσχυση της αντιοξειδωτικής του ισχύος.





Διαγράμματα 4.3.2.1α,β,γ: Επίδραση της επεξεργασίας με 0.7 kV/cm στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών της ελαίοπαστας

Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα επιβεβαιώνεται η επίδραση των ΠΗΠ στο στερεό παραπροϊόν. Όλες οι συνθήκες επεξεργασίας ενίσχυσαν την εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων του ελαιοπυρήνα. Φαίνεται ότι επεξεργασία με αριθμό παλμών μεγαλύτερο των 1500 δεν επηρεάζει σημαντικά τις φαινολικές ενώσεις. Η αντιοξειδωτική δράση, όπως αναμένονταν, ακολούθησε την τάση της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων, καθώς όπως έχει προαναφερθεί, οι φαινόλες αποτελούν το κύριο αντιοξειδωτικό συστατικό του παραπροϊόντος. Τα επεξεργασμένα με ΠΗΠ δείγματα εμφανίζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση πρωτεϊνών σε σχέση με το ανεπεξεργαστο δείγμα, αλλά και μεταξύ τους, καθώς η αύξηση του αριθμού των παλμών φαίνεται να ενισχύει την εκχύλιση των πρωτεϊνών.

Στα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκε το κλασματικό μοντέλο 1^{ης} τάξης (Εξ. 3.5) και προσδιορίστηκαν οι παράμετροι C_0 (συγκέντρωση ουσίας σε χρόνο t_0), C_t (συγκέντρωση ουσίας σε τελικό χρόνο εκχύλισης) και ο ρυθμός k . (Πίνακες 4.3.2α και 4.3.2β). Επίσης προσδιορίστηκε ο χρόνος εκχύλισης για κάθε συνθήκη με ΠΗΠ. Ο χρόνος εκχύλισης είναι ο χρόνος όπου τα επεξεργασμένα με ΠΗΠ δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα στο τέλος των 60 λεπτών της εκχύλισης.

Πίνακας 4.3.2α: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c_0 , η τελική συγκέντρωση c_t , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για τις φαινολικές ενώσεις και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s ⁻¹)	t (min)	R^2
Control	176.77±69.66 ^a	907.20±77.13 ^a	0.2669±0.0759 ^c	60 ^c	0.9573
0.7 kV/cm-800pulses	553.52±37.19 ^b	1222.42±41.54 ^b	0.1366±0.0203 ^{ab}	6.52±1.35 ^b	0.9849
0.7 kV/cm-1500pulses	630.99±68.67 ^b	1364.76±76.42 ^c	0.1681±0.0417 ^{a,b}	3.36±1.25 ^a	0.9586
0.7 kV/cm-3000pulses	761.60±77.30 ^c	1397.34±87.01 ^c	0.1115±0.0375 ^a	3.11±1.66 ^a	0.9304
0.7 kV/cm-5000pulses	670.99±65.7 ^{b,c3}	1365.70±72.99 ^c	0.2109±0.0547 ^{b,c}	2.41±0.93 ^a	0.9578

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξεργαστο

Πίνακας 4.3.2β: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c_0 , η τελική συγκέντρωση c_t , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για τις πρωτεΐνες και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s ⁻¹)	t (min)	R^2
Control	221.05±47.05 ^a	3110.77±52.36 ^a	0.0548±0.0109 ^a	60 ^e	0.9839
0.7 kV/cm-800pulses	2520.82±76.79 ^b	3814.87±21.06 ^b	0.0721±0.0321 ^a	5.56±0.57 ^d	0.9051
0.7 kV/cm-1500pulses	3560.61±97.06 ^c	4051.04±110.51 ^c	0.0959±0.0548 ^a	0 ^c	0.8312
0.7 kV/cm-3000pulses	3362.55±86.04 ^d	4321.37±95.66 ^d	0.1814±0.0434 ^b	0 ^b	0.9618
0.7 kV/cm-5000pulses	3792.26±76.24 ^d	4669.85±85.78 ^e	0.1119±0.0269 ^a	0 ^a	0.9632

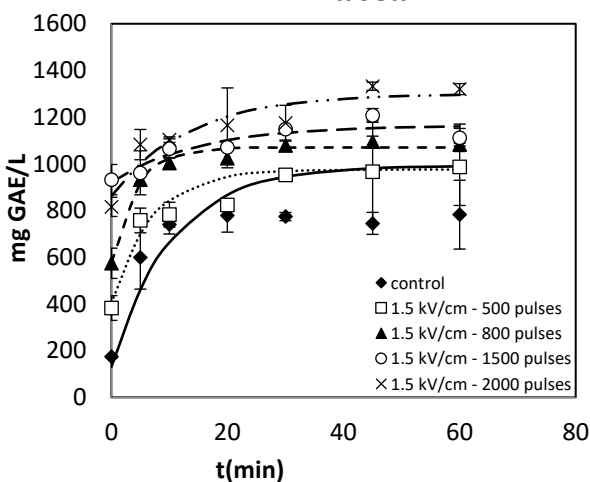
Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξεργαστο

Από τους Πίνακες 4.3.2α και 4.3.2β επιβεβαιώνεται η επίδραση της επεξεργασίας με ΠΗΠ στον ελαιοπυρήνα. Τα ΠΗΠ φαίνεται ότι ενίσχυσαν την εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών σε κάθε συνθήκη επεξεργασίας.

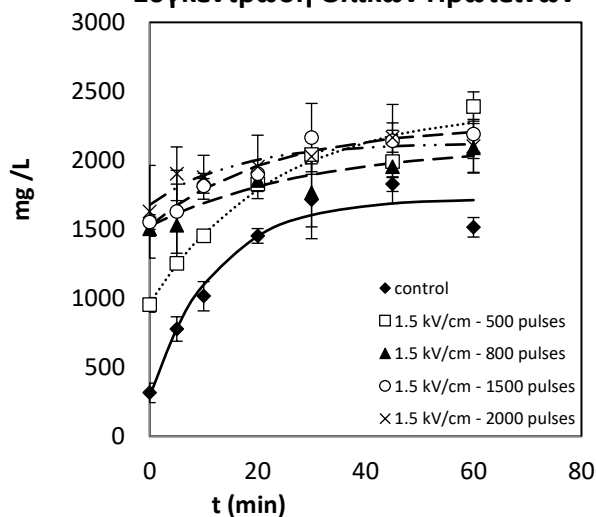
Παρατηρώντας τις παραμέτρους C_0 και C_t για τις φαινολικές ενώσεις και τις πρωτεΐνες (πίνακας 4.3.2α) επιβεβαιώνεται ότι τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με αριθμό παλμών άνω των 1500 δεν εμφάνισαν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους ($p > 0.05$), καθώς τόσο στο χρόνο $t=0$ όσο και μετά από 60 min εκχύλισης εμφανίζουν πλάτο. Παρόλα αυτά σε σύγκριση με το ανεπεξέργαστο δείγμα έχουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$). Στο χρόνο $t=0$ της εκχύλισης τα επεξεργασμένα με τη βέλτιστη συνθήκη δείγματα σημείωσαν αύξηση κατά 280% σε σχέση με το ανεπεξέργαστο. Όσον αφορά τις πρωτεΐνες (πίνακας 4.3.2β), η πιο έντονη συνθήκη προκάλεσε αύξηση των πρωτεϊνών κατά 1615%, δηλαδή τα επεξεργασμένα με 5000 παλμούς δείγματα είχαν πάνω από 10 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση πρωτεϊνών. Τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με 0.7 kV/cm-5000pulses απέδωσαν τη μεγαλύτερη ποσότητα πρωτεϊνών στο τέλος της εκχύλισης, δηλαδή το 51.3% των συνολικών πρωτεϊνών.

Παρατηρώντας το χρόνο, στον οποίο τα επεξεργασμένα δείγματα απέδωσαν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης, επιβεβαιώνεται η επίδραση των ΠΗΠ. Ο χρόνος εκχύλισης των φαινολικών ενώσεων για επεξεργασία με αριθμό παλμών από 1500 και πάνω μειώθηκε περίπου στα 3 min. Όσον αφορά τις πρωτεΐνες, η επεξεργασία με τις πιο έντονες συνθήκες ΠΗΠ (1500-5000 παλμοί) εκμηδένισαν το χρόνο εκχύλισης. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι τα δείγματα αυτά απέκτησαν την επιθυμητή συγκέντρωση πριν το χρόνο $t=0$ της εκχύλισης. Με βάση τα παραπάνω, βέλτιστη συνθήκη επεξεργασίας μπορεί να χαρακτηριστεί η 0.7 kV/cm-1500pulses.

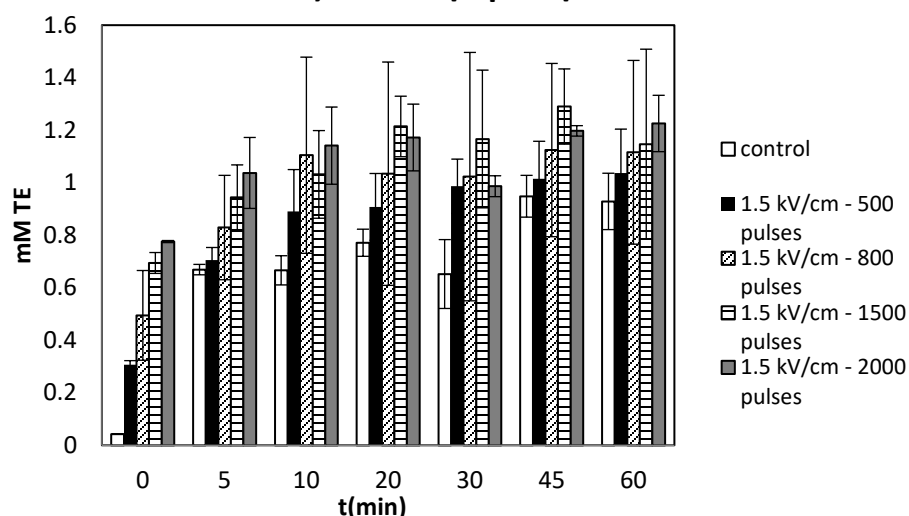
Συγκέντρωση Ολικών Φαινολικών Ενώσεων



Συγκέντρωση Ολικών Πρωτεϊνών



Αντιοξειδωτική Δράση



Διαγράμματα 4.3.2.2α,β,γ: Επίδραση της επεξεργασίας με 1.5 kV/cm στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών της ελαίοπαστας

Από τα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται η επίδραση της επεξεργασίας με 1.5 kV/cm. Τα ΠΗΠ ενίσχυσαν σημαντικά την εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών, καθώς όλα τα επεξεργασμένα δείγματα χαρακτηρίστηκαν από αύξηση της συγκέντρωσης των ενώσεων αυτών σε σχέση με το ανεπεξεργαστο. Η αύξηση αριθμού παλμών φαίνεται να επηρεάζει τη συγκέντρωση των φαινολών στα εκχυλίσματα, ενώ όσον αφορά τις πρωτεΐνες δεν υπάρχει σημαντική διαφορά ανάμεσα στα επεξεργασμένα με διαφορετικό αριθμό παλμών δείγματα. Όμοια με τα παραπάνω πειράματα, η αντιοξειδωτική δράση ακολουθεί την τάση της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων, οι οποίες, όπως έχει προαναφερθεί, είναι κατά κύριο λόγο υπεύθυνες για την αντιοξειδωτική ισχύ του ελαιοπυρήνα.

Στα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκε το κλασματικό μοντέλο 1^{ης} τάξης (Εξ. 3.5) και προσδιορίστηκαν οι παράμετροι C_0 (συγκέντρωση ουσίας σε χρόνο t_0), C_t (συγκέντρωση ουσίας σε τελικό χρόνο εκχύλισης) και ο ρυθμός k . (Πίνακες 4.3.2γ και 4.3.2δ). Επίσης προσδιορίστηκε ο χρόνος εκχύλισης για κάθε συνθήκη με ΠΗΠ. Ο χρόνος εκχύλισης είναι ο χρόνος όπου τα επεξεργασμένα με ΠΗΠ δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα στο τέλος των 60 λεπτών της εκχύλισης.

Πίνακας 4.3.2γ: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c_0 , η τελική συγκέντρωση c_t , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για τις φαινολικές ενώσεις και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s ⁻¹)	t (min)	R^2
Control	172.96±17.32 ^a	772.56±19.18 ^a	0.25870±0.0219 ^a	60 ^c	0.9959
1.5 kV/cm-500pulses	404.90±65.97 ^b	945.68±73.59 ^b	0.1450±0.0470 ^a	31.54±27.31 ^b	0.8314
1.5 kV/cm-800pulses	577.11±28.08 ^c	1070.02±31.14 ^c	0.2327±0.0374 ^a	6.84±5.28 ^a	0.9843
1.5 kV/cm-1500pulses	920.86±41.49 ^d	1164.68±50.93 ^c	0.0673±0.388 ^a	3.38±4.59 ^a	0.8569
1.5 kV/cm-2000pulses	862.42±65.16 ^d	1299.56±77.25 ^d	0.0752±0.0357 ^a	3.78±6.40 ^a	0.8908

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξεργαστο

Πίνακας 4.3.2δ: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c_0 , η τελική συγκέντρωση c_t , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για τις πρωτεΐνες και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

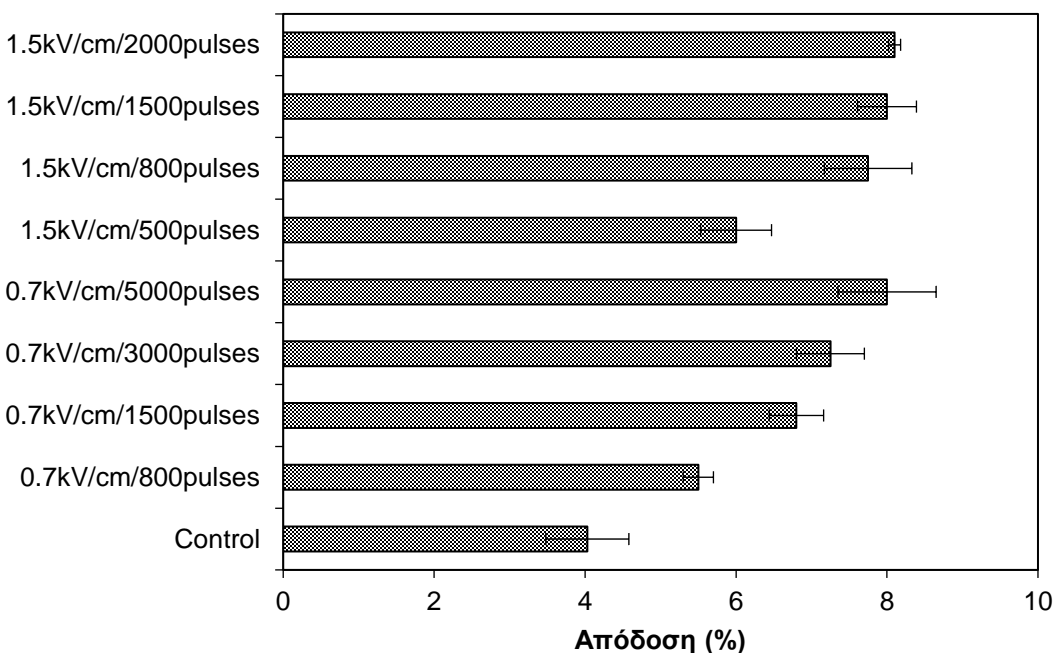
Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s ⁻¹)	t (min)	R^2
Control	291.09±31.24 ^a	1721.55±152.37 ^a	0.0830±0.0232 ^a	60 ^e	0.9568
1.5 kV/cm-500pulses	966.01±99.85 ^b	2380.08±72.11 ^c	0.0433±0.0146 ^a	18.11±4.09 ^d	0.9649
1.5 kV/cm-800pulses	1522.62±100.72 ^c	2112.11±58.12 ^b	0.0333±0.0359 ^a	10.88±3.75 ^c	0.7932
1.5 kV/cm-1500pulses	1524.35±56.72 ^c	2250.48±90.25 ^{bc}	0.0464±0.0162 ^a	5.48±1.07 ^b	0.9592
1.5 kV/cm-2000pulses	1677.34±65.69 ^d	2125.68±81.82 ^b	0.0648±0.0329 ^a	0.01±2.29 ^a	0.8886

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξεργαστο

Με βάση τους πίνακες 4.3.2γ και 4.3.2δ επιβεβαιώνεται η επίδραση της επεξεργασίας με 1.5 kV/cm στο παραπροϊόν. Παρατηρώντας την παράμετρο C_0 , φαίνεται πως η αύξηση του αριθμού των παλμών οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών στο χρόνο $t=0$ της εκχύλισης ($p < 0.05$). Η πιο έντονη συνθήκη (1.5 kV/cm-2000pulses)

προκάλεσε αύξηση της συγκέντρωσης C_0 των φαινολικών ενώσεων κατά 401% και αύξηση 471% στη συγκέντρωση C_0 των πρωτεϊνών σε σχέση με το ανεπεξεργαστο δείγμα.

Επιπλέον, είναι φανερό πως η επεξεργασία με ΠΗΠ επιτάχυνε την εκχύλιση. Τα δείγματα που υπέστησαν επεξεργασία με το μέγιστο αριθμό παλμών απέδωσαν το 98% της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα σε χρόνο περίπου ίσο με 4 min, ενώ όσον αφορά τις πρωτεΐνες η επεξεργασία με 1.5 kV/cm-2000pulses σχεδόν εκμηδένισε αυτό το χρόνο. Παρατηρώντας την παράμετρο C_t φαίνεται πως από αριθμό παλμών μεγαλύτερο των 800, οι συγκεντρώσεις των δεικτών δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$), γεγονός αναμενόμενο, καθώς φαίνεται και από τα διαγράμματα 4.3.2.2α,β ότι οι συγκεντρώσεις πιάνουν τιμή πλάτος, ενώ οι δύο εντονότερες συνθήκες παρουσιάζουν παραπλήσιους χρόνους εκχύλισης. Ως εκ τούτου βέλτιστη συνθήκη επεξεργασίας θα μπορούσε να χαρακτηριστεί η 1.5 kV/cm-1500pulses. Η μέγιστη συγκέντρωση πρωτεϊνών αποδόθηκε από το επεξεργασμένο με 1.5 kV/cm-500pulses δείγμα και ήταν το 26% των συνολικών.



Διάγραμμα 4.3.2.3: Επίδραση της επεξεργασίας με ΠΗΠ στην εξαγωγή του εναπομείναντος ελαίου από το νωπό στερεό παραπροϊόν

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται πως η επεξεργασία με ΠΗΠ στη νωπή ελαιοπυρήναπροκάλεσε σημαντική ενίσχυση της εξαγωγής εναπομείναντος ελαίου. Συγκεκριμένα κάθε επεξεργασμένο δείγμα χαρακτηρίζεται από υψηλότερη απόδοση σε σχέση με το ανεπεξεργαστο που έχει απόδοση 4.03%, ενώ η αύξηση του αριθμού των παλμών φαίνεται να προκαλεί σημαντική αύξηση της απόδοσης. Τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με το μεγαλύτερο αριθμό παλμών σε 0.7 και 1.5 kV/cm, χαρακτηρίστηκαν από απόδοση 8 και 8.1% απόδοση αντίστοιχα, δηλαδή διπλάσια σε σχέση με το ανεπεξεργαστο.

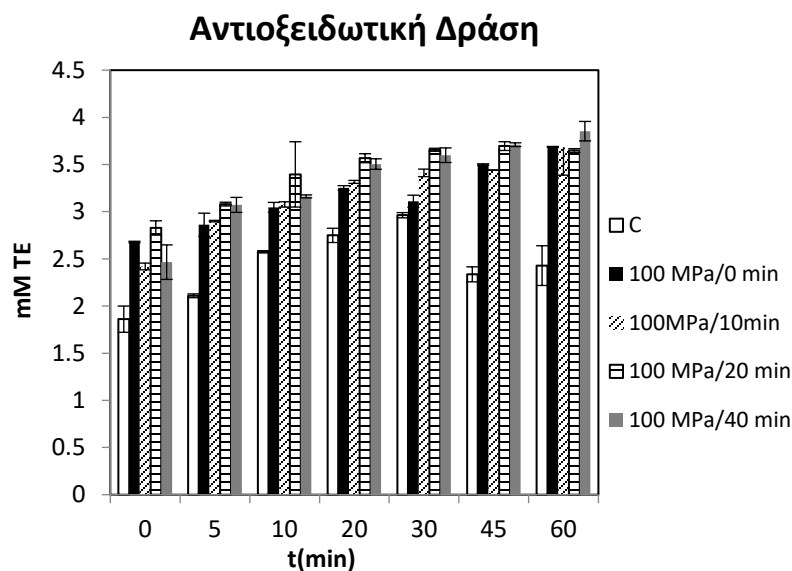
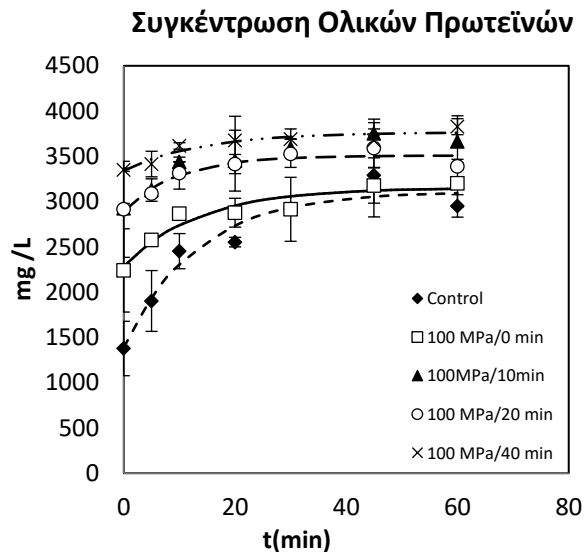
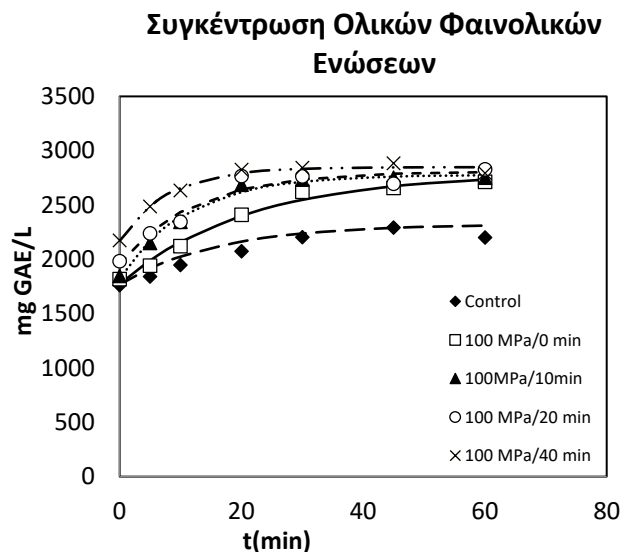
Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα είναι φανερό πως η επεξεργασία με ΠΗΠ στο νωπό στερεό παραπροϊόν της ελαιουργίας ενισχύει σημαντικά την εκχύλιση των ενδοκυτταρικών του συστατικών. Όλα τα επεξεργασμένα με ΠΗΠ δείγματα χαρακτηρίστηκαν από αύξηση της συγκέντρωσης των φαινολικών τους ενώσεων και των πρωτεϊνών τους στο χρόνο $t=0$ της εκχύλισης, ενώ απέδωσαν σε πολύ μικρό χρόνο την συγκέντρωση που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης. Το γεγονός αυτό είναι λογικό διότι όλα τα δείγματα ξεκίνησαν από υψηλή συγκέντρωση C_0 οπότε ο χρόνος για να φτάσουν την μέγιστη συγκέντρωση ελαττώθηκε. Η αύξηση του αριθμού των παλμών φαίνεται να οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης των μετρούμενων συστατικών, ενώ από έναν αριθμό παλμών (1500 παλμοί) και άνω η τα επεξεργασμένα δείγματα παρουσιάζουν όμοια αποτελέσματα. Θεωρείται, λοιπόν, ότι η προεπεξεργασία με ΠΗΠ στους 1500 παλμούς επιτυγχάνεται ο ελάχιστος συνολικός χρόνος εκχύλισης. Τέλος, η επεξεργασία με ΠΗΠ στη νωπή ελαιοπυρήνα προκαλεί ενίσχυση της εξαγωγής εναπομείναντος ελαίου. Η αύξηση του αριθμού των παλμών προκαλεί αύξηση της απόδοσης, ενώ τα επεξεργασμένα με τις εντονότερες συνθήκες δείγματα χαρακτηρίστηκαν από διπλάσια απόδοση.

4.4. Επεξεργασία στον ξηραμένο ελαιοπυρήνα

Στην ενότητα αυτή μελετήθηκε η επίδραση των επεξεργασιών με ΥΠ και ΠΗΠ στο ξηραμένο παραπροϊόν, ύστερα από νάμιξη με το διαλύτη. Στα πειράματα που μελετήθηκε η επεξεργασία με ΥΠ για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, περιλάμβαναν ένα χρονικό διάστημα, κατά το οποίο τα δείγματα παρέμεναν καταβυθισμένα και επεξεργάζονταν με αποτελέσματα με τα ανεπεξέργαστα δείγματα, κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας είχε καταβυθιστεί και το ανεπεξέργαστο δείγμα στο διαλύτη.

4.4.1. Επίδραση της Υπερυψηλής Πίεσης

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται η επίδραση της ΥΠ(100-600MPa για 0-40min) στη ενίσχυση της εκχυλισιμότητας των ενδοκυτταρικών συστατικών (ολικές φαινολικές ενώσεις, πρωτεΐνες, αντιοξειδωτική ικανότητα) από τον ελαιοπυρήνα. Τα επεξεργασμένα με ΥΠ δείγματα συγκρίνονται με το ανεπεξέργαστο που παρέμεινε καταβυθισμένο στο διαλύτη για το μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Έτσι, εξασφαλίζεται ότι η αύξηση στη συγκέντρωση των ουσιών που μετρήθηκαν οφείλεται αποκλειστικά και μόνο στην επεξεργασία με ΥΠ.



Διαγράμματα 4.4.1.1α,β,γ: Επίδραση της επεξεργασίας με 100 MPa στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ξηραμένου ελαιοπυρήνα

Από τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρείται ότι η ΥΠ έχει σημαντική επίδραση στην εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών. Όσο αυξάνεται ο χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης ενισχύεται η εκχύλιση κυρίως των πρωτεϊνών σε σχέση με το ανεπεξέργαστο δείγμα. Όλα τα επεξεργασμένα με ΥΠ δείγματα εμφανίζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων σε σχέση με το ανεπεξέργαστο δείγμα αλλά δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων σε διάφορους χρόνους εφαρμοζόμενης πίεσης. Αυτή η τάση επιβεβαιώνεται και από την αντιοξειδωτική ικανότητα που προσδιορίστηκε για κάθε δείγμα. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αρκετά αναμενόμενο, καθώς η αντιοξειδωτική δράση του ελαιοπυρήνα καθορίζεται κυρίως από την παρουσία των φαινολών. Η αντιοξειδωτική ικανότητα των δειγμάτων έχει παρόμοια τάση με τις συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων.

Στα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκε το κλασματικό μοντέλο 1^{ης} τάξης (Εξ. 3.5) και προσδιορίστηκαν οι παράμετροι C₀ (συγκέντρωση ουσίας σε χρόνο t₀), C_t (συγκέντρωση ουσίας σε τελικό χρόνο εκχύλισης) και ο ρυθμός k. (Πίνακας 4.4.1α και 4.4.1β) Επίσης προσδιορίστηκε ο χρόνος εκχύλισης για κάθε συνθήκη με ΥΠ. Ο χρόνος εκχύλισης είναι ο χρόνος όπου τα επεξεργασμένα με ΥΠ δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα στο τέλος των 60 λεπτών της εκχύλισης.

