

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ



ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΣ ΦΥΤΙΚΩΝ ΕΛΑΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΑΠΟΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΓΑΙΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ: ΠΑΝΩΡΙΟΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΤΖΙΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2022, ΑΘΗΝΑ

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΣ ΦΥΤΙΚΩΝ ΕΛΑΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΑΠΟΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΓΑΙΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ: ΠΑΝΩΡΙΟΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΤΖΙΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2022, ΑΘΗΝΑ

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε από το Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου , υπό την επίβλεψη της κας Κωνσταντίνας Τζιά, Καθηγήτριας του ΕΜΠ.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κα Τζιά για την ανάθεση και την επίβλεψη της διπλωματικής μου εργασίας, καθώς και για την υποστήριξη, εμπιστοσύνη και καθοδήγηση που μου παρείχε.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τη διδάκτορα Βιργινία Γιάννου για τη συνεργασία, τη σημαντική βοήθεια, το ενδιαφέρον και την καθοδήγηση, τον υποψήφιο διδάκτορα Τρύφωνα Κεκέ για τις χρήσιμες υποδείξεις και την καθοδήγηση και τον διδάκτορα Τιμογιάννη Δημήτρη για τις πολύτιμες συμβουλές του. Επιπλέον θέλω να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων για το εξαιρετικό κλίμα συνεργασίας.

Επίσης αποδίδω ευχαριστίες στην κα. Μανώλη από την εταιρεία MINERBA, τον κ. Φλώρο από την εταιρεία ΣΟΓΙΑ ΕΛΛΑΣ και τον κ. Γαλάτη από την εταιρεία OILCHEM για την παροχή των πρώτων υλών.

Τέλος ευχαριστώ το Οριζόντιο Εργαστήριο Ελέγχου Ποιότητας Διεργασιών και Προϊόντων για τις μετρήσεις των ιχνών μετάλλων.

Αθήνα, Φεβρουάριος 2022

Πανώριος Παναγιώτης

Περιεχόμενα

Περίληψη	8
Abstract.....	10
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	12
1. Ιστορική αναδρομή.....	13
2. Εισαγωγή.....	13
3. Σύσταση φυτικών ελαίων	14
3.1 Τριγλυκερίδια- Λιπαρά οξέα- Ελεύθερα Λιπαρά οξέα	15
3.2 Φωσφολιπίδια/ Φωσφατίδια	17
3.3 Τοκοφερόλες.....	18
3.4 Στερόλες	19
3.5 Ιχνοστοιχεία μετάλλων.....	21
3.6 Χρωστικές	21
3.6.1 Χλωροφύλλη.....	22
3.6.2 Καροτινοειδή	23
3.6.3 Προσδιορισμός ποσότητας χρωστικών.....	24
3.6.4 Άλλες χρωστικές	25
3.7 Υδρογονάνθρακες	26
3.8 Διμερή	26
3.9 Κηροί	26
4. Φαινόμενα αλλοίωσης των λιπαρών σωμάτων	26
4.1 Υδρόλυση	26
4.2 Αυτοξειδωση	27
4.3 Φωτοξειδωση.....	29
4.4 Αντιδράσεις παραγωγής χρώματος	29
5. Κατηγοριοποίηση βρώσιμων φυτικών ελαίων.....	29
5.1 Κύρια φυτικά έλαια.....	31
6. Μέθοδοι παραλαβής φυτικών ελαίων	33
6.1 Προκατεργασία παραλαβής φυτικού ελαίου	34
6.2 Μηχανική εξαγωγή ελαίου	34
6.3 Εξαγωγή ελαίου με διαλύτη	35
7. Εξευγενισμός φυτικών ελαίων	37
7.1 Αποθήκευση ακατέργαστων φυτικών ελαίων.....	38

7.2 Αποκομμίωση.....	38
7.3 Αλκαλική Εξουδετέρωση.....	41
7.4 Αποχρωματισμός.....	46
7.5 Ειδικές διεργασίες.....	47
7.5.1 Απομαργαρίνωση.....	47
7.5.2 Αποκήρωση.....	48
7.5.3 Μετεστεροποίηση.....	48
7.5.4 Κλασμάτωση.....	48
7.6 Απόσμηση.....	49
8. Αποχρωματισμός προσρόφησης.....	51
8.1 Μοντέλα προσρόφησης.....	52
8.1.1 Μοντέλο Freundlich.....	52
8.1.2 Μοντέλο Lagergren ή PFO.....	53
8.1.3 Μοντέλο PSO.....	53
8.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τον αποχρωματισμό προσρόφησης.....	54
8.2.1 Θερμοκρασία.....	54
8.2.2 Πίεση.....	56
8.2.3 Υγρασία.....	56
8.2.4 Χρόνος επαφής.....	56
8.2.5 Ανάδευση.....	56
8.2.6 Τύπος προσροφητικού υλικού.....	57
8.2.7 Δοσολογία αποχρωστικής γης.....	57
8.2.8 Οξύτητα- Προσθήκη οξέων.....	58
9. Αποχρωστικά υλικά.....	59
9.1 Φυσικές αποχρωστικές γαίες.....	59
9.2 Ενεργοποιημένες αποχρωστικές γαίες.....	61
9.3 Ενεργός άνθρακας.....	62
9.4 Προσροφητικά υλικά πυριτίου.....	63
10. Άλλες μέθοδοι αποχρωματισμού.....	63
10.1 Αποχρωματισμός με διαλύτη.....	63
10.2 Αποχρωματισμός με εκχύλιση υγρού- υγρού.....	64
10.3 Αποχρωματισμός με θέρμανση.....	64
10.4 Χημικός αποχρωματισμός.....	65

11. Φιλτράρισμα	67
12. Επαναχρησιμοποίηση και αναγέννηση αποχρωστικής γης	68
13. Βιομηχανική εφαρμογή του αποχρωματισμού προσρόφησης.....	69
13.1 Ασυνεχής λειτουργία (Batch).....	70
13.2 Συνεχής λειτουργία.....	70
13.3 Πρακτικές Αποχρωματισμού στη Βιομηχανία.....	72
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	75
14. Πειραματικό Μέρος.....	76
14.1 Σκοπός.....	76
14.2 Υλικά και Συσκευές	76
14.2.1 Υλικά	76
14.2.2 Όργανα και συσκευές	79
14.3 Σχεδιασμός Πειραμάτων	79
14.4 Πειραματική Διαδικασία Αποχρωματισμού.....	81
14.5 Προσδιορισμοί.....	84
14.5.1 Προσδιορισμός συγκέντρωσης χρωστικών	84
14.5.2 Απόδοση σταδίου αποχρωματισμού	85
14.5.3 Απώλεια- Κατακράτηση ελαίου.....	85
14.5.4 Προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων (PV)	85
14.5.5 Προσδιορισμός οξύτητας (% FFA σε ελαϊκό οξύ)	86
14.5.6 Προσδιορισμός- Έλεγχος παρουσίας σαπώνων.....	87
14.5.7 Προσδιορισμός ολικού και μερικού χρώματος.....	88
14.5.8 Προσδιορισμός ιχνών μετάλλων Mg, Mn, Fe και Cu στο έλαιο	89
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ	91
15. Παρουσίαση αποτελεσμάτων και συζήτηση.....	92
15.1 1η Σειρά Πειραμάτων	94
15.1.1 Αποχρωματισμός Κραμβέλαιου.....	94
15.1.2 Αποχρωματισμός Πυρηνέλαιου.....	105
15.1.3 Αποχρωματισμός Αραβοσιτέλαιου.....	116
15.1.4 Αποχρωματισμός Ηλιέλαιου	123
15.1.5 Αποχρωματισμός Ελαιόλαδου Lampante.....	130
15.1.6 Προσδιορισμός Ιχνών Μετάλλων	135
15.2 2η Σειρά Πειραμάτων.....	138

15.2.1 Αποχρωματισμός Κραμβέλαιου με αποχρωστικό υλικό AMCOL.....	138
15.2.2 Αποχρωματισμός Πυρηνέλαιου με αποχρωστικό υλικό AMCOL.....	145
15.3 Αξιολόγηση αποχρωστικής ικανότητας AMCOL για κραμβέλαιο και πυρηνέλαιο (Μοντέλο Freundlich)	153
15.3.2 Αποχρωματισμός Πυρηνέλαιου	154
15.4 Αξιολόγηση τύπου ρόφησης με τη χρήση μοντέλων (PFO, PSO)	155
15.4.1 Αποχρωματισμός Κραμβέλαιου	156
15.4.2 Αποχρωματισμός Πυρηνέλαιου	162
15.4.3 Αποχρωματισμός Αραβοσιτέλαιου	167
15.4.4 Αποχρωματισμός Ηλιέλαιου.....	169
15.4.5 Αποχρωματισμός Ελαιόλαδου.....	172
15.4.6 Συμπέρασμα	174
15.5 Στατιστική Επεξεργασία.....	174
15.6 Συνολικά Συμπεράσματα και Προτάσεις.....	176
Βιβλιογραφία.....	179
Παράρτημα	184
Παράρτημα 1: Στατιστική ανάλυση διακύμανσης ANOVA για την πρώτη σειρά πειραμάτων	184
Παράρτημα 2: Στατιστική ανάλυση διακύμανσης ANOVA για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων	186
Παράρτημα 3: Πίνακες δεδομένων για τον υπολογισμό του ολικού και του μερικού χρώματος των δειγμάτων ελαίων (1)	188
Παράρτημα 4: Πίνακες δεδομένων για τον υπολογισμό του ολικού και του μερικού χρώματος των δειγμάτων ελαίων (2)	192

Περίληψη

Ο αποχρωματισμός αποτελεί το τρίτο κύριο στάδιο του εξευγενισμού των φυτικών ελαίων. Κατά τη διεργασία αυτή, απομακρύνονται ποσότητες χρωστικών ουσιών, βελτιώνεται το χρώμα του ελαίου, η σταθερότητα του λιπαρού και του αρώματός του και μειώνεται η παρουσία ιχνών μετάλλων στο έλαιο. Το κυριότερο χαρακτηριστικό που επηρεάζεται στο στάδιο αυτό είναι σε κάθε περίπτωση το χρώμα, και αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τη βιομηχανία, καθώς ένα λιπαρό απαλού χρώματος δίνει την αίσθηση της “καθαρότητας” στον καταναλωτή.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε ο αποχρωματισμός φυτικών ελαίων και η κινητική της προσρόφησης χλωροφύλλης και καροτινοειδών με τη χρήση προσροφητικών υλικών. Χαρακτηριστικά παρακολουθείται η συγκέντρωση των χρωστικών ουσιών με την πάροδο του χρόνου κατά τη διάρκεια της διεργασίας, εξάγεται η κινητική απομάκρυνσής τους και αξιολογείται η απόδοση του αποχρωματισμού. Ακόμα ελέγχονται οι παράμετροι της κατακράτησης του ελαίου στο αποχρωστικό και των μεταβολών του ολικού και του μερικού χρώματος, των υπεροξειδίων, της οξύτητας και της ποσότητας ιχνών μετάλλων (Fe, Cu, Mg, Mn) στο έλαιο κατά το στάδιο του αποχρωματισμού.

Τα φυτικά έλαια που επεξεργάστηκαν είναι δείγματα κραμβέλαιου, πυρηνέλαιου, αραβοσιτέλαιου, ηλιέλαιου και ελαιόλαδου Lamprante. Τα αποχρωστικά υλικά που μελετήθηκαν είναι τα εμπορικά αποχρωστικά υλικά Tonsil και AMCOL που δόθηκαν από την εταιρεία ‘MINEPBA’, τα υλικά Supreme B81 και Perform 4000 που δόθηκαν από την εταιρεία ‘OILCHEM’ και δύο ακόμα εμπορικά αποχρωστικά υλικά άγνωστης σύστασης που δόθηκαν από την εταιρεία ‘ΣΟΦΙΑ ΕΛΛΑΣ’. Αναλυτικότερα εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα του αποχρωματισμού στους 80 με 85 °C, με χρόνο επαφής ελαίου και αποχρωστικού υλικού, 50 min και με προσθήκη συγκεκριμένης ποσότητας αποχρωστικού υλικού ως προς την ποσότητα του δείγματος ελαίου που αποχρωματίζεται.

Τα δείγματα φυτικών ελαίων αποχρωματίζονται με τη χρήση των εμπορικών αποχρωστικών σε ποσοστό 2% κατά βάρος του ελαίου υπό συγκεκριμένες συνθήκες (1^η σειρά πειραμάτων). Όσον αφορά τα εμπορικά αποχρωστικά, τα πειράματα έδειξαν ότι η αποτελεσματικότητα του αποχρωματισμού διαφέρει ανάλογα με τον τύπο του ελαίου που επεξεργάζεται. Η επιλογή του αποχρωστικού υλικού είναι επίσης σημαντική για τον αποχρωματισμό φυτικών ελαίων με μεγάλη ποσότητα χλωροφύλλης, καθώς η απομάκρυνσή της είναι δυσκολότερη από την αντίστοιχη απομάκρυνση καροτινοειδών. Τα αποχρωστικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σε ποσοστό 2% έδωσαν ικανοποιητικό αποχρωστικό αποτέλεσμα. Η αποχρωστική AMCOL έδωσε τις καλύτερες αποδόσεις αποχρωματισμού με βάση την απομάκρυνση των χρωστικών για τα συγκεκριμένα δείγματα φυτικών ελαίων. Πιο συγκεκριμένα κατά την επεξεργασία του κραμβέλαιου με το αποχρωστικό AMCOL επιτεύχθηκε απομάκρυνση χλωροφύλλης σε ποσοστό 72.0% και καροτινοειδών 94.5% και αντίστοιχα για το πυρηνέλαιο 42.0% και 56.8%. Ακόμα η επεξεργασία του αραβοσιτέλαιου και του ηλιέλαιου με την αποχρωστική AMCOL είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας καροτινοειδών σε ποσοστό 85.9% και 55.6% αντίστοιχα. Ακόμα η επεξεργασία του ελαιόλαδου συνέβαλε στην απομάκρυνση χλωροφύλλης σε ποσοστό

54.7%. Παρ' όλα αυτά η επιλογή του αποχρωστικού υλικού δεν μπορεί να γίνει μόνο με βάση την απομάκρυνση των χρωστικών, αλλά πρέπει να συμπεριληφθούν και οι υπόλοιποι παράγοντες που καθορίζουν την ποιότητα του αποχρωματισμένου φυτικού ελαίου. Επίσης το στάδιο του αποχρωματισμού μετέβαλε τον αριθμό υπεροξειδίων PV του ελαίου είτε αυξητικά είτε μειωτικά ανάλογα με τον τύπο του φυτικού ελαίου και το είδος της αποχρωστικής γης, ενώ η οξύτητα (FFA%) του ελαίου δεν μεταβλήθηκε σημαντικά. Ακόμα έντονη υπήρξε η μεταβολή του ολικού και του μερικού χρώματος των ελαίων. Ιδιαίτερη αναφορά γίνεται και στην ικανότητα των αποχρωστικών υλικών που μελετήθηκαν να προσροφούν κατιόντα ιχνών μετάλλων Fe και Cu. Τέλος το pH της αποχρωστικής γης μετά το στάδιο του αποχρωματισμού φαίνεται ότι αυξάνεται σημαντικά.

Στη συνέχεια αποχρωματίζονται δείγματα κραμβέλαιου και πυρηνέλαιου με το αποχρωστικό AMCOL 1, 3, 4% (2^η σειρά πειραμάτων). Η προσθήκη μεγαλύτερης δοσολογίας AMCOL έδειξε καλύτερα αποχρωστικά αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα δοσολογία 3% AMCOL είχε ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση ποσότητας χρωστικών σε ποσοστά 77.3% όσον αφορά την απομάκρυνση χλωροφύλλης και 84.3% για την απομάκρυνση των καροτινοειδών του κραμβέλαιου, ενώ αντίστοιχα η δοσολογία 4% AMCOL απομάκρυνε τη χλωροφύλλη και τα καροτινοειδή σε ποσοστά 84.0% και 75.5%. Η αύξηση της δοσολογίας AMCOL οδήγησε επίσης σε μεγαλύτερη μεταβολή του ολικού και μερικού χρώματος. Τέλος το pH της αποχρωστικής γης μετά το στάδιο του αποχρωματισμού με μεγαλύτερη δοσολογία AMCOL φαίνεται ότι παρουσιάζει μικρή μόνο αύξηση.

BLEACHING OF VEGETABLE OILS USING BLEACHING EARTHS

Abstract

Bleaching is the third main stage of vegetable oil refining. During this process, amounts of pigments are removed, the color of the oil, the stability of the fat and aroma are improved, and the presence of traces of metals in the oil is reduced. In any case, the main characteristic affected at this stage is the color and is especially important for the industry, as a greasy soft color gives the consumer a sense of “purity”.

In this paper, the discoloration of vegetable oils and the kinetics of chlorophyll and carotenoid adsorption using adsorbent materials were studied. Characteristically, the concentration of pigments over time during the process is monitored, the removal kinetics are extracted and the bleaching performance is evaluated. The parameters of oil retention in the bleaching earths and changes in total and partial color, peroxides, acidity and trace amounts of metals (Fe, Cu, Mg, Mn) are also checked at the stage of bleaching.

Vegetable oils processed are samples of rapeseed oil, pomace oil, corn oil, sunflower oil and Lampante olive oil. The bleaching earths studied are the commercial earths Tonsil and AMCOL given by company ‘MINERBA’, Supreme B81 and Perform 4000 given by ‘OILCHEM’ and two other commercial bleaching earths of unknown composition given by ‘ΣΟΦΙΑ ΕΛΛΑΣ’. In more detail, the effectiveness of discoloration at 80 to 85 °C, with a contact time of oil and discoloration material, 50 min and with the addition of a specific amount of discoloration material to the amount of oil sample discolored.

Vegetable oil samples are decolorized using 2% commercial bleaching earths under specific conditions (1st series of experiments). As for commercial bleaching earths, the experiments showed that the effectiveness of decolorization differs depending on the type of oil being processed. The choice of decolorizing material is also important for decolorizing vegetable oils with a large amount of chlorophyll, since its removal is more difficult than the corresponding removal of carotenoids. The bleaching materials used at a rate of 2% gave a satisfactory bleaching result. AMCOL bleaching gave the best decolorization yields based on pigment removal for the specific vegetable oil samples. More specifically, the treatment of rapeseed oil with the AMCOL dye achieved chlorophyll removal in 72.0% and carotenoids 94.5% and respectively for palm kernel oil 42.0% and 56.8%. The treatment of corn oil and sunflower oil with the AMCOL bleaching resulted in the reduction of the amount of carotenoids to 85.9% and 55.6% respectively. Still the processing of olive oil contributed to the removal of chlorophyll in 54.7%. Nevertheless, the choice of decolorizing material can not only be made on the basis of the removal of pigments, but also the remaining factors that determine the quality of the decolorized vegetable oil should be included. Also, the bleaching stage changed the number of PV peroxides either incrementally or reductively depending on the type of vegetable oil and the type of Earth

discoloration, while the acidity (FFA%) did not change significantly. Still intense was the change in the total and Partial Color of the oils. Particular reference is also made to the ability of the bleaching earths studied to adsorb trace metal cations Fe and Cu. Finally, the pH of the decolorizing Earth after the decolorization stage appears to increase significantly.

Rapeseed and palm kernel oil samples are then decolorized with the ACMOL 1, 3, 4% bleaching earth (2nd series of experiments). Adding a larger dosage of AMCOL showed better bleaching results. More specifically dosage 3% AMCOL resulted in the removal of a quantity of pigments at 77.3% for chlorophyll removal and 84.3% for the removal of rapeseed carotenoids, while respectively dosage 4% AMCOL removed chlorophyll and carotenoids at 84.0% and 75.5%. The increase in AMCOL dosage also led to a greater change in total and partial color. Finally, the pH of the bleaching earth after the discoloration stage with a higher dosage of AMCOL appears to be slightly increased.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Ιστορική αναδρομή

Η ένταξη και χρήση των φυτικών ελαίων στην καθημερινότητα του ανθρώπου πραγματοποιήθηκε πολλά χρόνια πριν κατά την προϊστορική περίοδο. Για πολλούς αιώνες οι άνθρωποι χρησιμοποιούν τα φυτικά έλαια ως τρόφιμα, φάρμακα, καλλυντικά ή και σάπωνες. Η γνώση για τη φύση των φυτικών ελαίων προέκυψε από την παρατήρηση των ιδιοτήτων και της συμπεριφοράς τους υπό διαφορετικές συνθήκες, πολύ πριν αναπτυχθεί η επιστημονική μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων των ελαίων. Η ευρεία ανάπτυξη του κλάδου της γεωργίας και των επιστημών, η δυναμική και διαρκής αναβάθμιση της τεχνολογίας και η εφαρμογή της παραγωγής σε βιομηχανικό επίπεδο έχουν καταστήσει δυνατή την παραγωγή μεγάλης ποικιλίας φυτικών ελαίων για την κάλυψη της παγκόσμιας ζήτησης. Στη σύγχρονη εποχή πλέον η σύνθεση, η δομή και οι ιδιότητες των φυτικών ελαίων έχουν μελετηθεί σε βάθος. Το ίδιο συμβαίνει και με την παρουσία των μακροσυστατικών και των μικροσυστατικών του ελαίου. Πιο συγκεκριμένα, οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των λιπαρών επηρεάζονται κατά κύριο λόγο από αυτά συστατικά, όπως για παράδειγμα από τα τριγλυκερίδια και τα λιπαρά οξέα, τα οποία συμμετέχουν σημαντικά στη σύνθεση των φυτικών ελαίων.

2. Εισαγωγή

Τα φυτικά έλαια ανακτώνται ως ακατέργαστα έλαια από ελαιώδεις πηγές, όπως είναι οι ελαιούχοι σπόροι και τα φρούτα, και απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία τους στη βιομηχανία προκειμένου να αποκτήσουν τις κατάλληλες ποιοτικές προδιαγραφές και να καταστούν ασφαλή προϊόντα για κατανάλωση. Βασικός στόχος της επεξεργασίας των ελαίων είναι η παραλαβή τελικών προϊόντων με μακρά οξειδωτική και θερμική σταθερότητα, μακρά σταθερότητα γεύσης και μεγάλη σταθερότητα αποθήκευσης και η παραγωγή μεγάλης διάρκειας ζωής προϊόντων τροφίμων που περιέχουν φυτικά έλαια.

Τα είδη των φυτικών ελαίων του εμπορίου είναι πολυάριθμα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί αρχικά το ελαιόλαδο (olive oil), το οποίο αποτελεί ένα αρκετά ποιοτικό έλαιο. Παρ' όλα αυτά η καλλιέργεια των ελαιόδεντρων συνοδεύεται από μικρή απόδοση ελαίου. Το φοινικέλαιο (palm oil, palm-kernel oil) εξάγεται από τους σπόρους του φοίνικα με αρκετά μεγάλη απόδοση και δύο φορές το έτος. Το έλαιο από καρύδα (coconutoil) παραλαμβάνεται επίσης με καλή απόδοση, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας της καρύδας σε έλαιο και της υψηλής της διαθεσιμότητας ολόκληρο το έτος. Το καλαμπόκι (corn oil) έχει τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε έλαιο, αλλά η πρώτη του ύλη καλλιεργείται σε μεγάλες ποσότητες με αποτέλεσμα να παραλαμβάνονται και πάλι μεγάλες ποσότητες καλαμποκέλαιου στο εμπόριο. Ορισμένα ακόμα κύρια φυτικά έλαια αποτελούν το ηλιέλαιο (sunfloweroil), το έλαιο από βαμβακόσπορο (cottonseedoil), το έλαιο κνήκου (saffloweroil), το φιστικέλαιο (peanutoil), το έλαιο από σόγια (soybeanoil), καθώς και το έλαιο από την καλλιέργεια ελαιοκράμβης (Canolaoil) ή αλλιώς κραμβέλαιο. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται ορισμένα στοιχεία για τις προαναφερθείσες ποικιλίες κύριων φυτικών ελαίων. Πιο συγκεκριμένα στην πρώτη στήλη αναφέρεται η ποικιλία του φυτικού ελαίου, στη δεύτερη η τυπική περιεκτικότητα σε έλαιο, στην τρίτη η απόδοση ανά στρέμμα γης και τέλος οι περιοχές παραγωγής της κάθε ποικιλίας.

Πίνακας 1: Περιοχές παραγωγής διαφορετικών τύπων ελαίων σε βιομηχανική κλίμακα

	Vegetable oils		
	Oil content (%)	Oil yield (lbs/acre)	Producing areas
Annual plants			
Canola	40–45	525–590	Canada, China, India, France, Austria, United Kingdom, Germany, Poland, Denmark, Czechoslovakia
Corn	3.1–5.7	215–390	USA, Mexico, Canada, Japan, China, Brazil, South Africa, Argentina, Russia, Commonwealth of Independent States (CIS), Belgium, France, Italy, Germany, Spain, United Kingdom
Cottonseed	18–20	185–210	China, Russia, USA, India, Pakistan, Commonwealth of Independent States (CIS), Brazil, Egypt, Turkey
Peanut	45–50	1120–1245	China, India, Nigeria, USA, Senegal, South Africa, Argentina
Safflower	30–35	545–635	China, USA, Spain, Portugal
Soybean	18–20	400–450	USA, Brazil, Argentina, China, India, Paraguay, Bolivia
Sunflower	35–45	460–590	Russia, Argentina, Commonwealth of Independent States (CIS), Austria, France, Italy, Germany, Spain, United Kingdom
Trees			
Coconut	65–68	650–870	Philippines, Indonesia, India, Mexico, Sri Lanka, Thailand, Malaysia, Vietnam, Mozambique, Papua New Guinea, Ivory Coast
Olive	15–35	90–260	Spain, Italy, Greece, Tunisia, Turkey, Morocco, Portugal, Syria, Algiers, Yugoslavia, Cyprus, Egypt, Israel, Libya, Jordan, Lebanon, Argentina, Chile, Mexico, Peru, USA, Australia
Palm	45–50	2670–4450	Malaysia, Indonesia, China, Philippines, Pakistan, Mexico, Bangladesh, Colombia, Nigeria, Ivory Coast
Palm kernel	44–53	267–445	Malaysia, Indonesia, China, Philippines, Pakistan, Mexico, Bangladesh, Colombia, Nigeria, Ivory Coast

(Από RICHARD D. O'BRIEN, 'Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications', 2nd Edition, CRC Press LIC, 2004, σελίδα 20)

3. Σύσταση φυτικών ελαίων

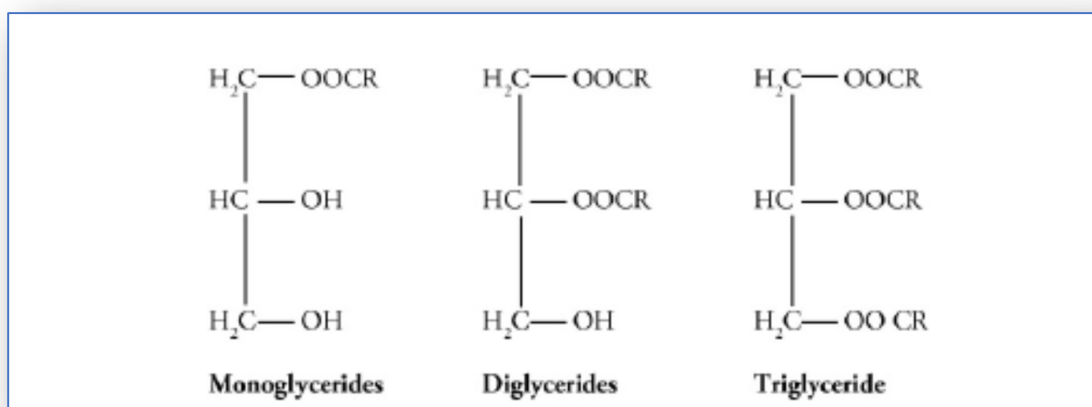
Η χημεία των ελαίων σχετίζεται με την οργανική χημεία και κύρια δομικά στοιχεία των ελαίων αποτελούν τα άτομα του άνθρακα (C), οξυγόνου (O) και υδρογόνου (H).

Το έλαιο αποτελούνται κατά κύριο λόγο από ένα μείγμα εστέρων λιπαρών οξέων τριακυλογλυκερολών ή αλλιώς τριγλυκεριδίων σε ποσοστό 96- 98%, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό καλύπτεται από άλλες ουσίες διαφορετικές από τα γλυκερίδια, στις οποίες αποδίδεται ο χαρακτηρισμός μη σαπωνοποιήσιμα υλικά. Αυτή η ομάδα των δευτερευόντων συστατικών και

ειδικότερα το μη γλυκεριδικό μέρος των λιπαρών σωμάτων περιλαμβάνει φωσφολιπίδια, τοκοφερόλες, στερόλες, ρητίνες, υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, ιχνοστοιχεία, καθώς και ορισμένες χρωστικές ουσίες, όπως η χλωροφύλλη και τα καροτινοειδή. Ορισμένες από τις μη γλυκεριδικές ουσίες είναι ανεπιθύμητες στα φυτικά έλαια και για αυτό το λόγο βασικός στόχος σε όλα τα στάδια επεξεργασίας των βρώσιμων φυτικών ελαίων είναι η απομάκρυνση αυτών και ορισμένων προσμίξεων με την ελάχιστη δυνατή υποβάθμιση των υπόλοιπων επιθυμητών συστατικών.

3.1 Τριγλυκερίδια- Λιπαρά οξέα- Ελεύθερα Λιπαρά οξέα

Τα τριγλυκερίδια είναι εστέρες γλυκερίνης με κορεσμένα ή ακόρεστα λιπαρά οξέα. Τα τριγλυκερίδια είναι το κύριο συστατικό των φυσικών λιπαρών σωμάτων, ενώ τα διγλυκερίδια και τα μονογλυκερίδια υπάρχουν σε μικρές αναλογίες στα φυτικά λιπαρά. Σε κάθε περίπτωση, η χημική δομή των τριγλυκεριδίων επηρεάζει τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του ελαίου, το επίπεδο κορεσμού του και τον κορεσμό των λιπαρών οξέων στο μόριο του τριγλυκεριδίου.^{[1],[2]} Η δομή των γλυκεριδίων παρουσιάζεται παρακάτω και κάθε λιπαρό οξύ αντιπροσωπεύει μία διαφορετική ομάδα «R».



Σχήμα 1: Δομή Γλυκεριδίων, Από (MONOJ K. GUPTA, 'Practical Guide to Vegetable oil Processing', 2nd Edition, AOCS Press, Elsevier, Academic Press, 2017, σελίδα 29).

Τα λιπαρά οξέα είναι λοιπόν τα δομικά στοιχεία των τριγλυκεριδίων και διαθέτουν γραμμική δομή με τέσσερα έως είκοσι δύο άτομα άνθρακα στην αλυσίδα τους (C₄- C₂₂).^[3]

Παρ όλα αυτά ορισμένη ποσότητα λιπαρών οξέων δεν είναι δεσμευμένη στα μόρια των τριγλυκεριδίων. Αυτά τα μόρια ονομάζονται ελεύθερα λιπαρά οξέα. Ο σχηματισμός ελεύθερων λιπαρών οξέων στο έλαιο των σπόρων οφείλεται στην ύπαρξη των ενζύμων της λιπάσης και τον επακόλουθο χειρισμό κατά την σύνθλιψη των σπόρων. Τα είδη των ελεύθερων λιπαρών οξέων καθορίζονται από το είδος και τον τρόπο παραλαβής του ακατέργαστου φυτικού ελαίου.

Μία ακόμα κατηγοριοποίηση αποτελεί ο διαχωρισμός των λιπαρών οξέων σε κορεσμένα και ακόρεστα. Ένα άτομο άνθρακα, στο οποίο έχουν δεσμευθεί και οι τέσσερις θέσεις αντίδρασης, καλείται κορεσμένο. Ένα μόριο λιπαρού οξέος, του οποίου η αλυσίδα περιέχει μόνο κορεσμένα άτομα άνθρακα, καλείται επίσης κορεσμένο λιπαρό οξύ.^[2] Τα κορεσμένα λιπαρά

οξέα παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα και δεν οξειδώνονται παρουσία αέρα. Παρ όλα αυτά αποσυντίθενται σε υψηλή θερμοκρασία, με αποτέλεσμα να παράγονται πολυμερή και τοξίνες, όπως οι ακρολεΐνες..

Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα περιέχουν λιγότερα άτομα υδρογόνου, με αποτέλεσμα να μην δεσμεύονται όλες οι θέσεις αντίδρασης των ατόμων άνθρακα που σχηματίζουν την αλυσίδα του λιπαρού οξέος, και έτσι παρατηρούνται μη απλοί δεσμοί. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι διπλοί δεσμοί που παρουσιάζονται στα περισσότερα εδώδιμα φυτικά έλαια που περιέχουν δύο μονές συνδέσεις μεταξύ των δύο διπλών δεσμών στην ανθρακική αλυσίδα. Παρουσιάζουν ακόμα αστάθεια και μεγάλη ευαισθησία στην οξείδωση σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Πιο συγκεκριμένα έχουν την τάση να οξειδώνονται εύκολα όταν εκτίθενται στον αέρα, και να σχηματίζουν αλδεΐδες, κετόνες, οξειδωτικά πολυμερή και κυκλικές ενώσεις. Αναφέρεται ότι υπάρχουν τρεις οικογενειακές ομάδες ακόρεστων λιπαρών οξέων, ο λινολενικός τύπος ($\omega 3$), ο λινελαϊκός τύπος ($\omega 6$) και ο ελαϊκός τύπος ($\omega 9$).^{[4],[5]}

Στα φυτικά έλαια απαντώνται τα παρακάτω είδη κύριων λιπαρών οξέων, όπως παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 2.

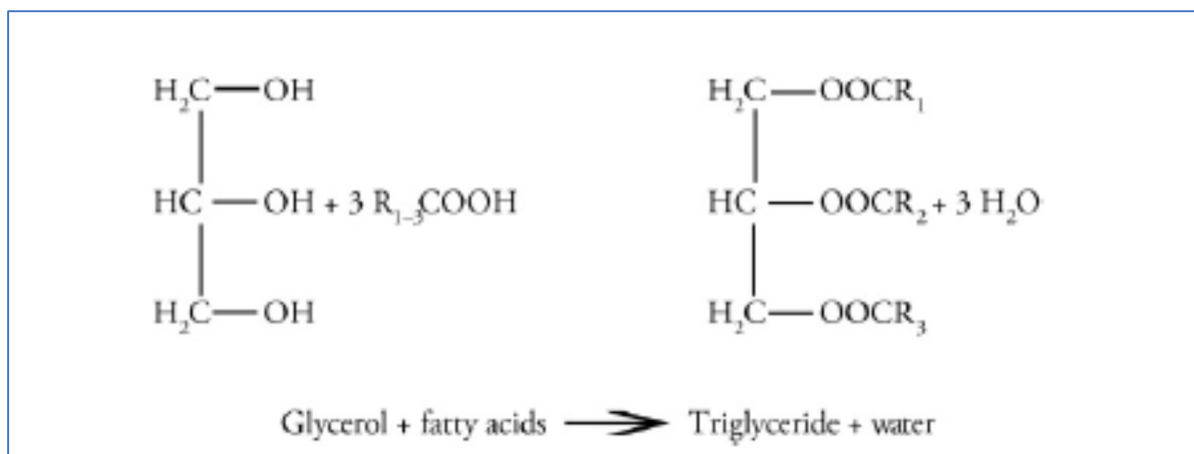
Πίνακας 2: Παρουσίαση των κυριότερων λιπαρών οξέων

<u>Όνομα</u>	<u>Μήκος Αλυσίδας</u>	<u>Τύπος</u>
Λαυρικό οξύ	C ₁₂	Κορεσμένο
Μυριστικό οξύ	C ₁₄	Κορεσμένο
Παλμιτικό οξύ	C ₁₆	Κορεσμένο
Ελαϊκό οξύ	C _{18:1}	Μονοακόρεστο
Λινελαϊκό οξύ	C _{18:2}	Πολυακόρεστο
Λινολενικό οξύ	C _{18:3}	Πολυακόρεστο
Στεατικό οξύ	C ₁₈	Κορεσμένο
Αραχιδονικό οξύ	C ₂₀	Κορεσμένο
Βεϊνικό οξύ	C ₂₂	Κορεσμένο

Τα τριγλυκερίδια που περιέχουν περισσότερους από ένα τύπους λιπαρών οξέων ονομάζονται μικτά τριγλυκερίδια. Τα τριγλυκερίδια που περιέχουν τρία ίδια λιπαρά οξέα ονομάζονται απλά τριγλυκερίδια.

Προαναφέρθηκε ότι τα τριγλυκερίδια αποτελούνται από τρία λιπαρά οξέα μαζί με εστέρες γλυκερίνης. Η σύνθεση ενός τριγλυκεριδίου περιλαμβάνει την υποκατάσταση των λιπαρών οξέων στις υδροξυλικές θέσεις του μορίου της γλυκερόλης. Επομένως προκύπτουν ως προϊόντα από την αντίδραση της εστεροποίησης της γλυκερίνης με λιπαρά οξέα. Έτσι ανάλογα με το βαθμό με τον οποίο τα λιπαρά οξέα αντικαθιστούν τις υδροξυλομάδες γλυκερόλης, προκύπτουν τρεις ενώσεις. Τα μονογλυκερίδια προκύπτουν όταν αντικαθίσταται μόνο μία από τις τρεις υδροξυλομάδες γλυκερόλης από ένα λιπαρό οξύ. Τα διγλυκερίδια και τα τριγλυκερίδια σχηματίζονται, όταν αντικατασταθούν δύο και αντίστοιχα τρεις υδροξυλομάδες από λιπαρά

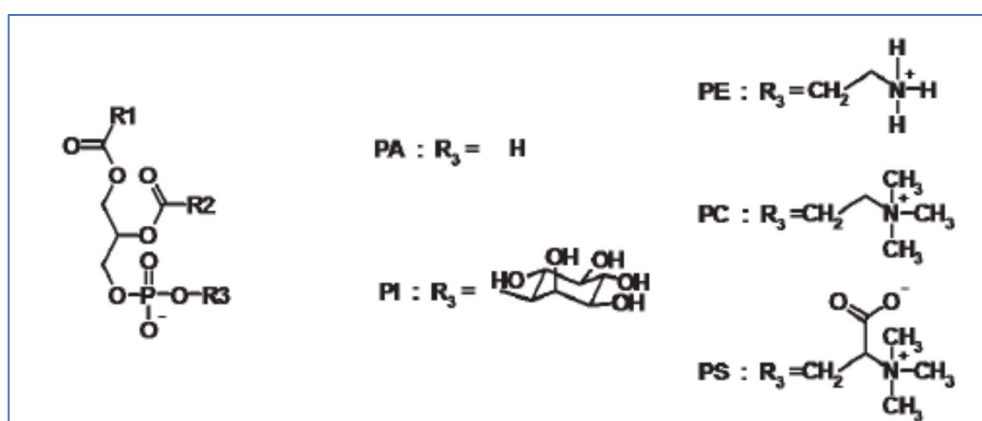
οξέα. Ακόμα κάθε φορά που ένα μόριο λιπαρού οξέος αντικαθιστά μια υδροξυλομάδα, σχηματίζεται ένα μόριο νερού^{[6],[7]}.



Σχήμα 2: Αντίδραση σύνθεσης τριγλυκεριδίων, Από (MONOJ K. GUPTA, 'Practical Guide to Vegetable oil Processing', 2nd Edition, AOCS Press, Elsevier, Academic Press, 2017, σελίδα 30).

3.2 Φωσφολιπίδια/ Φωσφατίδια

Τα φωσφολιπίδια είναι γνωστά στη βιομηχανία ελαίων και με τον όρο φωσφατίδια και συχνά βρίσκονται μαζί με μικρές ποσότητες υδατανθράκων και ρητινών, ουσίες οι οποίες δεν είναι επιθυμητές στο έλαιο. Τα φωσφατίδια αποτελούν σύνθετα λιπίδια που περιέχουν φωσφόρο και είναι δομημένα κυρίως με βάση τη γλυκερίνη ή τη σφιγγοσίνη. Οι πέντε μεγάλες ομάδες φωσφολιπιδίων που βρίσκονται στα περισσότερα φυτικά έλαια μαζί με υπολείμματα λιπαρών οξέων (R₁, R₂) είναι η φωσφατιδυλοχολίνη (PC), η φωσφατιδυλαιθανολαμίνη (PE), η φωσφατιδυλινοσιτόλη (PI), η φωσφατιδυλοσερίνη (PS) και το φωσφατιδικό (PA) και λυσοφωσφατιδικό οξύ.^{[1],[2]}



Σχήμα 3: Χημική δομή κυριότερων φωσφολιπιδίων, Με βάση (Frank D- Gunstone, 'Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and uses, Wiley Blackwell, 2nd edition, 2011, σελίδα 62)

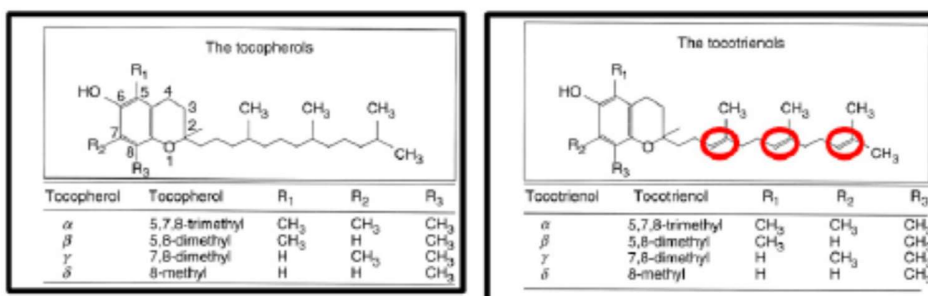
Τα φωσφατίδια αποτελούνται από αλκοόλες εστεροποιημένες με λιπαρά οξέα και φωσφορικό οξύ. Παρουσιάζουν επίσης συμπεριφορά γαλακτωματοποιητών και λειτουργούν παρεμποδιστικά όσον αφορά τον διαχωρισμό των φάσεων ελαίου και νερού και το στάδιο του

αποχρωματισμού του φυτικού ελαίου. Ακόμα υποβαθμίζουν τη διάρκεια ζωής του τελικού προϊόντος και συσσωρεύονται στον εξοπλισμό των βιομηχανικών μονάδων επεξεργασίας των ελαίων.

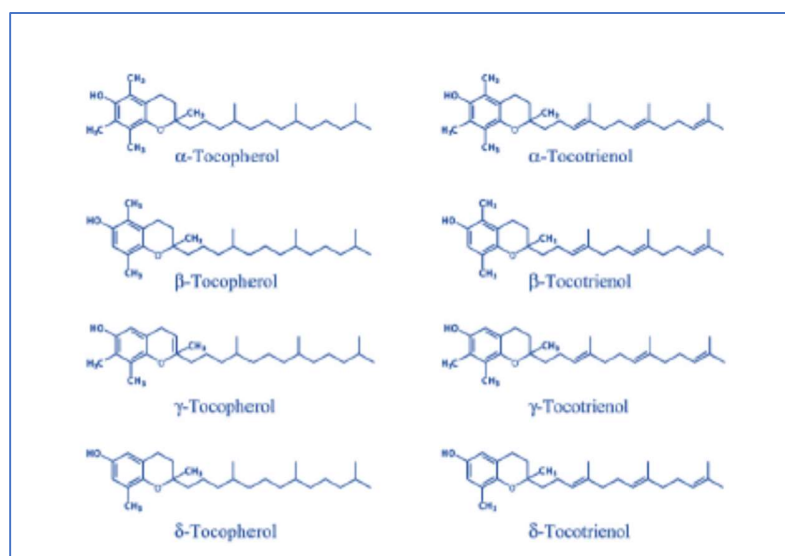
Η βασική κατηγοριοποίηση των φωσφατιδίων γίνεται ως προς ενυδατώσιμα και μη. Τα ενυδατώσιμα φωσφατίδια, όπως η φωσφατιδυλινοσιτόλη και η φωσφατιδυλοχολίνη μπορούν να διαχωριστούν από τα φάση του ελαίου με νερό.^[4] Αντίθετα τα μη ενυδατώσιμα φωσφατίδια, όπως το φωσφατιδικό και λυσοφωσφατιδικό οξύ και τα άλατα ασβεστίου και μαγνησίου αυτών των φωσφατιδίων δεν διαχωρίζονται από τη φάση του ελαίου. Μία τυπική διεργασία απομάκρυνσης νερού μπορεί να απομακρύνει τα ενυδατώσιμα φωσφατίδια σε επίπεδο φωσφόρου έως και 200 ppm. Γενικά η επεξεργασία με νερό στους 60- 70 °C ενυδατώνει τα φωσφολιπίδια, τα οποία στη συνέχεια καθιζάνουν και μπορούν να διαχωριστούν. Σε περίπτωση που προστεθεί και ένα στάδιο προεπεξεργασίας του ακατέργαστου φυτικού ελαίου καλής ποιότητας μαζί με κιτρικό ή φωσφορικό οξύ, υπάρχει η δυνατότητα ενυδάτωσης όλων των φωσφατιδίων. Έτσι καθίσταται δυνατό να επιτευχθεί απομάκρυνση ενυδατώσιμων φωσφατιδίων και μη σε επίπεδο φωσφόρου έως και 20 με 30 ppm. Δύο παραδείγματα φωσφατιδίων που παρατηρούνται στη βιομηχανία επεξεργασίας φυτικών ελαίων είναι οι λεκιθίνες και οι κεφαλίνες, ουσίες που μπορούν να χαρακτηρισθούν και ως τριγλυκερίδια που έχουν ένα λιπαρό οξύ υποκατεστημένο στη δομή τους από φωσφορικό οξύ^{[5],[6],[7]}.

3.3 Τοκοφερόλες

Οι τοκοφερόλες και οι τοκοτριενόλες είναι αλκοόλες και φυσικά αντιοξειδωτικά και ασαπνωποίητα συστατικά των φυτικών ελαίων, τα οποία συμβάλλουν στην προστασία από φαινόμενα οξειδωσης. Οι τοκοφερόλες απαντώνται σε τέσσερις τύπους (στις άλφα, βήτα, γάμα και δέλτα τοκοφερόλες) και οι τοκοτριενόλες σε τέσσερις ισομερείς μορφές αντίστοιχα. Οι τοκοφερόλες, σε αντίθεση με τις τοκοτριενόλες, διαθέτουν κορεσμένη ανθρακική αλυσίδα. Επιπροσθέτως οι τέσσερις μορφές τους διαφέρουν ως προς τον αριθμό των ομάδων μεθυλίου που έχουν προσκολληθεί στο ετεροκυκλικό τμήμα.^[1] Η α- τοκοφερόλη είναι σημαντική για την παροχή προστασίας στο έλαιο από την φωτοοξειδωση, ενώ οι γ, δ-τοκοφερόλες από την αυτοοξειδωση. Σε κάθε περίπτωση οι τοκοφερόλες και οι τοκοτριενόλες έχουν σημαντικό προστατευτικό ρόλο για το έλαιο όσον αφορά την οξειδωση. Η αυτοοξειδωση αποτελεί τον κύριο τύπο οξειδωσης, καθώς το έλαιο αποικοδομείται και απουσία φωτός. Αυτοοξειδωση μπορεί να συμβεί κατά την επεξεργασία, αποθήκευση και διανομή του ελαίου και των προϊόντων στα οποία έχει χρησιμοποιηθεί.^[2] Η σταθερότητα λοιπόν πολλών φυτικών ελαίων οφείλεται στην ύπαρξη των τοκοφερολών. Παρ όλα αυτά αξίζει να αναφερθεί ότι πολύ μεγάλη ποσότητα μπορεί και να ενισχύσει την οξειδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Παρακάτω παρουσιάζεται η δομή των τοκοφερολών και των τοκοτριενολών.



Σχήμα 4: Χημική δομή τοκοφερολών και τοκοτριενολών, Από (MONOJ K. GUPTA, 'Practical Guide to Vegetable oil Processing', 2nd Edition, AOCS Press, Elsevier, Academic Press, 2017, σελίδα 36).

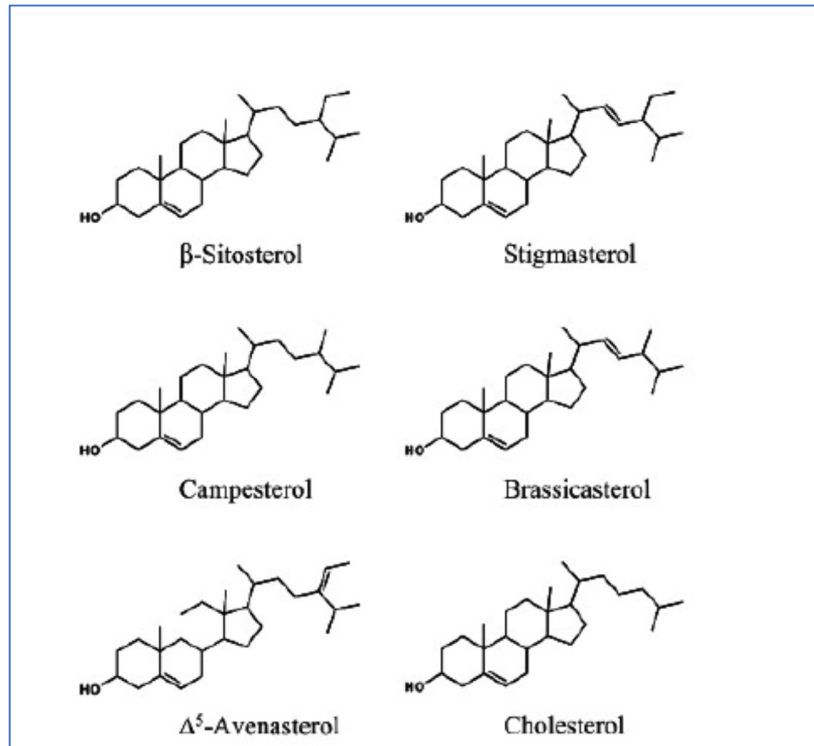


Σχήμα 5: Χημική δομή α,β,γ,δ τοκοφερολών και τοκοτριενολών, Από (ΑΚΡΙΒΟΥ ΧΡΥΣΑΝΘΗ, 'Νανογαλακτώματα νερού σε έλαιο με βάση το ελαιόλαδο και ενσωμάτωση βιοδραστικών συστατικών τροφίμων', Διπλωματική εργασία ΕΜΠ, Αθήνα, 2020, σελίδα 41)

Τα σπορέλαια αποτελούν χαρακτηριστικά πολύ καλές πηγές τοκοφερολών, ενώ το φοινικέλαιο και τα έλαια δημητριακών καλές πηγές τοκοτριενολών^{[4],[6],[7]}.

3.4 Στερόλες

Οι στερόλες είναι δευτερεύοντα συστατικά που βρίσκονται σε όλα τα φυτικά έλαια και αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των μη σαπωνοποιήσιμων υλικών. Βρίσκονται στο έλαιο κυρίως ως ελεύθερες στερόλες και ως εστέρες λιπαρών οξέων. Οι κοινές στερόλες είναι οι 4α-δεσμεθυλοστερόλες, οι οποίες μπορούν να βρεθούν σε ελεύθερη και εστεροποιημένη μορφή. Οι κυριότερες στερόλες αυτής της κατηγορίας είναι β-σιτοστερόλη, η Δ5-αβεναστερόλη και η καμπεστερόλη. Άλλες στερόλες που υπάρχουν σε μικρότερες ποσότητες στα φυτικά έλαια είναι η σιγμαστερόλη, η χοληστερόλη και η βρασικαστερόλη.



Σχήμα 6: Χημική δομή κυριότερων στερολών, Από (ΑΚΡΙΒΟΥ ΧΡΥΣΑΝΘΗ, 'Νανογαλακτώματα νερού σε έλαιο με βάση το ελαιόλαδο και ενσωμάτωση βιοδραστικών συστατικών τροφίμων', Διπλωματική εργασία ΕΜΠ, Αθήνα, 2020, σελίδα 41)

Οι φυτικές στερόλες είναι γνωστές και με τον όρο φυτοστερόλες. Βασικά χαρακτηριστικά των στερολών είναι η υψηλή τήξη, η αχρωμία και η θερμική σταθερότητα. Αποτελούν κυρίως αδρανή συστατικά με εξαίρεση ορισμένες αντιδράσεις αποπολυμερισμού σε περίπτωση θερμικής επεξεργασίας του φυτικού ελαίου. Στερόλες μπορούν να βρεθούν σε πολλά φυτικά έλαια και κυρίως μαργαρίνες, αλλά παρ' όλα αυτά αποτελούν ένα μικρό μόνο ποσοστό των ελαίων. Βασική αξιοποιήσιμη ιδιότητα των στερολών είναι η μείωση των επιπέδων χοληστερόλης και της χαμηλής πυκνότητας λιποπρωτεΐνης (LDL).^[6] Αυτές οι ενώσεις έχουν επίσης και αντιοξειδωτική ιδιότητα, η οποία όμως δεν έχει μελετηθεί εκτενώς συγκριτικά με την αντίστοιχη ιδιότητα των τοκοφερολών. Οι τύποι και οι συγκεντρώσεις των στερολών ποικίλλουν και εξαρτώνται αποκλειστικά από το φυτικό έλαιο. Η σιτοστερόλη αποτελεί την κύρια φυτοστερόλη σε ποσοστό 50 έως 80% των συνολικών στερολών. Άλλοι δευτερεύοντες τύποι φυτοστερολών είναι η καμπεστερόλη, η στιγμαστερόλη και η αβεναστερόλη. Παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένοι τύποι στερολών, καθώς και τα επίπεδά τους εκφρασμένα σε ppm για πέντε διαφορετικούς τύπους ακατέργαστων φυτικών ελαίων, σογιέλαιου, κραμβέλαιου (canola), ηλιέλαιου, καλαμποκέλαιου και φοινικέλαιου αντίστοιχα^[9].

Πίνακας 3: Τύποι και περιεκτικότητα ορισμένων στερολών (σε ppm) σε σογιέλαιο, κραμβέλαιο, ηλιέλαιο, αραβοσιτέλαιο και φοινικέλαιο με βάση τη βιβλιογραφία

Type of sterols	Soybean	Canola	Sunflower	Corn oil	Palm
Brassicasterol	ND-12.3	950	ND-9.2	ND-44.2	ND
Beta-sitosterol	918-2,460	3,600	1,348.8-2,990	4,384-14,718.6	150.6-434.7
Campesterol	284.4-992.2	1,900	177.6-593.4	1,488-5,326.1	56.1-192.5
Stigmasterol	268.2-783.1	35	168-529	344-1,701.7	25.5-97.3
Delta5 avenasterol	34.2-151.7	130	ND-317.4	336-1,812.2	ND-19.6
Delta7 stigmastenol	25.2-213.2	76	168-1104	80-928.2	0.6-16.8
Delta7 avenasterol	18-188.6	160	74.4-243.8	56-596.7	ND-35.7
Total sterols	1,800-4,100	6,900	2,400-4,600	8,000-22,100	300-700

ND, Nondetectable.

(Από MONOJ K. GUPTA, 'Practical Guide to Vegetable oil Processing', 2nd Edition, AOCS Press, Elsevier, Academic Press, 2017, σελίδα 38).

Η αφαίρεση των στερολών από τον όγκο του ελαίου μπορεί να επιτευχθεί με κλασματική κρυστάλλωση, μοριακή απόσταξη ή και με απόσταξη με τη βοήθεια υδρατμού υψηλής θερμοκρασίας.

3.5 Ιχνοστοιχεία μετάλλων

Τα ιχνοστοιχεία των μετάλλων δεν είναι επιθυμητά στα επεξεργασμένα έλαια, καθώς συμβάλλουν στην εκκίνηση αντιδράσεων αυτοξείδωσης, με αποτέλεσμα να μειώνεται η σταθερότητα του ελαίου και κατ' επέκταση η διάρκεια ζωής του προϊόντος.^[1] Χαρακτηριστικά παραδείγματα ιχνοστοιχείων μετάλλων που απαντώνται στα φυτικά έλαια είναι ο σίδηρος (Fe), το μαγγάνιο (Mn), το ασβέστιο (Ca), το μαγνήσιο (Mg) και ο χαλκός (Cu).^{[5],[6]} Τα μέταλλα αυτά διαχωρίζονται από τον όγκο του ελαίου με τη χρήση αποχρωστικών γαιών κατά το στάδιο του αποχρωματισμού και δεσμεύονται με τη χρήση χηλικών παραγόντων που περιορίζουν τη δράση των ιχνοστοιχείων, όπως το κιτρικό, ασκορβικό, τρυγικό ή φωσφορικό οξύ έως και το στάδιο της απόσμησης^[10].

3.6 Χρωστικές

Οι κύριες χρωστικές στα φυτικά έλαια είναι η χλωροφύλλη και τα παράγωγά της (χλωροφύλλες A και B, φαινοφυτίνες A και B) και τα καροτινοειδή (α- καροτένιο, β- καροτένιο, λουτεΐνη,, ασταξανθίνη, βιολαξανθίνη, νεοξανθίνη και ορισμένες ξανθοφύλλες).^[3]

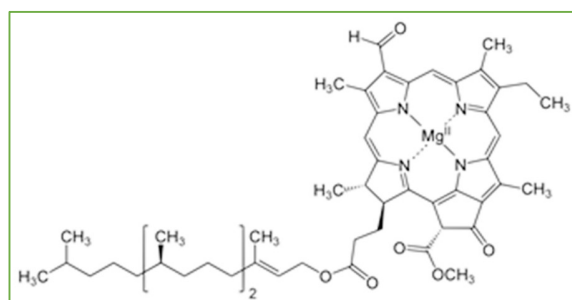
3.6.1 Χλωροφύλλη

Η χλωροφύλλη αποτελεί χρωστική, η οποία βρίσκεται στα οργανίδια των χλωροπλαστών των φυτικών κυττάρων, είναι υπεύθυνη για το πράσινο χρώμα που προσδίδει και συμβάλλει στην πραγματοποίηση της φωτοσύνθεσης. Ο βασικός ρόλος αυτής της χρωστικής είναι να απορροφά το ηλιακό φως και να προσδίδει ενέργεια σε ένα ηλεκτρόνιο, το οποίο με τη σειρά του δωρίζεται σε μία σειρά μοριακών ενδιάμεσων και έπειτα το φορτισμένο κέντρο της χλωροφύλλης επανέρχεται στη αρχική κατάσταση με την πρόσληψη ενός ηλεκτρονίου από το νερό. Σκοπός αυτής της ροής ηλεκτρονίων είναι η άντληση κατιόντων κατά μήκος της μεμβράνης του θυλακοειδούς και η δημιουργία ενός χημειοσωματικού δυναμικού που θα επιτρέψει την παραγωγή χημικής ενέργειας, δηλαδή μορίων ATP.

Οι χλωροφύλλες ανήκουν στην ομάδα των πορφυρινών και αποτελούνται κατά κύριο λόγο από έναν τετραπυρρολικό δακτύλιο, όπου στο κέντρο του βρίσκεται το ιόν Mg^{2+} συντονισμένο με τέσσερα άτομα αζώτου και η σύνδεση των πυρρολικών τμημάτων επιτυγχάνεται με μεθενομάδες ($-C=$). Η χλωροφύλλη περιέχει έναν ακόμα δακτύλιο, ο οποίος συνδέεται με μία λιποδιαλυτή αλυσίδα που προκύπτει από την εστεροποίηση της φυτόλης ($C_{20}H_{39}OH$) με προπιονικό οξύ ($C_3H_6O_2$).^{[3],[5]}

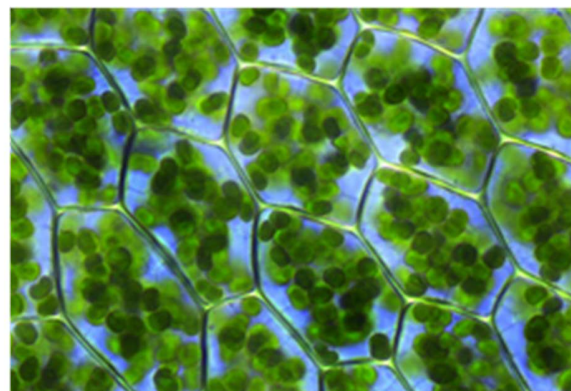
Το χρώμα της χλωροφύλλης οφείλεται στο σύστημα των συζυγών διπλών δεσμών στο μόριό της μεταξύ των ατόμων άνθρακα και αζώτου.

Αναφέρθηκε ότι υπάρχουν παραπάνω από ένας τύποι χλωροφύλλης, αλλά σε κάθε περίπτωση κοινό χαρακτηριστικό είναι η πρόσδεση του ιόντος μαγνησίου. Η χλωροφύλλη εμφανίζεται με δύο ισομερείς μορφές, τις α- και β- χλωροφύλλες, κυανοπράσινου και κιτρινοπράσινου χρώματος αντίστοιχα.



Σχήμα 7: Χημική δομή χλωροφύλλης Α

Η χλωροφύλλη εμφανίζεται με τις υψηλότερες ποσότητες στα φυτικά έλαια πυρηνέλαιου, κράμβης και σόγιας και απομακρύνεται κατά κύριο λόγο κατά το στάδιο του αποχρωματισμού του φυτικού ελαίου με τη χρήση αποχρωστικών υλικών και χωρίς την ανάγκη για επεξεργασία σε υψηλή θερμοκρασία. Σε κάθε περίπτωση η συγκέντρωση χλωροφύλλης στα ακατέργαστα φυτικά έλαια διαφοροποιείται με βάση τον τύπο του λιπαρού, τις συνθήκες καλλιέργειας της ελαιούχου πρώτης ύλης και του λιπαρού που περιέχεται στο έλαιο.



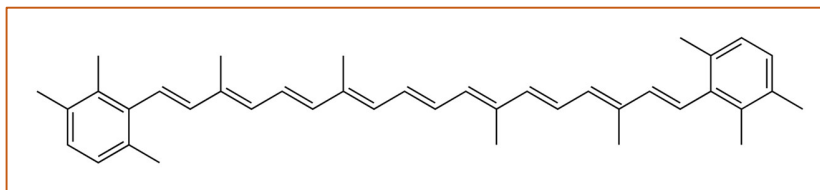
Εικόνα 1: Χλωροφύλλη σε φυτικά κύτταρα

Ανάκτηση μπορεί να γίνει με τη χρήση χρωματογραφίας. Ο προσδιορισμός της χλωροφύλλης μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση φασματοφωτομετρικών μεθόδων. Πιο συγκεκριμένα οι κορυφές απορρόφησης της χλωροφύλλης- α είναι στα 665 nm. Γενικά η απορρόφηση της χλωροφύλλης έχει οριστεί στα 670 nm.

Επομένως η χλωροφύλλη δρα ως φωτοευαίσθητοποιητής για την παραγωγή οξυγόνου. Έτσι αποτελεί παράγοντα πρόκλησης φαινομένων οξείδωσης^{[11]-[18]}.

3.6.2 Καροτινοειδή

Τα καροτινοειδή ή αλλιώς τετρατερπενοειδή αποτελούν οργανικά χρωστικά, τα οποία παράγονται από φυτικά κύτταρα, εμφανίζονται σε όλα σχεδόν τα λίπη και έλαια και προσδίδουν κίτρινο, πορτοκαλί και εν μέρει κόκκινο χρώμα. Πρόκειται για πολυενικούς υδρογονάνθρακες που απορροφούν την ηλιακή ενέργεια, συμβάλλουν στην πραγματοποίηση της φωτοσύνθεσης και παρέχουν φωτοπροστασία. Η γενική δομή τους είναι μία αλυσίδα πολυενίου κατασκευασμένη από μονάδες ισοπρενίου με πιθανή προσθήκη κυκλικών και ακυκλικών σχηματισμών στις ακραίες θέσεις και διαθέτει από εννέα έως έντεκα διπλούς δεσμούς στο μόριό του. Αυτός ο αριθμός των συζευγμένων διπλών δεσμών δίνει τη δυνατότητα μεταφοράς των ηλεκτρονίων σε όλο το μόριο και προσδίδει υψηλό δυναμικό αναγωγής. Το χρώμα τους προκύπτει από την παρουσία ενός συζυγιακού συστήματος διπλών δεσμών στα μόρια και οφείλεται στην πολυακόρεστη δομή τους με τους συζυγείς διπλούς δεσμούς.^[2]



Σχήμα 8: Χημική δομή καροτινοειδών

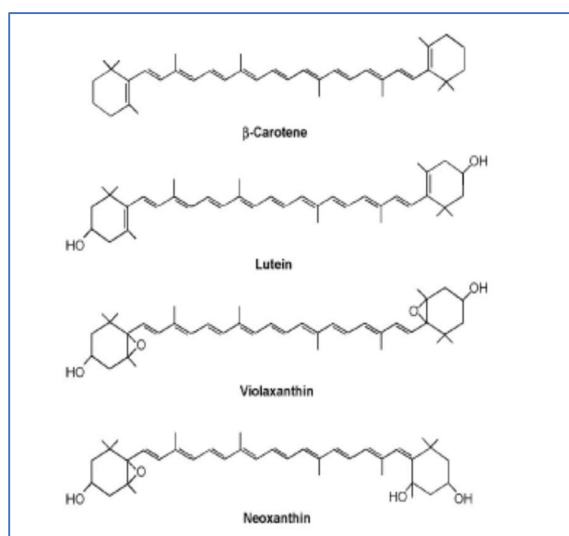
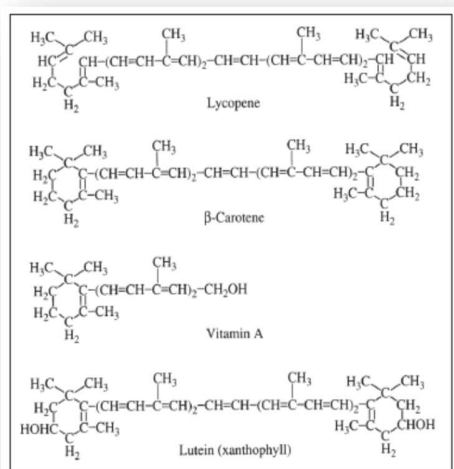
Τα καροτινοειδή είναι ασταθή σε υψηλές θερμοκρασίες άνω των 150 °C, καθώς τότε ξεκινά η αποσύνθεσή τους. Επίσης σε κατάλληλες συνθήκες παρατηρείται οξείδωση των καροτινοειδών, με αποτέλεσμα να αλλάζει το χρώμα από κόκκινο σε κίτρινο ή οδηγεί στην παραγωγή άχρωμων ή και έντονα χρωματισμένων και δύσκολα απομακρυνόμενων προϊόντων κατά την παρατεταμένη οξείδωσή τους.

Υπάρχουν πολλοί τύποι καροτινοειδών, πάνω από 70 σε αριθμό, με κύριους τα καροτένια και τις ξανθοφύλλες, τη λουτεΐνη, την βιολαξανθίνη και την νεοξανθίνη. Αυτές οι χρωστικές έχουν την ιδιότητα της βιταμίνης Α και η κατανάλωσή τους από τον άνθρωπο συμβάλλει στην καλή λειτουργία της όρασης.^[4]

Η ευαισθησία των καροτινοειδών σε θέρμανση αποτελεί το κριτήριο με βάση το οποίο πραγματοποιείται η απομάκρυνσή τους από τα λιπαρά. Μέγιστη απομάκρυνση καροτενοειδών των φυτικών ελαίων επιτυγχάνεται κατά τα στάδια του αποχρωματισμού. Σημαντική είναι η χρήση ενεργοποιημένων αποχρωστικών γαιών, καθώς συμβάλλουν στην αποτελεσματική απομάκρυνση των χρωστικών αυτών. Το βρώσιμο φυτικό έλαιο με τη μέγιστη ποσότητα καροτενοειδών είναι το φοινικέλαιο. Το ακατέργαστο φυτικό έλαιο αυτό διαθέτει ποσότητα 600

έως 800 ppm σε καροτενοειδή. Χαρακτηριστική αναφορά μπορεί να γίνει στο «κόκκινο» φοινικέλαιο, το οποίο περιέχει αρκετά μεγάλη ποσότητα καροτενοειδών ακόμα και μετά από την επεξεργασία του σταδίου της απόσπησης και πωλείται ως έλαιο με μεγάλη περιεκτικότητα σε καροτένιο.^{[4],[6]}

Τα καροτινοειδή μπορούν να ανακτηθούν από εστέρες με χρωματογραφικές μεθόδους ή με μοριακή απόσπαση. Ο προσδιορισμός των καροτενοειδών πραγματοποιείται επίσης με τη χρήση φασματοφωτομετρικών μεθόδων. Η απορρόφηση των καροτενοειδών επιτυγχάνεται για μήκη κύματος 432, 455, 470 και 480 nm, δηλαδή στο εγγύς υπεριώδες και στο γαλαζοπράσινο τμήμα του φάσματος. Γενικά η απορρόφηση των καροτινοειδών έχει οριστεί στα 470 nm^{[19]-[21]}.



Σχήματα 9 και 10: Τύποι και χημική δομή καροτινοειδών, Από (MAG T.K., 'Bleaching- Theory and Practice', in WORLD CONFERENCE PROCEEDINGS, 'Edible Fats and Oils Proceedings, Basic Principles and Modern Practices', A.O.C.S., Champaign, Illinois, 1990, σελίδα 8) και αντίστοιχα από (ΑΚΡΙΒΟΥ ΧΡΥΣΑΝΘΗ, 'Νανογαλακτώματα νερού σε έλαιο με βάση το ελαιόλαδο και ενσωμάτωση βιοδραστικών συστατικών τροφίμων', Διπλωματική εργασία ΕΜΠ, Αθήνα, 2020, σελίδα 45)

3.6.3 Προσδιορισμός ποσότητας χρωστικών

Το συνολικό κλάσμα των χλωροφυλλών και των καροτενοειδών μπορεί να υπολογιστεί από τις τιμές απορρόφησης 670 και 470 nm, έπειτα από τη λήψη των φασμάτων απορρόφησης. Η ποσότητα αυτή εκφράζεται σε ppm, δηλαδή mg χρωστικής σε 1 kg βρώσιμου φυτικού ελαίου. Έτσι υπολογίζονται τα δύο κλάσματα χρωστικών.

$$C_{Ch_tot} \text{ (Total chlorophylls)} = \frac{A_{670} \cdot 10^6}{613 \cdot 100 \cdot d}$$

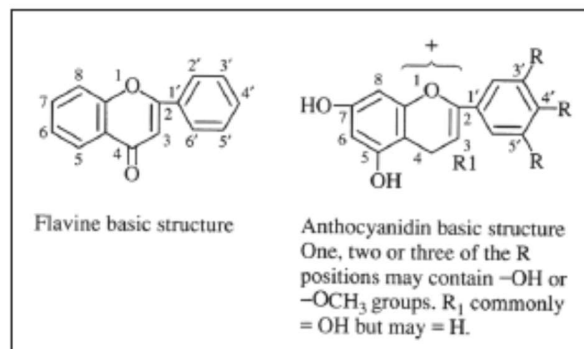
$$C_{Ca_tot} \text{ (Total carotenoids)} = \frac{A_{470} \cdot 10^6}{2000 \cdot 100 \cdot d}$$

Εικόνα 2: Προσδιορισμός χλωροφύλλης και καροτενοειδών, Από (ELEONORA BORELLO, VALENTINA DOMENICI, 'Determination of Pigments in Virgin and Extra- Virgin Olive Oils: A Comparison between two Near UV-Vis Spectroscopic Techniques', Dipartimento di Chimica Chimica Industriale, MDPI, Italy, January 2019).

Όπου d το πλάτος της κυψελίδας στην οποία τοποθετείται το δείγμα^[13].

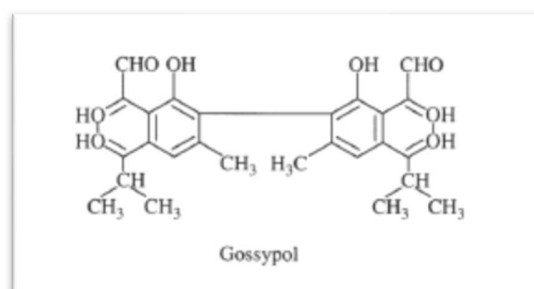
3.6.4 Άλλες χρωστικές

Κάποιες ακόμα χρωστικές που μπορούν να εντοπιστούν στα βρώσιμα φυτικά έλαια είναι τα φλαβονοειδή και οι ανθοκυανίνες. Όσον αφορά τα φλαβονοειδή, τα υδροξυλικά παράγωγα της μητρικής φλαβίνης παρουσιάζονται στα φυτά ως κίτρινες χρωστικές και με τη μορφή γλυκοζιτών. Οι περισσότεροι τύποι φλαβινών απορροφούν σε μήκη κύματος κάτω από 400 nm. Παρ' όλα αυτά το κίτρινο χρώμα που προσδίδεται δεν οφείλεται αποκλειστικά στα φλαβονοειδή, αλλά και στη χρωστική των καροτενοειδών. Πολλά χρώματα τα οποία προσδίδονται στους ανθούς των φυτών οφείλονται στην παρουσία ανθοκυανινών. Οι ανθοκυανιδίνες είναι γλυκοζίτες και παράγονται έπειτα από την αντίδραση υδρόλυσης από ένα οξύ, με τη μορφή άλατος. Οι ανθοκυανίνες λοιπόν εμφανίζουν φαινολικές και βασικές ιδιότητες και σχηματίζουν άλατα. Αξίζει να αναφερθεί ότι η δομή των φλαβινών είναι κοντά σε ομοιότητα με την αντίστοιχη των ανθοκυανινών, όπως φαίνεται παρακάτω.^{[1],[5]}



Σχήμα 11: Χημική δομή φλαβονοειδών/ ανθοκυανινών, Από (MAG T.K., 'Bleaching- Theory and Practice', in WORLD CONFERENCE PROCEEDINGS, 'Edible Fats and Oils Proceedings, Basic Principles and Modern Practices', A.O.C.S., Champaign, Illinois, 1990, σελίδα 9)

Οι ανθοκυανίνες παρουσιάζουν απορρόφηση στην περιοχή μηκών κύματος 480 και 550 nm. Παρ' όλα αυτά η χρωστική τους συμβάλλει πολύ λίγο στο χρώμα του ελαίου. Και οι δύο τύποι των προαναφερθεισών χρωστικών μπορούν να απομακρυνθούν κατά το στάδιο του αποχρωματισμού. Γίνεται ακόμα αναφορά και στη χρωστική γκοσσυπόλη της ομάδας των ανθοκυανινών, «Gossypol», η οποία είναι μία φαινολική ουσία που βρίσκεται στο βαμβακέλαιο σε ποσοστό έως και 0,2% και διαθέτει αντιοξειδωτικές και τοξικές ιδιότητες^{[5],[6]}. Παρακάτω παρουσιάζεται η δομή της ένωσης αυτής.



Σχήμα 12: Χημική δομή γκοσσυπόλης, Από (MAG T.K., 'Bleaching- Theory and Practice', in WORLD CONFERENCE PROCEEDINGS, 'Edible Fats and Oils Proceedings, Basic Principles and Modern Practices', A.O.C.S., Champaign, Illinois, 1990, σελίδα 10)

3.7 Υδρογονάνθρακες

Τέλος, πολύ μικρό μέρος των δευτερευόντων μη σαπωνοποιήσιμων συστατικών των ελαίων καταλαμβάνουν ορισμένα μόρια υδρογονανθράκων. Πιο συγκεκριμένα σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται αλκάνια, αλκένια, καροτένια και πολυκυκλικά αρωματικά μόρια, τα οποία βρίσκονται σε πολύ μικρή ποσότητα στα φυτικά έλαια.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αλκενίου αποτελεί το σκουαλένιο ($C_{30}H_{50}$), το οποίο αποτελεί ένα τριτερπένιο ανοικτής αλυσίδας και πιο συγκεκριμένα μία ποσότητα υδρογονωμένων μορίων ισοπρενίου.