Πίνακας 4.4.1α: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c₀, η τελική συγκέντρωση c_t, ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για τις φαινολικές ενώσεις και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C ₀ (mg/L)	C _t (mg/L)	k (s ⁻¹)	t (min)	R ²
Control	1783.31±44.14 ^a	1827.45±62.43 ^a	0.0526±0.017 ^{ab}	60 ^b	0.9590
100 MPa – 0 min	1772.26±47.27 ^a	2793.97±73.43 ^b	0.0475±0.009 ^a	15.09±14.53 ^a	0.8855
100 MPa – 10 min	1826.26±43.29 ^a	2780.03±49.71 ^b	0.0891±0.012 ^c	6.97±1.15 ^a	0.9893
100 MPa - 20 min	1959.10±85.60 ^b	2808.55±99.48 ^b	0.0825±0.025 ^{bc}	5.45±1.32 ^a	0.9482
100 MPa – 40 min	2171.12±38.19 ^c	2848.64±42.78 ^b	0.125±0.019 ^d	0.19±0.01 ^a	0.9844

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά (p<0.05) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξέργαστο

Πίνακας 4.4.1β: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c₀, η τελική συγκέντρωση c_t, ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για τις πρωτεΐνες και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

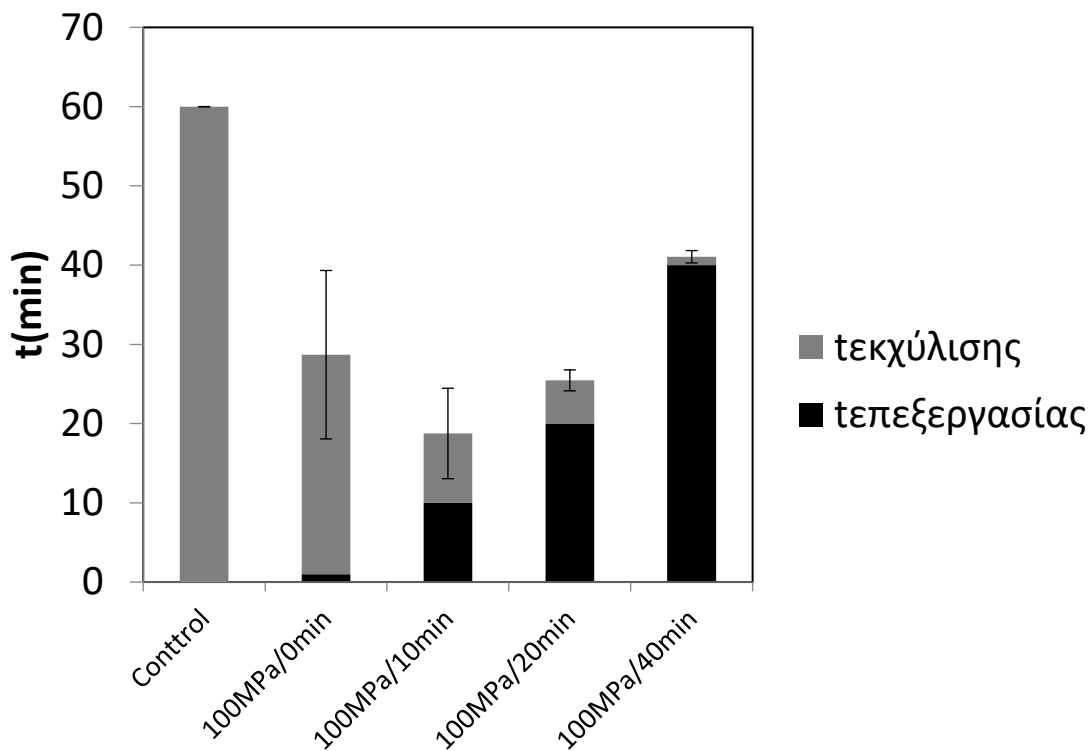
Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C ₀ (mg/L)	C _t (mg/L)	k (s ⁻¹)	t (min)	R ²
Control	1783.31±44.14 ^a	3610.76±62.43 ^{bc}	0.0526±0.017 ^a	60 ^c	0.9239
100 MPa – 0 min	2286.45±95.35 ^b	3152.45±93.43 ^a	0.0738±0.029 ^a	27.69±17.63 ^b	0.8855
100 MPa – 10 min	2928.73±74.86 ^c	3702.17±88.71 ^c	0.0749±0.023 ^a	8.75±5.71 ^a	0.9507
100 MPa - 20 min	2895.37±79.58 ^c	3508.37±90.18 ^b	0.1022±0.038 ^a	2.45±1.95 ^a	0.9205

100 MPa – 40 min	3341.83±59.58 ^d	3766.04±71.82 ^c	0.0709±0.033 ^a	1.05 ±0.78 ^a	0.8997
------------------	----------------------------	----------------------------	---------------------------	-------------------------	--------

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξέργαστο

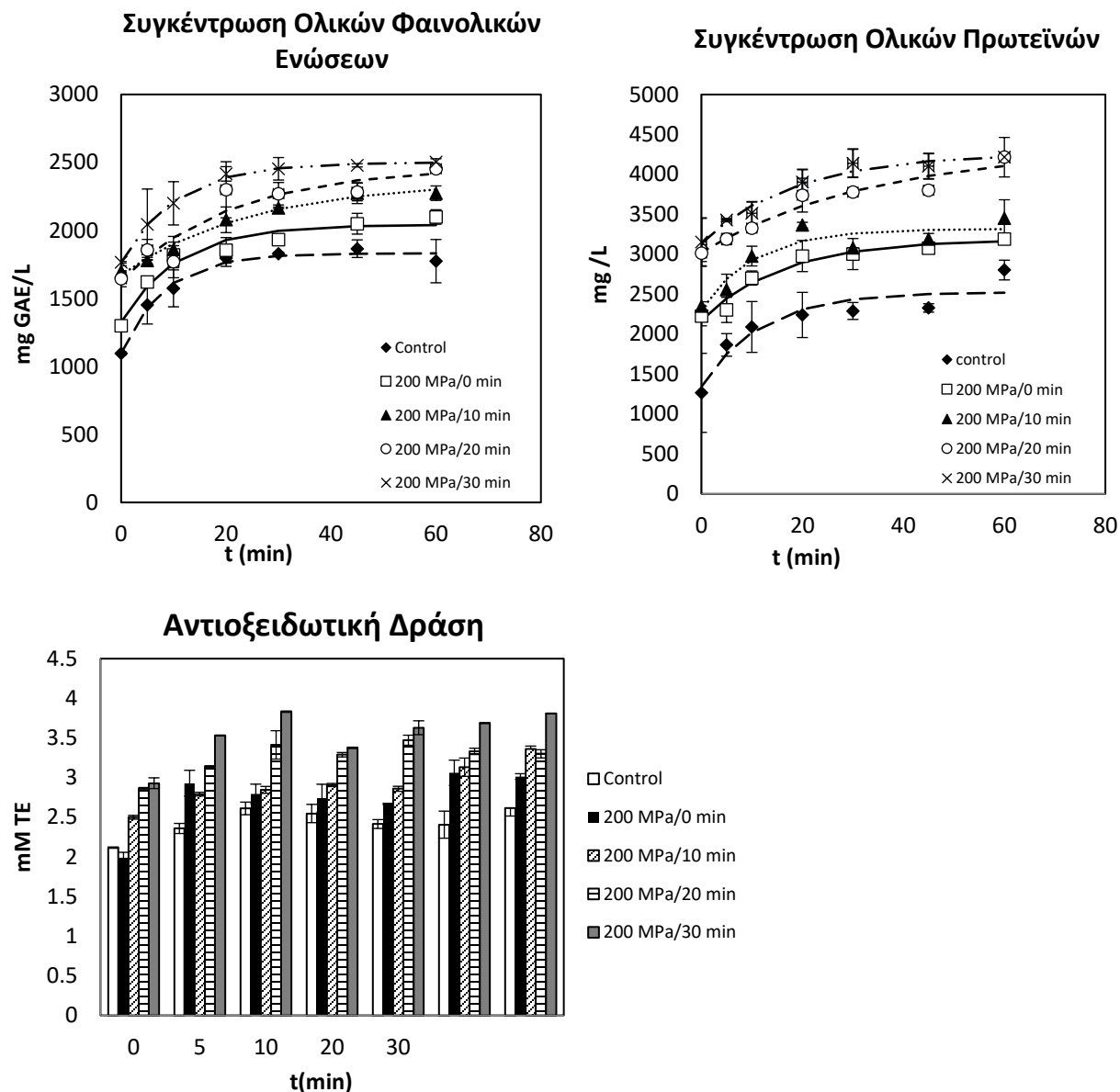
Με βάση τους πίνακες 4.4.1α και 4.4.1β και της παραμέτρους του μοντέλου (Εξ. 3.5) που προσδιορίστηκαν επιβεβαιώνεται ότι από τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με ΥΠ στα 100 MPa, σε όλους του χρόνους επεξεργασίας ενίσχυσαν την εκχύλιση και των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών.

Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι η αρχική συγκέντρωση C_0 που έχουν τα δείγματα σε χρόνο $t=0$ αυξάνεται σημαντικά όσο αυξάνεται ο χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης ($p < 0.05$). Παρατηρείται ότι στην πιο έντονη συνθήκη ΥΠ (100 MPa-40 min) η συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων και πρωτεϊνών σε χρόνο $t=0$ είναι περίπου 21% και 87% μεγαλύτερη σε σχέση με το ανεπεξέργαστο δείγμα αντίστοιχα. Στην εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων, ο χρόνος εκχύλισης για το με ΥΠ (100MPa-20min) επεξεργασμένο δείγμα σχεδόν μηδενίστηκε καθώς από το πρώτο σχεδόν λεπτό εκχύλισης η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων ήταν ίση με την συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων για το ανεπεξέργαστο δείγμα μετά από 60 λεπτά εκχύλισης. Αντίστοιχα, ο χρόνος εκχύλισης των πρωτεϊνών μειώθηκε σημαντικά καθώς από το χρόνο εκχύλισης 15 min και μετά τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με την πιο έντονη συνθήκη (100 MPa-40 min) παρουσιάζουν τη μέγιστη συγκέντρωση πρώτης. Επίσης παρατηρείται ότι για όλα τα επεξεργασμένα με ΥΠ δείγματα ο χρόνος εκχύλισης μειώθηκε σημαντικά, γεγονός που είναι λογικό αφού όλα τα δείγματα ξεκίνησαν από υψηλή συγκέντρωση C_0 οπότε ο χρόνος για να φτάσουν την μέγιστη συγκέντρωση μειώθηκε. Η εντονότερη συνθήκη απέδωσε τη μέγιστη συγκέντρωση πρωτεϊνών στο εκχύλισμα, δηλαδή το 41.3% των συνολικών.



Διάγραμμα 4.4.1.1δ: Συνολικός χρόνος (επεξεργασίας και εκχύλισης), στον οποίο τα δείγματα απέδωσαν τη συγκέντρωση είτε φαινολικών ενώσεων είτε πρωτεϊνών που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα ύστερα από 60 min εκχύλισης. Για κάθε δείγμα λαμβάνεται υπόψη ο μεγαλύτερος χρόνος εκχύλισης είτε των φαινολικών ενώσεων είτε των πρωτεϊνών

Λαμβάνοντας υπόψη και το χρόνο επεξεργασίας με ΥΠ και τον χρόνο εκχύλισης (λήφθηκε υπόψη για κάθε συνθήκη ο μεγαλύτερος χρόνος εκχύλισης είτε πρωτεϊνών είτε φαινολικών ενώσεων) για κάθε δείγμα και συγκρίνοντας τον με τα 60 min εκχύλισης του ανεπεξεργαστου δείγματος παρατηρείται ότι βέλτιστη συνθήκη είναι τα 100MPa για 10 min, καθώς φάνηκε ότι η ΥΠ από μόνη της αύξησε τόσο πολύ την αρχική συγκέντρωση C_0 των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών με αποτέλεσμα ο χρόνος εκχύλισης για να φτάσουν την μέγιστη συγκέντρωση να είναι πολύ μικρός. Ο δε συνολικός χρόνος εκχύλισης και επεξεργασίας για αυτήν την συνθήκη με ΥΠ ήταν συνολικά περίπου 19 min.



Διαγράμματα 4.4.1.2α.β.γ: Επίδραση της επεξεργασίας με 200 MPa στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ξηραμένου ελαιοπυρήνα

Από τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρείται ότι η επεξεργασία με 200 MPa έχει σημαντική επίδραση στην εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών. Όλα τα επεξεργασμένα δείγματα εμφανίζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων σε σχέση με το ανεπεξεργαστο δείγμα, ενώ παρατηρούνται και σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, καθώς η αύξηση του χρόνου επεξεργασίας φαίνεται να οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων. Την τάση της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων ακολουθεί και η αντιοξειδωτική δράση των δειγμάτων καθώς, όπως έχει προαναφερθεί, αποτελούν τη βασική αντιοξειδωτική ουσία του ελαιοπυρήνα. Όμοια αποτελέσματα προκύπτουν και για τις πρωτεΐνες. Η αύξηση του χρόνου πίεσης φαίνεται να οδηγεί σε αύξηση της περιεκτικότητας των πρωτεϊνών.

Τα επεξεργασμένα δείγματα παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στη συγκέντρωση των πρωτεϊνών, τόσο σε σχέση με το ανεπεξεργαστο δείγμα, όσο και μεταξύ τους.

Στα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκε το κλασματικό μοντέλο 1^{ης} τάξης (Εξ. 3.5) και προσδιορίστηκαν οι παράμετροι C_0 (συγκέντρωση ουσίας σε χρόνο t_0), C_t (συγκέντρωση ουσίας σε τελικό χρόνο εκχύλισης) και ο ρυθμός k . (Πίνακες 4.4.1γ και 4.4.1δ) Επίσης προσδιορίστηκε ο χρόνος εκχύλισης για κάθε συνθήκη με ΥΠ. Ο χρόνος εκχύλισης είναι ο χρόνος όπου τα επεξεργασμένα με ΥΠ δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα στο τέλος των 60 λεπτών της εκχύλισης.

Πίνακας 4.4.1.γ : Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c_0 , η τελική συγκέντρωση c_t , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για τις φαινολικές ενώσεις και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s ⁻¹)	t (min)	R^2
Control	1097.13±42.71 ^a	1831.95±47.83 ^a	0.1219±0.0193 ^b	60 ^d	0.9834
200 MPa – 0 min	1326.12±65.35 ^b	2042.12±75.39 ^b	0.0925±0.0251 ^b	11.57±3.32 ^c	0.9575
200 MPa – 10 min	1672.22±29.33 ^{cd}	2362.17±55.73 ^c	0.0403±0.0080 ^a	5.38±0.86 ^b	0.9863
200 MPa - 20 min	1628.38±99.58 ^c	2465.47±0.18 ^d	0.0478±0.0380 ^a	4.95±2.99 ^b	0.8885
200 MPa – 30 min	1763.84±15.94 ^d	2500.65±18.16 ^d	0.0952±0.0060 ^b	0.45±0.42 ^a	0.8997

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξεργαστο

Πίνακας 4.4.1δ: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c_0 , η τελική συγκέντρωση c_t , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για τις πρωτεΐνες και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

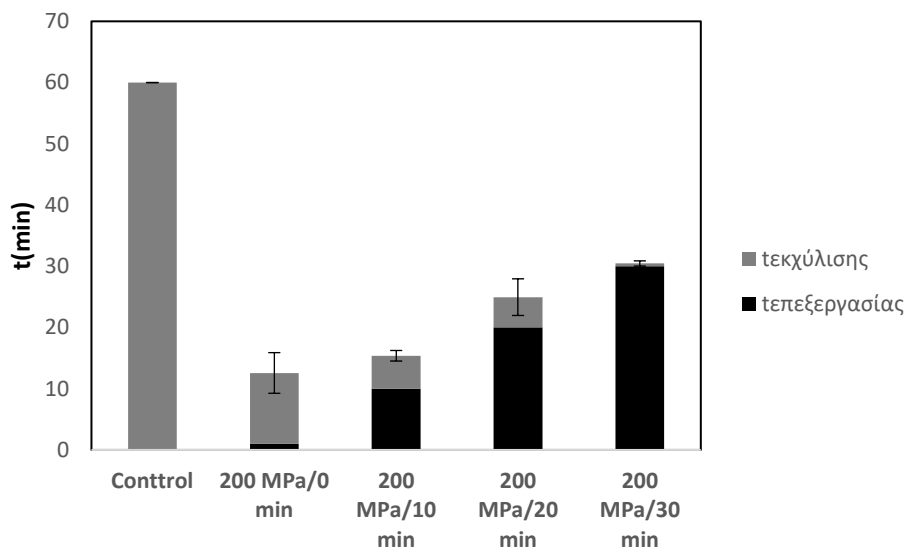
Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s ⁻¹)	t (min)	R^2
Control	1341.13±4514 ^a	2525.53±32.43 ^a	0.0855±0.019 ^a	60 ^e	0.9239
200 MPa – 0 min	2169.65±52.35 ^b	3184.68±61.43 ^b	0.0634±0.059 ^a	5.64±2.98 ^d	0.9855
200 MPa – 10 min	2305.56±96.86 ^c	3318.24±88.71 ^c	0.0956±0.033 ^a	1.83±0.98 ^c	0.9507
200 MPa - 20 min	3021.65±29.58 ^d	4323.32±90.18 ^d	0.0298±0.028 ^a	0 ^b	0.9205
200 MPa – 30 min	3135.33±32.58 ^e	4258.69±71.82 ^d	0.0548±0.013 ^a	0 ^a	0.8997

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξεργαστο

Με βάση τους πίνακες 4.4.1γ και 4.4.1δ επιβεβαιώνεται η επίδραση της επεξεργασίας με ΥΠ στα 200 MPa, σε όλους του χρόνους επεξεργασίας ενίσχυσαν την εκχύλιση και των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών.

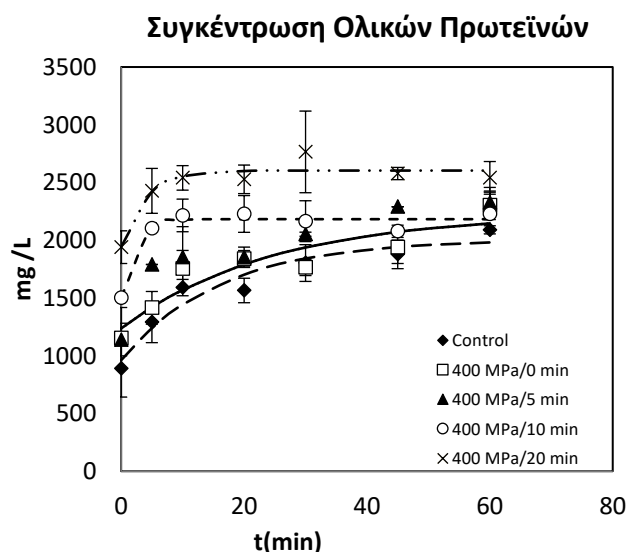
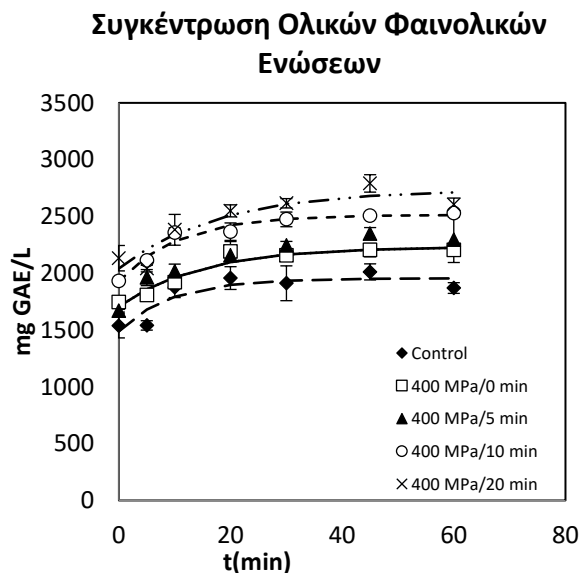
Εξετάζοντας την παράμετρο C_0 , δηλαδή τη συγκέντρωση που έχουν τα δείγματα σε χρόνο εκχύλισης $t=0$, σημειώνεται σημαντική αύξηση όσο πιο έντονη είναι η συνθήκη που τα δείγματα επεξεργάζονται ($p < 0.05$). Παρατηρείται ότι η πιο έντονη συνθήκη ΥΠ (200 MPa-30 min) προκάλεσε αύξηση στη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων περίπου 60%, ενώ όσον αφορά τις πρωτεΐνες σημειώθηκε αύξηση της τάξης του 133%. Η επεξεργασία με 200 MPa-20 min οδήγησε στην απόδοση της μεγαλύτερης συγκέντρωσης πρωτεϊνών, που ήταν το 47.5% των συνολικών.

Επίσης, φαίνεται ότι η αύξηση του χρόνου πίεσης επιταχύνει την εκχύλιση. Ο χρόνος, στον οποίο τα επεξεργασμένα δείγματα απέδωσαν το 98% της συγκέντρωσης των δεικτών που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης, μειώνεται σημαντικά για τα επεξεργασμένα δείγματα. Ειδικότερα, για το δείγμα που επεξεργάστηκε με 200 MPa-30 min, ο χρόνος αυτός για τις φαινολικές ενώσεις είναι < 1 min, ενώ για τις πρωτεΐνες ο χρόνος μηδενίστηκε. Όπως έχει αναφερθεί, το γεγονός ότι ο χρόνος αυτός μηδενίζεται, σημαίνει ότι το επεξεργασμένο δείγμα απέδωσε την επιθυμητή συγκέντρωση πριν το χρόνο $t=0$ της εκχύλισης.

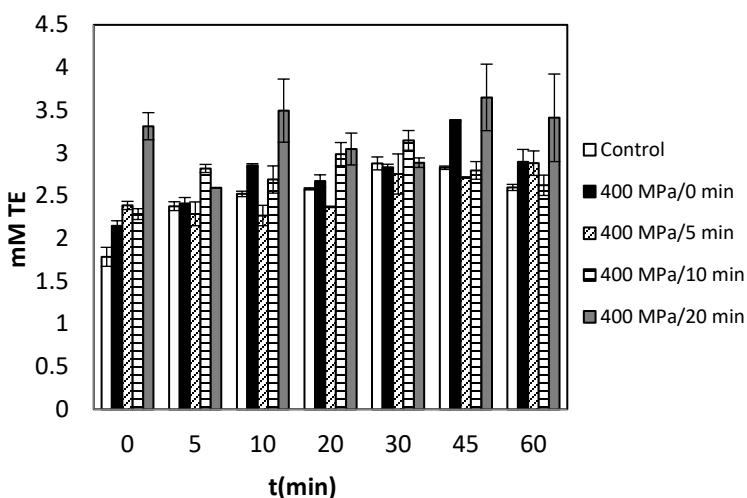


Διάγραμμα 4.4.1.2δ: Συνολικός χρόνος (επεξεργασίας και εκχύλισης), στον οποίο τα δείγματα απέδωσαν τη συγκέντρωση είτε φαινολικών ενώσεων είτε πρωτεϊνών που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα ύστερα από 60 min εκχύλισης. Για κάθε δείγμα λαμβάνεται υπόψη ο μεγαλύτερος χρόνος εκχύλισης είτε των φαινολικών ενώσεων είτε των πρωτεϊνών

Στο παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζεται ο συνολικός πειραματικός χρόνος που απαιτήθηκε ώστε τα επεξεργασμένα με 200 MPa δείγματα του ξηραμένου ελαιοπυρήνα να φτάσουν τη συγκέντρωση των συστατικών που αποδίδει το ανεπεξεργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης. Για κάθε δείγμα λήφθηκε υπόψη το συστατικό (φαινολικές ενώσεις ή πρωτεΐνες) με τον μέγιστο χρόνο εκχύλισης. Τα βέλτιστα αποτελέσματα προέκυψαν για το δείγμα που υπέστη επεξεργασία με 200 MPa-0min, το οποίο απέδωσε από τους αρχικούς χρόνους εκχύλισης υψηλές συγκεντρώσεις των ενδοκυτταρικών του συστατικών, επιταχύνοντας σημαντικά τη διεργασία. Η επεξεργασία αυτή φαίνεται να μείωσε τον πειραματικό χρόνο σε περίπου 10 min.



Αντιοξειδωτική Δράση



Διαγράμματα 4.4.1.3α.β.γ: Επίδραση της επεξεργασίας με 400 MPa στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ξηραμένου ελαιοπυρήνα

Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα είναι φανερό πως τα 400 MPa ενίσχυσαν την εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών. Η αύξηση του χρόνου πίεσης οδήγησε σε αύξηση της συγκέντρωσης των δεικτών του παραπροϊόντος, ενώ τα δείγματα εμφάνισαν και μεταξύ τους σημαντικές διαφορές, καθώς όσο πιο έντονη ήταν η συνθήκη επεξεργασίας, τόσο μεγαλύτερη ήταν η επίδραση στην εκχυλισσιμότητα των ενδοκυτταρικών συστατικών. Η αντιοξειδωτική ισχύς των δειγμάτων, όπως αναμένονταν, ακολούθησε την τάση της συγκέντρωσης των φαινολών, οι οποίες αποτελούν το κύριο αντιοξειδωτικό συστατικό του στερεού υπολείμματος.

Στα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκε το κλασματικό μοντέλο 1^{ης} τάξης (Εξ. 3.5) και προσδιορίστηκαν οι παράμετροι C_0 (συγκέντρωση ουσίας σε χρόνο t_0), C_t (συγκέντρωση ουσίας σε τελικό χρόνο εκχύλισης) και ο ρυθμός k . (Πίνακες 4.4.1ε και 4.4.1στ) Επίσης προσδιορίστηκε ο χρόνος εκχύλισης για κάθε συνθήκη με ΥΠ. Ο χρόνος εκχύλισης είναι ο χρόνος όπου τα επεξεργασμένα με ΥΠ δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα στο τέλος των 60 λεπτών της εκχύλισης.

Πίνακας 4.4.1ε: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c_0 , η τελική συγκέντρωση c_i , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για τις φαινολικές ενώσεις και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_i (mg/L)	k (s ⁻¹)	t (min)	R^2
Control	1489.32±99.76 ^a	1955.44±97.83 ^a	0.1053±0.0632 ^a	60 ^d	0.8106
400 MPa – 0 min	1707.31±56.71 ^b	2233.05±69.35 ^b	0.0679±0.0247 ^a	7.59±0.92 ^c	0.9374
400 MPa – 5 min	1696.51±44.33 ^b	2317.17±51.73 ^b	0.0787±0.0174 ^a	6.81±0.92 ^c	0.9733
400 MPa - 10 min	1930.19±48.30 ^c	2513.17±55.18 ^c	0.0931±0.0225 ^a	0 ^b	0.9655
400 MPa – 20 min	2041.98±65.94 ^c	2733.98±48.16 ^{4d}	0.0571±0.0355 ^a	0 ^a	0.8557

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξεργαστο

Πίνακας 4.4.1στ: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c_0 , η τελική συγκέντρωση c_i , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για τις πρωτεΐνες και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

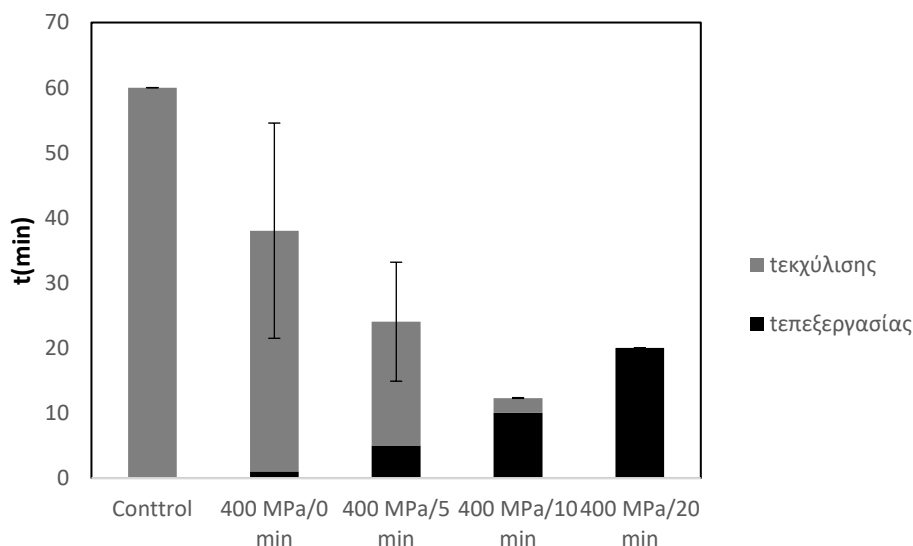
Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_i (mg/L)	k (s ⁻¹)	t (min)	R^2
Control	961.65±26.71 ^a	2007.26±48.83 ^a	0.0614±0.0244 ^a	60 ^d	0.8590
400 MPa – 0 min	1236.59±45.35 ^b	2234.97±6.39 ^b	0.0403±0.0302 ^a	37.02±16.54 ^c	0.8735
400 MPa – 5 min	1262.03±69.33 ^b	2255.67±75.73 ^b	0.0769±0.0394 ^a	19.03±9.14 ^b	0.9863
400 MPa - 10 min	1502.08±6558 ^c	2182.37±71.18 ^b	0.4512±0.0200 ^c	2.30±0.06 ^a	0.9576
400 MPa – 20 min	1941.79±15.9 ^d	2602.79±18.16 ^c	0.2533±0.010 ^b	0 ^a	0.9080

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξεργαστο

Οι πίνακες 4.4.1ε και 4.4.1στ επιβεβαιώνουν την επίδραση των 400 MPa στα δείγματα. Εξετάζοντας την παράμετρο C_0 , φαίνεται πως όσο αυξάνεται ο χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης, αυξάνεται και η συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων και πρωτεϊνών στο χρόνο $t=0$ της εκχύλισης ($p < 0.05$). Η πιο έντονη συνθήκη προκάλεσε αύξηση κατά 37% στην περιεκτικότητα σε

φαινολικές ενώσεις και 102% στην περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες. Η μέγιστη συγκέντρωση πρωτεϊνών στο τέλος της εκχύλισης προέκυψε για το δείγμα που επεξεργάστηκε με την εντονότερη συνθήκη και ήταν το 28.6% των συνολικών. Παρατηρείται πως σε σχέση με τα 200 και τα 100 MPa το ποσοστό των συνολικών πρωτεϊνών που εκχυλίστηκαν ήταν μικρότερο. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η υψηλή τιμή πίεσης προκάλεσε μετουσίωση των πρωτεϊνών και εξαιτίας της μετουσίωσης αυτής παρεμποδίστηκε η εκχύλιση.

Η επίδραση της επεξεργασίας με ΥΠ φαίνεται και από το χρόνο εκχύλισης. Συγκεκριμένα, τα επεξεργασμένα με 400 MPa-20 min δείγματα απέδωσαν τη συγκέντρωση τόσο φαινολικών ενώσεων, όσο και πρωτεϊνών, που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης, σε μηδενικό χρόνο. Δηλαδή είχαν αποκτήσει την επιθυμητή συγκέντρωση πριν την έναρξη της εκχύλισης. Αξίζει να σημειωθεί πως, όσον αφορά τις πρωτεΐνες, σε σύγκριση με τα αποτελέσματα των δειγμάτων που υπέστησαν επεξεργασία με 200 MPa, τα επεξεργασμένα με 400 MPa δείγματα εμφάνισαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις τόσο σε χρόνο $t=0$ όσο και σε χρόνο $t=60$ min. Επίσης, ο χρόνος εκχύλισης είναι χαμηλότερος για τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με 200 MPa σε σχέση με αυτά που επεξεργάστηκαν με 400. Αυτό το αποτέλεσμα αποδίδεται στο γεγονός, ότι η υψηλή τιμή πίεσης προκαλεί μετουσίωση των πρωτεϊνών. Η μετουσίωση αυτή ενδέχεται να λειτουργεί παρεμποδιστικά σε σχέση με την εκχύλιση.

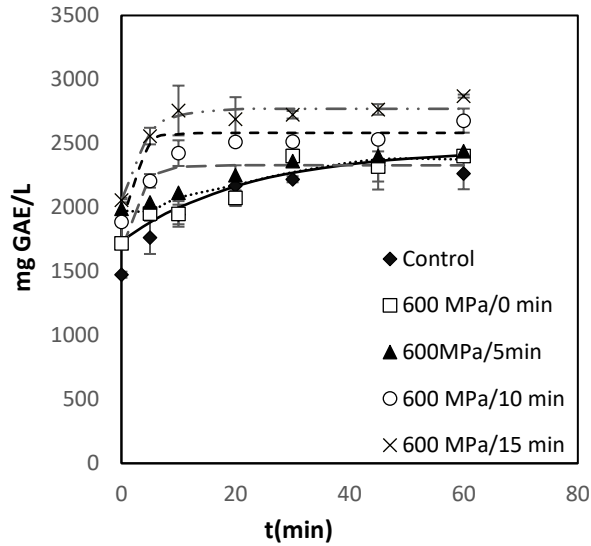


Διάγραμμα 4.4.1.3δ: : Συνολικός χρόνος (επεξεργασίας και εκχύλισης), στον οποίο τα δείγματα απέδωσαν τη συγκέντρωση είτε φαινολικών ενώσεων είτε πρωτεϊνών που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα ύστερα από 60 min εκχύλισης. Για κάθε δείγμα λαμβάνεται υπόψη ο μεγαλύτερος χρόνος εκχύλισης είτε των φαινολικών ενώσεων είτε των πρωτεϊνών

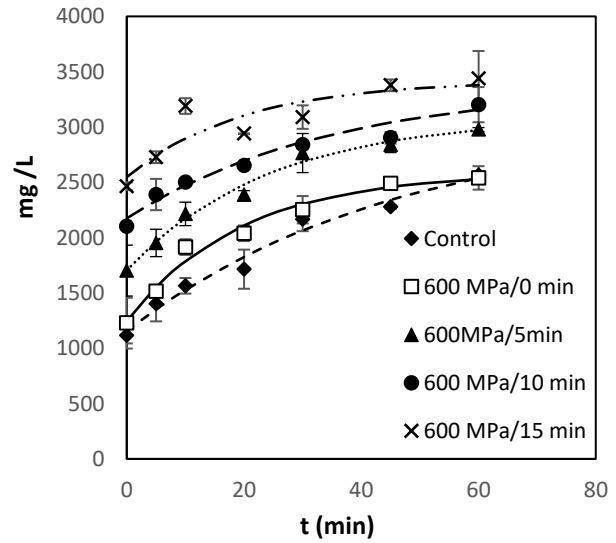
Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται ο συνολικός πειραματικός χρόνος στον οποίο τα επεξεργασμένα με 400 MPa απέδωσαν τη συγκέντρωση των ενδοκυτταρικών συστατικών (φαινολικές ενώσεις ή πρωτεΐνες) που φτάνει το ανεπεξέργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης. Για κάθε δείγμα λήφθηκε υπόψη το συστατικό με το μεγαλύτερο χρόνο εκχύλισης. Παρατηρείται πως τα βέλτιστα αποτελέσματα προέκυψαν ύστερα από επεξεργασία του παραπροϊόντος με 400 MPa-10min. Η επεξεργασία με ΥΠ στις συνθήκες αυτές πίεσης και χρόνου επεξεργασίας προκάλεσαν τόσο μεγάλη αύξηση στην συγκέντρωση των

ενδοκυτταρικών συστατικών του παραπροϊόντος στο χρόνο $t=0$ της εκχύλισης, ώστε το επεξεργασμένο δείγμα να αποδώσει την επιθυμητή συγκέντρωση σε συνολικό πειραματικό χρόνο περίπου 12 min.