Τα μόρια αυτών των ενώσεων είναι δύσκολο να διαχωριστούν από το έλαιο ακόμα και κατά το στάδιο του αποχρωματισμού. Μία τεχνική που συμβάλλει στην απομάκρυνσή τους είναι ο εμπλουτισμός των αποχρωστικών γαιών που χρησιμοποιούνται στο προαναφερθέν στάδιο του αποχρωματισμού με ενεργό άνθρακα^[5].

3.8 Διμερή

Τα διμερή σχηματίζονται ως ένα πρώτο είδος πολυμερισμού, όταν τμήματα τριγλυκεριδίων ή λιπαρών οξέων συνδέονται με στόχο το σχηματισμό ενός μεγαλύτερου μορίου. Τα διμερή αυτά δεν προσδίδουν κάποια τοξικότητα στο έλαιο, αλλά παραμένουν αδρανή και διατροφικά δεν έχουν αξία. Ακόμα ο σχηματισμός των διμερών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους του φυτικού ελαίου και οφείλεται εν μέρει σε υπέρβαση των συνθηκών θερμικής επεξεργασίας^[5].

3.9 Κηροί

Οι κηροί είναι οι εστέρες λιπαρών οξέων με υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρές αλκοόλες μακράς αλυσίδας και χαμηλή διαλυτότητα στα έλαια. Χαρακτηριστικά παραδείγματα προϊόντων στα οποία είναι πιθανή η ύπαρξη κηρών είναι η στερεή μαργαρίνη και το διαυγές έλαιο του εμπορίου για σαλάτες^[5].

4. Φαινόμενα αλλοίωσης των λιπαρών σωμάτων

Οι αλλοιώσεις των λιπαρών σωμάτων μπορούν να χαρακτηρισθούν είτε οξειδωτικές, υδρολυτικές είτε βιοχημικές και πολλές φορές χρησιμοποιείται ο όρος ταγγισμός. Κύριες αιτίες ταγγισμού μπορούν να αποτελέσουν η υδρόλυση, η αυτοοξείδωση και η φωτοοξείδωση των λιπαρών στο φυτικό έλαιο. Η παρουσία αντιοξειδωτικών ουσιών όπως οι τοκοφερόλες, η επεξεργασία στην κατάλληλη θερμοκρασία, η επιλογή κατάλληλης συσκευασίας, η οποία δεν επιτρέπει τη διέλευση αέρα και η αποθήκευση του εμφιαλωμένου σε γυάλινο φορέα φυτικού ελαίου σε μέρος όπου δεν επιδρά η ηλιακή ακτινοβολία, μπορούν να αποτελέσουν παράγοντες επιβράδυνσης της αλλοίωσης των λιπαρών όπως ο οξειδωτικός ταγγισμός.

4.1 Υδρόλυση

Η υδρόλυση των λιπαρών σωμάτων αποτελεί αίτιο αλλοίωσης των γλυκεριδίων και υδρόλυσής τους προς ελεύθερα λιπαρά οξέα και γλυκερίνη. Η υδρόλυση παρουσιάζεται κατά κύριο λόγο ως χημικό φαινόμενο και δευτερευόντως ως βιοχημικό. Ο βαθμός της υδρολυτικής αλλοίωσης εκφράζεται με τη μέτρηση της οξύτητας του λιπαρού ως %FFA κατά την οποία το δείγμα ελαίου μαζί με τους οργανικούς διαλύτες τιτλοδοτείται με διάλυμα καυστικού νατρίου.

$$\%FFA = V * N * \frac{M}{(10 * W)}$$

,όπου V: ο όγκος του διαλύματος καυστικού νατρίου (NaOH) που χρησιμοποιήθηκε, N: η κανονικότητα του διαλύματος καυστικού νατρίου, M: το μοριακό βάρος του λιπαρού ως προς το οποίο εξετάζεται (Για το ελαϊκό οξύ: M= 282) και W: η μάζα του δείγματος του φυτικού ελαίου για το οποίο γίνεται η ανάλυση ^{[5],[6],[7]}.

4.2 Αυτοξειδωση

Η αυτοξειδωση είναι αυτοκαταλυόμενη χημική αντίδραση, αποτελεί την πιο συχνή αιτία αλλοίωσης των λιπαρών οξέων, συμβαίνει εξαιτίας της παρουσίας περίσσειας οξυγόνου και καταλύεται από το φως, την υγρασία και την παρουσία προξειδωτικών δράσεων. Σε κάθε περίπτωση η οξειδωτική σταθερότητα των φυτικών ελαίων εξαρτάται από το βαθμό ακορεσότητάς τους και την περιεκτικότητά τους σε φυσικά αντιοξειδωτικά, όπως οι τοκοφερόλες. Η αντίδραση της αυτοξειδωσης ξεκινά από τα ακόρεστα λιπαρά οξέα κοντά στο σημείο του διπλού δεσμού με απόσπαση ενός υδρογόνου και διακρίνεται σε δύο φάσεις, το στάδιο επώασης όπου παρατηρείται μικρή ταχύτητα αντίδρασης και το δεύτερο κύριο στάδιο όπου η ταχύτητα αυξάνεται και παρουσιάζονται στο έλαιο οι πρώτες ενδείξεις οξειδωτικού ταγγισμού, όπως για παράδειγμα έντονη οσμή και γεύση ταγγισμού.^[5] Επιπροσθέτως, τα προϊόντα της αυτοξειδωσης διακρίνονται στα πρωτογενή και δευτερογενή προϊόντα. Τα πρωτογενή είναι προϊόντα που σχηματίζονται μέσω αντίδρασης των ελεύθερων ριζών των λιπαρών με οξυγόνο, όπως τα υδροϋπεροξειδία. Τα δευτερογενή παράγονται κατά τη διάσπαση των υπεροξειδίων. Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται αλδεΐδες που προσδίδουν στο λιπαρό δυσάρεστη οσμή, αλκοόλες, υδρογονάνθρακες, κετόνες, εποξειδία και συζυγή διένια και τριένια, τα οποία αντιδρούν προς σχηματισμό πολυμερών και άλλων οξειδωτικών προϊόντων που συμβάλλουν στην αλλοίωση του χρώματος των λιπαρών. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο προσδιορισμός της έκτασης της οξειδωσης σε ένα δείγμα ελαίου είναι δύσκολος καθώς ο σχηματισμός πολλών ενδιάμεσων εκτός από τα υπεροξειδία είναι έντονος.^{[6],[7]}

Η αντίδραση της αυτοξειδωσης ξεκινά με το σχηματισμό μίας ελεύθερης ρίζας από το ακόρεστο έλαιο με τη βοήθεια ενός εκκινητή. Η αντίδραση εξελίσσεται με αργό ρυθμό και συνεχίζει είτε μέχρι να καταναλωθεί πλήρως το ελεύθερο οξυγόνο είτε να εξαντληθούν τα ακόρεστα λιπαρά οξέα που βρίσκονται στο έλαιο.^[6]

Η αντίδραση αυτοξειδωσης προχωρά αναλυτικότερα σε τρία στάδια, την έναρξη, την διάδοση και τον τερματισμό. Κατά το πρώτο στάδιο έναρξης, η αντίδραση ενεργοποιείται από μία εξωτερική πηγή ενέργειας ή χημικά από κατιόντα μετάλλων, όπως αυτά του σιδήρου (Fe⁺³) ή του χαλκού (Cu⁺²). Τότε αποσπάται ένα άτομο υδρογόνου από μία από τις θέσεις του μορίου ως προς το διπλό δεσμό. Η ελεύθερη ρίζα που προκύπτει αντιδρά στη συνέχεια με το οξυγόνο του αέρα και μετατρέπεται σε ρίζα υπεροξειδίου. Η ρίζα αυτή αποσπά ένα άτομο υδρογόνου από ένα μόριο ακόρεστου λιπαρού οξέος, με αποτέλεσμα να μετατρέπεται σε υπεροξειδίο, ενώ παράλληλα προκύπτει και μία νέα ρίζα ακόρεστου λιπαρού οξέος. Το τελευταίο οδηγεί στο δεύτερο στάδιο της διάδοσης, το οποίο αναφέρεται στη συνεχή παραγωγή ριζών λιπιδίου και την πρόκληση αλυσιδωτής αντίδρασης. Η αντίδραση αυτή της αυτοξειδωσης σταματά μόνο

Ο βαθμός της οξειδωτικής αλλοίωσης εκφράζεται με την ιωδομετρική μέθοδο του αριθμού υπεροξειδίων PV κατά την οποία το ιώδιο που σχηματίζεται με την αντίδραση του ιωδιούχου καλίου, ογκομετρείται με διάλυμα θειοθειικού νατρίου.

$$PV = (S - B) * N * \frac{1000}{W}$$

,όπου S: όγκος διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ κατά την τιτλοδότηση, B: όγκος διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ για το τυφλό δείγμα, N: η κανονικότητα του διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ και W: η μάζα του φυτικού ελαίου^{[22],[23]}.

4.3 Φωτοξείδωση

Η φωτοξείδωση αποτελεί αρκετά ταχύτερη αντίδραση από την αντίστοιχη της αυτοξείδωσης. Η εκκίνηση αυτής της αντίδρασης πραγματοποιείται με ενεργοποίηση των χλωροφυλλών κατά την έκθεσή τους σε ηλιακή ακτινοβολία. Προϊόντα της φωτοξείδωσης είναι και πάλι υπεροξείδια, τα οποία όμως δεν παράγονται με το μηχανισμό των ελεύθερων ριζών, όπως γίνεται κατά το φαινόμενο της αυτοξείδωσης. Ακόμα η φωτοξείδωση μπορεί να συμβεί σε ακόρεστα λιπαρά οξέα λόγω της παρουσίας ενός εκκινητή και της έκθεσης του ελαίου στην υπεριώδη ακτινοβολία. Τέλος η φωτοξείδωση αποτελεί μία ταχεία αντίδραση που εμφανίζεται στο έλαιο με την παρουσία ενός ευαίσθητοποιητή, όπως η χρωστική της χλωροφύλλης^[6].

4.4 Αντιδράσεις παραγωγής χρώματος

Έχει προαναφερθεί ότι οι περιεχόμενες χρωστικές είναι υπεύθυνες για την ύπαρξη χρώματος στο έλαιο. Παρ' όλα αυτά είναι πιθανό να παρατηρηθούν και φαινόμενα αμαύρωσης στο έλαιο, τα οποία οφείλονται στην αποσύνθεση και οξείδωση των φυσικών χρωστικών και αντιοξειδωτικών όπως οι τοκοφερόλες. Ακόμα, η ύπαρξη ενώσεων μετάλλων, όπως του χαλκού (Cu), μαγγανίου (Mn) και σιδήρου (Fe) μπορεί να έχει επίδραση στην παραγωγή χρώματος στα φυτικά έλαια. Το χρώμα του φυτικού ελαίου μπορεί να αξιολογηθεί με το χρωματόμετρο Minolta CR/200 και τον υπολογισμό της τιμής του ολικού χρώματος E για κάθε δείγμα φυτικού ελαίου ως εξής.

$$E = \sqrt{L^2 + a^2 + b^2}$$

,όπου L: η τιμή φωτεινότητας και α,b: οι συντεταγμένες χρώματος^{[5],[6],[22]}.

Ακόμα μπορεί να προσδιοριστεί η τιμή του μερικού χρώματος C, η οποία δεν περιλαμβάνει τον παράγοντα της φωτεινότητας L, αλλά αποκλειστικά τις συντεταγμένες χρώματος. Ο υπολογισμός της τιμής του μερικού χρώματος C για τα δείγματα γίνεται ως εξής.

$$C = \sqrt{a^2 + b^2}$$

5. Κατηγοριοποίηση βρώσιμων φυτικών ελαίων

Μία εύκολη κατηγοριοποίηση των φυτικών ελαίων μπορεί να γίνει με βάση τα λιπαρά οξέα που περιέχουν. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι τα φυσικά λιπαρά οξέα είναι περισσότερα από χίλια, αλλά μόνο τα είκοσι από αυτά παρουσιάζονται στα έλαια του εμπορίου.

Τα πέντε σημαντικότερα οξέα είναι το παλμιτικό, το ελαϊκό, το λινελαϊκό, το λινολενικό και το στεατικό. Ορισμένα ακόμα που εμφανίζονται σε κάποια ιδιαίτερα έλαια είναι για παράδειγμα το μυριστικό, το λαυρικό, το ερουκικό, εξαδεκανοϊκό, το πετροσελινικό, το ελαιοστεατικό, το ρικινολεϊκό και το βερνολικό. Παρ' όλα αυτά δεν πρέπει να θεωρηθούν σε καμία περίπτωση τα λιπαρά οξέα ως αποκλειστικοί δείκτες θρεπτικής αξίας και οξειδωτικής σταθερότητας. Παρακάτω παρουσιάζονται σε μορφή πίνακα τα λιπαρά αυτά οξέα και υποδηλώνεται η χημική τους δομή.

Πίνακας 4: Λιπαρά οξέα που παρουσιάζονται στα φυτικά έλαια

Fatty acid	Common name	Formula
4:0	butyric	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$
6:0	caproic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$
8:0	caprylic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$
10:0	capric	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$
12:0	lauric	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$
14:0	myristic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$
16:0	palmitic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$
18:0	stearic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$
18:1 9c	oleic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
18:2 9c12c	linoleic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$
18:3 9c12c15c	α -linolenic	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$
22:1 13c	erucic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}_2\text{H}$
20:5 5c 8c11c14c17c	EPA*	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$
22:6 4c7c10c13c16c19c	DHA*	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_6\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$

(Από BAILEY'S, 'Industrial Oil & Fat Products', 6TH Edition, Books Chemical Engineering, Wiley- Interscience, 2005, σελίδα 3).

Ακόμα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά σε πίνακα ορισμένα λιπαρά οξέα, καθώς και τα φυτικά έλαια στα οποία περιέχονται σε μεγαλύτερο ποσοστό^{[1],[5]}.

Πίνακας 5: Παρουσία λιπαρών οξέων σε διαφορετικούς τύπους φυτικών ελαίων

Fatty Acid	Significant Sources
4:0	butter, dairy fats
6:0	(coconut, palm kernel)
8:0	(coconut, palm kernel)
10:0	(coconut, palm kernel)
12:0	coconut, palm kernel
14:0	coconut, palm kernel
16:0	cottonseed, palm
18:0	cocoa butter, tallow
18:1 9c	cottonseed, olive, palm, rape
18:2 9c12c	corn, sesame, soybean, sunflower
18:3 9c12c15c	linseed
20:1 13c	high erucic rape

(Από BAILEY'S, 'Industrial Oil & Fat Products', 6TH Edition, Books Chemical Engineering, Wiley- Interscience, 2005, σελίδα 3).

5.1 Κύρια φυτικά έλαια

➤ Ελαιόλαδο

Το ελαιόλαδο αποτελεί ένα υψηλής ποιότητας φυτικό έλαιο, το οποίο παραλαμβάνεται από την ελαιοζύμη του καρπού του ελαιόδεντρου. Πάνω από το 90 % της παγκόσμιας συγκομιδής προέρχεται από τις χώρες της Μεσογείου, όπως η Ισπανία, η Ιταλία και η Ελλάδα. Το ελαιόλαδο χαρακτηρίζεται από την υψηλή του περιεκτικότητα σε ελαϊκό οξύ σε ποσοστό 55-83% επί του συνόλου των λιπαρών οξέων στο έλαιο και τη μικρότερη περιεκτικότητα σε παλμιτικό και λινελαϊκό οξύ σε ποσοστά αντίστοιχα 8- 20% και 4- 21% της ποσότητας των λιπαρών οξέων. Πέρα από τις συνθήκες παραλαβής του ελαιόλαδου, σημαντικό ρόλο έχουν η ωριμότητα του καρπού και η διάρκεια της αποθήκευσής του.

Το ελαιόλαδο παραλαμβάνεται από την ελαιοζύμη με επεξεργασία υπό πίεση ή φυγοκέντρηση. Το στάδιο της επεξεργασίας υπό συμπίεση χωρίς αύξηση της θερμοκρασίας δίνει το παρθένο ελαιόλαδο και στη συνέχεια παράγεται το κοινό ελαιόλαδο χαμηλότερης ποιότητας από το παρθένο. Η εκ νέου κατηγοριοποίηση των παρθένων ελαιόλαδων γίνεται μέσω της περιεκτικότητας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα. Αναλυτικότερα το παρθένο ελαιόλαδο έχει περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα έως 1,5% και εκφράζεται ως περιεκτικότητα σε ελαϊκό οξύ. Το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο έχει περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα έως 1% και εκφράζεται και πάλι ως περιεκτικότητα σε ελαϊκό οξύ.^{[2],[4]}

➤ Φοινικέλαιο

Υπάρχουν δύο τύποι φοινικέλαιου. Ο πρώτος τύπος είναι φοινικέλαιο από το σαρκώδες έλαιο του ενδοσπερμίου του φυτού, ενώ ο δεύτερος τύπος από τους πυρήνες. Το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας παραγωγής φοινικέλαιου προέρχεται από τη Μαλαισία και την Ινδονησία, αλλά και σε ορισμένες ακόμα χώρες της Ασίας, της Αμερικής και της νότιας Αφρικής. Η απόδοση παραλαβής του ελαίου από την πρώτη ύλη είναι 20- 24% όσον αφορά το φοινικέλαιο και 2- 4% όσον αφορά το έλαιο του πυρήνα. Το κοινό φοινικέλαιο χαρακτηρίζεται για την υψηλή περιεκτικότητα σε παλμιτικό οξύ και πιο συγκεκριμένα σε ποσοστό περίπου 48% όσον αφορά τη συνολική ποσότητα των λιπαρών οξέων στο έλαιο και σε μικρότερο ποσοστό 4% στεατικό, 37% ελαϊκό και 10% λινελαϊκό.

Πριν την παραλαβή του ελαίου πρέπει να αδρανοποιηθεί η υψηλή δραστηριότητα των λιπασών με ατμό και έπειτα διαχωρίζεται ο πολτός από τους σπόρους. Ακόμα απαιτείται η διαύγαση του ελαίου με φυγοκέντρηση και έκπλυση με νερό, ώστε να παραληφθεί έλαιο πλούσιο καροτένια κίτρινου προς κόκκινου χρώματος. Τα τελικά στάδια του αποχρωματισμού και της απόσμησης θα δώσουν το εμπορικό φοινικέλαιο. Ιδιαίτερη είναι η περίπτωση του κόκκινου φοινικέλαιου που είναι πλούσιο σε καροτένια και αναφέρθηκε στην παράγραφο “Καροτινοειδή”.^{[2],[4]}

➤ Κραμβέλαιο

Το κραμβέλαιο παράγεται με σκοπό τη βρώσιμη κατανάλωση από σπόρους *B. Campestris* και ειδικότερα από την ποικιλία *Canola*. Χαρακτηρίζεται για την περιεκτικότητά του σε παλμιτικό, στεατικό, ελαϊκό, λινελαϊκό και λινολενικό οξύ σε ποσοστά 4, 3, 56, 26 και 10%

αντίστοιχα. Οι ποικιλίες, από τις οποίες παραλαμβάνεται, καλλιεργούνται στην Κίνα, την Ινδία, τον Καναδά, τις Ηνωμένες Πολιτείες και τη Δυτική Ευρώπη.^{[2],[4]}

➤ Ηλιέλαιο

Το ηλιέλαιο παραλαμβάνεται από τους σπόρους του φυτού Ηλίανθος και πιο συγκεκριμένα από την ποικιλία *Helianthus Annuus*. Χαρακτηρίζεται ακόμα για την υψηλή του περιεκτικότητα σε λινελαϊκό και ελαϊκό οξύ σε ποσοστό που ξεπερνά συνδυαστικά το 90% της περιεκτικότητας σε λιπαρά οξέα. Παράγεται σε μεγάλες ποσότητες στη Ρωσία, την Ευρώπη, την Αργεντινή, την Κίνα και τις Ηνωμένες Πολιτείες.^{[2],[4]}

➤ Αραβοσιτέλαιο

Το αραβοσιτέλαιο παραλαμβάνεται από καλαμπόκι ή αραβόσιτο από επεξεργασία υγρής άλεσης. Χαρακτηρίζεται για την υψηλή του περιεκτικότητα ως προς λιπαρά οξέα σε 9-17% παλμιτικό, σε 20- 42% ελαϊκό και σε λινελαϊκό 39- 63%. Το έλαιο αυτό παράγεται σε μεγάλες ποσότητες στην Κίνα και τις Ηνωμένες Πολιτείες και διαθέτει υψηλή οξειδωτική σταθερότητα.^{[2],[4]}

➤ Βαμβακέλαιο

Το βαμβακέλαιο είναι φυτικό έλαιο κίτρινου χρώματος και παράγεται από το βαμβακόσπορο. Χαρακτηρίζεται για τα υψηλά επίπεδά του σε παλμιτικό, ελαϊκό και λινελαϊκό οξύ, σε ποσοστά 27, 18 και 51% αντίστοιχα.^{[2],[4]}

➤ Σογιέλαιο

Το σογιέλαιο αποτελεί φυτικό έλαιο πλούσιο σε πρωτεΐνες και χαρακτηρίζεται για την περιεκτικότητά του σε παλμιτικό, ελαϊκό, λινελαϊκό και λινολενικό οξύ σε ποσοστά 7- 14, 19- 30, 44- 62 και 4- 11% αντίστοιχα όσον αφορά τα λιπαρά οξέα. Παράγεται σε μεγάλη βιομηχανική κλίμακα στις Ηνωμένες Πολιτείες, τη Βραζιλία, την Αργεντινή και την Κίνα. Το έλαιο σόγιας είναι αρκετά πλούσιο σε δευτερεύοντα συστατικά, όπως τα φωσφολιπίδια που ανακτώνται ως λεκιθίνες, τοκοφερόλες και στερόλες.^{[2],[4]}

➤ Αραχιδέλαιο

Το αραχιδέλαιο παραλαμβάνεται από το όσπριο *Arachis hypogea* και χαρακτηρίζεται για την υψηλή του περιεκτικότητα σε παλμιτικό, ελαϊκό και λινελαϊκό οξύ σε ποσοστό 8- 14, 36- 67 και 14- 44% αντίστοιχα. Το έλαιο αυτό παρουσιάζει υψηλή οξειδωτική σταθερότητα και θεωρείται ότι διαθέτει χαρακτηριστική γεύση. Παράγεται σε μεγάλες ποσότητες στην Κίνα, την Ινδία και τις Ηνωμένες Πολιτείες.^{[2],[4]}

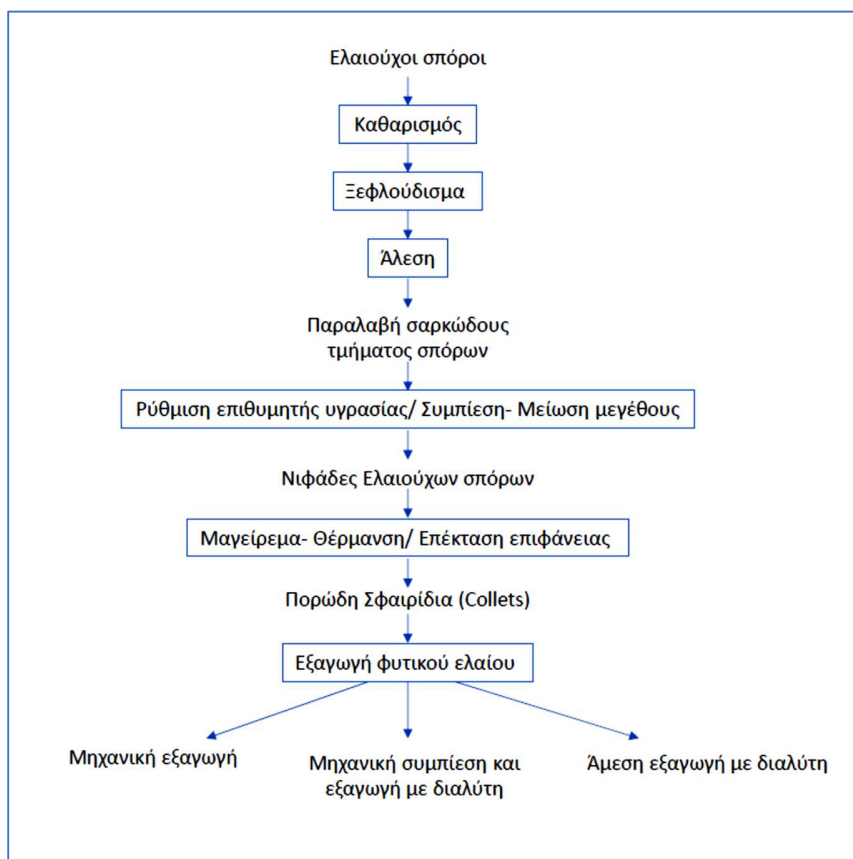
➤ Έλαιο καρύδας

Το έλαιο καρύδας αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά λαυρικά έλαια και η συγκομιδή και παραγωγή του πραγματοποιείται στις χώρες της Ινδονησίας και τις Φιλιππίνες. Χαρακτηριστικό του γνώρισμα είναι η υψηλή του περιεκτικότητα σε λαυρικό οξύ, όσον αφορά τη συνολική ποσότητα σε λιπαρά οξέα. Περιέχει ακόμα μικρότερη ποσότητα μυριστικού και καπριλικού οξέος.^{[2],[4]}

6. Μέθοδοι παραλαβής φυτικών ελαίων

Τα ακατέργαστα έλαια αναφέρθηκε και σε παραπάνω ενότητα ότι ανακτώνται από ελαιούχους καρπούς και φρούτα. Η παραλαβή του φυτικού ελαίου αποτελεί το πρώτο στάδιο της επεξεργασίας του ελαίου στη βιομηχανία τροφίμων. Εξασφαλίζεται έτσι η παραλαβή της πρώτης ύλης και στη συνέχεια σε μετέπειτα στάδια θα απομακρυνθούν ουσίες ανεπιθύμητες ή και επικίνδυνες από το έλαιο, ώστε αυτό να καταστεί προϊόν ασφαλές για κατανάλωση.

Αρχικά οι ελαιούχοι σπόροι συλλέγονται, αποθηκεύονται και ακολουθεί μία προκατεργασία με στόχο τον καθαρισμό, ώστε να απομακρυνθούν ξένα σώματα όπως φύλλα και χώμα και έπειτα οι καρποί αλέθονται, ξεφλουδίζονται ή αποφλοιώνονται. Αυτή η προκατεργασία συμβάλλει σημαντικά, ώστε να εξαχθεί πιο εύκολα το φυτικό έλαιο. Για την παραλαβή του ελαίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε η μέθοδος της μηχανικής εξαγωγής με συμπίεση με μηχανική πρέσα ή σε ορισμένες περιπτώσεις με το φυσικό διαχωρισμό της φυγοκέντρησης είτε η μέθοδος της άμεσης εκχύλισης με διαλύτη. Στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιείται ένας συνδυασμός των δύο μεθόδων, ο οποίος περιλαμβάνει μία αρχική μηχανική συμπίεση και τέλος την εκχύλιση με διαλύτη. Έτσι παραλαμβάνεται το ακατέργαστο φυτικό έλαιο και ορισμένα στερεά υπολείμματα σε μορφή πολτού με μικρή περιεκτικότητα σε έλαιο που χρησιμοποιούνται για την λήψη προϊόντων με υψηλή πρωτεϊνική περιεκτικότητα. Ένα τυπικό διάγραμμα ροής που περιγράφει το προαναφερθέν στάδιο είναι το παρακάτω.^[23]



Σχήμα 15: Διάγραμμα ροής διαδικασίας παραλαβής φυτικών ελαίων από τους ελαιόσπορους, Από (THEODOROS VARZAKAS, CONSTANTINA TZIA, 'Handbook of Food Processing: Food Safety, Quality, and Manufacturing Processes', Cpt 12, CRC Press, Taylor & Francis Group LLC, 2016, σελίδα 386).

6.1 Προκατεργασία παραλαβής φυτικού ελαίου

Κατά τη συγκομιδή των ελαιούχων σπόρων, πολλά είναι τα ξένα σώματα που συλλέγονται μαζί με την πρώτη ύλη. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι φύλλα, χώμα, κλαδιά, ξένοι σπόροι, άμμος, μικρές πέτρες ή και μικρά μεταλλικά κομμάτια. Είναι σημαντικός ο καθαρισμός των σπόρων, καθώς έτσι εξασφαλίζεται η βελτίωση της απόδοσης παραλαβής και ποιότητας του ελαίου, η διευκόλυνση κατά το στάδιο εξαγωγής του ελαίου και η διασφάλιση της ακεραιότητας του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται στην επεξεργασία αυτή.

Ο καθαρισμός περιλαμβάνει τρία υποστάδια που μπορούν να εφαρμοστούν ανάλογα με τον τύπο του φυτικού σπόρου που έχει επιλεχθεί. Αρχικά χρησιμοποιούνται στεγνά κόσκινα υψηλής χωρητικότητας, ώστε να διαχωριστούν οι σπόροι από τα υπερμεγέθη σώματα και ορισμένα μικρότερα υλικά, όπως χώμα και άμμος. Σημαντική είναι επίσης η χρήση μαγνητών για τη δέσμευση των μεταλλικών κομματιών. Τέλος μπορεί να χρειαστεί ένα ακόμα στάδιο καθαρισμού, ώστε να διαχωριστούν οι ελαιούχοι σπόροι, που θα χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή του ελαίου, από σπόρους του ίδιου φυτού που έχουν υποστεί μηχανική καταπόνηση ή είναι ασαφής η προέλευσή τους.^[23]

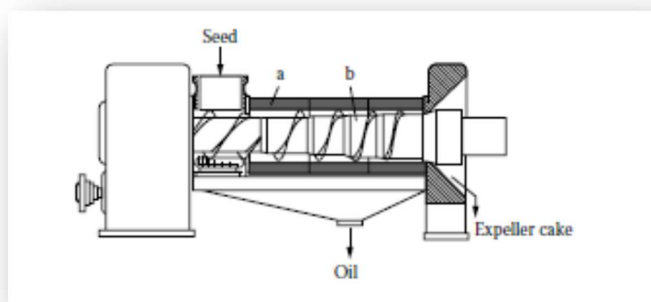
Έπειτα ακολουθεί ξήρανση των σπόρων και αφαίρεση του φλοιού των σπόρων. Ο φλοιός έχει περιεκτικότητα σε έλαιο μικρότερη από 1%, οπότε δεν τίθεται θέμα απώλειας ελαίου και η αφαίρεσή του συμβάλλει στη μετέπειτα παραλαβή του ελαίου. Επομένως εξασφαλίζεται καλή ποιότητα ελαίου. Παρ' όλα αυτά η αποφλοιώση αποτελεί δύσκολη διαδικασία, καθώς ορισμένοι σπόροι, όπως οι ηλιόσποροι ή οι σπόροι της καλλιέργειας *canola* διαθέτουν πολύ λεπτό φλοιό, με αποτέλεσμα να την καθιστούν μη αποτελεσματική. Έτσι παραλαμβάνεται ο πολτός του σαρκώδους τμήματος του σπόρου και οι πυρήνες και ενυδατώνονται έως ένα ποσοστό υγρασίας 10-12% με ρυθμιζόμενη παροχή νερού ή ατμού. Η απουσία υγρασίας δεν είναι επιθυμητή, καθώς μικρό ποσοστό οδηγεί σε χαμηλότερη αποδοτικότητα εξαιτίας της χαμηλότερης διαλυτότητας των φωσφατιδίων. Οι σπόροι αυτοί υποβάλλονται ακόμα σε διαδικασίες μείωσης του μεγέθους τους, όπως η περαιτέρω διαδικασία ξεφλουδίσματος με κύλιση και η λείανση, ώστε να αυξηθεί η ελεύθερη επιφάνεια του σπόρου που περιέχει το έλαιο και έτσι να αυξηθεί η απόδοση παραλαβής του ελαίου και γενικότερα η εκχύλισή του. Σε κάθε περίπτωση οι συνθήκες επεξεργασίας επιλέγονται με βάση τον τύπο του σπόρου.

Οι ξεφλουδισμένοι σπόροι υποβάλλονται έπειτα σε θερμική επεξεργασία στους 80-105 °C, ώστε να επιτευχθεί ενζυμική αδρανοποίηση. Ιδιαίτερη αναφορά πρέπει να γίνει στις λιπάσες που συμβάλλουν στην υδρόλυση των τριγλυκεριδίων, στις λιποξυγενάσες που προκαλούν την οξείδωση των τριγλυκεριδίων και τις φωσφολιπάσες που συμβάλλουν στον σχηματισμό ενυδατώσιμων φωσφολιπιδίων. Αυτό το στάδιο είναι πολύ σημαντικό καθώς με αυτόν τον τρόπο ρυθμίζεται η επιθυμητή ρευστότητα και υγρασία. Πρέπει να δοθεί ακόμα ιδιαίτερη προσοχή στις συνθήκες θέρμανσης, ώστε να προστατευθεί το έλαιο από φαινόμενα οξείδωσης και να μην υποβαθμιστεί η ποιότητα του ελαίου και το χρώμα του, επιβαρύνοντας έτσι το μετέπειτα στάδιο του αποχρωματισμού^{[23],[24]}.

6.2 Μηχανική εξαγωγή ελαίου

Η μηχανική συμπίεση χρησιμοποιείται από τους εξωθητήρες και τις μηχανικές πρέσες στους ελαιούχους σπόρους υψηλής περιεκτικότητας σε φυτικό έλαιο, ώστε να διαχωριστεί το έλαιο

σε ποσοστό έως και 97%. Οι μηχανικές πρέσες λειτουργούν με τη χρήση υδραυλικών συστημάτων και εξωθητήρων και τη χρήση ενός περιστρεφόμενου κοχλιωτού άξονα που καταλήγει σε ένα κυλινδρικό βαρέλι αποστράγγισης. Η μηχανική πρέσα δέχεται ένα συνεχές ρεύμα, το οποίο απαρτίζεται από τους αποφλοιωμένους ελαιόσπορους και συμπιέζεται υπό υψηλή πίεση που ασκείται από τον κοχλιωτό άξονα. Ο άξονας λοιπόν ασκεί πίεση με αποτέλεσμα οι ελαιόσποροι να ωθούνται προς τα έξω και το φυτικό έλαιο να απελευθερώνεται στο κάτω μέρος της πρέσας, ενώ τα υπόλοιπα στερεά που εμπεριέχονταν στον ελαιόσπορο διαχωρίζονται και ρέουν μέσω μίας ρυθμιζόμενης θύρας στο άκρο εκκένωσης της πρέσας. Η μηχανική πρέσα παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.^[23]



Εικόνα 3: Μηχανική πρέσα για εξαγωγή ελαίου, Από (THEODOROS VARZAKAS, CONSTANTINA TZIA, 'Handbook of Food Processing: Food Safety, Quality, and Manufacturing Processes', Cpt 12, CRC Press, Taylor & Francis Group LLC, 2016, σελίδα 389).

Η πίεση αρχικά αυξάνεται αργά, ώστε να εξασφαλιστεί η παραλαβή του ελαίου από τα τμήματα των σπόρων στα οποία η επιφάνειά τους είναι μεγάλη και το έλαιο δεν είναι ισχυρά δεσμευμένο, ενώ στη συνέχεια αυξάνεται μέχρι το εύρος τιμών 300- 310 MPa, ώστε να παραληφθεί η μέγιστη δυνατή ποσότητα ελαίου.

Το έλαιο παραλαμβάνεται είτε σε χαμηλή είτε σε υψηλή θερμοκρασία. Η εξαγωγή του ελαίου σε εύρος τιμών 40- 65 °C έχει χαμηλότερη απόδοση ελαίου, σε αντίθεση με την εξαγωγή του στους 70- 110 °C. Παρ' όλα αυτά η παραλαβή σε χαμηλότερη θερμοκρασία δίνει έλαιο καλύτερης ποιότητας, καθώς είναι περιορισμένα τα οξειδωτικά φαινόμενα και δεν έχουν υποβαθμιστεί τα θρεπτικά συστατικά. Γενικότερα τα φυτικά έλαια που παραλαμβάνονται με μηχανικές πιέσεις είναι καλής ποιότητας, καθώς υποβάλλονται σε ήπιες συνθήκες επεξεργασίας, αλλά δεν είναι κατάλληλα για κατανάλωση. Θα πρέπει το έλαιο να υποβληθεί και σε άλλα στάδια επεξεργασίας, ώστε να του αποδοθεί ο χαρακτηρισμός του βρώσιμου προϊόντος. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το ελαιόλαδο, το οποίο είναι βρώσιμο αμέσως μετά την παραλαβή του από τον ελαιόκαρπο ^{[23],[25]}.

6.3 Εξαγωγή ελαίου με διαλύτη

Η μέθοδος της εκχύλισης με οργανικό διαλύτη είναι χρονοβόρα διαδικασία, καθώς περιγράφεται από το φαινόμενο της διάχυσης.

Η μέθοδος της εξαγωγής του φυτικού ελαίου με τη χρήση της εκχύλισης με οργανικό διαλύτη περιλαμβάνει την απομάκρυνση του ελαίου με οργανικό διαλύτη. Βασική συνθήκη είναι η εφαρμογή αποφλοίωσης και διόγκωσης των σπόρων πριν την εκχύλιση, ώστε να αυξηθεί η ελεύθερη εσωτερική επιφάνεια και να διασφαλιστεί πιο σύντομη και ομοιόμορφη διάχυση. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται σε σπόρους με περιεκτικότητα σε έλαιο έως 20% ή στο στερεό υπόλειμμα, το οποίο περιέχει έλαιο σε περιεκτικότητα έως 15%. Αποτελεί μία αποτελεσματική μέθοδο για την ανάκτηση του φυτικού ελαίου και είναι συμφέρουσα για εφαρμογή σε σπόρους με περιεκτικότητα σε έλαιο σε ποσοστό 2-3%. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η παραλαβή του σογιέλαιου, η οποία επιτυγχάνεται με εκχύλιση με οργανικό διαλύτη.

Για την εξαγωγή του ελαίου με οργανικό διαλύτη επιλέγεται η θερμοκρασία των 50 °C, καθώς τότε μειώνεται το ιξώδες του ελαίου και ενισχύεται ο μηχανισμός της διάχυσης. Ακόμα τα έλαια γενικά εκχυλίζονται με διαδικασία αντίθετης ροής κατά την οποία ο καθαρός οργανικός διαλύτης έρχεται σε επαφή με το υλικό που έχει εξαχθεί και το πλούσιο κλάσμα σε έλαιο έρχεται σε επαφή με το μη εκχυλισμένο υλικό.

Η παραλαβή του φυτικού ελαίου μπορεί να γίνει είτε συνεχώς είτε κατά παρτίδες, ενώ ο εξοπλισμός επιλέγεται με βάση τις φυσικοχημικές ιδιότητες του ελαιούχου σπόρου.^[23]

- Οι εκχυλίσεις παρτίδας δεν προτιμώνται στη βιομηχανία, καθώς απαιτούνται αρκετά μεγάλες ποσότητες διαλυτών και πολλές συνεχόμενες διακοπές λειτουργίας έπειτα από ορισμένο χρόνο κατακράτησης.
- Τα συστήματα συνεχούς παραλαβής φυτικών ελαίων περιλαμβάνουν τα συστήματα διήθησης αντίθετου ρεύματος βαρύτητας. Πιο συγκεκριμένα ο διαλύτης διέρχεται μέσω κλινών, διαδοχικά σε κάθε στάδιο της εκχύλισης και έτσι εμπλουτίζεται με το έλαιο.
- Τα ημισυνεχή συστήματα παραλαβής φυτικών ελαίων περιλαμβάνουν 5-10 εκχυλιστήρες, οι οποίοι με τη σειρά τους περιλαμβάνουν κυλινδρικά δοχεία με ανοίγματα για πλήρωση, μηχανικά μέρη για την άντληση του διαλύτη και μέρη θέρμανσης του ατμού που χρησιμοποιείται για την αφαίρεση του διαλύτη από το εκχυλιζόμενο κλάσμα.

Σε κάθε περίπτωση βασικός στόχος μετά το πέρας της εκχύλισης είναι η μείωση της περιεκτικότητας σε διαλύτη του τελικού μίγματος ελαίου- διαλύτη στην ελάχιστη δυνατή τιμή.

Αμέσως μετά την εκχύλιση παραλαμβάνεται το μίγμα του διαλύτη και του ελαίου. Ο διαχωρισμός του ελαίου επιτυγχάνεται με την εφαρμογή απλής απόσταξης και το εκχυλισμένο υπόλειμμα στερεών επεξεργάζεται με ατμό με στόχο την απομάκρυνση της υπόλοιπης ποσότητας του διαλύτη. Ο ανακτημένος αυτός διαλύτης παρουσιάζει πολύ μικρή απώλεια της τάξης του 0,2- 0,3% και επαναχρησιμοποιείται στο στάδιο εκχύλισης του ελαίου με οργανικό διαλύτη. Το έλαιο παραλαμβάνεται με υψηλότερη απόδοση συγκριτικά με τις μηχανικές μεθόδους παραλαβής, αλλά περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα δευτερευόντων συστατικών που είναι ανεπιθύμητα κατά κύριο λόγο στο έλαιο, όπως χρωστικές και φωσφολιπίδια.^[23]

Τέλος, πολύ σημαντική είναι η επιλογή του διαλύτη στο στάδιο της εκχύλισης. Οι διαλύτες θα πρέπει να είναι επιλεκτικοί ως προς τα γλυκερίδια και μη επιλεκτικοί ως προς ανεπιθύμητα συστατικά που μπορεί να είναι φωσφολιπίδια και χρωστικές και δεν πρέπει να προσδίδουν

τοξικότητα. Επίσης είναι σημαντικό να διαχωρίζεται εύκολα από το έλαιο, το κόστος του να είναι οικονομικό εντός ορίων και να είναι ασφαλής στο χειρισμό του. Σε κάθε περίπτωση, οι κανονισμοί υγείας, περιβάλλοντος και ασφάλειας όσον αφορά τους διαλύτες θα πρέπει να ικανοποιούνται από την Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος για Επικίνδυνους Ατμοσφαιρικούς Ρύπους και Πτητικές Οργανικές Ενώσεις.^[24]

Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία είναι το εξάνιο, το οποίο μπορεί να διαχωρισθεί εύκολα από το έλαιο σε θερμοκρασίες κάτω των 100 °C. Ακόμα χαρακτηρίζεται για τη σταθερότητά του κατά τις διαδοχικές επαναχρησιμοποιήσεις του κατά τα στάδια της εκχύλισης. Κάποιοι ακόμα διαλύτες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο στάδιο παραλαβής του φυτικού ελαίου με εκχύλιση είναι οι παρακάτω.

- ❖ Το νερό έχει χρησιμοποιηθεί πολλές φορές σε συστήματα για την εξαγωγή σογιέλαιου, ηλιέλαιου, έλαιου καρύδας και βαμβακόσπορου. Αξίζει να αναφερθεί ότι το νερό δεν είναι αναμίξιμο με έλαια. Τα στάδια κατά την επεξεργασία με υδατικά εκχυλίσματα περιλαμβάνουν την εκχύλιση με το υδατικό διάλυμα, το διαχωρισμό των επιμέρους κλασμάτων και ξήρανση. Το νερό που χρησιμοποιείται στην εκχύλιση έχει τις περισσότερες φορές προκαθορισμένη τιμή pH και αναμιγνύεται μαζί με ορισμένα χημικά αντιδραστήρια.
- ❖ Η υδατική εκχύλιση με τη βοήθεια ενζύμων έχει επίσης ευρεία εφαρμογή. Τα ένζυμα αφομοιώνουν τη σύνθετη δομή κυτταρικού τοιχώματος των ελαιούχων σπόρων με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η απόδοση της εκχύλισης του φυτικού ελαίου.
- ❖ Η ακετόνη είναι ακόμα ένας διαλύτης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Έχει συμπεριληφθεί στα στάδια παραλαβής του ελαίου και ιδιαίτερα όσον αφορά το βαμβακέλαιο. Παρ' όλα αυτά προσδίδει μία δυσάρεστη οσμή στο έλαιο και έχει αρνητική επίδραση στο χρώμα του, καθιστώντας έτσι πιο δύσκολο το μετέπειτα στάδιο του αποχρωματισμού.
- ❖ Η αιθανόλη και η ισοπροπανόλη χρησιμοποιούνται επίσης στην παραλαβή του ελαίου.^{[23],[24],[25]}

7. Εξευγενισμός φυτικών ελαίων

Η επεξεργασία του εξευγενισμού περιλαμβάνει μία σειρά από ειδικά σχεδιασμένα βήματα. Σε αυτή την επεξεργασία υποβάλλονται τα περισσότερα ακατέργαστα έλαια, τα οποία παραλαμβάνονται με σύνθλιψη ή εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες, καθώς περιέχουν διάφορα ανεπιθύμητα για το έλαιο συστατικά με τη μορφή προσμίξεων. Οι προσμίξεις αυτές μπορεί να είναι κολλοειδή σωματίδια που είναι σε διασπορά στη λιπαρή φάση των ελαίων ή σε άλλες λιποδιαλυτές ουσίες ή αδιάλυτα σώματα. Αυτές οι προσμίξεις είναι επιθυμητό να αφαιρεθούν από το έλαιο, καθώς προκαλούν θολότητα και σκουραίνουν το χρώμα, μειώνουν τη διάρκεια ζωής και έχουν αρνητική επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαίου μετά την επεξεργασία του. Η περιεκτικότητα του ακατέργαστου ελαίου σε αυτές τις ανεπιθύμητες ουσίες μπορεί να ποικίλει ανάλογα με την πρώτη ύλη, δηλαδή τον ελαιούχο σπόρο και τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε με στόχο την ανάκτησή του.^[23]

Διάφορα συστατικά που πρέπει να αφαιρεθούν είναι κάποια σώματα σε κολλοειδή διασπορά, όπως τα φωσφατίδια, υδατάνθρακες και ορισμένες αζωτούχες ενώσεις και

ιχνοστοιχεία. Ακόμα πολλές λιποδιαλυτές ουσίες είναι τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, τα οποία σχετίζονται με την οξύτητα του φυτικού ελαίου και σχηματίζονται κατά την υδρόλυση των μονογλυκεριδίων και διγλυκεριδίων, ορισμένες λιποχρωστικές, προϊόντα οξείδωσης των λιπαρών, στερόλες, ρητίνες, κετόνες και αλδεΐδες. Τέλος, κατάλοιπα και σάρκα των ελαιούχων σπόρων, ανόργανες προσμίξεις και υγρασία μπορεί να παραμένουν αδιάλυτα στον κύριο όγκο του ελαίου και για αυτό το λόγο απαιτείται η απομάκρυνσή τους. Η απομάκρυνση αυτή των αδιάλυτων προσμίξεων επιτυγχάνεται με τη χρήση φιλτραρίσματος σε φιλτρόπρεςες, περιστροφικά φίλτρα ή φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες συνεχούς λειτουργίας.^[23]

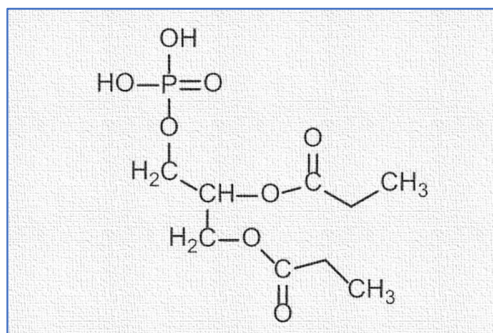
Ο εξευγενισμός λοιπόν των λιπαρών σωμάτων αποτελεί ένα σύνολο σταδίων με στόχο τη βελτίωση της εμφάνισης, των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών, της σταθερότητας και του χρόνου ζωής τους χωρίς να επηρεαστεί η συγκέντρωση των επιθυμητών συστατικών, όπως οι βιταμίνες και τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα. Ο εξευγενισμός περιλαμβάνει το μηχανικό καθαρισμό και τα στάδια της αποκομμίωσης, της εξουδετέρωσης, του αποχρωματισμού και της απόσπησης. Αξίζει βέβαια να αναφερθεί ότι δεν είναι αναγκαίο για το έλαιο να περάσει από όλα αυτά τα στάδια επεξεργασίας. Αυτό εξαρτάται κατά κύριο λόγο από την ίδια την πρώτη ύλη, τον τύπο του φυτικού ελαίου και τις προδιαγραφές του ελαίου ως τελικό προϊόν.^[23]

7.1 Αποθήκευση ακατέργαστων φυτικών ελαίων

Τα φυτικά έλαια παραλαμβάνονται από τη βιομηχανία χωρίς να έχουν υποβληθεί σε κάποιου είδους επεξεργασία, καθαρίζονται σε πρώτο στάδιο φυσικά με φυγοκέντρωση με στόχο την απομάκρυνση αδιάλυτων σωμάτων, όπως ιζήματα και προσμίξεις και αποθηκεύονται σε ειδικά κατασκευασμένα σιλό από ανοξείδωτο χάλυβα σύμφωνα με τους κανονισμούς Ορθής Βιομηχανικής Πρακτικής, όπως έχουν εκδοθεί από την Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων των ΗΠΑ. Η αποθήκευση αυτή πραγματοποιείται κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας με στόχο την ελαχιστοποίηση πιθανών αλλοιώσεων, όπως φαινόμενα οξείδωσης και υδρόλυσης που μπορεί να γίνουν στο έλαιο πριν από την επεξεργασία του από τη βιομηχανία των φυτικών ελαίων. Η έκταση αυτών των φαινομένων δεν εξαρτάται βέβαια μόνο από τις συνθήκες αποθήκευσης, αλλά και από την αρχική κατάσταση του παραλαμβανόμενου ακατέργαστου φυτικού ελαίου^[23].

7.2 Αποκομμίωση

Η αποκομμίωση αποτελεί το πρώτο κύριο στάδιο του εξευγενισμού και έχει ως στόχο την απομάκρυνση κολλοειδών ουσιών, κυρίως των φωσφατιδίων και ορισμένων κόμμεων. Τα φωσφατίδια ή αλλιώς φωσφολιπίδια είναι εστέρες γλυκερίνης λιπαρών οξέων, φωσφορικού οξέος και άλλων ομάδων που περιέχουν άζωτο ή εστέρες φωσφατιδικού οξέος.^[22]



Σχήμα 16: Χημική δομή φωσφατιδίων

Τα πιο κοινά φωσφατίδια που περιέχονται στα φυτικά έλαια είναι η φωσφατιδυλοχολίνη, η φωσφατιδυλινοσιτόλη και η φωσφατιδυλαιθανολαμίνη και πολλές φορές μπορούν να βρεθούν σε πολύπλοκες μορφές με μέταλλα όπως το ασβέστιο (Ca) ή το μαγνήσιο (Mg) προς σχηματισμό φωσφατιδικών αλάτων. Η περιεκτικότητά τους στο έλαιο ποικίλει από 0.1% έως 3.2% ανάλογα με τον τύπο του φυτικού ελαίου. Χαρακτηριστικά στο κραμβέλαιο ή στο ηλιέλαιο μπορεί να βρεθεί μεγάλη περιεκτικότητα φωσφολιπιδίων, ενώ στο βαμβακέλαιο χαμηλότερη. Τα φωσφατίδια ξεχωρίζουν για την ιδιότητα να ενυδατώνουν, η οποία επηρεάζεται από το pH, το χρόνο και τη θερμοκρασία επεξεργασίας και τον χημικό τύπο του μορίου, δηλαδή από το είδος του φωσφατιδίου. Σε κάθε περίπτωση, η απομάκρυνσή τους είναι επιθυμητή, καθώς υψηλή περιεκτικότητά τους στο φυτικό έλαιο προκαλεί θολότητα και λειτουργεί καταλυτικά για την παρουσία φαινομένων υδρόλυσης και οξείδωσης κατά την αποθήκευση.^[23]

Το στάδιο της αποκομμίωσης λοιπόν συμβάλλει στη μετατροπή των φωσφατιδίων σε ενυδατωμένα κόμματα με απορρόφηση μεγάλων ποσοτήτων νερού. Έτσι σχηματίζεται μία ρευστή φάση σαν “λάσπη”, η οποία δεν διαλύεται στο ελαιούχα φάση και παραλαμβάνεται με επεξεργασία με ποσότητες νερού, διαλύματος αλάτων, ενζύμων, καυστικής σόδας ή αραιών οξέων, όπως το φωσφορικό και το κιτρικό. Τα ενυδατωμένα αυτά φωσφατίδια διαχωρίζονται εύκολα με τις φυσικές μεθόδους της καθίζησης και της φυγοκέντρωσης. Επιπροσθέτως κατά την αποκομμίωση αφαιρούνται και σύμπλοκα φωσφατιδίων, κηροί, προσξειδωτικές ενώσεις και διάφορες προσμίξεις. Η αποτελεσματικότητα της αποκομμίωσης αξιολογείται με βάση την περιεκτικότητα του αποκομμιωμένου ελαίου σε φωσφόρο. Στον παρακάτω πίνακα 6 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα ορισμένων φυτικών ελαίων σε φωσφατίδια σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.^[26]

Πίνακας 6: Περιεκτικότητα φωσφατιδίων σε ορισμένους τύπους φυτικών ελαίων με βάση τη βιβλιογραφία

Τύπος Ελαίου	Φωσφατίδια (%)
Σογιέλαιο	2.2±1.0
Κραμβέλαιο	2.0±1.0
Αραβοσιτέλαιο	1.25±0.25
Βαμβακέλαιο	0.8±0.1
Ηλιέλαιο	0.7±0.2
Ελαιόλαδο	<0.1
Φοινικέλαιο	0.08±0.03
Πυρηνέλαιο	<0.07

(Από RICHARD D. O'BRIEN, 'Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications', 2nd Edition, CRC Press LIC, 2004, σελίδα 25)

Τα επίπεδά τους εκφράζονται με βάση την ποσότητα φωσφόρου και η σχέση μεταξύ των φωσφατιδίων και του φωσφόρου δίνεται από την παρακάτω σχέση.

$$\text{Φωσφόρος } P \text{ (ppm)} = \text{Φωσφατίδια}(\%) * 10^4 / 31.7$$

Ακόμα η απόδοση της διεργασίας διαφέρει ανάλογα με το είδος της διαδικασίας του φιλτραρίσματος και δίνεται στη συνέχεια.

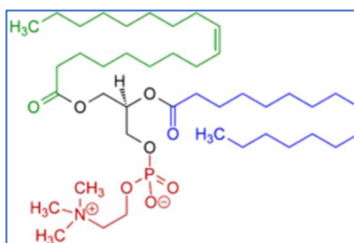
$$\% \text{φωσφατίδια} = (26 - 30) * \% \text{φωσφόρος}$$

Η αποκομμίωση δεν εφαρμόζεται αν είναι μικρή η ποσότητα των προσμίξεων στο έλαιο. Σε αυτή την περίπτωση, ποσότητα φωσφατιδίων μπορούν να απομακρυνθούν κατά το επόμενο στάδιο της εξουδετέρωσης, οπότε σε αυτήν την περίπτωση τα στάδια της αποκομμίωσης και εξουδετέρωσης εκτελούνται στο ίδιο στάδιο.

Κατά την αποκομμίωση, μπορεί να παρατηρηθεί ακόμα μικρή βελτίωση του χρώματος του ελαίου, η οποία οφείλεται στην αποσύνθεση μέρους της χλωροφύλλης από τα ανόργανα οξέα που χρησιμοποιούνται. Το πιο δραστικό ανόργανο οξύ είναι το πυκνό θειικό οξύ.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι αποκομμίωσης. Αρχικά η αποκομμίωση με τη χρήση μεγάλων ποσοτήτων νερού αποτελεί την πιο συνήθη διεργασία, όπως προαναφέρθηκε. Κατά την επεξεργασία σε ασυνεχή συστήματα, το ακατέργαστο φυτικό έλαιο θερμαίνεται στους 60- 70 °C και ορισμένη ποσότητα θερμού νερού, η οποία ανέρχεται στο 2 έως 5 % του βάρους του ελαίου, προστίθεται στον αντιδραστήρα. Το μίγμα αυτό αναδεύεται για 30 min με στόχο την πλήρη ενυδάτωση των φωσφατιδίων. Αντίστοιχα κατά την επεξεργασία σε αντιδραστήρα συνεχούς έργου, το έλαιο θερμαίνεται στους 80 °C και η ανάμιξη με νερό πραγματοποιείται σε δεξαμενή συγκράτησης. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν το στάδιο της αποκομμίωσης είναι η αναλογία ελαίου/ νερού, η επιλεγόμενη τιμή θερμοκρασίας κατά τη διεργασία και η ένταση της ανάδευσης. Έπειτα από την ενυδάτωση των φωσφατιδίων, η ρευστή φάση διαχωρίζεται με φυγοκέντρηση και μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή λεκιθίνης. Το αποκομμιωμένο έλαιο στεγνώνει εν τέλει υπό κενό προτού οδηγηθεί προς επεξεργασία κατά το στάδιο της εξουδετέρωσης.^[23]

Η λεκιθίνη αποτελεί μίγμα από φυσικά φωσφολιπίδια και αποτελεί ουσία με καλές λειτουργικές ιδιότητες ως γαλακτωματοποιητής με πολλές εφαρμογές στα συστήματα επεξεργασίας τροφίμων. Λεκιθίνη μπορεί να παραληφθεί για παράδειγμα από σογιέλαιο ή άλλα φυτικά έλαια ως προϊόν από το στάδιο της διεργασίας της αποκομμίωσης με νερό. Λεκιθίνη από επεξεργασία με τη μέθοδο της όξινης αποκομμίωσης παρουσιάζει δυσάρεστα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και κακή λειτουργικότητα.^[26]

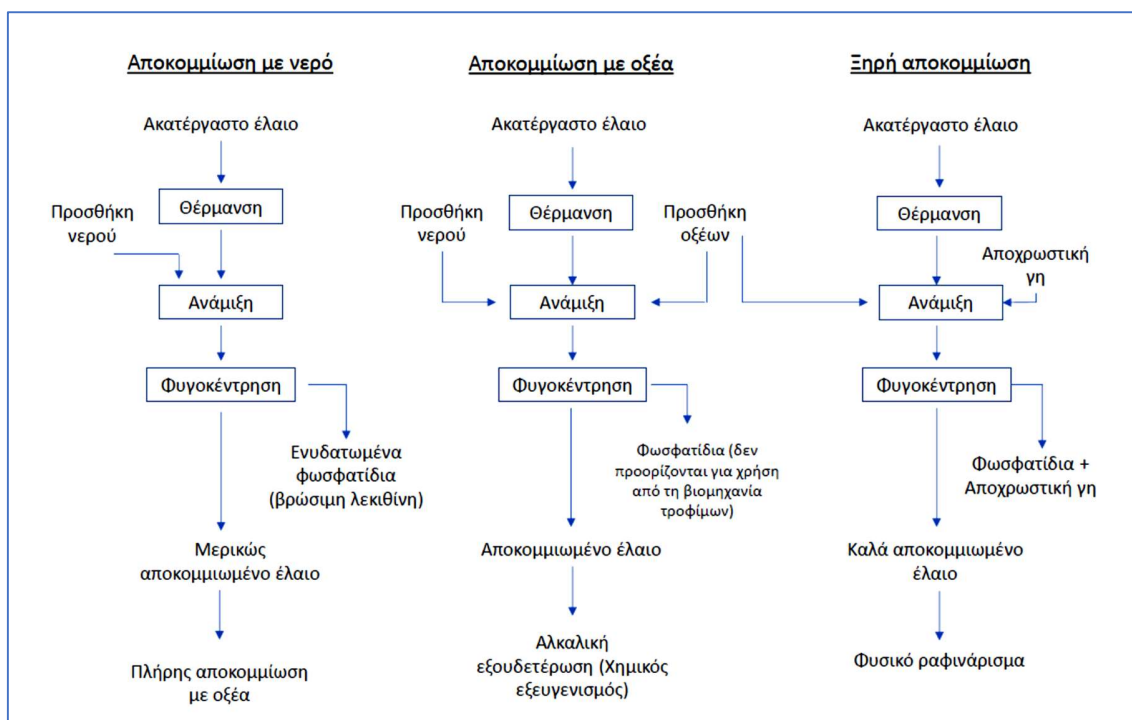


Σχήμα 17: Χημική δομή λεκιθίνης

Η αποκομμίωση με αραιό οξύ περιλαμβάνει τη χρήση ενός συνδυασμού νερού και οξέος με στόχο την ενυδάτωση όχι μόνο των απλών φωσφατιδίων, αλλά και των φωσφατιδικών αλάτων, τα οποία περιέχουν ασβέστιο και μαγνήσιο. Η διεργασία της αποκομμίωσης με οξέα

περιλαμβάνει ήπια θέρμανση του φυτικού ελαίου στους 60- 70 °C, στη συνέχεια την προσθήκη ενός διαλύματος οξέος περιεκτικότητας 40- 65% σε ποσοστό ως προς το βάρος του ελαίου έως 2,5% και τέλος επαρκή ανάδευση για την απομάκρυνση των δύσκολα ενυδατώσιμων φωσφατιδίων.

Επιπλέον γίνεται αναφορά στην ξηρή αποκομμίωση, διεργασία κατά την οποία το φυτικό έλαιο επεξεργάζεται με οξύ και έχει ως στόχο την αποσύνθεση των συμπλόκων φωσφατιδίων-μετάλλων, ώστε στη συνέχεια να πραγματοποιηθεί ανάμιξη του ελαίου με αποχρωστικές γαίες και να απορροφηθεί το οξύ που προστέθηκε μαζί με ποσότητες φωσφατιδίων, χρωστικών ή άλλων προσμίξεων. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για φυτικά έλαια χαμηλής περιεκτικότητας σε φωσφατιδία. Τέλος μία ακόμα μέθοδος είναι η ενζυματική αποκομμίωση, η οποία περιλαμβάνει τη χρήση φωσφολιπασών με αποτέλεσμα να προκαλούνται αλλαγές των φωσφολιπιδίων σε λυσοφωσφολιπίδια και ελεύθερα λιπαρά οξέα^[27].



Σχήμα 18: Διαγράμματα ροής τύπων αποκομμίωσης, Από (THEODOROS VARZAKAS, CONSTANTINA TZIA, 'Handbook of Food Processing: Food Safety, Quality, and Manufacturing Processes', Cpt 12, CRC Press, Taylor & Francis Group LLC, 2016, σελίδα 402).

7.3 Αλκαλική Εξουδετέρωση

Το στάδιο της αλκαλικής εξουδετέρωσης έπεται του σταδίου της αποκομμίωσης και αποτελεί στάδιο του εξευγενισμού με τη χρήση χημικών μέσων. Τα ακατέργαστα φυτικά έλαια, που έχουν περάσει το στάδιο της αποκομμίωσης, μπορεί να έχουν υψηλή τιμή οξύτητας λόγω υψηλής περιεκτικότητας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και εκφράζεται ως προς επί τοις εκατό περιεκτικότητα σε ελαϊκό οξύ.

Παρακάτω παρουσιάζεται ενδεικτικά η περιεκτικότητα ορισμένων ελαίων, όπως το ακατέργαστο φοινικέλαιο, το ακατέργαστο βαμβακέλαιο και παρθένο ελαιόλαδο, σε λιπαρά οξέα σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.^[5]

Πίνακας 7: Περιεκτικότητα ελαίων σε ελεύθερα λιπαρά οξέα με βάση τη βιβλιογραφία

Τύπος ελαίου	Περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα
Φυτικά έλαια	0.5- 1.5
Ακατέργαστο πυρηνέλαιο	1.0- 1.4
Ακατέργαστο Βαμβακέλαιο	0.5- 3.0
Έξτρα Παρθένο ελαιόλαδο	<0.8
Παρθένο ελαιόλαδο	<2.0

(Από MONOJ K. GUPTA, 'Practical Guide to Vegetable oil Processing', 2nd Edition, AOCS Press, Elsevier, Academic Press, 2017, σελίδα 34).

Η συμβατική διαδικασία εξουδετέρωσης των ελαίων περιλαμβάνει την απλή χημική αντίδραση των ελεύθερων λιπαρών οξέων που περιέχονται στο έλαιο με υδροξείδιο του νατρίου (καυστική σόδα) και τη μετατροπή τους σε σάπωνες. Η προσθήκη του διαλύματος του καυστικού νατρίου θα πρέπει να γίνει σταδιακά για να αντιδράσουν τα ελεύθερα λιπαρά οξέα χωρίς να επηρεαστούν τα τριγλυκερίδια του ουδέτερου ελαίου. Οι συνθήκες που επιλέγονται για την εκτέλεση του σταδίου είναι η θερμοκρασία, η οποία επιλέγεται να είναι ελαφρώς υψηλή στους 60-70 °C, η συγκέντρωση/ κανονικότητα του διαλύματος του υδροξειδίου του νατρίου (5-20 °Be), ο χρόνος παραμονής του ελαίου και η ένταση της ανάδευσης. Είναι σημαντικό να γίνει ιδιαίτερη αναφορά στον παράγοντα της ανάδευσης κατά το στάδιο της εξουδετέρωσης, καθώς μη κατάλληλη ανάδευση προκαλεί επιφανειακό αφρισμό, ενώ σε συνδυασμό με ασθενές διάλυμα καυστικού νατρίου προκαλεί φαινόμενα γαλακτωματοποίησης του ελαίου στη διεπιφάνεια του ελαίου- σάπωνα, ειδικά όταν το έλαιο έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε φωσφολιπίδια. Για την ελαχιστοποίηση των αφριστικών δράσεων και του σχηματισμού γαλακτώματος, συνιστάται η χρήση αντιαφριστικών ή πρακτικών διάσπασης γαλακτώματος. Μία χαρακτηριστική τεχνική είναι η προσθήκη διαλύματος χλωριούχου νατρίου (NaCl) στο διάλυμα του καυστικού νατρίου (NaOH). Αυτές οι συνθήκες επιλέγονται με βάση τα χαρακτηριστικά του ακατέργαστου φυτικού ελαίου, όπως η αρχική τιμή οξύτητας και η περιεκτικότητα σε φωσφατίδια, λιποχρωστικές και προσμίξεις γενικότερα. Στο τέλος ο σχηματιζόμενος σάπωνας διαχωρίζεται με φυγοκέντρηση και το υπόλοιπο ρεύμα του εξουδετερωμένου πλέον φυτικού ελαίου εκπλένεται για την πλήρη απομάκρυνση των υπολειμμάτων σάπωνα και ξηραίνεται υπό κενό, ώστε στη συνέχεια να οδηγηθεί στο στάδιο του αποχρωματισμού. Υποπροϊόντα της εξουδετέρωσης είναι μίγματα σαπώνων και κόμμεων, τα οποία μπορούν να απομακρυνθούν και να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για άλλες διεργασίες. Ακόμα οι σάπωνες μπορούν να αποσυντεθούν και έτσι ανακτώνται τα λιπαρά οξέα, τα οποία χρησιμοποιούνται για την παρασκευή καλλυντικών ή άλλων προϊόντων.^[23]

Η αλκαλική εξουδετέρωση μπορεί να εφαρμοστεί και σε μη αποκομμωμένα φυτικά έλαια, αλλά σε αυτή την περίπτωση απαιτείται προσθήκη περίσσειας διαλύματος καυστικού νατρίου και οι απώλειες μπορεί να είναι υψηλότερες. Σε αυτή την περίπτωση, στο ίδιο στάδιο

επιτυγχάνεται η επεξεργασία όσον αφορά τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και μερική απομάκρυνση φωσφατιδίων.

Κατά την αλκαλική εξουδετέρωση, μπορεί να παρατηρηθεί επίσης βελτίωση του χρώματος του ελαίου που διευκολύνει το μετέπειτα στάδιο του αποχρωματισμού. Αυτή η βελτίωση αποδίδεται στην καταβύθιση μέρους χρωστικών, όπως οι χλωροφύλλες και τα καροτινοειδή, που απομακρύνονται μαζί με τους σχηματιζόμενους σάπωνες είτε μηχανικά λόγω αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτραρνητικών σωματιδίων των σαπώνων και των ηλεκτροθετικών χρωστικών κολλοειδών, είτε με τη μορφή ιζήματος κατά την συγκαταβύθιση με τους σάπωνες. Αυτές οι χρωστικές αποδίδουν στο λιπαρό ανθεκτικό χρώμα που αποβάλλεται δύσκολα, καθώς πρόκειται για λιποδιαλυτές χρωστικές. Το μεγαλύτερο μέρος βέβαια των χρωστικών που παραμένουν στο έλαιο πρόκειται να απομακρυνθεί στο επόμενο στάδιο του αποχρωματισμού. Παρ' όλα αυτά η εξουδετέρωση αποτελεί στάδιο του αποχρωματισμού με αποχρωστικό αποτέλεσμα. Έτσι όσο πιο ικανοποιητικό είναι αυτό το στάδιο, τόσο μικρότερη είναι η ποσότητα αποχρωστικής γης που χρειάζεται στο στάδιο του αποχρωματισμού.^[26]



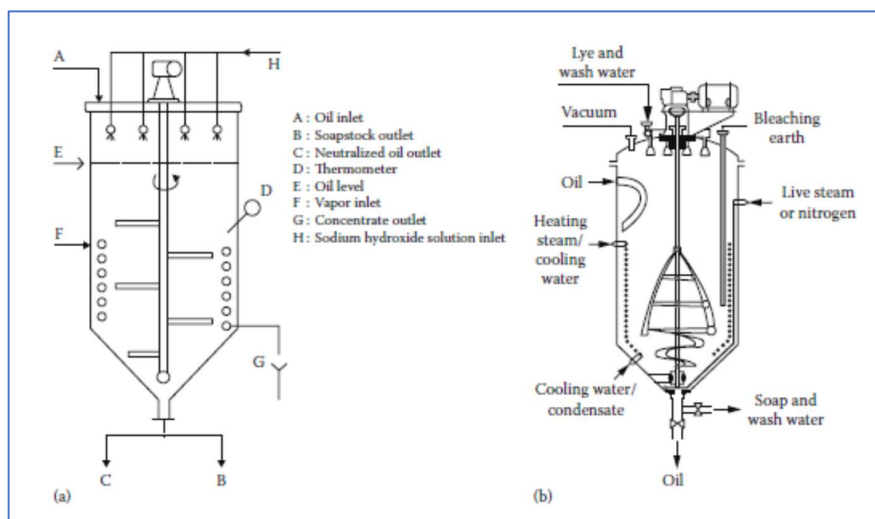
Εικόνα 4: Δείγμα ηλιέλαιου πριν και μετά το στάδιο της αλκαλικής εξουδετέρωσης

Σε κάθε περίπτωση όμως είναι σημαντικό τα ίχνη υγρασίας και σάπωνα να αφαιρεθούν από το έλαιο πριν από το στάδιο του αποχρωματισμού.

Η συμβατική μέθοδος της αλκαλικής εξουδετέρωσης κατά παρτίδες πραγματοποιείται σε ένα απλό δοχείο ανοικτής οροφής και κωνικού πυθμένα που χαρακτηρίζεται ως εξουδετερωτής. Είναι εξοπλισμένος με σπείρα ατμού για ρύθμιση της θέρμανσης και αναδευτήρα δύο ταχυτήτων προκειμένου να αποφευχθούν φαινόμενα αφρισμού λόγω εγκλεισμού του αέρα. Σε κάθε περίπτωση ο άξονας του αναδευτήρα βρίσκεται στο κέντρο του δοχείου. Βασικά πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι το χαμηλό κόστος επένδυσης, η διαθεσιμότητα του εξοπλισμού, η δυνατότητα ορισμού μικρών παρτίδων για το έλαιο και η καλή ποιότητα του εξευγενισμένου ελαίου ως προϊόν της διεργασίας. Παρ' όλα αυτά βασικά μειονεκτήματα είναι οι υψηλές σχετικά απώλειες, το υψηλό λειτουργικό κόστος, οι μεγάλες ποσότητες των αποβλήτων και ο μεγάλος χρόνος για την ολοκλήρωση της διεργασίας.^[23]

Υπάρχουν τρεις κύριοι τύποι εξουδετέρωσης. Η ξηρή μέθοδος κατά παρτίδες χρησιμοποιείται για την εξουδετέρωση ελαίων χαμηλής οξύτητας, πραγματοποιείται σε ήπιες συνθήκες και περιλαμβάνει την άφεση του ελαίου για ορισμένο χρονικό διάστημα, ώστε να επιτραπεί η διαφυγή του αέρα που περιέχεται και έτσι να διευκολυνθεί η καθίζηση του σάπωνα στο κάτω μέρος της διάταξης. Στη συνέχεια προστίθεται το διάλυμα του καυστικού νατρίου στο

υπό έντονης έντασης αναδεδυμένο έλαιο από την κορυφή. Έπειτα η ανάδευση μειώνεται και το μίγμα που έχει δημιουργηθεί θερμαίνεται στους 57- 63 °C, ώστε ο σάπωνας να διαχωριστεί με τη μορφή συσσωματώματος από την υπόλοιπη λιπαρή φάση και να κατακαθίσει στον πυθμένα της δεξαμενής. Η φάση του φυτικού ελαίου συλλέγεται τις περισσότερες φορές από την κορυφή της δεξαμενής. Σε περίπτωση που ο σάπωνας είναι ρευστός και δεν έχει κατακαθίσει, τότε αποστραγγίζεται από τον πυθμένα και το εξουδετερωμένο πλέον έλαιο παραμένει εντός της δεξαμενής και οδηγείται στο επόμενο στάδιο του αποχρωματισμού.^[23]



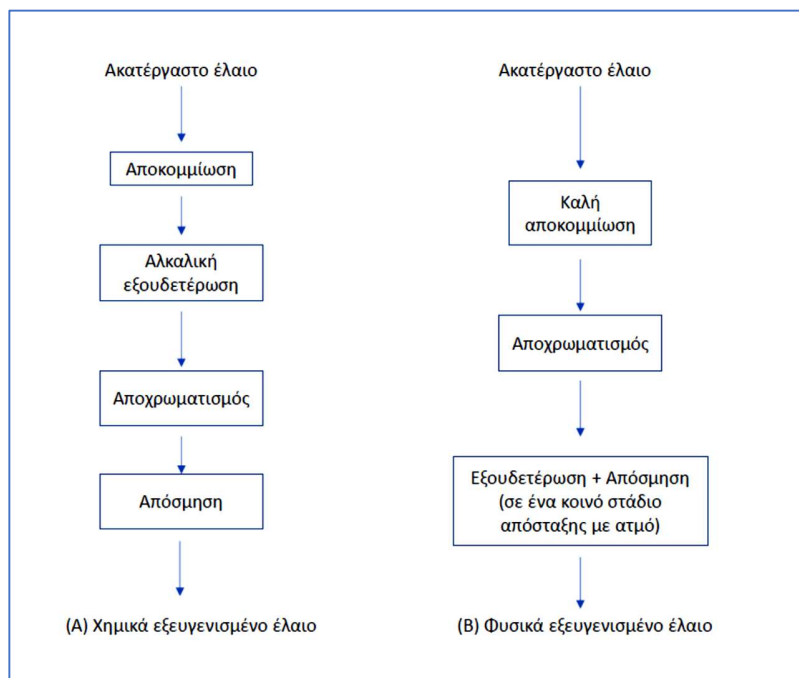
Σχήμα 19: Διάταξη σταδίου αλκαλικής εξουδετέρωσης, Από (THEODOROS VARZAKAS, CONSTANTINA TZIA, 'Handbook of Food Processing: Food Safety, Quality, and Manufacturing Processes', Cpt 12, CRC Press, Taylor & Francis Group LLC, 2016, σελίδα 407).

Η υγρή μέθοδος παρτίδας χρησιμοποιείται για την εξουδετέρωση ελαίων υψηλότερης οξύτητας, πραγματοποιείται σε πιο έντονες συνθήκες θερμοκρασίας στους 65 °C, περιλαμβάνει την προσθήκη ισχυρού διαλύματος καυστικού νατρίου (20 °Be) με περίσσεια περίπου 10%. Η προσθήκη περίσσειας είναι σημαντική, καθώς με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται επαρκώς πλήρης εξουδετέρωση, ενώ είναι σημαντικό να μην είναι υψηλότερη από την αναγκαία, καθώς σε αυτήν την περίπτωση μπορεί να επηρεάσει τα τριγλυκερίδια του ελαίου ή να παρεμποδίσει το διαχωρισμό του σάπωνα. Ο διαχωριζόμενος σάπωνας πλένεται με ζεστό νερό με αποτέλεσμα να εγχυθεί στην επιφάνεια του ελαίου και στο τέλος με διαδοχικές πλύσεις επιτυγχάνεται η πλήρης απομάκρυνση του σάπωνα από το έλαιο.^[23]

Η αξιολόγηση της αποδοτικότητας της εξουδετέρωσης πραγματοποιείται με μέτρηση της οξύτητας του εξουδετερωμένου ελαίου. Το χρώμα και τα άλλα ποιοτικά χαρακτηριστικά του ελαίου μπορούν να εξετασθούν επίσης.

Άλλη μια λιγότερο συμβατική μέθοδος εξουδετέρωσης περιλαμβάνει την επεξεργασία του ελαίου με προσροφητικά υλικά πυριτίου πριν το στάδιο του αποχρωματισμού με στόχο την απομάκρυνση σαπώνων, φωσφατιδίων, ενώσεων θείου και ιχνοστοιχείων από το ακατέργαστο έλαιο.

Ιδιαίτερη αναφορά γίνεται και για τη διεργασία του φυσικού ραφινάρισματος, η οποία είναι και αυτή στάδιο εξουδετέρωσης με στόχο την απομάκρυνση των ελεύθερων λιπαρών οξέων. Η διαφορά με τις προαναφερθείσες μεθόδους είναι η χρήση φυσικών και όχι χημικών μέσων. Πιο συγκεκριμένα η απομάκρυνση αυτή γίνεται με απόσταξη του φυτικού ελαίου με υδρατμό. Βασική προϋπόθεση όμως είναι η παραλαβή αποκομμωμένου ελαίου προς επεξεργασία, καθώς το φυσικό ραφινάρισμα δεν μπορεί να συμβάλλει στην ικανοποιητική απομάκρυνση των φωσφολιπιδίων. Όταν εφαρμόζεται αυτή η μέθοδος, η σειρά των σταδίων επεξεργασίας του εξευγενισμού διαφοροποιείται. Το στάδιο του αποχρωματισμού προηγείται της εξουδετέρωσης και η εξουδετέρωση πραγματοποιείται έπειτα παράλληλα με το στάδιο της απόσμησης. Προϊόν του φυσικού ραφινάρισματος είναι εξευγενισμένο φυτικό έλαιο. Το φυσικό ραφινάρισμα αναπτύχθηκε αρχικά για έλαια χαμηλής οξύτητας και έπειτα δοκιμάστηκε για άλλα πολυακόρεστα έλαια χαμηλότερης οξύτητας και υψηλότερης περιεκτικότητας σε φωσφατίδια, όπως είναι το κραμβέλαιο ή το ηλιέλαιο.^[23]



Σχήμα 20: Διαγράμματα ροής χημικού και φυσικού εξευγενισμού, Από (THEODOROS VARZAKAS, CONSTANTINA TZIA, 'Handbook of Food Processing: Food Safety, Quality, and Manufacturing Processes', Cpt 12, CRC Press, Taylor & Francis Group LLC, 2016, σελίδα 398).

Το φυσικό ραφινάρισμα αποτελεί μια συνεχή διαδικασία, απαιτεί λειτουργία σε υψηλότερες θερμοκρασίες και για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα από τον χημικό εξευγενισμό και έχει υψηλό λειτουργικό κόστος. Εφαρμόζεται πιο οικονομικά σε φυτικά έλαια με υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα. Μεγάλο πλεονέκτημα είναι ότι επιτυγχάνει και την απόσμηση, για αυτό άλλωστε τα στάδια της εξουδετέρωσης και της απόσμησης γίνονται παράλληλα στο φυσικό ραφινάρισμα και υπάρχει και μικρή επίδραση στο κομμάτι του αποχρωματισμού, εξαιτίας του φαινομένου της αποσύνθεσης των καροτινοειδών σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Τέλος δεν παράγει απόβλητα, τα οποία χρειάζονται ιδιαίτερη διαχείριση, εφόσον δεν έχουν χρησιμοποιηθεί χημικά αντιδραστήρια, τα εξευγενισμένα πλέον φυτικά έλαια είναι καλής

ποιότητας και τα υποπροϊόντα των λιπαρών οξέων ανακτώνται άμεσα. Η παρουσία trans-λιπαρών οξέων περιορίζεται λόγω των κατάλληλα επιλεγμένων θερμοκρασιών και χρόνων λειτουργίας.^{[23],[27]}

Ο εξευγενισμός με χημικά μέσα απαιτεί πιο απλό εξοπλισμό χαμηλότερου κόστους και μπορεί να λειτουργήσει είτε συνεχώς είτε κατά παρτίδες. Οι συνθήκες λειτουργίας, όπως η θερμοκρασία και οι χρόνοι επαφής, είναι πιο ήπιες σε σχέση με το φυσικό εξευγενισμό των φυτικών ελαίων. Ακόμα ο χημικός εξευγενισμός μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε έλαιο, καθώς δεν προαπαιτείται επεξεργασία του ελαίου και επιτυγχάνεται ικανοποιητικά αποκομμίωση, εξουδετέρωση, αποχρωματισμός και απόσπηση. Παρ' όλα αυτά έχει χαμηλότερη απόδοση, εξαιτίας της απώλειας της πρώτης ύλης λόγω γαλακτωματοποίησης και σαπωνοποίησης των τριγλυκεριδίων και παράγει υποπροϊόντα, όπως σάπωνες και κόμμεα, τα οποία ανακτώνται με επιπλέον κόστος και επεξεργασία. Ακόμα ίχνη σαπώνων μπορούν να παραμείνουν στο τελικό εξευγενισμένο έλαιο.^{[23],[28]}

7.4 Αποχρωματισμός

Ο αποχρωματισμός αποτελεί το επόμενο στάδιο του εξευγενισμού των φυτικών ελαίων και έχει ως βασικό στόχο την αφαίρεση των σκουρόχρωμων χρωστικών που μπορεί να περιέχονται στο κάθε έλαιο, όπως οι χλωροφύλλες και τα καροτινοειδή.^[22] Ο αποχρωματισμός των φυτικών ελαίων βασίζεται στη χρήση αποχρωστικών γαιών, η απορροφητική ικανότητα των οποίων επιτρέπει την απορρόφηση των παραπάνω χρωστικών, καθώς και κάποιων ανεπιθύμητων συστατικών που μπορεί να περιέχονται, όπως για παράδειγμα σάπωνες, κόμμεα, υπολειπόμενα φωσφολιπίδια, αντιοξειδωτικές ουσίες και προοξειδωτικά μέταλλα. Η απομάκρυνση μέρους των χρωστικών αυτών είναι απαραίτητη για τη διατήρηση της σταθερότητας και της ποιότητας του πλήρως εξευγενισμένου ελαίου σε μετέπειτα στάδιο, καθώς μπορούν με τη σειρά τους να οξειδωθούν περαιτέρω, συμβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο στη διατήρηση ή και παρουσία σκούρου χρώματος του ελαίου. Ακόμα ίχνη ορισμένων ανεπιθύμητων ουσιών ανταγωνίζονται τις χρωστικές όσον αφορά την προσρόφηση. Για αυτό είναι σημαντικό, οι προσμίξεις αυτές να έχουν απομακρυνθεί όσο το δυνατό γίνεται πιο αποτελεσματικά στα προηγούμενα στάδια της αποκομμίωσης και εξουδετέρωσης. Επίσης ελέγχεται και η απομάκρυνση ορισμένων ουσιών, όπως τα υπεροξειδία και πολλά δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης, όπως αλδεΐδες και κετόνες, με αποτέλεσμα να παρατείνεται η διάρκεια ζωής του ελαίου. Τέλος το στάδιο του αποχρωματισμού επηρεάζει και διευκολύνει το στάδιο της απόσπησης που ακολουθεί, καθώς συμβάλλει στην απομάκρυνση δυσάρεστων οσμών από το λιπαρό.^[23]

Βασικός παράγοντας για να πραγματοποιηθεί το στάδιο του αποχρωματισμού είναι η επιλογή του κατάλληλου αποχρωστικού μέσου, συμπεριλαμβανομένης της δοσολογίας, αλλά και του τύπου, ώστε να απομακρυνθούν οι χρωστικές σε ικανοποιητικό βαθμό και να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες του ελαίου. Βασικές ακόμα παράμετροι είναι η θερμοκρασία, ο χρόνος επαφής, η διασφάλιση κενού κατά τη διάρκεια επεξεργασίας και η ψύξη με ρεύμα αζώτου για υψηλότερη απόδοση αποχρωματισμού και έντονη ανάδευση, ώστε να διασφαλίζεται η βέλτιστη δυνατή επαφή ελαίου και αποχρωστικής γης. Αξίζει να σημειωθεί ότι η επεξεργασία σε υψηλότερες θερμοκρασίες ή για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από το ιδανικό μπορεί να χαρακτηριστεί υπεύθυνη για την παρουσία υψηλής περιεκτικότητας ελεύθερων και

trans- λιπαρών οξέων. Αναφέρεται ακόμα ότι σε ορισμένες περιπτώσεις ένα στάδιο αποχρωματισμού δεν είναι αρκετό και μία ξεχωριστή παραπλήσια διεργασία αποχρωματισμού ενδέχεται να χρειαστεί. Τέλος για τον διαχωρισμό των χρησιμοποιημένων αποχρωστικών μέσων και του εν τέλει αποχρωματισμένου ελαίου απαιτείται συμπληρωματική διήθηση με περιορισμένο αέρα και αποτελεί μία χρονοβόρα διαδικασία που απαιτεί χρόνο για την ολοκλήρωση της διεργασίας του αποχρωματισμού. Είναι σημαντικό για την καλή σταθερότητα του ελαίου να μην περιέχει, μετά το πέρας του αποχρωματισμού και του διαχωρισμού, σωματίδια υλικού, καθώς υπάρχει κίνδυνος απελευθέρωσης στο έλαιο προοξειδωτικών, όπως πιθανώς προσροφημένα προϊόντα οξειδωσης ή ιόντα σιδήρου. Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής για το στάδιο του αποχρωματισμού.^{[23],[27]-[29]}

Οι μέθοδοι αποχρωματισμού μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες και πιο συγκεκριμένα περιλαμβάνουν τον αποχρωματισμό προσρόφησης, τη χημική και θερμική κατεργασία. Η πιο συνήθης και ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος αποχρωματισμού είναι ο αποχρωματισμός προσρόφησης και η εφαρμογή της προορίζεται για τον αποχρωματισμό των εδώδιμων φυτικών ελαίων. Σε αυτήν την περίπτωση ο αποχρωματισμός του λιπαρού προκύπτει ως αποτέλεσμα της προσρόφησης των χρωστικών ουσιών στην επιφάνεια των προστιθέμενων προσροφητικών μέσων, των αποχρωστικών γαιών. Πρόκειται για κατάλληλες αργιούχες γαίες είτε φυσικές είτε ενεργοποιημένες με κάποιο οξύ ή σε πιο σπάνιες περιπτώσεις γίνεται χρήση ενεργού άνθρακα και υλικών τα οποία περιέχουν οξειδία μετάλλων, όπως οξειδία μαγγανίου και σιδήρου και σύνθετες πυριτικές ενώσεις (silica). Οι μέθοδοι της χημικής και θερμικής κατεργασίας είναι αποτελεσματικοί ως προς το αποχρωστικό αποτέλεσμα, αλλά ακατάλληλες εάν το έλαιο προορίζεται για κατανάλωση. Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου αποχρωματισμού εξαρτάται σε κάθε περίπτωση από τον τύπο και το είδος των λιποχρωστικών, τη χρήση για την οποία προορίζεται το έλαιο έπειτα από το πέρας του εξευγενισμού, τον επιθυμητό βαθμό αποχρωματισμού της διεργασίας καθώς και το κόστος εκτέλεσης.^{[23],[30]-[32]}

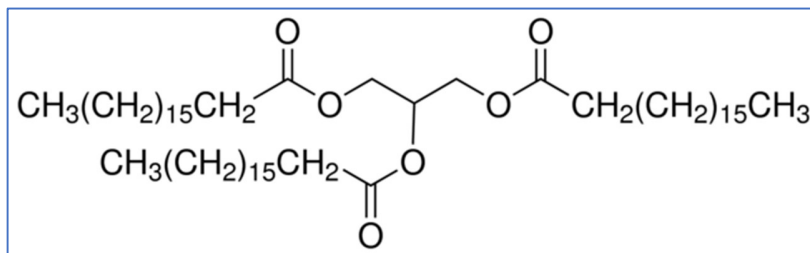
Σε επόμενες ενότητες θα παρουσιαστούν λεπτομερώς οι τύποι του αποχρωματισμού, η φύση της διεργασίας καθώς και η σημασία των αποχρωστικών γαιών για το στάδιο αυτό.

7.5 Ειδικές διεργασίες

Πολλά έλαια έπειτα από το στάδιο του αποχρωματισμού χρειάζεται να υποβληθούν σε περαιτέρω επεξεργασία πριν το στάδιο της απόσπησης, ώστε να διασφαλιστεί η σταθερότητα και ποιότητα του φυτικού ελαίου. Σε αυτές τις διεργασίες περιλαμβάνονται η απομαργαρίνωση, η αποκήρωση, η μετεστεροποίηση και η κλασμάτωση.

7.5.1 Απομαργαρίνωση

Η διεργασία αυτή εφαρμόζεται σε εξευγενισμένα έλαια, τα οποία αποθηκεύονται σε εξωτερικές δεξαμενές ή σε απλές συσκευασίες κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Σε αυτή την περίπτωση, μπορεί το αποθηκευμένο/ συσκευασμένο έλαιο να γίνει θολό και να ακολουθήσει διαχωρισμός των φασεών του σε ένα διαυγές και ένα πιο συμπαγές κλάσμα, το οποίο αποτελείται από στεατίνη/ τριστεατίνη ή τριστεατική γλυκερόλη, τριγλυκερίδιο που απαρτίζεται από τρεις μονάδες στεατικού οξέος^{[23],[28]}.



Σχήμα 21: Χημική δομή τριστεατίνης

Έτσι προκειμένου να διασφαλιστεί η διαύγειά του, υποβάλλεται σε πολύωρη ψύξη με αποτέλεσμα να διαχωρίζεται το σκληρό κλάσμα. Σημαντικές παράμετροι είναι οι σχετιζόμενοι με τη λιπιδική κρυστάλλωση, δηλαδή ο ρυθμός ανάπτυξης των κρυστάλλων και ειδικότερα η θερμοκρασία και το ποσοστό ψύξης. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι χαμηλός ρυθμός ψύξης οδηγεί στο σχηματισμό μικρού αριθμού, αλλά μεγαλύτερου μεγέθους πυρήνων γύρω από τους οποίους σχηματίζονται οι προς ανάπτυξη κρύσταλλοι. Η απόδοση της διεργασίας εκτιμάται από το δείκτη στερεού λίπους (SFI).^[23]

7.5.2 Αποκρήρωση

Πολλά φυτικά έλαια, ιδιαίτερα έλαια τα οποία έχουν επεξεργαστεί με διαλύτες, περιέχουν μικρές ποσότητες κηρών, οι οποίες στερεοποιούνται στον κύριο όγκο του ελαίου και προκαλούν θολερότητα. Οι κηροί είναι εστέρες λιπαρών οξέων υψηλού σημείου τήξης και η αφαίρεση τους από το έλαιο είναι απαραίτητη. Η διεργασία εκτελείται με αργό ρυθμό, επίσης σε θερμοκρασίες ψύξης, με στόχο τη στερεοποίηση και τον διαχωρισμό των κεριών με διήθηση έως ότου ληφθεί διαυγές έλαιο. Η παρουσία κηρών στο έλαιο μετά το πέρας της διαδικασίας δεν θα πρέπει να ξεπερνά τα 10 ppm. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί πολλές ελαιοβιομηχανίες εκτελούν τις δύο προαναφερθείσες διεργασίες παράλληλα, καθώς πραγματοποιούνται στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και απαιτείται ο ίδιος εξοπλισμός για την εκτέλεσή τους^[23].

7.5.3 Μετεστεροποίηση

Η μετεστεροποίηση αποτελεί την πιο σημαντική από τις τέσσερις αυτές δευτερεύουσες διεργασίες που συνοδεύουν τον εξευγενισμό των φυτικών ελαίων. Πιο συγκεκριμένα η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει την αντίδραση των εστέρων των λιπαρών οξέων του ελαίου με άλλους εστέρες ή λιπαρά οξέα για την παραγωγή νέων εστέρων με ανταλλαγή ομάδων λιπαρών οξέων. Η σταθερότητα και συνοχή του ελαίου επηρεάζεται εξαιρετικά από την κατανομή των λιπαρών οξέων στο ίδιο το μόριο των τριγλυκεριδίων. Η διεργασία λοιπόν της μετεστεροποίησης εκτελείται χημικά ή ενζυματικά και έχει ως στόχο την αλλαγή της αρχικής θέσης των λιπαρών οξέων στο μόριο της γλυκερόλης. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μετεστεροποίηση δεν επηρεάζει το βαθμό κορεσμού και δεν προκαλεί ισομερισμό των ακόρεστων λιπαρών οξέων λόγω αναδιάταξης των λιπαρών οξέων και χρησιμοποιείται για να αλλάξει τη φύση και τη συμπεριφορά των λιπών, σε αντίθεση με τη διεργασία της υδρογόνωσης που έχει τον ίδιο στόχο, αλλά οδηγεί στο σχηματισμό πολλών trans- λιπαρών οξέων^{[23],[28]}.

7.5.4 Κλασμάτωση

Η κλασμάτωση εφαρμόζεται σε βρώσιμα φυτικά έλαια με στόχο την παραγωγή ελαίων με καλύτερες ιδιότητες συγκριτικά από το απλά εξευγενισμένο έλαιο. Οι απλές διεργασίες

κλασμάτωσης διαχωρίζουν τα έλαια σε κλάσματα με διαφορετικά σημεία τήξης με τη χρήση κρυστάλλωσης ή συνεχούς διήθησης. Έτσι μπορούν να προκύψουν δύο ή και περισσότερα λειτουργικά προϊόντα με διαφορετικές ιδιότητες και εφαρμογές^[23].

7.6 Απόσμηση

Η απόσμηση είναι το τέταρτο και τελευταίο στάδιο του χημικού εξευγενισμού ή του φυσικού ραφινάρισματος αν η απόσμηση συνδυάζεται με το στάδιο της εξουδετέρωσης και αποτελεί μία διεργασία απόσταξης κενού με τη βοήθεια υδρατμών που εκτελείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα η απόσμηση γίνεται με απόσταξη με υδρατμούς σε υψηλή θερμοκρασία έως και 250 °C και υπό κενό. Ουσιαστικά, παράλληλα με την απόσμηση πραγματοποιείται και αποχρωματισμός με θέρμανση του λιπαρού. Βασικός στόχος είναι η απομάκρυνση των οσμηρών υλικών από τα αποχρωματισμένα φυτικά έλαια, ώστε να προκύψει έλαιο προς κατανάλωση με ήπια οσμή και σταθεροποιημένη ποιότητα. Γενικά τα περισσότερα φυτικά έλαια διατηρούν χαρακτηριστικά ανεπιθύμητες γεύσεις και οσμές, ενώ πολλές φορές το στάδιο του αποχρωματισμού συμβάλλει θετικά στη διατήρηση ή και στην πρόκληση περισσότερων τέτοιων ανεπιθύμητων γεύσεων και οσμών. Οι οσμηρές ουσίες των ελαίων είναι κυρίως τα ελεύθερα λιπαρά οξέα. Μπορεί να βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες αν πρόκειται για φυσικό ραφινάρισμα ή σε λιγότερες αν πρόκειται για αποχρωματισμένα έλαια. Άλλες ενώσεις που προσδίδουν έντονη οσμή μπορεί να είναι αλδεΐδες, κετόνες, υπεροξειδία, αλκοόλες και διάφορες άλλες οργανικές ενώσεις. Ιδιαίτερη αναφορά πρέπει να γίνει στα υπεροξειδία και στο γεγονός ότι θα πρέπει κατά τη διάρκεια του αποχρωματισμού πριν από την τροφοδότηση του ελαίου στη μονάδα απόσμησης, το μεγαλύτερό τους μέρος ή και ολόκληρη η ποσότητά τους να έχει απομακρυνθεί. Στις υψηλές θερμοκρασίες της απόσμησης σε εύρος των 200-250 °C, τα εναπομείναντα υπεροξειδία διασπώνται και προκύπτουν οξειδωμένα προϊόντα, τα οποία παραμένουν στο έλαιο και συμβάλλουν στην πρόκληση οξείδωσης, με αποτέλεσμα να μειώνεται η διάρκεια ζωής του ελαίου. Η αποτελεσματικότητα της απόσμησης αξιολογείται σε κάθε περίπτωση από τη συνολική ποιότητα του αποσμημένου και πλήρως εξευγενισμένου φυτικού ελαίου. Έτσι πρέπει να καθίστανται βρώσιμα και ασφαλή για τον καταναλωτή.^[23]

Τα αποστάγματα που συλλέγονται από το στάδιο απόσμησης του φυσικού ραφινάρισματος περιέχουν κυρίως ελεύθερα λιπαρά οξέα και χαμηλά επίπεδα μη σαπωνοποιήσιμων συστατικών. Τα αποστάγματα από το στάδιο της απόσμησης του χημικού εξευγενισμού περιέχει υψηλή ποσότητα σε στερόλες και τοκοφερόλες και έχει μεγάλο οικονομικό ενδιαφέρον, καθώς αξιοποιούνται από τη βιομηχανία παρασκευής φαρμάκων και για την παρασκευή βιταμίνης E και πολλών αντιοξειδωτικών.

Βασικές παράμετροι για την απόσμηση είναι η ύπαρξη κενού, η θερμοκρασία, το ρεύμα υδρατμού και ο χρόνος λειτουργίας και επηρεάζονται κυρίως από τον τύπο και τη σύσταση του ελαίου. Αρχικά το σημείο ζέσεως και η τάση ατμών των ελεύθερων λιπαρών οξέων μειώνονται, καθώς μειώνονται οι απόλυτες πιέσεις. Οπότε η επιλογή χαμηλής απόλυτης πίεσης στο εύρος των 2-4 mbar είναι απαραίτητη. Η θερμοκρασία πρέπει να είναι πολύ υψηλή, ώστε να ευνοείται η αύξηση της τάσης ατμών των πτητικών ουσιών. Τα χημικά εξευγενισμένα έλαια αποσμούνται ευκολότερα από τα φυσικά εξευγενισμένα έλαια. Το εύρος θερμοκρασιών που χρησιμοποιούνται στην απόσμηση κυμαίνεται μεταξύ 220 και 250 °C. Οι υψηλές αυτές θερμοκρασίες δρουν ακόμα ευεργετικά στην αποσύνθεση των καροτινοειδών και των

προοξειδωτικών συμπλόκων. Από την άλλη πλευρά επεξεργασία σε υψηλότερο θερμοκρασιακό εύρος και για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μπορεί να προκαλέσει την πυροδότηση ανεπιθύμητων αντιδράσεων, όπως ο πολυμερισμός, ο ισομερισμός, η αναστροφή χρώματος, η θερμική υποβάθμιση των οργανικών συστατικών του ελαίου και η απόσταξη στερόλης και τοκοφερόλης. Τέλος η επαφή του ελαίου και του ατμού πρέπει να γίνεται αυστηρά στην ίδια πίεση και θερμοκρασία, ώστε να μην προκληθεί υδρόλυση και για τέτοιο χρονικό διάστημα που να επιτευχθεί πλήρως εξευγενισμένο έλαιο, μη οξειδωμένο και με μεγάλη σταθερότητα.^[23]

Το έλαιο λοιπόν αρχικά απομονώνεται από την παρουσία αέρα για να διασφαλιστεί ότι δεν θα σχηματιστούν πολυμερή τριγλυκεριδίων ή προϊόντα οξείδωσης λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που χρησιμοποιούνται. Παράλληλα με την απόσμηση, αφαιρούνται με φιλτράρισμα λεπτά στερεά και προσμίξεις, όπως σάπωνες, μεταλλικά άλατα και πολυμερισμένες ουσίες. Μετά την απόσμηση, το έλαιο ψύχεται προτού γίνει η μετάβαση σε συνθήκες περιβάλλοντος για να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα εμφάνισης οξειδωτικών φαινομένων. Αυτή η διεργασία μπορεί να εκτελεστεί κατά παρτίδες, συνεχώς και ημισυνεχώς.^{[26],[27]}

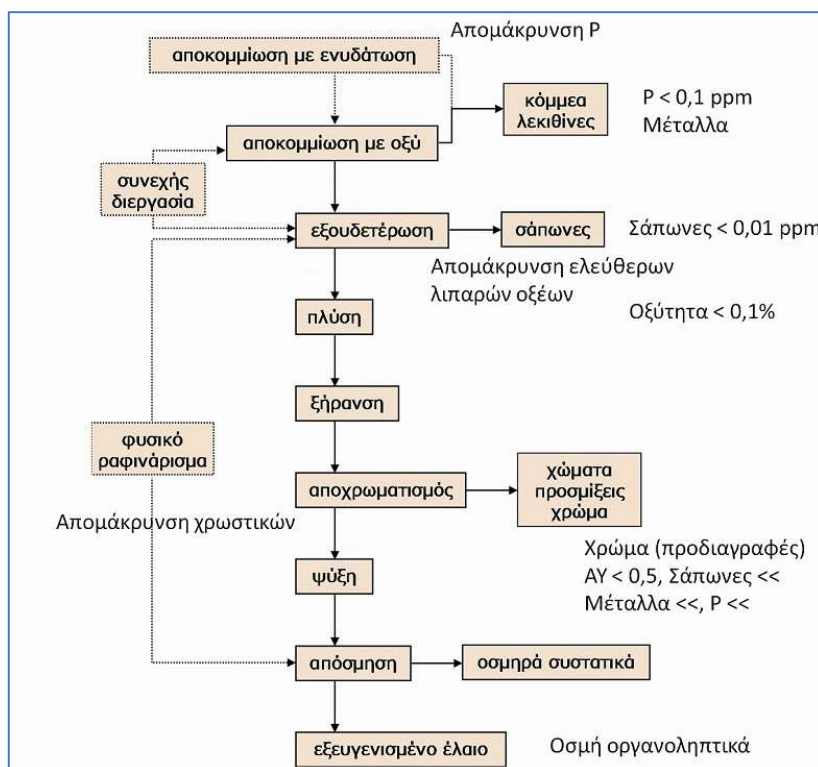


Εικόνα 5: Μεταβολή χρώματος φυτικού ελαίου μετά από κάθε στάδιο του εξευγενισμού (Αρχικό έλαιο- Εξουδετερωμένο- Αποχρωματισμένο- Αποσμημένο), Από (CROWN IRON WORKS, 'Double pass bleaching system', Minneapolis, USA, (Accessed 03.01.2022)).

Τα πλήρως πλέον εξευγενισμένα έλαια είναι άοσμα, ανοιχτόχρωμα και απαλλαγμένα από υπεροξειδία και προσμίξεις, οπότε συσκευάζονται κατάλληλα ώστε να προστατευθούν από το φως, τη θερμοκρασία, το οξυγόνο και την υγρασία. Έτσι το έλαιο προστατεύεται από οξείδωση, υδρόλυσεις και αποσύνθεση και διασφαλίζεται η διατήρηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών και η διάρκεια ζωής του. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι η έκθεση του εξευγενισμένου ελαίου σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί σε υποβάθμιση της γεύσης του, ενώ έκθεση σε χαμηλές οδηγεί στην πρόκληση κρυστάλλωσης και κατ' επέκταση θολώματος.

Μερικές ακόμα πρακτικές κατά την αποθήκευση είναι η χρήση διαυγών και αδιάφανων πλαστικών, γυάλινων και μεταλλικών δοχείων, η προσθήκη στο εξευγενισμένο έλαιο εγκεκριμένων αντιοξειδωτικών, όπως οι τοκοφερόλες PG, BHA, BHT και TBHQ και η αντικατάσταση του οξυγόνου εντός της συσκευασίας με αδρανές άζωτο. Οι δύο τελευταίες πρακτικές είναι σημαντικές για να προστατευθεί το έλαιο από την οξείδωση^{[23],[26],[27]}.

Παρουσιάζεται συνοπτικά και συγκεντρωτικά ολόκληρη η διεργασία του εξευγενισμού με όλα τα στάδια και ορισμένες επισημάνσεις σε μορφή διαγράμματος ροής.



Σχήμα 22: Συγκεντρωτικό διαγράμματα ροής εξευγενισμού, Από (Β. ΓΙΑΝΝΟΥ, Γ. ΦΡΑΚΟΛΑΚΗ, Κ.ΤΖΙΑ, 'Εξευγενισμός ελαίων (αποκομίωση, εξουδετέρωση, αποχρωματισμός)', Παρουσίαση, Μηχανική Τροφίμων (9ο εξάμηνο), Άσκηση 6, ΕΜΠ, Αθήνα 2020)

8. Αποχρωματισμός προσρόφησης

Ο αποχρωματισμός προσρόφησης αποτελεί την κύρια διεργασία αποχρωματισμού. Βασικό πλεονέκτημα του αποχρωματισμού προσρόφησης έναντι του χημικού και θερμικού αποχρωματισμού, είναι το γεγονός ότι δεν υποβαθμίζει σημαντικά την ποιότητα του λιπαρού, συγκριτικά με τη θερμική ή τη χημική μέθοδο του αποχρωματισμού. Η εκτέλεσή του βασίζεται στην προσρόφηση των χρωστικών, όπως οι χλωροφύλλες και τα καροτινοειδή, στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Είναι γνωστό ακόμα ότι εκτός από τις χρωστικές πραγματοποιείται και προσρόφηση υπολειπόμενων φωσφολιπιδίων, σαπώνων, κόμμεων, ιχνοστοιχείων μετάλλων και διάφορων πρωτογενών ή δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης.^[6]

Η προσρόφηση αποτελεί διεργασία κατά την οποία τα μόρια διαλυμένης ουσίας προσκολλώνται στην επιφάνεια ενός προσροφητή. Όταν δημιουργηθεί θερμοδυναμική

ισορροπία μεταξύ του προσροφητικού υλικού και της προσροφούμενης ουσίας, τότε δεν εμφανίζεται περαιτέρω καθαρή προσρόφηση. Η ισορροπία αυτή αποτελεί τη μεγαλύτερη θεμελιώδη ιδιότητα αλληλεπίδρασης κατά την προσρόφηση. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να περιγραφεί με τη χρήση κινητικών μέσω των οποίων περιγράφεται ο ρυθμός συγκράτησης ή απελευθέρωσης μίας διαλυμένης ουσίας σε δεδομένη δόση προσροφητικού υλικού. Οι αλληλεπιδράσεις των μορίων του προσροφούμενου και προσροφητικού υλικού μπορούν να χαρακτηρισθούν είτε από τη φυσική είτε από τη χημική προσρόφηση. Η φυσική προσρόφηση είναι αντιστρεπτή και πραγματοποιείται εξαιτίας των ασθενών διαμοριακών δυνάμεων van der Waals μεταξύ των αποχρωστικών γαιών και των προσροφούμενων ουσιών. Αντίθετα η χημική προσρόφηση δεν είναι αντιστρεπτή. Αυτό οφείλεται στις έντονες ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων, στο σχηματισμό ισχυρών δεσμών μεταξύ της διαλυμένης ουσίας και του προσροφητικού μέσου λόγω μεταφοράς ηλεκτρονίων και στην κατάλυση χημικών αντιδράσεων κατά τη διεργασία, με αποτέλεσμα το υλικό που προσροφάται με χημικούς δεσμούς να μην επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση. Η χημική προσρόφηση είναι λιγότερο κοινή από τη φυσική και αναφέρεται ότι η θερμότητα κατά τη χημική προσρόφηση μπορεί να είναι δέκα φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη κατά τη φυσική προσρόφηση.^[23]

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι δεν είναι σίγουρο κατά πόσο η προσρόφηση κατά τον αποχρωματισμό είναι φυσική ή χημική. Πολλοί ερευνητές θεωρούν ότι η διεργασία μπορεί να περιγραφεί καλύτερα από τη φυσική προσρόφηση. Άλλοι ισχυρίζονται ότι η προσρόφηση κατά τον αποχρωματισμό αποτελεί χημικό φαινόμενο και εξαρτάται από τη συγγένεια των διαλυμένων ουσιών στο έλαιο και των χαρακτηριστικών της αποχρωστικής γης που επιλέγεται, όπως η επιφανειακή τάση του υλικού ή η ειδική επιφάνεια. Το αποχρωστικό αποτέλεσμα τότε αποδίδεται σε έναν μηχανισμό ανταλλαγής ανταλλάξιμων ιόντων αργιλίου και υδρογόνου μεταξύ των γαιών και των συστατικών του ελαίου, με αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται χημικές αντιδράσεις και να δημιουργούνται σύμπλοκες ενώσεις. Αντίθετα η φυσική ρόφηση εξαρτάται από τη θερμοκρασία, επίσης τον τύπο του προσροφητικού υλικού και ειδικά από τη συγκέντρωση των ουσιών που προσροφούνται στο υλικό. Σε κάθε περίπτωση, οι δύο τύποι προσρόφησης συνυπάρχουν κατά τον αποχρωματισμό προσρόφησης και χρειάζεται περαιτέρω μελέτη για τον προσδιορισμό του είδους προσρόφησης κατά τον αποχρωματισμό.^{[23],[26]}

8.1 Μοντέλα προσρόφησης

8.1.1 Μοντέλο Freundlich

Μία σημαντική έκφραση, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να συσχετισθεί η ποσότητα του προσροφητικού υλικού και η ποσότητα του συστατικού που απομακρύνεται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, είναι η εξίσωση Freundlich. Αποτελεί ένα εμπειρικό μοντέλο και χρησιμοποιείται ευρέως, ώστε να περιγραφεί η προσρόφηση των συστατικών του φυτικού ελαίου κατά τον αποχρωματισμό.^[6] Το μοντέλο Freundlich παρουσιάζεται παρακάτω.

$$\frac{x}{m} = k * c^n \text{ ή αλλιώς } \log\left(\frac{x}{m}\right) = \log(k) + n * \log(c)$$

, όπου x: η ποσότητα της ουσίας που προσροφήθηκε, c: η ποσότητα της ουσίας που δεν προσροφήθηκε, m: η ποσότητα του προσροφητικού υλικού και k,n: σταθερές.

- ✚ Πιο συγκεκριμένα, η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που προσροφάται ανά μονάδα βάρους του αποχρωστικού υλικού είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας και ο βαθμός απόδοσης της προσρόφησης μειώνεται σε περίπτωση μείωσης της συγκέντρωσης έως ότου προκύψει ισορροπία.
- ✚ Οι μονάδες των σταθερών k, n έχουν μονάδες οι οποίες εξαρτώνται από τις αντίστοιχες μονάδες των μεγεθών x, m και c που χρησιμοποιήθηκαν.
- ✚ Η σταθερά k εκφράζει την αποχρωστική ισχύ του προσροφητικού μέσου. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή αυτή τόσο μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα παρουσιάζει η αποχρωστική γη.
- ✚ Η σταθερά n αποτελεί ένδειξη του τύπου και τρόπου προσρόφησης για το συγκεκριμένο προσροφητικό μέσο σε ορισμένες συνθήκες. Προσδιορίζει το εύρος των ποσοστών αποχρωματισμού για τη μέγιστη αποτελεσματικότητα της αποχρωστικής γης. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή αυτή τόσο μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα έχει το προσροφητικό υλικό.
- ✚ Οι τιμές των σταθερών k, n δεν είναι χαρακτηριστικές για κάθε υλικό και διαφέρουν ανάλογα με τις επιλεγόμενες συνθήκες κατά τη διεργασία.^{[6],[28]}

Σημαντική προϋπόθεση για την εφαρμογή του μοντέλου του Freundlich αποτελεί η διασφάλιση ότι οι μονάδες, στις οποίες εκφράζεται η απορρόφηση, είναι ανάλογες της συγκέντρωσης των χρωστικών ουσιών στο φυτικό έλαιο. Αυτό δεν διασφαλίζεται πλήρως, καθώς στον αποχρωματισμό έχει προαναφερθεί ότι δεν απομακρύνονται αποκλειστικά και μόνο χρωστικές ουσίες, αλλά αντίθετα και συστατικά όπως υπολειπόμενα φωσφολιπίδια, σάπωνες, υπεροξειδία και κόμμεα που δρουν ανταγωνιστικά ως προς την προσρόφηση^{[30],[32]-[35]}.

8.1.2 Μοντέλο Lagergren ή PFO

Το μοντέλο Lagergren είναι γνωστό και ως μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης (PFO) και περιγράφει την προσρόφηση της διαλυμένης ουσίας πάνω στο προσροφητικό υλικό ακολουθώντας τον παρακάτω μηχανισμό.

$$\frac{dq}{dt} = k_1 * (q_e - q_t) \text{ ή αλλιώς } \ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 * t$$

, όπου q_t : η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας που προσροφάται στο υλικό σε χρόνο t (mg/g), q_e : η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας που προσροφάται στο υλικό στην ισορροπία, δηλαδή στο πέρας της προσρόφησης, k_1 : σταθερά PFO (min^{-1}). Η σταθερά k_1 υπολογίζεται μέσω της παραπάνω γραμμικής εξίσωσης. Μελέτες έχουν δείξει ότι η σταθερά k_1 αυξάνεται αναλογικά με την αρχική συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας. Μέσω του μοντέλου PFO εκτιμάται κατά πόσο η προσρόφηση πραγματοποιείται φυσικά^{[30],[34]}.

8.1.3 Μοντέλο PSO

Το μοντέλο της ψευδοδεύτερης τάξης (PSO) υποθέτει ότι ο ρυθμός προσρόφησης της διαλυμένης ουσίας είναι ανάλογος ως προς τα ενεργά κέντρα του προσροφητικού υλικού. Ο ρυθμός αντίδρασης εξαρτάται από την ποσότητα της διαλυμένης στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Πιο συγκεκριμένα η προσροφητική ικανότητα ($q_e - q_t$) χαρακτηρίζεται

ανάλογη με τον αριθμό των ενεργών κέντρων του προσροφητικού υλικού. Το μοντέλο PSO παρουσιάζεται παρακάτω.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 * (q_e - q_t)^2 \text{ ή } \frac{q_t}{t} = k_2 * q_e^2 - k_2 * q_e * q_t \text{ ή αλλιώς } \frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} * \left(\frac{1}{t}\right) + \frac{1}{q_e}$$

, όπου q_t : η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας που προσροφάται στο υλικό σε χρόνο t (mg/g), q_e : η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας που προσροφάται στο υλικό στην ισορροπία, δηλαδή στο πέρας της προσρόφησης, k_2 : σταθερά PSO. Αντίστοιχα η σταθερά k_2 υπολογίζεται μέσω της παραπάνω γραμμικής εξίσωσης, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω για το μοντέλο PFO.

Ο μηχανισμός προσρόφησης βασίζεται και στα δύο μοντέλα PFO και PSO. Έχει παρατηρηθεί ότι όταν η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας είναι χαμηλή, το κινητικό μοντέλο PSO περιγράφει καλύτερα σε αυτήν την περίπτωση της προσρόφησης. Αντίθετα όταν υπάρχει υψηλή αρχική συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας φαίνεται ότι το μοντέλο PFO ευνοείται. Παρ' όλα αυτά αξίζει να αναφερθεί ότι και τα δύο μοντέλα δεν μπορούν να ερμηνεύσουν ουσιαστικά τα φαινόμενα διάχυσης της διαλυμένης ουσίας στο προσροφητικό υλικό^{[30],[34]}.

8.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τον αποχρωματισμό προσρόφησης

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία του αποχρωματισμού προσρόφησης είναι η θερμοκρασία, η πίεση, η υγρασία, ο χρόνος επαφής αποχρωστικού υλικού και φυτικού ελαίου, ο τύπος του προσροφητικού υλικού, η βέλτιστη ποσότητα αποχρωστικής γης που προστίθεται στο έλαιο, η έντονη ανάδευση και εν γένει η οξύτητα του αποχρωστικού μέσου. Οι παράμετροι αυτές πρέπει να επιλεγούν σωστά, ώστε να επιτευχθεί το βέλτιστο αποχρωστικό αποτέλεσμα και παράλληλα θα πρέπει το αποχρωματισμένο έλαιο να έχει ορισμένες προδιαγραφές και να έχει διατηρήσει τις οργανοληπτικές του ιδιότητες και την ποιότητά του και μετά την επεξεργασία του ελαίου. Είναι σημαντικό να βρεθεί ένας συμβιβασμός μεταξύ της εξασφάλισης ενός ευνοϊκού αποχρωστικού αποτελέσματος, όπως η αφαίρεση λιποχρωστικών, σαπώνων και υπεροξειδίων και η αποφυγή της υποβάθμισης του ελαίου. Μία σημαντική παράμετρος ακόμα είναι η σχέση αποτελεσματικότητας και κόστους στη βιομηχανία των ελαίων, καθώς οι απαιτήσεις διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο ελαίου που πρέπει να υποβληθεί σε επεξεργασία. Σε κάθε περίπτωση πρέπει να εξεταστεί η γενική επίδραση από κάθε σημαντικό παράγοντα στο συγκεκριμένο στάδιο του εξευγενισμού. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά οι προαναφερθέντες παράγοντες που επηρεάζουν το στάδιο αυτό.^{[6],[23]}

8.2.1 Θερμοκρασία

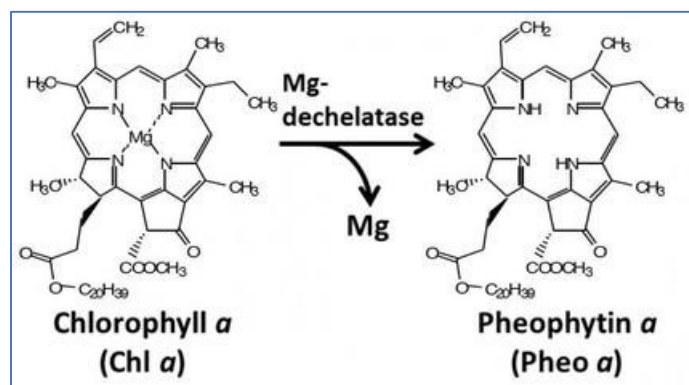
Η σχέση της προσροφητικής ικανότητας και της θερμοκρασίας είναι άμεσα συνδεδεμένη, επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση του αποχρωματισμού και εξαρτάται και από την επιλογή της αποχρωστικής γης. Η επιλογή χαμηλών θερμοκρασιών ευνοεί τη διατήρηση των χρωστικών και των λοιπών συστατικών στο έλαιο, ενώ οι υψηλότερες ευνοούν τη χημειορόφηση και πιο συγκεκριμένα την κίνηση των συστατικών στους πόρους του υλικού. Η ανάμιξη των αποχρωστικών γαιών και του ελαίου πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες της τάξης των 70 °C, ώστε να μην μειωθεί η απορροφητικότητα των γαιών και να μην επιταχυνθούν οξειδωτικά φαινόμενα. Η θέρμανση πραγματοποιείται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες σε εύρος των 90- 100 °C, και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της δραστηριότητας της αποχρωστικής γης, η

οποία οφείλεται στη μείωση του ιξώδους του ελαίου. Το αποχρωστικό αποτέλεσμα δεν είναι αισθητό σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας έως το μέγιστο των 100 °C. Παρ' όλα αυτά επεξεργασία σε ακόμα μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος μπορεί να έχει ως συνέπεια την κατάρρευση της δομής του κρυσταλλικού πλέγματος του υλικού, με αποτέλεσμα να μειώνεται σημαντικά η δραστικότητα των ενεργών κέντρων και να μην ευνοείται η προσρόφηση. Η θερμοκρασία του αποχρωματισμού προσρόφησης στη βιομηχανία επιλέγεται να είναι σε εύρος των 80-105 °C.^[23]

Όσον αφορά τη φυσική προσρόφηση, οι δυνάμεις van der Waals ευνοούν την κατάσταση ισορροπίας κατά την οποία διατηρούνται οι διαλυμένες στο έλαιο ουσίες σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 100 °C. Αντίθετα όταν η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από τους 100 °C, οι δυνάμεις van der Waals διαταράσσονται περισσότερο. Όσον αφορά τη χημειορόφηση, η αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 100 °C συμβάλλει στην καταστροφή των ενεργών κέντρων, στην αύξηση της οξύτητας και τη μεταβολή των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων.

Γενικά θα πρέπει η επιλεγόμενη θερμοκρασία να είναι όσο το δυνατό γίνεται υψηλότερη για μέγιστη δραστικότητα των αποχρωστικών και μέγιστη αφαίρεση των συστατικών ενδιαφέροντος, έως ότου να μην προκαλείται υποβάθμιση στην ποιότητα του ελαίου λόγω οξείδωσης, αύξησης της ποσότητας των ελεύθερων λιπαρών οξέων και ισομερισμού των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Η επιλογή της θερμοκρασίας εξαρτάται σημαντικά από τον τύπο του ελαίου. Ιδιαίτερη αναφορά πρέπει να γίνει στον αποχρωματισμό υπό κενό, καθώς τότε απαιτείται χαμηλότερη θερμοκρασία συγκριτικά με τον αποχρωματισμό χωρίς την παρουσία κενού.^[23]

Επιπροσθέτως γίνεται επισήμανση για την περίπτωση επεξεργασίας ελαίων με υψηλή περιεκτικότητα σε χλωροφύλλες τύπου A, καθώς τότε η θερμοκρασία μαζί με την παρουσία αέρα και την έντονη ανάδευση, μπορεί να συμβάλλει έμμεσα στην παραπλανητική εμφάνιση έντονου κίτρινου χρώματος σε έλαια που δεν θα είναι επιθυμητό. Πιο συγκεκριμένα, αν κατά τη διάρκεια του αποχρωματισμού υπάρξει έντονη μεταφορά θερμότητας, οι χλωροφύλλες A χάνουν το κατιόν μαγνησίου στο μόριό τους, με αποτέλεσμα να προκληθεί η απώλεια της καρβομεθοξυλομάδας και ο σχηματισμός φαιοφυτίνης. Μπορεί λοιπόν στο έλαιο να έχει επιτευχθεί πολύ καλή απομάκρυνση χλωροφυλλών και καροτινοειδών, αλλά παρ' όλα αυτά να υπάρχει ορατή έντονη κίτρινη απόχρωση, η οποία οφείλεται στον σχηματισμό φαιοφυτίνης από τις χλωροφύλλες.^{[22],[28]}



Σχήμα 23: Σχηματισμός φαιοφυτίνης από χλωροφύλλη τύπου A, Από (Y.Shimoda, 'Encode Magnesium- Dechelataase, The plant cell, vol 28, issue 9, September 2016)

8.2.2 Πίεση

Η πίεση αποτελεί επίσης παράγοντα που επιδρά στην απόδοση του αποχρωματισμού και στην ποιότητα του αποχρωματισμένου ελαίου. Ο αποχρωματισμός προσρόφησης εφαρμόζεται συνήθως υπό κενό (50-70 mmHg), καθώς με αυτόν τον τρόπο απαερώνονται τα προσροφητικά υλικά και αυξάνονται τα διαθέσιμα ενεργά κέντρα στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, ενώ παράλληλα το έλαιο προστατεύεται από την οξείδωση. Σε άλλες περιπτώσεις μπορεί να διοχετευθεί ρεύμα αδρανούς αερίου αζώτου (N_2) ή διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) κατά τη διάρκεια του αποχρωματισμού. Γενικά έχει αποδειχθεί ότι με τον αποχρωματισμό υπό συνθήκες κενού ή αδρανούς ατμόσφαιρας αυξάνεται η δραστηριότητα των αποχρωστικών γαιών ως προς την απορροφητική τους ικανότητα και παραλαμβάνονται έλαια με μεγαλύτερη σταθερότητα. Μοναδική εξαίρεση είναι ορισμένες φυσικές αποχρωστικές γαίες που δίνουν καλύτερο αποχρωστικό αποτέλεσμα με απουσία κενού, διατηρώντας παράλληλα σταθερή την περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και προστατεύοντας τα ακόρεστα λιπαρά από ισομερίωση. Τέλος η επιβολή κενού σε συνδυασμό με τις υψηλές θερμοκρασίες αποχρωματισμού συμβάλλουν στην απομάκρυνση μέρους της υγρασίας από το έλαιο.^{[23],[28]}

8.2.3 Υγρασία

Η υγρασία αποτελεί επίσης σημαντική παράμετρο στη διεργασία του αποχρωματισμού και η παρουσία της μπορεί να προκύψει από ορισμένους παράγοντες. Μπορεί να προκύψει από την υγρασία που υπάρχει φυσικά στην αποχρωστική γη ή από τις συνθήκες του αποχρωματισμού. Η υγρασία στις αποχρωστικές γαίες δεν πρέπει να απουσιάζει πλήρως. Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία υγρασίας στη γη σε ποσοστό 10-18% είναι απαραίτητη, ώστε να ευνοούνται οι συνθήκες ολοκλήρωσης φαινομένων προσρόφησης και κατ'επέκταση να πραγματοποιηθεί το στάδιο του αποχρωματισμού. Εάν απαιτηθεί ξήρανση των προσροφητικών υλικών, θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή, ώστε να μην υπάρξει μείωση ή και πλήρης αδρανοποίηση της ικανότητας προσρόφησης τους, καθώς η δεσμευμένη υγρασία μπορεί να απελευθερωθεί υπό έντονη επεξεργασία. Ακόμα πρέπει να διασαφηνιστεί ότι μία μικρή ποσότητα υγρασίας στο φυτικό έλαιο είναι αποδεκτή, καθώς συμβάλλει θετικά στην απομάκρυνση χρωστικών ουσιών και λοιπών προσμίξεων.^{[23],[28]}

8.2.4 Χρόνος επαφής

Η διάρκεια του αποχρωματισμού παίζει σημαντικό ρόλο. Μελέτες έχουν δείξει ότι η συγκέντρωση των χρωστικών μειώνεται γρήγορα κατά τη διάρκεια των πρώτων λεπτών. Πιο συγκεκριμένα μέσα στα πρώτα 5 min, έπειτα από την επαφή προσροφητικού υλικού και φυτικού ελαίου, επιτυγχάνεται απομάκρυνση του μισού χρώματος και εν τέλει μετά από 20- 25 min επέρχεται η ισορροπία, καθώς τότε έχουν απελευθερωθεί οι χρωστικές και οι λοιπές προσμίξεις, όπως σάπωνες, φωσφολιπίδια και δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης κατά το μεγαλύτερο ποσοστό. Ο βέλτιστος χρόνος επαφής δεν πρέπει να επιμηκύνεται περισσότερο από τα 35 min, διότι θα υπάρξει στη συνέχεια πρόσθετος χρόνος επαφής κατά το τελικό φιλτράρισμα. Τότε ευνοείται η απομάκρυνση των υπεροξειδίων και άλλων προσμίξεων. Μεγαλύτερη χρονική παράταση στη διεργασία μπορεί να οδηγήσει σε αναστροφή του χρώματος.^{[23],[28]}

8.2.5 Ανάδευση

Η ανάδευση αποτελεί παράγοντα που επιδρά στον αποχρωματισμό προσρόφησης. Είναι σημαντικό να γίνεται καλή ανάμιξη και διασπορά του προσροφητικού υλικού και του ελαίου σε

όλη τη διάρκεια της διεργασίας, ώστε να εξασφαλίζεται καλή επαφή των μορίων και να αναμένεται καλύτερο προσροφητικό αποτέλεσμα. Η ανάδευση πραγματοποιείται μηχανικά με ένα σύστημα πλατιών πτερυγίων στο δοχείο αποχρωματισμού. Η διάταξή τους θα πρέπει να είναι κατάλληλη, ώστε να επιτυγχάνεται καλή ανάμιξη διαφορετικών ταχυτήτων και να αποφευχθεί η κατακάθιση του προσροφητικού υλικού στον πυθμένα του δοχείου. Υψηλή ταχύτητα ανάδευσης χρησιμοποιείται σε όλη τη διάρκεια του αποχρωματισμού, ενώ χαμηλότερη ταχύτητα όταν το έλαιο πρόκειται να αντληθεί στο φίλτρο για να διαχωριστεί εν τέλει από το αποχρωστικό υλικό χωρίς την εισροή αέρα.^{[23],[28]}

8.2.6 Τύπος προσροφητικού υλικού

Ο τύπος του προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιείται κατά τον αποχρωματισμό θα πρέπει να πληρεί ορισμένα κριτήρια ανάλογα με τον τύπο του φυτικού ελαίου που πρόκειται να υποστεί επεξεργασία. Πιο συγκεκριμένα δίνεται ιδιαίτερη σημασία στη χημική σύνθεση και την κατανομή των ενεργών κέντρων της επιφάνειάς του, στη διατομή των πόρων του, στο μέγεθος των μορίων και στο φαινόμενο ειδικό βάρος του. Γενικά ένα προσροφητικό υλικό θα πρέπει να επιλέγεται στη βιομηχανία μετά από αποτελέσματα πρακτικών δοκιμών. Για παράδειγμα η χρήση ενός οξειδίου του πυριτίου (SiO_2) είναι πολύ αποτελεσματική όσον αφορά την αφαίρεση προσμίξεων, όπως οι σάπωνες, αλλά χωρίς αποτέλεσμα όταν πρόκειται για απομάκρυνση χρωστικών, όπως οι χλωροφύλλες. Ακόμα ελέγχεται η χημική συγγένεια της αποχρωστικής γης και των διαλυμένων συστατικών στο έλαιο που πρόκειται να απορροφηθούν στις ενεργές θέσεις της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού, ώστε να καθοριστεί κατ' επέκταση και η σωστή ποσότητα αποχρωστικής γης που θα προστεθεί στο στάδιο.^{[23],[28]}

8.2.7 Δοσολογία αποχρωστικής γης

Η ποσότητα της αποχρωστικής γης, που προστίθεται κατά τον αποχρωματισμό, εξαρτάται από τον τύπο του υλικού και τον τύπο του φυτικού ελαίου. Η ποσότητα των χρωστικών που προσροφούνται μειώνεται όσο μειώνεται και η συγκέντρωσή τους στο έλαιο κατά την επεξεργασία. Το ποσοστό των αποχρωστικών που προστίθενται είναι συνήθως μεταξύ 0.15% και 3.00%. Όταν τα έλαια έχουν μεγάλη συγκέντρωση χρωστικών και προσμίξεων απαιτείται και μεγαλύτερη ποσότητα προσροφητικού υλικού. Η αποτελεσματικότητα κάθε υλικού προσδιορίζεται με την ελάχιστη δόση που απαιτείται, ώστε να μειωθεί η συγκέντρωση των διαλυμένων ουσιών στο έλαιο στα επίπεδα των απαιτούμενων προδιαγραφών με βάση τη νομοθεσία. Αναφέρεται ότι η ελάχιστη δόση είναι έως και δύο φορές υψηλότερη για τις ενεργοποιημένες γαίες συγκριτικά με τις φυσικές γαίες. Σε επόμενη ενότητα θα παρουσιαστούν αναλυτικά οι τύποι των προσροφητικών υλικών. Το βέλτιστο ποσό αποχρωστικής γης καθορίζεται με βάση το αποτέλεσμα του αποχρωματισμού. Πιο συγκεκριμένα ορίζεται ως η ελάχιστη ποσότητα υλικού που απαιτείται, ώστε να πραγματοποιηθεί το βέλτιστο δυνατό αποχρωστικό αποτέλεσμα, να υπάρξει η ελάχιστη δυνατή απώλεια ελαίου, και παράλληλα να περιοριστούν όσον το δυνατό γίνεται τα οξειδωτικά φαινόμενα και να διατηρηθεί η ποιότητα, καθώς και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαίου, όπως το άρωμα και το χρώμα.^{[23],[28]}

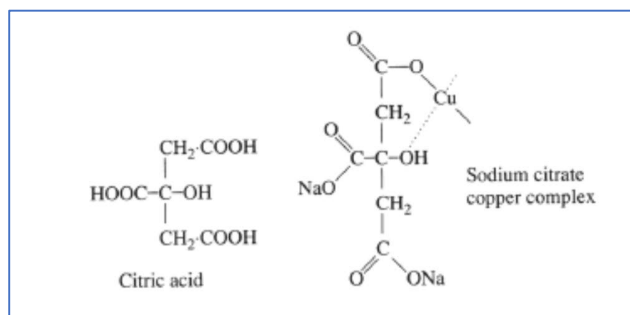
Τέλος πρέπει να ληφθεί υπόψη και η κοκκομετρία του υλικού σε συνδυασμό με τη δοσολογία. Τα προσροφητικά υλικά που διαθέτουν σωματίδια εξαιρετικά μικρού μεγέθους παρουσιάζουν σοβαρά προβλήματα διήθησης, αλλά και αποχρωστικού αποτελέσματος. Έτσι το αποχρωματισμένο έλαιο δεν διαχωρίζεται επαρκώς από την αποχρωστική γη και απαιτείται

υψηλότερη ποσοτικά ελάχιστη δόση αντίστοιχα, λόγω μειούμενης δραστηριότητας του προσροφητικού. Το τελευταίο έχει ως αποτέλεσμα την επίδραση στην ποιότητα του ελαίου και το κόστος. Αντίθετα όσον αφορά τα υλικά με μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια, η δόση τους μειώνεται καθώς το φίλτρο που χρησιμοποιείται στο τέλος του αποχρωματισμού αποκτά μία παχιά στρώση προσροφητικού υλικού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται σημαντικά ο χρόνος διήθησης και να χρειάζεται συνεχής καθαρισμός του φίλτρου. Για να διασφαλιστεί γρηγορότερη διήθηση χρειάζεται η επιλογή κατάλληλης ποσότητας προσροφητικού υλικού με μεσαίου μεγέθους σωματίδια.

8.2.8 Οξύτητα- Προσθήκη οξέων

Η δομή και η ενεργοποίηση των αποχρωστικών γαιών έχει άμεση συσχέτιση με την οξύτητα του φυτικού ελαίου. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της περιεκτικότητας του ελαίου σε μέταλλα, όπως ο σίδηρος (Fe), το μαγνήσιο (Mg), το ασβέστιο (Ca), το νάτριο (Na), το κάλιο (K) ή το μαγγάνιο (Mn). Ο σχηματισμός αλάτων των μετάλλων, όπως ο θειικός σίδηρος ($Fe_2(SO_4)_3$), ευνοείται στο υλικό. Έτσι κατά την επαφή της αποχρωστικής γης με το έλαιο, τα κατιόντα μετάλλων υποκαθίστανται από κατιόντα υδρογόνου (H^+) και ένα πρωτόνιο αποδίδεται στους απλούς δεσμούς (-C-C-) των λιποχρωστικών, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μία ηλεκτροστατική έλξη, η οποία συγκρατεί τις χρωστικές, ορισμένες προσμίξεις και κάποια ίχνη μετάλλων στο υλικό. Παρ' όλα αυτά η ενεργοποίηση των αποχρωστικών γαιών και η χρήση τους στο στάδιο του αποχρωματισμού συνεπάγεται μεγαλύτερη συγκράτηση ελαίου, δυσκολότερο διαχωρισμό σαπώνων και τριγλυκεριδίων, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα να συμβάλλει θετικά στο σχηματισμό ελεύθερων λιπαρών οξέων και τέλος να ευνοεί τον ισομερισμό των ακόρεστων λιπαρών.

Η προσθήκη οξέων αποτελεί ακόμα μία συνήθη πρακτική που βοηθά το στάδιο του αποχρωματισμού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το κιτρικό οξύ, το οποίο συνδυάζεται εύκολα με προοξειδωτικά ιχνοστοιχεία που υπάρχουν στο έλαιο, όπως ο σίδηρος (Fe) και ο χαλκός (Cu). Έτσι δημιουργούνται σύμπλοκα, τα οποία μπορούν να προσροφηθούν πολύ πιο εύκολα στο προσροφητικό υλικό κατά τον αποχρωματισμό. Με αυτό τον τρόπο απομονώνονται τα μέταλλα και διασφαλίζεται η σταθερότητα του ελαίου. Άλλα οξέα είναι το ασκορβικό, το φωσφορικό, το τρυγικό οξύ και το EDTA. Επίσης η προσθήκη αυτών των οξέων βοηθά στη δέσμευση του ελεύθερου οξυγόνου και των διεσπαρμένων υπολειμμάτων σαπώνων και την ενυδάτωση μεγάλου μέρους των υπολειπόμενων από το στάδιο της αποκομμίωσης φωσφολιπιδίων ^[28].



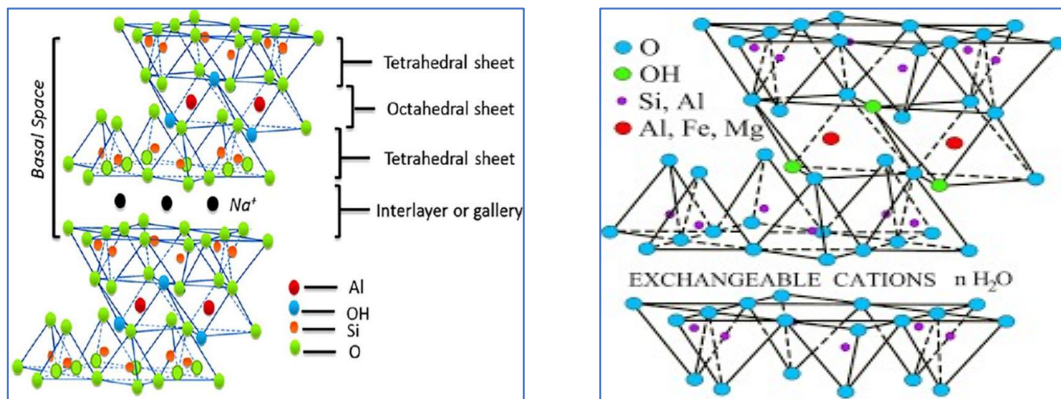
Σχήμα 24: Σύμπλοκο χαλκού- κιτρικού νατρίου, Από (MAG T.K., 'Bleaching- Theory and Practice', in WORLD CONFERENCE PROCEEDINGS, 'Edible Fats and Oils Proceedings, Basic Principles and Modern Practices', A.O.C.S., Champaign, Illinois, 1990, σελίδα 66)

9. Αποχρωστικά υλικά

9.1 Φυσικές αποχρωστικές γαίες

Υπάρχουν ποικίλα υλικά που χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά υλικά κατά τον αποχρωματισμό. Τα βασικότερα από αυτά που χρησιμοποιούνται κατά τον αποχρωματισμό των βρώσιμων φυτικών ελαίων είναι οι φυσικές αποχρωστικές γαίες, οι ενεργοποιημένες, ο ενεργός άνθρακας και υλικά από άμορφο συνθετικό πυρίτιο (silica). Η ανάγκη για εύρεση υλικών με προσροφητικές ικανότητες προέκυψε για πρώτη φορά τον 19^ο αιώνα, όταν αποθέματα μη πλαστικών αργίλων εξετάστηκαν και αποδείχθηκε ότι είχαν την ικανότητα να απομακρύνουν χρωστικές από λίπη και πολλά ορυκτέλαια. Από τις πρώτες γαίες που δοκιμάστηκαν ήταν ο ασβεστούχος μπετονίτης, ορυκτό που χρησιμοποιείται έως και σήμερα. Τουλάχιστον το 85% του μπετονίτη αποτελείται από τις μορφές ενός πυριτικού άλατος αργιλίου που ονομάζεται μοντμοριλλονίτης με χημικό τύπο $(4\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$. Αυτές οι φυσικές γαίες έγιναν γνωστές με την ορολογία “Fuller’s earths”. Αυτή η κατηγορία υλικού έχει ήπια αποχρωστική δράση, δεν αλλάζει χημικά τη δομή των τριγλυκεριδίων κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του ελαίου και δεν διαχωρίζει ικανοποιητικά προσμίξεις από το έλαιο, όπως σάπωνες και λοιπές προσμίξεις. Γενικά με τον όρο αποχρωστικές γαίες γίνεται αναφορά σε ειδικά αργιλούχα ορυκτά, τους μπετονίτες που μπορούν να αποχρωματίσουν αποτελεσματικά λίπη και έλαια και αποτελούν τη βάση για τα αποχρωστικά υλικά έως σήμερα. Αποτελούνται κυρίως από οξείδια του πυριτίου και του αργιλίου με χημικά συνδεδεμένο νερό. Ακόμα έχουν κυρίως περιεκτικότητα σε οξείδια ασβεστίου, μαγνησίου, νατρίου και σιδήρου σε διάφορες αναλογίες. Υπενθυμίζεται ότι η απορροφητική τους ικανότητα σχετίζεται με τη δομή του μοριακού τους πλέγματος, τη δομή των πόρων τους και το μέγεθος των μορίων.^{[6],[23]}

Η δομή του μοντμοριλλονίτη είναι μία δικτυωτή διαμόρφωση ‘φύλλων’ σε ‘επίπεδα’. Αναλυτικότερα η δομή αυτή αποτελείται από ένα ‘φύλλο’ πυριτίας silica (τετραεδρική δομή) τοποθετημένο πάνω και κάτω από ένα κεντρικό ‘φύλλο’ αργιλίου (οκταεδρική δομή) δίνοντας την εντύπωση ενός πολυστρωματικού υλικού 2:1, τα ‘φύλλα’ του οποίου είναι συνδεδεμένα ηλεκτροχημικά. Συνολικά κάθε κρύσταλλος μοντμοριλλονίτη αποτελείται από 15 ‘επίπεδα’ και επομένως από 45 σε αριθμό ‘φύλλα’. Κάθε ‘φύλλο’ αργιλίου προκύπτει από συνδυασμό οκταέδρων στο επίπεδο, τα οποία φέρουν ένα κατιόν αργιλίου Al^{+3} στο κέντρο και ιόντα υδρογόνου H^+ και υδροξυλίου OH^{-1} στις κορυφές τους. Αντίστοιχα σχηματίζονται τα ‘φύλλα’ πυριτίας, τα οποία έχουν στο κέντρο τους ένα κατιόν πυριτίου Si^{+4} . Στη συνέχεια τα κατιόντα Al^{+3} των οκταέδρων αντικαθίστανται από κατιόντα μαγνησίου Mg^{+2} και σιδήρου Fe^{+3} και τα κατιόντα πυριτίου Si^{+4} αντικαθίστανται από τα υποκατεστημένα κατιόντα αργιλίου Al^{+3} . Αυτό συνεπάγεται παρουσία ελλειμματικού θετικού φορτίου στον κρύσταλλο εξαιτίας της διείσδυσης των ανταλλάξιμων κατιόντων με βάση την αύξουσα ιοντοεναλλακτική ικανότητά τους, όπως τα κατιόντα νατρίου Na^{+1} , καλίου K^{+1} , ασβεστίου Ca^{+2} , μαγνησίου Mg^{+2} ή το κατιόν του αμμωνίου NH_4^{+1} αντίστοιχα. Αυτή η ικανότητα των αργίλων είναι σημαντική, καθώς η ύπαρξη διαφορετικού κατιόντος στο πλέγμα διαφοροποιεί τις ιδιότητες του μέσου. Με βάση το ανταλλάξιμο κατιόν τους, οι μπετονίτες διακρίνονται σε νατριούχους ή ασβεστούχους.^{[6],[23],[28]}



Σχήμα 25: Κρυσταλλική δομή μοντμοριλλονίτη, Από (ΧΑΤΖΗΚΩΣΤΗ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ , 'Μελέτη του μηχανισμού θερμικής διάσπασης νανοσύνθετων υλικών με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη, Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη 2011, σελίδα 13)

Οι αποχρωστικές γαίες είναι επιθυμητό να έχουν κάποια συγκεκριμένα χαρακτηριστικά. Είναι σημαντικό να έχουν κατάλληλη χημική σύνθεση επιφάνειας και πόρων, να έχουν ορισμένη ποσότητα υγρασίας, ουδέτερο pH και να διαθέτουν εκλεκτικά ενεργά κέντρα ως προς τα συστατικά του φυτικού ελαίου που θα χρειαστεί να απομακρυνθούν. Από τους πιο βασικούς παράγοντες είναι το μέγεθος των σωματιδίων του υλικού και η κοκκομετρία. Έχει αναφερθεί και σε προηγούμενη ενότητα ότι μικρό μέγεθος σωματιδίων έχει καλύτερο αποχρωστικό αποτέλεσμα και δεν ευνοεί την απώλεια ελαίου, αλλά δημιουργεί προβλήματα κατά τη διήθηση μετά το πέρας του αποχρωματισμού. Έτσι ιδανικά επιλέγεται ενδιάμεσο μέγεθος σωματιδίων. Επίσης το πορώδες του υλικού και κατ' επέκταση η φαινόμενη πυκνότητα όγκου εξαρτάται από την ύπαρξη κενών ανάμεσα στα σωματίδια.^{[36]-[38]}



Εικόνα 6: Fuller's Earths



Εικόνα 7: Εμπορικό δείγμα αποχρωστικής γης

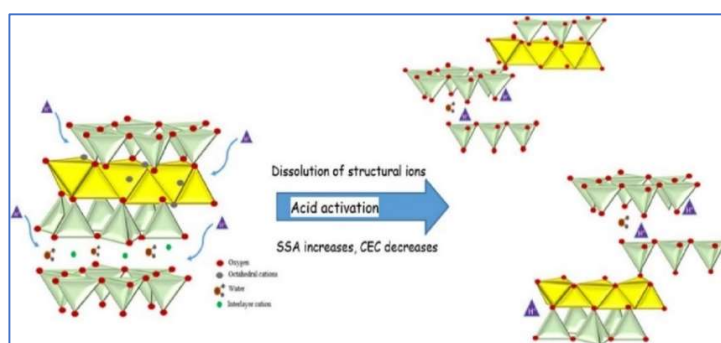
Η παραλαβή της φυσικής αποχρωστικής γης είναι απλή. Η ακατέργαστη άργιλος παραλαμβάνεται από το έδαφος, διαχωρίζεται από άλλες προσμίξεις, ακολουθεί φιλτράρισμα και ξήρανση. Έπειτα το υλικό λειοτριβείται με κριτήριο το επιθυμητό μέγεθος των σωματιδίων. Κάποιες από αυτές τις γαίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία, ενώ άλλες από αυτές θα πρέπει να υποβληθούν σε διαδικασία ενεργοποίησης, μία κατεργασία προσθήκης οξέων στη γαία και στη συνέχεια απομάκρυνσής τους με στόχο την αύξηση της αποχρωστικής ικανότητας του υλικού. Γενικότερα όσον αφορά τις φυσικές αποχρωστικές γαίες,

στη βιομηχανία και το εμπόριο χρησιμοποιούνται μίγματα τους με στόχο την παραγωγή προϊόντων με σταθερά ποιοτικά χαρακτηριστικά.^{[6],[23],[28]}

Έχει αναφερθεί και σε προηγούμενη ενότητα ότι οι αποχρωστικές γαίες έχουν ως βασικό στόχο την απομάκρυνση χρωστικών, αλλά και δευτερευόντων προϊόντων. Οι αποχρωστικές γαίες δρουν ακόμη ως καταλύτες της αυτοξειδωσης. Η συγκέντρωση των υπεροξειδίων στο έλαιο μετά το πέρας του αποχρωματισμού προκύπτει από την ισορροπία μεταξύ του σχηματισμού, της διάσπασης και της προσρόφησής τους στη γη είτε πρόκειται για φυσική είτε για ενεργοποιημένη. Σε συνθήκες αποχρωματισμού τα υπεροξείδια διασπώνται προς δευτερογενή προϊόντα οξειδωσης και ταυτόχρονα προσροφούνται στην αποχρωστική γη, με αποτέλεσμα να ευνοείται εν τέλει η απομάκρυνσή τους από το έλαιο^{[38]-[43]}.

9.2 Ενεργοποιημένες αποχρωστικές γαίες

Η ενεργοποίηση των αποχρωστικών γαιών αποτελεί μέθοδο κατά την οποία παραλαμβάνεται ένα φυσικό προσροφητικό υλικό και επεξεργάζεται με κάποιο ανόργανο οξύ κατάλληλης συγκέντρωσης, όπως το υδροχλωρικό (HCl) ή το θειικό (H₂SO₄). Η βέλτιστη αναλογία οξέος και ακατέργαστης αργίλου επιλέγεται με βάση δοκιμές για κάθε αποχρωστικό υλικό ξεχωριστά. Το οξύ αρχικά διαλύει μέρος των οξειδίων μετάλλων στην επιφάνεια του υλικού, όπως τα Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO και MgO, με αποτέλεσμα να καταστρέφεται η αρχική δομή του κρυσταλλικού πλέγματος, να δημιουργούνται κενές ενεργές θέσεις σε αυτό, και έτσι να αυξάνεται η δραστηριότητα του υλικού. Ακόμα η αποχρωστική ικανότητα των υλικών αυτών αυξάνεται με τη σταδιακή αντικατάσταση μέρους των ανταλλάξιμων κατιόντων τους, όπως τα Ca⁺², Al⁺³, Fe⁺³, Mg⁺² και Na⁺¹ από ιόντα υδρογόνου. Τα ιόντα υδρογόνου συγκρατούν τις χρωστικές και δευτερεύουσες προσμίξεις και απομακρύνουν ιχνοστοιχεία μετάλλων με ιοντοεναλλαγή.^{[6],[23],[28]}



Σχήμα 26: Μηχανισμός ενεργοποίησης αποχρωστικών γαιών, Από (I. Chaari, 'Acid- treated clay materials for removing sodium leuco- vat dye: Characterization, adsorption study and activation mechanism, *Journal of Molecular Structure*, vol 1223, 2021)

Στη συνέχεια η αποχρωστική ξεπλένεται, ξηραίνεται και αλέθεται. Με αυτόν τον τρόπο αλλάζει η οξύτητα του υλικού, προσδίδεται ή ενισχύεται η ικανότητα προσρόφησης πάνω στη γη και επιλέγεται η κοκκομετρία της. Επομένως επέρχονται αλλαγές στη φυσικοχημική δομή της αποχρωστικής γης και προσδίδονται νέες χρήσιμες και αξιοποιήσιμες ιδιότητες. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στο στάδιο της ξήρανσης. Δεν συνιστάται σε καμία περίπτωση

απομάκρυνση μεγάλου μέρους της υγρασίας από τη γη πριν την προσθήκη της στο στάδιο του αποχρωματισμού, καθώς υπάρχει κίνδυνος να καταρρεύσει το κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού και να αδρανοποιηθεί η ελεύθερη επιφάνεια του υλικού, χάνοντας έτσι την προσροφητική του ικανότητα. Οι ενεργοποιημένες γαίες είναι υλικά, τα οποία μπορεί στη φυσική τους κατάσταση να μην υποστήριζαν κάποια προσροφητική ιδιότητα. Το τελευταίο έχει οδηγήσει στη σύνθεση πολλών υλικών με πολλές διαφορετικές ιδιότητες που οδηγούν σε καλύτερο αποχρωστικό αποτέλεσμα. Ακόμα οι ενεργοποιημένες γαίες διαθέτουν χαμηλότερο φαινόμενο ειδικό βάρος και η επεξεργασία των ελαίων με αυτές οδηγεί σε αύξηση της περιεκτικότητάς τους σε ελεύθερα λιπαρά οξέα λόγω διάσπασης σαπώνων, υπεροξειδίων και δευτερογενών προϊόντων οξειδωσης.^{[6],[23],[28]}

Συνοπτικά οι ενεργοποιημένες γαίες είναι έως και δύο φορές πιο δραστικές αποχρωστικά από τις φυσικές γαίες, επιτυγχάνουν το βέλτιστο δυνατό αποχρωστικό αποτέλεσμα σε χαμηλότερη θερμοκρασιακή περιοχή και απομακρύνουν αποτελεσματικότερα τις χλωροφύλλες που γίνονται με τη σειρά τους ασταθείς και διασπώνται σε όξινο περιβάλλον. Παρ' όλα αυτά οι ενεργοποιημένες γαίες αυξάνουν την περιεκτικότητα του ελαίου προς επεξεργασία σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, συγκρατούν μεγαλύτερη ποσότητα ελαίου μεγιστοποιώντας τις απώλειές του, απομακρύνουν μικρότερη ποσότητα από τα υπολείμματα σαπώνων και τις λουπές προσμίξεις, απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα κατά την προσθήκη τους στην αρχή του αποχρωματισμού, συγκρατούνται πιο εύκολα στα φίλτρα κατά τη διεργασία διαχωρισμού του φυτικού ελαίου και του προσροφητικού υλικού και μπορεί να επιβαρυνθεί ο εξοπλισμός αποχρωματισμού στη βιομηχανία σε περίπτωση που είναι όξινες έπειτα από κάποιο χρονικό διάστημα χρήσης τους.