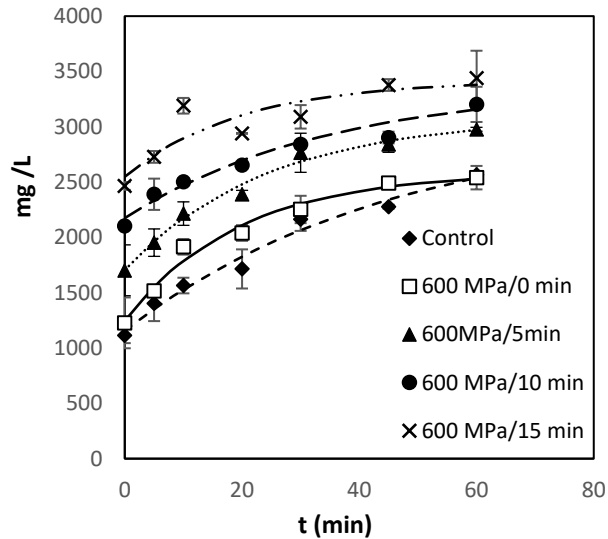
Συγκέντρωση Ολικών Φαινολικών Ενώσεων



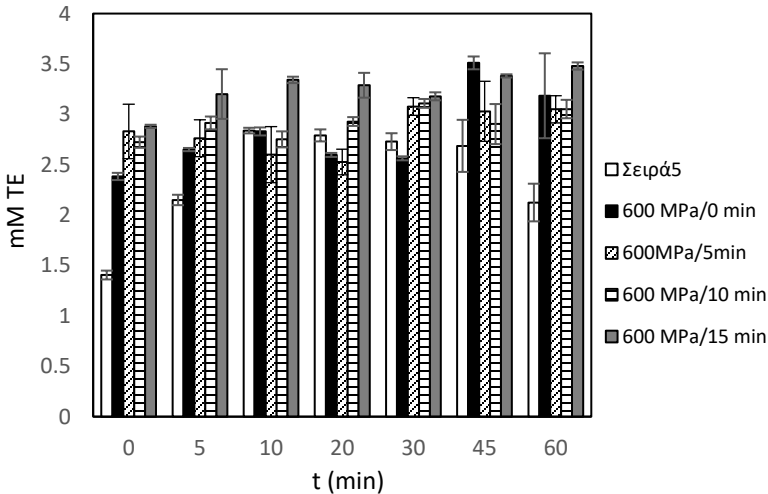
Συγκέντρωση Ολικών Πρωτεϊνών



Συγκέντρωση Ολικών Πρωτεϊνών



Αντιοξειδωτική Δράση



Διαγράμματα 4.4.1.4α.β.γ: Επίδραση της επεξεργασίας με 600 MPa στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ξηραμένου ελαιοπυρήνα

Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται πως τα 600 MPa ενίσχυσαν την εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ξηραμένου ελαιοπυρήνα. Τόσο για τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων όσο και των πρωτεϊνών, η αύξηση του χρόνου πίεσης οδηγεί σε μεγαλύτερη ενίσχυση της εκχύλισης. Τα επεξεργασμένα δείγματα εμφανίζουν σημαντικές διαφορές τόσο σε σχέση με το ανεπεξεργαστο όσο και μεταξύ τους. Η αντιοξειδωτική δράση ακολουθεί την τάση της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων, καθώς όπως έχει προαναφερθεί, οι φαινολικές ενώσεις αποτελούν το κύριο αντιοξειδωτικό συστατικό του παραπροϊόντος.

Στα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκε το κλασματικό μοντέλο 1^{ης} τάξης (Εξ. 3.5) και προσδιορίστηκαν οι παράμετροι C_0 (συγκέντρωση ουσίας σε χρόνο t_0), C_t (συγκέντρωση ουσίας

σε τελικό χρόνο εκχύλισης) και ο ρυθμός k . (Πίνακες 4.4.1ζ και 4.4.1η) Επίσης προσδιορίστηκε ο χρόνος εκχύλισης για κάθε συνθήκη με ΥΠ. Ο χρόνος εκχύλισης είναι ο χρόνος όπου τα επεξεργασμένα με ΥΠ δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα στο τέλος των 60 λεπτών της εκχύλισης.

Πίνακας 4.4.1.ζ : Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση C_0 , η τελική συγκέντρωση C_t , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για τις φαινολικές ενώσεις και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s ⁻¹)	t (min)	R^2
Control	1472.75±28.12 ^a	1955.44±32.40 ^a	0.0869±0.0088 ^{ab}	60 ^b	0.9939
600 MPa – 0 min	1737.34±81.80 ^b	2456.70±34.35 ^b	0.0450±0.0235 ^a	6.03±2.92 ^a	0.9158
600 MPa – 5 min	1969.45±20.43 ^c	2509.4±44.10 ^{bc}	0.0370±0.0078 ^a	4.07±5.67 ^a	0.9884
600 MPa - 10 min	1887.78±61.33 ^{cd}	2582.37±68.62 ^c	0.1289±0.0306 ^b	1.28±1.29 ^a	0.9655
600 MPa – 15 min	2055.77±70.05 ^d	2770.57±77.59 ^d	0.2577±0.0741 ^c	0.33±0.99 ^a	0.9550

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξεργαστο

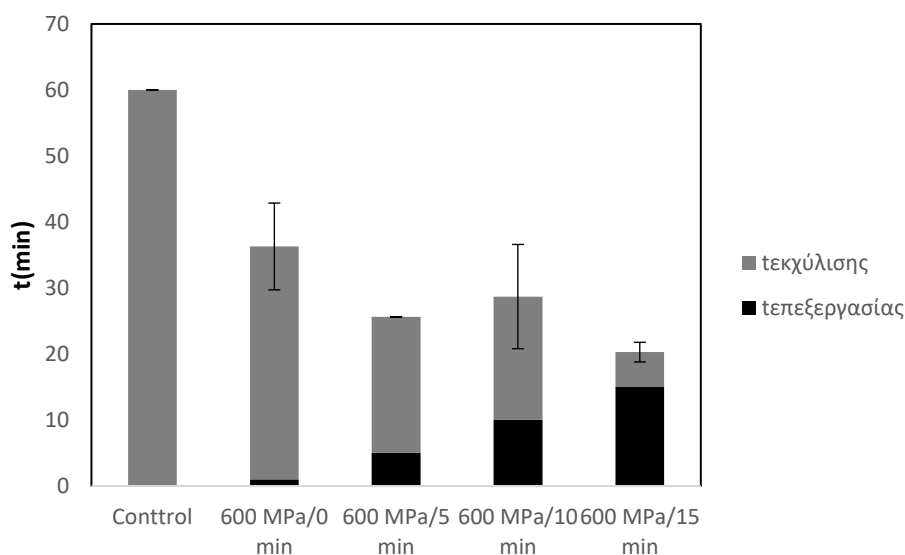
Πίνακας 4.4.1η: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση C_0 , η τελική συγκέντρωση C_t , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για χρόνο επεξεργασίας 5 min για τις πρωτεΐνες και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s ⁻¹)	t (min)	R^2
Control	1155.86±73.18 ^a	2540.23 ±32.56 ^a	0.0216±0.0092 ^a	60 ^c	0.9801
600 MPa – 0 min	1246.22±72.23 ^a	2591.90±24.22 ^a	0.0512±0.0113 ^a	35.29±6.58 ^b	0.9814
600 MPa – 5 min	1705.54±56.94 ^b	3092.50±94.56 ^b	0.0408±0.0085 ^a	20.61±5.18 ^{ab}	0.9873
600 MPa - 10 min	2174.61±70.50 ^c	3375.70±7762 ^c	0.0264±0.0136 ^a	18.69±7.90 ^{ab}	0.8632
600 MPa – 15 min	2548.38±72.05 ^d	3421.10±46.55 ^c	0.0506±0.0406 ^a	5.28±1.49 ^a	0.8012

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξεργαστο

Οι πίνακες 4.4.1ζ και 4.4.1η επιβεβαιώνουν την επίδραση των 600 MPa στο παραπροϊόν. Παρατηρώντας την παράμετρο C_0 και για τα δύο συστατικά είναι φανερό πως η αύξηση του χρόνου εφαρμοζόμενης πίεσης οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών στο χρόνο $t=0$ της εκχύλισης σε σχέση με το ανεπεξεργαστο ($p<0.05$). Συγκεκριμένα, η πιο έντονη συνθήκη επεξεργασίας οδήγησε σε αύξηση της συγκέντρωσης C_0 κατά 40% για τις φαινολικές ενώσεις και κατά 120% για τις πρωτεΐνες.

Ο χρόνος εκχύλισης, επίσης αναδεικνύει την επίδραση της επεξεργασίας με ΥΠ. Τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με 600 MPa – 15 min απέκτησαν τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα στο τέλος της εκχύλισης σε χρόνο <1min, ενώ απέκτησαν τη συγκέντρωση αυτή των πρωτεϊνών σε χρόνο περίπου 5 min. Επίσης παρατηρείται ότι για όλα τα επεξεργασμένα με ΥΠ δείγματα ο χρόνος εκχύλισης μειώθηκε σημαντικά, γεγονός που είναι λογικό αφού όλα τα δείγματα ξεκίνησαν από υψηλή συγκέντρωση C_0 οπότε ο χρόνος για να φτάσουν την μέγιστη συγκέντρωση μειώθηκε. Αξίζει να σημειωθεί πως, όμοια με την επεξεργασία με 400 MPa, τα 600 MPa οδήγησαν σε μικρότερη αύξηση των συγκεντρώσεων των πρωτεϊνών σε σχέση με τα 200 MPa, αλλά και σε σχέση με τα 400. Επιπλέον, ενώ η επεξεργασία με 600 MPa προκάλεσε μείωση του χρόνου εκχύλισης, η μείωση αυτή δεν ήταν τόσο μεγάλη όσο ήταν λόγω της επεξεργασίας με 200 MPa. Το αποτέλεσμα αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι η υψηλή τιμή πίεσης προκαλεί μετουσίωση των πρωτεϊνών, η οποία ενδέχεται να λειτουργεί παρεμποδιστικά ως προς την εκχύλιση. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται και από το γεγονός ότι το επεξεργασμένο με 600 MPa – 15 min δείγμα που απέδωσε τη μέγιστη συγκέντρωση πρωτεϊνών, απέδωσε το 37.6% των συνολικών, δηλαδή μικρότερο ποσοστό σε σχέση με τα δείγματα που επεξεργάστηκαν σε συνθήκες πίεσης 100 και 200 MPa.



Διάγραμμα 4.4.1.4δ: Συνολικός χρόνος (επεξεργασίας και εκχύλισης), στον οποίο τα δείγματα απέδωσαν τη συγκέντρωση είτε φαινολικών ενώσεων είτε πρωτεϊνών που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα ύστερα από 60 min εκχύλισης. Για κάθε δείγμα λαμβάνεται υπόψη ο μεγαλύτερος χρόνος εκχύλισης είτε των φαινολικών ενώσεων είτε των πρωτεϊνών

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται ο συνολικός πειραματικός χρόνος που απαιτήθηκε, ώστε τα δείγματα του ξηραμένου ελαιοπυρήνα, μετά από επεξεργασία με 600 MPa, να αποδώσουν τη συγκέντρωση των δεικτών που φτάνει το ανεπεξέργαστο δείγμα στα 60 min εκχύλισης. Για κάθε δείγμα επιλέχθηκε το συστατικό, είτε φαινολικές ενώσεις είτε πρωτεΐνες, που χαρακτηρίστηκε από το μεγαλύτερο χρόνο εκχύλισης. Παρατηρείται πως σε ελαχιστοποίηση του πειραματικού χρόνου οδήγησε η επεξεργασία με 600 MPa-15min, καθώς προκάλεσε σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης συστατικών του ελαιοπυρήνα στο χρόνο $t=0$ της εκχύλισης, ελαχιστοποιώντας έτσι το χρόνο της εκχύλισης. Ο συνολικός πειραματικός χρόνος που απαιτήθηκε ύστερα από επεξεργασία με τη συνθήκη αυτή είναι περίπου 20 min.α

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνεται πως η επεξεργασία με ΥΠ στο ξηραμένο στερεό παραπροϊόν έχει σημαντική επίδραση στα δείγματα. Όσο αυξάνεται ο χρόνος της εφαρμοζόμενης πίεσης, τόσο ενισχύεται η εκχύλιση των ενδοκυτταρικών τους συστατικών, και κυρίως των πρωτεϊνών, ενώ ενισχύεται και η αντιοξειδωτική ισχύς του ελαιοπυρήνα. Οι πιο έντονες συνθήκες επεξεργασίας προκάλεσαν σημαντική αύξηση και της συγκέντρωσης των δεικτών στο χρόνο $t=0$ της εκχύλισης. Επιπλέον, η επεξεργασία με ΥΠ φάνηκε να μειώνει σημαντικά το χρόνο εκχύλισης. Το συμπέρασμα αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς τα δείγματα έχουν υψηλότερη αρχική συγκέντρωση, οπότε αποδίδουν ταχύτερα την επιθυμητή συγκέντρωση των δεικτών, δηλαδή το 98% της συγκέντρωσης που αποδίδει το ανεπεξέργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης. Έχει σημασία να αναφερθεί πως η αύξηση της τιμής της πίεσης μέχρι τα 200 MPa ενίσχυσε την εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών, αλλά με αύξηση της πίεσης πάνω από τα 400 MPa φαίνεται να παρεμποδίζεται η εκχύλιση των πρωτεϊνών. Το αποτέλεσμα αυτό αποδόθηκε στη μετουσίωση των πρωτεϊνών λόγω της υψηλής τιμής πίεσης, η οποία μετουσίωση μπορεί να παρεμποδίζει την εκχύλιση. Αυτό γίνεται φανερό παρατηρώντας το χρόνο εκχύλισης των δειγμάτων που επεξεργάστηκαν με 100,200,400 και 600 MPa για χρόνο 10 min, καθώς το μικρότερο χρόνο εκχύλισης φαίνεται να έχει το δείγμα που υπέστη επεξεργασία με 200 MPa. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται ο χρόνος, στον οποίο δείγματα που επεξεργάστηκαν σε όλες τις συνθήκες πίεσης για χρόνο 10 min, απέδωσαν το 98% της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών του ανεπεξέργαστου δείγματος μετά από 60 min εκχύλισης.

Συνθήκη ΥΠ που υπέστη το δείγμα επεξεργασία για χρόνο 10 min	Χρόνος t (min) στον οποίο το επεξεργασμένο δείγμα απέδωσε το 98% της τελικής συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων του ανεπεξέργαστου δείγματος	Χρόνος t (min) στον οποίο το επεξεργασμένο δείγμα απέδωσε το 98% της τελικής συγκέντρωσης πρωτεϊνών του ανεπεξέργαστου δείγματος
100 MPa	6,97±1.15	8,75±5.71
200 MPa	5,38±0.86	1,83±0.98
400 MPa	0	19,03±0.06
600 MPa	1.28±1.29	20,61±17.90

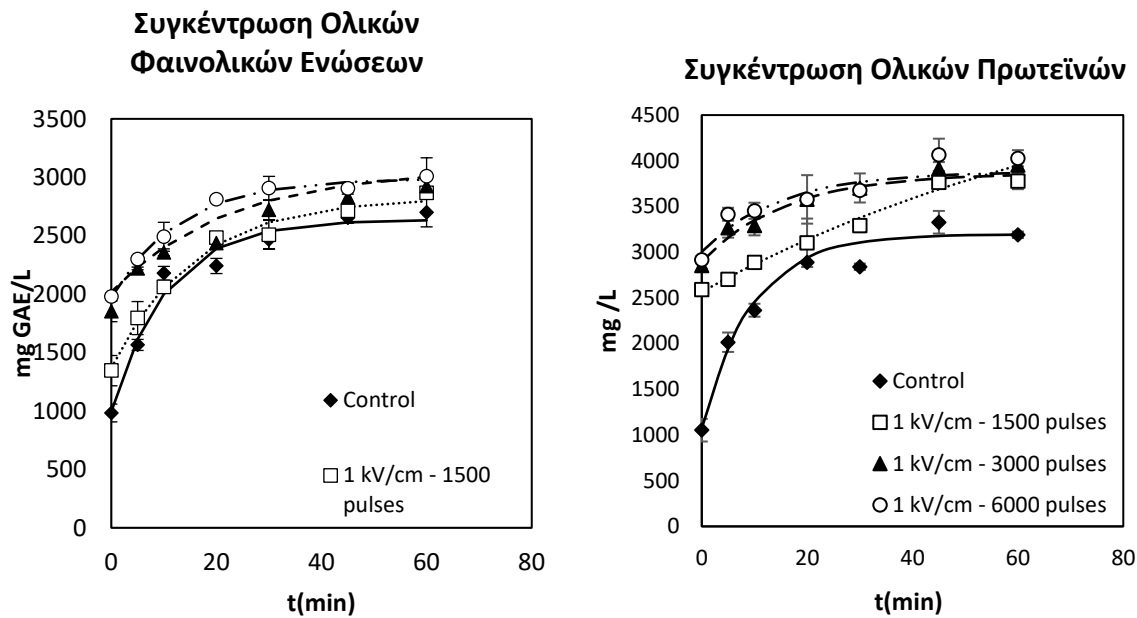
Το παραπάνω συμπέρασμα επιβεβαιώνεται από το ποσοστό των συνολικών πρωτεϊνών που εκχυλίστηκαν, το οποίο έχει πτωτική τάση με αύξηση της πίεσης άνω των 400 MPa.

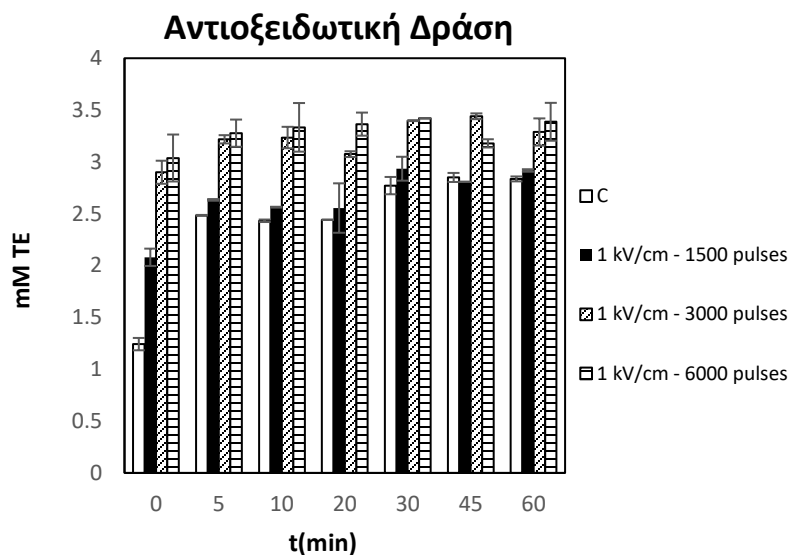
Επιπλέον πρέπει να αναφερθεί, πως η επεξεργασία με ΥΠ στην νωπή ελαιοπυρήνα φαίνεται να έχει μεγαλύτερη επίδραση απ' ότι είχε στην ξηραμένη, παρατηρώντας κυρίως το ποσοστό αύξησης των συγκεντρώσεων των συστατικών των επεξεργασμένων δειγμάτων σε σχέση με το

ανεπεξεργαστο. Το συμπέρασμα αυτό αποδίδεται στη δυνατότητα της υγρής φάσης του παραπροϊόντος να εισχωρήσει αποτελεσματικότερα εντός του κυττάρου μέσα από τους πόρους που έχουν δημιουργηθεί, σε σχέση με το διαλύτη.

4.4.2. Επίδραση των Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται η επίδραση της επεξεργασίας με ΠΗΠ σε διάφορες συνθήκες έντασης ηλεκτρικού πεδίου (1-6.5 kV/cm) και αριθμού παλμών (200-6000) στο στερεό παραπροϊόν της ελαιουργίας και συγκεκριμένα στην δυνατότητα εκχύλισης των φαινολικών του ενώσεων, των πρωτεϊνών του και στην ενίσχυση της αντιοξειδωτικής του ισχύος.





Διαγράμματα 4.4.2.1α.β.γ: Επίδραση της επεξεργασίας με 1kV/cm στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ξηραμένου ελαιοπυρήνα

Στα παραπάνω διαγράμματα αποτυπώνεται η επίδραση της επεξεργασίας με ΠΗΠ σε τιμή έντασης πεδίου 1 kV/cm, η οποία ενίσχυσε ελαφρώς την εκχύλιση των δεικτών του παραπροϊόντος. Τα επεξεργασμένα δείγματα παρουσιάζουν αύξηση των συγκεντρώσεων των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών τους σε σχέση με το ανεπεξεργαστο δείγμα. Η αύξηση του αριθμού των παλμών δεν φαίνεται να επιδρά σημαντικά στην εκχύλιση, καθώς τα επεξεργασμένα με πάνω από 3000 παλμούς δείγματα δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, ενώ ταυτόχρονα φαίνεται ότι και οι διαφορές με το δείγμα που επεξεργάστηκε με 1500 παλμούς εμφανίζονται σε μικρούς χρόνους εκχύλισης. Η αντιοξειδωτική δράση των δειγμάτων, όπως αναμένονταν, ακολουθεί την τάση της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων, τα οποία όπως έχει αναφερθεί αποτελούν το κύριο αντιοξειδωτικό συστατικό του ελαιοπυρήνα

Στα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκε το κλασματικό μοντέλο 1^{ης} τάξης (Εξ. 3.5) και προσδιορίστηκαν οι παράμετροι C_0 (συγκέντρωση ουσίας σε χρόνο t_0), C_t (συγκέντρωση ουσίας σε τελικό χρόνο εκχύλισης) και ο ρυθμός k . (Πίνακας 4.4.2α και 4.4.2β). Επίσης προσδιορίστηκε ο χρόνος εκχύλισης για κάθε συνθήκη με ΠΗΠ. Ο χρόνος εκχύλισης είναι ο χρόνος όπου τα επεξεργασμένα με ΠΗΠ δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα στο τέλος των 60 λεπτών της εκχύλισης

Πίνακας 4.4.2α: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c_0 , η τελική συγκέντρωση c_t , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για τις φαινολικές ενώσεις και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s^{-1})	t (min)	R^2
Control	995.36±46.87 ^a	2637.22±141.83 ^a	0.0946±0.05 ^b	60 ^b	0.9601
1 kV/cm – 1500 pulses	1459.14±53.09 ^b	2827.19±98.71 ^a	0.0640±0.01 ^a	27.67±2.76 ^a	0.9845
1 kV/cm – 3000 pulses	2018.60±58.07 ^b	3072.83±121.65 ^a	0.0452±0.02 ^a	16.77±8.77 ^a	0.9542
1 kV/cm – 6000 pulses	1971.80±61.55 ^b	2989.96±143.77 ^a	0.0777±0.01 ^a	11.68±4.98 ^a	0.9772

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξέργαστο

Πίνακας 4.4.2β: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c_0 , η τελική συγκέντρωση c_t , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για χρόνο επεξεργασίας 5 min για τις πρωτεΐνες και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s^{-1})	t (min)	R^2
Control	1073.54±67.89 ^a	3195.71±98.55 ^a	0.1052±0.04 ^b	60 ^c	0.9768
1 kV/cm – 1500 pulses	1949.80±56.23 ^b	3734.92±150.93 ^b	0.0570±0.008 ^a	18.92±10.30 ^b	0.9548
1 kV/cm – 3000 pulses	2598.55±77.51 ^c	3.943.91±199.41 ^b	0.0694±0.02 ^b	7.21±1.14 ^a	0.9371
1 kV/cm – 6000 pulses	3005.00±46.30 ^c	3881.00±141.27 ^b	0.0677±0.02 ^b	2.23±0.07 ^a	0.9629

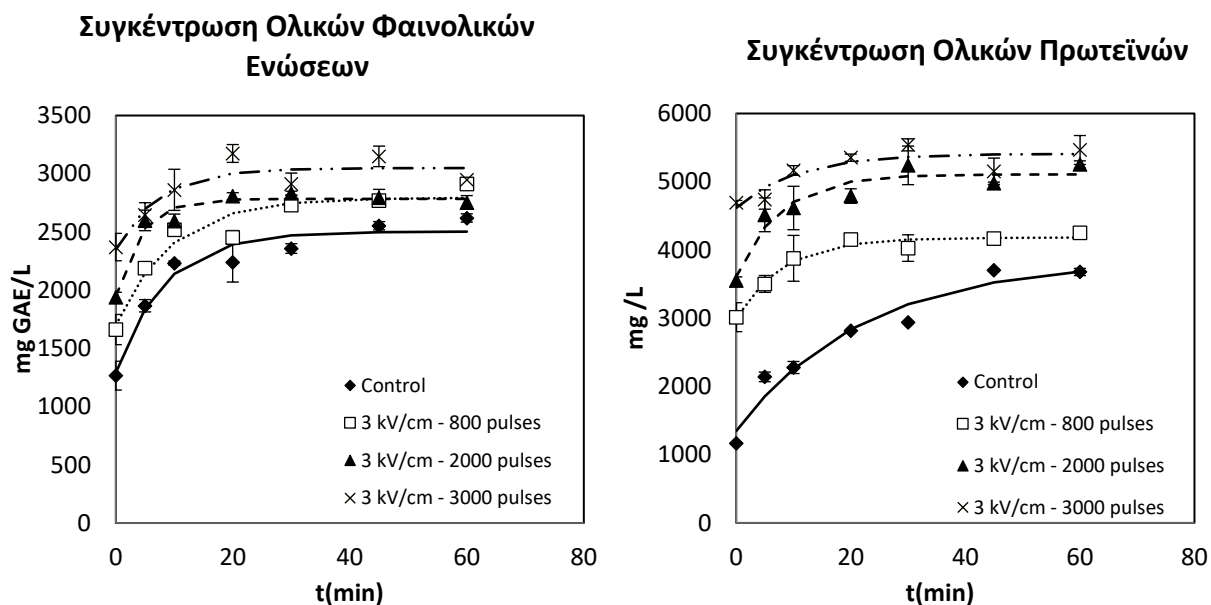
Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξέργαστο

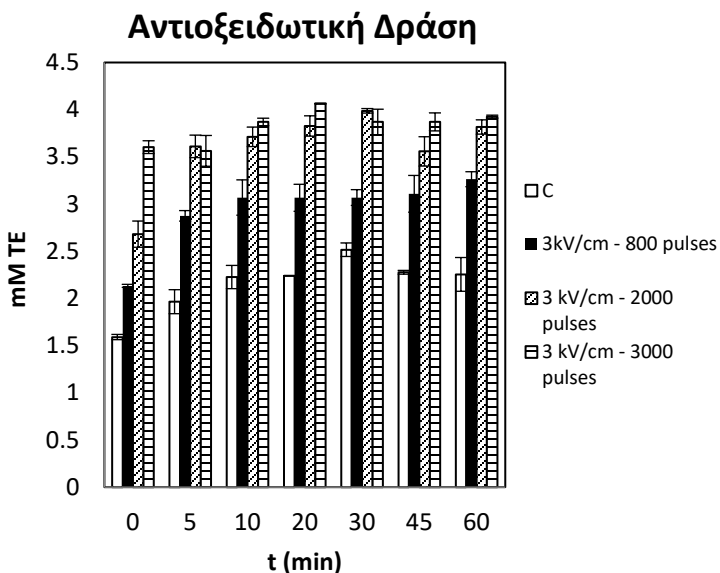
Με βάση τους πίνακες 4.4.2α και 4.4.2β και τις παραμέτρους του μοντέλου (Εξ. 3.5) που προσδιορίστηκαν επιβεβαιώνεται ότι από τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με ΠΗΠ στο 1 kV/cm σε όλους τους παλμούς ενίσχυσαν ελαφρώς την εκχύλιση και των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών.

Παρατηρώντας την παράμετρο C_0 , δηλαδή την αρχική συγκέντρωση που έχουν τα δείγματα σε χρόνο εκχύλισης $t=0$, φαίνεται ότι η αυξάνεται σημαντικά εξαιτίας της επεξεργασίας με ΠΗΠ ($p < 0.05$). Στην πιο έντονη συνθήκη (1 kV/cm – 6000 pulses) η συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων και πρωτεϊνών σε χρόνο $t=0$ είναι περίπου κατά 98% και 180% μεγαλύτερη σε σχέση με το ανεπεξέργαστο δείγμα αντίστοιχα. Επίσης, επιβεβαιώνεται ότι η αύξηση του αριθμού των παλμών επηρεάζει σημαντικά τη συγκέντρωση των δεικτών του ξηραμένου ελαιοπυρήνα, και κύριως των φαινολικών ενώσεων, καθώς για τα με διαφορετικές συνθήκες επεξεργασμένα

δείγματα σημειώνεται μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης C_0 . Επιπλέον, παρατηρώντας και για τις φαινολικές ενώσεις και για τις πρωτεΐνες την παράμετρο C_t , φαίνεται πως τα επεξεργασμένα με ΠΗΠ δείγματα, ενώ έχουν μεγαλύτερη τελική συγκέντρωση από το ανεπεξεργαστο, μεταξύ τους δεν εμφανίζουν διαφορές ως προς τη συγκέντρωση στο τέλος της εκχύλισης. Η μέγιστη συγκέντρωση πρωτεϊνών εκχυλίστηκε από το επεξεργασμένο με 1 kV/cm – 3000 pulses δείγμα και ήταν το 43.3% των συνολικών πρωτεϊνών.