Η χρήση των φυσικών αποχρωστικών γαιών έχει περιοριστεί σημαντικά από τη χρήση των ενεργοποιημένων γαιών. Παρ' όλα αυτά εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται είτε για εύκολους αποχρωματισμούς πιο ανοικτόχρωμων ελαίων είτε για αποχρωματισμό συνδυαστικά με ενεργούς άνθρακες^{[36]-[43]}.

9.3 Ενεργός άνθρακας

Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες παράγονται με ανθρακοποίηση διάφορων ανθρακούχων υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες, παρουσία οξέος όπως το φωσφορικό (H_3PO_4) ή μεταλλικών αλάτων. Στη συνέχεια ακολουθεί πλύση του επεξεργασμένου υλικού, ξήρανση και τέλος το υλικό λειοτριβείται. Αυτή η ενεργοποίηση έχει ως στόχο και πάλι την αύξηση της εσωτερικής επιφάνειας της αποχρωστικής γης μέσω ιοντοεναλλαγής. Με αυτόν τον τρόπο προσδίδονται στην ανθρακούχα ένωση ιδιότητες όπως χημική εκλεκτικότητα, συγκεκριμένη επιφάνεια και μέγεθος πόρων και ορισμένη οξύτητα.^[6] Οι ενεργοί άνθρακες χρησιμοποιούνται κυρίως για τον αποχρωματισμό προσρόφησης εδωδιμων φυτικών ελαίων που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε χρωστικές, καθώς η μεγάλη ειδική του επιφάνεια συνεπάγεται και έντονη προσροφητική ικανότητα. Επίσης χρειάζεται μικρότερη ποσότητα ενεργού άνθρακα, ώστε να επιτευχθεί το ίδιο αποχρωστικό αποτέλεσμα με ένα απλό αποχρωστικό υλικό. Ακόμα έχει βρεθεί ότι είναι αποτελεσματικά υλικά για την απομάκρυνση σαπώνων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων. Από την άλλη πλευρά η χρήση του καταλύει φαινόμενα αυτοξειδωσης στο έλαιο και οδηγεί σε υψηλότερη απώλεια ελαίου.^[23] Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται συνήθως σε μίγματα με αποχρωστικές γαίες, παρέχοντας έτσι καλύτερο αποχρωστικό

αποτέλεσμα. Με αυτό τον τρόπο προσροφούνται πρώτα στην αποχρωστική γη εκείνες οι χρωστικές που απομακρύνονται εύκολα, ενώ εκείνες που είναι πιο δύσκολο να διαχωριστούν προσροφούνται από τον δραστικό ενεργό άνθρακα. Επίσης πολλοί ενεργοί άνθρακες είναι αποτελεσματικοί και στην απομάκρυνση οσμηρών συστατικών του ελαίου που είναι δύσκολο να απομακρυνθούν ακόμα και κατά το στάδιο της απόσμησης. Σε μία τέτοια περίπτωση, η αναλογία ενεργού άνθρακα και αποχρωστικής γης είναι 1:8 έως 1:20. Αυτή η μεγάλη ποσοστιαία διαφορά στην αναλογία έχει να κάνει και άμεσα με το υψηλό κόστος των ενεργών ανθράκων και καθορίζεται με βάση τον τύπο του φυτικού ελαίου. Τέλος οι τύποι ενεργού άνθρακα μπορεί να είναι ενεργοποιημένοι άνθρακες σε σκόνη, κοκκοποιημένοι, σφαιρικοί, εμποτισμένοι και εξωθημένοι άνθρακες. Η χρήση ενεργών ανθράκων βρίσκει σημαντική εφαρμογή στον αποχρωματισμό του πυρηνέλαιου που χαρακτηρίζεται για την μεγάλη περιεκτικότητά του σε χρωστικές, οπότε και οι δυνατότητες του ενεργού άνθρακα γίνονται εμφανείς ^{[6],[23],[28]}.



Εικόνα 8: Ενεργός άνθρακα

9.4 Προσροφητικά υλικά πυριτίου

Το σύνθετο άμορφο πυρίτιο (silica) είναι ένα χημικά αδρανές προσροφητικό υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί συνδυαστικά με κάποια άλλη αποχρωστική γη. Η ικανότητά του να διατηρεί υγρασία και η μορφολογία της επιφάνειας και των πόρων του συμβάλλει στην ικανότητα που έχει ως προσροφητικό υλικό, καθώς είναι ικανό να απορροφά δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης, όπως υπολείμματα από φωσφολιπίδια, ενώσεις θείου, σάπωνες και ιχνοστοιχεία. Παρ' όλα αυτά το υλικό αυτό δεν απορροφά συνήθως χρωστικές, όπως χλωροφύλλες ή καροτινοειδή. Έτσι το πυρίτιο προστίθεται αρχικά για να απορροφήσει ποσότητα προσμίξεων και στη συνέχεια προστίθεται μικρότερη ποσότητα φυσικής ή ενεργοποιημένης αποχρωστικής γης ανάλογα με τον τύπο ελαίου, ώστε να απομακρυνθεί η ποσότητα των χρωστικών^{[23],[28]}.

10. Άλλες μέθοδοι αποχρωματισμού

10.1 Αποχρωματισμός με διαλύτη

Πολλοί οργανικοί διαλύτες έχουν επιλεκτική δράση ως προς διάφορα τριγλυκερίδια και δευτερεύοντα συστατικά των φυτικών ελαίων, οπότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνσή τους. Έτσι ο αποχρωματισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί με διαλύτη με πολύ καλό αποτέλεσμα. Ο διαχωρισμός των συστατικών εξαρτάται κυρίως από την πολικότητα του διαλύτη. Το έλαιο αραιώνεται σε κατάλληλο διαλύτη, όπως το εξάνιο ή το προπάνιο και στη συνέχεια ο αποχρωματισμός ολοκληρώνεται με την τροφοδότηση του ελαιοδιαλύματος σε στήλη με προσροφητικό υλικό ή απλή προσθήκη του αποχρωστικού μέσου και διήθηση, όπως συμβαίνει και στον αποχρωματισμό προσρόφησης. Έχει διαπιστωθεί ότι όσο μεγαλύτερη είναι

η αραίωση του ελαιοδιαλύματος τόσο μικρότερη ποσότητα προσροφητικού υλικού απαιτείται, και παράλληλα βελτιώνεται το αποχρωστικό αποτέλεσμα. Τέλος μεγάλο μέρος της ποσότητας του διαλύτη μπορεί να ανακτηθεί και το αποχρωστικό μέσο μπορεί να αναγεννηθεί με προσθήκη ενός δεύτερου διαλύτη, όπως η ακετόνη. Αυτή η μέθοδος έχει υψηλές αποδόσεις αποχρωματισμού, αλλά δεν έχει ευρεία βιομηχανική κλίμακα, καθώς δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα συγκριτικά με άλλες μεθόδους αποχρωματισμού, όπως ο αποχρωματισμός προσρόφησης^{[6],[28]}.

10.2 Αποχρωματισμός με εκχύλιση υγρού- υγρού

Η εκχύλιση αποτελεί διεργασία που στοχεύει στη λήψη κλασμάτων λιπαρού, αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση χρωστικών από τα λιπαρά. Η μέθοδος της υγρής- υγρής εκχύλισης βρίσκει μικρή εφαρμογή στο στάδιο του αποχρωματισμού των φυτικών ελαίων και είναι γνωστή με την ορολογία “Solexol process”. Περιλαμβάνει τη χρήση του προπανίου ως εκλεκτικού οργανικού διαλύτη. Επιλέγονται κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης κοντά στο κρίσιμο σημείο του προπανίου, στους 96,7 °C και 42 atm αντίστοιχα. Χαρακτηριστικά το προπάνιο είναι εξ ολοκλήρου αναμίξιμο με τα λίπη σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά κοντά στους 97 °C είναι αδιάλυτο. Παράλληλα σε αυτές τις συνθήκες τα ακόρεστα τριγλυκερίδια, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και οι χρωστικές ουσίες είναι λιγότερο διαλυτά. Έτσι στο τέλος επιτυγχάνεται ικανοποιητικός διαχωρισμός του ελαιοδιαλύματος σε ένα κλάσμα που περιέχει χρωστικές, υπολείμματα φωσφολιπιδίων και μικρή ποσότητα προσμίξεων και ένα δεύτερο που περιλαμβάνει τριγλυκερίδια, ελεύθερα λιπαρά οξέα και ασαπωνοποίητα συστατικά. Αυτός ο διαχωρισμός πραγματοποιείται σε στήλη εκχύλισης όπου οι ροές του ελαίου και του υγρού προπανίου λειτουργούν κατά αντηροή με αναλογία 1:20 αντίστοιχα, ώστε να γίνεται σταδιακά ο εμπλουτισμός του ελαιοδιαλύματος. Αναφέρεται ότι η μέθοδος αυτή έχει υψηλό κόστος, αλλά μεγάλη απόδοση αποχρωματισμού έως και 97%. Ακόμα η εκχύλιση των λιπαρών με αυτή τη μέθοδο μειώνει σημαντικά το χρώμα του λιπαρού, που δεν είναι πάντοτε επιθυμητό. Η μέθοδος αυτή δεν βρίσκει εφαρμογή στη βιομηχανία των φυτικών ελαίων, αλλά στις αντίστοιχες που ασχολούνται με ζωικά λίπη και ιχθυέλαια^{[6],[28]}.

10.3 Αποχρωματισμός με θέρμανση

Η θέρμανση κατά την επεξεργασία του αποχρωματισμού έχει πολύ σημαντικό ρόλο, καθώς συμβάλλει στην αφαίρεση χρώματος από το έλαιο, στην αποσύνθεση δευτερευόντων συστατικών, όπως για παράδειγμα των κόμμεων, τα οποία προωθούν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών του ελαίου και αποσταθεροποιούν το χρώμα του. Είναι σημαντικό από την άλλη πλευρά να μην είναι έντονη, καθώς τότε προκαλείται επιτάχυνση της οξειδωσης του εδώδιμου τελικού προϊόντος κατά τον εξευγενισμό.

Η εφαρμογή της μεθόδου του αποχρωματισμού με θέρμανση εφαρμόζεται με αποτελεσματικότητα σε σκουρόχρωμα λιπαρά με υψηλή περιεκτικότητα σε καρροτενοειδή και λιγότερο σε έλαια με υψηλά ποσοστά χλωροφυλλών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα καρροτενοειδή είναι θερμοευαίσθητες χρωστικές, οι οποίες μετατρέπονται σε άχρωμα συστατικά κατά την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες απουσία αέρα. Αν ένα φυτικό έλαιο περιέχει τόσο καρροτενοειδή όσο και χλωροφύλλες, τότε οι υψηλές θερμοκρασίες καταστρέφουν το μεγαλύτερο μέρος του κόκκινου- κίτρινου χρώματος και επιτρέπουν στο κίτρινο- πράσινο χρώμα να αναδειχθεί ορατά. Η αποσύνθεσή τους απαιτεί θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 150 °C και ο

ρυθμός της διάσπασης είναι ανάλογος της θερμοκρασίας. Τα προϊόντα αυτά της διάσπασης των καροτινοειδών παραμένουν στο φυτικό έλαιο και μετά το πέρας του εξευγενισμού, με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνδυνος υποβάθμισης της ποιότητάς του. Ο αποχρωματισμός μόνο με θέρμανση απαιτεί θέρμανση του ελαίου για έως και 3 h αν επεξεργαστεί στους 220 °C έως, και έως 20 min αν επεξεργαστεί στους 270 °C. Σε όλες τις περιπτώσεις η διεργασία συνοδεύεται από ύπαρξη κενού και συνεχή ανάδευση μαζί με την παροχή αδρανούς αερίου, όπως αδρανές άζωτο, στην επιφάνεια του ελαίου που βρίσκεται εντός της δεξαμενής. Ο εξοπλισμός είναι αυστηρά θερμομόνοτος και κατασκευασμένος από κάποιον τύπο ανοξείδωτου χάλυβα. Υψηλότερες θερμοκρασίες δεν μπορούν σε καμία περίπτωση να χρησιμοποιηθούν, διότι εκτός από την ήδη επιβάρυνση του ελαίου λόγω των υψηλών θερμοκρασιών επεξεργασίας, υπάρχει και σοβαρός κίνδυνος πλήρους πυρολυτικής διάσπασης των ίδιων των τριγλυκεριδίων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα εφαρμογής της μεθόδου είναι ο αποχρωματισμός ακατέργαστων ή εξουδετερωμένων ελαίων, όπως φοινικέλαιου, ηλιέλαιου και αραβοσιτέλαιου.

Μετά τον αποχρωματισμό με θέρμανση παραμένει στο έλαιο έντονο υποκίτρινο χρώμα. Ιδιαίτερα αυτό συμβαίνει στην περίπτωση που το έλαιο, το οποίο αποχρωματίζεται θερμικά, έχει και υψηλή περιεκτικότητα σε χλωροφύλλες, όπως το κραμβέλαιο. Οι χλωροφύλλες δεν είναι τόσο θερμοευαίσθητες. Η επεξεργασία τους σε υψηλές θερμοκρασίες υπό συνεχή και έντονη ανάδευση μπορεί να οδηγήσει σε έντονη μετατόπιση στο κίτρινο χρώμα, εξαιτίας της εμφάνισης φαιοφυτίνης.

Ο αποχρωματισμός με θέρμανση εμπεριέχεται εν μέρει στη διαδικασία της απόσμισης, ενώ θα μπορούσε να γίνει και ο ισχυρισμός ότι πραγματοποιείται συνεργιστικά με τον αποχρωματισμό προσρόφησης σε χαμηλότερο θερμοκρασιακό εύρος (85-110 °C). Έτσι ένας ήπιος αποχρωματισμός προσρόφησης με τη χρήση ενός προσροφητικού υλικού, ακολουθούμενος από έναν αποχρωματισμό με θέρμανση συμβαίνει ουσιαστικά αν συμπεριληφθούν οι υψηλές θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται στο στάδιο της απόσμισης. Σε κάθε περίπτωση πρέπει να δίνεται προσοχή στις τελικές προδιαγραφές που πρέπει να έχει το έλαιο, ειδικά όταν προορίζεται για κατανάλωση από τον άνθρωπο, καθώς η θερμική επεξεργασία αποτελεί σημαντικό παράγοντα υποβάθμισης της ποιότητας του ελαίου^{[6],[28]}.

10.4 Χημικός αποχρωματισμός

Ο χημικός αποχρωματισμός έχει ως στόχο τη μείωση του χρώματος του ελαίου μέσω χημικών δράσεων. Αυτές με τη σειρά τους περιλαμβάνουν κυρίως την καταστροφή ή και αποσύνθεση των χρωστικών προς άχρωμα δευτερεύοντα συστατικά με τη βοήθεια οξειδωτικών και αναγωγικών μέσων. Η μέθοδος αυτή δεν χρησιμοποιείται κατά την επεξεργασία ελαίων που προορίζονται ως βρώσιμα προϊόντα. Στην αρχή έβρισκε εφαρμογή για την επεξεργασία ελαίων που ήταν εξαιρετικά δύσκολο να αποχρωματιστούν. Πλέον η εφαρμογή της μεθόδου έχει περιοριστεί, καθώς η χρήση των ενεργοποιημένων γαιών και του ενεργού άνθρακα ως αποχρωστικών υλικών και η συνεχής εξέλιξη της επιστήμης των υλικών ακμάζει. Προτιμάται σε κάθε περίπτωση η προσρόφηση των υλικών σε ένα αποχρωστικό υλικό έναντι της αποσύνθεσης των χρωστικών και της παραμονής των προϊόντων διάσπασης στο έλαιο. Με αυτόν τον τρόπο διασφαλίζεται και η ποιότητα του φυτικού ελαίου. Ο χημικός αποχρωματισμός χρησιμοποιείται στη βιομηχανία σπάνια, μόνο όταν δεν αποδίδει ο κλασικός αποχρωματισμός προσρόφησης και

τα προϊόντα δεν αφορούν τη βιομηχανία τροφίμων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα χρήσης αυτής της μεθόδου είναι η παραγωγή σαπώνων.

Σημειώνεται ότι η αλκαλική εξουδετέρωση μπορεί να χαρακτηριστεί σε μικρό βαθμό και ως στάδιο που περιλαμβάνει εν μέρει χημικό αποχρωματισμό. Η χρήση του καυστικού νατρίου (NaOH) έχει ως αποτέλεσμα τη διαλυτοποίηση μέρους των χρωστικών προς επεξεργασία του ελαίου και τη συσσωμάτωσή τους στο κλάσμα του σαπωνοπολτού που απομακρύνεται κατά την εξουδετέρωση. Σε προηγούμενη ενότητα έχει αναφερθεί άλλωστε η σημασία του αποχρωστικού αποτελέσματος που μπορεί να υπάρξει κατά το στάδιο της εξουδετέρωσης όταν πρόκειται για έντονα σκούρο έλαιο.

Ο βασικότερος τύπος χημικού αποχρωματισμού είναι ο αποχρωματισμός οξείδωσης, κατά τον οποίο το αποχρωστικό αποτέλεσμα επιτυγχάνεται με διάφορες μορφές οξείδωσης των χρωστικών που περιέχονται στο έλαιο, κυρίως των καροτινοειδών. Βασικά μειονεκτήματα είναι ότι σε περίπτωση εκτεταμένων οξειδωτικών δράσεων μπορούν να προκύψουν αντίθετα και μη αναστρέψιμα αποτελέσματα από τα επιθυμητά. Ακόμα η οξειδωτική δράση των χημικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται δεν περιορίζεται μόνο για τις χρωστικές, αλλά και για τα υπόλοιπα συστατικά του ελαίου, όπως τα γλυκερίδια. Έτσι υπάρχει μεγαλύτερος κίνδυνος οξείδωσης του ελαίου και είναι πιο πιθανή η υποβάθμιση της ποιότητάς του. Κάποιοι οξειδωτικοί που χρησιμοποιούνται για αυτή τη μέθοδο είναι το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, το όζον, η ηλιακή ακτινοβολία, τα υπεροξείδια, διάφορα διχρωμικά και υπερμαγγανικά άλατα και ορισμένες χλωριούχες ενώσεις.

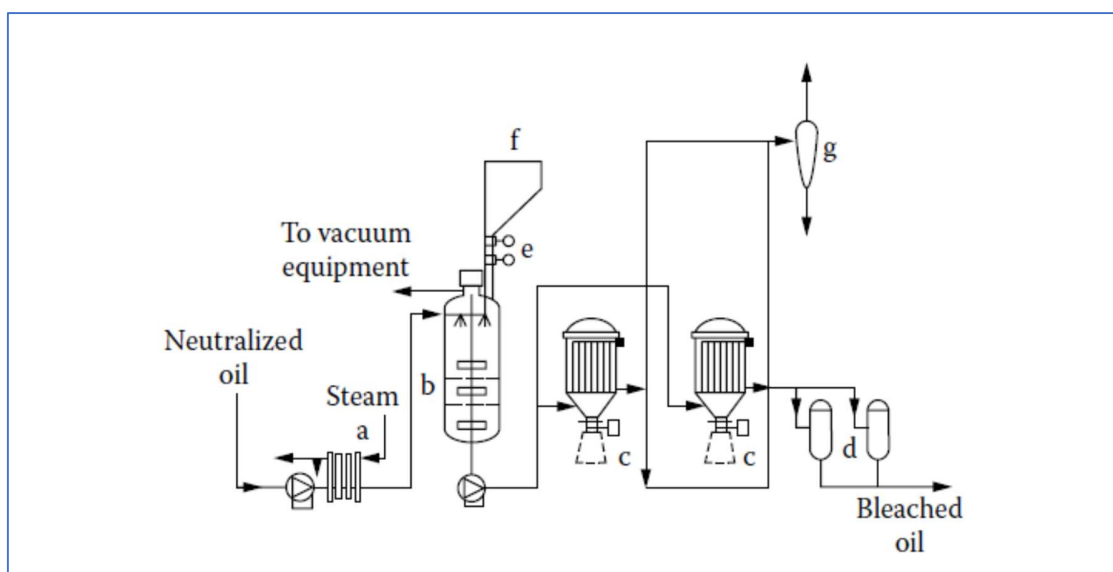
Ο αποχρωματισμός αναγωγής αποτελεί μία χημική μέθοδο που προορίζεται για επεξεργασία ελαίων προς παραγωγή σαπώνων. Χρησιμοποιεί ως αντιδραστήρια διθειικά άλατα νατρίου, τα οποία έχουν αραιωθεί προηγουμένως με διάλυμα καυστικής σόδας. Αναμιγνύονται υπό μορφή ισχυρών διαλυμάτων με το έλαιο και έπειτα ακολουθεί σταδιακή προσθήκη αραιών οξέων. Η μέθοδος αυτή έχει χαμηλότερη απόδοση από τον αποχρωματισμό οξείδωσης και η εφαρμογή της μπορεί να προκαλέσει αναστροφή του χρώματος του λιπαρού έπειτα από την έκθεσή του σε ατμοσφαιρικό αέρα.

Ο αποχρωματισμός με υδρογόνωση αποτελεί έναν ειδικό τύπο αποχρωματισμού αναγωγής. Η υδρογόνωση παρουσία καταλυτών προσδίδει έντονη αποχρωστική επίδραση σε έλαια πλούσια σε καροτινοειδή. Σκοπός της μεθόδου αυτής είναι ο κορεσμός των μεσαίων διπλών δεσμών των μορίων των καροτινοειδών έως ότου προκληθεί αποικοδόμηση του χρωμοφόρου μέρους τους. Η διάσπαση της ανθρακικής αλυσίδας σε δύο μικρότερα συζυγή τμήματα και η συμμετοχή του καταλύτη στη δέσμευση χρωστικών έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή του χρώματος από πορτοκαλί σε κίτρινο έως και άχρωμο. Βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι η υδρογόνωση των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων του ελαίου και στη συνέχεια η μεταβολή των ιδιοτήτων του. Τα έλαια που αποχρωματίζονται με αυτόν τον τρόπο, επεξεργάζονται πρώτα με προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται στον αποχρωματισμό προσρόφησης, ώστε να απομακρυνθούν οι προσμίξεις που είναι πιθανό να παρεμποδίσουν τον καταλύτη της υδρογόνωσης, όπως υγρασία, κόμμεα, θειούχες ενώσεις και υπολείμματα σαπώνων. Ο καταλύτης αποτελείται από οξείδια μετάλλων με χαρακτηριστικές αναφορές να είναι τα οξείδια χαλκού και σιδήρου και σε ποσότητα που δεν ξεπερνά το 0,2% της ποσότητας

του επεξεργαζόμενου ελαίου. Η διεργασία εκτελείται για 1 h και στο τέλος ο καταλύτης απομακρύνεται από το έλαιο με φίλτρο^{[6],[28]}.

11. Φιλτράρισμα

Μετά από την ολοκλήρωση του σταδίου του αποχρωματισμού είναι σημαντικό να επέλθει διαχωρισμός της αποχρωστικής γης από το αποχρωματισμένο έλαιο, ώστε να προστατευθεί το χρώμα του ελαίου και να περιοριστούν άλλες ανεπιθύμητες αντιδράσεις. Διακόπτεται η εφαρμογή κενού στο δοχείο αποχρωματισμού και το μίγμα ελαίου και αποχρωστικής γης ξεκινά να ψύχεται. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται με κατάλληλα φίλτρα που αποκλείουν την πρόσβαση του αέρα, και παράλληλα επιτρέπουν στο μίγμα ελαίου και αποχρωστικού υλικού να διαχωριστεί με τη χρήση μίας διαπερατής μεμβράνης. Το παραλαμβανόμενο αποχρωματισμένο έλαιο ψύχεται και πάλι με ρεύμα αζώτου. Στην αρχή του φιλτραρίσματος παραλαμβάνεται έλαιο με μικρά σωματίδια αποχρωστικής γης. Το θολό έλαιο επανατροφοδοτείται στο δοχείο αποχρωματισμού έως ότου δημιουργηθεί το 'κέικ' πάνω στο φίλτρο που συγκρατεί τα λεπτόκοκκα σωματίδια της αποχρωστικής γης, με αποτέλεσμα το εξερχόμενο έλαιο να είναι διαυγές και λιγότερο θολό. Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό και ως «αποχρωματισμός πρέσας». Η εμφάνιση του αποχρωματισμού πρέσας είναι σημαντικός παράγοντας που ενισχύει το αποχρωστικό αποτέλεσμα στη βιομηχανία. Κατά τη διάρκεια της διήθησης, παρακολουθείται η διαφορά πίεσης και η μείωση του ρυθμού ροής και όταν συμβεί εξάντληση της ικανότητας του φίλτρου να διαχωρίζει το μίγμα, τότε το 'κέικ' φίλτρων αφαιρείται και η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται. Μετά το φιλτράρισμα, το αποχρωματισμένο έλαιο τροφοδοτείται στο επόμενο στάδιο της απόσμησης. Ποσότητα ελαίου παραμένει στο φίλτρο, μέρος της οποίας ανακτάται άμεσα μετά από την απομάκρυνση του 'κέικ' στα φίλτρα. Το ανακτούμενο αυτό έλαιο μεταφέρεται σε ξεχωριστό σημείο αποθήκευσης από το υπόλοιπο απόθεμα φυτικού ελαίου, ώστε να διασφαλιστεί η ποιότητα του ελαίου. Παρακάτω παρουσιάζεται η διάταξη φιλτραρίσματος που περιλαμβάνει τον εναλλάκτη θερμότητας (A), τη δεξαμενή αποχρωματισμού (B), τα απλά φίλτρα (C), τα φίλτρα στίλβωσης (D), τον εξοπλισμό προσθήκης αποχρωστικής γης (E), το δοχείο αποθήκευσης της αποχρωστικής γης (F) και τον κυκλώνα (G) .^{[6],[23],[28]}



Σχήμα 27: Διάταξη φιλτραρίσματος μετά την ολοκλήρωση του αποχρωματισμού προσρόφησης, Από (THEODOROS VARZAKAS, CONSTANTINA TZIA, 'Handbook of Food Processing: Food Safety, Quality, and Manufacturing Processes', Cpt 12, CRC Press, Taylor &Francis Group LLC, 2016, σελίδα 418).

Πολλά φίλτρα που χρησιμοποιούνταν κατά τη διεργασία του διαχωρισμού αυτού ήταν οι φιλτρόπρεσες με πλαίσια και πλάκες, ενώ ευρεία χρήση έχουν και τα κλειστά αυτοκαθαριζόμενα φίλτρα^{[6],[23],[24],[28]}.

12. Επαναχρησιμοποίηση και αναγέννηση αποχρωστικής γης

Έπειτα από την ολοκλήρωση του φιλτραρίσματος, το υπόλειμμα συγκρατεί 25-50% κ.β. έλαιο, καθώς επίσης και συστατικά που προσροφήθηκαν κατά τη διάρκεια του αποχρωματισμού, όπως σάπωνες, χρωστικές ουσίες και υπεροξειδία. Έτσι στη συνέχεια υπάρχει η επιλογή αξιοποίησης ή απόρριψης της αποχρωστικής γης.

Η πρώτη μέθοδος αξιοποίησης του αποχρωστικού υλικού είναι η επαναχρησιμοποίησή του. Η αποχρωστική ικανότητα των αποχρωστικών γαιών δεν έχει εξαντληθεί μετά από μία χρήση κατά τον αποχρωματισμό. Για αυτό το λόγο υπάρχει η δυνατότητα προσθήκης του χρησιμοποιημένου προσροφητικού υλικού πριν ή κατά το στάδιο του αποχρωματισμού σκοτεινών λιπαρών. Αυτός ο τρόπος αξιοποίησης είναι απλός και οικονομικός, αλλά υπάρχει περίπτωση αλλοίωσης της ποιότητας του ελαίου μετά την εξαγωγή από το φίλτρο. Ακόμα το είδος των συστατικών που έχουν προσροφηθεί και η πιθανότητα να εκροφηθούν και πάλι στο λιπαρό, αποτελούν επίσης περιοριστικό παράγοντα για την επαναχρησιμοποίηση της αποχρωστικής γης.^{[6],[23],[28]}

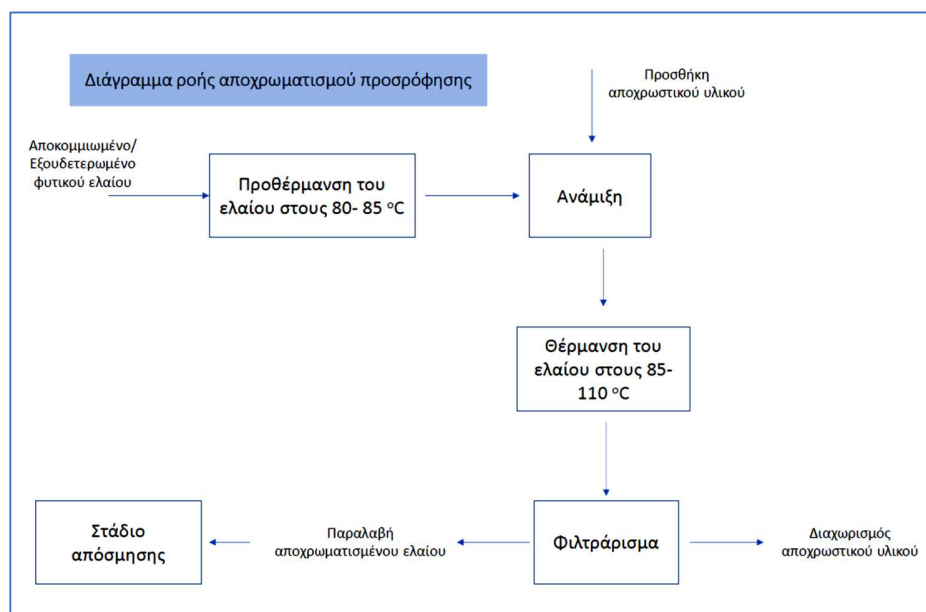
Η δεύτερη μέθοδος αξιοποίησης του αποχρωστικού υλικού είναι η αναγέννηση και στη συνέχεια η επαναχρησιμοποίησή του. Η αναγέννηση στοχεύει στη μέγιστη δυνατή ανάκτηση της αρχικής αποχρωστικής ικανότητας του υλικού και την απομάκρυνση των προσροφούμενων ουσιών από την επιφάνεια της γης. Η αναγέννηση του υλικού περιλαμβάνει την ενεργοποίηση της γης χωρίς να μεταβάλλονται τα χαρακτηριστικά της αρχικής πρώτης ύλης. Έρευνες και εφαρμογές στη βιομηχανία έχουν δείξει ότι η αρχική αποχρωστική ικανότητα δεν μπορεί να ανακτηθεί πλήρως και η χρήση τους θεωρείται ακατάλληλη για αποχρωματισμούς εδώδιμων λιπαρών, καθώς προσδίδει δυσάρεστη γεύση και οσμή. Το ποσοστό ανάκτησης της αποχρωστικής ικανότητας του αναγεννημένου υλικού διαφέρει ανάλογα με τη μέθοδο αναγέννησης που επιλέγεται. Η κατεργασία του απενεργοποιημένου υλικού με υπερκρίσιμο ατμό ή θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία αποτελούν δύο από τις προτεινόμενες μεθόδους. Με αυτό τον τρόπο απομακρύνεται το οργανικό περιεχόμενο του υπολείμματος. Μία από τις μεθόδους αναγέννησης είναι η μέθοδος της υγρής οξειδωσης, η οποία περιλαμβάνει την χημική αντίδραση μεταξύ μοριακού οξυγόνου και οργανικών ενώσεων σε υψηλή θερμοκρασία και παρουσία νερού. Επίσης η θερμική κατεργασία της γης σε υδατικό μέσο μπορεί να οδηγήσει σε αναγέννηση του αποχρωστικού υλικού θερμικά και με διαλύτη. Τέλος μία ακόμα αποτελεσματική μέθοδος αναγέννησης της αποχρωστικής γης είναι η επεξεργασία της με οργανικούς πολικούς διαλύτες.^{[6],[23],[28]}

Αξίζει να σημειωθεί ότι πολλές βιομηχανίες τροφίμων δεν εφαρμόζουν μεθόδους αναγέννησης των αποχρωστικών γαιών, καθώς τα αναγεννημένα υλικά αυτά μπορεί να αλλοιώσουν την ποιότητα του ελαίου. Παράλληλα είναι οικονομικά ασύμφορο, οπότε πολλές

βιομηχανίες απορρίπτουν τη γη έπειτα από το στάδιο του αποχρωματισμού και το φιλτράρισμα και εφόσον έχει πραγματοποιηθεί ικανοποιητική ανάκτηση ελαίου από το υλικό [43]-[48].

13. Βιομηχανική εφαρμογή του αποχρωματισμού προσρόφησης

Το έλαιο που προορίζεται για επεξεργασία στο στάδιο του αποχρωματισμού αρχικά εξετάζεται για τα περιεχόμενα σε αυτό συστατικά και πιο συγκεκριμένα για χρωστικές και προσμίξεις, όπως υπολείμματα φωσφατιδίων και σαπώνων, άλλων οξειδωμένων συστατικών, αλδευδών, κετονών και ιχνοστοιχείων μετάλλων. Έτσι ορίζεται η ποιότητα του φυτικού ελαίου και με βάση αυτές τις περιεκτικότητες επιλέγεται και ο ιδανικός τύπος αποχρωστικής γης, καθώς και η δοσολογία της. Αρχικά το φυτικό έλαιο προθερμαίνεται σε θερμοκρασία κοντά στους 85 °C, απομακρύνεται από αυτό το μεγαλύτερο μέρος της υγρασίας και έπειτα πραγματοποιείται η προσθήκη του αποχρωστικού υλικού. Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή σε μία τιμή κυμαινόμενη μεταξύ 85 και 110 °C, ιδανικά υπό κενό και υπό συνεχή και έντονη ανάδευση για ορισμένο χρονικό διάστημα, ανάλογα με τον τύπο του ελαίου και την ποιότητα του αρχικού ακατέργαστου ελαίου. Στη συνέχεια το αποχρωματισμένο έλαιο διαχωρίζεται από την αποχρωστική γη με κατάλληλα φίλτρα και το έλαιο τροφοδοτείται, έπειτα από επαρκή ψύξη με χρήση ρεύματος αζώτου, στη βιομηχανική διάταξη της απόσπησης που αποτελεί το επόμενο στάδιο του εξευγενισμού. Η αποχρωστική γη είτε αναγεννάται είτε μεταφέρεται στη δεξαμενή των αποβλήτων. Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της διεργασίας του αποχρωματισμού προσρόφησης. [6],[23],[28]

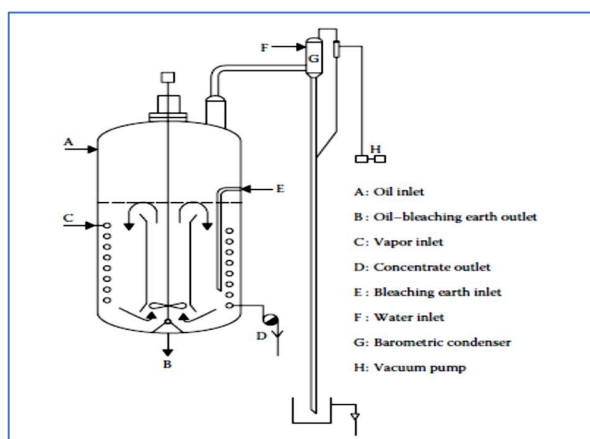


Σχήμα 28: Διάγραμμα ροής αποχρωματισμού προσρόφησης, Από (THEODOROS VARZAKAS, CONSTANTINA TZIA, 'Handbook of Food Processing: Food Safety, Quality, and Manufacturing Processes', Cpt 12, CRC Press, Taylor & Francis Group LLC, 2016, σελίδα 413).

Οι περισσότερες χρησιμοποιούμενες μέθοδοι αποχρωματισμού πραγματοποιούνται σε εγκαταστάσεις ασυνεχούς και συνεχούς λειτουργίας. [25],[28]

13.1 Ασυνεχής λειτουργία (Batch)

Η διαδικασία ασυνεχούς λειτουργίας πραγματοποιείται σε δεξαμενές αποχρωματισμού. Αρχικά τροφοδοτείται ορισμένη ποσότητα φυτικού ελαίου (A) και θερμαίνεται με ατμό στους 70-80 °C (C). Στη δεξαμενή εφαρμόζεται κενό με τη βοήθεια ενός βαρομετρικού συμπυκνωτή (G) και μίας αντλίας κενού (H). Η θερμοκρασία ελέγχεται με θερμοστοιχείο και μόλις επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή, τότε ξεκινά η μηχανική ανάδευση έως ότου απομακρυνθεί το μεγαλύτερο μέρος της υγρασίας του λιπαρού μέσω ξήρανσης. Στη συνέχεια δεδομένη ποσότητα αποχρωστικού υλικού (E) προστίθεται στο έλαιο εντός της δεξαμενής. Ο αποχρωματισμός πραγματοποιείται στη βιομηχανία για περίπου 30- 35 min. Το κενό εντός της δεξαμενής αναρροφά το αποχρωστικό. Μετά το πέρας του αποχρωματισμού, το αιώρημα ελαίου και αποχρωστικής γης αντλείται και φιλτράρεται. Η διεργασία αποτυπώνεται και παρακάτω.^{[23],[28]}

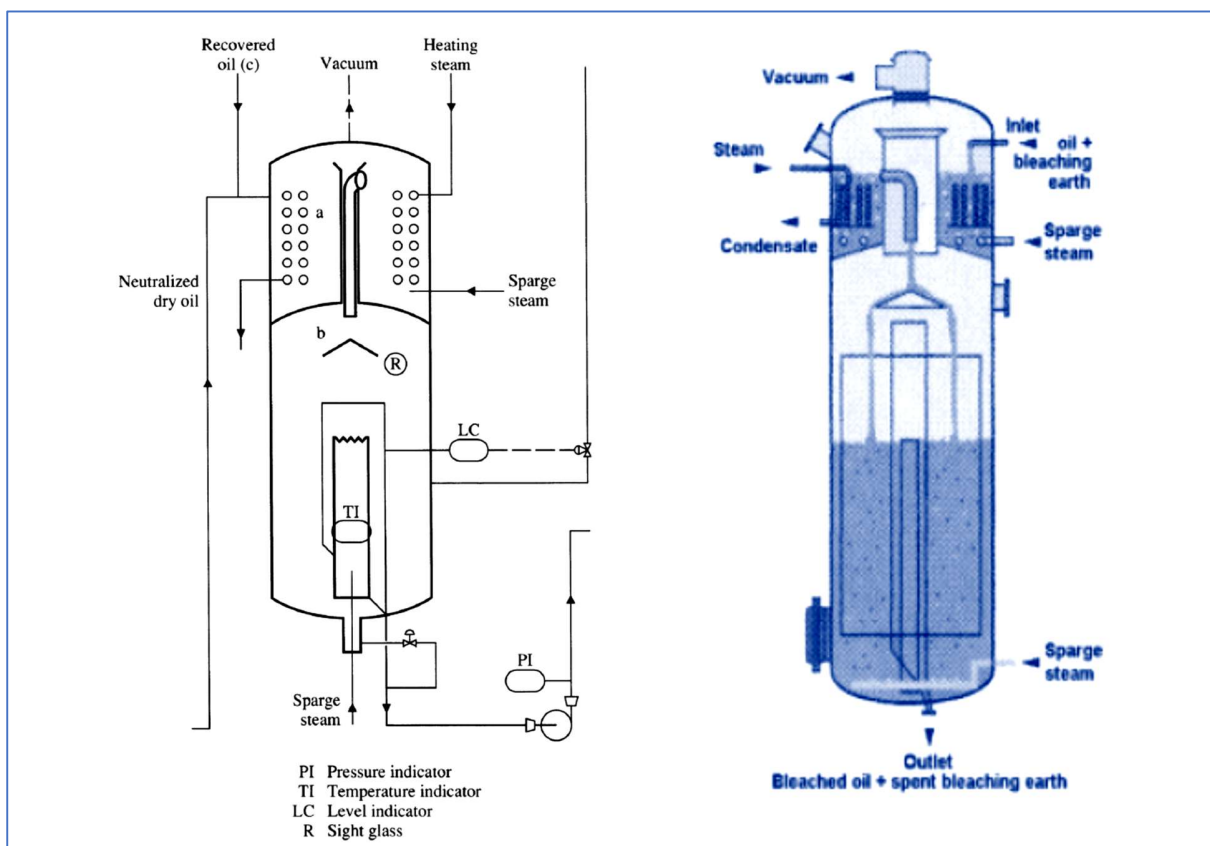


Σχήμα 29: Batch/ Ασυνεχής λειτουργία αποχρωματισμού προσρόφησης, Από (THEODOROS VARZAKAS, CONSTANTINA TZIA, 'Handbook of Food Processing: Food Safety, Quality, and Manufacturing Processes', Cpt 12, CRC Press, Taylor &Francis Group LLC, 2016, σελίδα 417).

13.2 Συνεχής λειτουργία

Η διαδικασία αποχρωματισμού προσρόφησης με συνεχή λειτουργία ξεκινά με την συνεχή τροφοδότηση αποχρωστικής γης σε ρεύμα φυτικού ελαίου στους 70 °C. Το μίγμα υλικού και ελαίου τροφοδοτείται εκ νέου σε δεξαμενή αποχρωματισμού, ώστε να αφαιρεθεί μέρος της υγρασίας και του αέρα από το μίγμα. Στη δεξαμενή επιβάλλονται συνθήκες κενού προκειμένου να διασφαλιστεί η απουσία οξείδωσης. Ο αποχρωματισμός υπό κενό είναι πιο αποτελεσματικός, καθώς ελαχιστοποιεί την οξείδωση, διευκολύνει την απομάκρυνση μέρους της υγρασίας και έτσι εμποδίζει την ανάπτυξη ελεύθερων λιπαρών οξέων λόγω υδρόλυσης. Έπειτα ακολουθεί θέρμανση της δεξαμενής με τη χρήση ενός εναλλάκτη θερμότητας για ορισμένο χρονικό διάστημα. Το μίγμα διαχωρίζεται στα δύο κύρια συστατικά του με τη χρήση κατάλληλων φίλτρων. Ο συνεχής αποχρωματισμός προτιμάται όταν πρόκειται για μεγάλες χωρητικότητες ελαίου που μπορούν να υποστούν επεξεργασία χωρίς διακοπές.

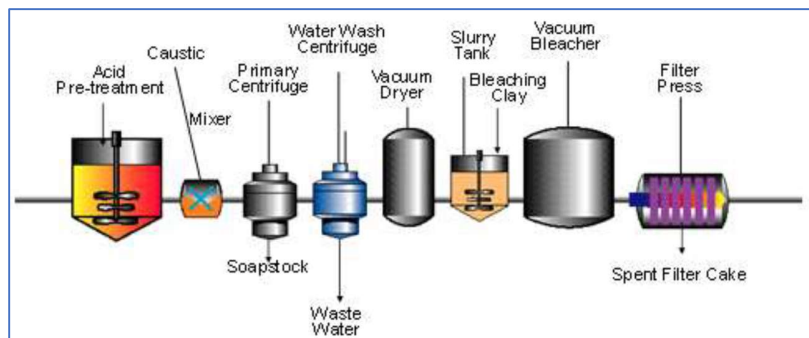
Παρακάτω παρουσιάζεται η διάταξη μίας εγκατάστασης συνεχούς λειτουργίας αποχρωματισμού προσρόφησης. Μία ροή εξουδετερωμένου ξηρού ελαίου εμπλουτίζεται συνεχώς με αποχρωστική γη προτού εισέλθει στο επάνω τμήμα (A) της διάταξης αποχρωματισμού. Υπάρχει συνεχής παροχή ατμού, ώστε να απομακρύνεται σταδιακά και συνεχώς η υγρασία. Πραγματοποιείται έτσι καλή και έντονη ανάμιξη μεταξύ ελαίου και προσροφητικού υλικού και το μίγμα τείνει να ρέει στο κάτω διαμέρισμα της διάταξης (B) πάνω και κάτω από έναν αριθμό κάθετων διαφραγμάτων με την παροχή ενός δεύτερου ρεύματος ατμού (sparge steam) αυξάνοντας έτσι την απόδοση επαφής των υλικών και του αποχρωστικού αποτελέσματος. Έλαιο ή μίγμα ελαίου και αποχρωστικού υλικού μπορεί να ανακυκλωθεί στο σημείο τροφοδοσίας της αποχρωστικής γης (c) για μεγαλύτερη απόδοση της διεργασίας. Τέλος το έλαιο αντλείται μέσω κατάλληλου φίλτρου σε επόμενο στάδιο της διεργασίας του εξευγενισμού. Η προαναφερθείσα διάταξη ονομάζεται “De Smet” και αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα διάταξης συνεχούς λειτουργίας αποχρωματισμού προσρόφησης.^{[25],[28]}



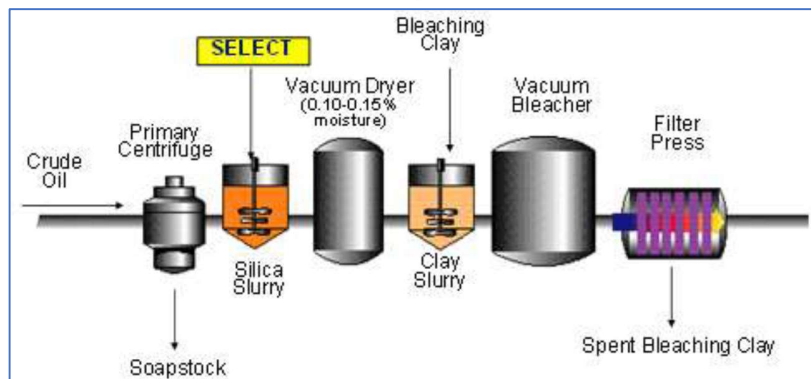
Σχήμα 30 και 31: Συνεχής λειτουργία αποχρωματισμού προσρόφησης, Από (GARY R. LIST. ‘Bleaching and Purifying Fats and Oils: Theory and Practice’, 2nd Edition, AOCS Press, Urbana, Illinois, 2009).

13.3 Πρακτικές Αποχρωματισμού στη Βιομηχανία

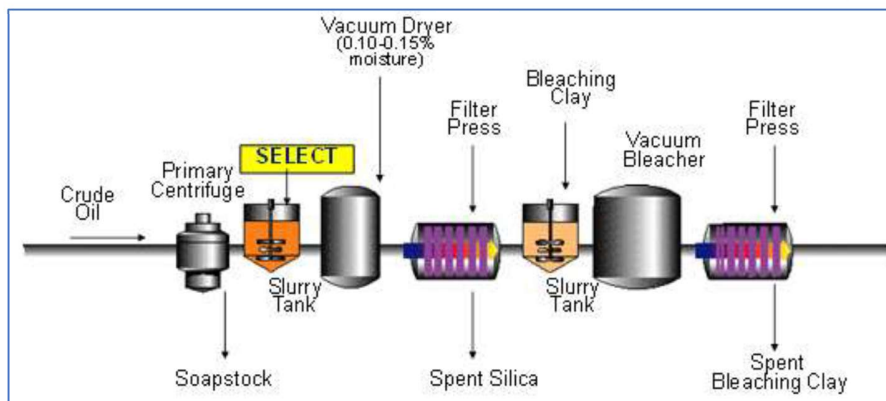
Στα παρακάτω σχήματα 32-36 παρουσιάζονται ορισμένες πρακτικές του αποχρωματισμού που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανική κλίμακα. Σε αυτές περιλαμβάνονται η συμβατική συνεχής λειτουργία αποχρωματισμού, ο αποχρωματισμός με τη χρήση εμπορικών αποχρωστικών γαιών και silica μαζί, με τη χρήση συστήματος αντίθετου ρεύματος (countercurrent bleaching system) και τέλος η διάταξη αποχρωματισμού με ανακυκλοφορία (double pass).^[49]



Σχήμα 32: Συνεχής λειτουργία αποχρωματισμού προσρόφησης, Από (DAVID D. BROOKS, ROBERTO BERBESI, ALLAN S. HODGSON, 'Optimization of Bleaching Process', AOCS Lipid Library, 2021)

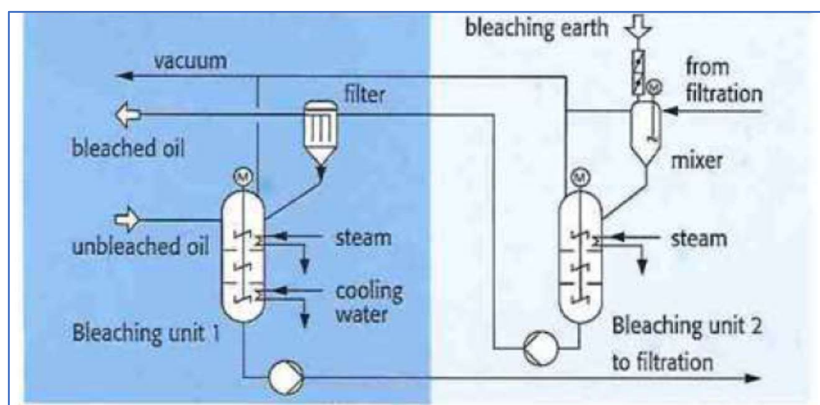


Σχήμα 33: Αποχρωματισμός με αποχρωστικές γαίες και silica με κοινό στάδιο φιλτραρίσματος, Από (DAVID D. BROOKS, ROBERTO BERBESI, ALLAN S. HODGSON, 'Optimization of Bleaching Process', AOCS Lipid Library, 2021)



Σχήμα 34: Αποχρωματισμός με αποχρωστικές γαίες και silica με δύο ξεχωριστά στάδια φιλτραρίσματος, Από (DAVID D. BROOKS, ROBERTO BERBESI, ALLAN S. HODGSON, 'Optimization of Bleaching Process', AOCS Lipid Library, 2021)

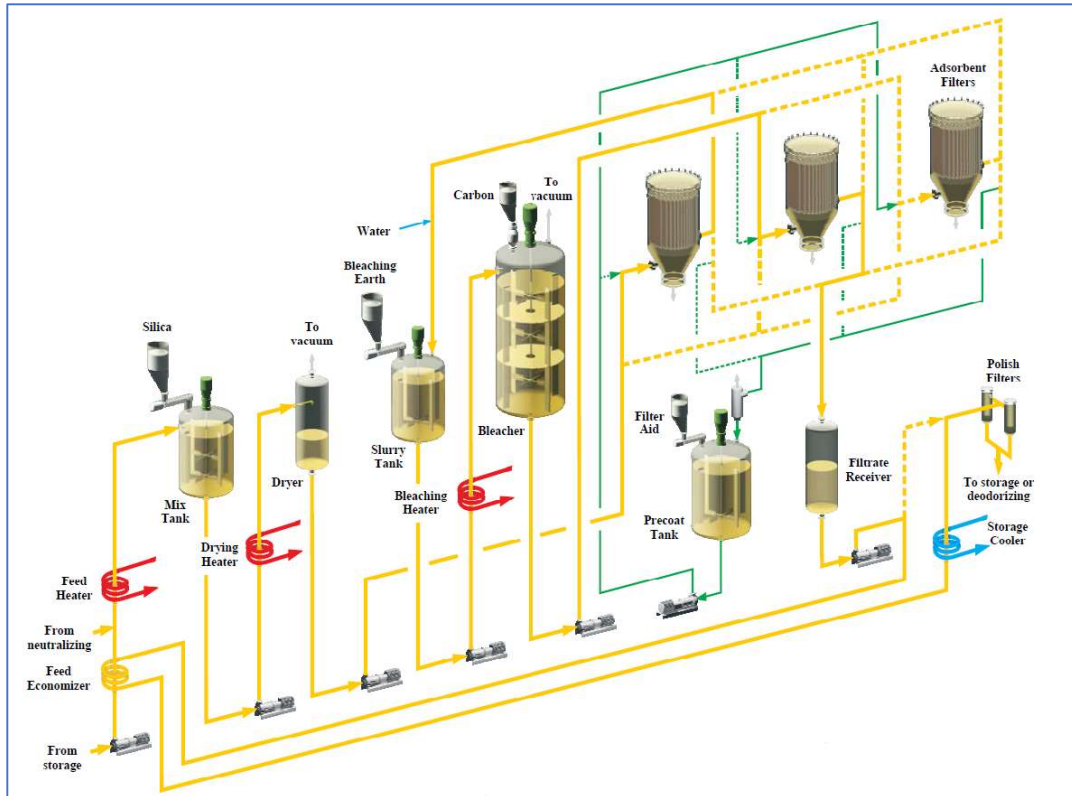
Η πρακτική αποχρωματισμού με τη χρήση συστήματος αντίθετου ρεύματος περιλαμβάνει δύο στάδια αποχρωματισμού. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει τον αποχρωματισμό μη αποχρωματισμένου φυτικού ελαίου με αποχρωστικές γαίες που έχουν επαναχρησιμοποιηθεί μία φορά. Έπειτα το μερικώς αποχρωματισμένο έλαιο μεταφέρεται σε μία δεύτερη διάταξη αποχρωματισμού, όπου επεξεργάζεται με “καινούριο” αποχρωστικό υλικό, ώστε να απομακρυνθεί η μέγιστη ποσότητα χρωστικών, λοιπών συστατικών και άλλων προσμίξεων^[49].



Σχήμα 35: Αποχρωματισμός με σύστημα αντίθετου ρεύματος, Από (DAVID D. BROOKS, ROBERTO BERBESI, ALLAN S. HODGSON, 'Optimization of Bleaching Process', AOCS Lipid Library, 2021)

Η πρακτική αποχρωματισμού “double pass” περιλαμβάνει την προκατεργασία του φυτικού ελαίου με αποχρωστικό υλικό πυριτίου (silica) με στόχο την απομάκρυνση ποσότητας σαπώνων και φωσφολιπιδίων από το έλαιο. Στη συνέχεια το έλαιο ξηραίνεται και έπειτα έρχεται σε επαφή με ένα στρώμα χρησιμοποιημένης αποχρωστικής γης, οπότε το μίγμα μεταφέρεται στο πρώτο φίλτρο προσροφητικού υλικού (1st pass, bleacher), ώστε να απομακρυνθεί ποσότητα χρωστικών και να κατακρατηθεί η ποσότητα silica μαζί με τις κατακρατούμενες προσμίξεις που χρησιμοποιήθηκε κατά την προκατεργασία. Η παρουσία υγρασίας και αέρα ελαχιστοποιείται με τη χρήση ειδικά διαμορφωμένης ατμόσφαιρας κενού. Το έλαιο διαχωρίζεται από το αποχρωστικό υλικό εντός του λευκαντή- φίλτρου (bleacher) και μεταφέρεται στο δεύτερο φίλτρο προσροφητικού υλικού (2nd pass, bleacher). Η προκατεργασία με silica και η διπλή αυτή επαφή, που επιτυγχάνεται με τη χρήση δύο κύριων σταδίων αποχρωματισμού, συμβάλλει στη μείωση της κατανάλωσης αποχρωστικών υλικών και της απώλειας ελαίου λόγω κατακράτησης στο αποχρωστικό υλικό σε ποσοστό έως και 30%. Το πλήρως αποχρωματισμένο έλαιο παραλαμβάνεται μετά το διαχωρισμό του από την αποχρωστική γη. Μετά το πέρας του αποχρωματισμού, το έλαιο είτε ψύχεται και αποθηκεύεται είτε μεταφέρεται στη διάταξη του επόμενου σταδίου του εξευγενισμού που είναι η απόσπηση. Αναφέρεται ακόμα ότι η διάταξη είναι εξοπλισμένη με τρία φίλτρα για το διαχωρισμό των αποχρωστικών υλικών, τα οποία όμως δεν χρησιμοποιούνται παράλληλα. Πιο συγκεκριμένα, όταν γίνεται χρήση ενός ή και δύο φίλτρων για τον διαχωρισμό των αποχρωστικών υλικών, το τρίτο φίλτρο χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό του αποχρωστικού silica, το οποίο είναι διαθέσιμο για την προσθήκη του σε νέο

κύκλο αποχρωματισμού. Η εναλλαγή της χρήσης των φίλτρων μπορεί να πραγματοποιηθεί με την επιβολή υψηλής πίεσης ή με την πάροδο του χρόνου^{[49],[50]}.



Σχήμα 36: Αποχρωματισμός με σύστημα διπλής επαφής (double pass), Από (DAVID D. BROOKS, ROBERTO BERBESI, ALLAN S. HODGSON, 'Optimization of Bleaching Process', AOCS Lipid Library, 2021)

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

14. Πειραματικό Μέρος

14.1 Σκοπός

Η παρούσα μελέτη περιλαμβάνει την αξιολόγηση της διεργασίας του αποχρωματισμού για διαφορετικούς τύπους φυτικών ελαίων με τη χρήση εμπορικών αποχρωστικών γαιών. Βασικός στόχος είναι η εξαγωγή κινητικών προσρόφησης των χρωστικών της χλωροφύλλης και των καροτινοειδών, ώστε να εκτιμηθεί η προσροφητική ικανότητα των αποχρωστικών υλικών. Η απόδοση της διεργασίας κρίνεται με βάση την απομάκρυνση χλωροφυλλών και καροτινοειδών με τη χρήση κινητικών μοντέλων για τις χρωστικές αυτές.

Συμπληρωματικά εξετάσθηκε η μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων (PV), η μεταβολή του ολικού και του μερικού χρώματος και η ύπαρξη σαπώνων στα αρχικά και τελικά δείγματα ελαίων. Ακόμα διερευνήθηκε η επίδραση των προσροφητικών υλικών στην οξύτητα των ελαίων. Γίνεται ιδιαίτερη αναφορά σε αυτήν την παράμετρο, καθώς η χρήση ενεργοποιημένων αποχρωστικών γαιών συμβάλλει στην αύξηση της οξύτητας του λιπαρού μετά το πέρας του αποχρωματισμού. Επίσης εκτιμάται η απώλεια του λιπαρού λόγω συγκράτησής του στην αποχρωστική γαία. Στη συνέχεια διαχωρίζεται το κατακρατούμενο έλαιο από τη γαία, παραλαμβάνεται η γαία σε ξηρή στερεή μορφή και μετράται η οξύτητά της (pH). Τέλος εξετάζεται και η μεταβολή της συγκέντρωσης ιχνών μετάλλων, όπως Mg, Mn, Cu και Fe ανάμεσα στα αρχικά και αποχρωματισμένα δείγματα ελαίων.

Ακόμα γίνεται προσπάθεια εκτίμησης του τύπου προσρόφησης (φυσική ρόφηση ή χημειορόφηση) με βάση ορισμένα μοντέλα προσρόφησης. Τέλος επιλέγεται διαφορετική δοσολογία αποχρωστικής γης και ελέγχεται κατά πόσο η παράμετρος αυτή επιδρά στο αποχρωστικό αποτέλεσμα.

Έτσι με βάση τα παραπάνω εξετάζεται από πολλά σημεία η διεργασία του αποχρωματισμού, επιλέγεται το κατάλληλο αποχρωστικό υλικό για κάθε δείγμα ελαίου που παραλήφθηκε ως πρώτη ύλη με βάση το αποχρωστικό αποτέλεσμα της διεργασίας και την ποιότητα του αποχρωματισμένου ελαίου, γίνεται προσπάθεια αξιολόγησης του τύπου προσρόφησης για τον αποχρωματισμό του κάθε φυτικού ελαίου και εξετάζεται η δυνατότητα προσρόφησης ιχνών μετάλλων στο αποχρωστικό υλικό.

14.2 Υλικά και Συσκευές

14.2.1 Υλικά

Τα φυτικά έλαια που χρησιμοποιήθηκαν είναι το κραμβέλαιο, το πυρηνέλαιο, το αραβοσιτέλαιο, το ηλιέλαιο και το ελαιόλαδο και δόθηκαν από την ελληνική ελαιουργική βιομηχανία 'ΜΙΝΕΡΒΑ' και 'ΣΟΓΙΑ ΕΛΛΑΣ'. Τα δείγματα αυτά των φυτικών ελαίων είναι εξουδετερωμένα, αλλά όχι σίγουρα εκπλυμένα.

Μελετήθηκαν στο σύνολο πέντε διαφορετικά είδη φυτικών ελαίων. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες κραμβέλαιο, πυρηνέλαιο, αραβοσιτέλαιο, ηλιέλαιο και ελαιόλαδο Lampante. Το κραμβέλαιο και το πυρηνέλαιο είναι σκουρόχρωμα έλαια με σημαντική περιεκτικότητα και στους δύο τύπους χρωστικών. Αυτοί οι δύο τύποι ελαίων

παρουσιάζουν δυσκολίες κατά το στάδιο του αποχρωματισμού. Το αραβοσιτέλαιο και το ηλιέλαιο είναι πιο ανοικτόχρωμα έλαια, πορτοκαλί και κίτρινου χρώματος αντίστοιχα, με σημαντική περιεκτικότητα σε καροτινοειδή. Τέλος το ελαιόλαδο αποτελεί ίσως και το σημαντικότερο εδώδιμο φυτικό λιπαρό με σημαντική περιεκτικότητα σε χλωροφύλλες.

Στα υλικά, που δοκιμάστηκαν, περιέχονται τα Tonsil και AMCOL που δόθηκαν και πάλι από την ελαιουργική βιομηχανία 'MINERVA' και τα Supreme B81 και Perform 4000 που δόθηκαν από την εταιρεία 'OILCHEM'. Ακόμα εξετάστηκαν δύο ακόμα εμπορικά είδη αποχρωστικών υλικών άγνωστης σύστασης που προσφέρθηκαν από τη 'ΣΟΦΙΑ ΕΛΛΑΣ'. Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι συστάσεις των τεσσάρων πρώτων αποχρωστικών-προσοφνητικών υλικών.

Πίνακας 8: Χημική σύσταση Tonsil

Αποχρωστικό Tonsil	
Παρασκευαστής: Γερμανική εταιρεία 'SUD-CHEMIE AG'	
Χημική Ανάλυση (% ξηρό δείγμα, 105 °C)	
SiO ₂	73,45
Al ₂ O ₃	11,80
Fe ₂ O ₃	3,63
TiO ₂	0,54
MgO	1,50
CaO	1,33
Na ₂ O	0,22
K ₂ O	1,06
SO ₃	0,14
CO ₂	ίχνη

Δεν βρέθηκαν περισσότερες πληροφορίες για τη σύσταση του αποχρωστικού υλικού Tonsil.

(Από ΣΟΦΙΑ Κ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ, 'Αποχρωματισμός Βαμβακέλαιου', Διπλωματική Εργασία ΕΜΠ, Αθήνα, 1996, σελίδα 174)

Πίνακας 9: Χημική σύσταση AMCOL

Αποχρωστικό AMCOL	
Χημική Ανάλυση (% ξηρό δείγμα, 110 °C)	
SiO ₂	73,29
Al ₂ O ₃	5,40
TiO ₂	2,31
Fe ₂ O ₃	1,36
K ₂ O	0,55
MgO	0,19
Na ₂ O	0,18
CaO	0,12
CO ₂	ίχνη

Δεν βρέθηκαν περισσότερες πληροφορίες για τη σύσταση του αποχρωστικού υλικού AMCOL. Ο παραπάνω πίνακας περιλαμβάνει μέρος της σύστασης του υλικού.

(Από Research Gate, 'Composition of the Raw Bentonite and the Activated Bleaching Earth, Accessed 02.01.2022)

Πίνακας 10: Χημική σύσταση Supreme B81

Αποχρωστικό Supreme B81	
Παρασκευαστής: 'Oil- Dri'	
Χημική Ανάλυση (% ξηρό δείγμα, 105 °C)	
SiO ₂	70,0
Al ₂ O ₃	13,0
MgO	7,0
Fe ₂ O ₃	5,0
CaO	2,0
K ₂ O	1,5
Ίχνη Μετάλλων	1,0
S	0,3
Na ₂ O	0,2
Χαρακτηριστικές Ιδιότητες	
Υγρασία (105 °C), Wt %	15,0
pH (5% στερεό σε απιονισμένο νερό)	4,2
Φαινόμενη Πυκνότητα	43 lbs./ft ³ 689 g/L
Μέγεθος σωματιδίων (U.S. standard, 325 mesh)	77

(Από Supreme B81, Technical Data Sheet, Oil- Dri)

Πίνακας 11: Χημική σύσταση Perform 4000

Αποχρωστικό Perform 4000	
Παρασκευαστής: 'Oil- Dri'	
Χημική Ανάλυση (% ξηρό δείγμα, 105 °C)	
SiO ₂	69,0
Al ₂ O ₃	13,0
MgO	7,0
Fe ₂ O ₃	5,0
CaO	2,0
K ₂ O	1,5
S	1,3
Ίχνη Μετάλλων	1,0
Na ₂ O	0,2
Χαρακτηριστικές Ιδιότητες	
Υγρασία (105 °C), Wt %	10,0
pH (5% στερεό σε απιονισμένο νερό)	2,8
Φαινόμενη Πυκνότητα	42 lbs./ft ³ 673 g/L
Μέγεθος σωματιδίων (U.S. standard, 325 mesh)	77

(Από Perform 4000, Technical Data Sheet, Oil- Dri)

14.2.2 Όργανα και συσκευές

- Αναδευτήρας (IKA – WERK) της JANKE & KUNKEL
- Αναλυτικός ζυγός δύο δεκαδικών ψηφίων Precisa Series 620C
- Αναλυτικός ζυγός τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων Presica XT 220A
- Αντλία κενού/ KIF LAB LABOPORT
- Ξηραντήρας (Κορεσμένο $Mg(NO_3)_2$ RH 53%)
- Υδατόλουτρο (GFL 1083, Labortechnik GmbH, Burgwedel, Germany)
- Φασματοφωτόμετρο Hitachi U29000
- Φούρνος 105 °C
- Φυγόκεντρος HERAEUS MEGAFUGE 16R, Centrifuge/ Thermo Scientific
- Φυγόκεντρος Hettich/ UNIVERSAL II
- Χρωματόμετρο Minolta CR-200 (Minolta Co., Chuo- Ku, Osaka, Japan)
- ICP-OES, 7000 DV, Perkin Elmer
- Microwave digestion, START D, Milestone
- pH-μετρο 340i/SET 2A30 – 101T Clarkson Laboratory & Supply Inc., Germany)
- Εργαστηριακά σκεύη κοινής χρήσης:
 - ❖ Βραστήρας Rohnson
 - ❖ Δοκιμαστικοί σωλήνες
 - ❖ Θερμόμετρο
 - ❖ Κυψελίδες (High Precision Cell)/ Hellma Analytics/ 1 και 10 mm
 - ❖ Ογκομετρικές Φιάλες
 - ❖ Ποτήρια ζέσεως
 - ❖ Σιφώνια 5 και 10 mL
 - ❖ Υάλινα Μπουκάλια
 - ❖ Χωνευτήριο
 - ❖ Microwave Vessels

14.3 Σχεδιασμός Πειραμάτων

Εξετάζεται ο αποχρωματισμός προσρόφησης πέντε ειδών φυτικών ελαίων με διάφορα αποχρωστικά υλικά. Στους τύπους φυτικών ελαίων που μελετήθηκαν, περιλαμβάνονται το κραμβέλαιο, το πυρηνέλαιο, το αραβοσιτέλαιο, το ηλιέλαιο και το ελαιόλαδο και τα προσροφητικά υλικά είναι συμβατικά αποχρωστικά του εμπορίου. Η πρώτη σειρά πειραμάτων περιλαμβάνει δοκιμές αποχρωματισμού των δειγμάτων ελαίων με προσθήκη συγκεκριμένης ποσότητας αποχρωστικών γαιών. Δείγματα κραμβέλαιου, πυρηνέλαιου, αραβοσιτέλαιου και ηλιέλαιου αποχρωματίζονται με τα έξι υλικά (α_1 έως α_6) και δείγματα ελαιόλαδου αποχρωματίζονται με τέσσερα από τα έξι υλικά (α_1 έως α_4). Η σειρά αυτή πειραμάτων είναι απαραίτητη, ώστε να πραγματοποιηθεί σύγκριση των υλικών αυτών ως προς το αποχρωστικό αποτέλεσμα, τη σταθερότητα του αποχρωματισμένου ελαίου και τις υπόλοιπες ποιοτικές παραμέτρους του ελαίου. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 12: Αποχρωστικά Υλικά

α/α	Αποχρωστικά Υλικά
α1	AMCOL
α2	Tonsil
α3	Supreme B81
α4	Perform 4000
α5	Εμπορικό Δείγμα 1
α6	Εμπορικό Δείγμα 2

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων περιλαμβάνει τον αποχρωματισμό δειγμάτων κραμβέλαιου και πυρηνέλαιου με προσθήκη διαφορετικών ποσοτήτων του ίδιου αποχρωστικού υλικού (α₁). Έτσι εξετάζεται η επίδραση της δοσολογίας του υλικού ως προς το αποχρωστικό αποτέλεσμα και τις υπόλοιπες παραμέτρους όπως και στην πρώτη σειρά πειραμάτων.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζεται αναλυτικά ο σχεδιασμός της 1^{ης} και 2^{ης} σειράς πειραμάτων.

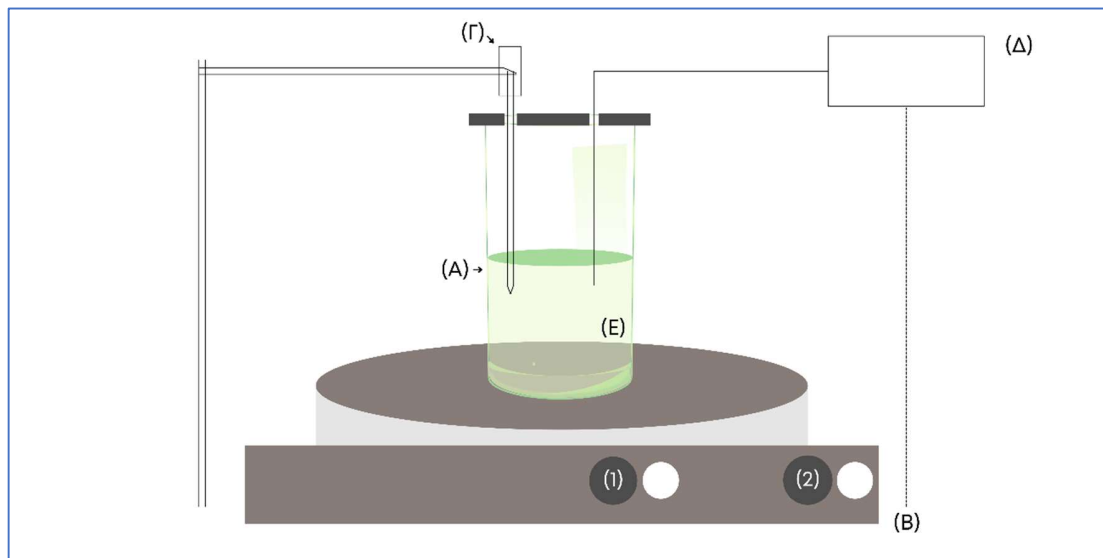
Πίνακας 13: Σχεδιασμός 1^{ης} σειράς Πειραμάτων

Τύπος Ελαίου	Κινητική Χλωροφυλλών	Κινητική Καροτινοειδών	Αποχρωστικά Υλικά	Ποσότητα Αποχρωστικού
Κραμβέλαιο	✓	✓	Tonsil, AMCOL, Supreme B81, Perform 4000, Εμπορικό Δείγμα 1, Εμπορικό Δείγμα 2	2% κ.β.
Πυρηνέλαιο	✓	✓		
Αραβοσιτέλαιο		✓		
Ηλιέλαιο		✓		
Ελαιόλαδο Lampante	✓		Tonsil, AMCOL, Supreme B81, Perform 4000	

Πίνακας 14: Σχεδιασμός 2^{ης} σειράς Πειραμάτων

Τύπος Ελαίου	Κινητική Χλωροφυλλών	Κινητική Καροτινοειδών	Αποχρωστικό Υλικό	Ποσότητα Αποχρωστικού
Κραμβέλαιο	✓	✓	AMCOL	1, 3, 4% κ.β.
Πυρηνέλαιο	✓	✓	AMCOL	

14.4 Πειραματική Διαδικασία Αποχρωματισμού



Εικόνα 9: Πειραματική Διάταξη Αποχρωματισμού

(A): ποτήρι ζέσεως 500 mL, (B): ηλεκτρικός αναδευτήρας, (1): ρύθμιση θερμοκρασίας, (2): ρύθμιση ανάδευσης, (Γ): θερμοστοιχείο, (Δ): στάδιο προσθήκης αποχρωστικής γης, (E): φυτικό έλαιο που προστίθεται στο ποτήρι ζέσεως.

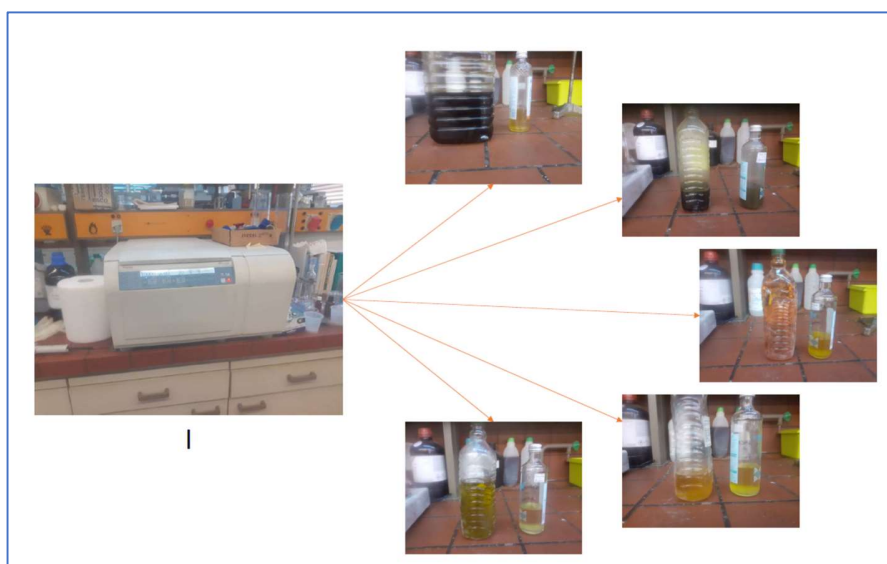
Αρχικά ζυγίζεται ποσότητα ουδέτερου φυτικού ελαίου στην κλίμακα των 200 g και μεταφέρονται σε ποτήρι ζέσεως των 500 mL (A). Ακόμα ζυγίζεται αποχρωστικό υλικό, το οποίο είναι ίσο με το 2% της ποσότητας του ελαίου που έχει ζυγιστεί. Το ποτήρι ζέσεως καλύπτεται, προθερμαίνεται σταδιακά (1) και τοποθετείται σε ηλεκτρικό αναδευτήρα (stirrer B) έως ότου η ένδειξη του θερμοστοιχείου (Γ) δείξει 85 °C υπό ανάδευση. Η ρύθμιση της ανάδευσης ορίζεται στα 500 rpm (2), αλλά στην πορεία της διεργασίας μειώνεται, ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες του ελαίου. Μόλις τελειώσει η προθέρμανση και η τιμή της θερμοκρασίας σταθεροποιηθεί στους 85 °C, τότε πραγματοποιείται η προσθήκη της προζυγισμένης ποσότητας αποχρωστικής γης (Δ) στον όγκο του ελαίου εντός του ποτηριού ζέσεως (E), οπότε και ξεκινά η διεργασία του αποχρωματισμού.

Η ένταση της ανάδευσης εκτιμάται με βάση την ταχύτητα, η οποία μεταβάλλεται στο εύρος 400- 500 rpm ανάλογα με την ποσότητα του ελαίου που παραμένει εντός του ποτηριού ζέσεως, ώστε να επιτευχθεί καλή ανάμιξη του μίγματος ελαίου και αποχρωστικού υλικού και παράλληλα να μην κατακάθεται έλαιο στον πυθμένα ή να εκτινάσσεται στα τοιχώματα του ποτηριού ζέσεως.



Σχήμα 37: Στάδια Πειραμάτων (1)

Ανά τακτά χρονικά διαστήματα και πιο συγκεκριμένα ανά 5 min έως τα 50 min, σταματά για λίγο η ανάδευση και παραλαμβάνονται 7 mL μίγματος ελαίου και αποχρωστικής γης από το ποτήρι ζέσεως, τα οποία στη συνέχεια μεταφέρονται σε μικρό και προζυγισμένο σωλήνα φυγόκεντρου (Z₁: παράδειγμα δείγματος πυρηνέλαιου πριν τη φυγοκέντρωση). Αυτό το στάδιο είναι σημαντικό, ώστε να διαχωριστεί το αποχρωστικό υλικό από τον όγκο του ελαίου. Η φυγοκέντρωση (H) αυτή πραγματοποιείται για 10 min για τα δείγματα ελαίων για διαφορετικούς χρόνους αποχρωματισμού (Z₂: παράδειγμα δείγματος πυρηνέλαιου μετά τη φυγοκέντρωση) και ένα ακόμα για το αρχικό δείγμα του ελαίου μαζί με την αντίστοιχη ποσότητα 2% αποχρωστικού. Στη συνέχεια ενεργοποιείται και πάλι η ανάδευση και η διεργασία του αποχρωματισμού συνεχίζεται μέχρι τα 50 min από τη στιγμή της προσθήκης του αποχρωστικού υλικού.



Σχήμα 38: Στάδια Πειραμάτων (2)/ Παρουσίαση αρχικών και αποχρωματισμένων ελαίων

Μετά το πέρας της διεργασίας, το ποτήρι ζέσεως αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα το μίγμα ελαίου και αποχρωστικού φυγοκεντρείται σε 4500 rpm για 15 min (I), ώστε να παραληφθεί η ποσότητα του τελικού αποχρωματισμένου ελαίου, η οποία εν τέλει αποθηκεύεται σε καλά πλυμένους γυάλινους φορείς και σε σκιερό μέρος. Το ποτήρι

ζέσεως με την περισσευούμενη ποσότητα αποχρωστικής γης που έχει κατακαθίσει στον πυθμένα του πωματίζεται και αποθηκεύεται. Παραπάνω παρουσιάζονται ενδεικτικά τα πέντε δείγματα ελαίων που έχουνε παραληφθεί ως πρώτη ύλη για τη διεργασία, καθώς και με αντίστοιχα αποχρωματισμένα δείγματα για κάθε τύπο ελαίου (κραμβέλαιο, πυρηνέλαιο, αραβοσιτέλαιο, ηλιέλαιο και ελαιόλαδο αντίστοιχα).

Τα έντεκα δείγματα ελαίων στους μικρούς σωλήνες φυγόκεντρου έχουν διαχωριστεί από το αποχρωστικό υλικό, έπειτα ζυγίζονται εκ νέου και στη συνέχεια χρησιμοποιούνται για να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των χρωστικών της χλωροφύλλης και των καροτινοειδών για τους διαφορετικούς χρόνους αποχρωματισμού. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση φωτόμετρου (Θ). Για τη μέτρηση της χλωροφύλλης μικρή ποσότητα ελαίου τοποθετείται σε κυψελίδα 1 cm ή 1 mm ανάλογα με την ένταση του χρώματος του δείγματος του ελαίου. Για τη μέτρηση των καροτινοειδών πρώτα πραγματοποιείται αραιώση και πιο συγκεκριμένα παραλαμβάνονται 3 έως 5 g ελαίου και αραιώνονται με κυκλοεξάνιο σε ογκομετρική φιάλη των 10 mL έως τη χαραγή. Η επιλογή της ποσότητας του ελαίου που θα αραιωθεί είναι ίδια για όλα τα δείγματα που έχουνε παραληφθεί στους διαφορετικούς χρόνους αποχρωματισμού. Μετά την αραιώση πραγματοποιείται και πάλι μέτρηση στο φωτόμετρο. Η φωτομέτρηση για τη χλωροφύλλη γίνεται στα 670 nm, ενώ για τα καροτινοειδή στα 470 nm. Έτσι μπορεί να εκτιμηθεί η ποσότητα των χρωστικών στο έλαιο με βάση τις παρακάτω μετρήσεις. Γίνεται ιδιαίτερη αναφορά στο γεγονός ότι ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των χλωροφυλλών δεν προϋποθέτει την αραιώση του δείγματος με κάποιο οργανικό διαλύτη σε αντίθεση με τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των καροτινοειδών για τον οποίο έχει οριστεί ως απαραίτητη η αραιώση του δείγματος με κυκλοεξάνιο πριν από το στάδιο της φωτομέτρησης.

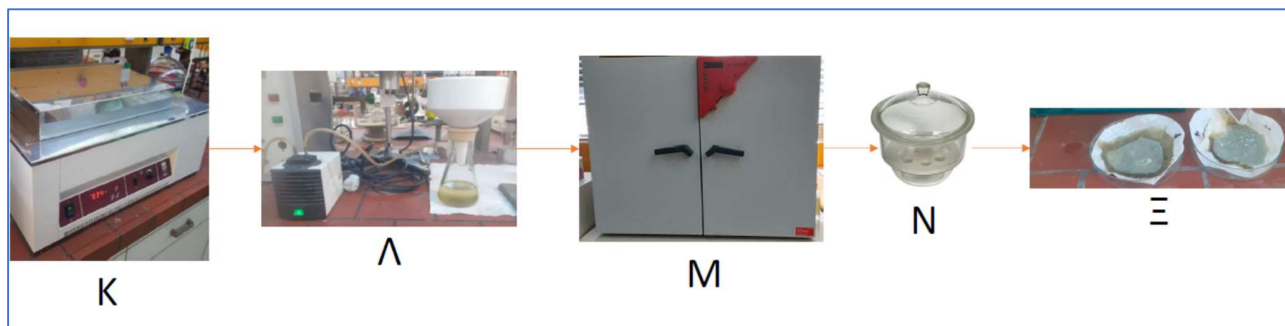
Τέλος, απομακρύνεται το περισσευούμενο έλαιο από τους μικρούς σωλήνες με αποτέλεσμα να παραμείνει στο κάτω μέρος η αποχρωστική γη που είχε διαχωριστεί από τον κύριο όγκο του ελαίου κατά το προηγούμενο στάδιο της φυγόκεντρωσης (Η).

Η διεργασία του αποχρωματισμού γίνεται με πρώτη ύλη πέντε δείγματα ελαίου (5) και έξι δείγματα αποχρωστικών γαιών (6). Αναφέρεται και πάλι ότι τα δείγματα κραμβέλαιου, πυρηνέλαιου, αραβοσιτέλαιου και ηλιέλαιου επεξεργάζονται και με τις έξι αποχρωστικές γαίες 2% και τα δείγματα ελαιόλαδου επεξεργάζονται με τέσσερις αποχρωστικές γαίες 2%. Ακόμα δείγματα κραμβέλαιου και πυρηνέλαιου επεξεργάζονται με ένα αποχρωστικό υλικό δοσολογίας 1, 3 και 4% επίσης ^{[22],[51]-[60]}.

Παραλαβή γαίας και μέτρηση pH

Παραλαμβάνονται από το πωματισμένο ποτήρι ζέσεως με την ποσότητα αποχρωστικού υλικού. Η επιλογή γίνεται για τα πειράματα με τις καλύτερες αποδόσεις αποχρωματισμού. Στόχος είναι να παραληφθεί η αποχρωστική γη, ώστε να μετρηθεί το pH της και να συγκριθεί με το pH που είχε αρχικά πριν προστεθεί στο στάδιο της διεργασίας. Αρχικά προθερμαίνεται νερό στους 60 °C και προστίθεται στο ποτήρι ζέσεως. Το νερό έρχεται σε επαφή με την αποχρωστική και μετά από 5- 10 min επαφής, το νερό απομακρύνεται με ποσότητα του μηχανικά

κατακρατούμενου ελαίου στη γη. Στη συνέχεια προστίθενται έως 40 mL κυκλοεξάνιου και το ποτήρι ζέσεως μεταφέρεται σε υδατόλουτρο (Κ) για 10 min με ένδειξη στους 55 °C.



Σχήμα 39: Στάδια Πειραμάτων (3)

Ακολουθεί διήθηση υπό κενό (Λ), οπότε και παραλαμβάνεται ποσότητα της αποχρωστικής γης σε διηθητικό χαρτί. Η ποσότητα αυτή ξηραίνεται στους 70 °C σε φούρνο (Μ), την επόμενη ημέρα παραλαμβάνεται και το διηθητικό χαρτί με το υλικό μεταφέρεται σε υάλινο ξηραντήρα (Ν) για 15 min. Τέλος παραλαμβάνεται το αποχρωστικό υλικό (Ξ) και ποσότητα αυτού χρησιμοποιείται, ώστε να μετρηθεί το pH του. Πιο συγκεκριμένα παραλαμβάνεται 1 g υλικού εντός ποτηριού ζέσεως των 25 mL, προστίθενται σε αυτό 19 g απιονισμένου νερού (5% στερεό σε απιονισμένο νερό), ακολουθεί καλή ανάδευση για 2 min και μετράται το pH. Η μέτρηση αυτή πραγματοποιείται με όργανο μέτρησης pH.

14.5 Προσδιορισμοί

14.5.1 Προσδιορισμός συγκέντρωσης χρωστικών

Οι συγκεντρώσεις των χρωστικών των χλωροφυλλών και των καροτινοειδών υπολογίζεται ως εξής.

$$C \text{ (Total chlorophylls)} = A(670) * \frac{10^6}{613 * 100 * d}$$

$$C \text{ (Total Carotenoids)} = A(470) * \frac{10^6}{2000 * 100 * d}$$

, όπου d το πλάτος της κυψελίδας στην οποία τοποθετείται το δείγμα, A_{670} : η απορρόφηση στα 670 nm για τη μέτρηση της χλωροφύλλης και A_{470} : η απορρόφηση στα 470 nm για τη μέτρηση των καροτινοειδών.

14.5.2 Απόδοση σταδίου αποχρωματισμού

Η αποτελεσματικότητα της διεργασίας του αποχρωματισμού αξιολογείται με βάση τη μείωση των χρωστικών. Η απόδοση του αποχρωματισμού υπολογίζεται με βάση τις συγκεντρώσεις της εκάστοτε χρωστικής στο αρχικό και τελικό αποχρωματισμένο έλαιο ως εξής.

$$\alpha = \frac{ppm(\text{αρχικό}) - ppm(\text{τελικό})}{ppm(\text{αρχικό})}$$

, όπου ppm (αρχικό): η συγκέντρωση της χρωστικής στο αρχικό δείγμα ελαίου και ppm (τελικό): η συγκέντρωση της χρωστικής στο αποχρωματισμένο δείγμα ελαίου.

14.5.3 Απώλεια- Κατακράτηση ελαίου

Η απώλεια ελαίου λόγω κατακράτησης στο προσροφητικό υλικό εκτιμάται με βάση την ποσότητα ελαίου και αποχρωστικής γης στους μικρούς σωλήνες φυγόκεντρου. Υπάρχει και δυνατότητα εκτίμησης της απώλειας με βάση την ποσότητα του τελικού αποχρωματισμένου ελαίου. Παρ' όλα αυτά λόγω πιθανών απωλειών λόγω της πτητικότητας των συστατικών του ελαίου, επιλέγεται να μην εκτιμηθεί με αυτόν τον τρόπο.

Αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα ότι έχουν ληφθεί τρεις σειρές ζυγίσεων όπου η κάθε μία περιλαμβάνει 10 σωλήνες για τους δέκα διαφορετικούς χρόνους αποχρωματισμού, μία για το απόβαρο του σωλήνα (a), μία για τον σωλήνα μαζί με το έλαιο και τη αποχρωστική γη (b) και μία για τον σωλήνα με την αποχρωστική γη καθώς και το κατακρατούμενο έλαιο στο υλικό αυτό (c). Ακόμα είναι γνωστή η αρχική ποσότητα του ελαίου που αποχρωματίζεται (ορίζεται ως e), καθώς και του αποχρωστικού υλικού που προστίθεται (1%,2%,3% ή 4% και ορίζεται ως d). Έτσι η απώλεια ελαίου λόγω μηχανικής κατακράτησης και ισχυρής προσρόφησης ορίζεται ως εξής.

$$\% \text{απώλεια ελαίου} = \left\{ \sum_1^{10} (c - a) - \left(\sum_1^{10} (b - c) * d \right) / (d + e) \right\} / e$$

Ορίζεται ακόμα το ποσοστό του κατακρατούμενου ελαίου ως προς την ποσότητα αποχρωστικής που προστέθηκε ως εξής.

$$\% \text{αναλογία κατακρατούμενου ελαίου και υλικού} = \left\{ \sum_1^{10} (c - a) - \left(\sum_1^{10} (b - c) * d \right) / (d + e) \right\} / d$$

14.5.4 Προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων (PV)

Ο προσδιορισμός του αριθμού υπεροξειδίων είναι σημαντικός για τη διασφάλιση της ποιότητας του φυτικού ελαίου. Πιο συγκεκριμένα εφαρμόστηκε η πρότυπη μέθοδος AOCS (Cd 8-53) με διαλύτη διάλυμα οξικού- χλωροφορμίου (3:2). Η μέθοδος αυτή προσδιορίζει όλα τα συστατικά που οξειδώνουν το ιωδιούχο κάλιο (KI), δηλαδή υπεροξείδια ή άλλα προϊόντα οξείδωσης λιπαρών εκφρασμένα ως meq υπεροξειδίων ανά 1000 g δείγματος.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι διάλυμα οξικού- χλωροφορμίου (3:2), κορεσμένο υδατικό διάλυμα ιωδιούχου καλίου (KI) που ανανεώνεται ανά δύο ημέρες, υδατικό διάλυμα θειοθειικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,01 N και δείκτης αμύλου από διαλυτό άμυλο (1 g αμύλου σε 200 mL νερό).

Σε κωνική φιάλη των 100 mL ζυγίζονται $5 \pm 0,05$ g ελαίου και προστίθενται 30 mL διαλύματος οξικού- χλωροφορμίου. Το μίγμα ανακινείται καλά και στη συνέχεια προστίθενται 0.5 mL από το κορεσμένο διάλυμα KI. Έπειτα η φιάλη ανακινείται έντονα για 1 min και αφήνεται για 5 min σε σκιερό μέρος μακριά από φως και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια προστίθενται στην κωνική 30 mL νερό και περίπου 0,5-1,0 mL δείκτης αμύλου ανάλογα με το είδος του ελαίου. Τέλος ακολουθεί τιτλοδότηση της ελεύθερης ιωδίνης με διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 N έως ότου εξαφανιστεί το μαύρο χρώμα, το οποίο έχει δημιουργηθεί στην υπερκείμενη φάση του νερού- διαλύματος οξικού και χλωροφορμίου.



Εικόνες 10-12: Ανάλυση Υπεροξειδίων για δείγματα κραμβέλαιου, πυρηνέλαιου και ηλιέλαιου αντίστοιχα

Στα πιο ανοικτόχρωμα έλαια είναι πιο εύκολη η παρατήρηση της αλλαγής χρώματος στο ισοδύναμο σημείο της τιτλοδότησης, ενώ στα πιο σκουρόχρωμα έλαια, όπως το πυρηνέλαιο και εν μέρει το κραμβέλαιο θέλει περισσότερη προσοχή από τον αναλυτή. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται και για τυφλό δείγμα.

Ο αριθμός υπεροξειδίων (PV) δίνεται από τον παρακάτω τύπο.

$$PV = \frac{(S - B) * N * 1000}{W} \left(\frac{meq}{1000g} \right)$$

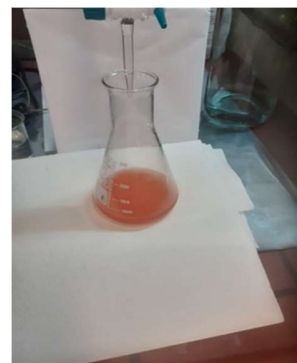
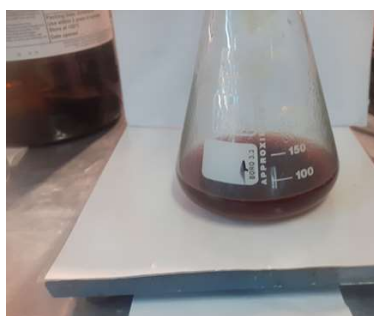
, όπου S: mL διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 N που καταναλώθηκαν κατά την τιτλοδότηση του δείγματος, B: τα mL διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 N που καταναλώθηκαν κατά την τιτλοδότηση του τυφλού δείγματος, N: η κανονικότητα του διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,01) και W: το βάρος του δείγματος σε g.

14.5.5 Προσδιορισμός οξύτητας (% FFA σε ελαϊκό οξύ)

Η οξύτητα μετρήθηκε σύμφωνα με μία παραλλαγή της μεθόδου της AOCS (Ca 5a) και είναι εφαρμόσιμη για όλα τα ακατέργαστα και εξευγενισμένα φυτικά έλαια.

Στα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν περιλαμβάνονται αιθυλική αλκοόλη 95% (C₂H₅OH), διαιθυλαιθέρας (C₂H₅)₂O, διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) 0,1 N και δείκτης φαινολοφθαλείνης (1% κ.β. σε 95% αιθανόλη).

Αρχικά μεταφέρονται 25 mL αιθυλικής αλκοόλης και 25 mL διαιθυλαιθέρα σε κωνική φιάλη των 250 mL. Στη συνέχεια προστίθενται 0,5-1 mL δείκτη φαινολοφθαλείνης και το μίγμα των διαλυτών εξουδετερώνεται με διάλυμα NaOH 0,1 N. Το εξουδετερωμένο πλέον μίγμα των διαλυτών προστίθεται σε άλλη κωνική φιάλη, στην οποία έχει ζυγιστεί ποσότητα 10±0,01 g ελαίου. Ακολουθεί έπειτα τιτλοδότηση με διάλυμα NaOH 0,1 N. Το χρώμα αλλάζει από κίτρινο-πράσινο σε ροζ-κόκκινο και πρέπει να παραμείνει για τουλάχιστον 20 s.



Εικόνες 13-15: Ανάλυση Οξύτητας για δείγματα κραμβέλαιου, πυρηνέλαιου και αραβοσιτέλαιου αντίστοιχα

Το % ποσοστό των ελεύθερων λιπαρών οξέων εκφράζεται ως προς ελαϊκό οξύ και υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο.

$$\%FFA = V * N * \frac{M}{10 * W}$$

, όπου V: τα mL διαλύματος NaOH που καταναλώθηκαν κατά την τιτλοδότηση, N: η κανονικότητα του διαλύματος NaOH (0,1 N), M: το μοριακό βάρος του ελαϊκού οξέος (282,47 g/mol) και W: το βάρος του δείγματος ελαίου που αναλύεται σε g.

14.5.6 Προσδιορισμός- Έλεγχος παρουσίας σαπώνων

Οι σάπωνες μπορούν να προσδιοριστούν και να εκφραστούν ως ελαϊκό νάτριο με τη μέθοδο AOCS (Cc 17-79), η οποία είναι εφαρμόσιμη για αυστηρά εξουδετερωμένα έλαια.

Στα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται, περιλαμβάνονται διάλυμα ακετόνης με 2% νερό, υδατικά διαλύματα HCl 0.005 N για μέτρηση σαπώνων σε αποχρωματισμένο δείγμα ελαίου και 0,5 N για μη αποχρωματισμένο δείγμα ελαίου και υδατικό διάλυμα δείκτη μπλε της βρωμοφαινόλης (0,4% σε νερό).

Αρχικά ζυγίζονται 50 g δείγματος ελαίου και μεταφέρονται σε κωνική φιάλη των 250 mL. Στη συνέχεια προστίθενται 50 mL εξουδετερωμένης ακετόνης μαζί με μπλε δείκτη της

βρωμοφαινόλης. Η ακετόνη εξουδετερώθηκε με ποσότητα διαλύματος HCl μέχρι την εμφάνιση κίτρινου χρώματος. Τέλος ακολουθεί τιτλοδότηση του ελαιοδιαλύματος υπό ανάδευση μέχρι να εξαφανιστεί το πράσινο χρώμα και να εμφανιστεί το αρχικό χρώμα του ελαίου.

Η συγκέντρωση των σαπώνων στο δείγμα ελαίου εκφράζεται σε ppm ελαϊκού νατρίου και υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο.

$$\text{Σάπωνες (ppm)} = V * N * \frac{M}{W}$$

, όπου V: τα mL διαλύματος HCl που καταναλώθηκαν κατά την τιτλοδότηση, N: η κανονικότητα του διαλύματος HCl (0,5 ή 0,005 N ανάλογα με τον τύπο του δείγματος ελαίου), M: μοριακό βάρος ελαϊκού νατρίου και W: το βάρος του δείγματος ελαίου σε g.

14.5.7 Προσδιορισμός ολικού και μερικού χρώματος

Το χρώμα των δειγμάτων ελαίων προσδιορίζεται με τη χρήση του χρωματόμετρου Minolta CR/200 σύμφωνα με την κλίμακα CIELAB.



Εικόνα 16: Χρωματόμετρο Minolta CR/200

Πιο συγκεκριμένα με αυτή τη μέθοδο προσδιορίζεται η ένταση του ολικού χρώματος του ελαίου (E) με βάση τον παρακάτω τύπο.

$$E = \sqrt{L^2 + a^2 + b^2}$$

, όπου L: η τιμή της φωτεινότητας και a,b: οι συνιστώσες χρώματος.

Η μεταβολή του ολικού χρώματος ΔE υπολογίζεται με βάση τον παρακάτω τύπο.

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2}$$

, όπου L: η τιμή της φωτεινότητας και a,b: οι συνιστώσες χρώματος του αποχρωματισμένου ελαίου και L₀: η τιμή της φωτεινότητας και a₀, b₀: οι συνιστώσες χρώματος του αρχικού μη αποχρωματισμένου ελαίου.

Οι τιμές των συντελεστών L,a,b προσδιορίζονται από το χρωματόμετρο και απλά εισάγονται αριθμητικά στον τύπο. Ακόμα οι συντελεστές a, b συμβάλλουν στην απόδοση συγκεκριμένων χρωματικών συνιστωσών στο δείγμα, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 13: Ερμηνεία συντεταγμένων χρώματος

Συνιστώσες/ Τιμή	Θετική (>0)	Αρνητική (<0)
a	Κόκκινο χρώμα	Πράσινο χρώμα
b	Κίτρινο χρώμα	Μπλε χρώμα

Αντίστοιχα υπολογίζεται και η τιμή της παραμέτρου του μερικού χρώματος C με τον παρακάτω τύπο.

$$C = \sqrt{(a^2 + b^2)}$$

Η μεταβολή του μερικού χρώματος ΔC υπολογίζεται με βάση τον παρακάτω τύπο.

$$\Delta C = \sqrt{(a - a_0)^2 + (b - b_0)^2}$$

, όπου a,b: οι συνιστώσες χρώματος του αποχρωματισμένου ελαίου και a_0, b_0 : οι συνιστώσες χρώματος του αρχικού μη αποχρωματισμένου ελαίου.

14.5.8 Προσδιορισμός ιχνών μετάλλων Mg, Mn, Fe και Cu στο έλαιο

Ελέγχεται ακόμα η ικανότητα προσρόφησης ιχνών μετάλλων Fe, Mn, Mg και Cu στο αποχρωστικό υλικό κατά τη διεργασία του αποχρωματισμού για τα δείγματα κραμβέλαιου, πυρηνέλαιου, αραβοσιτέλαιου και ηλιέλαιου. Επιλέγονται τα τέσσερα αρχικά δείγματα ελαίων και ορισμένα αποχρωματισμένα έλαια με βάση το αποχρωστικό αποτέλεσμα. Η ανάλυση γίνεται στη διάταξη του ICP OES, ενώ προηγουμένως τα δείγματα έχουν επεξεργαστεί στη διάταξη χώνευσης με μικροκύματα (Microwave) με τη μέθοδο HPR-F0-51 σύμφωνα με το βιβλίο εφαρμογών SK-10 της διάταξης χώνευσης για τα φυτικά έλαια. Η μέθοδος αυτή προωθεί την χώνευση των δειγμάτων φυτικών ελαίων με οξέα σε κλειστά δοχεία με θέρμανση με μικροκύματα.

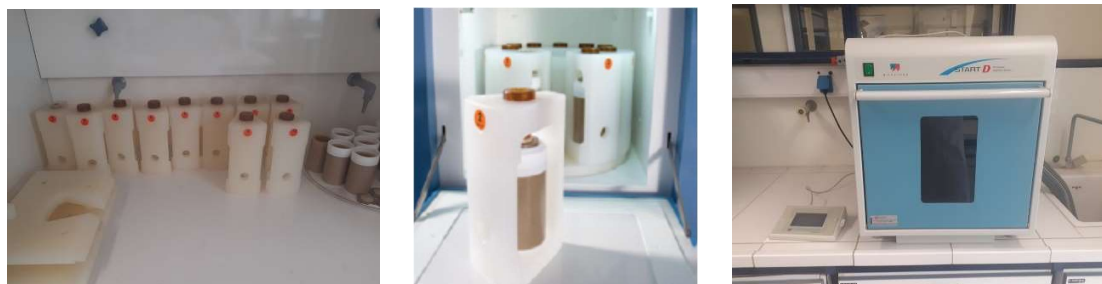
Αρχικά ποσότητα ελαίου έως 0,5 g μεταφέρεται σε κλειστό δοχείο της διάταξης προσεκτικά ώστε να μην κολλήσει στα τοιχώματά του, αλλά να παραμείνει στον πυθμένα. Στη συνέχεια προστίθενται ποσότητες 7 mL νιτρικού οξέος (HNO₃) και 1 mL υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂). Η διάταξη της χώνευσης με μικροκύματα έχει υποδοχή για δέκα δείγματα. Έπειτα τα δοχεία σφραγίζονται καλά, ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες κατά την επεξεργασία με μικροκύματα και τοποθετούνται στις θέσεις της διάταξης. Σε ένα από τα δείγματα εισάγεται και το ηλεκτρόδιο, το οποίο δείχνει την ένδειξη της θερμοκρασίας και στέλνει τα δεδομένα για την ομαλή λειτουργία του προγράμματος. Ορίζονται οι συνθήκες θερμοκρασίας κατά τη θέρμανση με μικροκύματα. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε δεν έχει μετρητή πίεσης, οπότε η παράμετρος αυτή δεν ορίζεται. Παρακάτω παρουσιάζονται οι τιμές θερμοκρασίας που επιλέγονται για τα δύο στάδια χώνευσης.

Step	Time	T1	T2 ⁽¹⁾	p ⁽²⁾	Power
1	00:15:00	200°C	110°C	45 bar	Max power*
2	00:15:00	200°C	110°C	45 bar	Max power*

(1), (2) Optional sensors

Εικόνα 17: Συνθήκες προγράμματος Microwave

Έτσι ξεκινά η διαδικασία και μετά το πέρας της τα δείγματα αφήνονται εντός της διάταξης να επανέλθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Εικόνες 18-20: Εξοπλισμός και διάταξη χώνευσης με μικροκύματα

Τα δείγματα ελαίων παραλαμβάνονται από τα δοχεία και εμφιαλώνονται σε ογκομετρικές φιάλες των 10 mL και είναι έτοιμα πλέον για ανάλυση στη διάταξη ανάλυσης με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP OES). Πριν από αυτό πραγματοποιείται βαθμονόμηση του οργάνου. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιούνται πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 0,5 , 1, 2 και 5 ppm και κατασκευάζονται οι αντίστοιχες καμπύλες αναφοράς. Τέλος το κάθε δείγμα αναλύεται και μετρώνται οι συγκεντρώσεις των ιχνών μετάλλων που επιλέχθηκαν σε ppm για τα αραιωμένα δείγματα φυτικών ελαίων.



Εικόνα 21: Διάταξη ICP OES

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ

15. Παρουσίαση αποτελεσμάτων και συζήτηση

Οι κύριες σειρές πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν είναι δύο. Η πρώτη σειρά περιλαμβάνει τον αποχρωματισμό πέντε τύπων ελαίων και πιο συγκεκριμένα κραμβέλαιου, πυρηνέλαιου, αραβοσιτέλαιου, ηλιέλαιου και ελαιόλαδου. Τα τέσσερα πρώτα είδη ελαίων αποχρωματίζονται με έξι υλικά αποχρωματισμού ενώ το ελαιόλαδο επεξεργάζεται με τέσσερα αποχρωστικά υλικά. Το αποχρωστικό αποτέλεσμα αξιολογείται με βάση τη μείωση της συγκέντρωσης των χρωστικών μετά το πέρας της διεργασίας, οπότε προκύπτει και η απόδοση της διεργασίας. Για το κραμβέλαιο και το πυρηνέλαιο εξάγονται οι κινητικές χλωροφύλλης και καροτινοειδών, οπότε προκύπτουν δύο αποδόσεις αποχρωματισμού, ως προς τη μείωση της συγκέντρωσης της εκάστοτε χρωστικής. Για το αραβοσιτέλαιο και το ηλιέλαιο εξάγεται η κινητική για τα καροτινοειδή και για το ελαιόλαδο η αντίστοιχη κινητική για τις χλωροφύλλες. Η επιλογή των χρωστικών για κάθε τύπο ελαίου έγινε με βάση την υψηλή περιεκτικότητά του σε αυτή τη χρωστική. Επομένως για κάθε πείραμα παρουσιάζονται οι πίνακες των συγκεντρώσεων των χρωστικών για τον ίδιο χρόνο ή διαφορετικούς χρόνους αποχρωματισμού και οι αντίστοιχες κινητικές. Οι κινητικές εξάγονται με βάση την απομάκρυνση των χρωστικών για το πρώτο στάδιο του αποχρωματισμού για μικρούς χρόνους επαφής προτού επέλθει ισορροπία. Οι χρόνοι επαφής αυτοί επιλέγονται και διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο του φυτικού ελαίου, τα επίπεδα χρωστικών στο έλαιο και τη δοσολογία αποχρωστικού υλικού. Το αποχρωστικό αποτέλεσμα εκτιμάται επίσης με βάση την απομάκρυνση των χρωστικών, της χλωροφύλλης και των καροτινοειδών.

Οι συνθήκες για κάθε πείραμα αποχρωματισμού είναι ίδιες για κάθε συνδυασμό φυτικού ελαίου και αποχρωστικού υλικού. Η θερμοκρασία ορίστηκε στους 85 °C, η ανάδευση ήταν έντονη, ο αποχρωματισμός έγινε σε κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες, η χρονική διάρκεια αποχρωματισμού ορίστηκε στα 50 min και το ποσοστό του αποχρωστικού ορίστηκε 2.0% κ.β.

Κάθε πείραμα αποχρωματισμού της πρώτης σειράς συνοδεύεται και από έλεγχο της ποιότητας του αποχρωματισμένου ελαίου. Πιο συγκεκριμένα προσδιορίζεται ο αριθμός υπεροξειδίων αμέσως μετά το πέρας του αποχρωματισμού και έπειτα από 45 ημέρες αποθήκευσης. Ακόμα μετά τον αποχρωματισμό προσδιορίστηκαν η οξύτητα, η ένταση του χρώματος, η απώλεια του ελαίου λόγω συγκράτησής του από το αποχρωστικό υλικό και η συσχέτιση της ποσότητας του κατακρατούμενου ελαίου και της ποσότητας αποχρωστικού που προστίθεται ως ποσοστό επί του ελαίου. Ακόμα έγινε έλεγχος για την παρουσία σαπώνων, αλλά παρ' όλα αυτά δεν ανιχνεύτηκε ποσότητά τους ούτε στα αρχικά ούτε στα αποχρωματισμένα δείγματα. Επίσης σε ορισμένα από αυτά τα πειράματα ελέγχθηκε και η ύπαρξη ιχνών μετάλλων Mn, Cu, Fe και Mg. Η ανάλυση αυτή έγινε για ορισμένα πειράματα, στα οποία προέκυψε καλό αποχρωστικό αποτέλεσμα.

Τα δείγματα των αποχρωματισμένων ελαίων για τα οποία έγινε αυτή η ανάλυση παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 15: Δείγματα- ανάλυση για την εύρεση ιχνών μετάλλων

Ανάλυση- Ίχνη Μετάλλων	
Έλαιο	Αποχρωστική γη
Κραμβέλαιο	-
Κραμβέλαιο	Supreme B81
Κραμβέλαιο	AMCOL
Πυρηνέλαιο	-
Πυρηνέλαιο	Perform 4000
Πυρηνέλαιο	AMCOL
Ηλιέλαιο	-
Ηλιέλαιο	AMCOL
Αραβοσιτέλαιο	-
Αραβοσιτέλαιο	Perform 4000

Επιπροσθέτως μετρήθηκε το pH του κάθε αποχρωστικού υλικού αρχικά και έπειτα μετά τον αποχρωματισμό για ορισμένα δείγματα, τα οποία είχαν καλό αποχρωστικό αποτέλεσμα.

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων περιλαμβάνει των αποχρωματισμό κραμβέλαιου και πυρηνέλαιου με ένα μόνο αποχρωστικό υλικό σε τρεις ακόμα διαφορετικές συγκεντρώσεις κ.β. Οι υπόλοιπες συνθήκες αποχρωματισμού παραμένουν ίδιες με τις συνθήκες που ορίστηκαν και στην πρώτη σειρά πειραμάτων. Η συνολική περιγραφή της δεύτερης σειράς παρουσιάζεται συνοπτικά και στον παρακάτω πίνακα.

Για κάθε πείραμα αποχρωματισμού της δεύτερης σειράς προσδιορίζεται και πάλι ο αριθμός υπεροξειδίων αμέσως μετά το πέρας του αποχρωματισμού, η οξύτητα, η ένταση του χρώματος, η απώλεια του ελαίου λόγω συγκράτησής του από το αποχρωστικό υλικό και η συσχέτιση της ποσότητας του κατακρατούμενου ελαίου και της ποσότητας αποχρωστικού που προστίθεται ως ποσοστό επί του ελαίου. Τέλος μετρήθηκε το pH του κάθε αποχρωστικού υλικού αρχικά και έπειτα μετά τον αποχρωματισμό. Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων γίνεται συνολικά για κάθε τύπο ελαίου όσον αφορά τις σειρές πειραμάτων. Ο έλεγχος για την ανίχνευση ιχνών μετάλλων παρουσιάζονται ξεχωριστά.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε τρία μοντέλα. Το πρώτο είναι το μοντέλο Freundlich που συσχετίζει την ποσότητα των χρωστικών που απομακρύνονται με την ποσότητα του προσροφητικού υλικού. Οι τιμές που εξήχθησαν από τη δεύτερη σειρά πειραμάτων προσαρμόζονται στο μοντέλο αυτό, ώστε να αξιολογηθεί και να επαληθευτεί, αν είναι δυνατό, η αποτελεσματικότητα της αποχρωστικής γης AMCOL για την απομάκρυνση της χλωροφύλλης και των καροτινοειδών κατά τον αποχρωματισμό του κραμβέλαιου και του πυρηνέλαιου.

Τα δύο επόμενα μοντέλα είναι τα PFO και PSO. Το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης ή αλλιώς μοντέλο Lagergren (PFO) εκφράζει την φυσική ρόφηση και το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης (PSO) εκφράζει την χημική ρόφηση. Οι τιμές που εξήχθησαν από την πρώτη σειρά πειραμάτων προσαρμόζονται στο μοντέλο αυτό, ώστε να αξιολογηθεί το είδος της προσρόφησης κατά τον αποχρωματισμό για τα πέντε διαφορετικά είδη φυτικών ελαίων.

15.1 1η Σειρά Πειραμάτων

15.1.1 Αποχρωματισμός Κραμβέλαιου

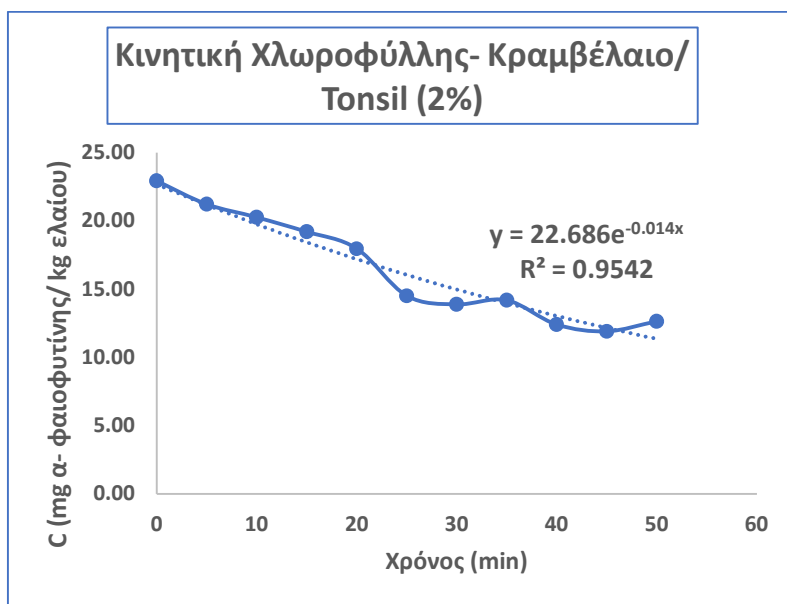
1) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: Tonsil

Κινητική Χλωροφύλλης: Απόδοση 44.8%

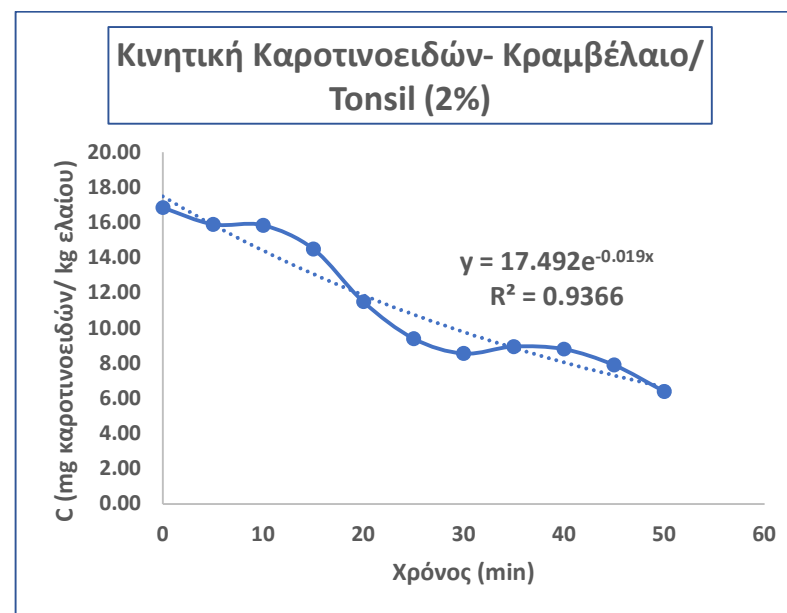
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg α-φαιοφυτίνης/ kg ελαίου)
0	22.92
5	21.22
10	20.26
15	19.20
20	17.96
25	14.50
30	13.88
35	14.19
40	12.40
45	11.91
50	12.64

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 62.0%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	16.85
5	15.90
10	15.85
15	14.50
20	11.50
25	9.40
30	8.55
35	8.95
40	8.80
45	7.90
50	6.40



Διάγραμμα 1: Χλωροφύλλη- Κραμβέλαιου/ Tonsil (2%)

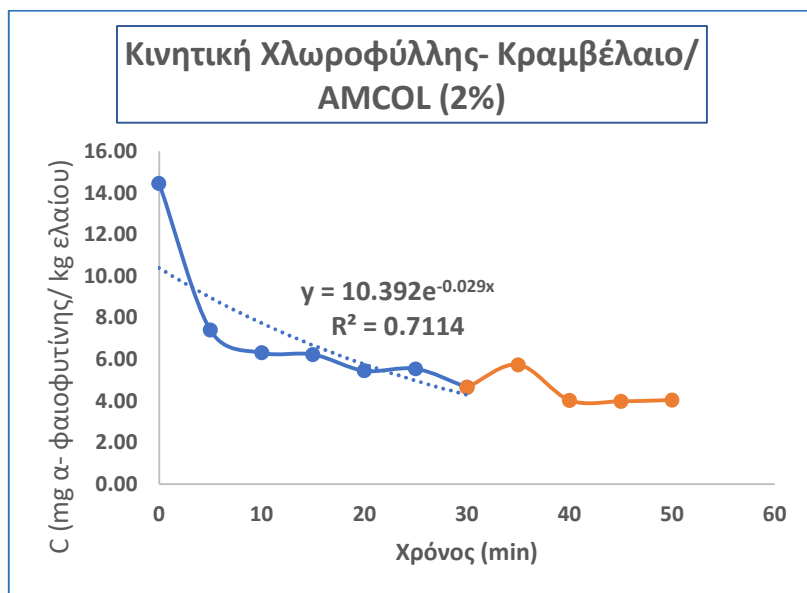


Διάγραμμα 2: Καροτινοειδή- Κραμβέλαιου/ Tonsil (2%)

2) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: AMCOL

Κινητική Χλωροφύλλης: Απόδοση 72.0%

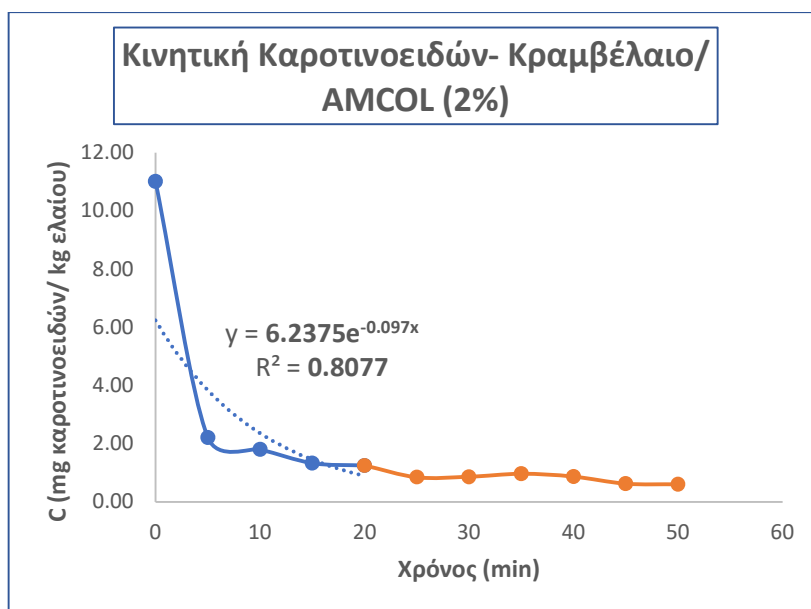
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg α-φαιοφυτίνης/ kg ελαίου)
0	14.45
5	7.41
10	6.31
15	6.23
20	5.45
25	5.55
30	4.65
35	5.74
40	4.03
45	3.98
50	4.05



Διάγραμμα 3: Χλωροφύλλη- Κραμβέλαιο/ AMCOL (2%)

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 94.5%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	11.02
5	2.22
10	1.80
15	1.33
20	1.25
25	0.85
30	0.86
35	0.97
40	0.87
45	0.62
50	0.61

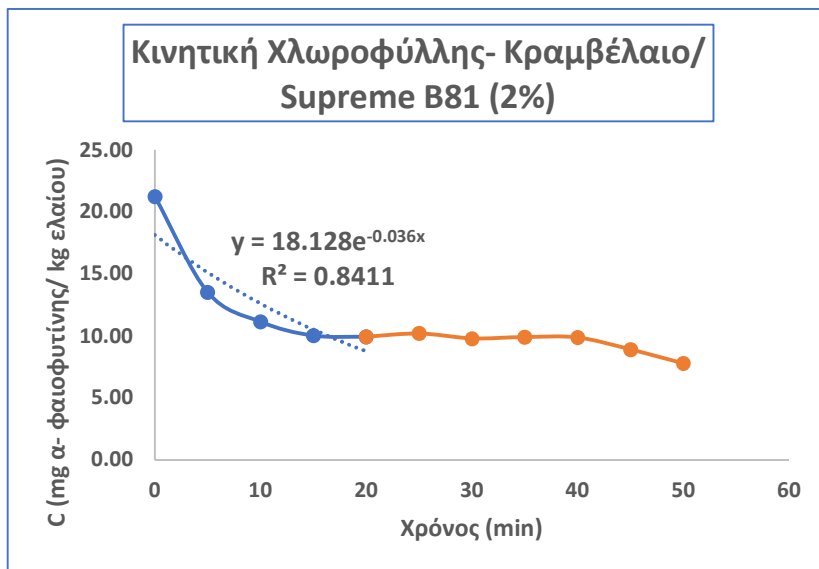


Διάγραμμα 4: Καροτινοειδή- Κραμβέλαιο/ AMCOL (2%)

3) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: Supreme B81

Κινητική Χλωροφύλλης: Απόδοση 63.3%

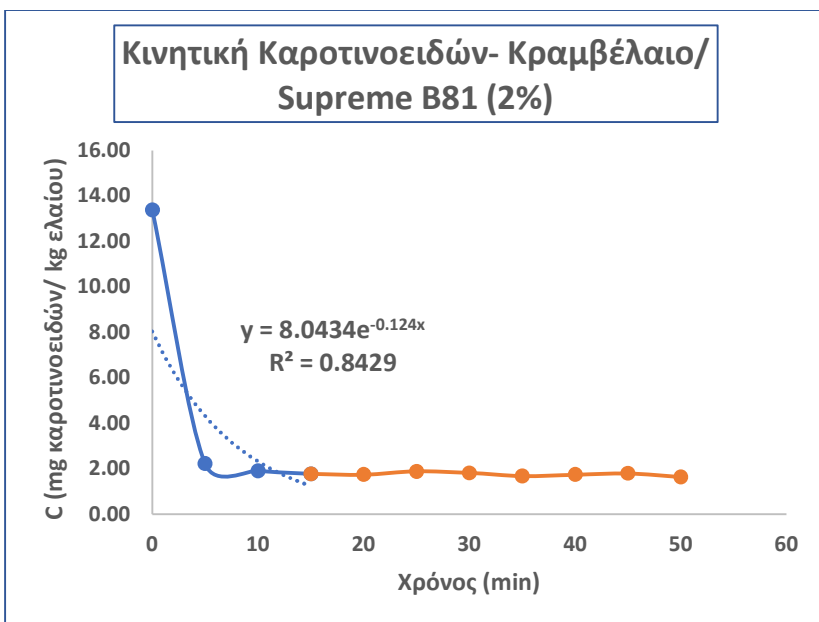
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg α-φαιοφυτίνης/ kg ελαίου)
0	21.22
5	13.52
10	11.13
15	10.02
20	9.93
25	10.20
30	9.79
35	9.90
40	9.87
45	8.91
50	7.78



Διάγραμμα 5: Χλωροφύλλη- Κραμβέλαιο/ Supreme B81 (2%)

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 87.8%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	13.38
5	2.22
10	1.92
15	1.78
20	1.74
25	1.89
30	1.82
35	1.68
40	1.74
45	1.80
50	1.64

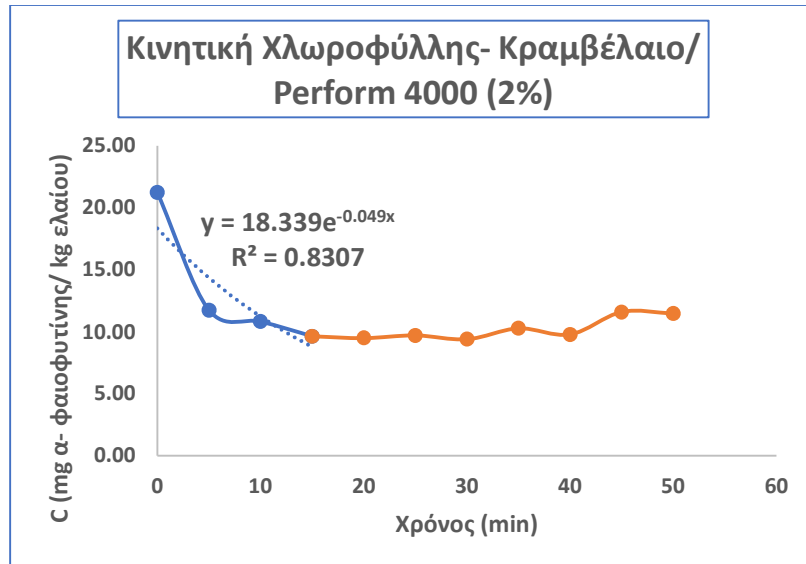


Διάγραμμα 6: Καροτινοειδή- Κραμβέλαιο/ Supreme B81 (2%)

4) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: Perform 4000

Κινητική Χλωροφύλλης: Απόδοση 46.0%

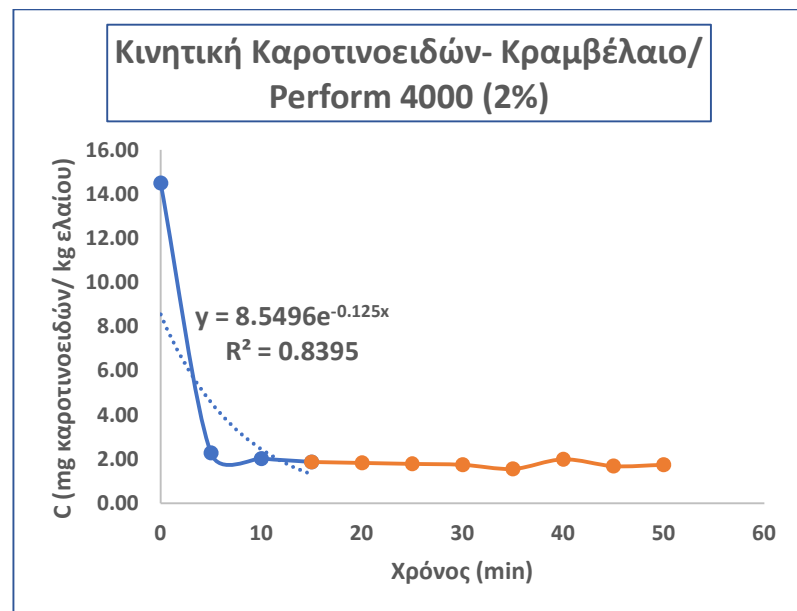
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg α-φαιοφυτίνης/ kg ελαίου)
0	21.22
5	11.75
10	10.83
15	9.64
20	9.49
25	9.71
30	9.40
35	10.28
40	9.79
45	11.60
50	11.47



Διάγραμμα 7: Χλωροφύλλη- Κραμβέλαιο/ Perform 4000 (2%)

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 88.0%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	14.50
5	2.28
10	2.03
15	1.88
20	1.83
25	1.79
30	1.75
35	1.56
40	2.00
45	1.69
50	1.74

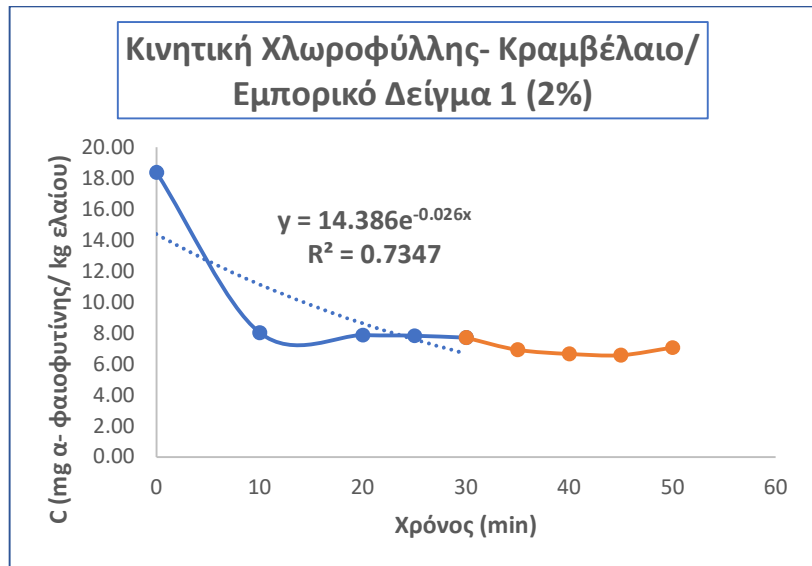


Διάγραμμα 8: Καροτινοειδή- Κραμβέλαιο/ Perform 4000 (2%)

5) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: Εμπορικό Δείγμα 1

Κινητική Χλωροφύλλης: Απόδοση 61.5%

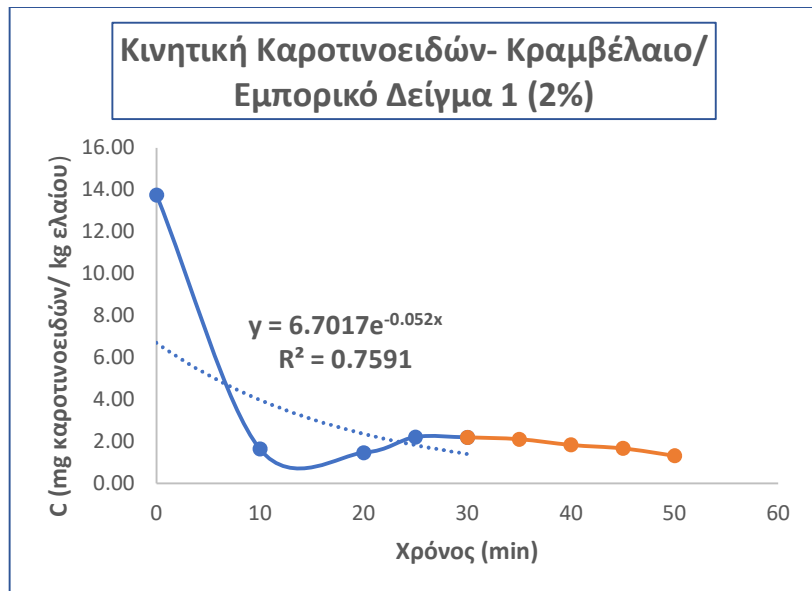
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg α-φαιοφυτίνης/ kg ελαίου)
0	18.35
10	8.03
20	7.86
25	7.83
30	7.70
35	6.92
40	6.66
45	6.57
50	7.06



Διάγραμμα 9: Χλωροφύλλη- Κραμβέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 1 (2%)

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 90.5%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	13.75
10	1.64
20	1.47
25	2.21
30	2.20
35	2.11
40	1.83
45	1.67
50	1.31

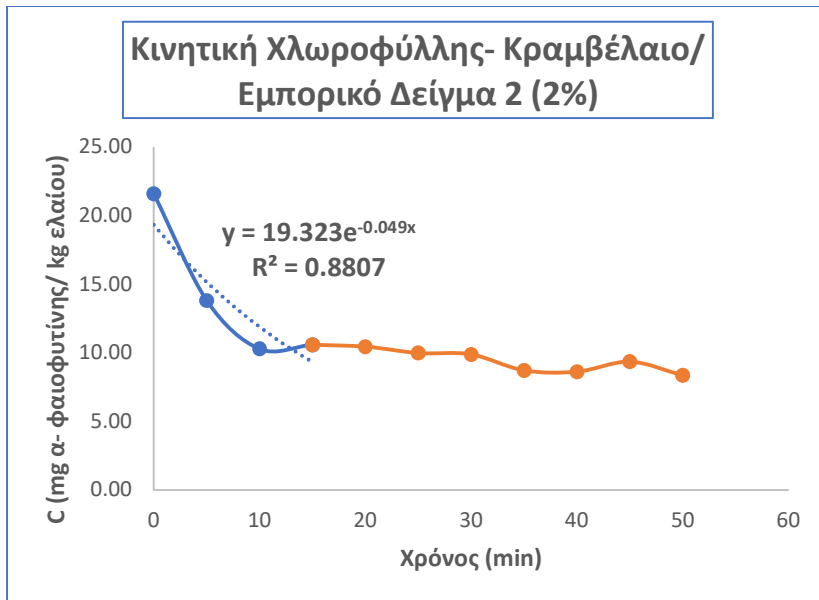


Διάγραμμα 10: Καροτινοειδή- Κραμβέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 1 (2%)

6) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: Εμπορικό Δείγμα 2

Κινητική Χλωροφύλλης: Απόδοση 61.3%

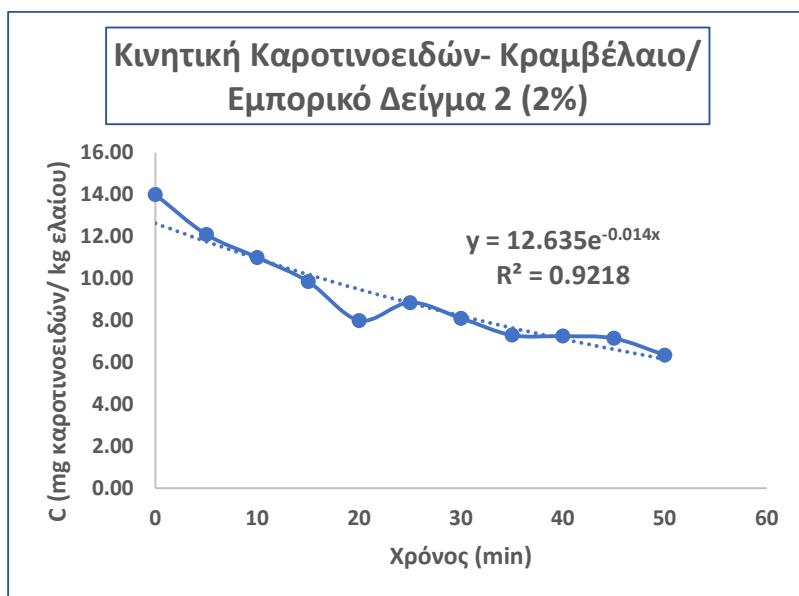
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg α-φαιοφυτίνης/ kg ελαίου)
0	21.58
5	13.80
10	10.28
15	10.59
20	10.44
25	9.98
30	9.87
35	8.71
40	8.61
45	9.35
50	8.35



Διάγραμμα 11: Χλωροφύλλη- Κραμβέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 2 (2%)

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 54.6%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	14.00
5	12.10
10	11.00
15	9.85
20	8.00
25	8.85
30	8.10
35	7.30
40	7.25
45	7.15
50	6.35



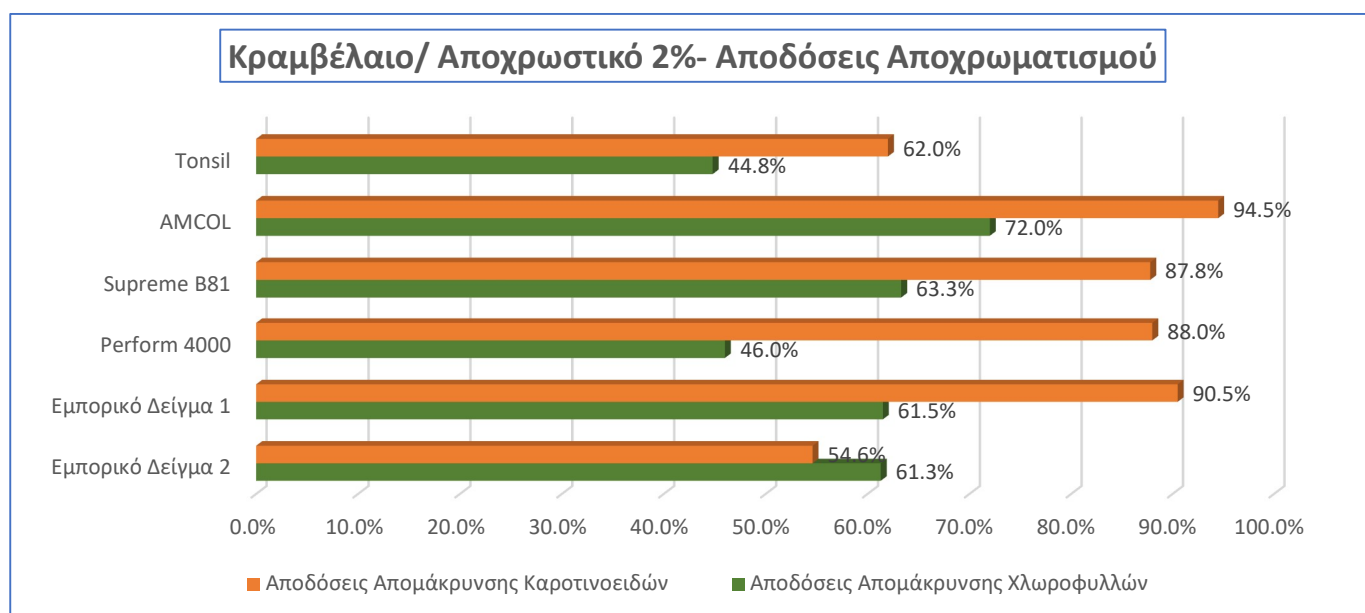
Διάγραμμα 12: Καροτινοειδή- Κραμβέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 2 (2%)

Τα κινητικά μοντέλα είχαν τη βέλτιστη προσαρμογή ως εκθετικά, όπως ορίζεται και από τη βιβλιογραφία. Παρατηρείται σε γενικές γραμμές ότι η μεγαλύτερη ποσότητα των χρωστικών του κραμβέλαιου έχει απομακρυνθεί μετά από 10 με 15 min αποχρωματισμού, ενώ μετά από 25 με 30 min αποχρωματισμού έχει απομακρυνθεί η μεγαλύτερη ποσότητα χρωστικών. Έπειτα από τη χρονική στιγμή των 35 min αποχρωματισμού παρατηρείται ότι η συγκέντρωση και των δύο ειδών χρωστικών δεν μεταβάλλεται πρακτικά, ενώ σε μερικές περιπτώσεις παρατηρείται και μικρή αύξηση της συγκέντρωσης των χρωστικών. Το τελευταίο μπορεί να οφείλεται σε αποικοδόμηση ποσότητας χλωροφυλλών προς σχηματισμό φαιοφυτίνης με αποτέλεσμα να προσδίδεται πιο έντονη πράσινη χροιά στο έλαιο και κατ' επέκταση να προκύπτει μεγαλύτερη απορρόφηση κατά τη φωτομέτρηση των αποχρωματισμένων δειγμάτων κραμβέλαιου στο εύρος των 35 με 50 min.

Πίνακας 16: Αποδόσεις αποχρωματισμού κραμβέλαιου

Κραμβέλαιο	Αποδόσεις (Χλωροφύλλη)	Αποδόσεις (Καροτινοειδή)
Εμπορικό Δείγμα 2	61.3%	54.6%
Εμπορικό Δείγμα 1	61.5%	90.5%
Perform 4000	46.0%	88.0%
Supreme B81	63.3%	87.8%
AMCOL	72.0%	94.5%
Tonsil	44.8%	62.0%

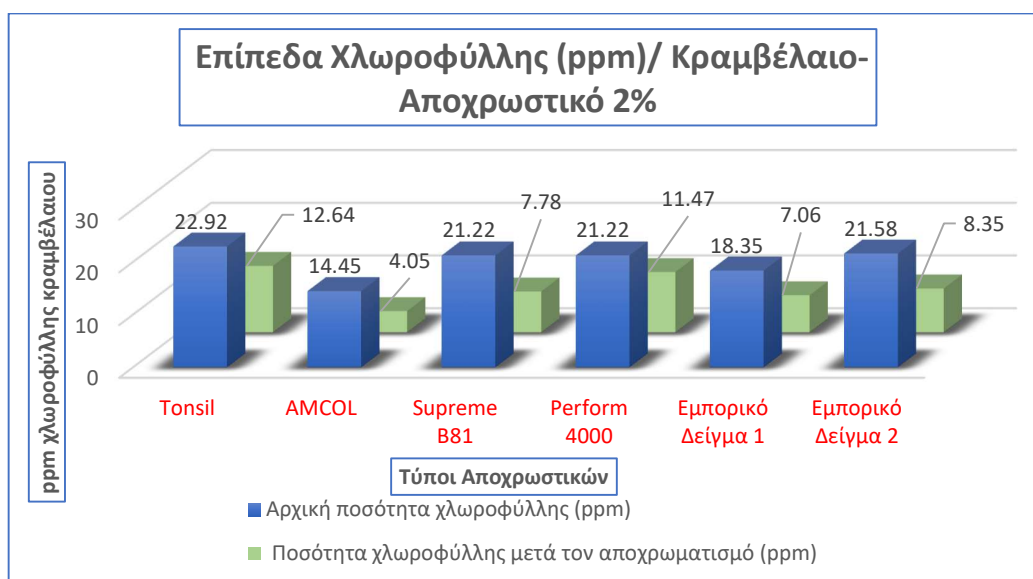
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι αποδόσεις αποχρωματισμού συγκεντρωτικά και συγκριτικά για τον αποχρωματισμό του κραμβέλαιου με τα διαφορετικά αποχρωστικά υλικά.



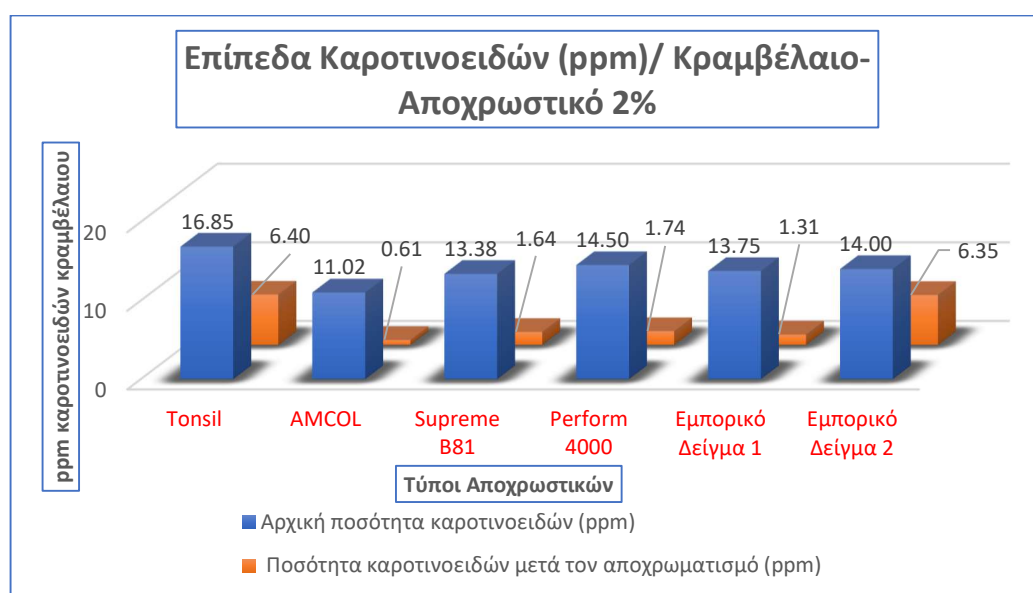
Διάγραμμα 13: Αποδόσεις αποχρωματισμού κραμβέλαιου με αποχρωστικό 2.0%

Η χρήση της αποχρωστικής γης AMCOL οδήγησε στην καλύτερη απομάκρυνση των χρωστικών με ποσοστά απομάκρυνσης 72.0% και 94.5% αντίστοιχα για τις χλωροφύλλες και τα καροτινοειδή. Σημαντικότερο κριτήριο για τον αποχρωματισμό του κραμβέλαιου είναι η απομάκρυνση των καροτινοειδών αλλά και χλωροφύλλης, λόγω της υψηλής αρχικής συγκέντρωσής τους στο αρχικό μη αποχρωματισμένο κραμβέλαιο.

Ακόμα στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα επίπεδα χλωροφύλλης και καροτινοειδών (σε ppm) των δειγμάτων κραμβέλαιου πριν και μετά το πέρας του αποχρωματισμού.



Διάγραμμα 14: Ποσότητες Χλωροφύλλης (ppm) Κραμβέλαιου/ Αποχρωστικού 2.0%



Διάγραμμα 15: Ποσότητες Καροτινοειδών (ppm) Κραμβέλαιου/ Αποχρωστικού 2.0%

Απώλειες- Κατακράτηση ελαίου

Πίνακας 17: Απώλειες κραμβέλαιου- Κατακράτηση

Κραμβέλαιο	Απώλειες ελαίου% λόγω κατακράτησης	Κατακρατούμενο έλαιο % σε σχέση με το αποχρωστικό υλικό
Tonsil	2.8%	166%
AMCOL	2.8%	138%
Supreme B81	3.0%	151%
Perform 4000	3.0%	152%
Εμπορικό Δείγμα 1	2.6%	128%
Εμπορικό Δείγμα 2	2.0%	100%

Η απώλεια ελαίου λόγω κατακράτησης στο προσροφητικό υλικό κυμάνθηκε από 2.0% κ.β. έως 3.0%. Το εμπορικό δείγμα 2 έδωσε την μικρότερη τιμή 2.0% κ.β., ενώ η αποχρωστική Tonsil έδωσε τη μεγαλύτερη 3.0%.

Αριθμός Υπεροξειδίων αποχρωματισμένων ελαίων (PV)

Πίνακας 18: Αριθμός Υπεροξειδίων Αποχρωματισμένων δειγμάτων κραμβέλαιου (PV)

Κραμβέλαιο	PV αρχικό	PV τελικό	ΔPV (διεργασίας)	PV (αποθήκευση/ 45 ημέρες)
Tonsil	2.36	2.57	0.21	16.16
AMCOL	3.59	4.39	0.80	18.77
Supreme B81	4.87	4.16	-0.71	17.01
Perform 4000	3.99	3.25	-0.74	18.32
Εμπορικό Δείγμα 1	1.57	2.58	1.01	17.63
Εμπορικό Δείγμα 2	3.60	4.98	1.38	16.96

Ο αριθμός υπεροξειδίων μειώθηκε μόνο κατά την επεξεργασία με τις αποχρωστικές Supreme B81 και Perform 4000. Αντίθετα παρατηρήθηκε μικρή αύξησή του όσον αφορά τον αποχρωματισμό του κραμβέλαιου με τις άλλες τέσσερις αποχρωστικές γαίες. Μετά την αποθήκευση των αποχρωματισμένων δειγμάτων κραμβέλαιου για 45 ημέρες, μικρότερο αριθμό υπεροξειδίων είχε το αποχρωματισμένο δείγμα με το υλικό Tonsil με τιμή 16.16. Επομένως αυτά τα δείγματα κραμβέλαιου δεν μπορούν να δοθούν για κατανάλωση μετά την αποθήκευση.

Οξύτητα αποχρωματισμένων ελαίων (FFA%)

Πίνακας 19: Οξύτητα αποχρωματισμένων δειγμάτων κραμβέλαιου (FFA%)

Κραμβέλαιο	Οξύτητα FFA (ως προς ελαϊκό οξύ)
Αρχικό	3.00
Tonsil	2.99
AMCOL	2.98
Supreme B81	3.08
Perform 4000	3.05
Εμπορικό Δείγμα 1	2.97
Εμπορικό Δείγμα 2	3.03

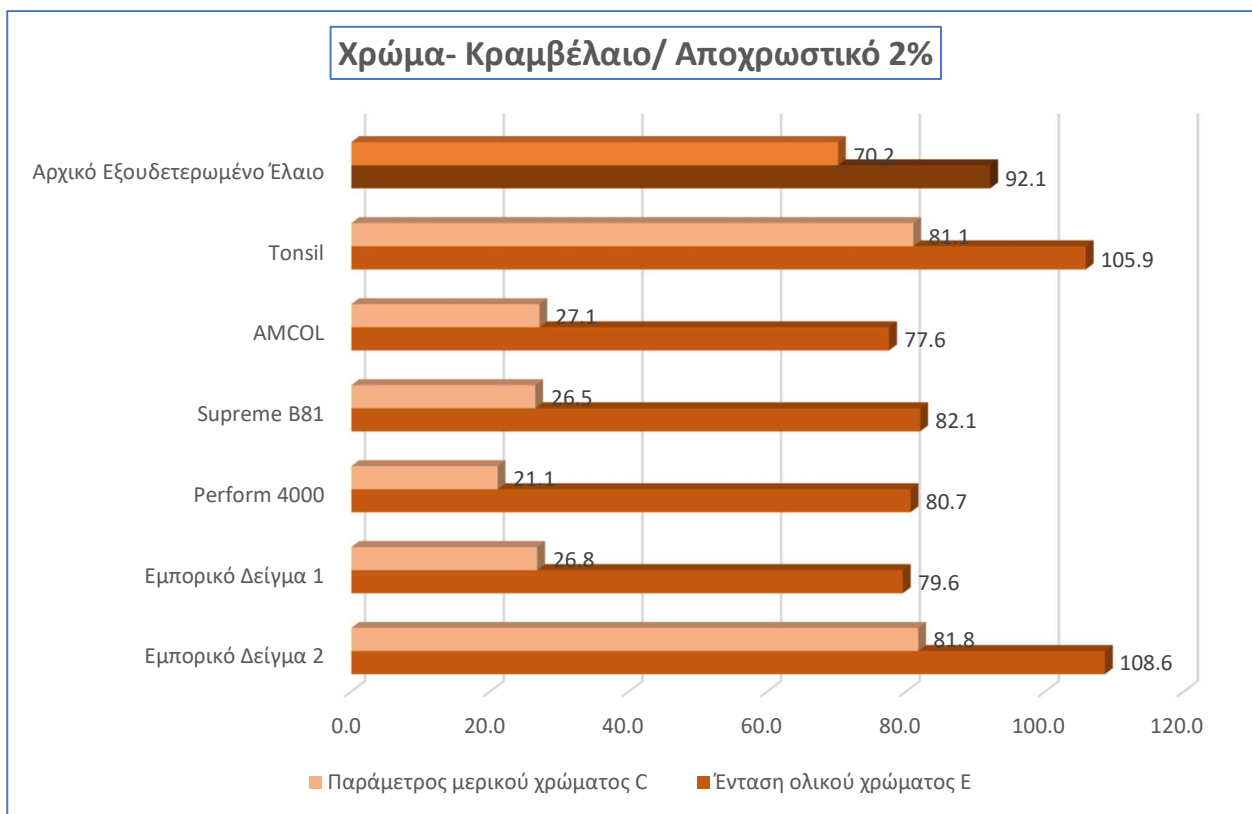
Η οξύτητα των αποχρωματισμένων ελαίων δεν μεταβλήθηκε πρακτικά. Οι αποχρωστικές γαίες Supreme B81 και Perform 4000 αύξησαν ελάχιστα την οξύτητα των δειγμάτων κραμβέλαιου (κατά 0.08 και 0.05 μονάδες FFA αντίστοιχα).