Η επίδραση των ΠΗΠ φαίνεται και από το χρόνο εκχύλισης, ο οποίος για το με τις εντονότερες συνθήκες ΠΗΠ επεξεργασμένο δείγμα σχεδόν υποδιπλασιάστηκε. Ο χρόνος εκχύλισης των πρωτεϊνών μειώθηκε σημαντικά ενώ στην πιο έντονη συνθήκη ΠΗΠ τα δείγματα αποκτούν την συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων και πρωτεϊνών του ανεπεξεργαστου δείγματος μετά από 60 λεπτά εκχύλισης, σε χρόνο εκχύλισης περίπου 12 και 2.5 min αντίστοιχα.





Διαγράμματα 3.4.2.2α.β.γ: Επίδραση της επεξεργασίας με 3 kV/cm στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ξηραμένου ελαιοπυρήνα

Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα είναι φανερό πως η επεξεργασία του στερεού υπολείμματος με 3 kV/cm ενίσχυσε σημαντικά την εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ξηραμένου ελαιοπυρήνα. Η αύξηση του αριθμού των παλμών φαίνεται να οδηγεί σε σημαντική αύξηση της εκχυλιζόμενης συγκέντρωσης των δεικτών της πάστας σε σύγκριση με το ανεπεξεργαστο δείγμα, ενώ υπάρχουν και σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα επεξεργασμένα δείγματα. Φαίνεται, λοιπόν, ότι οι εντονότερες συνθήκες οδηγούν σε μεγαλύτερη ενίσχυση τόσο της εκχύλισης των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών, όσο και της αντιοξειδωτικής ισχύος, η οποία, όμοια με παραπάνω, καθορίζεται από τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων, που αποτελούν τη βασική αντιοξειδωτική ουσία του παραπροϊόντος.

Στα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκε το κλασματικό μοντέλο 1^{ης} τάξης (Εξ. 3.5) και προσδιορίστηκαν οι παράμετροι C_0 (συγκέντρωση ουσίας σε χρόνο t_0), C_t (συγκέντρωση ουσίας σε τελικό χρόνο εκχύλισης) και ο ρυθμός k (Πίνακας 4.4.2γ και 4.4.2δ). Επίσης προσδιορίστηκε ο χρόνος εκχύλισης για κάθε συνθήκη με ΠΗΠ. Ο χρόνος εκχύλισης είναι ο χρόνος όπου τα επεξεργασμένα με ΠΗΠ δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα στο τέλος των 60 λεπτών της εκχύλισης

Πίνακας 4.4.2γ: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση C_0 , η τελική συγκέντρωση C_t , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για τις φαινολικές ενώσεις και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s^{-1})	t (min)	R^2
Control	1291.69±37.78 ^a	2503.47±96.41 ^a	0.1202±0.01 ^b	60 ^b	0.9107
3 kV/cm – 800 pulses	1701.06±67.63 ^b	2794.56±105.78 ^b	0.1044±0.05 ^b	11.13±1.68 ^a	0.9345
3 kV/cm – 2000 pulses	1950.17±68.59 ^b	2784.08±121.63 ^b	0.2414±0.07 ^b	3.82±2.36 ^a	0.9277
3 kV/cm – 3000 pulses	2349.00±80.49 ^c	3049.00±101.03 ^c	0.1379±0.04 ^a	1.16±1.04 ^a	0.9921

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξεργαστο

Πίνακας 4.4.2δ: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση C_0 , η τελική συγκέντρωση C_t , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για χρόνο επεξεργασίας 5 min για τις πρωτεΐνες και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

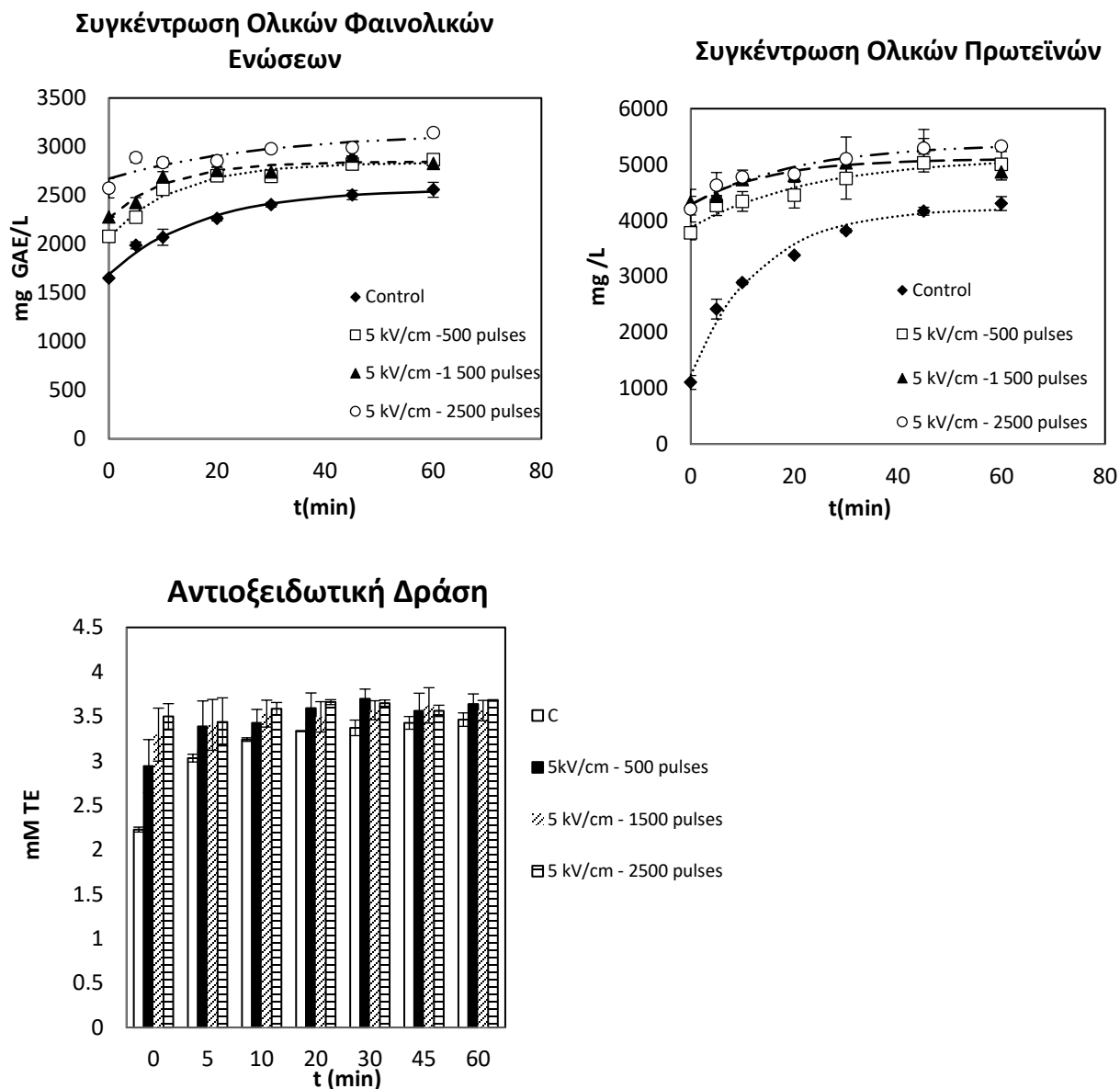
Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s^{-1})	t (min)	R^2
Control	1346.42±24.89 ^a	3845.45±102.48 ^a	0.0455±0.01 ^a	60 ^d	0.9765
3 kV/cm – 800 pulses	3002.93±56.77 ^b	4182.57±132.96 ^b	0.1243±0.04 ^b	5.80±0.49 ^c	0.9168
3 kV/cm – 2000 pulses	3609.22±96.65 ^c	4807.95±112.47 ^c	0.1321±0.02 ^b	0.00 ^b	0.8903
3 kV/cm – 3000 pulses	4616.81±68.51 ^d	5408.55±125.97 ^d	0.0963±0.04 ^a	0.00 ^a	0.9678

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξεργαστο

Με βάση τους πίνακες 4.4.2γ και 4.4.2δ επιβεβαιώνεται η σημαντική επίδραση των 3 kV/cm στο στερεό παραπροϊόν. Παρατηρώντας την παράμετρο C_0 φαίνεται ότι η αύξηση του αριθμού των παλμών προκαλεί σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης στο χρόνο $t=0$ της εκχύλισης, τόσο σε σχέση με το ανεπεξεργαστο δείγμα, όσο και ανάμεσα στα επεξεργασμένα ($p < 0.05$). Το δείγμα που επεξεργάστηκε με την εντονότερη συνθήκη (3 kV/cm – 3000 pulses) χαρακτηρίστηκε από αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων κατά 81.9% και από 243% της αρχικής συγκέντρωσης πρωτεϊνών σε σχέση με το ανεπεξεργαστο δείγμα.

Η επίδραση των ΠΗΠ φαίνεται και από την σημαντική ελάττωση του χρόνου εκχύλισης. Όσον αφορά τις φαινολικές ενώσεις, ο χρόνος που το επεξεργασμένο με τις εντονότερες συνθήκες δείγμα απέδωσε τη συγκέντρωση που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μειώθηκε στα 1.16min. Όσον αφορά τις πρωτεΐνες, ο χρόνος εκχύλισης εκμηδενίστηκε. Όπως έχει προαναφερθεί, το αποτέλεσμα αυτό σημαίνει ότι τα δείγματα απέδωσαν την επιθυμητή συγκέντρωση πριν το χρόνο $t=0$ της εκχύλισης. Τα δείγματα που

επεξεργάστηκαν με 3 kV/cm – 3000 pulses απέδωσαν το μεγαλύτερο ποσοστό πρωτεϊνών σε σχέση με τη συνολική περιεκτικότητα, το οποίο ήταν 59.4%.



Διαγράμματα 4.4.2.3α.β.γ: Επίδραση της επεξεργασίας με 5 kV/cm στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ξηραμένου ελαιοπυρήνα

Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται πως η επεξεργασία με 5 kV/cm έχει σημαντική επίδραση στην εκχυλισσιμότητα των ενδοκυτταρικών συστατικών του παραπροϊόντος. Όλα τα επεξεργασμένα δείγματα αποδίδουν υψηλότερη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων και πρωτεϊνών σε σχέση με το ανεπεξέργαστο δείγμα. Επιπλέον, είναι εμφανείς και οι διαφορές ανάμεσα στα επεξεργασμένα δείγματα. Όσο εντονότερη γίνεται η συνθήκη επεξεργασίας, δηλαδή όσο αυξάνεται ο αριθμός των παλμών, τόσο ενισχύεται η εκχύλιση. Όμοια με τα

παραπάνω αποτελέσματα, η αντιοξειδωτική δράση των δειγμάτων ακολουθεί την τάση της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων.

Στα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκε το κλασματικό μοντέλο 1^{ης} τάξης (Εξ. 3.5) και προσδιορίστηκαν οι παράμετροι C_0 (συγκέντρωση ουσίας σε χρόνο t_0), C_t (συγκέντρωση ουσίας σε τελικό χρόνο εκχύλισης) και ο ρυθμός k (Πίνακας 4.4.2ε και 4.4.2στ). Επίσης προσδιορίστηκε ο χρόνος εκχύλισης για κάθε συνθήκη με ΠΗΠ. Ο χρόνος εκχύλισης είναι ο χρόνος όπου τα επεξεργασμένα με ΠΗΠ δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα στο τέλος των 60 λεπτών της εκχύλισης

Πίνακας 4.4.2ε: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c_0 , η τελική συγκέντρωση c_t , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για τις φαινολικές ενώσεις και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s ⁻¹)	t (min)	R^2
Control	1688.69±57.98 ^a	2565.72±122.48 ^a	0.0587±0.03 ^a	60 ^c	0.9847
5 kV/cm – 500 pulses	2069.99±65.23 ^b	2837.09±138.54 ^{ab}	0.0810±0.03 ^b	9.76±2.65 ^b	0.9575
5 kV/cm – 1500 pulses	2266.07±64.33 ^c	2846.96±137.79 ^{ab}	0.0933±0.03 ^b	5.18±2.32 ^b	0.9399
5 kV/cm – 2500 pulses	2672.00±99.61 ^d	3148.42±281.84 ^b	0.0349±0.003 ^a	0.00 ^a	0.8890

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξέργαστο

Πίνακας 4.4.2στ: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c_0 , η τελική συγκέντρωση c_t , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για χρόνο επεξεργασίας 5 min για τις πρωτεΐνες και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

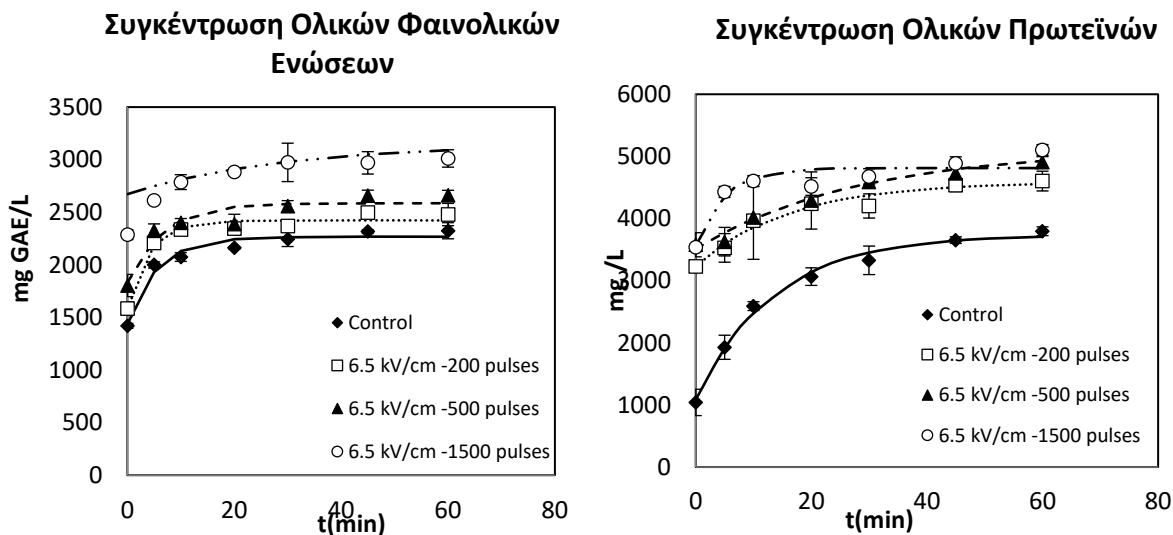
Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s ⁻¹)	t (min)	R^2
Control	1235.50±172.67 ^a	4222.53±376.54 ^a	0.0765±0.01 ^a	60 ^c	0.9819
5 kV/cm – 500 pulses	3874.23±106.56 ^b	5133.97±300.02 ^b	0.0416±0.02 ^a	4.94±2.36 ^b	0.9490
5 kV/cm – 1500 pulses	4282.53±170.80 ^c	5105.39±382.11 ^b	0.0659±0.05 ^a	0.00 ^a	0.8943
5 kV/cm – 2500 pulses	4285.00±170.17 ^c	5380.00±461.79 ^b	0.0477±0.03 ^a	0.00 ^a	0.8395

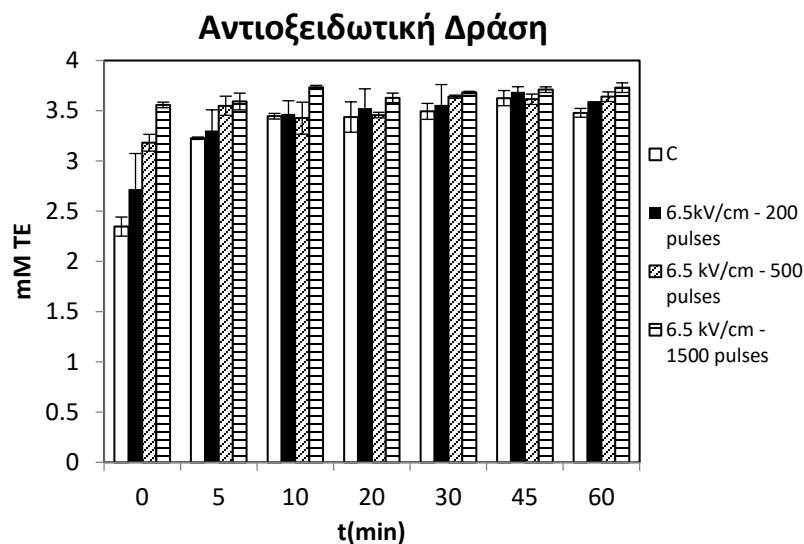
Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξέργαστο

Οι πίνακες 4.4.2ε και 4.4.2στ επιβεβαιώνουν την επίδραση της επεξεργασίας με 5 kV/cm, καθώς παρατηρείται σημαντική ενίσχυση της εκχύλισης των φαινολικών ενώσεων και των

πρωτεϊνών, όπως είναι φανερό από τις παραμέτρους C_0 και C_t . Συγκεκριμένα, όσον αφορά τις φαινολικές ενώσεις, η αύξηση του αριθμού των παλμών οδηγεί σε σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης των δειγμάτων στους χρόνους $t=0$ και $t=60$ min εκχύλισης σε σχέση με το ανεπεξέργαστο δείγμα ($p < 0.05$), ενώ φαίνονται και σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα επεξεργασμένα δείγματα για τη συγκέντρωση C_0 των δεικτών.. Όσον αφορά τις πρωτεΐνες, τα αποτελέσματα είναι αντίστοιχα, παρόλο που οι δύο εντονότερες συνθήκες φαίνεται να έχουν παρόμοια επίδραση στις συγκεντρώσεις των επεξεργασμένων δειγμάτων. Η πιο έντονη συνθήκη ΠΗΠ (5 kV/cm – 2500 pulses) προκάλεσε αύξηση κατά 58,29% της αρχικής συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων και 247% της αρχικής συγκέντρωσης των πρωτεϊνών σε σχέση με το ανεπεξέργαστο δείγμα. Τα επεξεργασμένα με την εντονότερη συνθήκη δείγματα απέδωσαν το 59% των συνολικών πρωτεϊνών στο εκχύλισμα.

Η επίδραση αυτή επιβεβαιώνεται και από το χρόνο εκχύλισης, ο οποίος και για τα δύο συστατικά στην εντονότερη συνθήκη εκμηδενίστηκε. Φαίνεται πως η εκχύλιση των πρωτεϊνών επιταχύνθηκε αρκετά, καθώς ο χρόνος εκχύλισης τους μηδενίστηκε στις δύο πιο έντονες συνθήκες ΠΗΠ.. Όμοια με παραπάνω, όταν ο χρόνος εκχύλισης αποκτά τιμή ίση με 0 min, σημαίνει ότι τα επεξεργασμένα δείγματα απέδωσαν το 98% της συγκέντρωσης των δεικτών που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης, πριν το χρόνο $t=0$.





Διαγράμματα 4.4.2.4α.β.γ: Επίδραση της επεξεργασίας με 6.5 kV/cm στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ξηραμένου ελαιοπυρήνα

Από τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρείται ότι η επεξεργασία με ΠΗΠ έχει σημαντική επίδραση στην εκχύλιση των φαιολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών. Η αύξηση του αριθμού των παλμών φαίνεται να ενισχύει την εκχύλιση και των δύο συστατικών του ξηραμένου ελαιοπυρήνα, όμως φαίνεται η επίδραση να είναι μεγαλύτερη στη συγκέντρωση των πρωτεϊνών, σε σύγκριση με το ανεπεξεργαστο δείγμα. Επίσης, παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, ανάλογα με τον αριθμό των παλμών. Αυτή η τάση επιβεβαιώνεται και από την αντιοξειδωτική ικανότητα που προσδιορίστηκε για κάθε δείγμα. Όπως έχει αναφερθεί στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων των προηγούμενων πειραμάτων, το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο, διότι οι φαιολικές ενώσεις αποτελούν το κύριο αντιοξειδωτικό συστατικό του ελαιοπυρήνα.

Στα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκε το κλασματικό μοντέλο 1^{ης} τάξης (Εξ. 3.5) και προσδιορίστηκαν οι παράμετροι C_0 (συγκέντρωση ουσίας σε χρόνο t_0), C_t (συγκέντρωση ουσίας σε τελικό χρόνο εκχύλισης) και ο ρυθμός k (Πίνακας 4.4.2ζ και 4.4.2η). Επίσης προσδιορίστηκε ο χρόνος εκχύλισης για κάθε συνθήκη με ΠΗΠ. Ο χρόνος εκχύλισης είναι ο χρόνος όπου τα επεξεργασμένα με ΠΗΠ δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα στο τέλος των 60 λεπτών της εκχύλισης

Πίνακας 4.4.2ζ: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c_0 , η τελική συγκέντρωση c_t , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για τις φαινολικές ενώσεις και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s ⁻¹)	t (min)	R^2
Control	1436.32±57.98 ^a	2267.29±122.48 ^a	0.1805±0.03 ^a	60 ^d	0.9847
6.5 kV/cm – 200 pulses	1585.51±65.27 ^b	2422.07±137.58 ^{ab}	0.2559±0.06 ^b	5.59±1.07 ^c	0.9710
6.5 kV/cm – 500 pulses	1831.90±49.09 ^c	2586.00±95.00 ^b	0.1529±0.04 ^a	3.17±1.28 ^b	0.9045
6.5 kV/cm – 1500 pulses	2292.50±25.15 ^d	2985.98±53.38 ^c	0.1183±0.01 ^a	0.00 ^a	0.9934

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξέργαστο

Πίνακας 4.4.2η: Παράμετροι του κλασματικού μοντέλου 1ης τάξης 3.5, η αρχική συγκέντρωση c_0 , η τελική συγκέντρωση c_t , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης k στις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ για χρόνο επεξεργασίας 5 min για τις πρωτεΐνες και ο χρόνος εκχύλισης που τα επεξεργασμένα δείγματα θα αποκτήσουν το 98% της συγκέντρωσης που έχει το control στο τέλος της εκχύλισης

Συνθήκες επεξεργασίας	Παράμετροι				
	C_0 (mg/L)	C_t (mg/L)	k (s ⁻¹)	t (min)	R^2
Control	1084.10±213.83 ^a	3739.10±458.18 ^a	0.0740±0.02 ^a	60 ^c	0.9703
6.5 kV/cm – 200 pulses	3231.00±153.86 ^b	4591.00±366.87 ^{ab}	0.0611±0.02 ^a	5.21±2.03 ^b	0.9260
6.5 kV/cm – 500 pulses	3509.00±136.1 ^b	5119.00±246.9 ^b	0.0355±0.01 ^a	2.29±1.92 ^b	0.9598
6.5 kV/cm – 1500 pulses	3562.89±216.80 ^b	4812.13±457.65 ^b	0.1945±0.09 ^b	0 ^a	0.8708

Τα γράμματα στον εκθέτη δηλώνουν τη στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0.05$) της αύξησης της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων μεταξύ των επεξεργασμένων δειγμάτων, μεταξύ τους, αλλά και σε σύγκριση με το ανεπεξέργαστο

Από τους πίνακες 4.4.2ζ και 4.4.2η επιβεβαιώνεται η επίδραση της επεξεργασίας με 6.5 kV/cm στην ενίσχυση της εκχυλισιμότητας των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών.

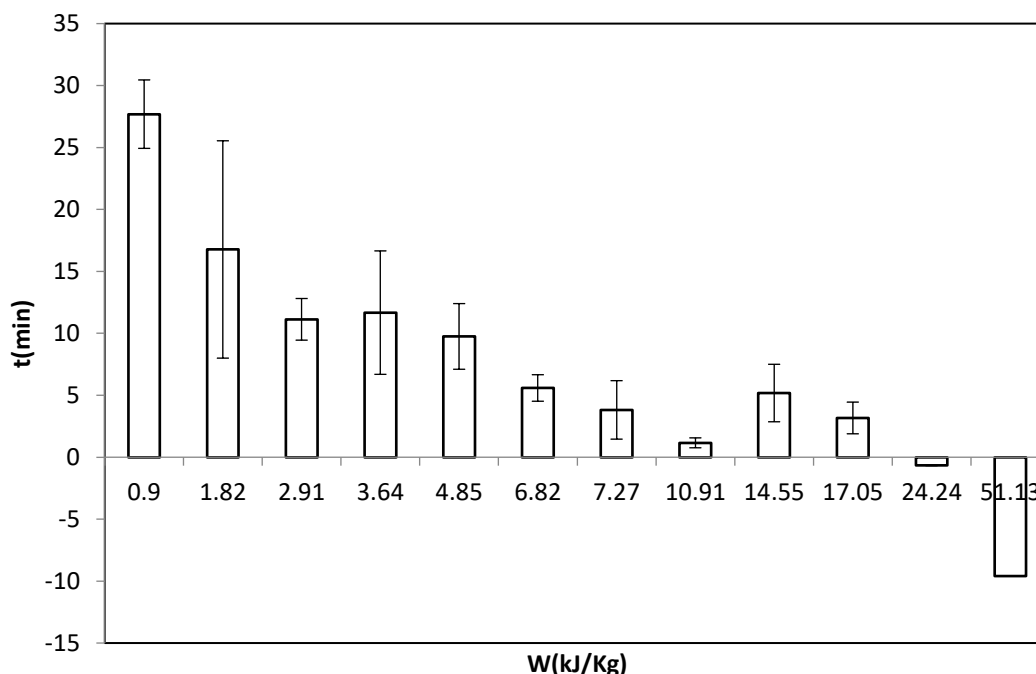
Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι η αρχική συγκέντρωση C_0 που έχουν τα δείγματα σε χρόνο $t=0$ της εκχύλισης παρουσιάζει σημαντική αύξηση όσο αυξάνεται ο αριθμός των παλμών ($p < 0.05$). Παρατηρείται ότι στην πιο έντονη συνθήκη ΠΗΠ (6.5 kV/cm – 1500 pulses) η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων χαρακτηρίζεται από αύξηση 59,61% και η συγκέντρωση των πρωτεϊνών από 228,6% σε σχέση με το ανεπεξέργαστο δείγμα αντίστοιχα. Στην εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων, ο χρόνος εκχύλισης για το με την εντονότερη συνθήκη ΠΗΠ επεξεργασμένο δείγμα μηδενίστηκε. Ο χρόνος εκχύλισης των πρωτεϊνών μειώθηκε σημαντικά στην πιο έντονη συνθήκη ΠΗΠ, αποκτώντας τη συγκέντρωση του ανεπεξέργαστου δείγματος μετά τα 60 λεπτά εκχύλισης σε χρόνο 0,29 min. Το μεγαλύτερο ποσοστό της συνολικής

περιεκτικότητας πρωτεϊνών (56.25%) εκχυλίστηκε από το επεξεργασμένο με 6.5 kV/cm – 500 pulses δείγμα.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα είναι φανερό πως η επεξεργασία με ΠΗΠ στην ξηραμένη ελαιοπυρήναενισχύει σημαντικά την εκχύλιση των ενδοκυτταρικών του συστατικών. Όλα τα επεξεργασμένα με ΠΗΠ δείγματα χαρακτηρίστηκαν από αύξηση της συγκέντρωσης των φαινολικών τους ενώσεων και των πρωτεϊνών τους στο χρόνο $t=0$, αλλά και κατά τη λήξη της εκχύλισης, ενώ απέδωσαν σε πολύ μικρό χρόνο την συγκέντρωση που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης. Το γεγονός αυτό ήταν αρκετά αναμενόμενο, αφού τα δείγματα είχαν αρκετά υψηλή αρχική συγκέντρωση, οπότε ο χρόνος για να φτάσουν την μέγιστη ελαττώθηκε. Η αύξηση του αριθμού των παλμών φαίνεται να οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης των μετρούμενων συστατικών, γεγονός που επιβεβαιώνεται για κάθε τιμή έντασης των ηλεκτρικών πεδίων. Η τιμή της έντασης του πεδίου για ίδιο αριθμό παλμών προκαλεί σημαντικές διαφορές στα αποτελέσματα, παρατηρώντας τόσο τις τιμές των συγκεντρώσεων των δεικτών όσο και την % αύξηση των συγκεντρώσεων αυτών σε σχέση με το ανεπεξέργαστο δείγμα που προκύπτουν από επεξεργασία με ίδιο αριθμό παλμών αλλά μεγαλύτερη ένταση ηλεκτρικού πεδίου.

Πίνακας 3.4.2θ: Αντιστοίχιση των συνθηκών επεξεργασίας με ΠΗΠ του ξηρού στερεού παραπροϊόντος με την τιμή της ενέργειας που καταναλώθηκε κατά την επεξεργασία

E (kV/cm)	Pulses	Energy (kJ/Kg)
1	1500	0.9
1	3000	1.82
3	800	2.91
1	6000	3.64
5	500	4.85
6.5	200	6.82
3	2000	7.27
3	3000	10.91
5	1500	14.55
6.5	500	17.05
5	2500	24.24
6.5	1500	51.13



Διάγραμμα 4.4.2.5: Χρόνος εκχύλισης, στον οποίο τα επεξεργασμένα με ΠΗΠ δείγματα απέδωσαν τη συγκέντρωση είτε φαινολικών ενώσεων είτε πρωτεϊνών που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα ύστερα από 60 min εκχύλισης. Για κάθε δείγμα λαμβάνεται υπόψη ο μεγαλύτερος χρόνος εκχύλισης είτε των φαινολικών ενώσεων είτε των πρωτεϊνών

Στο παραπάνω διάγραμμα γίνεται σύγκριση της επίδρασης των συνθηκών επεξεργασίας με ΠΗΠ στη μείωση του χρόνου εκχύλισης των ενδοκυτταρικών συστατικών του ξηραμένου στερεού υπολείμματος ελαιουργίας. Για κάθε συνθήκη επιλέχθηκε το συστατικό (φαινολικές ενώσεις ή πρωτεΐνες) με το μεγαλύτερο χρόνο εκχύλισης. Είναι φανερό πως οι εντονότερες συνθήκες επεξεργασίας (υψηλότερη τιμή ενέργειας) προκάλεσαν μεγαλύτερη μείωση του χρόνου εκχύλισης των ενδοκυτταρικών συστατικών. Τη μέγιστη μείωση προκάλεσαν οι συνθήκες με την υψηλότερη τιμή ενέργειας, δηλαδή 24.24 kJ/Kg και 51.13 kJ/Kg, που αντιστοιχούν σε συνθήκες επεξεργασίας με 5 kV/cm-2500 pulses και 6.5 kV/cm-1500 pulses αντίστοιχα. Οι επεξεργασία με ΠΗΠ στις δύο αυτές εντονότερες συνθήκες φαίνεται να οδήγησαν σε χρόνο εκχύλισης με αριθμητική τιμή μικρότερη του μηδενός, Το αποτέλεσμα αυτό σημαίνει πως τα επεξεργασμένα με τις συνθήκες αυτές δείγματα απέδωσαν στο εκχύλισμα την επιθυμητή συγκέντρωση πριν το χρόνο $t=0$ της εκχύλισης και συγκεκριμένα 0.67 min και 9.6 min πριν την έναρξη της εκχύλισης για τις δύο συνθήκες αντίστοιχα. Πειράματα επεξεργασίας με ΥΠ στην ελαιοπυρήνα έχουν πραγματοποιηθεί και από τους Alakbarian et al, 2011. Στην μελέτη αυτή η επεξεργασία με ΥΠ πραγματοποιείται σε πολύ χαμηλές τιμές πίεσης, καθώς ο βασικός παράγοντας ενίσχυσης της εκχύλισης είναι η θερμοκρασία, ενώ η εκχύλιση πραγματοποιείται για 120 min. Η μελέτη της παρούσας διπλωματικής, εξέτασε την επίδραση της ΥΠ σε πολλές διαφορετικές συνθήκες πίεσης και χρόνου επεξεργασίας, χωρίς την αύξηση της θερμοκρασίας, κάνοντας την επεξεργασία πιο οικονομική και εμποδίζοντας την υποβάθμιση των πρωτεϊνών. Ταυτόχρονα η επεξεργασία με ΥΠ των δειγμάτων σε τόσες διαφορετικές συνθήκες δημιούργησε μια πιο σφαιρική εικόνα γύρω από την επίδραση της τεχνολογίας αυτής στην ελαιοπυρήνα και

έδωσε τη δυνατότητα εύρεσης του βέλτιστου τρόπου επεξεργασίας με στόχο την αριστοποίηση της εκχύλισης των θρεπτικών ενδοκυτταρικών συστατικών της πάστας. Επιπλέον, στην μελέτη των Alakbarian et al,2011, η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών ενώσεων παρουσιάζει αύξηση κοντά στο 10%, ενώ στη μελέτη της παρούσας διπλωματικής η αύξηση είναι σχεδόν σε κάθε συνθήκη πάνω από 100% και μάλιστα από το χρόνο $t=0$ της εκχύλισης. Επίσης, στην παρούσα διπλωματική επιτεύχθηκε η ελαχιστοποίηση του χρόνου εκχύλισης, ενώ βάσει των αποτελεσμάτων των Alakbarian et al,2011, ο διαλύτης που χρησιμοποιείται έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα αιθανόλης, γεγονός που τον καθιστά ακατάλληλο τόσο λόγω κόστους, όσο και λόγω απόδοσης της εκχύλισης, όπως αποδείχτηκε σε προηγούμενη πειραματική ενότητα (διαγράμματα 6.2.1α,β,γ)

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι στα αποτελέσματα δεν αναφέρθηκαν οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων των καροτενίων, καθώς η επεξεργασία με ΥΠ και ΠΗΠ δεν προκάλεσε αύξηση στην περιεκτικότητά τους, η οποία στο τέλος της εκχύλισης έχει τιμή περίπου 150 mg/100 g.