Αξιολόγηση χρώματος αποχρωματισμένων ελαίων

Πίνακας 20: Αξιολόγηση χρώματος αποχρωματισμένων δειγμάτων κραμβέλαιου

Κραμβέλαιο	Ένταση ολικού χρώματος E (μονάδες χρώματος Minolta)	Παράμετρος μερικού χρώματος C	Χρώμα
Αρχικό	92.1	70.2	Πράσινο/ Κίτρινο
Tonsil	105.9	81.1	Πράσινο/ Κίτρινο
AMCOL	77.6	27.1	Πράσινο/ Κίτρινο
Supreme B81	82.1	26.5	Πράσινο/ Κίτρινο
Perform 4000	80.7	21.1	Πράσινο/ Κίτρινο
Εμπορικό Δείγμα 1	79.6	26.8	Πράσινο/ Κίτρινο
Εμπορικό Δείγμα 2	108.6	81.8	Πράσινο/ Κίτρινο

Το χρώμα των αποχρωματισμένων δειγμάτων μετρήθηκε με την κλίμακα CIELAB. Τα δείγματα μετά τον αποχρωματισμό διατήρησαν μέρος του ολικού χρώματος και τη θολότητα του αρχικού ελαίου. Μείωση του μερικού χρώματος του κραμβέλαιου από την άλλη πλευρά επήλθε κατά τον αποχρωματισμό με τις αποχρωστικές γαίες Perform 4000, Supreme B81, AMCOL και το εμπορικό δείγμα 1. Το ανοικτό χρώμα αυξήθηκε στα δείγματα με τα υλικά Tonsil και το Εμπορικό δείγμα 2. Η κιτρινοπράσινη χροιά του ελαίου διατηρήθηκε και μετά τον αποχρωματισμό. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η ένταση του ολικού και μερικού χρώματος συγκριτικά για τα πειράματα του αποχρωματισμού του κραμβέλαιου.



Διάγραμμα 16: Ένταση χρώματος δειγμάτων κραμβέλαιου με αποχρωστικό 2.0%

Μεταβολή pH αποχρωστικού υλικού

Πίνακας 21: Μεταβολή pH αποχρωστικού υλικού μετά τον αποχρωματισμό κραμβέλαιου

Αποχρωστική γη	pH (αρχικό γαίας)	pH (τελικό γαίας)	ΔpH
Tonsil	5.85	6.84	0.99
AMCOL	3.59	6.70	3.11
Supreme B81	4.41	6.52	2.11
Perform 4000	3.10	5.95	2.85
Εμπορικό Δείγμα 2	6.49	7.99	1.50

Οι τιμές pH για όλα τα δείγματα αποχρωστικών υλικών μετά τον αποχρωματισμό φαίνεται ότι αυξάνονται. Μέγιστη αύξηση παρατηρείται για τις ενεργοποιημένες γαίες Perform 4000, AMCOL και Supreme B81, οι οποίες είχαν αρχικά χαμηλότερες τιμές pH. Επομένως συμπεραίνεται ότι υπήρξε συνολικά σημαντική προσρόφηση συστατικών, όπως χρωστικές και ιόντα μετάλλων στο αποχρωστικό υλικό κατά τον αποχρωματισμό. Αυτή η μεγάλη μεταβολή της τιμής του pH αποτελεί ακόμα σημαντική ένδειξη απώλειας της δραστηριότητας των αποχρωστικών υλικών μετά το στάδιο του αποχρωματισμού, εξαιτίας της κάλυψης των κενών θέσεων του κρυσταλλικού πλέγματος του υλικού από χρωστικές, ιδιαίτερα από τη χλωροφύλλη ή ιόντα μετάλλων που προσροφήθηκαν στο αποχρωστικό. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι

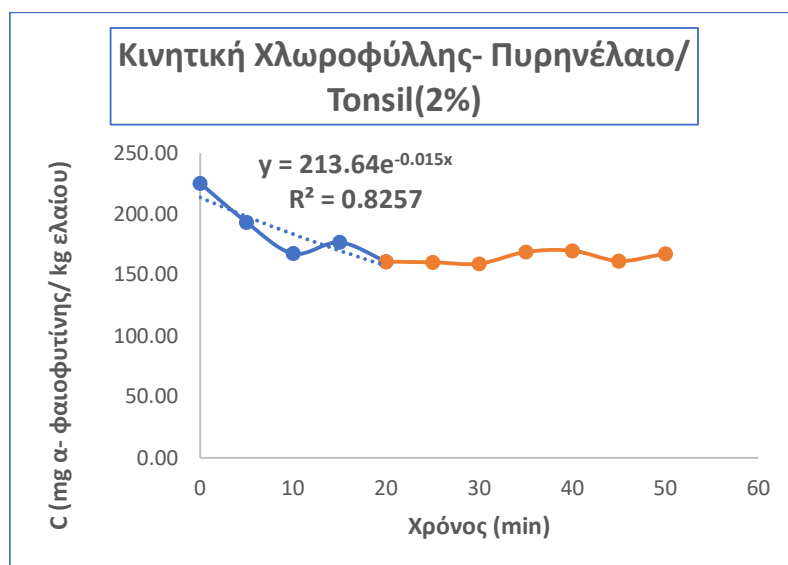
υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της μεταβολής ΔρΗ της αποχρωστικής γης και της ικανοποιητικής προσρόφησης ιόντων μετάλλων. Επίσης τα αποχρωστικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν δεν θα μπορούσαν να επαναχρησιμοποιηθούν για επόμενους αποχρωματισμούς και ο αποχρωματισμός των δειγμάτων κραμβέλαιου ενδεχομένως απαιτούσε την προσθήκη αποχρωστικού υλικού σε ποσοστό μεγαλύτερο από 2%. Παρ' όλα αυτά η μεταβολή ΔρΗ δεν μπορεί να αποτελέσει μοναδικό κριτήριο για την αποχρωστική ικανότητα των γαιών.

15.1.2 Αποχρωματισμός Πυρηνέλαιου

1) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: Tonsil

Κινητική Χλωροφύλλης: Απόδοση 25.6%

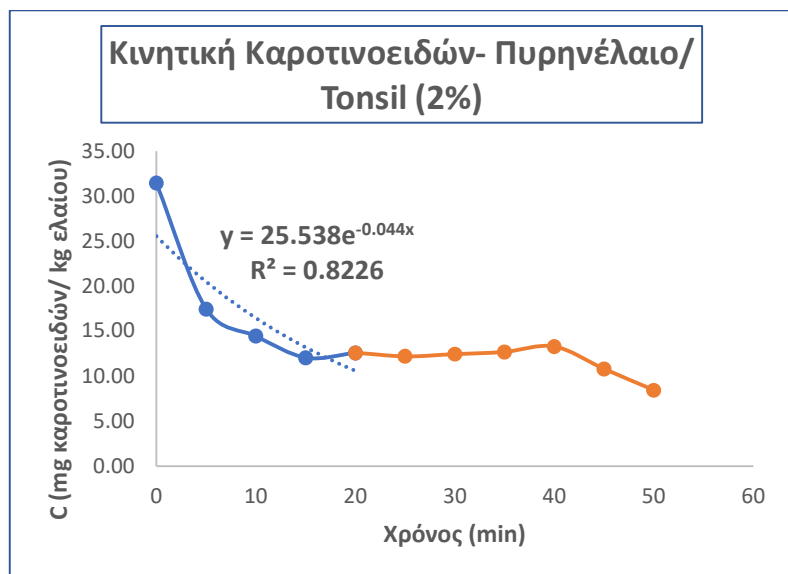
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg α-φαιοφυτίνης/ kg ελαίου)
0	225.29
5	193.31
10	167.70
15	176.84
20	161.01
25	160.52
30	159.38
35	169.00
40	169.98
45	161.66
50	167.54



Διάγραμμα 17: Χλωροφύλλη- Πυρηνέλαιο/ Tonsil (2%)

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 73.1%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	31.45
5	17.45
10	14.45
15	12.05
20	12.60
25	12.20
30	12.45
35	12.70
40	13.30
45	10.80
50	8.45

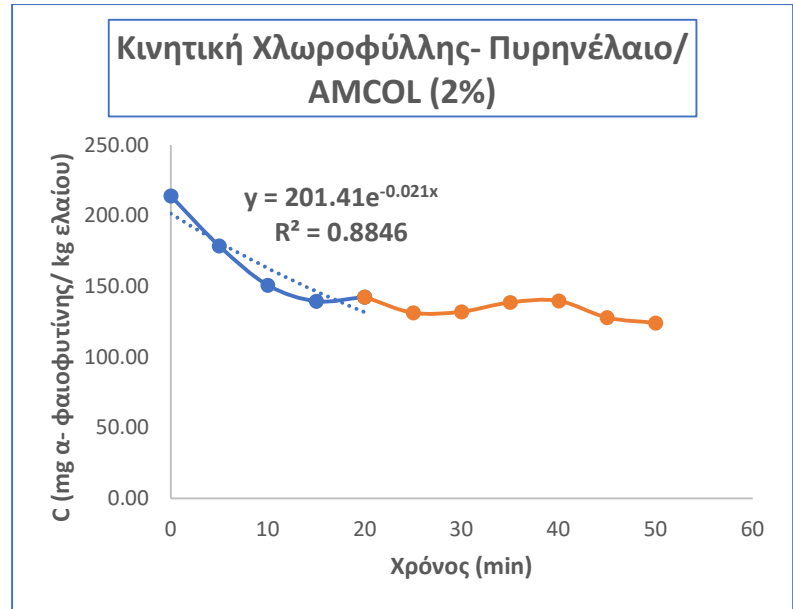


Διάγραμμα 18: Καροτινοειδή- Πυρηνέλαιο/ Tonsil (2%)

2) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: AMCOL

Κινητική Χλωροφύλλης: Απόδοση 42.0%

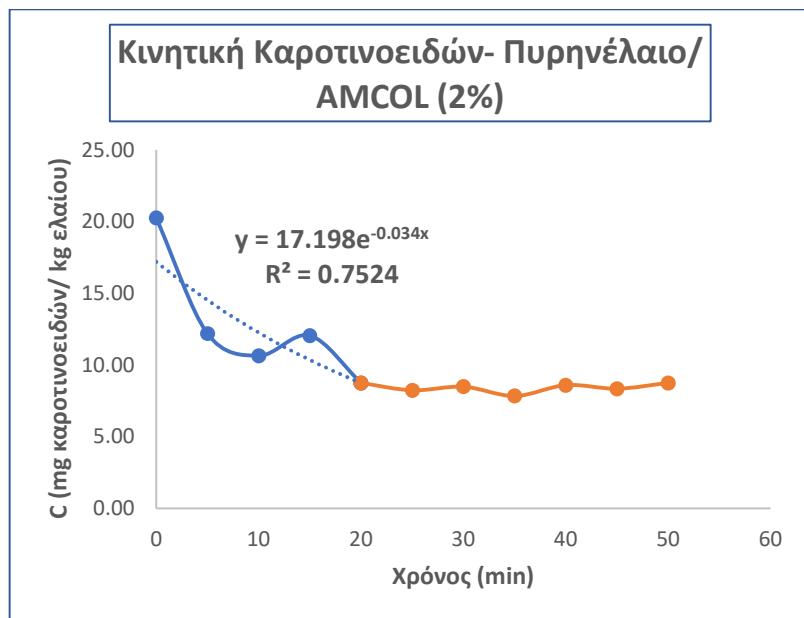
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg α-φαιοφυτίνης/ kg ελαίου)
0	214.03
5	178.63
10	150.90
15	139.48
20	142.41
25	131.32
30	132.14
35	138.66
40	139.80
45	127.90
50	124.14



Διάγραμμα 19: Χλωροφύλλη- Πυρηνέλαιο/ AMCOL (2%)

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 56.8%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	20.25
5	12.20
10	10.65
15	12.05
20	8.75
25	8.25
30	8.50
35	7.85
40	8.60
45	8.35
50	8.75

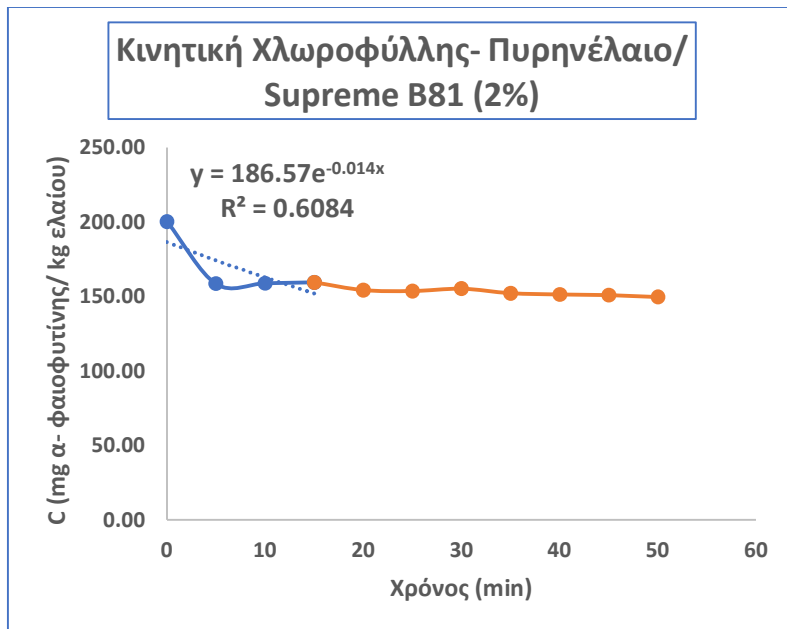


Διάγραμμα 20: Καροτινοειδή- Πυρηνέλαιο/ AMCOL (2%)

3) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: Supreme B81

Κινητική Χλωροφύλλης: Απόδοση 25.3%

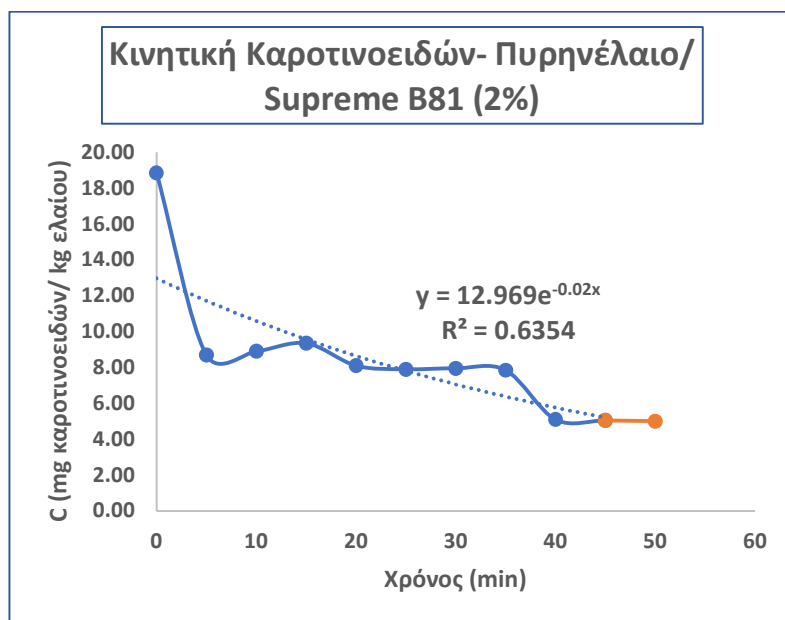
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg α-φαιοφυτίνης/ kg ελαίου)
0	200.33
5	158.56
10	158.89
15	159.54
20	154.32
25	153.67
30	155.30
35	152.20
40	151.39
45	150.90
50	149.59



Διάγραμμα 21: Χλωροφύλλη- Πυρηνέλαιο/ Supreme B81 (2%)

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 73.5%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	18.85
5	8.70
10	8.90
15	9.35
20	8.10
25	7.90
30	7.95
35	7.85
40	5.10
45	5.05
50	5.00

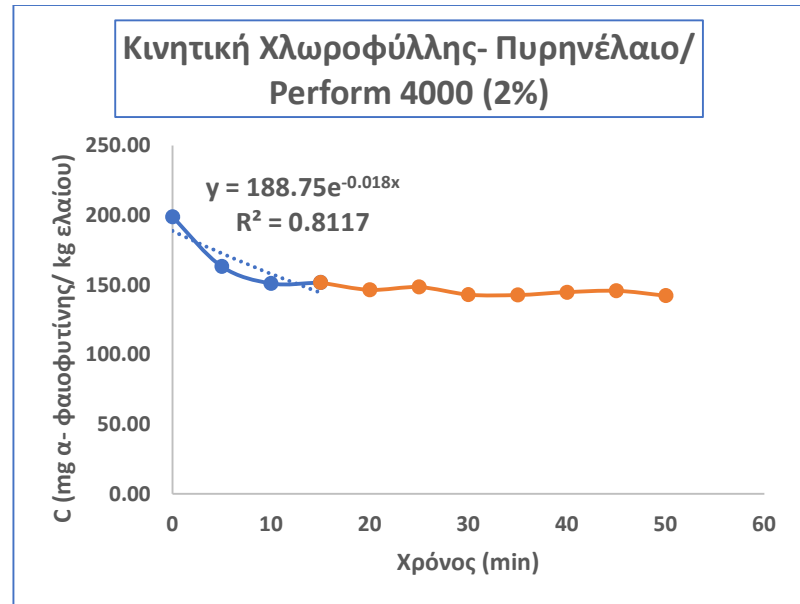


Διάγραμμα 22: Καροτινοειδή- Πυρηνέλαιο/ Supreme B81 (2%)

4) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: Perform 4000

Κινητική Χλωροφύλλης: Απόδοση 28.5%

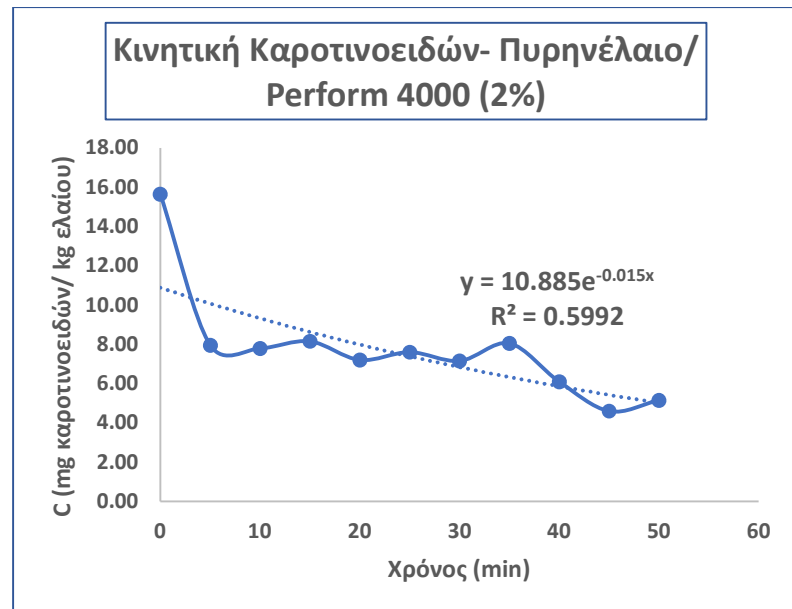
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg α-φαιοφυτίνης/ kg ελαίου)
0	198.86
5	163.30
10	151.06
15	151.71
20	146.49
25	148.45
30	143.07
35	142.74
40	144.86
45	145.84
50	142.25



Διάγραμμα 23: Χλωροφύλλη- Πυρηνέλαιο/ Perform 4000 (2%)

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 67.1%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	15.65
5	7.95
10	7.80
15	8.15
20	7.20
25	7.60
30	7.15
35	8.05
40	6.10
45	4.60
50	5.15

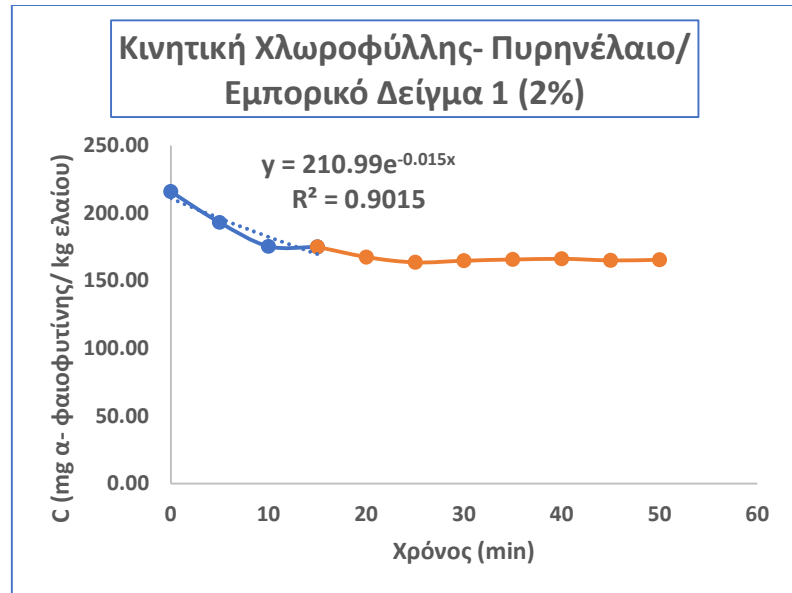


Διάγραμμα 24: Καροτινοειδή Πυρηνέλαιο/ Perform 4000 (2%)

5) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: Εμπορικό Δείγμα 1

Κινητική Χλωροφύλλης: Απόδοση 23.4%

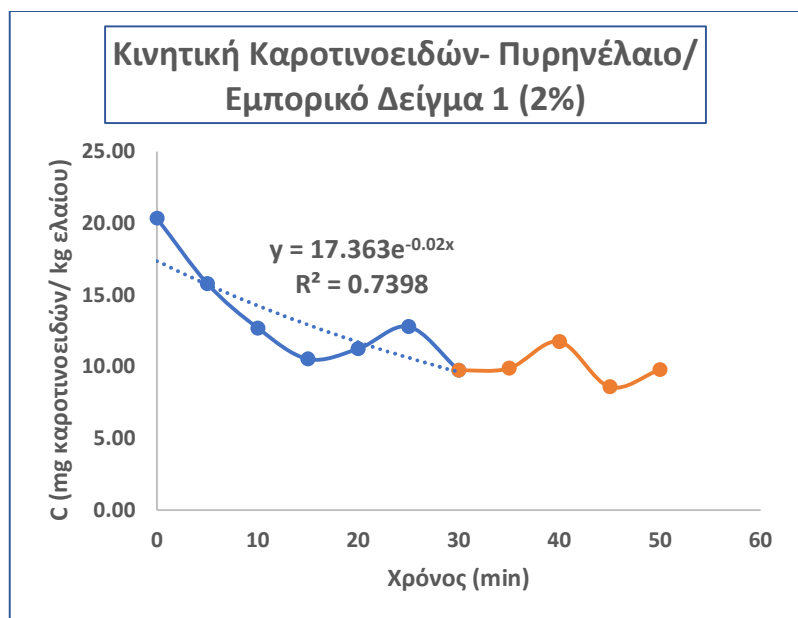
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg α-φαιοφυτίνης/ kg ελαίου)
0	215.99
5	193.15
10	175.53
15	175.04
20	167.54
25	163.62
30	164.93
35	165.74
40	166.23
45	165.09
50	165.42



Διάγραμμα 25: Χλωροφύλλη- Πυρηνέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 1 (2%)

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 51.8%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	20.35
5	15.80
10	12.70
15	10.55
20	11.25
25	12.80
30	9.75
35	9.90
40	11.75
45	8.60
50	9.80

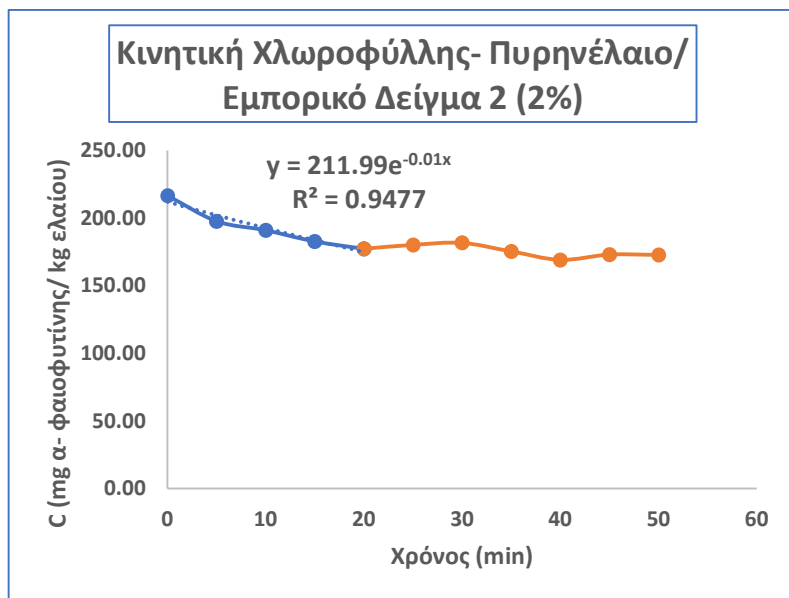


Διάγραμμα 26: Καροτινοειδή- Πυρηνέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 1 (2%)

6) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: Εμπορικό Δείγμα 2

Κινητική Χλωροφύλλης: Απόδοση 20.3%

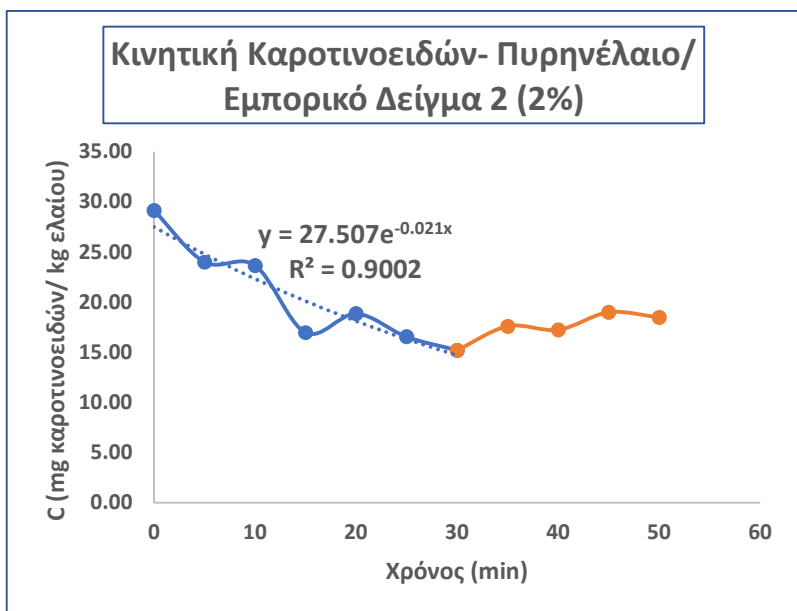
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg α-φαιοφυτίνης/ kg ελαίου)
0	216.64
5	197.72
10	191.03
15	182.71
20	177.32
25	180.26
30	181.73
35	175.37
40	169.17
45	173.08
50	172.76



Διάγραμμα 27: Χλωροφύλλη- Πυρηνέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 2 (2%)

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 36.5%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	29.15
5	24.00
10	23.65
15	16.95
20	18.85
25	16.55
30	15.20
35	17.60
40	17.25
45	19.00
50	18.50



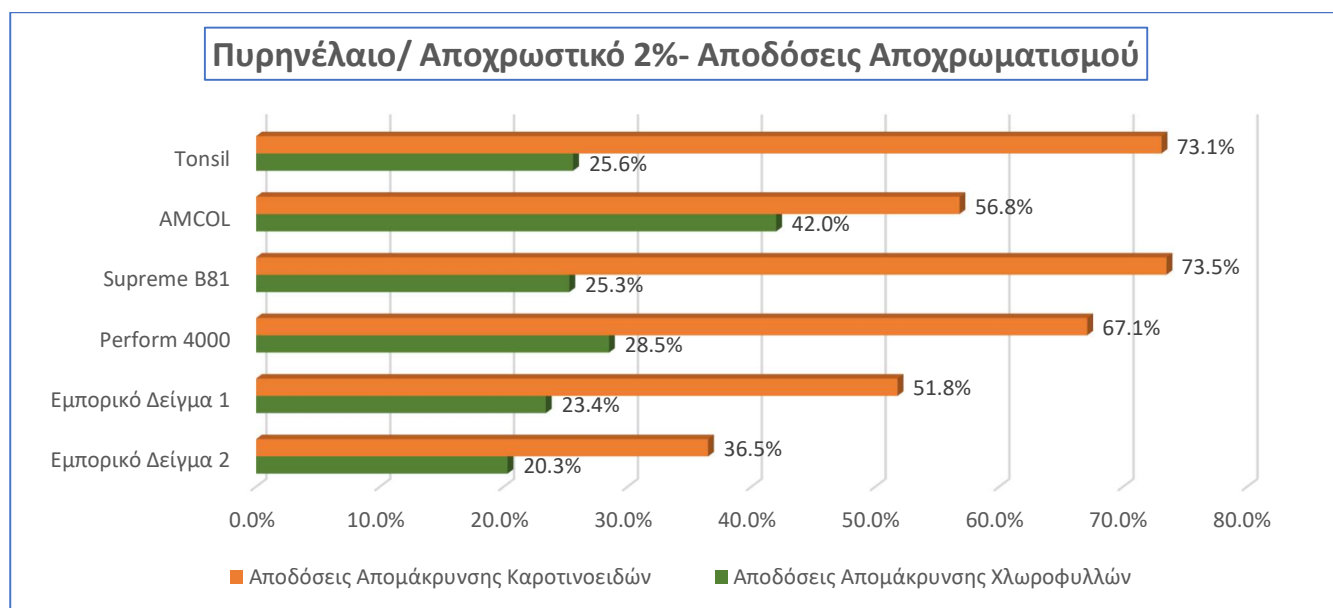
Διάγραμμα 28: Καροτινοειδή- Πυρηνέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 2 (2%)

Τα κινητικά μοντέλα είχαν τη βέλτιστη προσαρμογή ως εκθετικά, όπως ορίζεται και από τη βιβλιογραφία. Παρατηρείται σε γενικές γραμμές ότι η μεγαλύτερη ποσότητα των χρωστικών του πυρηνέλαιου έχει απομακρυνθεί μετά από 15 με 20 min αποχρωματισμού, ενώ μετά από 30 min αποχρωματισμού η ποσότητα χρωστικών δεν μεταβάλλεται πρακτικά. Τα δείγματα πυρηνέλαιου χαρακτηρίζονται για την υψηλή περιεκτικότητά τους σε χλωροφύλλες. Γι αυτό το λόγο οι αποδόσεις απομάκρυνσης χλωροφυλλών είναι αρκετά χαμηλές. Οι αποδόσεις αυτές είναι δυνατό να αυξηθούν αν προστεθεί μεγαλύτερη ποσότητα αποχρωστικού υλικού.

Πίνακας 22: Αποδόσεις αποχρωματισμού πυρηνέλαιου

Πυρηνέλαιο	Αποδόσεις (Χλωροφύλλη)	Αποδόσεις (Καροτινοειδή)
Εμπορικό Δείγμα 2	20.3%	36.5%
Εμπορικό Δείγμα 1	23.4%	51.8%
Perform 4000	28.5%	67.1%
Supreme B81	25.3%	73.5%
AMCOL	42.0%	56.8%
Tonsil	25.6%	73.1%

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι αποδόσεις αποχρωματισμού συγκεντρωτικά και συγκριτικά για τον αποχρωματισμό του πυρηνέλαιου με διαφορετικά αποχρωστικά υλικά.

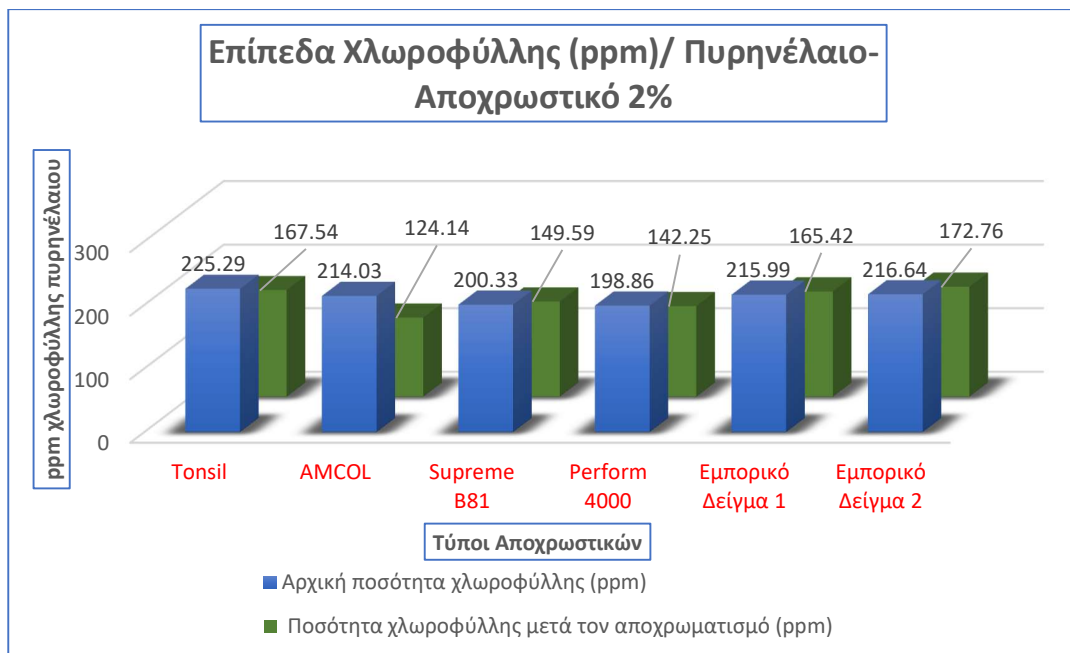


Διάγραμμα 29: Αποδόσεις αποχρωματισμού πυρηνέλαιου με αποχρωστικό 2.0%

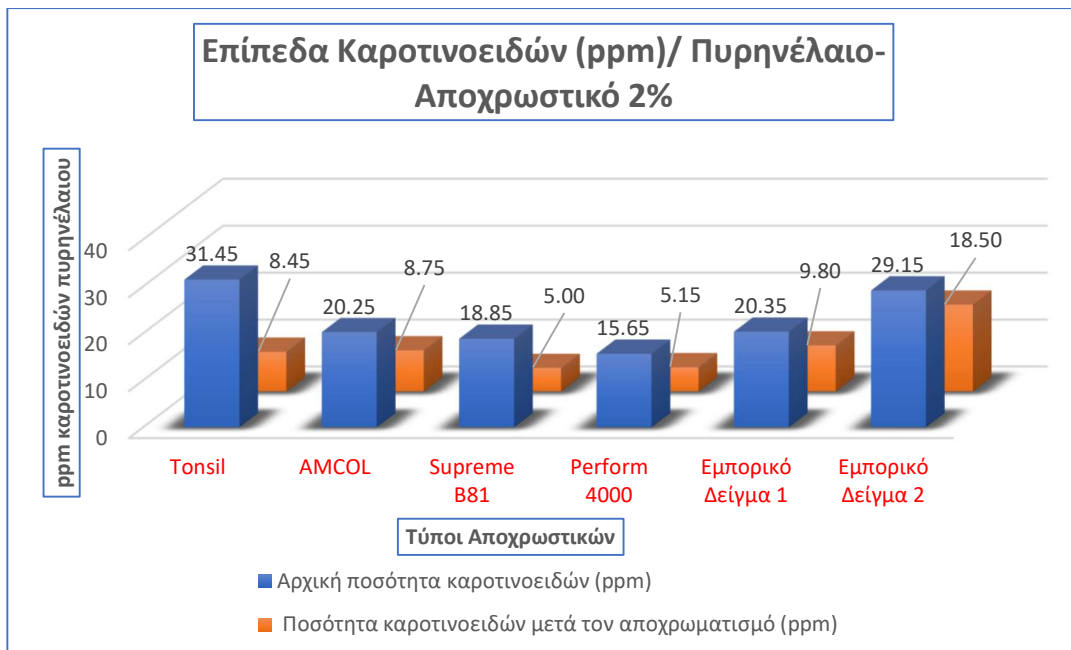
Η καλύτερη απομάκρυνση χλωροφυλλών προέκυψε κατά τον αποχρωματισμό του πυρηνέλαιου με το αποχρωστικό υλικό AMCOL με ποσοστό απομάκρυνσης 42.0%, ενώ καλύτερη απομάκρυνση καροτινοειδών προέκυψε κατά τον αποχρωματισμό με την αποχρωστική γη Tonsil με ποσοστό απομάκρυνσης 73.1%. Σημαντικότερο κριτήριο για τον αποχρωματισμό του

πυρηνέλαιου είναι βέβαια η απομάκρυνση χλωροφυλλών, λόγω της υψηλής αρχικής συγκέντρωσής τους στο αρχικό μη αποχρωματισμένο έλαιο.

Ακόμα στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα επίπεδα χλωροφύλλης και καροτινοειδών (σε ppm) των δειγμάτων πυρηνέλαιου πριν και μετά το πέρας του αποχρωματισμού.



Διάγραμμα 30: Ποσότητες Χλωροφύλλης (ppm) Πυρηνέλαιου/ Αποχρωστικού 2.0%



Διάγραμμα 31: Ποσότητες Καροτινοειδών (ppm) Πυρηνέλαιου/ Αποχρωστικού 2.0%

Απώλειες- Κατακράτηση ελαίου

Πίνακας 23: Απώλειες- Κατακράτηση πυρηνέλαιου

Πυρηνέλαιο	Απώλειες ελαίου% λόγω κατακράτησης	Κατακρατούμενο έλαιο % σε σχέση με το αποχρωστικό υλικό
Tonsil	4.1%	214%
AMCOL	3.2%	160%
Supreme B81	3.4%	170%
Perform 4000	3.2%	161%
Εμπορικό Δείγμα 1	3.3%	168%
Εμπορικό Δείγμα 2	3.6%	180%

Η απώλεια πυρηνέλαιου λόγω συγκράτησης από το προσροφητικό κυμάνθηκε από 3.2% κ.β. έως 4.1% κ.β. Οι αποχρωστικές AMCOL και Perform 4000 έδωσαν την μικρότερη τιμή συγκράτησης ελαίου, ενώ η αποχρωστική Tonsil έδωσε την υψηλότερη 4.1% κ.β.

Αριθμός Υπεροξειδίων αποχρωματισμένων ελαίων (PV)

Πίνακας 24: Αριθμός Υπεροξειδίων αποχρωματισμένων δειγμάτων πυρηνέλαιου

Πυρηνέλαιο	PV αρχικό	PV τελικό	ΔPV (διεργασίας)	PV (αποθήκευση/ 45 ημέρες)
Tonsil	4.17	4.72	0.54	10.48
AMCOL	4.64	4.75	0.11	12.06
Supreme B81	4.97	6.21	1.24	11.23
Perform 4000	4.96	5.30	0.34	11.99
Εμπορικό Δείγμα 1	5.99	6.01	0.02	10.01
Εμπορικό Δείγμα 2	6.37	6.49	0.12	9.34

Ο αριθμός υπεροξειδίων αυξήθηκε σε όλα τα έξι αποχρωματισμένα δείγματα πυρηνέλαιου. Η μεγαλύτερη αύξηση παρατηρήθηκε για το δείγμα Supreme B81. Μετά την αποθήκευση των αποχρωματισμένων δειγμάτων πυρηνέλαιου για 45 ημέρες, μικρότερο αριθμό υπεροξειδίων είχε το αποχρωματισμένο δείγμα με το Εμπορικό Δείγμα 2 με τιμή 9.34, η οποία είναι υψηλή.

Οξύτητα αποχρωματισμένων ελαίων (FFA%)

Πίνακας 25: Οξύτητα αποχρωματισμένων δειγμάτων πυρηνέλαιου

Πυρηνέλαιο	Οξύτητα FFA (ως προς ελαϊκό οξύ)
Αρχικό	0.64
Tonsil	0.68
AMCOL	0.76
Supreme B81	0.63
Perform 4000	0.64
Εμπορικό Δείγμα 1	0.68
Εμπορικό Δείγμα 2	0.64

Η οξύτητα των αποχρωματισμένων ελαίων μεταβλήθηκε ελαφρώς με μέγιστη μεταβολή κατά 0.12 μονάδες FFA για το δείγμα AMCOL.

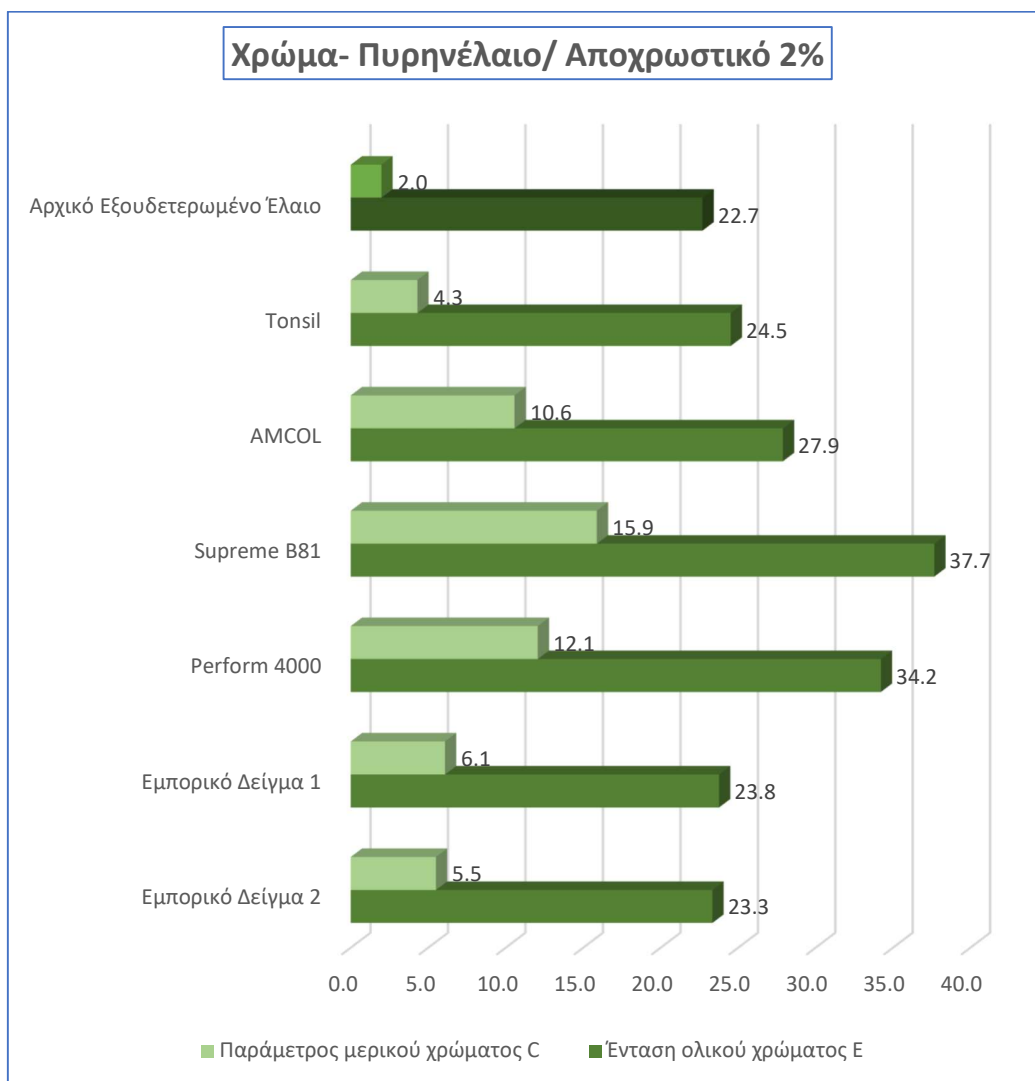
Αξιολόγηση χρώματος αποχρωματισμένων ελαίων

Πίνακας 26: Αξιολόγηση χρώματος αποχρωματισμένων δειγμάτων πυρηνέλαιου

Πυρηνέλαιο	Ένταση ολικού χρώματος E (μονάδες χρώματος Minolta)	Παράμετρος μερικού χρώματος C	Χρώμα
Αρχικό	22.7	2.00	Κόκκινο/ Κίτρινο
Tonsil	24.5	4.3	Κόκκινο/ Κίτρινο
AMCOL	27.9	10.6	Κόκκινο/ Κίτρινο
Supreme B81	37.7	15.9	Πράσινο/ Κίτρινο
Perform 4000	34.2	12.1	Πράσινο/ Κίτρινο
Εμπορικό Δείγμα 1	23.8	6.1	Κόκκινο/ Κίτρινο
Εμπορικό Δείγμα 2	23.3	5.5	Κόκκινο/ Κίτρινο

Ο αποχρωματισμός των δειγμάτων πυρηνέλαιου αύξησε το ολικό αλλά και το μερικό χρώμα όσον αφορά και τα έξι δείγματα αποχρωστικών υλικών. Η μεγαλύτερη μείωση του σκούρου χρώματος παρατηρήθηκε στα αποχρωματισμένα δείγματα με Perform 4000 και Supreme B81. Το αρχικό έλαιο είχε σκούρο χρώμα λόγω υψηλής συγκέντρωσης χλωροφυλλών και προσμίξεων και έτσι ο αποχρωματισμός του μετέβαλε σημαντικά το χρώμα του ελαίου. Διέθετε ακόμα κόκκινη χροιά, η οποία διατηρήθηκε μετά τον αποχρωματισμό με εξαίρεση τα αποχρωματισμένα δείγματα με τις γαίες Perform 4000 και Supreme B81, οι οποίες προσέδωσαν κιτρινοπράσινη χροιά και μετέβαλαν περισσότερο το χρώμα του πυρηνέλαιου.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η ένταση του ολικού και μερικού χρώματος συγκριτικά για τα πειράματα του αποχρωματισμού του πυρηνέλαιου.



Διάγραμμα 32: Ένταση χρώματος δειγμάτων πυρηνέλαιου με αποχρωστικό 2.0%

Μεταβολή pH αποχρωστικού υλικού

Πίνακας 27: Μεταβολή pH αποχρωστικού υλικού μετά τον αποχρωματισμό των δειγμάτων πυρηνέλαιου

Αποχρωστική γη	pH (αρχικό γαίας)	pH (τελικό γαίας)	ΔpH
AMCOL	3.59	6.85	3.26
Supreme B81	4.41	7.21	2.80
Perform 4000	3.10	5.96	2.86
Εμπορικό Δείγμα 1	3.77	5.91	2.14
Εμπορικό Δείγμα 2	6.49	7.89	1.40

Οι τιμές pH για όλα τα δείγματα αποχρωστικών υλικών μετά τον αποχρωματισμό φαίνεται ότι αυξάνονται. Μέγιστη αύξηση παρατηρείται και πάλι για τις ενεργοποιημένες γαίες Perform

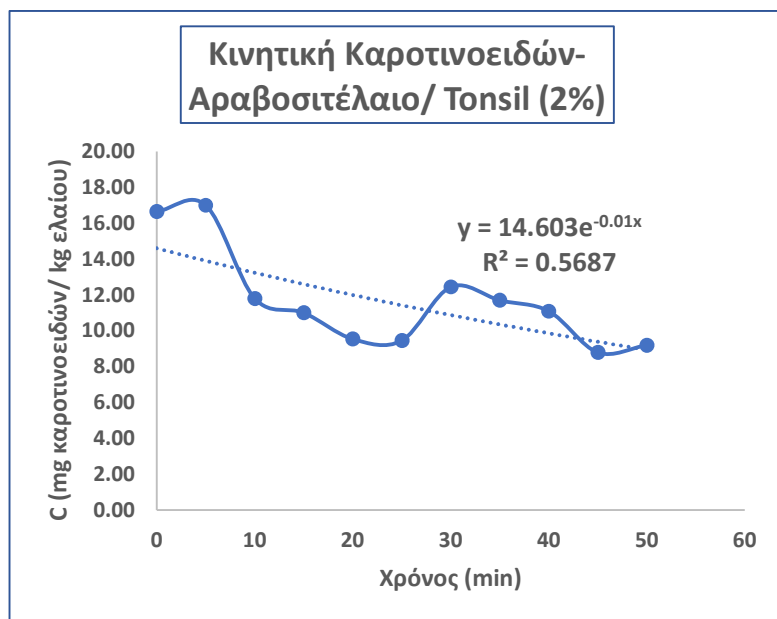
4000, AMCOL και Supreme B81, οι οποίες είχαν αρχικά τις χαμηλότερες τιμές pH. Τα αποχρωστικά υλικά φαίνεται ότι απενεργοποιήθηκαν και πάλι μετά το στάδιο του αποχρωματισμού. Επομένως υπάρχει και πάλι σημαντική ένδειξη ότι ο αποχρωματισμός των δειγμάτων πυρηνέλαιου απαιτούσε ποσότητα αποχρωστικού πάνω από 2%.

15.1.3 Αποχρωματισμός Αραβοσιτέλαιου

1) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: Tonsil

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 44.7%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	16.65
5	17.00
10	11.80
15	11.00
20	9.55
25	9.45
30	12.45
35	11.70
40	11.10
45	8.80
50	9.20

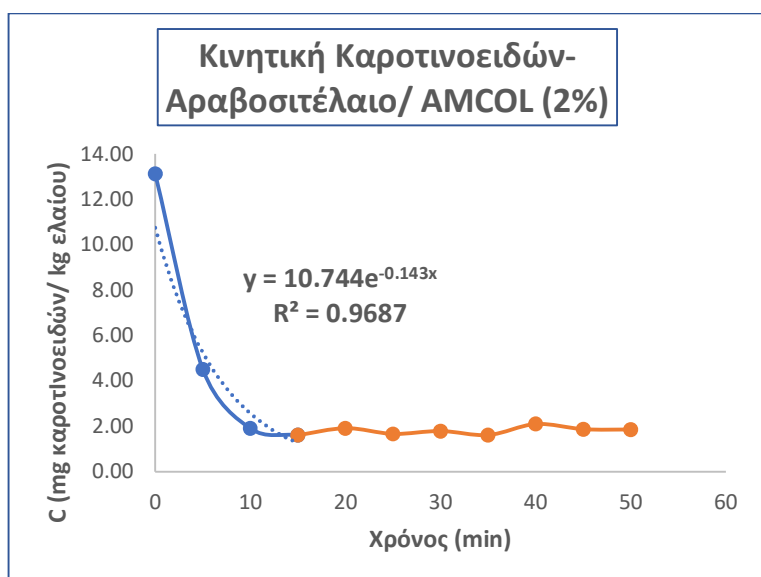


2) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: AMCOL

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 85.9%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	13.13
5	4.51
10	1.91
15	1.61
20	1.92
25	1.67
30	1.79
35	1.61
40	2.10
45	1.87
50	1.85

Διάγραμμα 33: Καροτινοειδή- Αραβοσιτέλαιο/ Tonsil (2%)

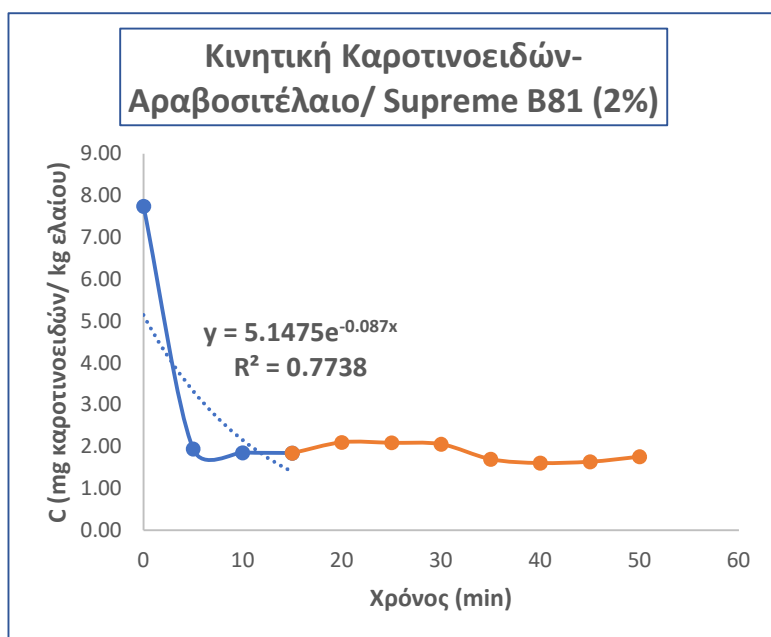


Διάγραμμα 34: Καροτινοειδή- Αραβοσιτέλαιο/ AMCOL (2%)

3) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: Supreme B81

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 77.3%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	7.75
5	1.95
10	1.86
15	1.85
20	2.11
25	2.10
30	2.06
35	1.70
40	1.61
45	1.64
50	1.76

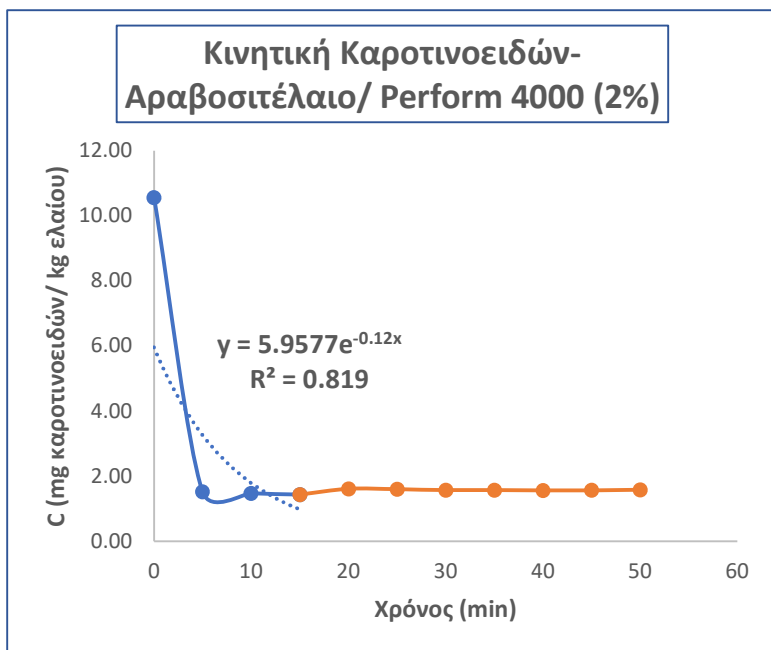


Διάγραμμα 35: Καροτινοειδή- Αραβοσιτέλαιο/ Supreme B81 (2%)

4) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: Perform 4000

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 85.0%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	10.56
5	1.53
10	1.48
15	1.44
20	1.62
25	1.60
30	1.58
35	1.58
40	1.57
45	1.57
50	1.58

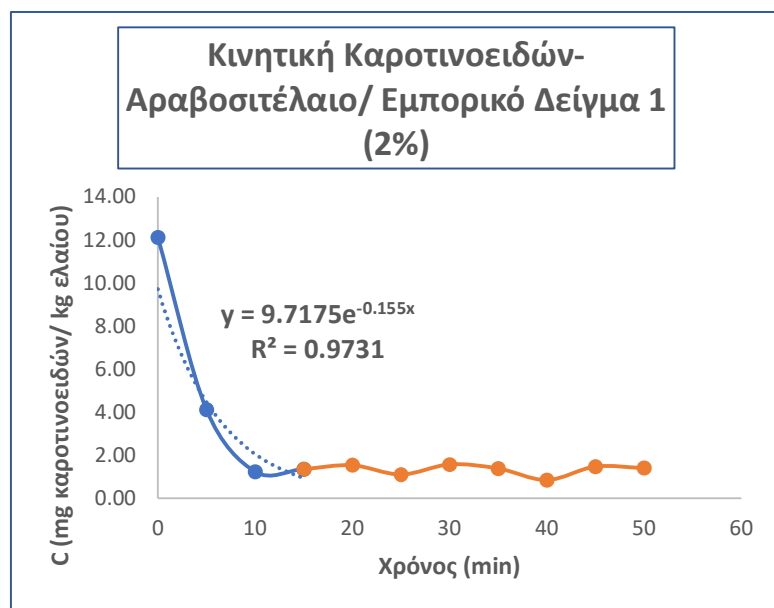


Διάγραμμα 36: Καροτινοειδή- Αραβοσιτέλαιο/ Perform 4000 (2%)

5) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: Εμπορικό Δείγμα 1

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 88.4%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	12.13
5	4.13
10	1.25
15	1.36
20	1.54
25	1.11
30	1.58
35	1.39
40	0.85
45	1.48
50	1.41

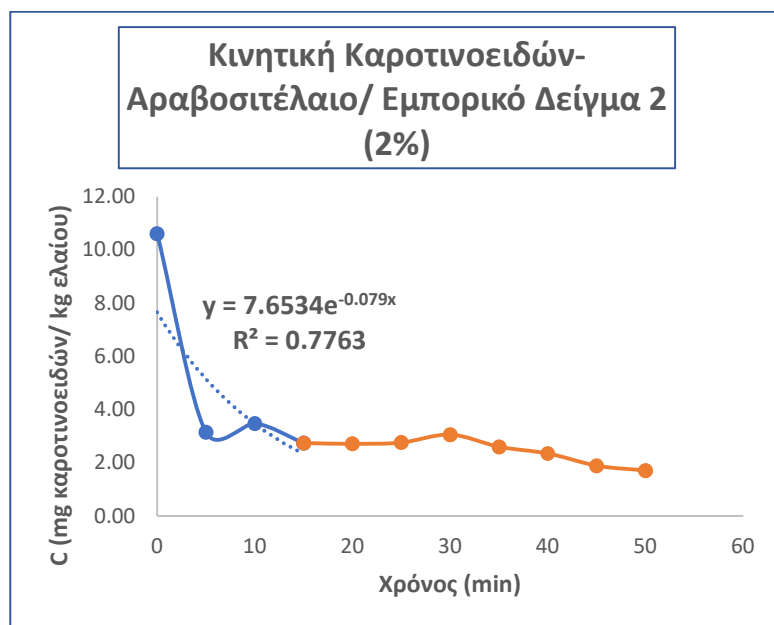


Διάγραμμα 37: Καροτινοειδή- Αραβοσιτέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 1 (2%)

6) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: Εμπορικό Δείγμα 2

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 83.9%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	10.62
5	3.15
10	3.48
15	2.75
20	2.72
25	2.76
30	3.06
35	2.60
40	2.36
45	1.89
50	1.71



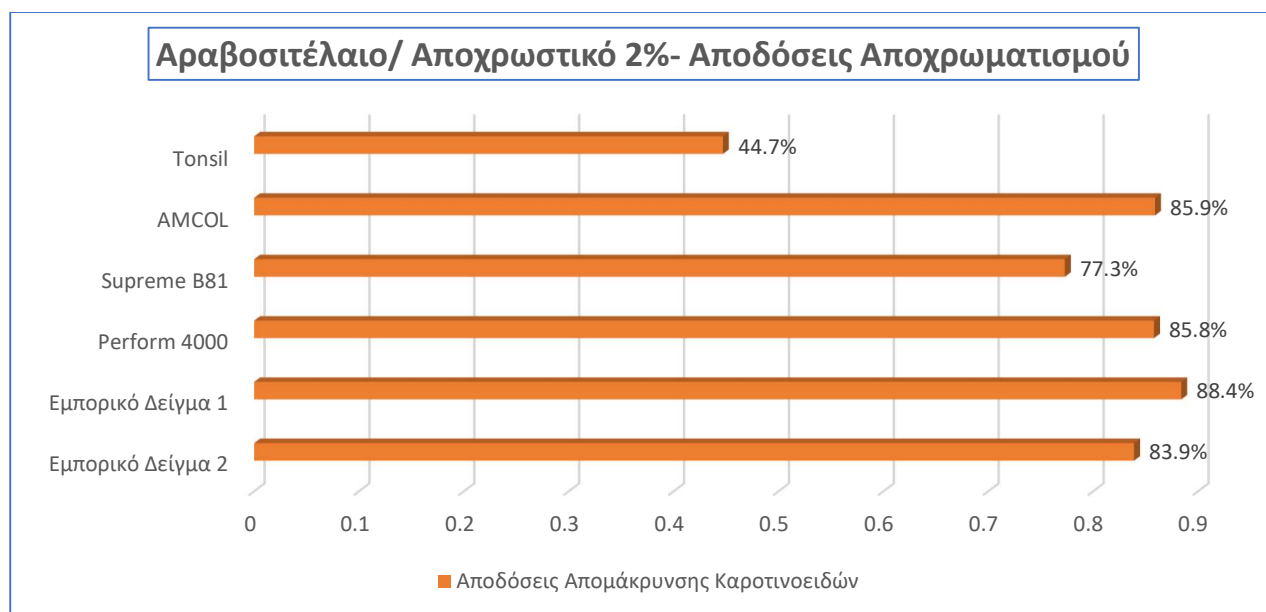
Διάγραμμα 38: Καροτινοειδή- Αραβοσιτέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 2 (2%)

Τα κινητικά μοντέλα είχαν και πάλι τη βέλτιστη προσαρμογή ως εκθετικά, όπως ορίζεται και από τη βιβλιογραφία. Παρατηρείται σε γενικές γραμμές ότι η μεγαλύτερη ποσότητα καροτινοειδών του αραβοσιτέλαιου έχει απομακρυνθεί μετά από 15 με 20 min αποχρωματισμού, ενώ μετά από 20 min αποχρωματισμού η ποσότητα χρωστικών δεν μεταβάλλεται πρακτικά.

Πίνακας 28: Αποδόσεις αποχρωματισμού αραβοσιτέλαιου

Αραβοσιτέλαιο	Αποδόσεις (Καροτινοειδή)
Εμπορικό Δείγμα 2	83.9%
Εμπορικό Δείγμα 1	88.4%
Perform 4000	85.8%
Supreme B81	77.3%
AMCOL	85.9%
Tonsil	44.7%

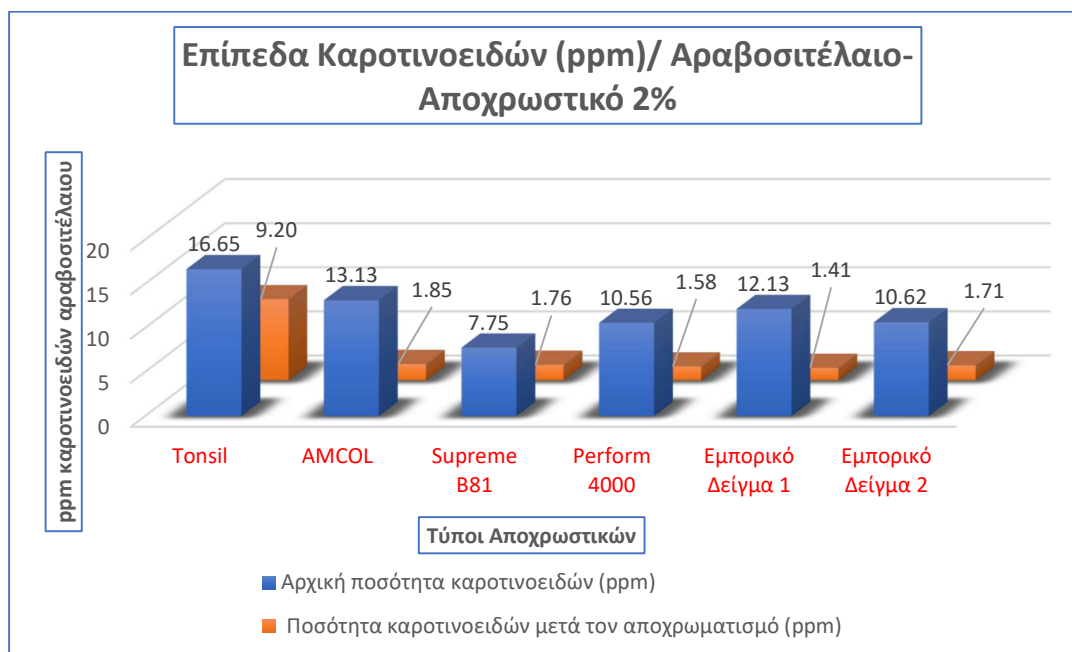
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι αποδόσεις αποχρωματισμού συγκεντρωτικά και συγκριτικά για τον αποχρωματισμό του αραβοσιτέλαιου με διαφορετικά αποχρωστικά υλικά.



Διάγραμμα 39: Αποδόσεις αποχρωματισμού αραβοσιτέλαιου με αποχρωστικό 2.0%

Καλύτερη απομάκρυνση καροτινοειδών προέκυψε κατά τον αποχρωματισμό με τις αποχρωστικές Perform 4000, AMCOL και το εμπορικό δείγμα 2 με ποσοστά απομάκρυνσης καροτινοειδών 85.8%, 85.9% και 88.4% αντίστοιχα.

Ακόμα στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα επίπεδα καροτινοειδών (σε ppm) των δειγμάτων αραβοσιτέλαιου πριν και μετά το πέρας του αποχρωματισμού.



Διάγραμμα 40: Ποσότητες Καροτινοειδών (ppm) Αραβοσιτέλαιου/ Αποχρωστικού 2.0%

Απώλειες- Κατακράτηση ελαίου

Πίνακας 29: Απώλειες- Κατακράτηση αραβοσιτέλαιου

Αραβοσιτέλαιο	Απώλειες ελαίου% λόγω κατακράτησης	Κατακρατούμενο έλαιο % σε σχέση με το αποχρωστικό υλικό
Tonsil	2.9%	144%
AMCOL	3.2%	158%
Supreme B81	3.6%	178%
Perform 4000	2.6%	131%
Εμπορικό Δείγμα 1	3.0%	148%
Εμπορικό Δείγμα 2	3.1%	157%

Η απώλεια πυρηνέλαιου λόγω συγκράτησης από το προσροφητικό κυμάνθηκε από 2.6% κ.β. έως 3.6% κ.β. Η αποχρωστική Perform 4000 έδωσε το μικρότερο ποσοστό συγκράτησης ελαίου, ενώ η αποχρωστική Supreme B81 το υψηλότερο ποσοστό 3.6% κ.β.

Αριθμός Υπεροξειδίων αποχρωματισμένων ελαίων (PV)

Πίνακας 30: Αριθμός Υπεροξειδίων αποχρωματισμένων δειγμάτων αραβοσιτέλαιου

Αραβοσιτέλαιο	PV αρχικό	PV τελικό	ΔPV (διεργασίας)	PV (αποθήκευση/ 45 ημέρες)
Tonsil	2.46	1.44	-1.02	12.12
AMCOL	2.63	0.76	-1.87	13.52
Supreme B81	2.05	3.13	1.08	13.41
Perform 4000	1.96	2.32	0.36	12.01
Εμπορικό Δείγμα 1	2.65	1.06	-1.59	13.45
Εμπορικό Δείγμα 2	2.18	1.65	-0.53	13.67

Ο αριθμός υπεροξειδίων αυξήθηκε μόνο κατά την επεξεργασία με τις αποχρωστικές Supreme B81 και Perform 4000. Η μέγιστη αύξηση ήταν κατά 1.08 για το δείγμα Supreme B81. Μετά την αποθήκευση των αποχρωματισμένων δειγμάτων κραμβέλαιου για 45 ημέρες, μικρότερο αριθμό υπεροξειδίων είχε το αποχρωματισμένο δείγμα με το υλικό Perform 4000 με τιμή 12.01, η οποία παραμένει υψηλή. Τα δείγματα αυτά του αραβοσιτέλαιου φαίνεται ότι εντός 45 ημερών ανέπτυξαν σημαντική ποσότητα σε υπεροξειδία και δεν είναι καταναλώσιμα.

Οξύτητα αποχρωματισμένων ελαίων (FFA%)

Πίνακας 31: Οξύτητα αποχρωματισμένων δειγμάτων αραβοσιτέλαιου

Αραβοσιτέλαιο	Οξύτητα FFA (ως προς ελαϊκό οξύ)
Αρχικό	1.11
Tonsil	1.10
AMCOL	1.11
Supreme B81	1.12
Perform 4000	1.13
Εμπορικό Δείγμα 1	1.09
Εμπορικό Δείγμα 2	1.08

Η οξύτητα των αποχρωματισμένων δειγμάτων αραβοσιτέλαιου δεν μεταβλήθηκε πρακτικά.

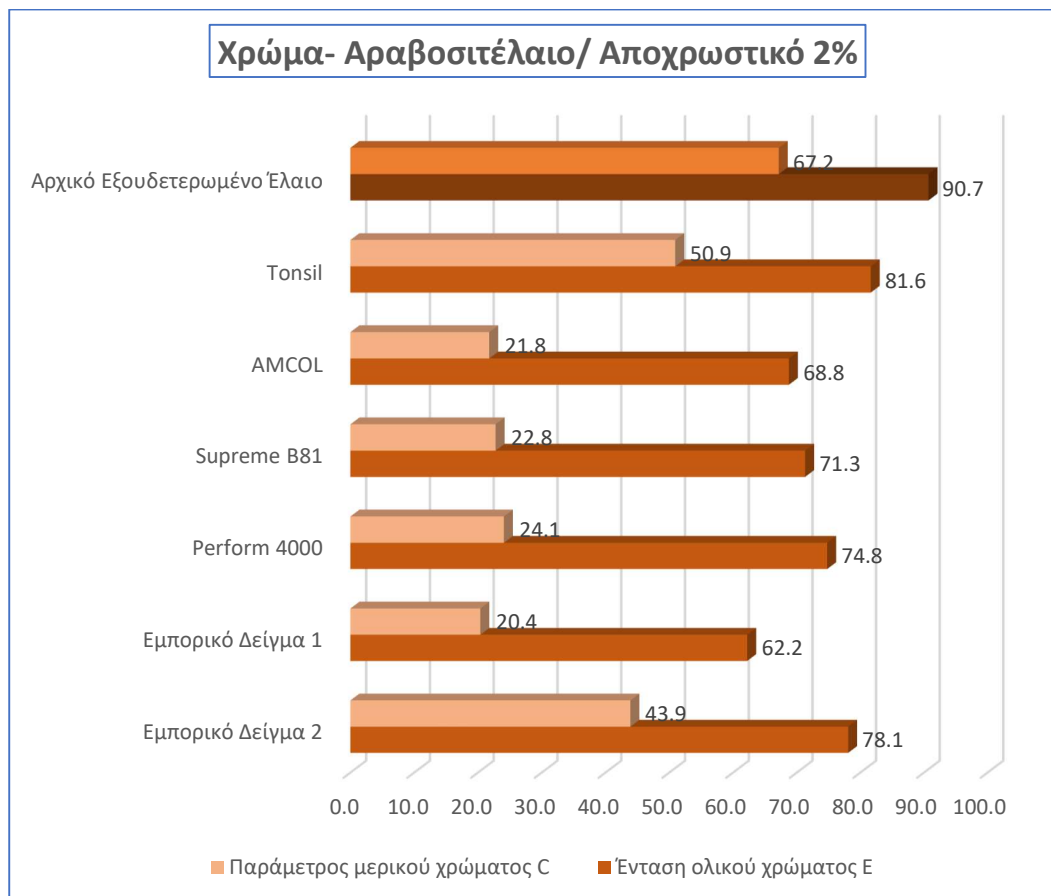
Αξιολόγηση χρώματος αποχρωματισμένων ελαίων

Πίνακας 32: Αξιολόγηση χρώματος αποχρωματισμένων δειγμάτων αραβοσιτέλαιου

Αραβοσιτέλαιο	Ένταση ολικού χρώματος E (μονάδες χρώματος Minolta)	Παράμετρος μερικού χρώματος C	Χρώμα
Αρχικό	90.7	67.2	Πράσινο/ Κίτρινο
Tonsil	81.6	50.9	Πράσινο/ Κίτρινο
AMCOL	68.8	21.8	Πράσινο/ Κίτρινο
Supreme B81	71.3	22.8	Πράσινο/ Κίτρινο
Perform 4000	74.8	24.1	Πράσινο/ Κίτρινο
Εμπορικό Δείγμα 1	62.2	20.4	Πράσινο/ Κίτρινο
Εμπορικό Δείγμα 2	78.1	43.9	Πράσινο/ Κίτρινο

Ο αποχρωματισμός των δειγμάτων του αραβοσιτέλαιου οδήγησε σε μείωση του ολικού και του μερικού χρώματος του ελαίου. Αυτή η μείωση ήταν μεγαλύτερη για τα δείγματα με το αποχρωστικό εμπορικό δείγμα 1 και το AMCOL. Η κιτρινοπράσινη χροιά του ελαίου διατηρήθηκε και ενισχύθηκε μετά τον αποχρωματισμό.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η ένταση του ολικού και μερικού χρώματος συγκριτικά για τα πειράματα του αποχρωματισμού του αραβοσιτέλαιου.



Διάγραμμα 41: Ένταση χρώματος δειγμάτων αραβοσιτέλαιου με αποχρωστικό 2.0%

Μεταβολή pH αποχρωστικού υλικού

Πίνακας 33: Μεταβολή pH αποχρωστικού υλικού μετά τον αποχρωματισμό των δειγμάτων αραβοσιτέλαιου

Αποχρωστική γη	pH (αρχικό γαίας)	pH (τελικό γαίας)	ΔpH
AMCOL	3.59	5.98	2.39
Supreme B81	4.41	7.16	2.75
Perform 4000	3.10	5.49	2.39
Εμπορικό Δείγμα 1	3.77	5.92	2.15
Εμπορικό Δείγμα 2	6.49	8.01	1.52

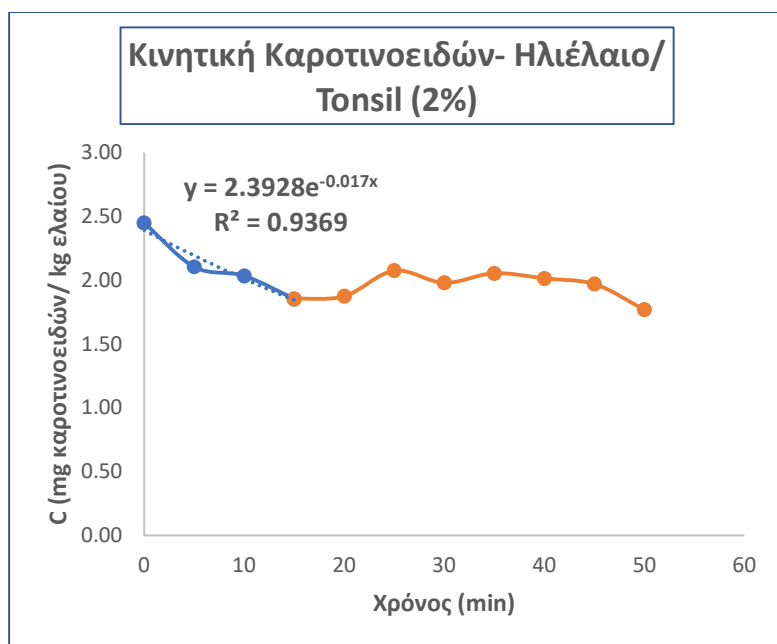
Οι τιμές pH για όλα τα δείγματα αποχρωστικών υλικών μετά τον αποχρωματισμό φαίνεται ότι αυξάνονται. Μέγιστη αύξηση παρατηρείται και πάλι για τις ενεργοποιημένες γαίες Perform 4000, AMCOL και Supreme B81. Τα αποχρωστικά υλικά φαίνεται ότι απενεργοποιήθηκαν και πάλι μετά το στάδιο του αποχρωματισμού.

15.1.4 Αποχρωματισμός Ηλιέλαιου

1) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: Tonsil

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 27.8%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	2.45
5	2.11
10	2.04
15	1.86
20	1.88
25	2.08
30	1.98
35	2.06
40	2.02
45	1.97
50	1.77

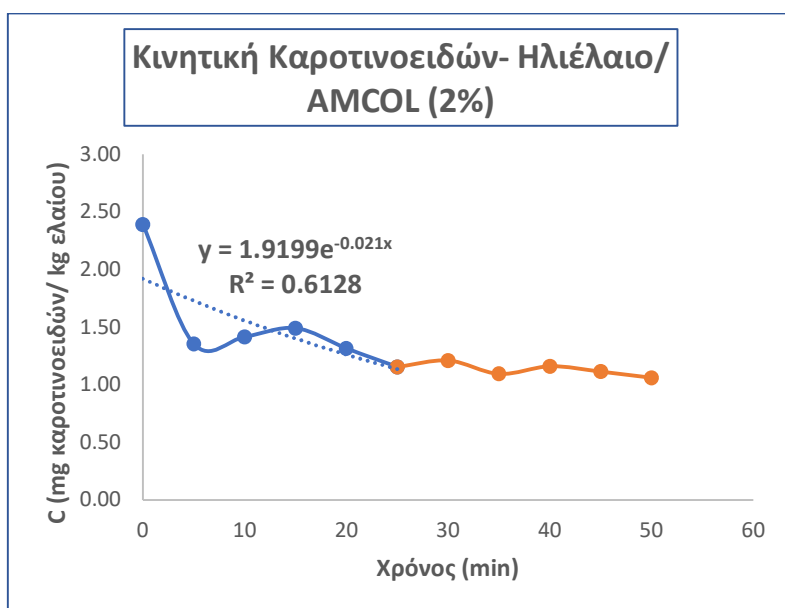


Διάγραμμα 42: Καροτινοειδή- Ηλιέλαιο/ Tonsil (2%)

2) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: AMCOL

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 55.6%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	2.39
5	1.36
10	1.42
15	1.49
20	1.32
25	1.16
30	1.21
35	1.10
40	1.16
45	1.12
50	1.06

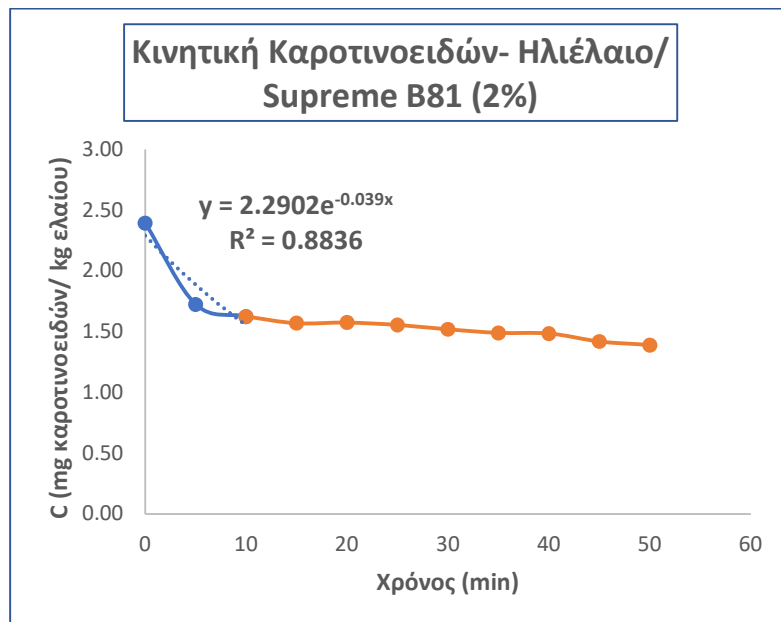


Διάγραμμα 43: Καροτινοειδή- Ηλιέλαιο/ AMCOL (2%)

3) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: Supreme B81

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 42.0%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	2.40
5	1.73
10	1.63
15	1.57
20	1.58
25	1.56
30	1.52
35	1.49
40	1.49
45	1.42
50	1.39

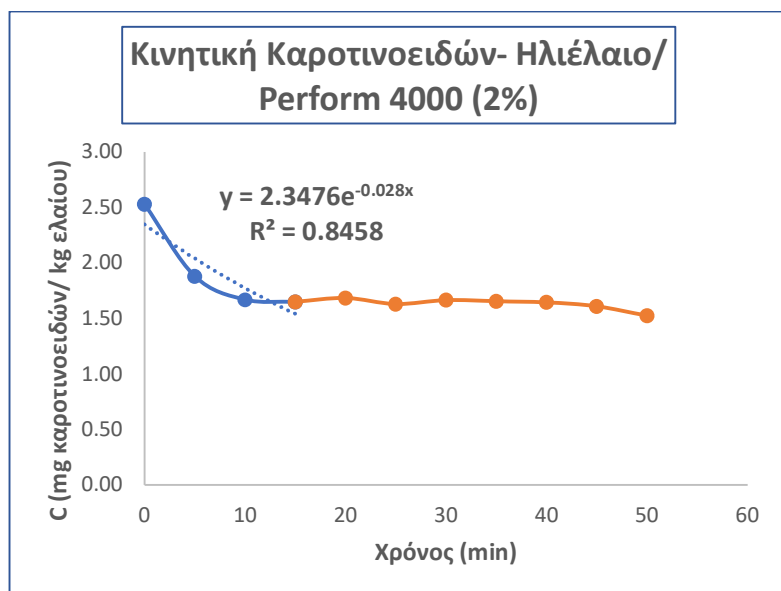


Διάγραμμα 44: Καροτινοειδή- Ηλιέλαιο/ Supreme B81 (2%)

4) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: Perform 4000

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 39.7%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	2.53
5	1.88
10	1.67
15	1.65
20	1.69
25	1.63
30	1.67
35	1.66
40	1.65
45	1.61
50	1.53

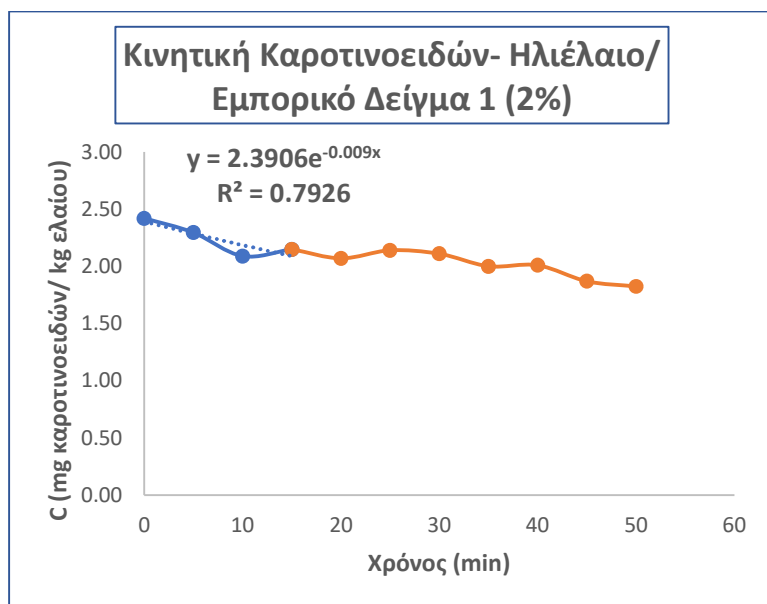


Διάγραμμα 45: Καροτινοειδή- Ηλιέλαιο/ Perform 4000 (2%)

5) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: Εμπορικό Δείγμα 1

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 24.6%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	2.42
5	2.30
10	2.09
15	2.15
20	2.07
25	2.14
30	2.11
35	2.00
40	2.01
45	1.87
50	1.83

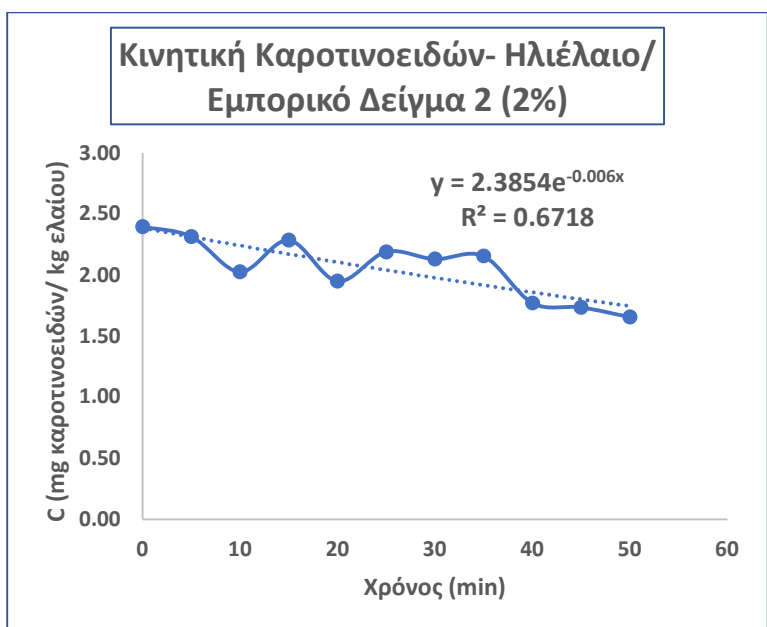


Διάγραμμα 46: Καροτινοειδή- Ηλιέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 1 (2%)

6) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: Εμπορικό Δείγμα 2

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 30.9%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	2.40
5	2.32
10	2.03
15	2.29
20	1.95
25	2.19
30	2.13
35	2.16
40	1.77
45	1.74
50	1.66



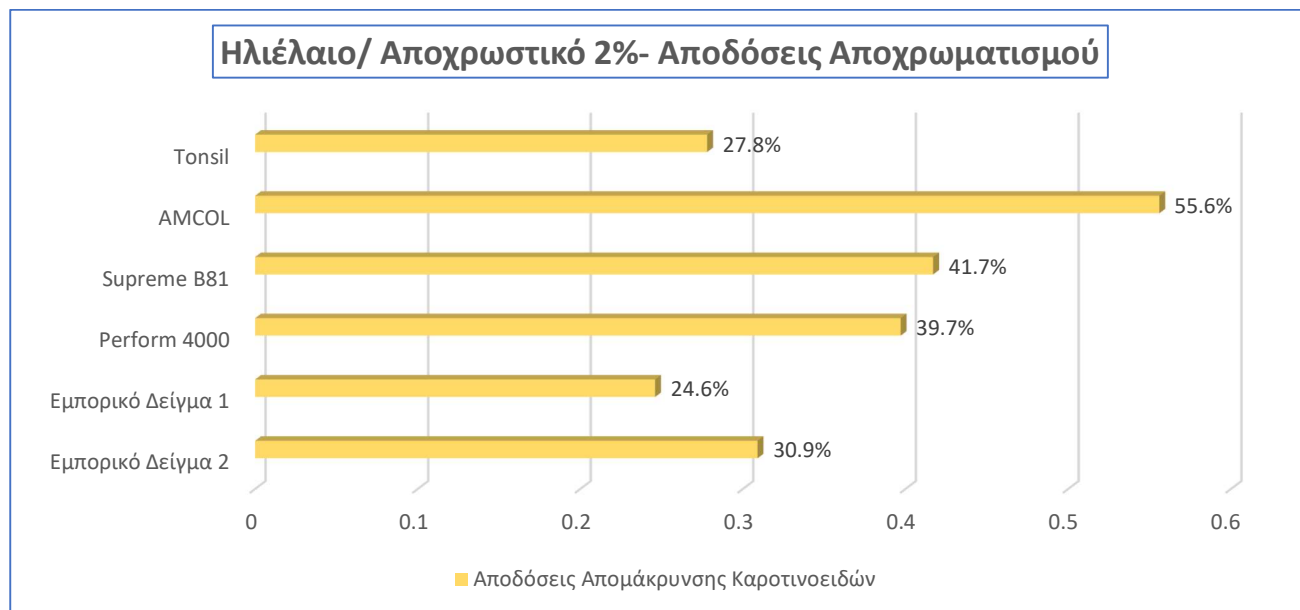
Διάγραμμα 47: Καροτινοειδή- Ηλιέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 2 (2%)

Παρατηρείται σε γενικές γραμμές ότι η μεγαλύτερη ποσότητα καροτινοειδών του ηλιέλαιου έχει απομακρυνθεί μετά από 15 με 20 min αποχρωματισμού, ενώ μετά από 25 min αποχρωματισμού η ποσότητα χρωστικών δεν μεταβάλλεται πρακτικά. Οι αποδόσεις απομάκρυνσης καροτινοειδών του ηλιέλαιου ήταν χαμηλότερες από τις αντίστοιχες του αραβοσιτέλαιου. Αυτό οφείλεται στις χαμηλές ποσότητες καροτινοειδών στο αρχικό μη αποχρωματισμένο έλαιο.

Πίνακας 34: Αποδόσεις αποχρωματισμού ηλιέλαιου

Ηλιέλαιο	Αποδόσεις (Καροτινοειδή)
Εμπορικό Δείγμα 2	30.9%
Εμπορικό Δείγμα 1	24.6%
Perform 4000	39.7%
Supreme B81	41.7%
AMCOL	55.6%
Tonsil	27.8%

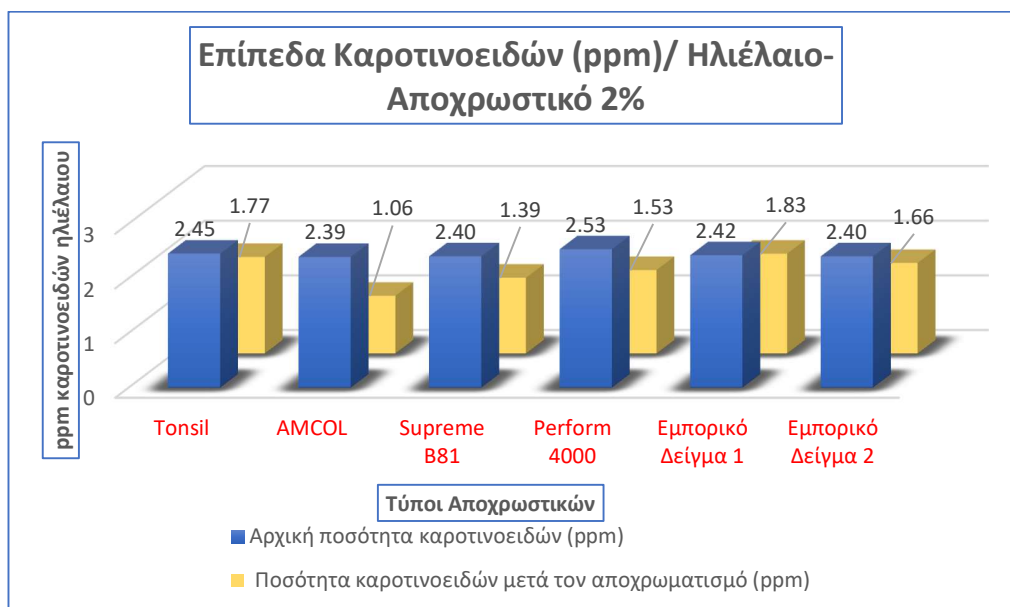
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι αποδόσεις αποχρωματισμού συγκεντρωτικά και συγκριτικά για τον αποχρωματισμό του ηλιέλαιου με διαφορετικά αποχρωστικά υλικά.



Διάγραμμα 48: Αποδόσεις αποχρωματισμού ηλιέλαιου με αποχρωστικό 2.0%

Καλύτερη απομάκρυνση καροτινοειδών προέκυψε κατά τον αποχρωματισμό με την αποχρωστική AMCOL με ποσοστό απομάκρυνσης καροτινοειδών 55.6%.

Ακόμα στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα επίπεδα καροτινοειδών (σε ppm) των δειγμάτων ηλιέλαιου πριν και μετά το πέρας του αποχρωματισμού.



Διάγραμμα 49: Ποσότητες Καροτινοειδών (ppm) Ηλιέλαιου/ Αποχρωστικού 2.0%

Απώλειες- Κατακράτηση ελαίου

Πίνακας 35: Απώλειες- Κατακράτηση ηλιέλαιου

Ηλιέλαιο	Απώλειες ελαίου% λόγω κατακράτησης	Κατακρατούμενο έλαιο % σε σχέση με το αποχρωστικό υλικό
Tonsil	2.4%	119%
AMCOL	2.7%	136%
Supreme B81	2.7%	135%
Perform 4000	2.2%	112%
Εμπορικό Δείγμα 1	2.0%	102%
Εμπορικό Δείγμα 2	2.3%	115%

Η απώλεια πυρηνέλαιου λόγω συγκράτησης από το προσροφητικό κυμάνθηκε από 2.0% κ.β. έως 2.7% κ.β. Το Εμπορικό δείγμα 1 έδωσε το μικρότερο ποσοστό συγκράτησης ελαίου, ενώ οι αποχρωστικές Supreme B81 και AMCOL το υψηλότερο ποσοστό 2.7% κ.β.

Αριθμός Υπεροξειδίων αποχρωματισμένων ελαίων (PV)

Πίνακας 36: Αριθμός Υπεροξειδίων αποχρωματισμένων δειγμάτων ηλιέλαιου

Ηλιέλαιο	PV αρχικό	PV τελικό	ΔPV (διεργασίας)	PV (αποθήκευση/ 45 ημέρες)
Tonsil	11.12	8.15	-2.97	20.12
AMCOL	11.13	6.61	-4.52	21.43
Supreme B81	10.77	7.36	-3.41	22.01
Perform 4000	10.78	8.80	-1.98	21.35
Εμπορικό Δείγμα 1	10.88	7.56	-3.32	21.56
Εμπορικό Δείγμα 2	10.89	6.76	-4.13	21.01

Ο αριθμός υπεροξειδίων μειώθηκε κατά την επεξεργασία και με τις έξι αποχρωστικές. Η μέγιστη μείωση ήταν κατά 4.52 για το δείγμα AMCOL. Μετά την αποθήκευση των αποχρωματισμένων δειγμάτων κραμβέλαιου για 45 ημέρες, μικρότερο αριθμό υπεροξειδίων είχε το αποχρωματισμένο δείγμα με το υλικό Tonsil με τιμή 20.12.

Οξύτητα αποχρωματισμένων ελαίων (FFA%)

Πίνακας 37: Οξύτητα αποχρωματισμένων δειγμάτων ηλιέλαιου

Ηλιέλαιο	Οξύτητα FFA (ως προς ελαϊκό οξύ)
Αρχικό	0.97
Tonsil	0.90
AMCOL	0.91
Supreme B81	0.92
Perform 4000	0.92
Εμπορικό Δείγμα 1	0.99
Εμπορικό Δείγμα 2	1.00

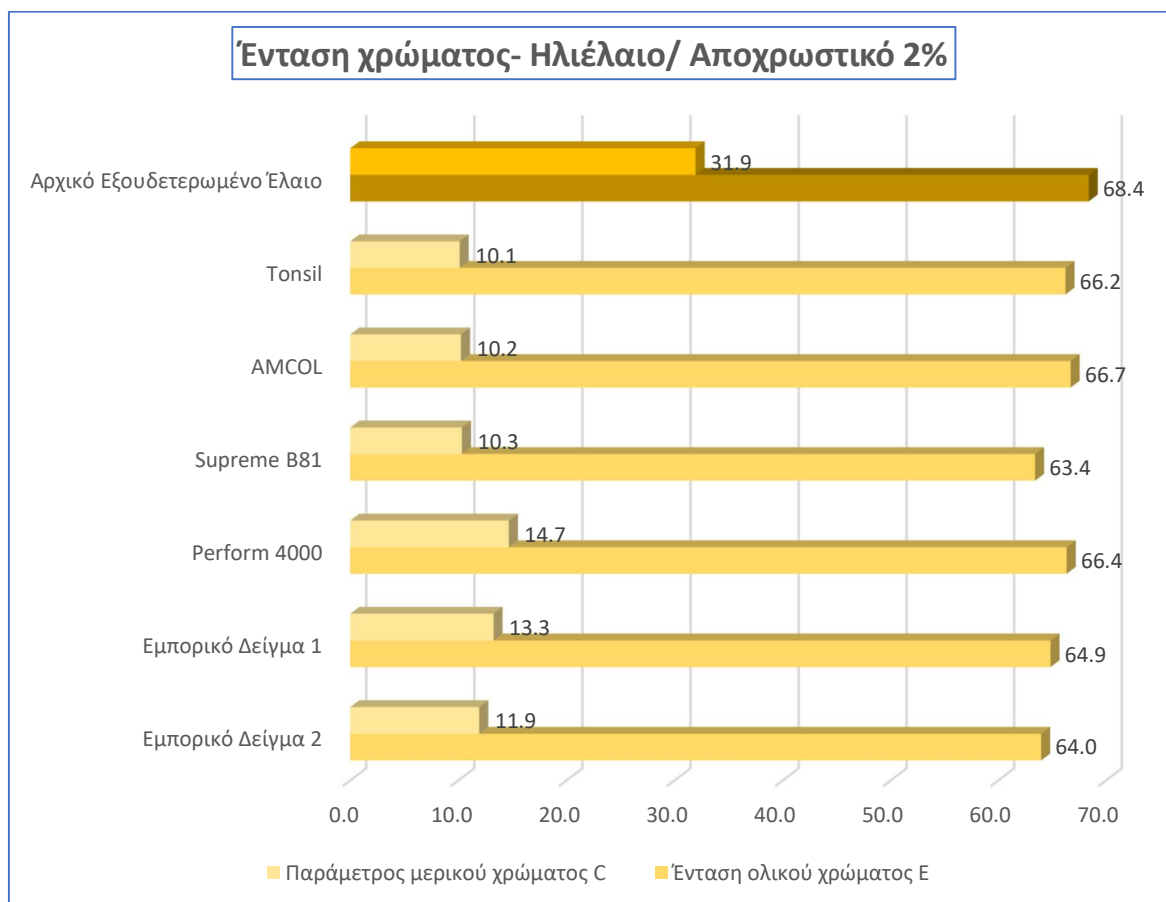
Η οξύτητα παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητη όσον αφορά τα δείγματα Supreme B81 και Perform 4000. Αντίθετα μειώθηκε για τα υπόλοιπα τέσσερα δείγματα. Η μέγιστη μείωση ήταν κατά 0.10 μονάδες FFA για το δείγμα Tonsil.

Αξιολόγηση χρώματος αποχρωματισμένων ελαίων

Πίνακας 38: Αξιολόγηση χρώματος αποχρωματισμένων δειγμάτων ηλιέλαιου

Ηλιέλαιο	Ένταση ολικού χρώματος E (μονάδες χρώματος Minolta)	Παράμετρος μερικού χρώματος C	Χρώμα
Αρχικό	68.4	31.9	Πράσινο/ Κίτρινο
Tonsil	66.2	10.1	Πράσινο/ Κίτρινο
AMCOL	66.7	10.2	Πράσινο/ Κίτρινο
Supreme B81	63.4	10.3	Πράσινο/ Κίτρινο
Perform 4000	66.4	14.7	Πράσινο/ Κίτρινο
Εμπορικό Δείγμα 1	64.9	13.3	Πράσινο/ Κίτρινο
Εμπορικό Δείγμα 2	64.0	11.9	Πράσινο/ Κίτρινο

Ο αποχρωματισμός των δειγμάτων του ηλιέλαιου δεν μετέβαλε σημαντικά την ένταση του ολικού χρώματος του ελαίου. Συνέβαλε σε μείωση του μερικού χρώματος των αποχρωματισμένων ελαίων και μικρή αύξηση του σκούρου χρώματος. Η κιτρινοπράσινη χροιά του ελαίου διατηρήθηκε και ενισχύθηκε μετά τον αποχρωματισμό. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η ένταση του ολικού και μερικού χρώματος συγκριτικά για τα πειράματα του αποχρωματισμού του ηλιέλαιου.



Διάγραμμα 50: Ένταση χρώματος δειγμάτων ηλιέλαιου με αποχρωστικό 2.0%

Μεταβολή pH αποχρωστικού υλικού

Πίνακας 39: Μεταβολή pH αποχρωστικού υλικού μετά τον αποχρωματισμό των δειγμάτων ηλιέλαιου

Αποχρωστική γη	pH (αρχικό γαίας)	pH (τελικό γαίας)	ΔpH
Tonsil	5.85	7.93	2.08
AMCOL	3.59	7.71	4.12
Supreme B81	4.41	7.88	3.47
Perform 4000	3.10	6.21	3.11
Εμπορικό Δείγμα 1	3.77	4.05	0.28
Εμπορικό Δείγμα 2	6.49	6.61	0.12

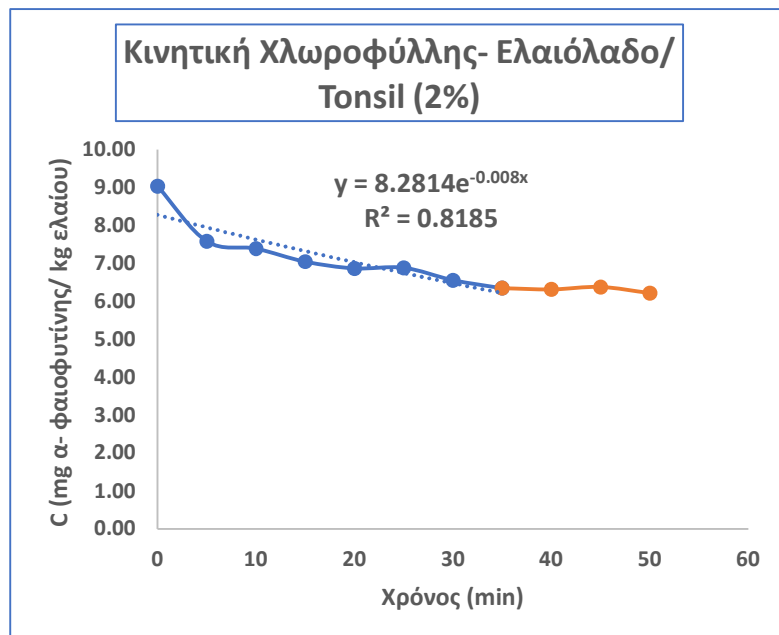
Οι τιμές pH για όλα τα δείγματα αποχρωστικών υλικών μετά τον αποχρωματισμό φαίνεται ότι αυξάνονται. Μέγιστη αύξηση παρατηρείται και πάλι για τις ενεργοποιημένες γαίες Perform 4000, AMCOL και Supreme B81.

15.1.5 Αποχρωματισμός Ελαιόλαδου Lampante

1) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: Tonsil

Κινητική Χλωροφύλλης: Απόδοση 31.2%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg α-φαιοφυτίνης/ kg ελαίου)
0	9.04
5	7.59
10	7.39
15	7.05
20	6.87
25	6.88
30	6.56
35	6.35
40	6.31
45	6.38
50	6.22

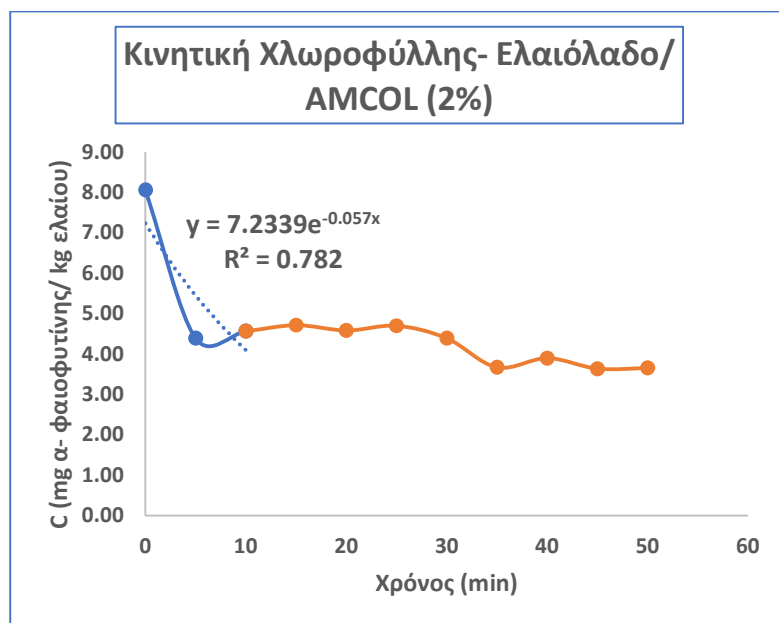


Διάγραμμα 51: Χλωροφύλλη- Ελαιόλαδο/ Tonsil (2%)

2) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: AMCOL

Κινητική Χλωροφύλλης: Απόδοση 54.7%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg α-φαιοφυτίνης/ kg ελαίου)
0	8.06
5	4.39
10	4.57
15	4.71
20	4.58
25	4.70
30	4.39
35	3.67
40	3.90
45	3.64
50	3.65

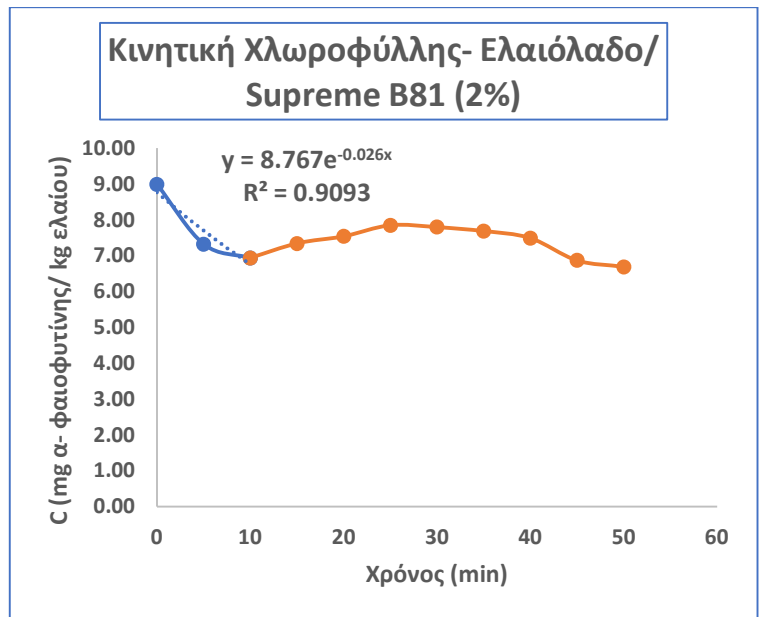


Διάγραμμα 52: Χλωροφύλλη- Ελαιόλαδο/ AMCOL (2%)

3) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: Supreme B81

Κινητική Χλωροφύλλης: Απόδοση 25.6%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg α-φαιοφυτίνης/ kg ελαίου)
0	8.99
5	7.32
10	6.93
15	7.34
20	7.54
25	7.85
30	7.80
35	7.68
40	7.49
45	6.87
50	6.69

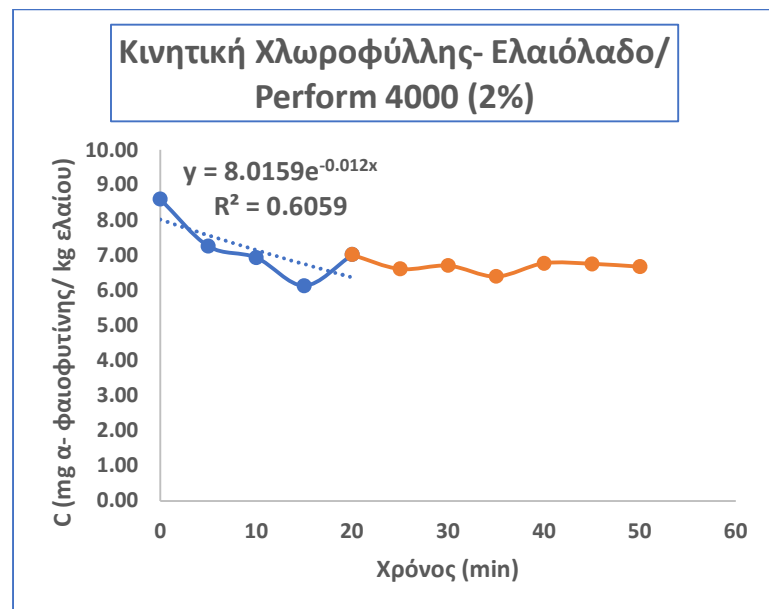


Διάγραμμα 53: Χλωροφύλλη- Ελαιόλαδο/ Supreme B81 (2%)

4) Τύπος Αποχρωστικού υλικού: Perform 4000

Κινητική Χλωροφύλλης: Απόδοση 22.4%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg α-φαιοφυτίνης/ kg ελαίου)
0	8.60
5	7.26
10	6.93
15	6.13
20	7.01
25	6.61
30	6.70
35	6.39
40	6.77
45	6.75
50	6.67



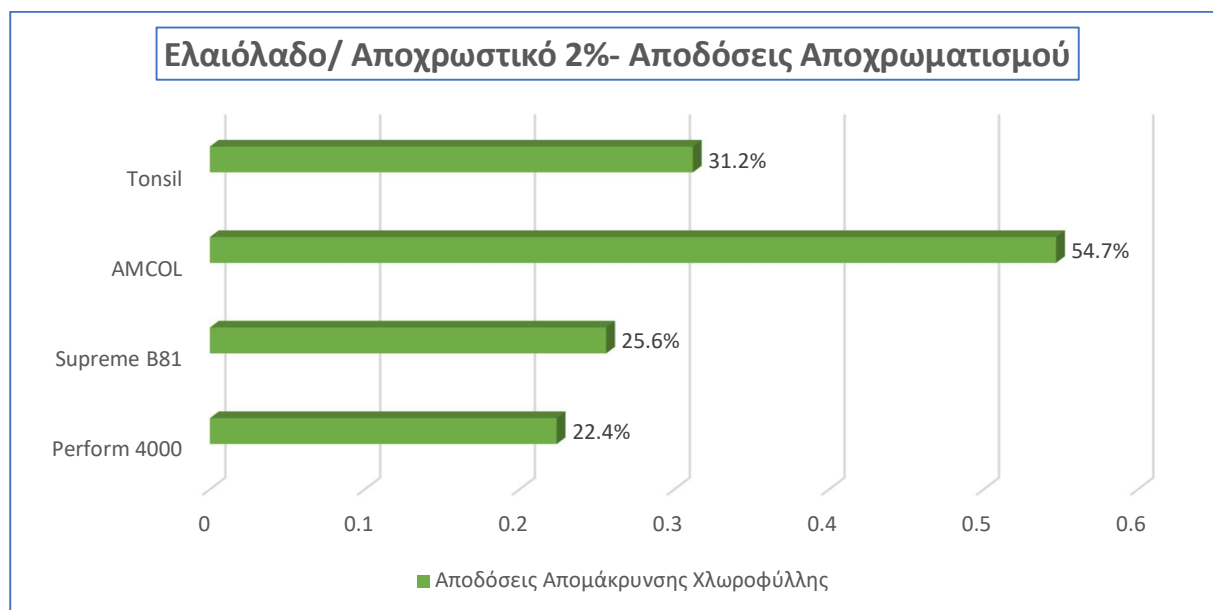
Διάγραμμα 54: Χλωροφύλλη- Ελαιόλαδο/ Perform 4000 (2%)

Παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη ποσότητα χλωροφύλλης του ελαιόλαδου Lampante έχει απομακρυνθεί μετά από 15 με 20 min αποχρωματισμού, ενώ μετά από 30 min αποχρωματισμού η ποσότητα χρωστικών δεν μεταβάλλεται πρακτικά. Παρατηρείται ακόμα αύξηση των συγκεντρώσεων σε ορισμένα διαστήματα αποχρωματισμού. Αυτό οφείλεται και πάλι σε αποικοδόμηση ποσότητας χλωροφυλλών προς σχηματισμό φαιοφυτίνης. Το τελευταίο λειτουργεί παρεμποδιστικά όσον αφορά την απορρόφηση κατά τη φωτομέτρηση των αποχρωματισμένων δειγμάτων ελαίου. Τέλος αναφέρεται ότι οι αποδόσεις απομάκρυνσης της χλωροφύλλης είναι χαμηλές παρά τη χαμηλή συγκέντρωσή τους στο αρχικό μη αποχρωματισμένο έλαιο, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο αποχρωματισμός του ελαιόλαδου δεν οδηγεί σε χαμηλά όρια χρωστικής.

Πίνακας 40: Αποδόσεις αποχρωματισμού ελαιόλαδου

Ελαιόλαδο	Αποδόσεις (Καροτινοειδή)
Perform 4000	22.4%
Supreme B81	25.6%
AMCOL	54.7%
Tonsil	31.2%

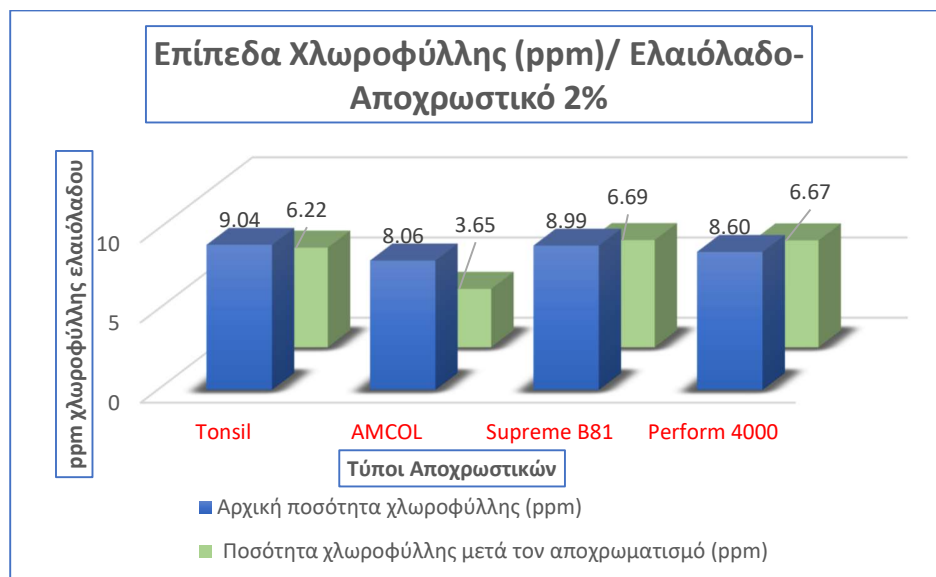
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι αποδόσεις αποχρωματισμού συγκεντρωτικά και συγκριτικά για τον αποχρωματισμό του ελαιόλαδου με διαφορετικά αποχρωστικά υλικά.



Διάγραμμα 55: Αποδόσεις αποχρωματισμού ελαιόλαδου με αποχρωστικό 2.0%

Η καλύτερη απομάκρυνση χλωροφυλλών προέκυψε κατά τον αποχρωματισμό του ελαιόλαδου με το αποχρωστικό υλικό AMCOL με ποσοστό απομάκρυνσης 54.7%.

Ακόμα στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα επίπεδα χλωροφύλλης (σε ppm) των δειγμάτων ελαιόλαδου Lamprante πριν και μετά το πέρας του αποχρωματισμού.



Διάγραμμα 56: Ποσότητες Χλωροφύλλης (ppm) Ελαιόλαδου Lamprante/ Αποχρωστικού 2.0%

Απώλεια- Κατακράτηση ελαίου

Πίνακας 41: Απώλεια- Κατακράτηση ελαιόλαδου

Ελαιόλαδο	Απώλειες ελαίου% λόγω κατακράτησης	Κατακρατούμενο έλαιο % σε σχέση με το αποχρωστικό υλικό
Tonsil	3.3%	166%
AMCOL	2.8%	142%
Supreme B81	3.1%	153%
Perform 4000	2.6%	132%

Η απώλεια ελαίου λόγω συγκράτησης από το προσροφητικό κυμάνθηκε από 2.6% κ.β. έως 3.3%. Η αποχρωστική γη Perform 4000 έδωσε την μικρότερη τιμή 2.6% κ.β., ενώ η αποχρωστική Tonsil έδωσε τη μεγαλύτερη 3.3%.

Αριθμός Υπεροξειδίων αποχρωματισμένων ελαίων (PV)

Πίνακας 42: Αριθμός Υπεροξειδίων αποχρωματισμένων δειγμάτων ελαιόλαδου

Ελαιόλαδο	PV αρχικό	PV τελικό	ΔPV (διεργασίας)	PV (αποθήκευση/ 45 ημέρες)
Tonsil	13.27	6.03	-7.24	13.16
AMCOL	12.11	1.00	-11.12	11.12
Supreme B81	13.06	8.80	-4.26	13.87
Perform 4000	13.30	5.14	-8.16	13.72

Ο υψηλός αρχικός αριθμός υπεροξειδίων του ελαιόλαδου οφείλεται σε μεγάλο διάστημα αποθήκευσης πριν από την επεξεργασία του. Ο αριθμός υπεροξειδίων μειώθηκε κατά την επεξεργασία και με τις τέσσερις αποχρωστικές. Η μέγιστη μείωση ήταν κατά 11.12 για το δείγμα AMCOL. Μετά την αποθήκευση των αποχρωματισμένων δειγμάτων κραμβέλαιου για 45 ημέρες, μικρότερο αριθμό υπεροξειδίων είχε το αποχρωματισμένο δείγμα με το υλικό AMCOL με τιμή 11.12.

Οξύτητα αποχρωματισμένων ελαίων (FFA%)

Πίνακας 43: Οξύτητα αποχρωματισμένων δειγμάτων ελαιόλαδου

Ελαιόλαδο	Οξύτητα FFA (ως προς ελαϊκό οξύ)
Αρχικό	0.20
Tonsil	0.18
AMCOL	0.23
Supreme B81	0.21
Perform 4000	0.21

Η οξύτητα παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητη.

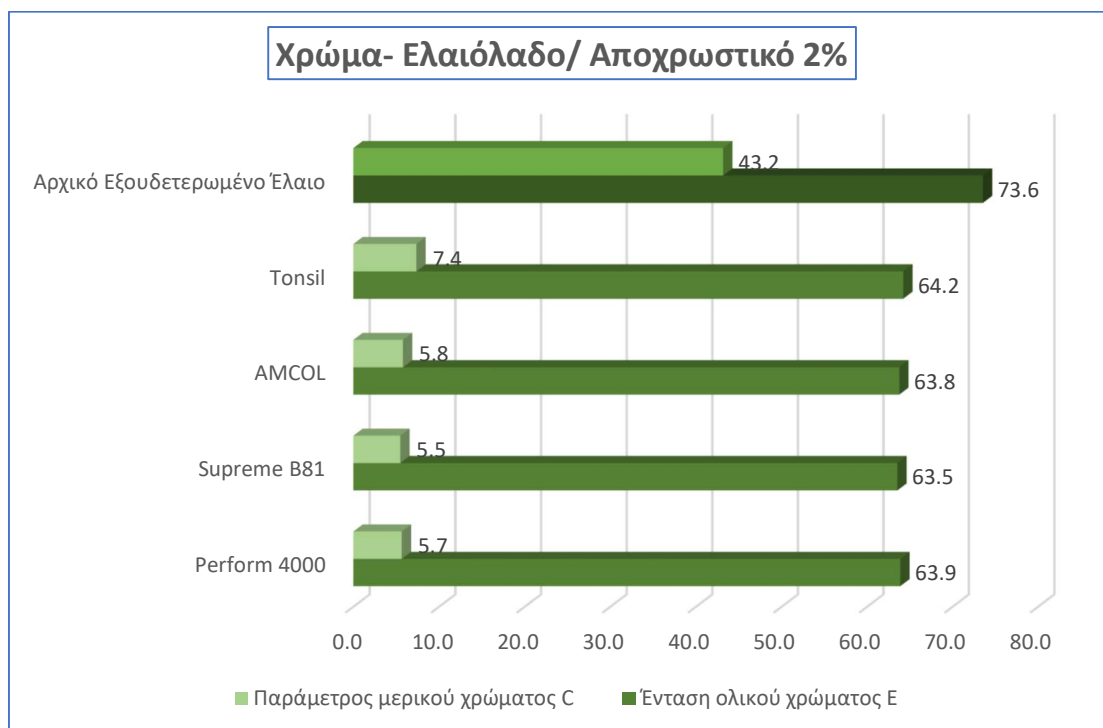
Αξιολόγηση χρώματος αποχρωματισμένων ελαίων

Πίνακας 44: Αξιολόγηση χρώματος αποχρωματισμένων δειγμάτων ελαιόλαδου

Ελαιόλαδο	Ένταση ολικού χρώματος E (μονάδες χρώματος Minolta)	Παράμετρος μερικού χρώματος C	Χρώμα
Αρχικό	73.6	43.2	Πράσινο/ Κίτρινο
Tonsil	64.2	7.4	Πράσινο/ Κίτρινο
AMCOL	63.8	5.8	Πράσινο/ Κίτρινο
Supreme B81	63.5	5.5	Πράσινο/ Κίτρινο
Perform 4000	63.9	5.7	Πράσινο/ Κίτρινο

Ο αποχρωματισμός των δειγμάτων του ελαιόλαδου δεν οδήγησε σε έντονη μείωση του ολικού χρώματος του αποχρωματισμένου ελαίου. Από την άλλη πλευρά μετέβαλε σημαντικά το μερικό χρώμα του αποχρωματισμένου ελαίου. Η κιτρινοπράσινη χροιά του ελαίου διατηρήθηκε και μετά τον αποχρωματισμό.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η ένταση του χρώματος συγκριτικά για τα πειράματα του αποχρωματισμού του ελαιόλαδου.



Διάγραμμα 57: Ένταση χρώματος δειγμάτων ελαιόλαδου με αποχρωστικό 2.0%

Μεταβολή pH αποχρωστικού υλικού

Πίνακας 45: Μεταβολή pH αποχρωστικού υλικού μετά τον αποχρωματισμό των δειγμάτων ελαιόλαδου

Αποχρωστική γη	pH (αρχικό γαίας)	pH (τελικό γαίας)	ΔpH
Tonsil	5.85	5.90	0.05
AMCOL	3.59	4.62	1.03
Supreme B81	4.41	6.43	2.02
Perform 4000	3.10	4.39	1.29

Οι τιμές pH για όλα τα δείγματα αποχρωστικών υλικών μετά τον αποχρωματισμό φαίνεται ότι αυξάνονται. Μέγιστη αύξηση παρατηρείται για το αποχρωστικό υλικό Supreme B81.

15.1.6 Προσδιορισμός Ιχνών Μετάλλων

Σημαντική ακόμα χαρακτηρίζεται η ικανότητα των αποχρωστικών γαιών να προσροφούν στην επιφάνειά τους ίχνη μετάλλων. Η απομάκρυνση των μετάλλων αυτών δεν μπορεί να γίνει σε κάποιο άλλο στάδιο του εξευγενισμού ούτε με κάποια άλλη διεργασία. Σύμφωνα με το άρθρο

70 του ΦΕΚ 397/Β/72 σχετικά με τα βρώσιμα φυτικά έλαια, τίθενται ορισμένα όρια σχετικά με τις επιτρεπτές ποσότητες ιχνών μετάλλων στα εξευγενισμένα έλαια. Πιο συγκεκριμένα δεν πρέπει να ξεπερνούνται τα όρια των 1.5 ppm και 0.1 ppm όσον αφορά τα μέταλλα του σιδήρου (Fe) και του χαλκού (Cu) αντίστοιχα. Ακόμα τίθενται τα όρια 0.1 ppm για τα μέταλλα του μόλυβδου (Pb) και του αρσενικού (As).

Ελέγχθηκε η παρουσία μετάλλων στα αρχικά εξουδετερωμένα έλαια του κραμβέλαιου, πυρηνέλαιου, αραβοσιτέλαιου και ηλιέλαιου και σε έξι ακόμα αποχρωματισμένα έλαια. Τα μέταλλα που επιλέχθηκαν για ανίχνευση είναι δύο από εκείνα που αναγράφονται στο ΦΕΚ (Fe, Cu) και δύο ακόμα, τα οποία περιέχονται σε μορφή οξειδίων ως συστατικά στις αποχρωστικές γαίες, αλλά και γενικότερα ως μέταλλα, τα οποία μπορούν να ανιχνευθούν σε φυτικά έλαια σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Mg, Mn).

Οι τιμές των ιχνών μετάλλων που μετρήθηκαν, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

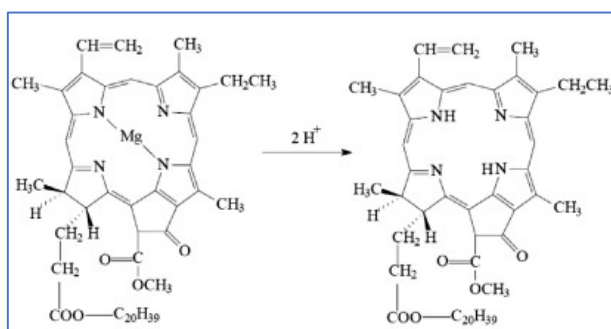
Πίνακας 46: Ποσότητες (ppm) ιχνών μετάλλων στα δείγματα ελαίων

Έλαιο/ Αποχρωστική γη	Mn (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppm)	Cu (ppm)
Κραμβέλαιο Αρχικό	0.50	19.36	33.30	0.27
Κραμβέλαιο/ Supreme B81	0.40	11.25	4.50	0.39
Κραμβέλαιο/ AMCOL	0.30	15.15	2.10	0.10
Πυρηνέλαιο Αρχικό	0.30	6.32	39.90	2.16
Πυρηνέλαιο/ Perform 4000	0.20	10.55	21.70	1.46
Πυρηνέλαιο/ AMCOL	0.20	14.05	2.70	1.36
Ηλιέλαιο Αρχικό	0.10	2.78	3.00	0.09
Ηλιέλαιο/ AMCOL	0.20	3.63	8.50	0.10
Αραβοσιτέλαιο Αρχικό	0.20	2.30	24.20	0.12
Αραβοσιτέλαιο/ Perform 4000	0.20	4.66	2.70	0.11

Κατά κύριο λόγο επιτυγχάνεται προσρόφηση ιχνών των μετάλλων Fe και Cu στο αποχρωστικό υλικό. Στα αποχρωματισμένα δείγματα κραμβέλαιου, πυρηνέλαιου και αραβοσιτέλαιου φαίνεται πως μειώθηκε η ποσότητα Fe και Cu. Μοναδική εξαίρεση είναι η ποσότητα Cu για το δείγμα κραμβέλαιου/ Supreme B81 που αυξήθηκε κατά 0.12 ppm. Το δείγμα ηλιέλαιου που αναλύθηκε έδειξε αυξημένη ποσότητα Fe συγκριτικά με το αρχικό μη αποχρωματισμένο ηλιέλαιο, ενώ η ποσότητα Cu πρακτικά δεν μεταβλήθηκε. Τέλος αναφέρεται ότι η απομάκρυνση των μετάλλων αυτών είναι εμφανής, αλλά όχι ικανοποιητική για την κάλυψη των ορίων που αναγράφονται στην νομοθεσία.

Ακόμα είναι αντιληπτό ότι οι ποσότητες του μαγγανίου (Mn) δεν μεταβάλλονται μετά τον αποχρωματισμό, ενώ παρατηρείται ότι οι ποσότητες του μαγνησίου (Mg) αυξάνονται για τα περισσότερα δείγματα μετά τον αποχρωματισμό. Το τελευταίο οδηγεί στο συμπέρασμα ότι

ενδέχεται να υπάρχει μεταφορά ιχνών κατιόντων μαγνησίου (Mg) από το κρυσταλλικό πλέγμα του αποχρωστικού υλικού απευθείας στο έλαιο. Η αύξηση αυτή της ποσότητας του μαγνησίου (Mg) μπορεί να οφείλεται στην ιοντοεναλλαγή ιόντων μετάλλων μεταξύ του κρυσταλλικού πλέγματος του αποχρωστικού υλικού και του φυτικού ελαίου. Ακόμα πρέπει να συμπεριληφθεί το φαινόμενο της αποικοδόμησης της χλωροφύλλης προς φαιοφυτίνη και η αποδέσμευση ιόντων μαγνησίου από τον τετραπυρρολικό δακτύλιο του μορίου της χλωροφύλλης.



Εικόνα 22: Αποικοδόμηση της χλωροφύλλης προς φαιοφυτίνη, Από (Research gate, ‘Schematic representation of the conversion of chlorophyll a to pheophytin’, Accessed 02.01.2022)

Παρ όλα αυτά απαιτείται περαιτέρω ανάλυση, ώστε να αξιολογηθεί αν είναι πιθανή η δυνατότητα μεταφοράς ιχνών μετάλλων στο έλαιο κατά τη διεργασία του αποχρωματισμού.

Επίσης στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές του αριθμού υπεροξειδίων μετά από 45 ημέρες αποθήκευση και η μεταβολή του pH των αποχρωστικών υλικών.

Πίνακας 47: Παρουσίαση $PV_{\text{αποθήκευσης}}$ και $\Delta pH_{\text{αποχρωστικού υλικού}}$ για τα δείγματα ελαίων

Έλαιο/ Αποχρωστική γη	$PV_{\text{αποθήκευσης}}$	$\Delta pH_{\text{αποχρωστικού υλικού}}$
Κραμβέλαιο/ Supreme B81	17.01	2.11
Κραμβέλαιο/ AMCOL	18.77	3.11
Πυρηνέλαιο/ Perform 4000	11.99	2.86
Πυρηνέλαιο/ AMCOL	12.06	3.26
Ηλιέλαιο/ AMCOL	21.43	4.12
Αραβοσιτέλαιο/ Perform 4000	12.01	2.39

Παρατηρείται ότι η μεταβολή της μεταβολής ΔpH του αποχρωστικού υλικού είναι υψηλή και συσχετίζεται με την προσρόφηση ιχνών μετάλλων στις αποχρωστικές γαίες. Η παρουσία υπεροξειδίων δεν φαίνεται να συσχετίζεται με την προσρόφηση μετάλλων και αντίστοιχα η απουσία μετάλλων στο έλαιο δεν σχετίζεται άμεσα με το χρόνο ζωής του ελαίου. Τα συμπεράσματα αυτά εξάγονται με βάση τον αποχρωματισμό των συγκεκριμένων δειγμάτων φυτικών ελαίων. Αναφέρεται ότι η διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες και χωρίς την εφαρμογή ρεύματος αζώτου. Αν είχαν εφαρμοστεί συνθήκες κενού και είχε προστεθεί ρεύμα αζώτου κατά τον αποχρωματισμό, τότε ο χρόνος ζωής του ελαίου θα ήταν

μεγαλύτερος και ίσως να ήταν δυνατή η συσχέτιση της απουσίας ιχνών μετάλλων και της μεγαλύτερης διάρκειας ζωής του ελαίου.

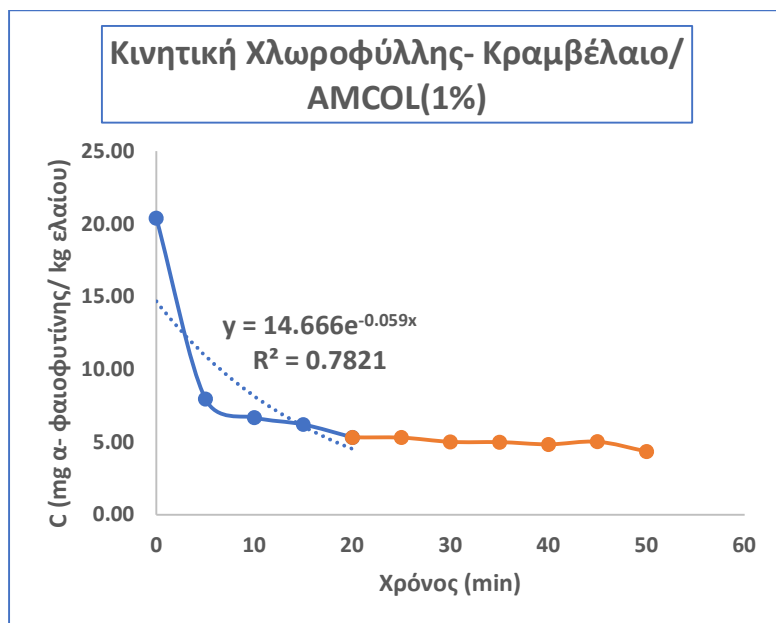
15.2 2η Σειρά Πειραμάτων

15.2.1 Αποχρωματισμός Κραμβέλαιου με αποχρωστικό υλικό AMCOL

1) Δοσολογία AMCOL: 1%

Κινητική Χλωροφύλλης: Απόδοση 78.6%

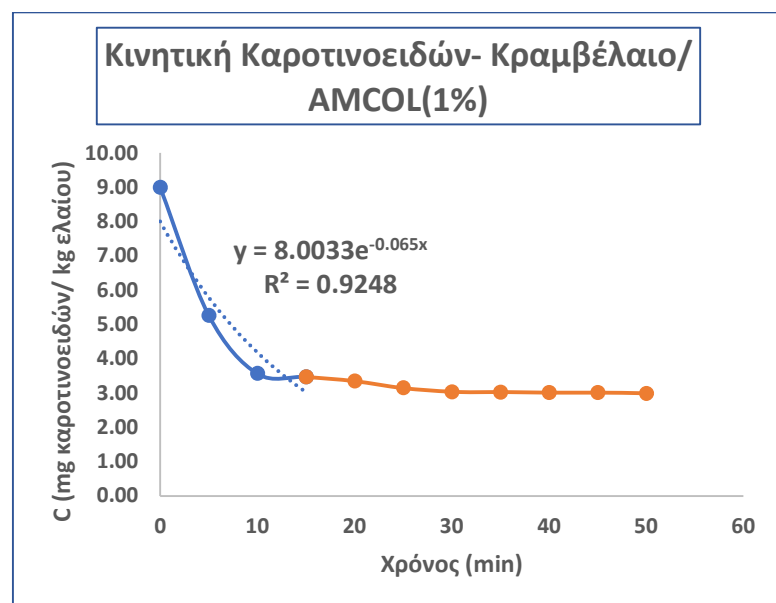
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg α-φαιοφυτίνης/ kg ελαίου)
0	20.39
5	7.98
10	6.69
15	6.22
20	5.32
25	5.30
30	5.01
35	4.99
40	4.85
45	5.02
50	4.36



Διάγραμμα 58: Χλωροφύλλη- Κραμβέλαιο/ AMCOL (1%)

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 66.7%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	9.00
5	5.26
10	3.57
15	3.48
20	3.35
25	3.15
30	3.04
35	3.03
40	3.02
45	3.02
50	3.00

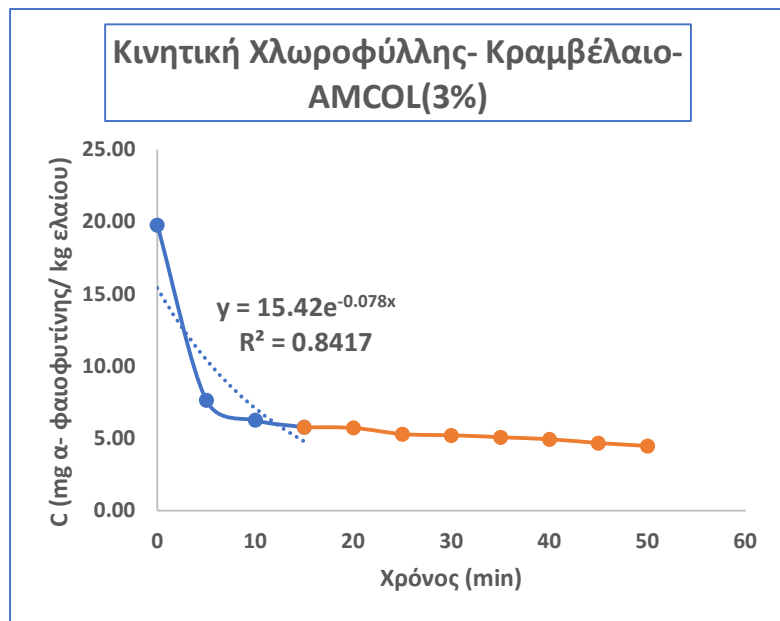


Διάγραμμα 59: Καροτινοειδή- Κραμβέλαιο/ AMCOL (1%)

2) Δοσολογία AMCOL: 3%

Κινητική Χλωροφύλλης: Απόδοση 77.3%

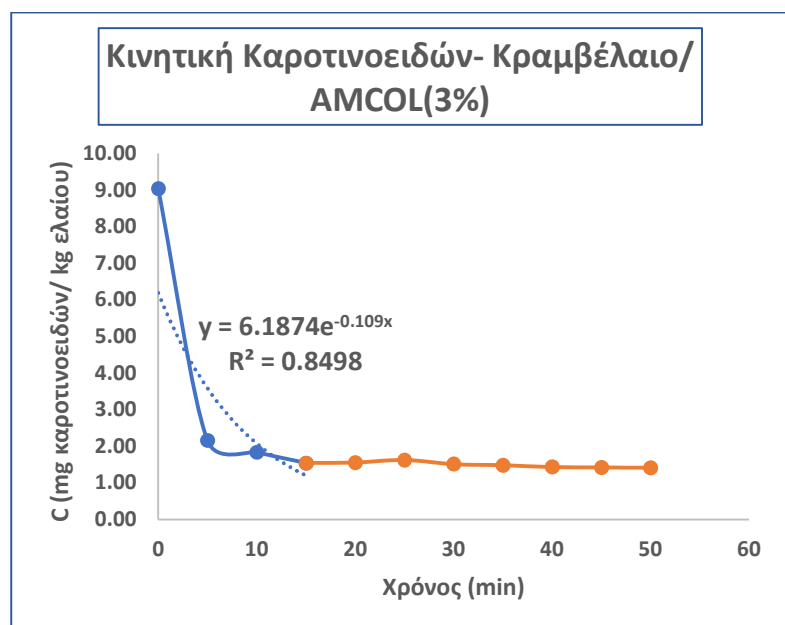
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg α-φαιοφυτίνης/ kg ελαίου)
0	19.77
5	7.65
10	6.26
15	5.77
20	5.73
25	5.30
30	5.22
35	5.09
40	4.94
45	4.68
50	4.49



Διάγραμμα 60: Χλωροφύλλη- Κραμβέλαιο/ AMCOL (3%)

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 84.3%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	9.04
5	2.16
10	1.84
15	1.55
20	1.56
25	1.63
30	1.52
35	1.49
40	1.44
45	1.43
50	1.42

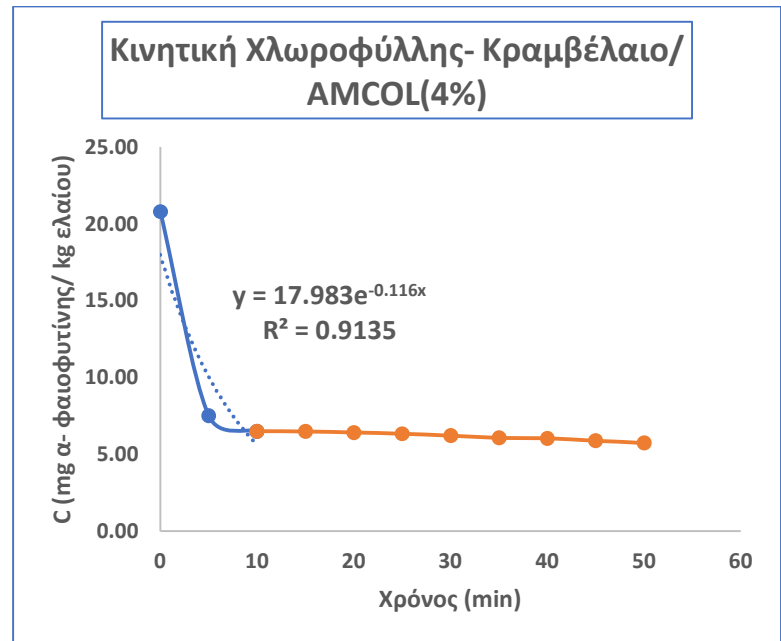


Διάγραμμα 61: Καροτινοειδή- Κραμβέλαιο/ AMCOL (3%)

3) Δοσολογία AMCOL: 4%

Κινητική Χλωροφύλλης: Απόδοση 72.4%

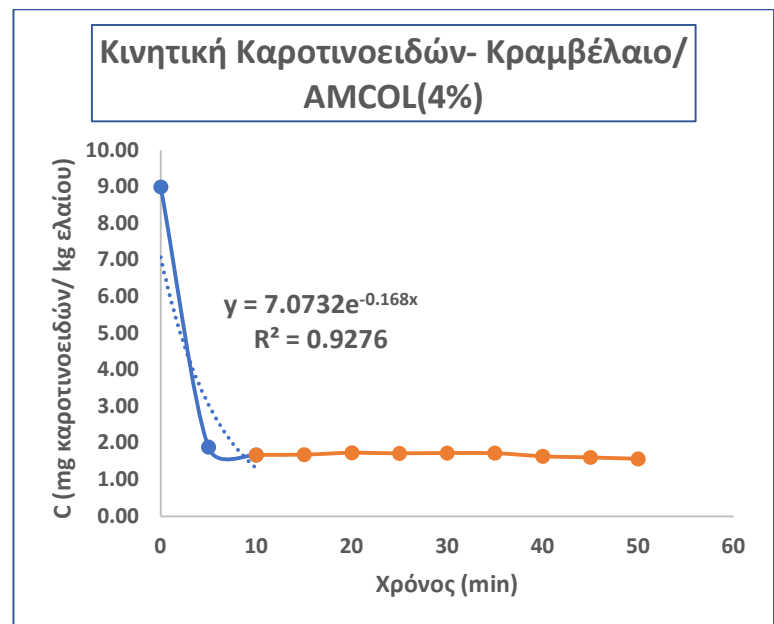
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg α-φαιοφυτίνης/ kg ελαίου)
0	20.80
5	7.52
10	6.51
15	6.49
20	6.43
25	6.35
30	6.22
35	6.07
40	6.04
45	5.89
50	5.74



Διάγραμμα 62: Χλωροφύλλη- Κραμβέλαιο/ AMCOL (4%)

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 82.5%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	8.99
5	1.89
10	1.68
15	1.69
20	1.74
25	1.72
30	1.73
35	1.73
40	1.64
45	1.61
50	1.57



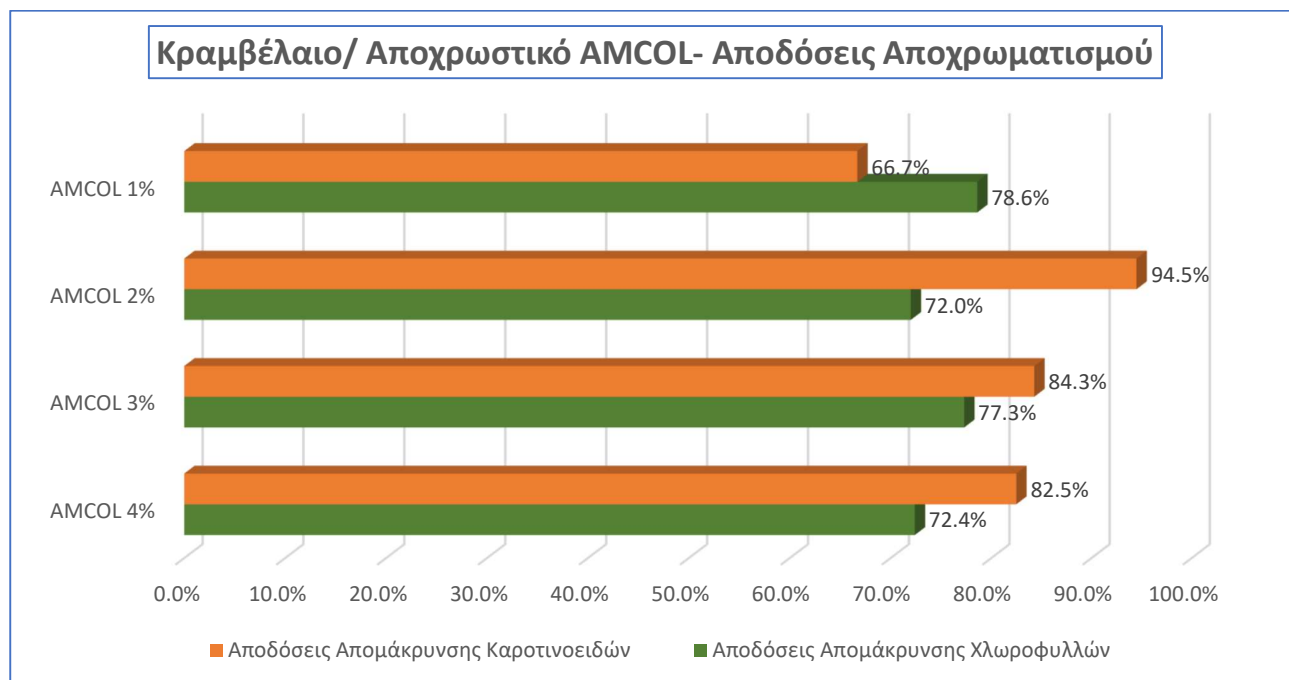
Διάγραμμα 63: Καροτινοειδή- Κραμβέλαιο/ AMCOL (4%)

Παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη ποσότητα των χρωστικών του κραμβέλαιου έχει απομακρυνθεί μετά από 10 με 15 min αποχρωματισμού με το υλικό AMCOL, ενώ μετά από 25 min αποχρωματισμού έχει απομακρυνθεί η μεγαλύτερη ποσότητα χρωστικών.

Πίνακας 48: Αποδόσεις αποχρωματισμού κραμβέλαιου με το αποχρωστικό υλικό AMCOL

Κραμβέλαιο	Αποδόσεις (Χλωροφύλλη)	Αποδόσεις (Καροτινοειδή)
AMCOL 4%	72.4%	82.5%
AMCOL 3%	77.3%	84.3%
AMCOL 2%	72.0%	94.5%
AMCOL 1%	78.6%	66.7%

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι αποδόσεις αποχρωματισμού συγκεντρωτικά και συγκριτικά για τον αποχρωματισμό του κραμβέλαιου με το αποχρωστικό AMCOL χρησιμοποιώντας 4 διαφορετικές ποσότητες του υλικού.

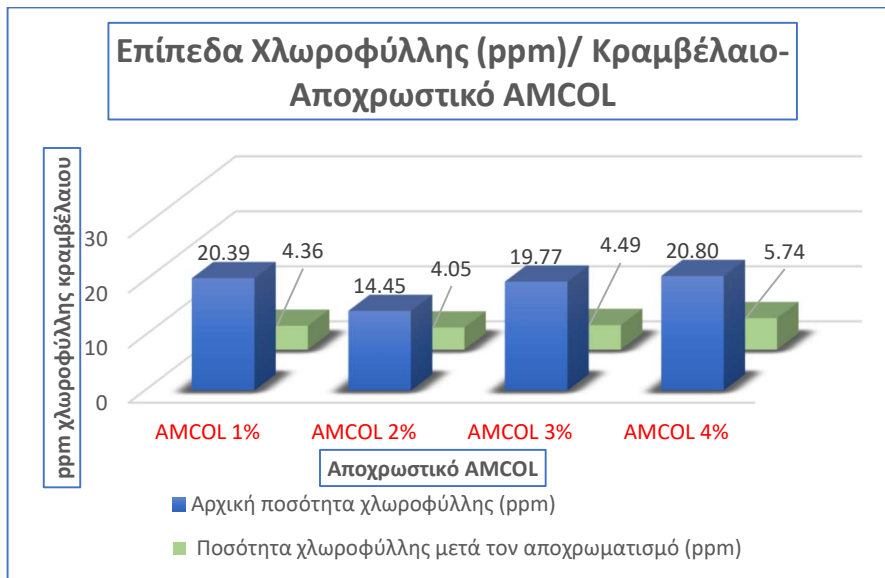


Διάγραμμα 64: Αποδόσεις αποχρωματισμού κραμβέλαιου με AMCOL 1, 2, 3, 4%

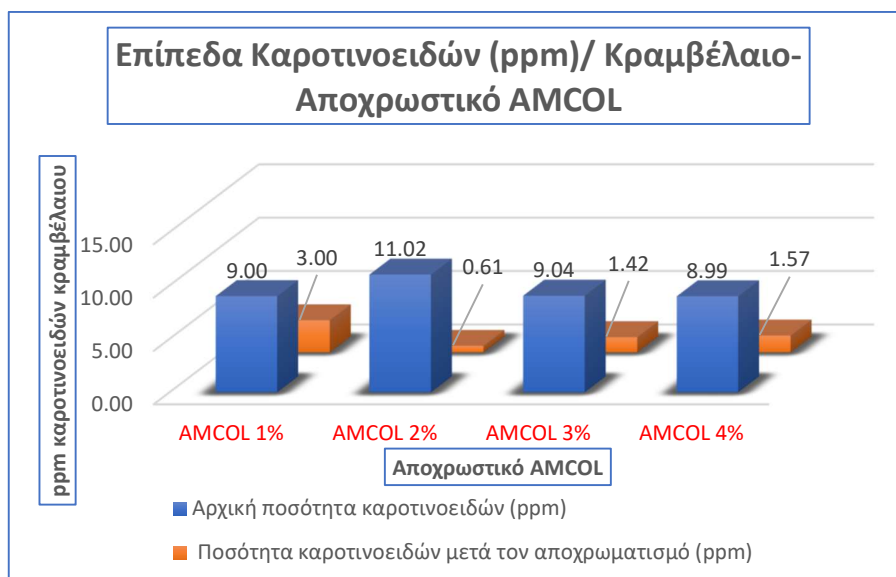
Η καλύτερη απομάκρυνση χλωροφυλλών προέκυψε κατά τον αποχρωματισμό του κραμβέλαιου με την αποχρωστική γη AMCOL για τις ποσότητες 1% και 3% με ποσοστά απομάκρυνσης 78.6% και 77.3% αντίστοιχα. Η καλύτερη απομάκρυνση καροτινοειδών προέκυψε κατά τον αποχρωματισμό με ποσότητες AMCOL 2% και 3% με τιμές απομάκρυνσης 94.5% και 84.3% αντίστοιχα.

Ακόμα στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα επίπεδα χλωροφύλλης και καροτινοειδών (σε ppm) των δειγμάτων κραμβέλαιου πριν και μετά το πέρας του αποχρωματισμού με το αποχρωστικό υλικό AMCOL.

Ακόμα στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα επίπεδα χλωροφύλλης και καροτινοειδών (σε ppm) των δειγμάτων κραμβέλαιου πριν και μετά το πέρας του αποχρωματισμού.



Διάγραμμα 65: Ποσότητες Χλωροφύλλης (ppm) Κραμβέλαιου/ AMCOL



Διάγραμμα 66: Ποσότητες Καροτινοειδών (ppm) Κραμβέλαιου/ AMCOL

Απώλεια- Κατακράτηση ελαίου

Πίνακας 49: Απώλεια- Κατακράτηση κραμβέλαιου αποχρωματισμένου με το αποχρωστικό υλικό AMCOL

Κραμβέλαιο	Απώλειες ελαίου% λόγω κατακράτησης	Κατακρατούμενο έλαιο % σε σχέση με το αποχρωστικό υλικό
AMCOL 1%	0.9%	92%
AMCOL 2%	2.8%	138%
AMCOL 3%	3.7%	142%
AMCOL 4%	4.5%	111%

Η απώλεια ελαίου λόγω συγκράτησης από το προσροφητικό υλικό κυμάνθηκε από 0.9% κ.β. έως 4.5%. Η επεξεργασία με τη μικρότερη ποσότητα αποχρωστικού έδωσε την μικρότερη τιμή 0.9% κ.β., ενώ η επεξεργασία με τη μεγαλύτερη ποσότητα έδωσε την τιμή 4.5%.

Αριθμός υπεροξειδίων αποχρωματισμένων ελαίων (PV)

Πίνακας 50: Αριθμός υπεροξειδίων αποχρωματισμένων δειγμάτων κραμβέλαιου με το αποχρωστικό υλικό AMCOL

Κραμβέλαιο	PV αρχικό	PV τελικό	ΔPV (διεργασίας)
AMCOL 1%	5.21	7.26	2.05
AMCOL 2%	3.59	4.39	0.80
AMCOL 3%	5.22	5.98	0.76
AMCOL 4%	5.28	5.40	0.12

Ο αριθμός υπεροξειδίων αυξήθηκε κατά τον αποχρωματισμό και με τις τέσσερις διαφορετικές ποσότητες του αποχρωστικού υλικού AMCOL. Μεγαλύτερη μεταβολή προέκυψε για την μικρότερη ποσότητα AMCOL 1% ενώ μικρότερη μεταβολή για το AMCOL 4%.