Πειράματα με επεξεργασία του ελαιοπυρήνα με μη θερμικές μεθόδους, στοχεύοντας στην ενίσχυση της εκχύλισης, έχουν πραγματοποιηθεί από τους Goldsmith et al, 2017, Habbibi et al, 2018 και Rosello-Sotto et al, 2015. Οι Goldsmith et al,2017 πραγματοποίησαν επεξεργασία με υπερήχους, ώστε να ενισχυθεί η εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων, οι Habbibi et al,2018 πραγματοποίησαν επεξεργασία με μικροκύματα με στόχο την εκχύλιση της υδροξυτυροσόλης και της ελευρωπαΐνης, ενώ οι Rosello-Sotto et al,2015 έκαναν σύγκριση της επεξεργασίας με ΠΗΠ και με ηλεκτρικές εκκενώσεις υψηλής τάσης, με στόχο την εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών του ελαιοπυρήνα. Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποίησε σε βάθος μελέτη της επίδρασης των ΠΗΠ στο στερεό παραπροϊόν, κάτι το οποίο δεν είχε συμβεί στις μελέτες των Goldsmith et al,2017 και Habbibi et al,2018 που ασχολήθηκαν με διαφορετικές τεχνολογίες. Επιπλέον, από τα αποτελέσματα των Goldsmith et al,2017 φαίνεται πως η αύξηση των φαινολικών ενώσεων είναι της τάξεως των 20-25%, ενώ στην παρούσα διπλωματική επιτεύχθηκε αύξηση μεγαλύτερη από 100% στις περισσότερες συνθήκες επεξεργασίας. Επιπλέον στις μελέτες αυτές δεν μετρήθηκε η συγκέντρωση των πρωτεϊνών, ούτε μελετήθηκε η επίδραση των τεχνολογιών αυτών στις φαινολικές ενώσεις. Παρόλο που η ελαιοπυρήνα δεν αποτελεί πηγή πρωτεϊνών, στην παρούσα διπλωματική θεωρήθηκε σημαντικό να προσδιοριστούν, ώστε να προταθεί η βέλτιστη δυνατή αξιοποίησή της. Η μελέτη των Rosello-Sotto et al,2015, στην οποία βασίστηκε μέρος της πειραματικής διαδικασίας της παρούσας διπλωματικής, δεν περιλαμβάνει πειράματα σε πολλές διαφορετικές συνθήκες, καθώς επικεντρώνεται κυρίως στη σύγκριση των δύο τεχνολογιών. Επιπλέον, βάσει των αποτελεσμάτων της μελέτης αυτής, η επεξεργασία με τις τεχνολογίες αυτές δεν προκάλεσε την αύξηση των συγκεντρώσεων των ενδοκυτταρικών συστατικών, που επιτεύχθηκε στην παρούσα διπλωματική. Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί πως στην διπλωματική αυτή, η επεξεργασία με ΥΠ και ΠΗΠ πραγματοποιήθηκε σε διάφορα στάδια της ελαιουργίας, ενώ πραγματοποιήθηκε και σε ξηραμένο ελαιοπυρήνα. Όπως έχει προαναφερθεί, η ξήρανση πραγματοποιήθηκε με στόχο την αύξηση της διατηρησιμότητας του στερεού υπολείμματος.

Κεφάλαιο 5 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική μελετήθηκε η επίδραση της επεξεργασίας με ΥΠ και ΠΗΠ στο στερεό παραπροϊόν της ελαιουργίας. Συγκεκριμένα, συλλέχθηκε η ελαιοπυρήνα σε διάφορα στάδια της διεργασίας παραγωγής ελαιόλαδου και επεξεργάστηκε με ΥΠ και ΠΗΠ σε διάφορες συνθήκες. Στόχος ήταν η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών επεξεργασίας στις οποίες επιτυγχάνεται η ταχύτερη εκχύλιση της μέγιστης δυνατής συγκέντρωσης των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιοπυρήνα. Τα συστατικά των οποίων οι συγκεντρώσεις μετρήθηκαν ήταν οι φαινολικές ενώσεις, οι πρωτεΐνες και τα καροτένια, ενώ μετρήθηκε και η αντιοξειδωτική δράση. Τα αποτελέσματα αυτά περιγράφηκαν από μαθηματικό μοντέλο 1^{ης} τάξης τριών παραμέτρων. Υπολογίστηκε ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης των φαινολών και των πρωτεϊνών και προσδιορίστηκε ο χρόνος που η εκχύλιση των επεξεργασμένων δειγμάτων απέδωσε το 98% της συγκέντρωσης που απέδωσαν τα ανεπεξέργαστα δείγματα στο τέλος της εκχύλισης.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε επεξεργασία στην ελαιοπυρήνα πριν τη μάλαξη σε συνθήκες ΥΠ 200 MPa, 20 min και 600 MPa, 5 min και συνθήκες ΠΗΠ 0.5 και 1.5 kV σε 300 παλμούς. Οι συνθήκες αυτές επιλέχθηκαν, καθώς έχει βρεθεί σε προηγούμενη μελέτη ότι είναι αυτές που έχουν τη μεγαλύτερη επίδραση στην απόδοση και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του ελαιόλαδου. Το πείραμα επιβεβαιώθηκε, ενώ προσδιορίστηκαν τα συστατικά του στερεού υπολείμματος. Αποδείχτηκε ότι οι προεπεξεργασίες με ΥΠ και ΠΗΠ οδήγησαν σε μείωση της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων του ελαιοπυρήνα, γεγονός που αποδίδεται στην παράσυρσή τους στο ελαιόλαδο στο στάδιο της φυγοκέντρωσης, το οποίο εμφάνισε αύξηση στη συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών. Αντιθέτως, οι προεπεξεργασίες αυτές οδήγησαν σε αύξηση της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών, οι οποίες ως αυστηρά υδατοδιαλυτές δεν παρασύρθηκαν στο έλαιο. Έπειτα εξετάστηκε η επιρροή της θερμοκρασίας μάλαξης στη σύσταση του στερεού υπολείμματος. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε ανεπεξέργαστα δείγματα που υπέστησαν μάλαξη για 30 min σε θερμοκρασίες 15, 30 και 40 °C. Έχει αποδειχτεί ότι οι συνθήκες μάλαξης των 30 °C για 30 min είναι οι βέλτιστες ως προς την ποιότητα του ελαιόλαδου, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και από τις μετρήσεις στο παραπροϊόν. Στις συνθήκες αυτές οι συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων και πρωτεϊνών ήταν μέγιστες, όπως μέγιστη ήταν και η αντιοξειδωτική δράση. Για το λόγο αυτό όλα τα δείγματα υπέστησαν μάλαξη σε αυτές τις συνθήκες.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με στόχο την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών εκχύλισης. Πραγματοποιήθηκε εκχύλιση στερεού – υγρού ανεπεξέργαστων δειγμάτων σε υδροαλκοολικό διάλυμα με περιεκτικότητες σε αιθανόλη 0, 25, 50 και 70%. Αποδείχτηκε ότι ο διαλύτης με περιεκτικότητα σε αιθανόλη 50% εκχύλισε την μέγιστη συγκέντρωση σε φαινολικές ενώσεις και πρωτεΐνες, ενώ τα εκχυλίσματα αυτά είχαν τη μέγιστη αντιοξειδωτική δράση. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση διάρκειας 120 min ανεπεξέργαστου δείγματος με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης του χρόνου εκχύλισης στις προς μέτρηση ενώσεις και φάνηκε πως μετά τα 60 min οι συγκεντρώσεις των δεικτών του ελαιοπυρήνα αποκτούν σταθερή τιμή. Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της θέρμανσης στην εκχύλιση. Πραγματοποιήθηκε εκχύλιση σε θερμοκρασία δωματίου και υπό θέρμανση στους 40 και τους 60 °C και επιβεβαιώθηκε πως ενώ η θέρμανση δεν έχει θετική επίδραση στη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων και της αντιοξειδωτικής δράσης, αλλά οδηγεί σε σημαντική υποβάθμιση των πρωτεϊνών, λόγω

μετουσίωσης τους. Με βάση τα παραπάνω επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί εκχύλιση στα δείγματα σε διάλυμα αιθανόλης – νερού περιεκτικότητας 50% με διάρκεια 60 min σε θερμοκρασία δωματίου.

Στη επόμενη ενότητα μελετήθηκε η επίδραση των δυο τεχνολογιών ΥΠ και ΠΗΠ ως προεπεξεργασίες της εκχύλισης των ενδοκυτταρικών συστατικών από το στερεό υπόλειμμα απευθείας μετά την φυγοκέντρηση (νωπός ελαιοπυρήνας) και ύστερα από ξήρανση της υπό κενό (ξηραμένος ελαιοπυρήνας).

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε επεξεργασία με ΥΠ σε διάφορες τιμές πίεσης (100-600 MPa) και χρόνους επεξεργασίας (0-40 min) και ΠΗΠ σε διάφορες εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου (0.7-1.5 kV/cm) και για διάφορους παλμούς (0-5000) στο νωπό παραπροϊόν (αμέσως μετά την φυγοκέντρηση).

Με βάση τα πειράματα αποδείχτηκε ότι η επίδραση της ΥΠ στη νωπή ελαιοπυρήνα ήταν πολύ θετική ως προς την εκχύλιση των δεικτών της. Η αύξηση της τιμής της πίεσης, αλλά και του χρόνου εφαρμοζόμενης πίεσης, φάνηκε να ενισχύει την εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του στερεού υπολείμματος, και κυρίως των πρωτεϊνών. Τα επεξεργασμένα δείγματα χαρακτηρίστηκαν από έντονη αύξηση της συγκέντρωσης των φαινολικών τους ενώσεων και των πρωτεϊνών τους. Η αντιοξειδωτική τους ισχύς ακολούθησε την τάση της συγκέντρωσης των φαινολών, οι οποίες αποτελούν την κύρια αντιοξειδωτική ουσία του παραπροϊόντος. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται από το κλασματικό μοντέλο 1^{ης} τάξης και τις παραμέτρους του. Συγκεκριμένα η συγκέντρωση C_0 , που είναι η συγκέντρωση των δεικτών του παραπροϊόντος στο χρόνο $t=0$ της εκχύλισης, σε κάθε τιμή πίεσης εμφάνισε αύξηση, με αύξηση του χρόνου επεξεργασίας. Στα επεξεργασμένα δείγματα με την εντονότερη συνθήκη ΥΠ, η αρχική συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων ήταν πάνω από 2 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το ανεπεξεργαστο δείγμα. Όσον αφορά τις πρωτεΐνες, η αρχική συγκέντρωση παρουσίασε πολύ έντονη αύξηση, ενώ για τα δείγματα που υπέστησαν επεξεργασία με τιμή πίεσης μεγαλύτερη από 200 MPa για τα μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα η αρχική συγκέντρωση των πρωτεϊνών ήταν σχεδόν 5 φορές μεγαλύτερη. Η επίδραση αυτή φαίνεται και από τη μείωση του χρόνου εκχύλισης, δηλαδή του χρόνου στον οποίο το επεξεργασμένο δείγμα αποκτά το 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα ύστερα από 60 min εκχύλισης. Οι πιο έντονες συνθήκες επεξεργασίας, δηλαδή αυτές με το μεγαλύτερο χρόνο εφαρμοζόμενης πίεσης, μείωσαν το χρόνο εκχύλισης της επιθυμητής συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων σε λιγότερο από 5 min και των πρωτεϊνών σε λιγότερο από 1 min. Για κάθε συνθήκη πίεσης, πραγματοποιήθηκε σύγκριση του συνολικού πειραματικού χρόνου, στον οποίο τα επεξεργασμένα δείγματα απέδωσαν την επιθυμητή συγκέντρωση των συστατικών τους, λαμβάνοντας υπόψη για κάθε δείγμα το συστατικό με το μεγαλύτερο χρόνο εκχύλισης. Παρατηρήθηκε πως η ελαχιστοποίηση του συνολικού πειραματικού χρόνου επιτεύχθηκε με επεξεργασία των δειγμάτων με ΥΠ σε χρόνο 5-10min για κάθε τιμή εφαρμοζόμενης πίεσης. Επιπλέον, εξετάζοντας τόσο τα πειραματικά αποτελέσματα, όσο και την παράμετρο C_i του μαθηματικού μοντέλου 1^{ης} τάξης, δηλαδή την συγκέντρωση των συστατικών των δειγμάτων στα 60 min εκχύλισης, παρατηρείται ότι η αύξηση του χρόνου εφαρμοζόμενης πίεσης πάνω από 10 min οδηγεί τις τιμές των συγκεντρώσεων των δεικτών του ελαιοπυρήνα, και κυρίως των φαινολικών ενώσεων, να αποκτούν μια τιμή-πλατό, να αποκτούν μια τιμή-πλατό, η οποία υφίσταται αμελητέες μεταβολές ανάμεσα στα επεξεργασμένα με ΥΠ σε διαφορετικούς χρόνους δείγματα, κατά την πρόοδο της εκχύλισης. Η επεξεργασία με τιμή πίεσης άνω των 400 MPa φάνηκε να οδηγεί σε ασθενέστερη ενίσχυση της εκχύλισης των πρωτεϊνών σε σχέση με την

επεξεργασία με 100 και 200 MPa. Το αποτέλεσμα αυτό αποδίδεται στην μετουσίωση των πρωτεϊνών λόγω της υψηλής πίεσης, η οποία μετουσίωση ενδέχεται να παρεμποδίζει την εκχύλιση. Επίσης, πραγματοποιήθηκε πείραμα εξαγωγής του εναπομείναντος ελαίου από τα επεξεργασμένα με ΥΠ δείγματα. Παρατηρήθηκε πως η επεξεργασία με ΥΠ προκάλεσε αύξηση της απόδοσης σε σχέση με το ανεπεξέργαστο δείγμα, ενώ η αύξηση του χρόνου επεξεργασίας οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης με τις εντονότερες συνθήκες να προκαλούν διπλασιασμό της απόδοσης. Συγκεκριμένα, τα δείγματα που υπέστησαν επεξεργασία με 600 MPa για χρόνο πάνω από 15 min εμφάνισαν απόδοση περίπου 8%, ενώ τα επεξεργασμένα με 200MPa-40min δείγματα χαρακτηρίστηκαν από απόδοση άνω των 8%.

Όμοια, έντονη επίδραση στην νωπή ελαιοπυρήναίχε και η επεξεργασία με ΠΗΠ. Όσο πιο έντονη ήταν η συνθήκη, δηλαδή όσο μεγαλύτερος ήταν ο αριθμός παλμών, τόσο μεγαλύτερη ήταν η επίδραση στα συστατικά του παραπροϊόντος. Τα επεξεργασμένα δείγματα παρουσίασαν έντονη αύξηση της συγκέντρωσης των φαινολικών τους ενώσεων και των πρωτεϊνών τους. Η επίδραση των ΠΗΠ στη συγκέντρωση των πρωτεϊνών φαίνεται να είναι εντονότερη σε σχέση με τις φαινόλες. Η αντιοξειδωτική δράση των δειγμάτων ακολουθεί την τάση της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων, οι οποίες όπως προαναφέρθηκε αποτελούν το βασικό αντιοξειδωτικό συστατικό του δείγματος. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από τις παραμέτρους του κλασματικού μοντέλου 1^{ης} τάξης. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση C₀ για τις φαινολικές ενώσεις είναι 4 φορές μεγαλύτερη στα δείγματα που επεξεργάστηκαν με το μεγαλύτερο αριθμό παλμών, ενώ όσον αφορά τις πρωτεΐνες η συγκέντρωση αυτή είναι 5 φορές μεγαλύτερη στο δείγμα που υπέστη επεξεργασία με 1.5 kV/cm-2000pulses και πάνω από δεκαπλάσια στο δείγμα που υπέστη επεξεργασία με 0.7 kV/cm-5000pulses. Η θετική επίδραση των ΠΗΠ φαίνεται και από την σημαντική μείωση του χρόνου εκχύλισης, δηλαδή του χρόνου που το επεξεργασμένο δείγμα έφτασε το 98% της συγκέντρωσης του ανεπεξέργαστου μετά από 60 min εκχύλισης. Το 1.5 kV/cm στις δύο εντονότερες συνθήκες παλμών ελάττωσε το χρόνο αυτό σε λιγότερο από 5 min και για τις φαινολικές ενώσεις και για τις πρωτεΐνες, ενώ τα 0.7 kV/cm στις τρεις εντονότερες συνθήκες επεξεργασίας οδήγησαν σε μηδενισμό του χρόνου αυτού, δηλαδή να αποδώσει το επεξεργασμένο δείγμα την επιθυμητή συγκέντρωση πριν την έναρξη της εκχύλισης. Επιπλέον, κυρίως όσον αφορά τις φαινολικές ενώσεις, η αύξηση του αριθμού των παλμών πάνω από 1500 φαίνεται να οδηγεί στις τιμές των συγκεντρώσεων των εκχυλισμάτων να αποκτούν τιμή πλατό. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τις παραπλήσιες τιμές της παραμέτρου C_t του μαθηματικού μοντέλου 1^{ης} τάξης. Αξίζει επίσης να σημειωθεί, ότι η παρόλη τη θετική επίδραση και των δύο τεχνολογιών, τα ΠΗΠ πλεονεκτούν έναντι της ΥΠ, καθώς και οι δύο τεχνολογίες ενίσχυσαν την εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών του παραπροϊόντος, αλλά με την τεχνολογία των ΠΗΠ αυτό επιτεύχθηκε με αμελητέο χρόνο επεξεργασίας και άρα με μικρότερη πειραματική διάρκεια. Επίσης, πραγματοποιήθηκε πείραμα εξαγωγής του εναπομείναντος ελαίου από τα επεξεργασμένα με ΠΗΠ δείγματα. Παρατηρήθηκε πως η επεξεργασία με ΠΗΠ προκάλεσε αύξηση της απόδοσης σε σχέση με το ανεπεξέργαστο δείγμα, ενώ η αύξηση του αριθμού των παλμών οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης με τις εντονότερες συνθήκες να προκαλούν διπλασιασμό της απόδοσης. Συγκεκριμένα, τα επεξεργασμένα με 0.7 kV/cm-5000pulses και με 1.5 kV/cm και αριθμό παλμών άνω των 800 δείγματα χαρακτηρίστηκαν από απόδοση της τάξεως του 8%.

Στην τελευταία ενότητα πειραμάτων πραγματοποιήθηκε επεξεργασία με ΥΠ σε διάφορες τιμές πίεσης (100-600 MPa) και χρόνους επεξεργασίας (0-40 min) και ΠΗΠ σε διάφορες εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου (1.0-6.5 kV/cm) και για διάφορους παλμούς (0-6000) στο ξηραμένο παραπροϊόν, ύστερα από ανάμιξη με το διαλύτη.

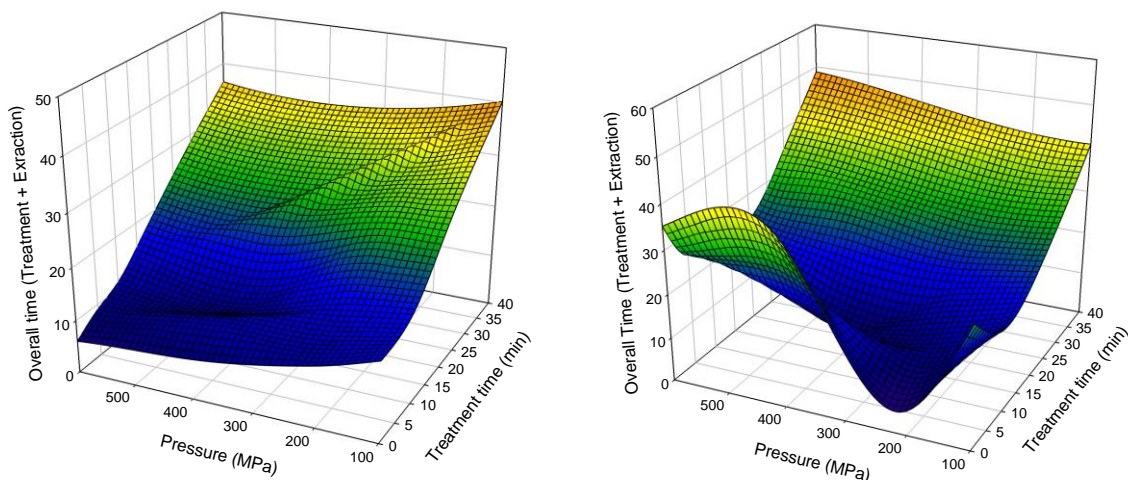
Η προεπεξεργασία με ΥΠ έχει σημαντική επίδραση στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών από το στερεό ξηραμένο παραπροϊόν της ελαιουργίας. Γενικά όσο πιο έντονες ήταν οι συνθήκες με ΥΠ (αύξηση εφαρμοζόμενης πίεσης και χρόνου) τόσο πιο θετικά ενισχυόταν η εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών σε απόδοση αλλά και μείωση του απαιτούμενου χρόνου της. Συγκεκριμένα όλα τα προεπεξεργασμένα με ΥΠ δείγματα εμφάνισαν σημαντικά μεγαλύτερη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων και πρωτεϊνών σε σχέση με το ανεπεξέργαστο δείγμα. Αυτή η τάση επιβεβαιώνεται και από την αντιοξειδωτική ικανότητα που προσδιορίστηκε για κάθε δείγμα. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αρκετά αναμενόμενο, καθώς η αντιοξειδωτική δράση του ελαιοπυρήνα καθορίζεται κυρίως από την παρουσία των φαινολών. Η αντιοξειδωτική ικανότητα των δειγμάτων έχει παρόμοια τάση με τις συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων. Αυτό επιβεβαιώθηκε και από τις παραμέτρους του 1^{ης} τάξεως κλασματικού μοντέλου που προσαρμόστηκε στα πειραματικά δεδομένα. Η προεπεξεργασία με ΥΠ αύξησε σημαντικά την αρχική συγκέντρωση C₀ που έχουν τα δείγματα σε όλες τις πιέσεις και χρόνους επεξεργασίας. Η αρχική συγκέντρωση C₀ των φαινολικών ενώσεων αύξησε πάνω από 50% σε κάθε εφαρμοζόμενη πίεση με χρόνο επεξεργασίας πάνω από 15 λεπτά. Η δε αρχική συγκέντρωση C₀ των πρωτεϊνών διπλασιάστηκε στις παραπάνω συνθήκες με ΥΠ. Επίσης παρατηρήθηκε ότι για όλα τα επεξεργασμένα με ΥΠ δείγματα ο χρόνος εκχύλισης μειώθηκε σημαντικά, γεγονός που είναι λογικό αφού όλα τα δείγματα ξεκίνησαν από υψηλή συγκέντρωση C₀ οπότε ο χρόνος για να φτάσουν την μέγιστη συγκέντρωση μειώθηκε. Ο χρόνος εκχύλισης για τα με ΥΠ επεξεργασμένα δείγματα (στις ακραίες συνθήκες) σχεδόν μηδενίστηκε καθώς από το πρώτο σχεδόν λεπτό εκχύλισης η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών ήταν ίση με την συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων για το ανεπεξέργαστο δείγμα μετά από 60 λεπτά εκχύλισης. Αξίζει να σημειωθεί πως ενώ η αύξηση της τιμής της πίεσης φαίνεται να έχει μια εμφανή θετική επίδραση στην εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων, δεν ισχύει πάντα το ίδιο και για τις πρωτεΐνες. Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζεται ο χρόνος, στον οποίο δείγματα που επεξεργάστηκαν σε όλες τις συνθήκες πίεσης για χρόνο 10 min, απέδωσαν το 98% της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών του ανεπεξέργαστου δείγματος μετά από 60 min εκχύλισης.

Πίνακας 5.1: Επίδραση της συνθήκης πίεσης κατά την επεξεργασία με ΥΠ στην ταχύτητα εκχύλισης των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών

Συνθήκη ΥΠ που υπέστη το δείγμα επεξεργασία για χρόνο 10 min	Χρόνος t(min) στον οποίο το επεξεργασμένο δείγμα απέδωσε το 98% της τελικής συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων του ανεπεξέργαστου δείγματος	Χρόνος t(min) στον οποίο το επεξεργασμένο δείγμα απέδωσε το 98% της τελικής συγκέντρωσης πρωτεϊνών του ανεπεξέργαστου δείγματος
100 MPa	6,97±1.15	8,75±5.71
200 MPa	5,38±0.86	1,83±0.98
400 MPa	0	19,03±0.06
600 MPa	1.28±1.29	20,61±17.90

Με βάση τον Πίνακα 5.1 είναι φανερό σε συνθήκες πίεσης άνω των 200 MPa, το επεξεργασμένο δείγμα αποδίδει την επιθυμητή συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων πριν το χρόνο t=0 της εκχύλισης. Αντίθετα, όσον αφορά τις πρωτεΐνες, το επεξεργασμένο δείγμα αποδίδει την επιθυμητή συγκέντρωση ύστερα από 20 min εκχύλισης, ενώ με επεξεργασία στα 200 MPa την αποδίδει σε χρόνο λίγο μικρότερο των 2 min. Το αποτέλεσμα αυτό αποδίδεται στο

γεγονός ότι η επεξεργασία σε υψηλές συνθήκες πίεσης μπορεί να προκληθεί μετουσίωση των πρωτεϊνών, η οποία να δράσει παρεμποδιστικά ως προς την εκχύλιση. Πραγματοποιήθηκε σύγκριση του συνολικού πειραματικού χρόνου που απαιτήθηκε, ώστε τα επεξεργασμένα με ΥΠ δείγματα να αποδώσουν την επιθυμητή συγκέντρωση των ενδοκυτταρικών τους συστατικών. Λαμβάνοντας υπόψη τελικά και το χρόνο επεξεργασίας με ΥΠ και τον χρόνο εκχύλισης (λήφθηκε υπόψη για κάθε συνθήκη ο μεγαλύτερος χρόνος εκχύλισης είτε πρωτεϊνών είτε φαινολικών ενώσεων) για κάθε δείγμα και συγκρίνοντας τον με τα 60 min εκχύλισης του ανεπεξεργαστου δείγματος παρατηρούμε ότι η βέλτιστη συνθήκη είναι τα 200MPa για 5 min και τα 400MPa για 10 min, καθώς φάνηκε ότι η ΥΠ από μόνη της αύξησε τόσο πολύ την αρχική συγκέντρωση C_0 των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών με αποτέλεσμα ο χρόνος εκχύλισης για να φτάσουν την μέγιστη συγκέντρωση να είναι πολύ μικρός. Ο δε συνολικός χρόνος εκχύλισης και επεξεργασίας για αυτές τις συνθήκες με ΥΠ ήταν συνολικά περίπου 12 min. Η επίδραση της τιμής και του χρόνου εφαρμοζόμενης πίεσης παρουσιάζονται αναλυτικά στα διαγράμματα 5.1α,β.



Διαγράμματα 5.1α,β: Επίδραση της τιμής πίεσης (MPa) και του χρόνου εφαρμοζόμενης πίεσης (min) στο συνολικό πειραματικό χρόνο που απαιτείται, ώστε τα επεξεργασμένα με ΥΠ δείγματα να φτάσουν τη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων (αριστερά) και πρωτεϊνών (δεξιά) που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα ύστερα από 60 min εκχύλισης

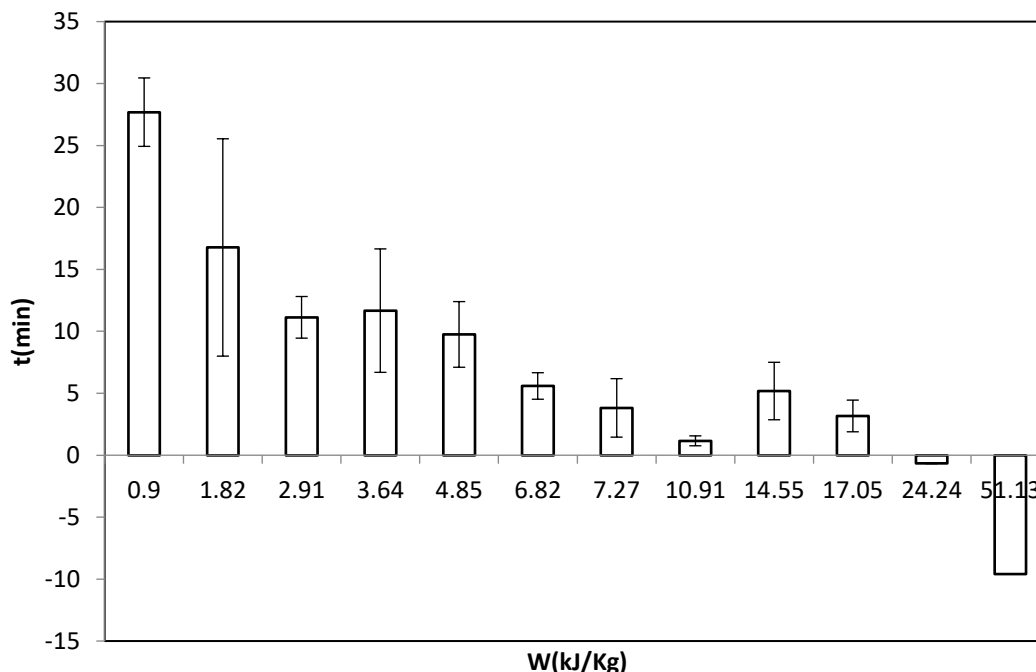
Βάσει των παραπάνω διαγραμμάτων επιβεβαιώνεται πως για την εκχύλισης της μέγιστης ποσότητας φαινολικών ενώσεων και πρωτεϊνών στον ελάχιστο δυνατό πειραματικό χρόνο, οι βέλτιστες συνθήκες επεξεργασίας με ΥΠ είναι 400MPa-10min και 200MPa-0min για το κάθε συστατικό αντίστοιχα. Επιπλέον, η επεξεργασία με ΥΠ στη νωπή ελαιοπυρήναφάνηκε να προκάλεσε μεγαλύτερη ενίσχυση στην εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιοπυρήνα, διότι η υγρή φάση του νωπού ελαιοπυρήνα θεωρήθηκε ότι εισχώρησε αποτελεσματικότερα στο εσωτερικό των κυττάρων.

Βάσει των αποτελεσμάτων φάνηκε ότι οι συγκεντρώσεις των δεικτών εμφάνισαν αύξηση με την προεπεξεργασία με ΠΗΠ. Συγκεκριμένα τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με ΠΗΠ σε πιο έντονες συνθήκες εμφάνισαν σημαντικές διαφορές στη συγκέντρωση των φαινολικών τους

ενώσεων, των πρωτεϊνών και της αντιοξειδωτικής τους δράσης τόσο σε σύγκριση με το ανεπεξεργαστο δείγμα, αλλά και μεταξύ τους. Η τάση της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων ήταν όμοια με την αντιοξειδωτική δράση, ενώ η επίδραση της επεξεργασίας στη εκχύλιση των πρωτεϊνών ήταν φανερά εντονότερη σε σχέση με τις φαινολικές ενώσεις. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώθηκαν και από το μαθηματικό μοντέλο 1^{ης} τάξης. Παρατηρώντας την αρχική συγκέντρωση C_0 , φαίνεται πως η αύξηση της έντασης των πεδίων, αλλά και του αριθμού των παλμών, προκάλεσε σημαντική αύξηση στην συγκέντρωση των δεικτών της πάστας σε χρόνο εκχύλισης $t=0$. Συγκεκριμένα, τα 6.5 kV/cm σε 1500 παλμούς αύξησαν την αρχική συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων του δείγματος κατά 59,61% και την αρχική συγκέντρωση των πρωτεϊνών κατά 228,6%. Αντίστοιχα αποτελέσματα προκύπτουν και για τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με 5 kV/cm σε 2500 παλμούς, τα οποία εμφάνισαν αύξηση της περιεκτικότητας των αρχικών φαινολικών ενώσεων περίπου 50% και ταυτόχρονα διπλασίασαν την περιεκτικότητα των αρχικών πρωτεϊνών. Επίσης, αξίζει να αναφερθεί πως ο χρόνος που τα επεξεργασμένα με ΠΗΠ δείγματα απέδωσαν στο εκχύλισμα το 98% της συγκέντρωσης των δεικτών του ανεπεξεργαστου δείγματος μειώνεται όσο οι συνθήκες επεξεργασίας γίνονται πιο έντονες, με βέλτιστες αυτές των με 6.5 kV/cm σε 1500 παλμούς και 5 kV/cm σε 2500 παλμούς, καθώς τα επεξεργασμένα με αυτή τη συνθήκη δείγματα απέδωσαν την επιθυμητή συγκέντρωση τόσο των φαινολικών ενώσεων όσο και των πρωτεϊνών πριν το χρόνο $t=0$ της εκχύλισης. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται από το παρακάτω διάγραμμα.

Πίνακας 4.2: Αντιστοίχιση των συνθηκών επεξεργασίας με ΠΗΠ του ξηραμένου ελαιοπυρήνα με την ενέργεια που καταναλώθηκε κατά την επεξεργασία

E (kV/cm)	Pulses	Energy (kJ/Kg)
1	1500	0.9
1	3000	1.82
3	800	2.91
1	6000	3.64
5	500	4.85
6.5	200	6.82
3	2000	7.27
3	3000	10.91
5	1500	14.55
6.5	500	17.05
5	2500	24.24
6.5	1500	51.13

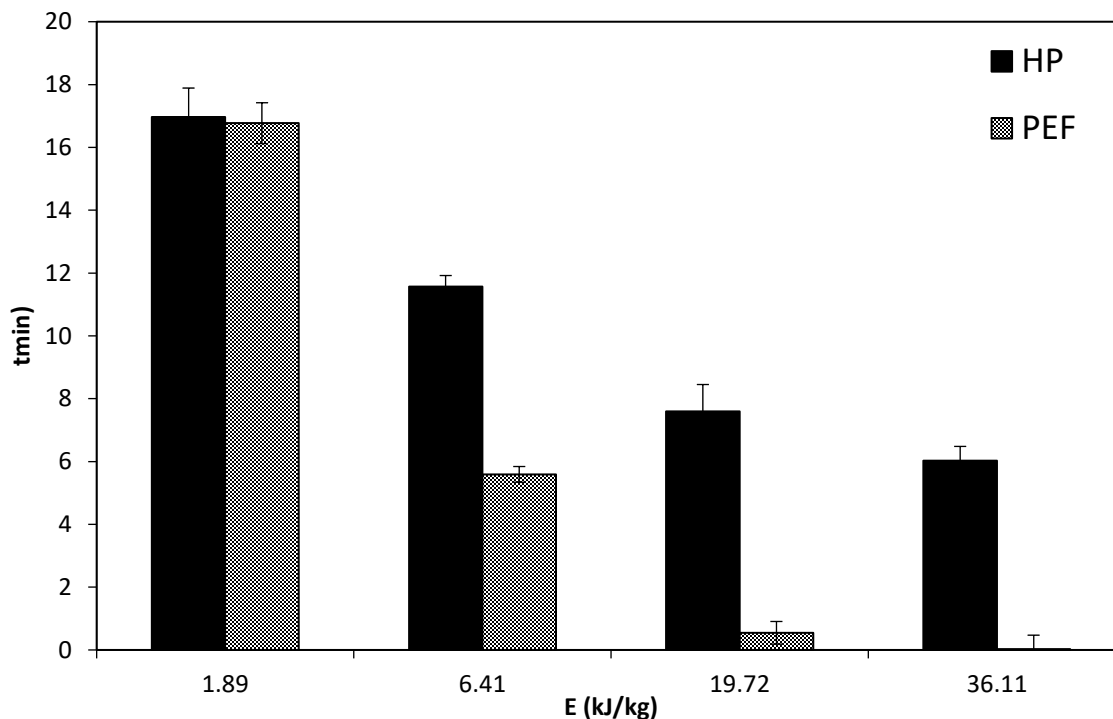


Διάγραμμα 5.2: Επίδραση της επεξεργασίας με ΠΗΠ στο ξηραμένο στερεό παραπροϊόν στο χρόνο, στον οποίο τα επεξεργασμένα με ΠΗΠ δείγματα απέδωσαν τη συγκέντρωση είτε φαινολικών ενώσεων είτε πρωτεϊνών που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα ύστερα από 60 min εκχύλισης. Για κάθε δείγμα λαμβάνεται υπόψη ο μεγαλύτερος χρόνος εκχύλισης είτε των φαινολικών ενώσεων είτε των πρωτεϊνών

Από το διάγραμμα 5.2 επιβεβαιώθηκε ότι οι εντονότερες συνθήκες επεξεργασίας με ΠΗΠ προκαλούν μεγαλύτερη ενίσχυση της εκχύλισης. Οι δύο εντονότερες συνθήκες φαίνεται να προκάλεσαν εκχύλιση των ενδοκυτταρικών συστατικών του ελαιοπυρήνα πριν το χρόνο $t=0$ της εκχύλισης, γεγονός που δικαιολογεί την αρνητική αριθμητική τιμή του χρόνου.

Επιπρόσθετα, καθώς το ποσοστό των πρωτεϊνών στον ελαιοκαρπο είναι χαμηλό, θεωρήθηκε σημαντικό να προσδιοριστεί η συνολική συγκέντρωση των πρωτεϊνών, ώστε να μπορεί να υπολογιστεί το ποσοστό των πρωτεϊνών που εκχυλίστηκαν από τα επεξεργασμένα με ΥΠ και ΠΗΠ δείγματα του στερεού παραπροϊόντος. Η συνολική συγκέντρωση των πρωτεϊνών βρέθηκε ίση με 9.1 g/100g ξ.β.. Το μέγιστο ποσοστό της συνολικής συγκέντρωσης πρωτεϊνών εκχυλίστηκε από τα επεξεργασμένα με 6.5 kV/cm-500 pulses και kV/cm-2500 pulses δείγματα και ήταν 56.25 και 59% αντίστοιχα. Επίσης, προσδιορίστηκε το ποσοστό των φαινολικών ενώσεων, το οποίο εκχυλίστηκε από τα ανεπεξέργαστα δείγματα μετά από 60 min, και βρέθηκε ίσο με 2.6 g GAE/100g ξ.β.

Όσον αφορά την ξηραμένη ελαιοπυρήναπραγματοποιήθηκε σύγκριση της επίδρασης της επεξεργασίας με ΥΠ και ΠΗΠ στη μείωση του συνολικού πειραματικού χρόνου απομόνωσης της επιθυμητής συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων. Η σύγκριση των δύο διεργασιών πραγματοποιήθηκε με βάση την ενέργεια που καταναλώθηκε κατά την επεξεργασία.



Διάγραμμα 5.3 : Σύγκριση της επίδρασης της επεξεργασίας με ΥΠ και ΠΗΠ στο συνολικό πειραματικό χρόνο απομόνωσης του 98% της συγκέντρωσης που αποδίδει το ανεπεξέργαστο δείγμα στο εκχύλισμα μετά από 60 min εκχύλισης.

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται πως η επεξεργασία με ΠΗΠ αποδείχθηκε πιο αποτελεσματική σε σχέση με την επεξεργασία με ΥΠ, καθώς στις εντονότερες συνθήκες (υψηλότερη τιμή ενέργειας) τα επεξεργασμένα με ΠΗΠ δείγματα απέδωσαν την επιθυμητή συγκέντρωση σε αμελητέο πειραματικό χρόνο. Επιπλέον, επιβεβαιώνεται πως και για τις δύο διεργασίες, οι εντονότερες συνθήκες επεξεργασίας προκαλούν μεγαλύτερη ενίσχυση της εκχύλισης και άρα μείωση του χρόνου εκχύλισης.

Επιπλέον, όσον αφορά την επεξεργασία του ξηραμένου παραπροϊόντος, τα ΠΗΠ φαίνεται να πλεονεκτούν έναντι της ΥΠ, διότι έχουν πολύ μικρό χρόνο επεξεργασίας, με αποτέλεσμα να μειώνεται σημαντικά ο συνολικός πειραματικός χρόνος.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, η ΥΠ και τα ΠΗΠ μπορούν να χαρακτηριστούν ως κατάλληλες τεχνολογίες για τη βελτιστοποίηση της αξιοποίησης του στερεού παραπροϊόντος της ελαιουργίας. Η επεξεργασία με ΥΠ φάνηκε να έχει μεγαλύτερη επίδραση στην εκχύλιση ενδοκυτταρικών συστατικών από την νωπή ελαιοπυρήνα σε σύγκριση με την ξηραμένη. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι η υγρή φάση της πάστας είναι δυνατόν να εισχωρήσει πιο αποτελεσματικά από το διαλύτη στο ενδοκυτταρικό περιβάλλον και να παρασύρει τις φαινόλες και τις πρωτεΐνες στο εξωκυτταρικό περιβάλλον. Το συμπέρασμα αυτό, και για τις δύο τεχνολογίες, βασίζεται στην παρατήρηση της % αύξησης των συγκεντρώσεων των φαινολικών ενώσεων και των πρωτεϊνών των επεξεργασμένων δειγμάτων. Τα επεξεργασμένα δείγματα νωπού ελαιοπυρήνα παρουσίασαν αύξηση και των δύο δεικτών πάνω από 100% για κάθε συνθήκη επεξεργασίας, κάτι που δεν ίσχυσε για τα δείγματα του ξηραμένου ελαιοπυρήνα.

Παρατηρώντας τα παραπάνω συμπεράσματα, η ενσωμάτωση των μεθόδων της ΥΠ και των ΠΗΠ στη βιομηχανία, με σκοπό την αξιοποίηση του στερεού υπολείμματος της ελαιουργίας, κρίνεται κατάλληλη. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι η χρήση των μεθόδων αυτών ως προεπεξεργασίες της συμβατικής εκχύλισης μπορεί να μειώσει σημαντικά τις ενεργειακές απαιτήσεις της διεργασίας αυτής, ενώ χαρακτηρίζεται από αυξημένη αποτελεσματικότητα ως προς την βέλτιστη αξιοποίηση του παραπροϊόντος και την απομόνωση των θρεπτικών και υψηλής προστιθέμενης αξίας του συστατικών σε υψηλότερη συγκέντρωση. Επιπλέον, όπως αποδείχτηκε, οι προεπεξεργασίες αυτές μείωσαν σημαντικά τους συνολικούς χρόνους εκχύλισης.

Όσον τη συνέχιση της σχετικής έρευνας προτείνεται η περαιτέρω μελέτη της επίδρασης των νέων τεχνολογιών στο στερεό παραπροϊόν της ελαιουργίας. Οι τεχνολογίες της ΥΠ και την ΠΗΠ, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν, επίσης, με στόχο την ελάττωση της περιεκτικότητας σε αιθανόλη του διαλύτη. Στόχος είναι να τεκμηριωθεί ότι αυτό μπορεί να επιτευχθεί με ταυτόχρονη διατήρηση της υψηλής απόδοσης της εκχύλισης σε ενδοκυτταρικά συστατικά, κάνοντας έτσι τη διεργασία ακόμα πιο συμφέρουσα οικονομικά και με πολύ χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις. Πέρα από τον προσδιορισμό των ολικών φαινολικών ενώσεων, θα μπορούσε να προσδιοριστεί η επίδραση της ΥΠ και των ΠΗΠ στην αύξηση της συγκέντρωσης επιμέρους φαινολικών ενώσεων, όπως ηελευρωπαΐνη, το καφεϊκό οξύ και η υδροξυτυροσόλης. Επιπλέον, θα μπορούσαν τα πειράματα που διεξήχθησαν στην παρούσα διπλωματική, να εφαρμοστούν για διαφορετικές ποικιλίες ελαιόκαρπων και να πραγματοποιηθεί σύγκριση των αποτελεσμάτων, ανάλογα με το είδος της ποικιλίας. Τα συστατικά που απομονώνονται από το παραπροϊόν θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν ως συμπληρώματα διατροφής, ως προσθήκη σε συσκευασμένα τρόφιμα, σε φαρμακευτικά προϊόντα και σε καλλυντικά. Επιπλέον, κρίνεται σημαντικό να διερευνηθεί η πιθανή αξιοποίηση του υγρού αποβλήτου που προκύπτει από την διεργασία παραγωγής ελαιολάδου με τριφασική φυγοκέντρωση και των φύλλων από τις ελιές που απομακρύνονται κατά το πλύσιμο με χρήση των διεργασιών της ΥΠ και των ΠΗΠ. Τέλος, προτείνεται να πραγματοποιηθεί χρήση της ΥΠ και των ΠΗΠ με στόχο την αξιοποίηση παραπροϊόντων που προκύπτουν και από άλλες διεργασίες παραγωγής τροφίμων, όπως οι φλούδες από φρούτα που προκύπτουν κατά την παραγωγή χυμών, το οκάρα, που είναι το παραπροϊόν που προκύπτει από την παραγωγή γάλακτος σόγιας, αλλά και του στερεού παραπροϊόντος που προκύπτει κατά την παραγωγή κρασιού, το οποίο είναι πλούσιο σε ανθοκυανίνες.

Βιβλιογραφία

Abenoza M., Benito M., Saldaña G., Álvarez I., Raso J., Sánchez-Gimeno A. C., Effects of Pulsed Electric Field on Yield Extraction and Quality of Olive Oil, *Food Bioprocess Technology*, Volume 6, pages 1367–1373 (2013)

Albuquerque J.A., Gonzalves J., Garcia D., Cegarra J., Agrochemical characterisation of 'alperujo', a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction, *Bioresource Technology* 91: 195–200 (2004)

Aliakbarian Bahar, Casazza Alessandro, Perego Patrizia, Valorization of olive oil solid waste using high pressure–high temperature reactor, *Food Chemistry* 128, pages 704–710 (2011)

Andreou V., Dimopoulos G., Alexandrakis Z., Katsaros G., Oikonomou D., Topfl S., Heinz V., Taoukis P., Shelf-life evaluation of virgin olive oil extracted from olives subjected to nonthermal pretreatments for yield increase, *Innovative Food Science & Emerging Technologies* (2016)

Andreou, V., Dimopoulos, G., Katsaros, G., & Taoukis, P. Comparison of the application of high pressure and pulsed electric fields technologies on the selective inactivation of endogenous enzymes in tomato products. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 38, 349–355 (2016)

Andrikopoulos, N.K, Kaliora , A.C. , Assimopoulou, A.N. , Papageorgiou, V.P. Inhibitory activity of minor polyphenolic and nonpolyphenolic constituents of olive oil against the in vitro LDL oxidation . *J. Medic. Food* 5, 1 – 7 (2002)

Angersbach A, Heinz V, Knorr D., Electrophysiological model of intact and processed plant tissues: cell disintegration criteria. *Biotechnol. Prog.* 15:753–62 (1999)

Araújo, M., Pimentel, F., Alves, R.C., Oliveira, M.B.P.P., Phenolic compounds from olive mill wastes: health effects, analytical approach and application as food antioxidants, *Trends in Food Science & Technology* (2015)

Baeta-Hall, L., Sa`a`gua, M.C., Bartolomeu, M.L., Anselmo, A.M., Rosa, M.F. Biodegradation of olive oil husks in composting aerated piles. *Bioresource Technology* 96 (1), 69–78. (2005)

Balasubramaniam V. M. (Bala), Martinez-Monteagudo S I., Gupta R., Principles and Application of High Pressure–Based Technologies in the Food Industry, *Annual Review of Food Science and Technology*, Volume 6, pages 1-28 (2015)

Balasubramaniam V. M., Barbosa-Cánovas G. V., Lelieveld H. L. M., High Pressure Processing of Food, Principles, Technology and Applications, Springer, pages 1-7 (2016)

Bouزيد Ourdia, Navarro David, Roche Marjolaine, Asther Michele, Haon Mireille, Delattre Michel, Lorquin Jean, Labat Marc, Asther Marcel, Lesage-Meessen Laurence, Fungal

enzymes as a powerful tool to release simple phenolic compounds from olive oil by-product, *Process Biochemistry* 40, pages 1855–1862 (2005)

Bradford Marion, A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding, *Reproduction Research Laboratories, Department of Biochemistry, University of Georgia, ANALYTICAL BIOCHEMISTRY* 72, 248-254 (1976)

Brand-Williams W., Cuvelier M.E., Berset C., Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity, *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 28.25-30 (1994)

Cardoso Susana M., Guyot Sylvain, Marnet Nathalie, Lopes-da-Silva Jose A., Renard Catherine MGC and Coimbra Manuel A., Characterization of phenolic extracts from olive pulp and olive pomace by electrospray mass spectrometry, *Journal of the Science of Food and Agriculture* 85:21–32 (2005)

Castro SM, Saraiva JA, Domingues FMJM, Delgadillo I Effect of mild pressure treatments and thermal blanching on yellow bell peppers (*Capsicum annuum* L.). *LWT Food Sci Technol* 44:363–369 (2011)

Cayuela, M.L., Bernal, M.P., Roig, A., Composting olive mill wastes and sheep manure for orchard use. *Compost Science and Utilization* 12 (2), 130–136. (2004)

Cegarra, J., Amor, J.B., Gonza´lvez, J., Bernal, M.P., Roig, A., Characteristics of a new solid olive-mill-by-product (“alperujo”) and its suitability for composting. In: Warman, P.R., Taylor, B.R. (Eds.), *Proceedings of the International Composting Symposium ICS99*, 1. CBA Press Inc., pp. 124–140. (2000)

Chalermchat, Y., Malangone, L., & Dejmek, P. Electroporabilization of apple tissue: Effect of cell size, cell size distribution and cell orientation. *Biosystems Engineering*, 105(3), 357–366 (2010)

Chowdhury Abu Khayer Md. Muktadirul Bari, Akratos Christos, Vayenas Dimitrios, Pavlou Stavros, Olive mill waste composting: A review, *International Biodeterioration & Biodegradation* 85, p. 108-119 (2013)

Christophorou Elias & Fokaides Paris, A review of olive mill solid wastes to energy utilization techniques, *Waste Management* (2016)

Cicero, A. F. G., Nascetti, S., López-Sabater, M. C., Elosua, R., Salonen, J. T., ... Nyyssönen, K. Changes in LDL Fatty Acid Composition as a Response to Olive Oil Treatment Are Inversely Related to Lipid Oxidative Damage: The EUROLIVE Study. *Journal of the American College of Nutrition*, 27(2), 314–320 (2008).

Cioffi, G., Pesca, M. S., De Caprariis, P., Braca, A., Severino, L., & De Tommasi, N. Phenolic compounds in olive oil and olive pomace from Cilento (Campania, Italy) and their antioxidant activity. *Food Chemistry*, 121(1), 105–111 (2010).

Colomer, R., Menendez, J.A., Mediterranean diet, olive oil and cancer *Clin. Transl. Oncol.* 8, 15 – 21 (2006)

Corrales Margarita, García Fernández Avelina, Butz Peter, Tauscher Bernhard, Extraction of anthocyanins from grape skins assisted by high hydrostatic pressure, *Journal of Food Engineering* Volume 90, Issue 4, Pages 415-421 (2009)

Corrales, M., Toepfl, S., Butz, P., Knorr, D., & Tauscher, B. Extraction of anthocyanins from grape by-products assisted by ultrasonics, high hydrostatic pressure or pulsed electric fields: A comparison. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 9(1), 85–91 (2008)

Delisi Riccardo, Ciriminna Rosaria, Arvati Stefano, Meneguzzo Francesco, Pagliaro Mario, Olive Biophenol Integral Extraction at a Two-Phase Olive Mill, *Journal of Cleaner Production* (2017)

Dimopoulos, G., Limnaios, A., Tsantes, M., Andreou, V., Taoukis, P. Nonthermal technologies for the valorization of yeast biomass. In *Proceedings of the International Non-thermal Processing Workshop*, 25-27, November 2018, Sorrento, Italy (2018)

Elez-Martínez, P., Aguiló-Aguayo, I., & Martín-Belloso, O. Inactivation of orange juice peroxidase by high-intensity pulsed electric fields as influenced by process parameters. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(1), 71–81 (2005)

Fernandez Garcia A, Butz P, Tauscher B Effects of high-pressure processing on carotenoid extractability, antioxidant activity, glucose diffusion, and water binding of tomato puree (*Lycopersicon esculentum* mill.). *J Food Sci* 66:1033–1038 (2001)

Folin Otto, Ciocalteu Vintila, ON TYROSINE AND TRYPTOPHANE DETERMINATIONS IN PROTEINS, *Biochemical Laboratory of Harvard Medical School, Boston* (1927)

Gachovska, T., Cassada, D., Subbiah, J., Hanna, M., Thippareddi, H., & Snow, D. Enhanced Anthocyanin Extraction from Red Cabbage Using Pulsed Electric Field Processing. *Journal of Food Science*, 75(6), E323–E329 (2010)

Griffiths Mansel, Walkling-Ribiero Markus, Pulsed Electric Field Processing of Liquid Foods and Beverages, *EMERGING TECHNOLOGIES FOR FOOD PROCESSING, SECOND EDITION*, Chapter 7, Edited by Da-Wen Sun, Elsevier Ltd., pages 117-140 (2005)

Goettel, M., Eing, C., Gusbeth, C., Straessner, R., & Frey, W. Pulsed electric field assisted extraction of intracellular valuables from microalgae. *Algal Research*, 2(4), 401–408 (2013)

Goldsmith D. Chloe, Vuong V. Quan, Stathopoulos E. Costas, Roach D. Paul, Scarlett J. Christopher, Ultrasound increases the aqueous extraction of phenolic compounds with high antioxidant activity from olive pomace, *LWT - Food Science and Technology* (2017)

Gunstone Frank D., *Vegetable Oils in Food Technology, Composition, Properties and Uses*, 2nd edition, Wiley – Blackwell (2011)

Guo Xingfeng, Han Dongmei, Xi Huping, Rao Lei, Liao Xiaojung, Wu Jihong, Extraction of pectin from navel orange peel assisted by ultra-high pressure, microwave or traditional heating: A comparison, *Carbohydrate Polymers* Volume 88, Issue 2, Pages 441-448 (2012)

Habibi Hossein, Mohammadi Abdorreza, Farhoodi Mehdi, Jazaeri Sahar, Application and Optimization of Microwave-Assisted Extraction and Dispersive Liquid–Liquid Microextraction

Followed by High-Performance Liquid Chromatography for the Determination of Oleuropein and Hydroxytyrosol in Olive Pomace, *Food Analytical Methods* 11:3078–3088 (2018)

Hernaez, A., Fernandez-Castillejo, S., Farras, M., Catalan, U., Subirana, I., Montes, R., ... Fito, M. Olive Oil Polyphenols Enhance High-Density Lipoprotein Function in Humans: A Randomized Controlled Trial. *Arteriosclerosis, Thrombosis, and Vascular Biology*, 34(9), 2115–2119 (2014).

Hulsheger, H., J. Potel, and E. G. Niemann, Killing of bacteria with electric pulses of high field strength. *Radiat. Environ. Biophys.* 20:53–65 (1981)

Jaeger, H., Schulz, M., Lu, P., Knorr, D., Adjustment of milling, mash electroporation and pressing for the development of a PEF assisted juice production in industrial scale. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 14 (0), 46-60. (2011)

Janositz, A., Noack, A.-K., & Knorr, D. Pulsed electric fields and their impact on the diffusion characteristics of potato slices. *LWT - Food Science and Technology*, 44(9), 1939–1945 (2011)

JEYAMKONDAN S., JAYAS D.S. and HOLLEY R.A., Pulsed Electric Field Processing of Foods: A Review, *Journal of Food Protection*, Vol. 62, No. 9, Pages 1088–1096 (1999)

Joanes Constantine, The Potential of Using Pulsed Electric Field (PEF) Technology as the Cell Disruption Method to Extract Lipid from Microalgae for Biodiesel Production, *International Journal of Renewable Energy Research* 5(2):598-621 (2015)

Jung Stephanie, High Pressure Processing of Food, Applications and Opportunities for Pressure- Assisted Extraction, Chapter 10, pages 173-182 (2016)

Jun Xi, Caffeine extraction from green tea leaves assisted by high pressure processing, *Journal of Food Engineering* Volume 94, Issue 1, Pages 105-109 (2009)

Keceli Turkan and Gordon Michael H., The antioxidant activity and stability of the phenolic fraction of green olives and extra virgin olive oil, *Journal of the Science of Food and Agruculture* 81: p.1391-1396 (2001)

Kiritsakis A. and Markakis P., OLIVE OIL: A REVIEW, Department of Food Science und Human Nutrition, Michigan State University, East Lansing, Michigan 48824, *Advances in Food Research*, Volume 31 (1987)

Lafka Theodora-Ioanna, Lazou Andriana E., Sinanoglou Vassilia J., Lazos Evangelos S., Phenolic and antioxidant potential of olive oil mill wastes, *Food Chemistry* 125, pages 92–98 (2011)

Lebovka, N. I., Shynkaryk, N. V., & Vorobiev, E. Pulsed electric field enhanced drying of potato tissue. *Journal of Food Engineering*, 78(2), 606–613 (2007)

Lebovka, N. I., Praporscic, I., & Vorobiev, E. Effect of moderate thermal and pulsed electric field treatments on textural properties of carrots, potatoes and apples. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 5(1), 9–16 (2004)

Lichtenthaler Harmut K., Chlorophylls and carotenoids: pigments of photosynthetic biomembranes. *Methods in Enzymology*, 148(C), 350–382 (1987)

- Lopez, N., Puertolas, E., Condo, S., Raso, J., Ignacio A., Enhancement of the solid-liquid extraction of sucrose from sugar beet (*Beta vulgaris*) by pulsed electric fields. *LWT e Food Science and Technology* 42 (10), 1674-1680 (2009)
- Machowetz , A. , Poulsen , H.E. , Gruendel , S. , Weimann , A. , Fito , M. ,Marrugat, J. , de la Torre, R. , Salonen, J.T. , Nyssonen, K. , Mursu, J. ,Nascetti , S. , Gaddi , A. , Kiesewetter , H. , Baumler , H. , Selmi , H. , Kaikkonen , J. , Zunft , H.J. , Covas , M.I. , Koebnick , C.. Effect of olive oils on biomarkers of oxidative DNA stress in Northern and Southern Europeans . *Faseb. J.* 21 , 45 – 52 (2007).
- Madejon, E., Galli, E., Tomati, U., Composting of wastes produced by low water consuming olive mill technology. *Agrochimica* 42, 135–146. (1998)
- Martin-Belloso Olga, Lopez-Sobrinio Angel, Elez-Martinez Pedro, Pulsed Electric Field Processing, *Handbook of Food Safety Engineering*, Chapter 24, Edited by Da-Wen Sun, A John Wiley & Sons, Ltd., pages 620-638 (2012)
- Martin-Belloso Olga, Marselles-Fontanet Robert, Elez-Martinez Pedro, Enzymatic Inactivation by Pulsed Electric Fields, *EMERGING TECHNOLOGIES FOR FOOD PROCESSING, SECOND EDITION*, Chapter 9, Edited by Da-Wen Sun, Elsevier Ltd., pages 156-167 (2005)
- McInerney JK, Seccafi en CA, Stewart CM, Bird AR Effects of high pressure processing on antioxidant activity, and total carotenoid content and availability, in vegetables. *Innov Food Sci Emerg Technol* 8:543–548 (2007)
- Mensink, R., & Katan, M. EFFECT OF MONOUNSATURATED FATTY ACIDS VERSUS COMPLEX CARBOHYDRATES ON HIGH-DENSITY LIPOPROTEINS IN HEALTHY MEN AND WOMEN. *The Lancet*, 329(8525), 122–125. (1987).
- Mohamed M. E. A., Amer Eissa A. H., Pulsed Electric Fields for Food Processing Technology, *Structure and Function of Food Engineering*, Chapter 11, pages 275-299 (2012)
- Oey Indrawati, Lille Martina, Van Loey Ann, Hendrickx Marc, Effect of highpressure processing on colour, texture and flavour of fruitand vegetable-based food products: a review, *Trends in Food Science & Technology* 19 320e328 (2008)
- Ohshima, T., Tamura, T., & Sato, M. Influence of pulsed electric field on various enzyme activities. *Journal of Electrostatics*, 65(3), 156–161 (2007)
- Ordóñez, R., González, P., Giraldez, J.V., García-Ortiz, A., Efecto de la enmienda con alperujo sobre los principales nutrientes de un suelo agrícola. In: Muñoz-Carpena, R., Ritter, A., Tasco n, C. (Eds.), *Estudios de la Zona no Saturada*. ISBN 84-699-1258-5. (1999)
- Palmieri Daniela, Aliakbarian Bahar, Casazza Alessandro Alberto, Ferrari Nicoletta, Spinella Giovanni, Pane Bianca, Cafueri Giuseppe, Perego Patrizia, Palombo Domenico, Effects of polyphenol extract from olive pomace on anoxia-induced endothelial dysfunction, *Microvascular Research* 83, pages 281–289 (2012)

Patras A, Brunton NP, Da Pieve S, Butler F Impact of high pressure processing on total antioxidant activity, phenolic, ascorbic acid, anthocyanin and colour of strawberry and blackberry purees. *Innov Food Sci Emerg Technol* 10:308–313 (2009)

Preedy Victor R. and Watson Ronald Ross, *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*, Academic Press (2010)

Puertolas E., Martinez de Marañon I., Olive oil pilot-production assisted by pulsed electric field: Impact on extraction yield, chemical parameters and sensory properties, *Food Chemistry*, pages 497–502 (2015)

Puertolas E., Luengo E., Alvarez I., Raso J., Improving Mass Transfer to Soften Tissues by Pulsed Electric Fields: Fundamentals and Applications, *Annual Reviews of Food Science Technology*, Volume 3, pages 263–282 (2012)

Rajha Hiba N., Boussetta Nadia, Louka Nicolas, Maroun Richard G., Vorobiev Eugene, A comparative study of physical pretreatments for the extraction of polyphenols and proteins from vine shoots, *Food Research International* 65, p. 462-468 (2014)

Ramos Patricia, Santos Sonia A.O., Guerra Angela R., Guerreiro Olinda, Felicio Laura, Jerônimo Eliana, Silvestre Armando J.D., Neto Carlos Pascoal, Duarte Maria, 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, pages 359– 368 (2013)

Rastogi, N.K., Eshtiagi, M.N., Knorr, D., Accelerated mass transfer during osmotic dehydration of high intensity electrical field pulse pretreated carrots. *Journal of Food Science* 64 (6), 1020-1023 (1999)

Regni Luca, Gigliotti Giovanni, Nasuni Luigi, Agrafioti Evita, Galanakis Charis, Proietti Primo, Re-use of olive mill waste as soil amendment, *Olive Mill Waste, Recent Advances for Sustainable Management*, Chapter 5, p. 97-117 (2017)

Roig A., Cayuela M. L., Sánchez-Monedero M. A., “An overview on olive mill wastes and their valorisation methods”, *Waste Management*, Volume 26, pages 960-969 (2006)

Roselló-Soto Elena, Barba Francisco J., Parniakov Oleksii, Galanakis Charis M., Lebovka Nikolai, Grimi Nabil, Vorobiev Eugène, High Voltage Electrical Discharges, Pulsed Electric Field and Ultrasound Assisted Extraction of Protein and Phenolic Compounds from Olive Kernel, *Food Bioprocess Technol.* 8, p.885–894 (2015)

Roselló-Soto, E., Koubaa, M., Moubarik, A., Lopes, R.P., Saraiva, J.A., Boussetta, N., Grimi, N., Barba, F.J., Emerging opportunities for the effective valorization of wastes and by-products generated during olive oil production process: Non-conventional methods for the recovery of high-added value compounds, *Trends in Food Science & Technology* (2015)

Sanchez-Moreno C, Plaza L, De Ancos B, Cano MP Effect of combined treatments of high pressure and natural additives on carotenoid extractability and antioxidant activity of tomato puree (*Lycopersicum esculentum* Mill.). *Eur Food Res Technol* 219:151–160 (2004)

Saviozzi, A., Levi-Minzi, R., Riffaldi, R., Lupetti, A., Effetti dello spandimento di acque di vegetazione sul terreno agrario. *Agrochimica* 35, 135–148. (1991)

- Shouqin, Z., Junjie, Z., & Changzhen, W. Novel high pressure extraction technology. *International Journal of Pharmaceutics*, 278 471-474. (2004)
- Schwartz, B. , Birk, Y. , Raz, A. , Madar , Z. , Nutritional- pharmacological combinations – a novel approach to reducing colon cancer incidence .*Eur. J. Nutr.* 43 , 221 – 229 (2004)
- Soler-Rivas, C. , Esp í n , J.C. , Wichers, H.J.. Oleuropein and related compounds. *J. Sci. Food Agric.* 80 , 1013– 1023 (2000)
- Starcher, B. A ninhydrin-based assay to quantitate the total protein content of tissue samples. *Analytical Biochemistry*, 292(1), 125–129 (2001).
- Strati, I. F., Gogou, E., & Oreopoulou, V. Enzyme and high pressure assisted extraction of carotenoids from tomato waste. *Food and Bioproducts Processing*, 94, 668–674 (2015)
- Taiwo, K. A., Eshtiaghi, M. N., Ade-Omowaye, B. I. O., & Knorr, D. Osmotic dehydration of strawberry halves: influence of osmotic agents and pretreatment methods on mass transfer and product characteristics. *International Journal of Food Science and Technology*, 38(6), 693–707 (2003)
- Terefe NS, Matthies K, Somins L, Versteeg C Combined high pressure-mild temperature processing for optimal retention of physical and nutritional quality of strawberries (*Fragaria xananassa*). *Inno Food Sci Emerg Technol* 10:297–307 (2009)
- Toepfl Stefan, Siemer Claudia, Saldana-Navarro Guillermo, Heinz Volker, Overview of Pulsed Electric Fields Processing for Food, *EMERGING TECHNOLOGIES FOR FOOD PROCESSING, SECOND EDITION*, Chapter 6, Edited by Da-Wen Sun, Elsevier Ltd., pages 95-110 (2005)
- Toepfl Stefan, Siemer Claudia, Heinz Volker, Effect of High-Intensity Electric Field Pulses on Solid Foods, *EMERGING TECHNOLOGIES FOR FOOD PROCESSING, SECOND EDITION*, Chapter 8, Edited by Da-Wen Sun, Elsevier Ltd., pages 148-154 (2005)
- Tsevdou, M., Gogou, E., Taouks, P. High hydrostatic pressure processing of foods. Chapter 4, In: *_GREEN FOOD PROCESSING TECHNIQUES: PRESERVATION, TRANSFORMATION AND EXTRACTION,_* Edited by E. Vorobiev and F. Chemat. Elsevier. (2019)
- Vlyssides, A.G., Loizides, M., Karlis, P.K., Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products. *Journal of Cleaner Production* 12 (6), 603–611. (2004)
- Vossen P., “Olive Oil: History, Production, and Characteristics of the World's Classic Oils”, *HortScience*, Volume 42 no. 5, pages 1093-1100 (2007)
- World Health Organization, 2008 . World health statistics 2008 . WHO ,Geneve .
- Wilkenhausen Eleonora, Pospiech Robert, Laufenberg Gunther, Antifungal activity of phenolic compounds extracted from dried olive pomace, *Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia*, Vol. 24, No. 1, pp. 41–46 (2005)
- Yakhlef, W., Arhab, R., Romero, Concepció., Brenes, M., de Castro, A., Medina, E., Phenolic composition and antimicrobial activity of Algerian olive products and by-products, *LWT - Food Science and Technology* (2018)

Yeom, H. W., Zhang, Q. H., & Dunne, C. P. Inactivation of papain by pulsed electric fields in a continuous system. *Food Chemistry*, 67(1), 53–59 (1999)

Αλεξανδράκης Ζαχαρίας, ΜΕΛΕΤΗ ΒΙΟΧΗΜΙΚΩΝ, ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΔΟΜΙΚΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΦΥΤΙΚΩΝ ΕΝΖΥΜΩΝ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών (IV), Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Διδακτορική Διατριβή (2015)

Βέμμος Σταύρος, Αναπλ. Καθηγητής, Διευθυντής Εργαστηρίου Δενδροκομίας Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, Σύγχρονες τάσεις στην ελαιοκαλλιέργεια με έμφαση στα νέα συστήματα φύτευσης (2010)

Γαλαζούλας Χρήστος, Διπλ. Χημικός Μηχανικός, Αριστοποίηση φυγοκεντρικής μεθόδου παραγωγής ελαιολάδου. Καθαρισμός και αξιοποίηση των αποβλήτων του ελαιοτριβείου, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Τομέας ανάλυσης, σχεδιασμού και ανάπτυξης διεργασιών και συστημάτων (2003)

Γαλάτης Β., Φυσιολογία Φυτών, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, (2003)

Γώγου Ελένη, ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΔΕΙΚΤΩΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗΣ ΥΔΡΟΣΤΑΤΙΚΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΣΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών (IV), Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Διδακτορική Διατριβή (2010)

Ζαχαρίου Ισμήνη, Μελέτη της επίδρασης Παλλόμενων Ηλεκτρικών Πεδίων και Ωσμωτικής Αφυδάτωσης στη βελτίωση της ποιότητας και της διατηρησιμότητας κατεψυγμένου ακτινιδίου, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών (IV), Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Διπλωματική Εργασία (2016)

Κατσαρός Γεώργιος, ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗΣ ΥΔΡΟΣΤΑΤΙΚΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΣΕ ΠΡΩΤΕΟΛΥΤΙΚΑ ΕΝΖΥΜΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ, , Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών (IV), Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Διδακτορική Διατριβή (2009)

Κοτταρίδης Σωτήριος, Συγκριτική μελέτη της επίδρασης των τεχνολογιών της Υπερυψηλής Πίεσης και των Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων στην ποιότητα και τις φυσικοχημικές παραμέτρους χυμού ροδιού, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών (IV), Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Διπλωματική Εργασία (2017)

Κουρμπέτη Ελένη, ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΠΑΛΜΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΠΕΔΙΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΔΙΑΤΗΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών (IV), Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Διπλωματική Εργασία (2017)

Λημναίος Αθανάσιος, Επίδραση της Υπερυψηλής Πίεσης στη μαγιά αρτοποιίας (*Saccharomyces cerevisiae*) και στη διεργασία της αυτόλυσης για την παραλαβή

εκχυλίσματος μαγιάς, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών (IV), Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Διπλωματική Εργασία (2018)

Λοϊδίδης Μ., Επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων με τη μέθοδο της συγχουμοποίησης τους με πυρηνόξυλο, , Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών (IV), Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Διδακτορική Διατριβή (2009)

ΜΠΙΖΥΜΗΣ ΑΓΓΕΛΟΣ-ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ, Επίδραση συνθηκών επεξεργασίας και αποθήκευσης της ελαιόμαζας στην απόδοση και ποιότητα ελαιόλαδου και των ελιών στη διατηρησιμότητά τους, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών (IV), Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Διπλωματική Εργασία (2017)

Σιγάλα Αικατερίνη, ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΡΕΒΙΘΙΩΝ ΜΕ ΠΑΛΜΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΠΕΔΙΑ ΣΤΗΝ ΕΠΑΝΕΝΥΔΑΤΩΣΗ, ΤΗΝ ΥΦΗ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΕΝΔΟΚΥΤΤΑΡΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών (IV), Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Διπλωματική Εργασία (2018)

Ταούκης Π. & Ωραιοπούλου Β., Επιστήμη και Μηχανική Διεργασιών Τροφίμων, Σημειώσεις από τις παραδόσεις, ΕΜΠ, Αθήνα (2009)

Τζια Κ. Ε., Συμβολή στη μελέτη του εξευγενισμού υψηλόβαθμων πυρηνέλαιων, , Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών (IV), Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Διδακτορική Διατριβή (1987)

Χαλκιά Αικατερίνη, ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟ – ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΠΑΛΜΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΠΕΔΙΑ ΚΑΙ ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΑΦΥΔΑΤΩΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΞΗΡΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ GOJI BERRY, , Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών (IV), Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Διπλωματική Εργασία (2017)

Παράρτημα

Μάλαξη της πάστας σε διαφορετική θερμοκρασία

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων μεταξύ των δειγμάτων που υπέστησαν μάλαξη σε διαφορετικές θερμοκρασίες

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	1414598.182	2	707299.091	94.756	.000
	Within Groups	44786.410	6	7464.402		
	Total	1459384.592	8			
Ct	Between Groups	1669827.961	2	834913.980	23.809	.001
	Within Groups	210405.058	6	35067.510		
	Total	1880233.019	8			
k	Between Groups	.014	2	.007	9.657	.013
	Within Groups	.004	6	.001		
	Total	.019	8			

Πίνακας 5: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων στους χρόνους $t=0$ και $t=60$ min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των δειγμάτων που υπέστησαν μάλαξη σε διαφορετικές θερμοκρασίες

C0

Duncan^a

T	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
15.00	3	76.0100		
30.00	3		817.1600	
40.00	3			990.0200
Sig.		1.000	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 6: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα της θερμοκρασίας μάλαξης

Ct

Duncan^a

T	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
15.00	3	1693.7000	
30.00	3		2548.0000
40.00	3		2657.0800
Sig.		1.000	.502

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 7: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα της θερμοκρασίας μάλαξης

k

Duncan^a

T	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
30.00	3	.1280	
40.00	3	.1760	.1760
15.00	3		.2260
Sig.		.075	.066

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 8: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα της θερμοκρασίας μάλαξης

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των πρωτεϊνών μεταξύ των δειγμάτων που υπέστησαν μάλαξη σε διαφορετικές θερμοκρασίες

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	161655.951	2	80827.976	3.420	.102
	Within Groups	141815.943	6	23635.991		
	Total	303471.894	8			
Ct	Between Groups	470652.249	2	235326.124	2.567	.157
	Within Groups	550090.400	6	91681.733		
	Total	1020742.649	8			

k	Between Groups	.023	2	.011	4.136	.074
	Within Groups	.016	6	.003		
	Total	.039	8			

Πίνακας 9: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση πρωτεϊνών στους χρόνους $t=0$ και $t=60$ min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των δειγμάτων που υπέστησαν μάλαξη σε διαφορετικές θερμοκρασίες

C0

Duncan^a

T	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
15.00	3	236.6933	
30.00	3	425.0067	425.0067
40.00	3		563.7267
Sig.		.184	.311

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 10: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα της θερμοκρασίας μάλαξης

Ct

Duncan^a

T	N	Subset for alpha = 0.05
		1
15.00	3	1763.2067
40.00	3	1846.3167
30.00	3	2284.4967
Sig.		.088

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 11: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα της θερμοκρασίας μάλαξης

k

Duncan^a

T	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
15.00	3	.0967	
40.00	3	.1867	.1867
30.00	3		.2137
Sig.		.079	.550

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 12: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα της θερμοκρασίας μάλαξης

Επεξεργασία στο νωπό παραπροϊόν μετά τη φυγοκέντρωση

Επίδραση της Υπερψηλής Πίεσης

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων μεταξύ των με ΥΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 100 MPa.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	574032.300	4	143508.075	61.477	.000
	Within Groups	23343.188	10	2334.319		
	Total	597375.488	14			
Ct	Between Groups	91674.459	4	22918.615	7.842	.004
	Within Groups	29226.120	10	2922.612		
	Total	120900.579	14			
k	Between Groups	.006	4	.001	.791	.557
	Within Groups	.019	10	.002		
	Total	.025	14			
t	Between Groups	7007.798	4	1751.950	376.344	.000
	Within Groups	46.552	10	4.655		
	Total	7054.350	14			

Πίνακας 13: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων στους χρόνους t=0 και t=60 min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΥΠ δειγμάτων στα 100 MPa στο νωπό ελαιοπυρήνα

C0Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
Control	3	498.7267		
0	3		756.3700	
10	3			941.7600
20	3			1001.6533
40	3			1017.3300
Sig.		1.000	1.000	.097

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 14: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

CtDuncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
Control	3	1151.7200	
0	3	1186.6600	
10	3		1309.9900
40	3		1329.1600
20	3		1338.9100
Sig.		.447	.546

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 15: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

kDuncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05
		1
40	3	.1051

20	3	.1118
10	3	.1466
0	3	.1492
Control	3	.1502
Sig.		.266

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 16: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

t

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
40	3	4.2100		
20	3	4.2300		
10	3	4.8300		
0	3		13.4300	
Control	3			60.0000
Sig.		.744	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 17: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των πρωτεϊνών μεταξύ των με ΥΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 100 MPa.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	6390760.631	4	1597690.158	638.304	.000
	Within Groups	25030.250	10	2503.025		
	Total	6415790.881	14			
Ct	Between Groups	2579722.828	4	644930.707	252.026	.000
	Within Groups	25589.817	10	2558.982		
	Total	2605312.646	14			
k	Between Groups	.002	4	.001	1.778	.210
	Within Groups	.003	10	.000		

	Total	.006	14			
t	Between Groups	8320.183	4	2080.046	99.375	.000
	Within Groups	209.312	10	20.931		
	Total	8529.495	14			

Πίνακας 18: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση πρωτεϊνών στους χρόνους $t=0$ και $t=60$ min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΥΠ δειγμάτων στα 100 MPa στο νωπό ελαιοπυρήνα

C0

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
Control	3	991.2367				
0	3		1585.0800			
10	3			1836.7400		
20	3				2348.6300	
40	3					2902.6767
Sig.		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 19: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Ct

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
Control	3	2829.1600				
0	3		3157.6600			
10	3			3259.3000		
20	3				3361.4100	
40	3					4087.4867
Sig.		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 20: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

k

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
40	3	.0228	
0	3	.0436	.0436
20	3	.0448	.0448
Control	3	.0480	.0480
10	3		.0613
Sig.		.140	.287

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 21: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

t

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
40	3	-10.1981			
20	3		9.3400		
10	3		15.0300		
0	3			31.3700	
Control	3				60.0000
Sig.		1.000	.159	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 22: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων μεταξύ των με ΥΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 200 MPa.

ANOVA

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
--	----------------	----	-------------	---	------

C0	Between Groups	495315.522	5	99063.104	28.561	.000
	Within Groups	41622.229	12	3468.519		
	Total	536937.751	17			
Ct	Between Groups	245393.299	5	49078.660	11.187	.000
	Within Groups	52645.534	12	4387.128		
	Total	298038.833	17			
k	Between Groups	.023	5	.005	4.755	.013
	Within Groups	.012	12	.001		
	Total	.035	17			
t	Between Groups	6990.027	5	1398.005	2605.686	.000
	Within Groups	6.438	12	.537		
	Total	6996.465	17			

Πίνακας 23: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων στους χρόνους $t=0$ και $t=60$ min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΥΠ δειγμάτων στα 200 MPa στο νωπό ελαιοπυρήνα

C0

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμε νης Πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
Control	3	130.9267			
0	3		352.8200		
5	3			467.4100	
15	3			505.9700	
30	3			522.8400	
40	3				663.6400
Sig.		1.000	1.000	.294	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 24: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Ct

Duncan^a

Χρόνος	N	Subset for alpha = 0.05
--------	---	-------------------------

εφαρμοζόμενης Πίεσης (min)		1	2	3
Control	3	992.1500		
0	3		1115.3700	
15	3			1264.1500
5	3			1271.4600
30	3			1306.2700
40	3			1307.0000
Sig.		1.000	1.000	.477

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 25: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

k

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης Πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
Control	3	.0963	
0	3	.0984	
5	3	.1008	
15	3	.1338	.1338
40	3		.1764
30	3		.1808
Sig.		.197	.104

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 26: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

t

Duncan^a

Χρόνος	N	Subset for alpha = 0.05
--------	---	-------------------------

εφαρμοζόμε νης Πίεσης (min)		1	2	3	4	5
40	3	3.6600				
30	3	4.6700				
15	3		7.0700			
5	3			9.7600		
0	3				16.9400	
Control	3					60.0000
Sig.		.117	1.000	1.000	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 27: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των πρωτεϊνών μεταξύ των με ΥΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 200 MPa.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	9550787.050	5	1910157.410	264.605	.000
	Within Groups	86626.889	12	7218.907		
	Total	9637413.939	17			
Ct	Between Groups	5.512E8	5	1.102E8	3.799	.027
	Within Groups	3.482E8	12	29018988.901		
	Total	8.994E8	17			
k	Between Groups	.097	5	.019	8.028	.002
	Within Groups	.029	12	.002		
	Total	.126	17			
t	Between Groups	10531.758	5	2106.352	862.097	.000
	Within Groups	29.319	12	2.443		
	Total	10561.077	17			

Πίνακας 28: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση πρωτεϊνών στους χρόνους $t=0$ και $t=60$ min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΥΠ δειγμάτων στα 200 στο νωπό ελαιοπυρήνα

C0

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης Πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
Control	3	410.6567				
0	3		1730.2500			
15	3			2004.1600		
5	3				2266.9200	
40	3					2492.1667
30	3					2564.2867
Sig.		1.000	1.000	1.000	1.000	.319

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 29: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Ct

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης Πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
0	3	2610.8300	
15	3	2859.2300	

30	3	2992.8267	
5	3	3014.4100	
40	3	3280.1467	
Control	3		17789.8140
Sig.		.891	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 30: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

k

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης Πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
5	3	.0626	
Control	3	.1049	
40	3	.1113	
30	3	.1351	
0	3	.1351	
15	3		.2954
Sig.		.124	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 31: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

t

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης Πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
30	3	-13.8423				
40	3		-8.7690			
15	3			2.5700		
5	3			4.9000		
0	3				13.0600	
Control	3					60.0000
Sig.		1.000	1.000	.093	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 32: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων μεταξύ των με ΥΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 400 MPa.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	811473.276	5	162294.655	77.559	.000
	Within Groups	25110.295	12	2092.525		
	Total	836583.572	17			
Ct	Between Groups	291112.268	5	58222.454	16.438	.000
	Within Groups	42504.173	12	3542.014		
	Total	333616.440	17			
k	Between Groups	.072	5	.014	5.243	.009

	Within Groups	.033	12	.003		
	Total	.104	17			
t	Between Groups	7328.588	5	1465.718	92.987	.000
	Within Groups	189.152	12	15.763		
	Total	7517.740	17			

Πίνακας 33: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων στους χρόνους $t=0$ και $t=60$ min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΥΠ δειγμάτων στα 400 MPa στο νωπό ελαιοπυρήνα

C0

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης Πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
Control	3	191.1267			
10	3		594.2900		
20	3		605.8200		
5	3		671.9500	671.9500	
0	3			722.5600	
30	3				889.8300
Sig.		1.000	.071	.200	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 34: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Ct

Duncan^a

Χρόνος	N	Subset for alpha = 0.05
--------	---	-------------------------

εφαρμοζόμενης Πίεσης (min)		1	2	3
Control	3	1062.3600		
5	3		1238.4100	
10	3		1328.1800	1328.1800
0	3			1384.2900
30	3			1419.3000
20	3			1423.1100
Sig.		1.000	.089	.095

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 35: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

k

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης Πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
0	3	.0406		
Control	3	.1080		
5	3	.1194	.1194	
20	3	.1306	.1306	.1306
30	3		.2159	.2159
10	3			.2217
Sig.		.074	.052	.064

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

k

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμε νης Πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
0	3	.0406		
Control	3	.1080		
5	3	.1194	.1194	
20	3	.1306	.1306	.1306
30	3		.2159	.2159
10	3			.2217
Sig.		.074	.052	.064

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 36: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

t

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμε νης Πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
30	3	1.5300		
10	3	4.2100		
20	3	5.8900		
5	3	8.7900		
0	3		18.3600	

Control	3			60.0000
Sig.		.059	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 37: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των πρωτεϊνών μεταξύ των με ΥΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 400 MPa.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	6756107.875	5	1351221.575	415.215	.000
	Within Groups	39051.263	12	3254.272		
	Total	6795159.138	17			
Ct	Between Groups	1618312.858	5	323662.572	159.797	.000
	Within Groups	24305.534	12	2025.461		
	Total	1642618.392	17			
k	Between Groups	.011	5	.002	4.059	.022
	Within Groups	.007	12	.001		
	Total	.018	17			
t	Between Groups	9788.306	5	1957.661	301.334	.000
	Within Groups	77.960	12	6.497		
	Total	9866.266	17			

Πίνακας 38: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση πρωτεϊνών στους χρόνους $t=0$ και $t=60$ min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΥΠ δειγμάτων στα 400 MPa στο νωπό ελαιόπυρηνά

C0

Duncan^a

Χρόνος	N	Subset for alpha = 0.05
--------	---	-------------------------

εφαρμοζόμενης Πίεσης (min)		1	2	3	4	5	6
Control	3	385.2367					
0	3		883.1100				
5	3			1168.7200			
10	3				1737.5400		
20	3					1899.3467	
30	3						2137.7367
Sig.		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 39: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Ct

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης Πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
Control	3	1788.2000				
5	3		2438.0400			
0	3		2482.2300	2482.2300		
20	3			2539.1367	2539.1367	
10	3				2579.6400	
30	3					2730.8567
Sig.		1.000	.252	.147	.292	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Ct

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης Πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
Control	3	1788.2000				
5	3		2438.0400			
0	3		2482.2300	2482.2300		
20	3			2539.1367	2539.1367	
10	3				2579.6400	
30	3					2730.8567
Sig.		1.000	.252	.147	.292	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 40: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

k

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης Πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
Control	3	.0414	
30	3	.0621	
10	3	.0630	
5	3	.0763	.0763
1	3		.1081

20	3		.1104
Sig.		.118	.118

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 41: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

t

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης Πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
30	3	-10.8953				
20	3		-1.8988			
10	3		.2400			
5	3			8.1400		
0	3				21.6300	
Control	3					60.0000
Sig.		1.000	.324	1.000	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 42: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων μεταξύ των με ΥΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 600 MPa.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	635522.379	5	127104.476	48.686	.000

	Within Groups	31328.486	12	2610.707		
	Total	666850.866	17			
Ct	Between Groups	130064.641	5	26012.928	7.118	.003
	Within Groups	43855.316	12	3654.610		
	Total	173919.957	17			
k	Between Groups	.010	5	.002	3.759	.028
	Within Groups	.006	12	.001		
	Total	.016	17			
t	Between Groups	5375.313	5	1075.063	174.489	.000
	Within Groups	73.934	12	6.161		
	Total	5449.247	17			

Πίνακας 43: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων στους χρόνους $t=0$ και $t=60$ min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΥΠ δειγμάτων στα 600 στο νωπό ελαιοπυρήνα

C0

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
Control	3	340.8367			
0	3		501.9800		
5	3			677.2000	
10	3			733.0000	
15	3				835.0200
20	3				880.8200
Sig.		1.000	1.000	.206	.294

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 44: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Ct

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
Control	3	1131.2900			
0	3	1203.1000	1203.1000		
10	3		1249.1700	1249.1700	
5	3		1300.7800	1300.7800	1300.7800
15	3			1347.0100	1347.0100
20	3				1381.0700
Sig.		.171	.083	.083	.147

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 45: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

k

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
20	3	.0485		

15	3	.0580	.0580	
Control	3	.0867	.0867	.0867
5	3		.0997	.0997
0	3			.1071
10	3			.1083
Sig.		.076	.055	.306

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 46: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

t

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
10	3	11.7700		
5	3	13.0100		
20	3	13.1900		
15	3	13.4900		
0	3		18.3900	
Control	3			60.0000
Sig.		.446	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000

Πίνακας 47: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των πρωτεϊνών μεταξύ των με ΥΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 600 MPa.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	1407170.322	5	281434.064	87.901	.000
	Within Groups	38420.427	12	3201.702		
	Total	1445590.748	17			
Ct	Between Groups	478021.641	5	95604.328	20.491	.000
	Within Groups	55987.592	12	4665.633		
	Total	534009.232	17			
k	Between Groups	.011	5	.002	3.279	.043
	Within Groups	.008	12	.001		
	Total	.020	17			
t	Between Groups	7418.199	5	1483.640	1451.027	.000
	Within Groups	12.270	12	1.022		
	Total	7430.469	17			

Πίνακας 48: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση πρωτεΐνων στους χρόνους $t=0$ και $t=60$ min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΥΠ δειγμάτων στα 600 MPa στο νωπό ελαιοπυρήνα

C0

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
Control	3	292.5267			
0	3		529.2400		
5	3			794.0800	
10	3			866.0000	
15	3				1044.6400
20	3				1082.9000
Sig.		1.000	1.000	.146	.424

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 49: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Ct

Duncan^a

Χρόνος	N	Subset for alpha = 0.05
--------	---	-------------------------

εφαρμοζόμενης πίεσης (min)		1	2	3
0	3	1134.4900		
Control	3	1141.7000		
5	3		1422.3800	
15	3		1439.1700	
10	3		1441.0900	
20	3			1570.0400
Sig.		.899	.755	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 50: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

k

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
5	3	.0541	
20	3	.0654	
10	3	.0749	
Control	3	.0751	
15	3	.0924	.0924
0	3		.1320
Sig.		.128	.089

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 51: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

t

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5

20	3	1.2000				
15	3	1.9500				
10	3		7.4700			
5	3			13.6700		
0	3				24.2700	
Control	3					60.0000
Sig.		.382	1.000	1.000	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 52: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Επίδραση των Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων μεταξύ των με ΠΗΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 0.7 kV/cm.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	614701.884	4	153675.471	36.157	.000
	Within Groups	42501.696	10	4250.170		
	Total	657203.581	14			
Ct	Between Groups	499580.725	4	124895.181	23.643	.000
	Within Groups	52825.810	10	5282.581		
	Total	552406.535	14			
k	Between Groups	.046	4	.011	4.636	.022
	Within Groups	.025	10	.002		
	Total	.070	14			
t	Between Groups	7596.745	4	1899.186	1354.422	.000
	Within Groups	14.022	10	1.402		
	Total	7610.767	14			

Πίνακας 53: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων στους χρόνους t=0 και t=60 min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΠΗΠ δειγμάτων στα 0.7 kV/ στο νωπό ελαιόπυρηνά

C0

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
Control	3	176.7700		
800	3		553.5200	

1500	3		630.9900	
5000	3		670.9900	670.9900
3000	3			761.6000
Sig.		1.000	.061	.120

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 54: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

Ct

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
Control	3	907.2000		
800	3		1222.4200	
1500	3			1364.7600
5000	3			1365.7000
3000	3			1397.3400
Sig.		1.000	1.000	.612

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 55: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

k

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
3000	3	.1115		
800	3	.1366	.1366	
1500	3	.1681	.1681	
5000	3		.2109	.2109
Control	3			.2669
Sig.		.212	.110	.197

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 56: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

t

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
5000	3	2.4100		
3000	3	3.1100		
1500	3	3.3600		
800	3		6.5200	
Control	3			60.0000
Sig.		.370	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 57: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των πρωτεϊνών μεταξύ των με ΠΗΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 0.7 kV/cm.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	25648759.772	4	6412189.943	1042.856	.000
	Within Groups	61486.811	10	6148.681		
	Total	25710246.583	14			
Ct	Between Groups	4138118.196	4	1034529.549	162.133	.000
	Within Groups	63807.356	10	6380.736		
	Total	4201925.552	14			
k	Between Groups	.029	4	.007	5.310	.015
	Within Groups	.013	10	.001		
	Total	.042	14			
t	Between Groups	9792.701	4	2448.175	37979.253	.000
	Within Groups	.645	10	.064		
	Total	9793.346	14			

Πίνακας 58 : Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση πρωτεϊνών στους χρόνους $t=0$ και $t=60$ min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΠΗΠ δειγμάτων στα 0.7 kV/cm στο νωπό ελαιοπυρήνα

C0

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
Control	3	221.0467				
800	3		2520.8200			

3000	3			3362.5467		
1500	3				3560.6067	
5000	3					3792.2567
Sig.		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 59: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

Ct

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
Control	3	3110.7700				
800	3		3814.8700			
1500	3			4051.0367		
3000	3				4321.3667	
5000	3					4669.8467
Sig.		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 60: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

k

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
Control	3	.0548	
800	3	.0721	
1500	3	.0959	
5000	3	.1119	
3000	3		.1814
Sig.		.106	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 61: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

t

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
1500	3	-8.5186				
5000	3		-6.0548			
3000	3			-2.0013		
800	3				5.5600	
Control	3					60.0000
Sig.		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 62: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων μεταξύ των με ΠΗΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 1.5 kV/cm.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	1176020.015	4	294005.004	128.864	.000
	Within Groups	22815.164	10	2281.516		
	Total	1198835.180	14			
Ct	Between Groups	491060.587	4	122765.147	40.081	.000
	Within Groups	30628.975	10	3062.897		
	Total	521689.562	14			
k	Between Groups	.064	4	.016	1.301	.334
	Within Groups	.122	10	.012		
	Total	.186	14			
t	Between Groups	7318.595	4	1829.649	10.947	.001
	Within Groups	1671.391	10	167.139		
	Total	8989.986	14			

Πίνακας 63: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων στους χρόνους t=0 και t=60 min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΠΗΠ δειγμάτων στα 1.5 kV/cm στο ωπό ελαιοπυρήνα

C0

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
Control	3	172.9567			

500	3		404.9000		
800	3			577.1100	
2000	3				862.4200
1500	3				920.8600
Sig.		1.000	1.000	1.000	.165

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 64: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

Ct

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
Control	3	772.5600			
500	3		945.6800		
800	3			1070.0200	
1500	3			1164.6800	
2000	3				1299.5600
Sig.		1.000	1.000	.063	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 65: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

k

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05
		1
2000	3	.0752
500	3	.1450
1500	3	.1837
800	3	.2327
Control	3	.2587
Sig.		.091

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

k

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05
		1
2000	3	.0752
500	3	.1450
1500	3	.1837
800	3	.2327
Control	3	.2587
Sig.		.091

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 66: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

t

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
1500	3	3.3800		
2000	3	3.7800		
800	3	6.8400		
500	3		31.5400	
Control	3			60.0000
Sig.		.761	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 67: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των πρωτεϊνών μεταξύ των με ΠΗΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 1.5 kV/cm.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	3953837.063	4	988459.266	172.672	.000
	Within Groups	57245.001	10	5724.500		
	Total	4011082.064	14			

Ct	Between Groups	730509.455	4	182627.364	19.581	.000
	Within Groups	93267.957	10	9326.796		
	Total	823777.412	14			
k	Between Groups	.005	4	.001	1.734	.219
	Within Groups	.007	10	.001		
	Total	.011	14			
t	Between Groups	6873.249	4	1718.312	231.271	.000
	Within Groups	74.299	10	7.430		
	Total	6947.547	14			

Πίνακας 68: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση πρωτεϊνών στους χρόνους $t=0$ και $t=60$ min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΠΗΠ δειγμάτων στα 1.5 kV/ στο νωπό ελαιόπυρηνά

C0

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
Control	3	291.0867			
500	3		966.0100		
800	3			1522.6200	
1500	3			1524.3500	
2000	3				1677.3400
Sig.		1.000	1.000	.978	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 69: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

Ct

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
Control	3	1721.5500		
800	3		2112.1100	
2000	3		2125.6800	
1500	3		2250.4800	2250.4800
500	3			2380.0800
Sig.		1.000	.125	.131

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

CtDuncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
Control	3	1721.5500		
800	3		2112.1100	
2000	3		2125.6800	
1500	3		2250.4800	2250.4800
500	3			2380.0800
Sig.		1.000	.125	.131

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 70: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

kDuncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05
		1
800	3	.0343
500	3	.0433
1500	3	.0464
2000	3	.0648
Control	3	.0830
Sig.		.058

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 71: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

tDuncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
2000	3	.0100				
1500	3		5.4800			
800	3			10.8800		

500	3				18.1100	
Control	3					60.0000
Sig.		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 72: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

Επεξεργασία στην ξηραμένη πάστα

Επίδραση της Υπερψηλής Πίεσης

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων μεταξύ των με ΥΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 100 MPa.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	337026.808	4	84256.702	28.384	.000
	Within Groups	29684.423	10	2968.442		
	Total	366711.230	14			
Ct	Between Groups	2314487.659	4	578621.915	123.179	.000
	Within Groups	46973.905	10	4697.391		
	Total	2361461.565	14			
k	Between Groups	.012	4	.003	9.953	.002
	Within Groups	.003	10	.000		
	Total	.015	14			
t	Between Groups	7103.309	4	1775.827	27.270	.000
	Within Groups	651.191	10	65.119		
	Total	7754.500	14			

Πίνακας 73: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων στους χρόνους t=0 και t=60 min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΥΠ δειγμάτων στα 100 MPa στον ξηραμένο ελαιοπυρήνα

C0

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
0	3	1772.2600		
Control	3	1783.3067		
10	3	1826.2600		

20	3		1959.1000	
40	3			2171.1200
Sig.		.273	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 74: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Ct

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
Control	3	1827.4500	
10	3		2780.0300
0	3		2793.9700
20	3		2808.5500
40	3		2848.6400
Sig.		1.000	.279

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 75: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

k

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
0	3	.0475			
Control	3	.0523	.0523		
20	3		.0825	.0825	
10	3			.0891	
40	3				.1250
Sig.		.742	.057	.649	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 76: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

t

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
40	3	.1900	
20	3	5.4500	
10	3	6.9700	
0	3	15.0900	
Control	3		60.0000
Sig.		.061	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 77: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των πρωτεϊνών μεταξύ των με ΥΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 100 MPa.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	4499431.683	4	1124857.921	212.027	.000
	Within Groups	53052.586	10	5305.259		
	Total	4552484.269	14			
Ct	Between Groups	699836.936	4	174959.234	25.892	.000
	Within Groups	67573.357	10	6757.336		
	Total	767410.293	14			
k	Between Groups	.004	4	.001	1.145	.390
	Within Groups	.008	10	.001		
	Total	.012	14			
t	Between Groups	7358.409	4	1839.602	24.523	.000
	Within Groups	750.168	10	75.017		
	Total	8108.577	14			

Πίνακας 78: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση πρωτεϊνών στους χρόνους $t=0$ και $t=60$ min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΥΠ δειγμάτων στα 100 MPa στον ξηραμένο ελαιοπυρήνα

C0

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμε νης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
Control	3	1783.3067			
0	3		2286.4500		
20	3			2895.3700	
10	3			2928.7300	
40	3				3341.8300
Sig.		1.000	1.000	.587	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 79: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Ct

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμε νης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
0	3	3152.4500		
20	3		3508.3700	
Control	3		3610.7600	3610.7600
10	3			3702.1700
40	3			3766.0400
Sig.		1.000	.158	.051

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 80: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

k

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμε νης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05
		1
Control	3	.0523

40	3	.0709
0	3	.0738
10	3	.0749
20	3	.1022
Sig.		.080

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 81: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

t

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
40	3	1.0500		
20	3	2.4500		
10	3	8.7500		
0	3		27.6900	
Control	3			60.0000
Sig.		.323	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 82: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων μεταξύ των με ΥΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 200 MPa.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	924790.656	4	231197.664	67.504	.000
	Within Groups	34249.697	10	3424.970		
	Total	959040.352	14			
Ct	Between Groups	1018082.506	4	254520.626	111.563	.000
	Within Groups	22814.024	10	2281.402		
	Total	1040896.530	14			
k	Between Groups	.014	4	.004	7.003	.006

	Within Groups	.005	10	.001		
	Total	.019	14			
t	Between Groups	7293.629	4	1823.407	436.260	.000
	Within Groups	41.796	10	4.180		
	Total	7335.426	14			

Πίνακας 83 : Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων στους χρόνους t=0 και t=60 min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΥΠ δειγμάτων στα 200 στον ξηραμένο ελαιοπυρήνα

C0

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμε νης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
Control	3	1097.1267			
0	3		1326.1200		
20	3			1628.3800	
10	3			1672.2200	1672.2200
30	3				1763.8400
Sig.		1.000	1.000	.380	.084

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 84: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Ct

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμε νης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
Control	3	1831.9500			
0	3		2042.1200		
10	3			2362.1700	
20	3				2465.4700
30	3				2500.6500
Sig.		1.000	1.000	1.000	.388

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

CtDuncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμε νης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
Control	3	1831.9500			
0	3		2042.1200		
10	3			2362.1700	
20	3				2465.4700
30	3				2500.6500
Sig.		1.000	1.000	1.000	.388

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 85: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

kDuncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμε νης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
10	3	.0403	
20	3	.0478	
0	3		.0925
30	3		.0952
Control	3		.1219
Sig.		.692	.159

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 86: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

tDuncan^a

Χρόνος	N	Subset for alpha = 0.05
--------	---	-------------------------

εφαρμοζόμενης πίεσης (min)		1	2	3	4
30	3	.4500			
20	3		4.9500		
10	3		5.3800		
0	3			11.5700	
Control	3				60.0000
Sig.		1.000	.802	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 87: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των πρωτεϊνών μεταξύ των με ΥΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 200 MPa.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	6330600.557	4	1582650.139	491.648	.000
	Within Groups	32190.723	10	3219.072		
	Total	6362791.281	14			
Ct	Between Groups	6999212.955	4	1749803.239	336.711	.000
	Within Groups	51967.478	10	5196.748		
	Total	7051180.432	14			
k	Between Groups	.008	4	.002	1.749	.216
	Within Groups	.012	10	.001		
	Total	.020	14			
t	Between Groups	10503.604	4	2625.901	1336.872	.000
	Within Groups	19.642	10	1.964		
	Total	10523.246	14			

Πίνακας 88 : Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση πρωτεϊνών στους χρόνους $t=0$ και $t=60$ min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΥΠ δειγμάτων στα 200 MPa στον ξηραμένο ελαιοπυρήνα

C0

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5

Control	3	1341.1267				
0	3		2169.6500			
10	3			2305.5600		
20	3				3021.6467	
30	3					3135.3267
Sig.		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 89: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Ct

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμε νης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
Control	3	2525.5300			
0	3		3184.6800		
10	3			3318.2400	
30	3				4258.6867
20	3				4323.3167
Sig.		1.000	1.000	1.000	.298

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 90: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

k

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμε νης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05
		1
20	3	.0295
30	3	.0545
0	3	.0634
Control	3	.0852
10	3	.0956
Sig.		.054

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 91: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

t

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
20	3	-13.8423				
30	3		-8.7690			
10	3			1.8300		
0	3				5.6400	
Control	3					60.0000
Sig.		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 92: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων μεταξύ των με ΥΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 200 MPa.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	563094.622	4	140773.655	32.270	.000
	Within Groups	43624.129	10	4362.413		
	Total	606718.750	14			
Ct	Between Groups	1033477.725	4	258369.431	57.622	.000
	Within Groups	44838.618	10	4483.862		
	Total	1078316.343	14			
k	Between Groups	.004	4	.001	.834	.533
	Within Groups	.013	10	.001		
	Total	.018	14			
t	Between Groups	8106.393	4	2026.598	5993.074	.000
	Within Groups	3.382	10	.338		
	Total	8109.774	14			

Πίνακας 93: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων στους χρόνους $t=0$ και $t=60$ min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΥΠ δειγμάτων στα 400 MPa στον ξηραμένο ελαιοπυρήνα

C0

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
Control	3	1489.3167		
5	3		1696.5100	
0	3		1707.3100	
10	3			1930.1867
20	3			2041.9767
Sig.		1.000	.845	.065

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 94: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Ct

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
Control	3	1955.4400			
0	3		2233.0500		
5	3		2317.1700		
10	3			2513.1667	
20	3				2733.9767
Sig.		1.000	.155	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 95: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

k

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05
20	3	.0571
0	3	.0679
5	3	.0787
10	3	.0931
Control	3	.1053
Sig.		.167

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 96: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

t

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
20	3	-3.0301			
10	3		-.2677		
5	3			6.8100	
0	3			7.5900	
Control	3				60.0000
Sig.		1.000	1.000	.131	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 97: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των πρωτεϊνών μεταξύ των με ΥΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 400 MPa.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	1620021.687	4	405005.422	166.929	.000
	Within Groups	24262.178	10	2426.218		

	Total	1644283.865	14			
Ct	Between Groups	563983.374	4	140995.843	52.003	.000
	Within Groups	27112.861	10	2711.286		
	Total	591096.234	14			
k	Between Groups	.369	4	.092	130.051	.000
	Within Groups	.007	10	.001		
	Total	.376	14			
t	Between Groups	7610.055	4	1902.514	26.651	.000
	Within Groups	713.870	10	71.387		
	Total	8323.925	14			

Πίνακας 98: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση πρωτεϊνών στους χρόνους $t=0$ και $t=60$ min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΥΠ δειγμάτων στα 400 στον ξηραμένο ελαιοπυρήνα

C0

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμε νης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
Control	3	961.6467			
0	3		1236.5900		
5	3		1262.0300		
10	3			1502.0800	
20	3				1941.7867
Sig.		1.000	.541	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 99: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Ct

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμε νης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
Control	3	2007.2600		
10	3		2182.3700	
0	3		2234.9700	

5	3		2255.6700	
20	3			2602.7867
Sig.		1.000	.130	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 100: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

k

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμε νης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
0	3	.0403		
Control	3	.0614		
5	3	.0769		
20	3		.2530	
10	3			.4512
Sig.		.139	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 101: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

t

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμε νης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
20	3	-.0025			
10	3	2.3000			
5	3		19.0300		
0	3			37.0200	
Control	3				60.0000
Sig.		.745	1.000	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 102: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων μεταξύ των με ΥΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 600 MPa.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	629483.634	4	157370.909	47.494	.000
	Within Groups	33134.899	10	3313.490		
	Total	662618.533	14			
Ct	Between Groups	1104989.794	4	276247.448	92.679	.000
	Within Groups	29806.810	10	2980.681		
	Total	1134796.604	14			
k	Between Groups	.097	4	.024	16.996	.000
	Within Groups	.014	10	.001		
	Total	.111	14			
t	Between Groups	7878.625	4	1969.656	227.529	.000
	Within Groups	86.567	10	8.657		
	Total	7965.192	14			

Πίνακας 103: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων στους χρόνους t=0 και t=60 min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΥΠ δειγμάτων στα 600 στον ξηραμένο ελαιοπυρήνα

C0

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμε νης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
Control	3	1472.7467			
0	3		1737.3400		
10	3			1887.7800	
5	3			1969.4500	1969.4500
15	3				2055.7700
Sig.		1.000	1.000	.113	.096

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 104: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Ct

Duncan^a

Χρόνος	N	Subset for alpha = 0.05
--------	---	-------------------------

εφαρμοζόμενης πίεσης (min)		1	2	3	4
Control	3	1955.4400			
0	3		2456.7000		
5	3		2509.4000	2509.4000	
10	3			2582.3700	
15	3				2770.5700
Sig.		1.000	.264	.133	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 105: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

k

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
5	3	.0370		
0	3	.0450		
Control	3	.0869	.0869	
10	3		.1289	
15	3			.2577
Sig.		.153	.202	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 106: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

t

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
15	3	.3300	
10	3	1.2800	
5	3	4.0700	

0	3	6.0300	
Control	3		60.0000
Sig.		.051	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 107: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των πρωτεϊνών μεταξύ των με ΥΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 600 MPa.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	4275546.210	4	1068886.553	222.913	.000
	Within Groups	47950.739	10	4795.074		
	Total	4323496.950	14			
Ct	Between Groups	2114622.492	4	528655.623	140.749	.000
	Within Groups	37560.245	10	3756.025		
	Total	2152182.737	14			
k	Between Groups	.002	4	.001	1.320	.327
	Within Groups	.004	10	.000		
	Total	.006	14			
t	Between Groups	5203.882	4	1300.970	15.034	.000
	Within Groups	865.379	10	86.538		
	Total	6069.261	14			

Πίνακας 108: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση πρωτεϊνών στους χρόνους $t=0$ και $t=60$ min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΥΠ δειγμάτων στα 600 MPa στον ξηραμένο ελαιοπυρήνα

C0

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
Control	3	1155.8567			
0	3	1246.2200			
5	3		1705.5400		
10	3			2174.6100	
15	3				2548.3800

Sig.		.141	1.000	1.000	1.000
------	--	------	-------	-------	-------

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 109: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Ct

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
Control	3	2540.2300		
0	3	2591.9000		
5	3		3092.5000	
10	3			3375.7000
15	3			3421.1000
Sig.		.326	1.000	.386

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 110: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

k

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05
		1
1	3	.0216
10	3	.0264
5	3	.0408
15	3	.0506
Control	3	.0512
Sig.		.136

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 111: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

t

Duncan^a

Χρόνος εφαρμοζόμενης πίεσης (min)	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
15	3	5.2800		
10	3	18.6900	18.6900	
5	3	20.6100	20.6100	
0	3		35.2900	
Control	3			60.0000
Sig.		.082	.063	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 112: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του χρόνου πίεσης

Επίδραση των Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων μεταξύ των με ΠΗΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στο 1 kV/cm.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	2022554.737	3	674184.912	221.491	.000
	Within Groups	24350.807	8	3043.851		
	Total	2046905.545	11			
Ct	Between Groups	41857.851	3	13952.617	.854	.503
	Within Groups	130655.897	8	16331.987		
	Total	172513.747	11			
k	Between Groups	.012	3	.004	5.902	.020
	Within Groups	.005	8	.001		
	Total	.017	11			
t	Between Groups	1178.416	3	392.805	14.370	.001
	Within Groups	218.677	8	27.335		
	Total	1397.093	11			

Πίνακας 113: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων στους χρόνους t=0 και t=60 min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΠΗΠ δειγμάτων στα 1 kV/ στον ξηραμένο ελαιοπυρήνα

C0Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
Control	3	1064.9267	
1500	3		1998.8900
3000	3		2018.6000
6000	3		2021.0000
Sig.		1.000	.650

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 114: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

CtDuncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05
		1
Control	3	2928.4600
6000	3	3042.2300
1500	3	3070.8200
3000	3	3072.8300
Sig.		.229

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 115: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

kDuncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
1500	3	.0405	
3000	3	.0452	
6000	3	.0499	
Control	3		.1168

Sig.		.678	1.000
------	--	------	-------

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 116: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

t

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
6000	3	35.5200	
3000	3	36.3100	
1500	3	41.1700	
Control	3		60.0000
Sig.		.240	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των πρωτεϊνών μεταξύ των με ΠΗΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στο 1 kV/cm.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	7199926.376	3	2399975.459	602.945	.000
	Within Groups	31843.352	8	3980.419		
	Total	7231769.728	11			
Ct	Between Groups	1004760.951	3	334920.317	14.572	.001
	Within Groups	183867.904	8	22983.488		
	Total	1188628.854	11			
k	Between Groups	.013	3	.004	7.947	.009
	Within Groups	.004	8	.001		
	Total	.017	11			
t	Between Groups	6453.116	3	2151.039	80.133	.000
	Within Groups	214.747	8	26.843		
	Total	6667.863	11			

Πίνακας 117: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση πρωτεϊνών στους χρόνους t=0 και t=60 min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το

ανεπεξεργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΠΗΠ δειγμάτων στα 1 kV/cm στον ξηραμένο ελαιοπυρήνα

C0

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
Control	3	1073.5367		
1500	3		2565.3400	
3000	3			2897.9500
6000	3			3005.0000
Sig.		1.000	1.000	.071

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 118: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

Ct

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
Control	3	3195.7100	
1500	3		3843.0300
3000	3		3865.6700
6000	3		3881.0000
Sig.		1.000	.776

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 119: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

k

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
1500	3	.0115	
3000	3		.0624
6000	3		.0677
Control	3		.1019
Sig.		1.000	.077

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 120: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού ψαλμών

t

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
6000	3	2.2300		
3000	3	4.3500		
1500	3		19.6700	
Control	3			60.0000
Sig.		.630	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 121: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού ψαλμών

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων μεταξύ των με ΠΗΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 3 kV/cm.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	1823305.960	3	607768.653	141.473	.000
	Within Groups	34367.991	8	4295.999		
	Total	1857673.952	11			
Ct	Between Groups	4891384.753	3	1630461.584	143.384	.000
	Within Groups	90970.429	8	11371.304		
	Total	4982355.181	11			
k	Between Groups	.100	3	.033	14.711	.001
	Within Groups	.018	8	.002		
	Total	.118	11			
t	Between Groups	6542.052	3	2180.684	39.792	.000
	Within Groups	438.415	8	54.802		
	Total	6980.467	11			

Πίνακας 122: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων στους χρόνους t=0 και t=60 min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΠΗΠ δειγμάτων στα 3 kV/cm στον ξηραμένο ελαιοπυρήνα

C0Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
Control	3	1268.1167		
2000	3		1646.2100	
800	3		1664.6800	
3000	3			2349.0000
Sig.		1.000	.739	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 123: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

CtDuncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
Control	3	1384.8700		
800	3		2626.5500	
2000	3		2776.0700	
3000	3			3049.0000
Sig.		1.000	.124	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 124: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

kDuncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
3000	3	.1379	
2000	3		.3181
800	3		.3463
Control	3		.3685
Sig.		1.000	.248

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

k

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
3000	3	.1379	
2000	3		.3181
800	3		.3463
Control	3		.3685
Sig.		1.000	.248

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 125: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

t

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
3000	3	3.2200	
2000	3	5.8400	
800	3	10.0600	
Control	3		60.0000
Sig.		.309	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 126: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των πρωτεϊνών μεταξύ των με ΠΗΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 3 kV/cm.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	16910377.531	3	5636792.510	1261.360	.000
	Within Groups	35750.574	8	4468.822		
	Total	16946128.105	11			
Ct	Between Groups	4303617.030	3	1434539.010	101.209	.000
	Within Groups	113392.139	8	14174.017		
	Total	4417009.169	11			

k	Between Groups	.014	3	.005	6.164	.018
	Within Groups	.006	8	.001		
	Total	.021	11			
t	Between Groups	8659.036	3	2886.345	47453.694	.000
	Within Groups	.487	8	.061		
	Total	8659.522	11			

Πίνακας 127: : Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση πρωτεϊνών στους χρόνους $t=0$ και $t=60$ min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΠΗΠ δειγμάτων στα 3 kV/cm στον ξηραμένο ελαιοπυρήνα

C0

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
Control	3	1346.4167			
800	3		3002.9300		
2000	3			3609.2167	
3000	3				4616.8067
Sig.		1.000	1.000	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 128: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

Ct

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
Control	3	3845.4500			
800	3		4182.5700		
2000	3			4807.9467	
3000	3				5408.5467
Sig.		1.000	1.000	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 129: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

k

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
Control	3	.0422	
3000	3	.0930	.0930
800	3		.1243
2000	3		.1288
Sig.		.056	.169

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 130: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

t

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
3000	3	-8.5267			
2000	3		-.0020		
800	3			5.8000	
Control	3				60.0000
Sig.		1.000	1.000	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 131: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων μεταξύ των με ΠΗΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 5 kV/cm.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	1585702.267	3	528567.422	97.542	.000
	Within Groups	43351.117	8	5418.890		
	Total	1629053.384	11			
Ct	Between Groups	347004.640	3	115668.213	3.489	.070
	Within Groups	265223.467	8	33152.933		
	Total	612228.106	11			
k	Between Groups	.028	3	.009	15.174	.001
	Within Groups	.005	8	.001		
	Total	.033	11			

t	Between Groups	6686.212	3	2228.737	719.826	.000
	Within Groups	24.770	8	3.096		
	Total	6710.982	11			

Πίνακας 132: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων στους χρόνους $t=0$ και $t=60$ min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΓΗΠ δειγμάτων στα 5 kV/cm στον ξηραμένο ελαιοπυρήνα

C0

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
Control	3	1657.0267			
500	3		2104.4900		
1500	3			2266.0700	
2500	3				2671.9967
Sig.		1.000	1.000	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 133: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

Ct

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
Control	3	2689.1500	
500	3	2799.8600	2799.8600
1500	3	2846.9600	2846.9600
2500	3		3148.4167
Sig.		.338	.055

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 134: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

k

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3

2500	3	.0346		
1500	3		.0933	
500	3		.1148	
Control	3			.1689
Sig.		1.000	.317	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 135: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

t

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
2500	3	-2.1248		
1500	3		10.8200	
500	3		12.5600	
Control	3			60.0000
Sig.		1.000	.260	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 136: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των πρωτεϊνών μεταξύ των με ΠΗΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 5 kV/cm.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	19411647.899	3	6470549.300	260.659	.000
	Within Groups	198590.590	8	24823.824		
	Total	19610238.489	11			
Ct	Between Groups	2314983.474	3	771661.158	5.222	.027
	Within Groups	1182087.979	8	147760.997		
	Total	3497071.452	11			
k	Between Groups	.002	3	.001	.876	.493
	Within Groups	.006	8	.001		
	Total	.008	11			
t	Between Groups	8327.029	3	2775.676	1993.554	.000
	Within Groups	11.139	8	1.392		

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	19411647.899	3	6470549.300	260.659	.000
	Within Groups	198590.590	8	24823.824		
	Total	19610238.489	11			
Ct	Between Groups	2314983.474	3	771661.158	5.222	.027
	Within Groups	1182087.979	8	147760.997		
	Total	3497071.452	11			
k	Between Groups	.002	3	.001	.876	.493
	Within Groups	.006	8	.001		
	Total	.008	11			
t	Between Groups	8327.029	3	2775.676	1993.554	.000
	Within Groups	11.139	8	1.392		
	Total	8338.167	11			

Πίνακας 137: : Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση πρωτεϊνών στους χρόνους $t=0$ και $t=60$ min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξέργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΠΗΠ δειγμάτων στα 5 kV/ στον ξηραμένο ελαιοπυρήνα

C0

 Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
Control	3	1235.4967		
500	3		3874.2300	
1500	3			4282.5267
2500	3			4284.9967
Sig.		1.000	1.000	.985

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 138: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

Ct

 Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
Control	3	4222.5300	
1500	3		5105.3867
500	3		5133.9700

2500	3		5379.9967
Sig.		1.000	.425

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 139: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού ψαλμών

k

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05
		1
500	3	.0416
2500	3	.0444
1500	3	.0626
Control	3	.0732
Sig.		.227

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 140: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού ψαλμών

t

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
2500	3	-3.1353		
1500	3	-2.9135		
500	3		4.9400	
Control	3			60.0000
Sig.		.824	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 141: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού ψαλμών

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων μεταξύ των με ΠΗΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 6.5 kV/cm.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	1263357.364	3	421119.121	157.968	.000
	Within Groups	21326.745	8	2665.843		
	Total	1284684.109	11			
Ct	Between Groups	860166.409	3	286722.136	25.039	.000
	Within Groups	91606.995	8	11450.874		
	Total	951773.403	11			
k	Between Groups	.032	3	.011	7.256	.011
	Within Groups	.012	8	.001		
	Total	.044	11			
t	Between Groups	7448.023	3	2482.674	3577.047	.000
	Within Groups	5.552	8	.694		
	Total	7453.576	11			

Πίνακας 142: Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων στους χρόνους $t=0$ και $t=60$ min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΠΗΠ δειγμάτων στα 6.5 kV/cm στον ξηραμένο ελαιοπυρήνα

C0

 Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
Control	3	1436.3167			
200	3		1585.5100		
500	3			1831.9000	
1500	3				2292.4967
Sig.		1.000	1.000	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 143: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

Ct

 Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
Control	3	2267.2900		
200	3	2422.0700	2422.0700	
500	3		2586.0000	

1500	3			2985.9767
Sig.		.114	.097	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 144: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού ψαλμών

k

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
1500	3	.1150	
500	3	.1529	
Control	3	.1772	
200	3		.2559
Sig.		.093	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 145: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού ψαλμών

t

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
1500	3	-.6697			
500	3		3.1700		
200	3			5.5900	
Control	3				60.0000
Sig.		1.000	1.000	1.000	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 146: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού ψαλμών

Στατιστική επεξεργασία με ANOVA και Duncan Test για τη σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των πρωτεϊνών μεταξύ των με ΠΗΠ επεξεργασμένων δειγμάτων στα 6.5 kV/cm.

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
C0	Between Groups	11688440.187	3	3896146.729	115.510	.000

	Within Groups	269838.960	8	33729.870		
	Total	11958279.148	11			
Ct	Between Groups	2145177.364	3	715059.121	4.651	.036
	Within Groups	1229851.284	8	153731.410		
	Total	3375028.647	11			
k	Between Groups	.044	3	.015	6.621	.015
	Within Groups	.018	8	.002		
	Total	.062	11			
t	Between Groups	6643.769	3	2214.590	454.935	.000
	Within Groups	38.943	8	4.868		
	Total	6682.712	11			

Πίνακας 147: : Σημαντική διαφορά μεταξύ στη συγκέντρωση πρωτεϊνών στους χρόνους $t=0$ και $t=60$ min της εκχύλισης, στο ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης k και στο χρόνο εκχύλισης του 98% της συγκέντρωσης που έχει το ανεπεξεργαστο δείγμα μετά από 60 min εκχύλισης μεταξύ των επεξεργασμένων με ΠΗΠ δειγμάτων στα 6.5 kV/cm στον ξηραμένο ελαιοπυρήνα

C0

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
Control	3	1173.7067	
200	3		3231.0000
500	3		3509.0000
1500	3		3562.8900
Sig.		1.000	.066

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 148: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού παλμών

Ct

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
Control	3	3965.5400	
200	3	4591.0000	4591.0000
1500	3		4812.1300
500	3		5119.0000
Sig.		.086	.152

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 149: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού ψαλμών

k

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
500	3	.0355	
200	3	.0611	
Control	3	.0894	
1500	3		.1945
Sig.		.215	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 150: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού ψαλμών

t

Duncan^a

Αριθμός Παλμών	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
1500	3	1.4800		
500	3		7.3500	
200	3		9.4000	
Control	3			60.0000
Sig.		1.000	.288	1.000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3.000.

Πίνακας 151: Κριτήριο διαφοράς (Duncan Test) για την παράγοντα του αριθμού ψαλμών