Οξύτητα αποχρωματισμένων ελαίων (FFA%)

Πίνακας 51: Οξύτητα αποχρωματισμένων δειγμάτων κραμβέλαιου με το αποχρωστικό υλικό AMCOL

Κραμβέλαιο	Οξύτητα FFA (ως προς ελαϊκό οξύ)
Αρχικό	3.00
AMCOL 1%	3.05
AMCOL 2%	2.98
AMCOL 3%	3.07
AMCOL 4%	3.09

Η οξύτητα μεταβλήθηκε ελάχιστα αυξητικά. Γενικότερα αυξήθηκε περισσότερο για μεγαλύτερες ποσότητες αποχρωστικού με εξαίρεση την ποσότητα AMCOL 2% που έμεινε πρακτικά αμετάβλητη.

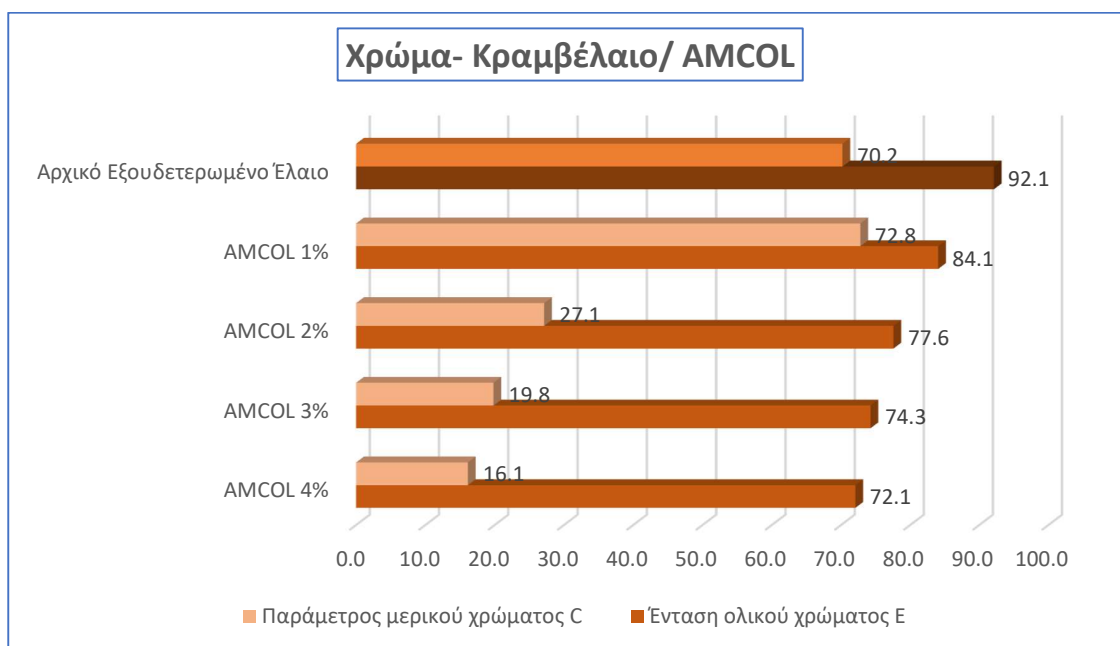
Αξιολόγηση χρώματος αποχρωματισμένων ελαίων

Πίνακας 52: Αξιολόγηση χρώματος αποχρωματισμένων δειγμάτων κραμβέλαιου με το αποχρωστικό υλικό AMCOL

Κραμβέλαιο	Ένταση ολικού χρώματος E (μονάδες χρώματος Minolta)	Παράμετρος μερικού χρώματος C	Χρώμα
Αρχικό	92.1	70.2	Πράσινο/ Κίτρινο
AMCOL 1%	84.1	52.8	Πράσινο/ Κίτρινο
AMCOL 2%	77.6	27.1	Πράσινο/ Κίτρινο
AMCOL 3%	74.3	19.8	Πράσινο/ Κίτρινο
AMCOL 4%	72.1	16.1	Πράσινο/ Κίτρινο

Ο αποχρωματισμός του κραμβέλαιου με διαφορετικές ποσότητες οδήγησε σε μείωση του ολικού αλλά και του μερικού χρώματος. Για την ποσότητα 1% μεταβλήθηκε ελάχιστα, ενώ για την ποσότητα 4% προέκυψε μείωση του ολικού χρώματος. Αναφέρεται ακόμα ότι η μείωση του μερικού χρώματος φαίνεται να είναι εντονότερη για υψηλότερες ποσότητες αποχρωστικού. Η κιτρινοπράσινη χροιά του ελαίου διατηρήθηκε και μετά τον αποχρωματισμό.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η ένταση του χρώματος συγκριτικά για τα πειράματα του αποχρωματισμού του κραμβέλαιου με την αποχρωστική γη AMCOL.



Διάγραμμα 67: Ένταση χρώματος δειγμάτων κραμβέλαιου με AMCOL 1, 2, 3, 4%

Μεταβολή pH αποχρωστικού υλικού

Πίνακας 53: Μεταβολή pH αποχρωστικού υλικού AMCOL μετά τον αποχρωματισμό των δειγμάτων κραμβέλαιου

Αποχρωστική γη	pH (αρχικό γαίας)	pH (τελικό γαίας)	ΔpH
AMCOL 1%	3.59	7.42	3.83
AMCOL 2%	3.59	6.70	3.11
AMCOL 3%	3.59	4.60	1.01
AMCOL 4%	3.59	4.32	0.73

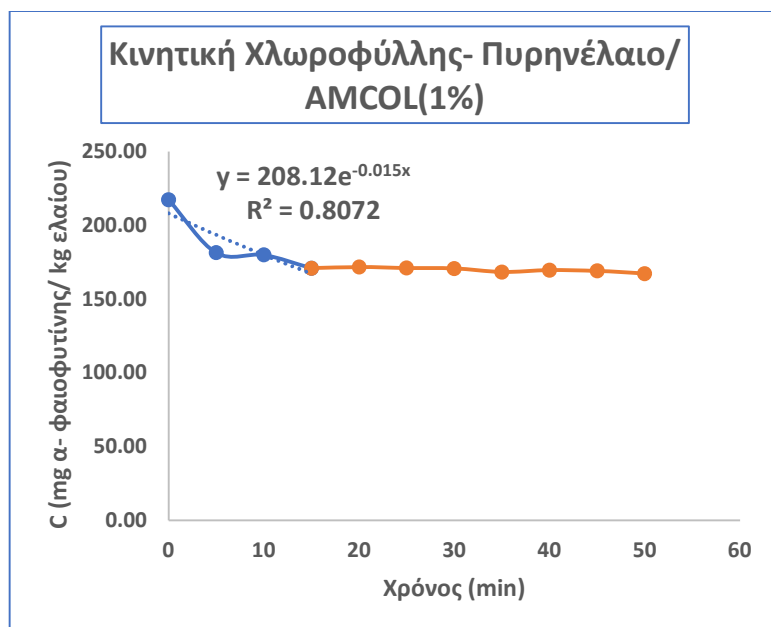
Οι τιμές pH για όλα τα δείγματα αποχρωστικών υλικών μετά τον αποχρωματισμό φαίνεται ότι αυξάνονται. Παρατηρείται όμως ότι η μεταβολή για ποσότητες αποχρωστικού πάνω από 3% είναι πολύ μικρότερη. Συγκριτικά η μεταβολή του pH για τις ποσότητες 2% και 3% είναι αντίστοιχα 3.11 και 1.01 αντίστοιχα, ενώ για την ποσότητα AMCOL 4% επιτυγχάνεται μεταβολή 0.73. Αναφέρεται ότι δεν μπορεί να γίνει υπόθεση, αν η αύξηση της ποσότητας του αποχρωστικού συνέβαλε ενδεχομένως στην απομάκρυνση μεγαλύτερης ποσότητας ιχνών μετάλλων, καθώς η μεταβολή ΔpH μειώνεται και η ποσότητα του αποχρωστικού αυξάνεται. Παρ' όλα αυτά μπορεί να γίνει ο ισχυρισμός ότι οι ποσότητες AMCOL 3 και 4% δεν έχουσε χάσει πλήρως τη δραστηριότητά τους.

15.2.2 Αποχρωματισμός Πυρηνέλαιου με αποχρωστικό υλικό AMCOL

1) Δοσολογία AMCOL: 1%

Κινητική Χλωροφύλλης: Απόδοση 23.0%

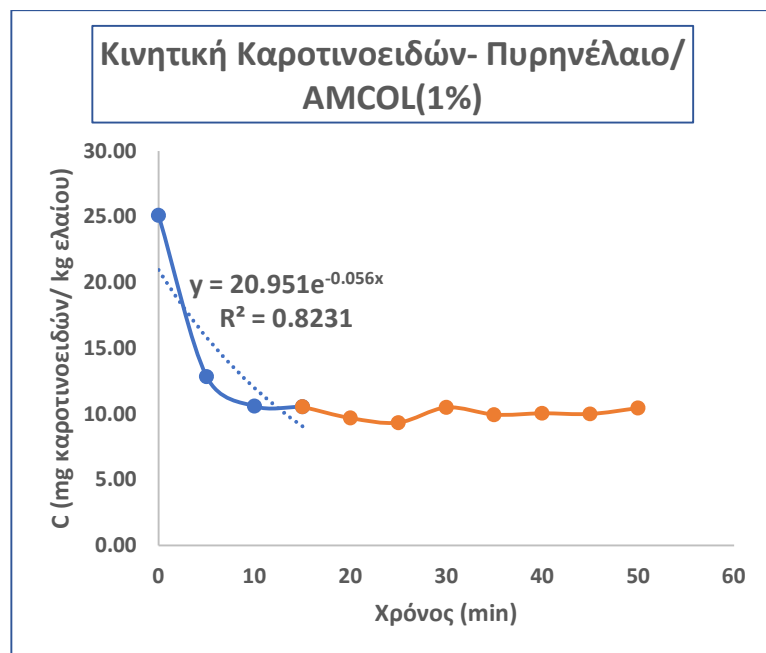
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg α-φαιοφυτίνης/ kg ελαίου)
0	217.29
5	181.40
10	179.93
15	170.96
20	171.78
25	171.13
30	170.80
35	168.35
40	169.66
45	169.17
50	167.37



Διάγραμμα 68: Χλωροφύλλη- Πυρηνέλαιου/ AMCOL (1%)

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 58.4%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	25.10
5	12.85
10	10.60
15	10.55
20	9.70
25	9.35
30	10.50
35	9.95
40	10.05
45	10.00
50	10.45

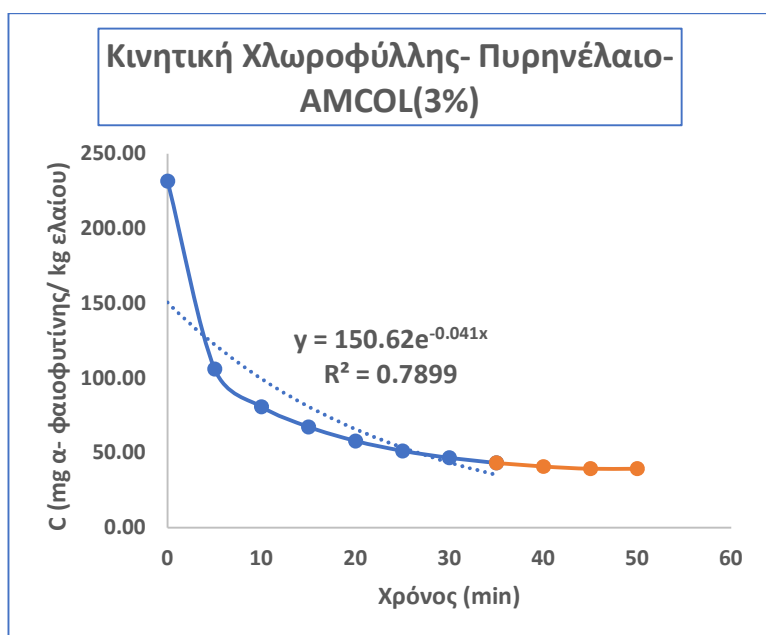


Διάγραμμα 69: Καροτινοειδή- Πυρηνέλαιο/ AMCOL (1%)

2) Δοσολογία AMCOL: 3%

Κινητική Χλωροφύλλης: Απόδοση 83.0%

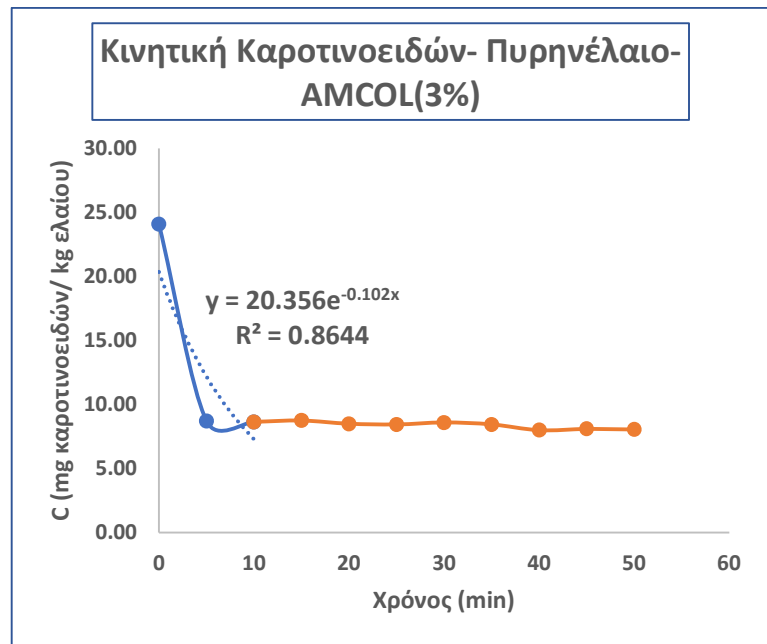
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg α-φαιοφυτίνης/ kg ελαίου)
0	231.81
5	106.20
10	81.08
15	67.54
20	58.08
25	51.39
30	46.82
35	43.39
40	40.95
45	39.48
50	39.48



Διάγραμμα 70: Χλωροφύλλη- Πυρηνέλαιο/ AMCOL (3%)

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 66.6%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	24.10
5	8.70
10	8.65
15	8.75
20	8.50
25	8.45
30	8.60
35	8.45
40	8.00
45	8.10
50	8.05

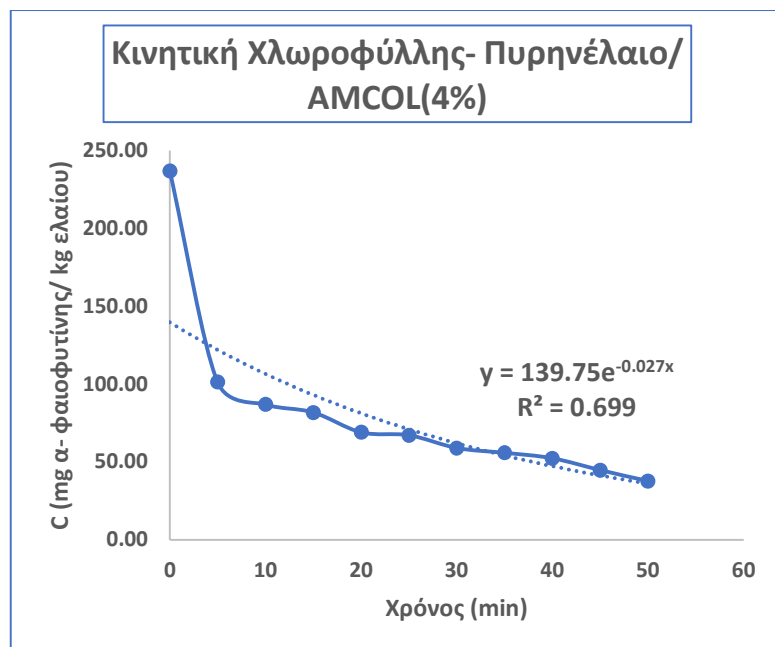


Διάγραμμα 71: Καροτινοειδή- Πυρηνέλαιο/ AMCOL (3%)

3) Δοσολογία AMCOL: 4%

Κινητική Χλωροφύλλης: Απόδοση 84.0%

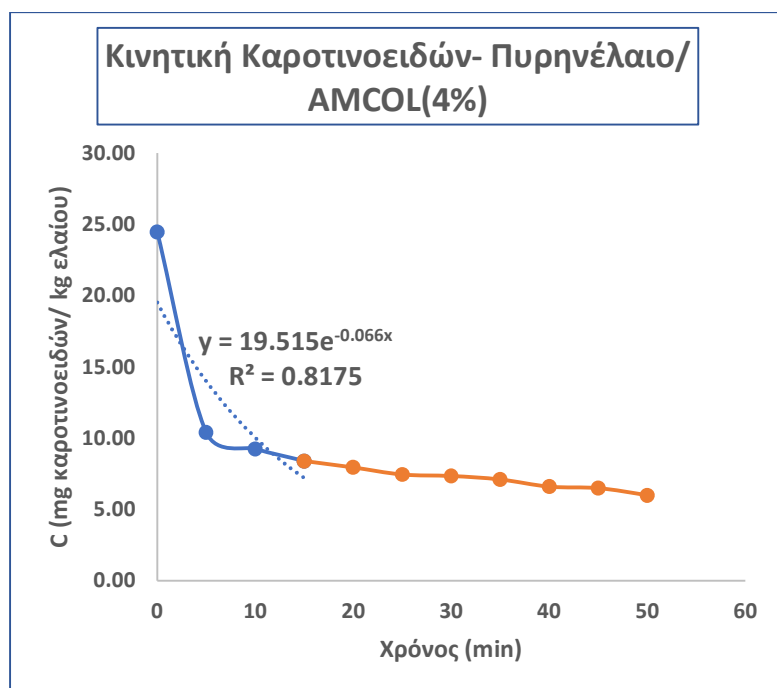
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg α-φαιοφυτίνης/ kg ελαίου)
0	236.87
5	101.47
10	86.95
15	81.89
20	69.17
25	67.21
30	59.05
35	55.95
40	52.37
45	44.86
50	37.85



Διάγραμμα 72: Χλωροφύλλη- Πυρηνέλαιο/ AMCOL (4%)

Κινητική Καροτινοειδών: Απόδοση 75.5%

Χρόνος (min)	Συγκέντρωση (mg καροτινοειδών/ kg ελαίου)
0	24.45
5	10.40
10	9.25
15	8.40
20	7.95
25	7.45
30	7.35
35	7.10
40	6.60
45	6.50
50	6.00



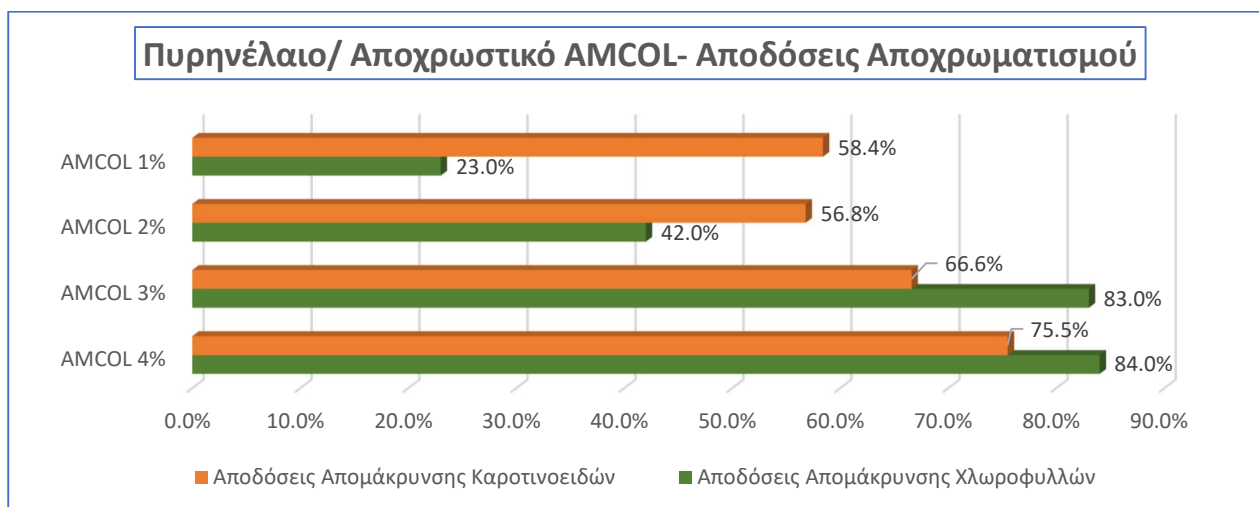
Διάγραμμα 73: Καροτινοειδή- Πυρηνέλαιο/ AMCOL (4%)

Παρατηρείται σε γενικές γραμμές ότι η μεγαλύτερη ποσότητα των χρωστικών του πυρηνέλαιου δεν έχει απομακρυνθεί σε 15 με 20 min αποχρωματισμού με το υλικό, ενώ μετά από 35 με 40 min αποχρωματισμού η ποσότητα χρωστικών δεν μεταβάλλεται σημαντικά.

Πίνακας 54: Αποδόσεις αποχρωματισμού πυρηνέλαιου με το αποχρωστικό υλικό AMCOL

Πυρηνέλαιο	Αποδόσεις (Χλωροφύλλη)	Αποδόσεις (Καροτινοειδή)
AMCOL 4%	84.0%	75.5%
AMCOL 3%	83.0%	66.6%
AMCOL 2%	42.0%	56.8%
AMCOL 1%	23.0%	58.4%

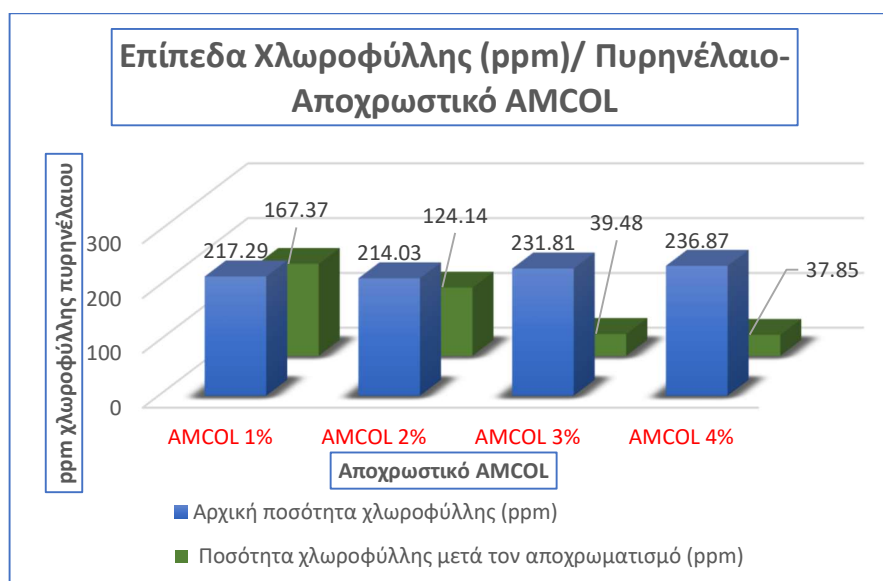
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι αποδόσεις αποχρωματισμού συγκεντρωτικά και συγκριτικά για τον αποχρωματισμό του πυρηνέλαιου με το αποχρωστικό AMCOL χρησιμοποιώντας 4 διαφορετικές ποσότητες υλικού.



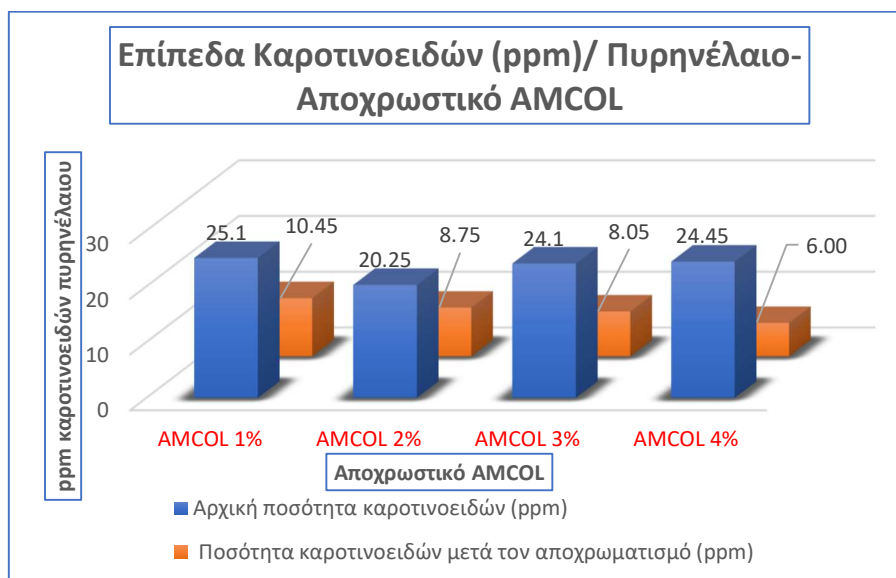
Διάγραμμα 74: Αποδόσεις αποχρωματισμού πυρηνέλαιου με AMCOL 1, 2, 3, 4%

Η καλύτερη απομάκρυνση χλωροφυλλών προέκυψε κατά τον αποχρωματισμό του πυρηνέλαιου με την αποχρωστική γη AMCOL για τις ποσότητες 3% και 4% με ποσοστά απομάκρυνσης 83.0% και 84.0% αντίστοιχα. Η καλύτερη απομάκρυνση καροτινοειδών προέκυψε κατά τον αποχρωματισμό και πάλι με ποσότητες AMCOL 3% και 4% με τιμές απομάκρυνσης 66.6% και 75.5% αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι χρήση μεγαλύτερης ποσότητας αποχρωστικού AMCOL για τον αποχρωματισμό του πυρηνέλαιου οδηγεί σε εξαιρετικά καλύτερο αποχρωστικό αποτέλεσμα με βάση την απομάκρυνση των χρωστικών.

Ακόμα στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα επίπεδα χλωροφύλλης και καροτινοειδών (σε ppm) των δειγμάτων πυρηνέλαιου πριν και μετά το πέρας του αποχρωματισμού.



Διάγραμμα 75: Ποσότητες Χλωροφύλλης (ppm) Πυρηνέλαιου/ AMCOL



Διάγραμμα 76: Ποσότητες Καροτινοειδών (ppm) Πυρηνέλαιου/ AMCOL

Απώλεια- Κατακράτηση ελαίου

Πίνακας 55: Απώλεια- Κατακράτηση πυρηνέλαιου αποχρωματισμένου με το αποχρωστικό υλικό AMCOL

Πυρηνέλαιο	Απώλειες ελαίου% λόγω κατακράτησης	Κατακρατούμενο έλαιο % σε σχέση με το αποχρωστικό υλικό
AMCOL 1%	3.6%	359%
AMCOL 2%	3.2%	160%
AMCOL 3%	4.8%	159%
AMCOL 4%	8.4%	210%

Η απώλεια ελαίου λόγω συγκράτησης από το προσροφητικό κυμάνθηκε από 3.2% κ.β. έως 8.4%. Η επεξεργασία με ποσότητα αποχρωστικού AMCOL 2% έδωσε την μικρότερη τιμή 3.2% κ.β., ενώ η επεξεργασία με τη μεγαλύτερη ποσότητα έδωσε την τιμή 8.4%.

Αριθμός Υπεροξειδίων αποχρωματισμένων ελαίων (PV)

Πίνακας 56: Αριθμός Υπεροξειδίων αποχρωματισμένων δειγμάτων πυρηνέλαιου με το αποχρωστικό υλικό AMCOL

Πυρηνέλαιο	PV αρχικό	PV τελικό	ΔPV (διεργασίας)
AMCOL 1%	7.21	7.79	0.58
AMCOL 2%	4.64	4.75	0.11
AMCOL 3%	7.23	7.12	-0.09
AMCOL 4%	7.23	7.01	-0.22

Ο αριθμός υπεροξειδίων αυξήθηκε κατά τον αποχρωματισμό με ποσότητες αποχρωστικού AMCOL 1% και 2%. Αντίθετα μειώθηκε κατά την επεξεργασία με ποσότητες 3% και 4% με μέγιστη ελάττωση αυτή των 0.22 μονάδων για την ποσότητα 4%.

Οξύτητα αποχρωματισμένων ελαίων (FFA%)

Πίνακας 57: Οξύτητα αποχρωματισμένων δειγμάτων πυρηνέλαιου με το αποχρωστικό υλικό AMCOL

Πυρηνέλαιο	Οξύτητα FFA (ως προς ελαϊκό οξύ)
Αρχικό	0.64
AMCOL 1%	0.68
AMCOL 2%	0.76
AMCOL 3%	0.76
AMCOL 4%	0.77

Η οξύτητα αυξήθηκε κατά τον αποχρωματισμό του πυρηνέλαιου με AMCOL. Παρ όλα αυτά η οξύτητα για τις ποσότητες αποχρωστικού 2%, 3% και 4% έχει την ίδια τιμή πρακτικά.

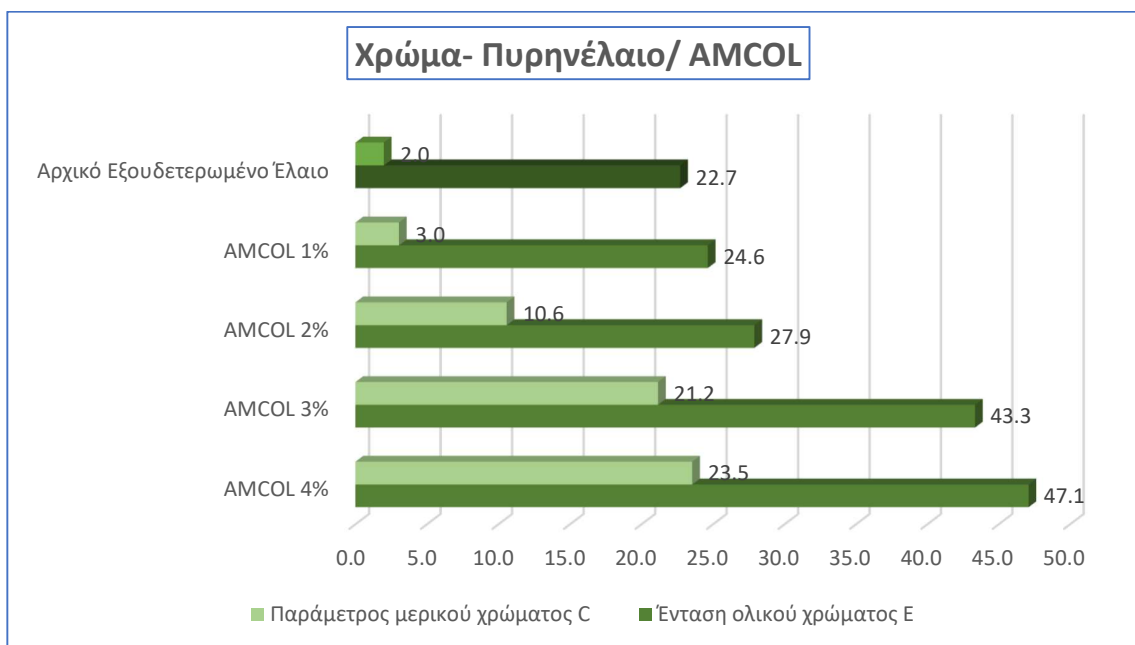
Αξιολόγηση χρώματος αποχρωματισμένων ελαίων

Πίνακας 58: Αξιολόγηση χρώματος αποχρωματισμένων δειγμάτων πυρηνέλαιου με το αποχρωστικό υλικό AMCOL

Πυρηνέλαιο	Ένταση Χρώματος E (μονάδες χρώματος Minolta)	Παράμετρος Χρώματος C	Χρώμα
Αρχικό	22.7	2.0	Κόκκινο/ Κίτρινο
AMCOL 1%	24.6	3.0	Κόκκινο/ Κίτρινο
AMCOL 2%	27.9	10.6	Πράσινο/ Κίτρινο
AMCOL 3%	43.3	21.2	Πράσινο/ Κίτρινο
AMCOL 4%	47.1	23.5	Πράσινο/ Κίτρινο

Ο αποχρωματισμός του πυρηνέλαιου με διαφορετικές ποσότητες οδήγησε σε αύξηση του ανοικτού πράσινου χρώματος. Για την ποσότητα 1% μεταβλήθηκε ελάχιστα, ενώ για την ποσότητα 4% προέκυψε σημαντική μεταβολή του χρώματος. Η κιτρινοπράσινη χροιά του ελαίου διατηρήθηκε και μετά τον αποχρωματισμό με αύξηση του πράσινου χρώματος.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η ένταση του χρώματος συγκριτικά για τα πειράματα του αποχρωματισμού του πυρηνέλαιου με την αποχρωστική γη AMCOL.



Διάγραμμα 77: Ένταση χρώματος δειγμάτων πυρηνέλαιου με AMCOL 1, 2, 3, 4%

Μεταβολή pH αποχρωστικού υλικού

Πίνακας 59: Μεταβολή pH αποχρωστικού υλικού AMCOL μετά τον αποχρωματισμό των δειγμάτων πυρηνέλαιου

Αποχρωστική γη	pH (αρχικό γαίας)	pH (τελικό γαίας)	ΔpH
AMCOL 1%	3.59	8.28	4.69
AMCOL 2%	3.59	6.85	3.26
AMCOL 3%	3.59	5.92	2.33
AMCOL 4%	3.59	4.61	1.02

Οι τιμές pH για όλα τα δείγματα αποχρωστικών υλικών μετά τον αποχρωματισμό φαίνεται ότι αυξάνονται. Παρατηρείται όμως ότι η μεταβολή για ποσότητες αποχρωστικού πάνω από 4% είναι πολύ μικρότερη. Συγκριτικά η μεταβολή του pH για τις ποσότητες 3% και 4% είναι αντίστοιχα 2.33 και 1.02 αντίστοιχα. Αναφέρεται ότι δεν μπορεί να γίνει και πάλι υπόθεση, αν η αύξηση της ποσότητας του αποχρωστικού συνέβαλε ενδεχομένως στην απομάκρυνση μεγαλύτερης ποσότητας ιχνών μετάλλων.

15.3_Αξιολόγηση αποχρωστικής ικανότητας AMCOL για κραμβέλαιο και πυρηνέλαιο (Μοντέλο Freundlich)

Μοντέλο Freundlich

Το μοντέλο Freundlich συσχετίζει την ποσότητα του προσροφητικού υλικού και της χρωστικής που απομακρύνεται και παρουσιάζεται παρακάτω.

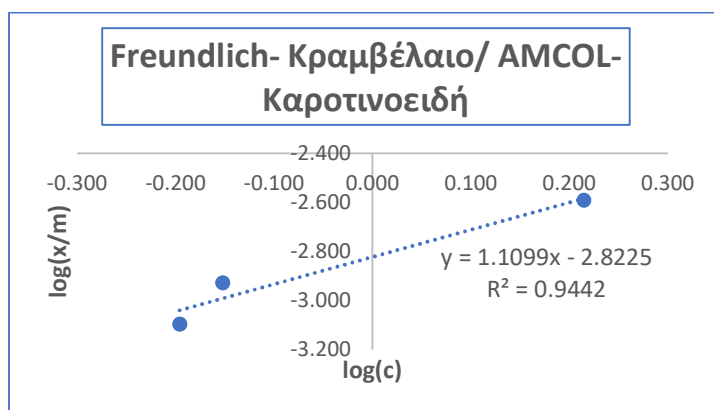
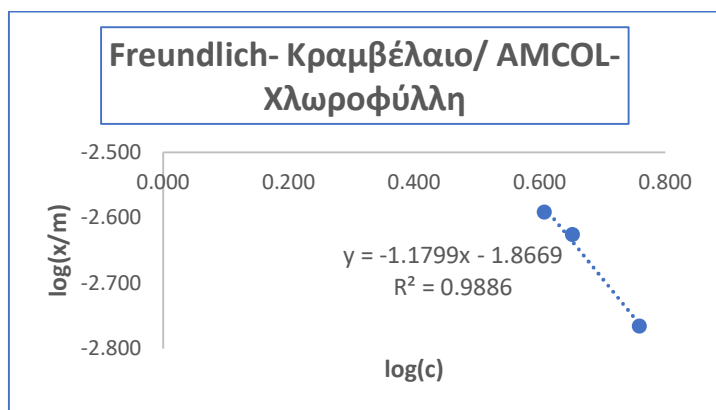
$$\frac{x}{m} = k * c^n \text{ ή αλλιώς } \log\left(\frac{x}{m}\right) = \log(k) + n * \log(c)$$

, όπου x: η ποσότητα χρωστικής που προσροφήθηκε, c: η ποσότητα της ουσίας που δεν προσροφήθηκε, m: η ποσότητα του προσροφητικού υλικού και k,n: σταθερές.

Έτσι σχεδιάζεται μια διπλή λογαριθμική κλίμακα στην παραπάνω γραμμική μορφή του μοντέλου Freundlich και έτσι προσδιορίζονται οι σταθερές k,n. Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιείται για να ερμηνεύσει την αποτελεσματικότητα της αποχρωστικής γης AMCOL όσον αφορά τον αποχρωματισμό του κραμβέλαιου και του πυρηνέλαιου και ειδικότερα την απομάκρυνση της χλωροφύλλης και των καροτινοειδών. Γι αυτό το σκοπό χρησιμοποιούνται τα δεδομένα και οι μετρήσεις για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις αποχρωστικού όσον αφορά την κατάσταση ισορροπίας.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα γραμμικής μορφής για τα δύο είδη φυτικών ελαίων.

15.3.1 Αποχρωματισμός Κραμβέλαιου



Διαγράμματα 78,79: Μοντέλο Freundlich για τα δείγματα κραμβέλαιο/ AMCOL

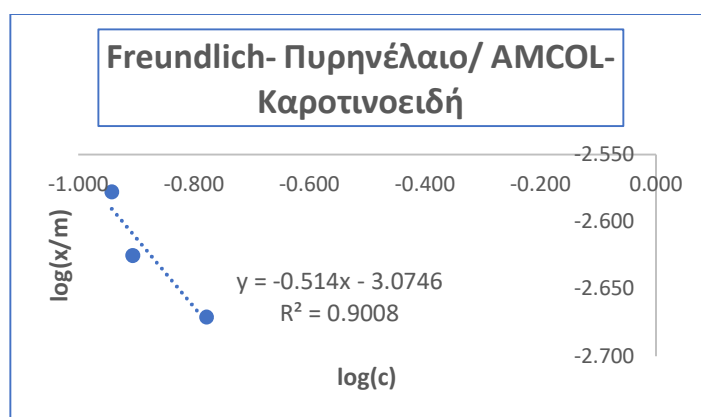
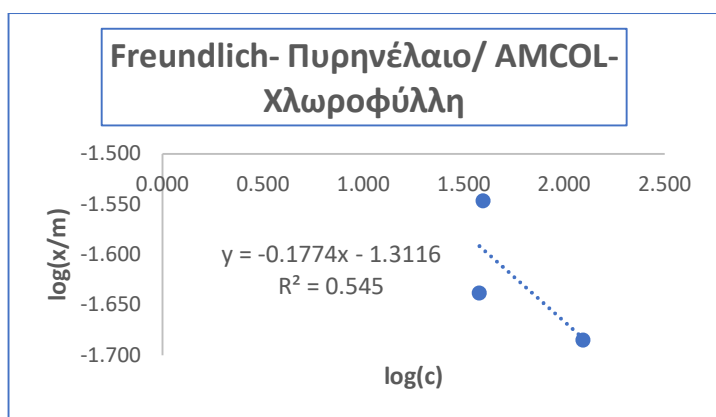
Χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα από τα πειράματα για τις συγκεντρώσεις AMCOL 2, 3 και 4%. Οι σταθερές k, n παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 60: Προσαρμογή μοντέλου Freundlich για τα δείγματα κραμβέλαιου/ AMCOL

Κραμβέλαιο	R ²	k (kg ⁻¹)	1/n
Χλωροφύλλη	0.9886	0.014	-0.85
Καροτινοειδή	0.9942	0.002	0.90

Τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζουν αρκετά καλή προσαρμογή στο μοντέλο Freundlich με συντελεστές προσαρμογής κοντά στην τιμή 0.99 όσον αφορά την απομάκρυνση και των δύο ειδών χρωστικών. Οι σταθερές k έχουν μικρή τιμή κοντά στην τιμή 0, γεγονός που δημιουργεί προβληματισμό όσον αφορά την αποτελεσματικότητα του προσροφητικού υλικού. Η τιμή της σταθεράς n για τις χλωροφύλλες προκύπτει αρνητική οπότε δεν προσδίδεται φυσικό νόημα στην παράμετρο. Η αντίστοιχη σταθερά n για τα καροτινοειδή προκύπτει 1.11 και κατά επέκταση ο όρος 1/n βρίσκεται στο όριο του εύρους τιμών 0.1 και 0.9. Με αυτόν τον τρόπο υποδηλώνεται ότι το αποχρωστικό υλικό AMCOL μπορεί να δώσει καλά αποτελέσματα με υψηλή απόδοση όσον αφορά την απομάκρυνση των καροτινοειδών. Στο σύνολο διακρίνεται αδυναμία του μοντέλου να εκφράσει ποιοτικά το φαινόμενο της προσρόφησης των χρωστικών στην αποχρωστική γη, καθώς το αποχρωστικό αποτέλεσμα για το αποχρωστικό AMCOL ήταν υπαρκτό με ικανοποιητικές αποδόσεις. Γενικότερα η χρήση και εισαγωγή πειραματικών δεδομένων, για αποχρωματισμένα έλαια για χρόνους αποχρωματισμού 0- 15 min, αναμένεται να παρουσιάσει καλύτερη προσαρμογή στο μοντέλο Freundlich, καθώς τότε παρουσιάζεται μέγιστη απομάκρυνση των χρωστικών και εμφανής μεταβολή στη συγκέντρωσή τους στο φυτικό έλαιο.

15.3.2 Αποχρωματισμός Πυρηνέλαιου



Διαγράμματα 80,81: Μοντέλο Freundlich για τα δείγματα πυρηνέλαιο/ AMCOL

Χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα από τα πειράματα για τις συγκεντρώσεις AMCOL 2, 3 και 4%. Οι σταθερές k, n παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 61: Προσαρμογή μοντέλου Freundlich για τα δείγματα πυρηνέλαιου/ AMCOL

Κραμβέλαιο	R ²	k (kg ⁻¹)	1/n
Χλωροφύλλη	0.545	0.049	-5.64
Καροτινοειδή	0.9008	0.001	-1.95

Τα πειραματικά δεδομένα δεν παρουσιάζουν αρκετά καλή προσαρμογή όσον αφορά την απομάκρυνση των χλωροφυλλών, ενώ προσαρμόζονται καλύτερα για τα πειραματικά δεδομένα της απομάκρυνσης των καροτινοειδών. Οι τιμές των σταθερών k είναι και σε αυτήν την περίπτωση κοντά στην τιμή 0, οπότε υποδηλώνεται και πάλι ότι το αποχρωστικό AMCOL δεν είναι αποτελεσματικό για τον αποχρωματισμό του πυρηνέλαιου. Οι τιμές των σταθερών n προκύπτουν αρνητικές οπότε δεν προσδίδεται φυσικό νόημα. Το μοντέλο Freundlich φαίνεται ότι δεν είναι κατάλληλο για τα πειραματικά δεδομένα για τον αποχρωματισμό των συγκεκριμένων δειγμάτων πυρηνέλαιου για μεγάλο χρόνο αποχρωματισμού 50 min.

15.4 Αξιολόγηση τύπου ρόφησης με τη χρήση μοντέλων (PFO, PSO)

Αρχικά αξιολογείται η προσαρμογή των μοντέλων PFO και PSO όσον αφορά την προσρόφηση των χρωστικών στο υλικό κατά το στάδιο του αποχρωματισμού.

Μοντέλο PFO

Το μοντέλο Lagergren ή αλλιώς το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης (PFO) περιγράφει την προσρόφηση της διαλυμένης ουσίας πάνω στο προσροφητικό υλικό ακολουθώντας τον παρακάτω μηχανισμό.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 * (q_e - q_t) \text{ ή αλλιώς } \ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 * t$$

, όπου q_t: η συγκέντρωση της διαλυμένης χρωστικής στο έλαιο που προσροφάται στο αποχρωστικό υλικό σε χρόνο t (mg/g), q_e: η συγκέντρωση της διαλυμένης χρωστικής που προσροφάται στο υλικό στην ισορροπία, δηλαδή στο πέρας της προσρόφησης, k₁: σταθερά (min⁻¹).

Η σταθερά k₁ είναι δυνατό να προσδιοριστεί μέσω της παραπάνω γραμμικής εξίσωσης. Καταstrώνονται διαγράμματα όπου ο ένας άξονας περιλαμβάνει τις τιμές του χρόνου t και ο

δεύτερος τις τιμές $\ln(q_e - q_t)$. Μέσω του μοντέλου PFO εκτιμάται κατά πόσο η προσρόφηση πραγματοποιείται φυσικά.

Μοντέλο PSO

Το μοντέλο της ψευδοδεύτερης τάξης (PSO) υποθέτει ότι ο ρυθμός προσρόφησης της διαλυμένης χρωστικής είναι ανάλογος ως προς τα ενεργά κέντρα του προσροφητικού υλικού. Το μοντέλο PSO παρουσιάζεται παρακάτω.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 * (q_e - q_t)^2 \text{ ή } \frac{q_t}{t} = k_2 * q_e^2 - k_2 * q_e * q_t \text{ ή αλλιώς } \frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} * \left(\frac{1}{t}\right) + \frac{1}{q_e}$$

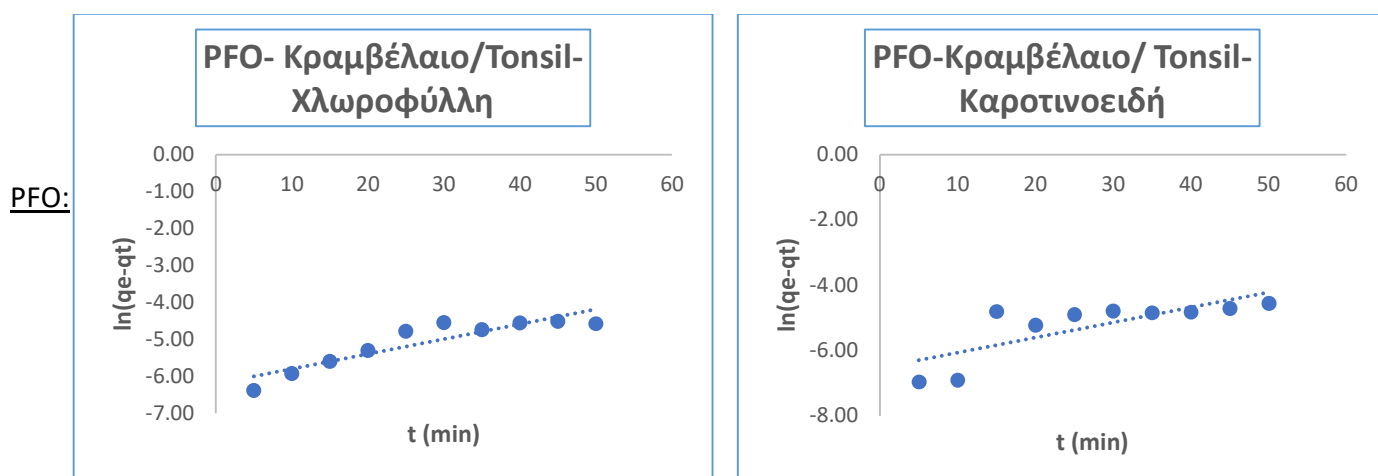
, όπου q_t : η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας που προσροφάται στο υλικό σε χρόνο t (mg/g), q_e : η συγκέντρωση της διαλυμένης χρωστικής που προσροφάται στο αποχρωστικό υλικό στην ισορροπία, δηλαδή στο πέρας της προσρόφησης, k_2 : σταθερά PSO.

Αντίστοιχα η σταθερά k_2 μπορεί να προσδιοριστεί μέσω της παραπάνω γραμμικής εξίσωσης, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω για το μοντέλο PFO. Καταστρώνονται και πάλι διαγράμματα όπου ο ένας άξονας περιλαμβάνει τις τιμές $1/(t q_e^2)$ και ο δεύτερος τις τιμές $1/q_t$. Μέσω του μοντέλου PSO εκτιμάται κατά πόσο η προσρόφηση πραγματοποιείται χημικά.

Η προσαρμογή των μοντέλων αξιολογείται με βάση τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή των κινητικών που παρουσιάστηκαν στους προηγούμενους πίνακες για τον ολικό χρόνο επαφής μεταξύ φυτικού ελαίου και αποχρωστικού υλικού. Με αυτό τον τρόπο εξετάζεται κατά πόσο η απομάκρυνση των χρωστικών, της χλωροφύλλης και των καροτινοειδών, οφείλεται σε φυσική ή χημική ρόφηση κατά τη διεργασία του αποχρωματισμού για διαφορετικά δείγματα ελαίου.

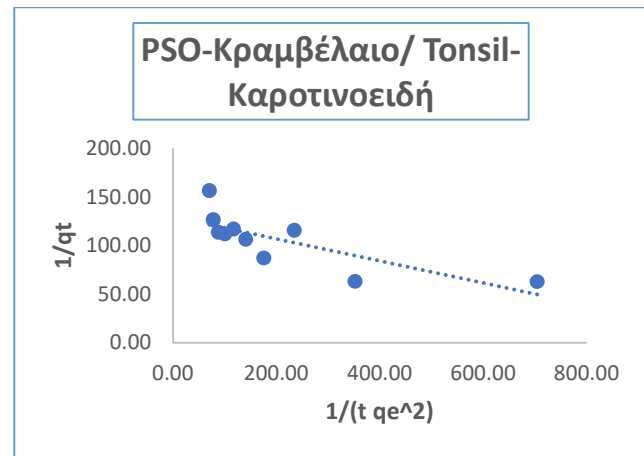
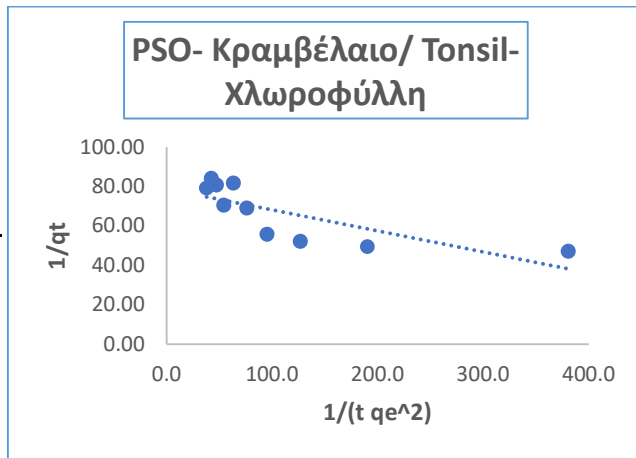
15.4.1 Αποχρωματισμός Κραμβέλαιου

❖ Τύπος Αποχρωστικού: Tonsil



Διαγράμματα 82,83: Μοντέλα PFO για τα δείγματα κραμβέλαιο/ Tonsil (2%)

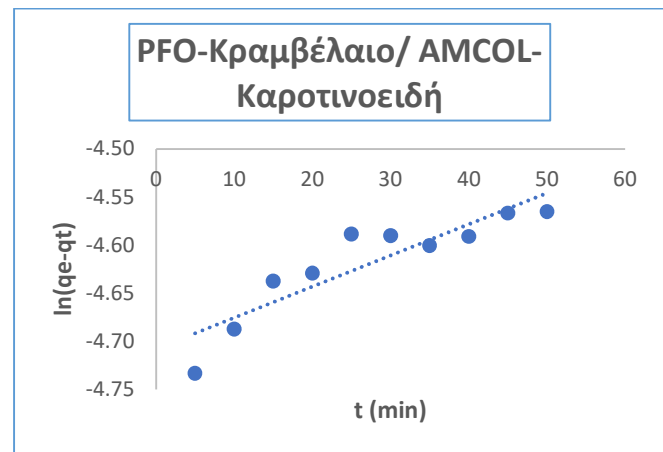
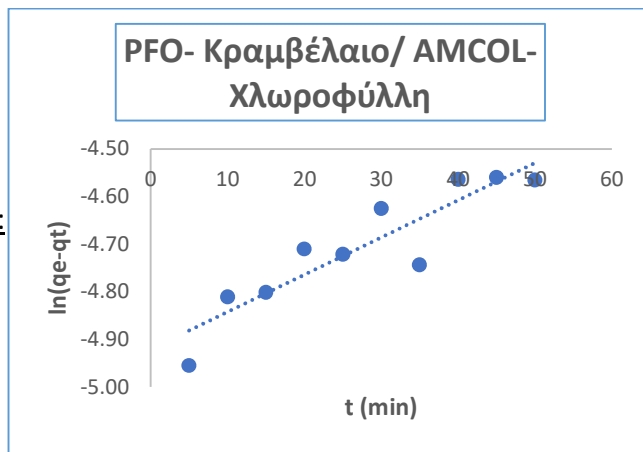
PSO:



Διαγράμματα 84,85: Μοντέλα PSO για τα δείγματα κραμβέλαιο/ Tonsil (2%)

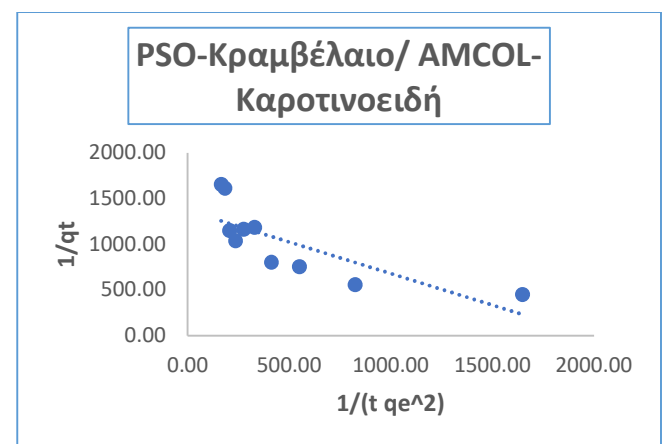
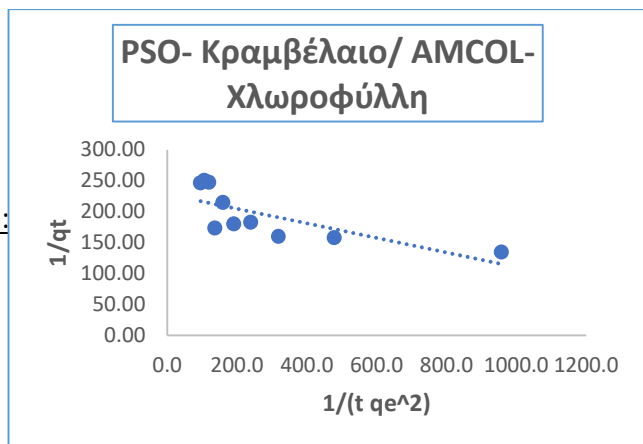
❖ Τύπος Αποχρωστικού: AMCOL

PFO:



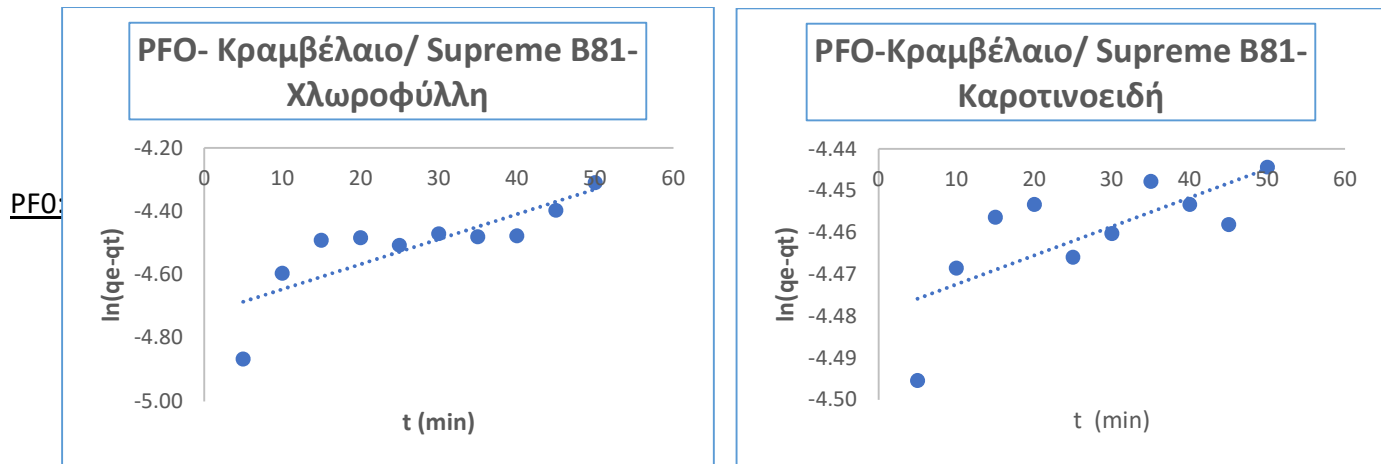
Διαγράμματα 86,87: Μοντέλα PFO για τα δείγματα κραμβέλαιο/ AMCOL (2%)

PSO:

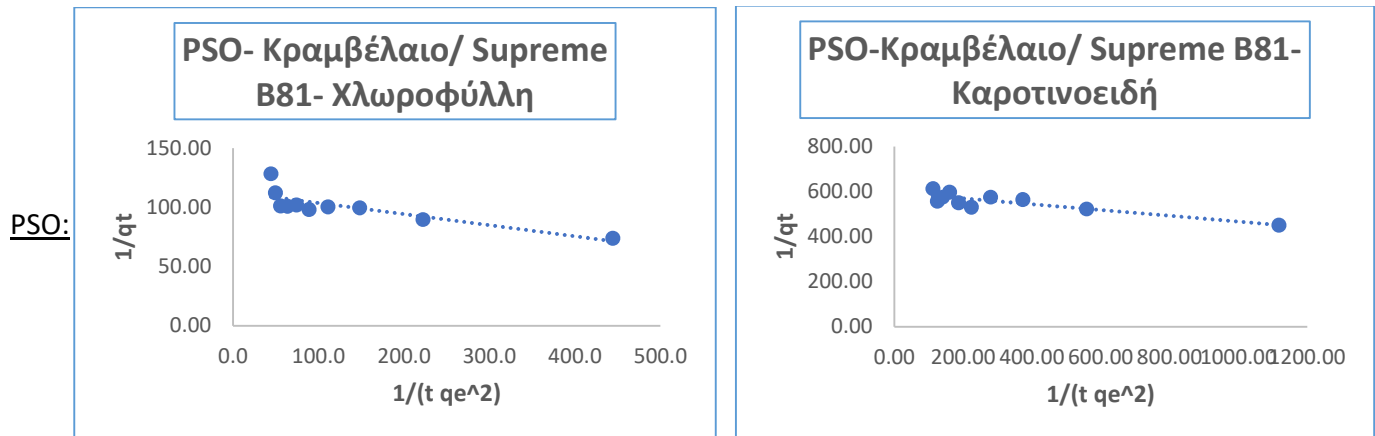


Διαγράμματα 88,89: Μοντέλα PSO για τα δείγματα κραμβέλαιο/ AMCOL (2%)

❖ Τύπος Αποχρωστικού: Supreme B81

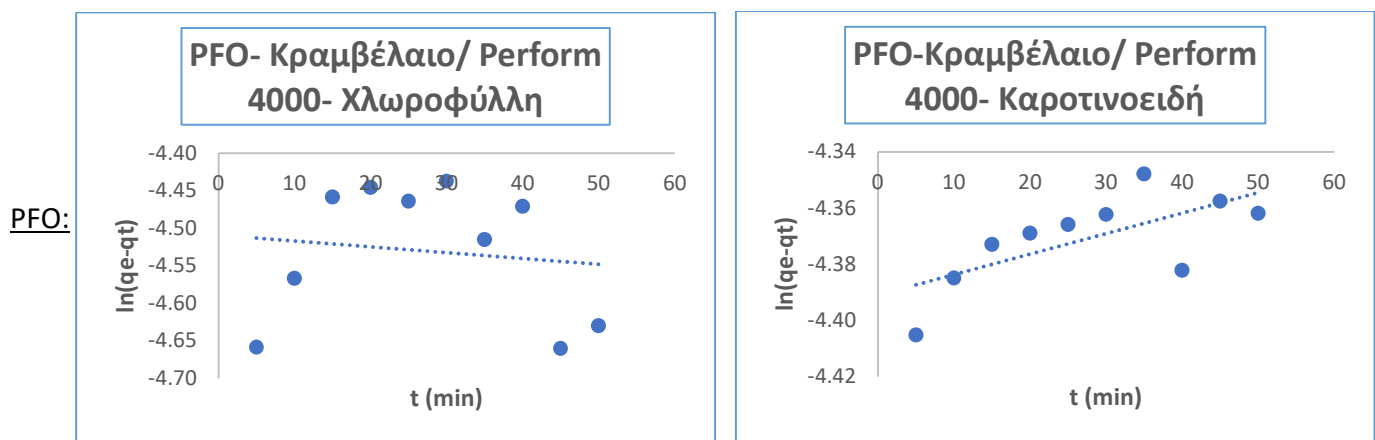


Διαγράμματα 90,91: Μοντέλα PFO για τα δείγματα κραμβέλαιο/ Supreme B81 (2%)



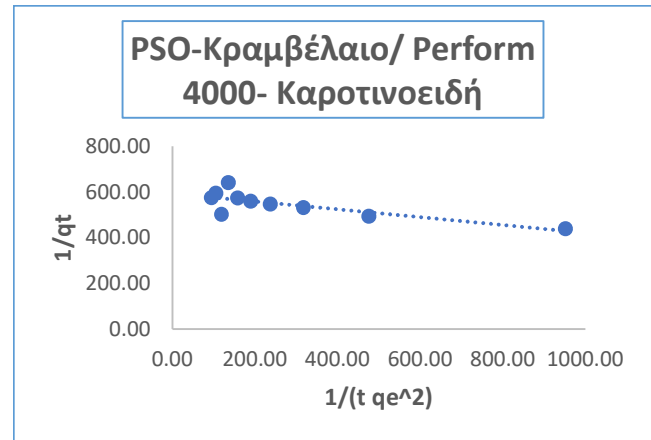
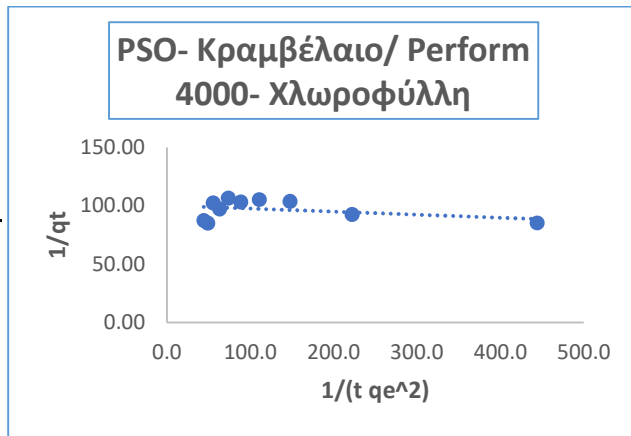
Διαγράμματα 92,93: Μοντέλα PSO για τα δείγματα κραμβέλαιο/ Supreme B81 (2%)

❖ Τύπος Αποχρωστικού: Perform 4000



Διαγράμματα 94,95: Μοντέλα PFO για τα δείγματα κραμβέλαιο/ Perform 4000 (2%)

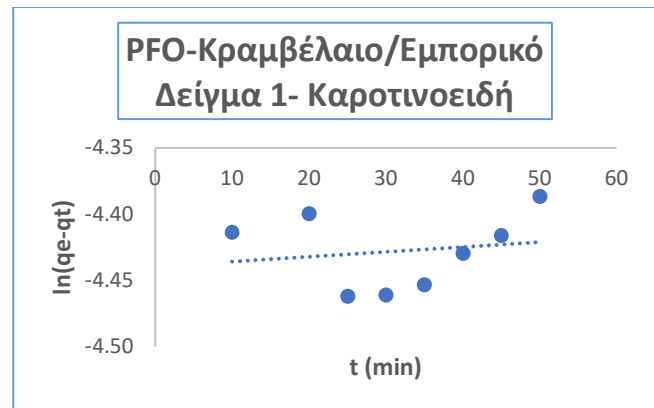
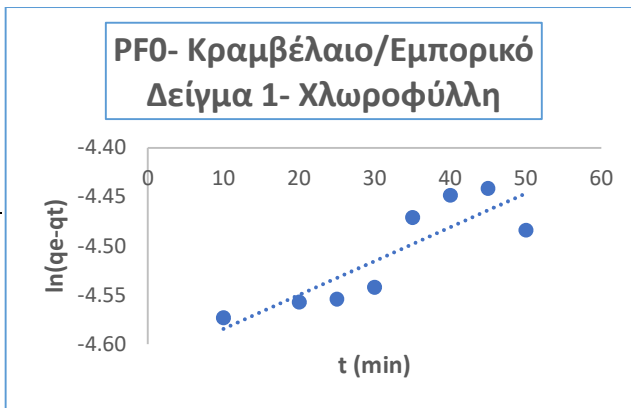
PSO:



Διαγράμματα 96,97: Μοντέλα PSO για τα δείγματα κραμβέλαιο/ Perform 4000 (2%)

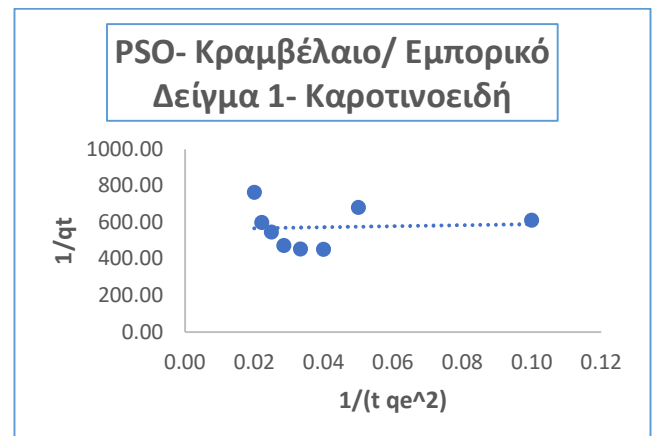
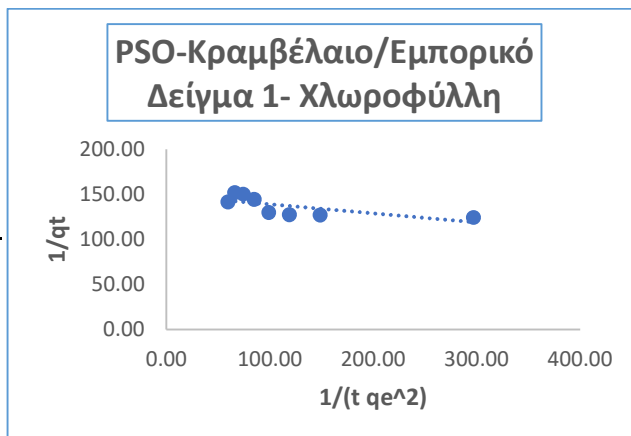
❖ Τύπος Αποχρωστικού: Εμπορικό Δείγμα 1

PFO:



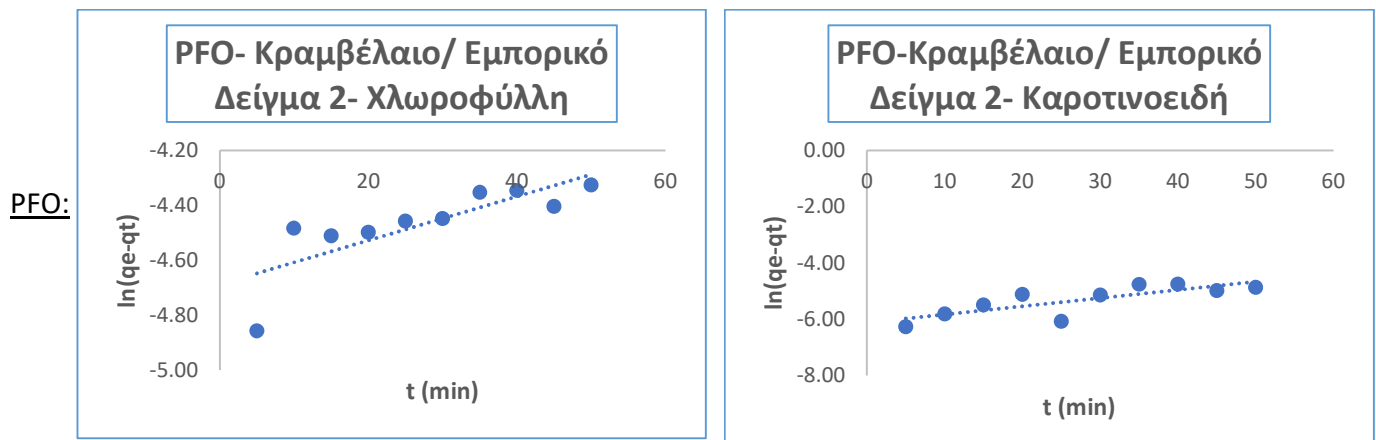
Διαγράμματα 98,99: Μοντέλα PFO για τα δείγματα κραμβέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 1 (2%)

PSO:

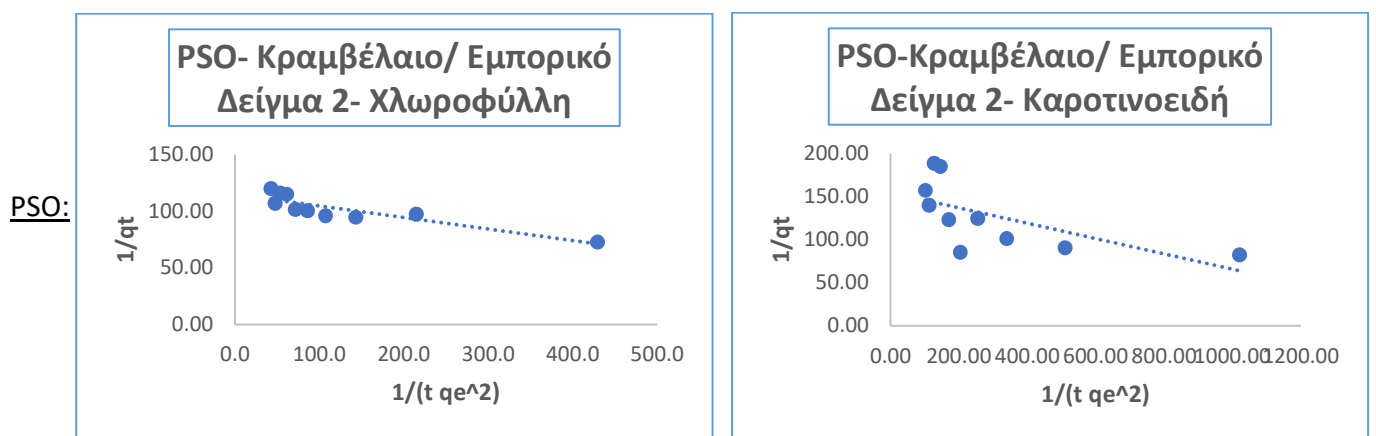


Διαγράμματα 100,101: Μοντέλα PSO για τα δείγματα κραμβέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 1 (2%)

❖ Τύπος Αποχρωστικού: Εμπορικό Δείγμα 2



Διαγράμματα 102,103: Μοντέλα PFO για τα δείγματα κραμβέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 2 (2%)



Διαγράμματα 104,105: Μοντέλα PSO για τα δείγματα κραμβέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 2 (2%)

Για το κραμβέλαιο, το μοντέλο της ψευδοπρώτης τάξης (PFO) παρουσιάζει καλύτερη προσαρμογή συγκριτικά με το μοντέλο της ψευδοδεύτερης τάξης (PSO). Η προσρόφηση των χλωροφυλλών ειδικότερα φαίνεται ότι μπορεί να περιγραφεί σε κάποιο βαθμό από το μοντέλο της ψευδοπρώτης τάξης με βάση τους συντελεστές προσαρμογής (R^2) που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 62: Προσαρμογή μοντέλων PFO και PSO για το κραμβέλαιο

Κραμβέλαιο/ R ²	PFO		PSO	
	Χλωροφύλλη	Καροτινοειδή	Χλωροφύλλη	Καροτινοειδή
Tonsil	0.8238	0.6019	0.5977	0.6012
AMCOL	0.8311	0.8116	0.5508	0.6075
Supreme B81	0.6704	0.5289	0.6825	0.7715
Perform 4000	0.0169	0.4587	0.1397	0.6250
Εμπορικό Δείγμα 1	0.7461	0.0293	0.4955	0.0041
Εμπορικό Δείγμα 2	0.6378	0.6322	0.7803	0.4088

Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η προσρόφηση των χρωστικών, όσον αφορά τα δείγματα κραμβέλαιου που χρησιμοποιήθηκαν, μπορεί να χαρακτηριστεί ως φυσική ρόφηση. Η απομάκρυνση των καροτινοειδών φαίνεται σε αρχικό στάδιο να περιγράφεται επίσης από το μοντέλο PFO, αλλά σε μικρότερο βαθμό συγκριτικά με την απομάκρυνση των χλωροφυλλών. Σε κάθε περίπτωση απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση και μελέτη για να μπορέσει να χαρακτηριστεί με σιγουριά η προσρόφηση των χρωστικών κατά τον αποχρωματισμό του κραμβέλαιου.

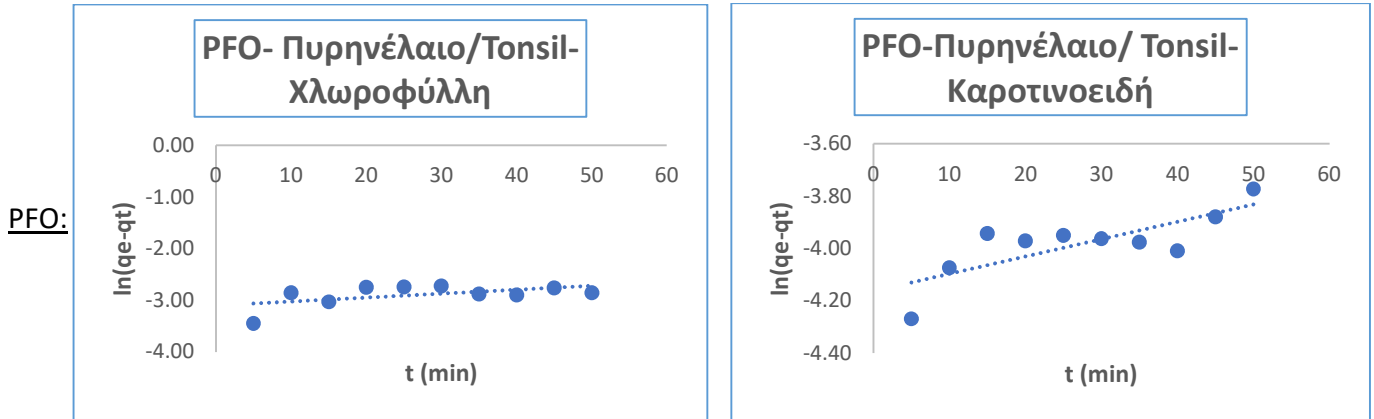
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι σταθερές k_1 (min^{-1}) που εξήχθησαν από το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης (PFO) για την απομάκρυνση της χλωροφύλλης και των καροτινοειδών από το κραμβέλαιο. Οι σταθερές αυτές έχουν μικρές τιμές στο εύρος 0.001 και 0.046 και βρίσκονται κοντά στο 0. Τότε γίνεται λόγος για μια διαρκή ισορροπία του συστήματος όσον αφορά την προσρόφηση. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα αποχρωστικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν δεν συμβάλλουν επαρκώς στην προσρόφηση των χρωστικών. Αυτό δεν επαληθεύεται, καθώς οι αποδόσεις του αποχρωστικού αποτελέσματος για το κραμβέλαιο ήταν υψηλές. Συγκεκριμένα το αποχρωστικό AMCOL έδωσε απόδοση για την απομάκρυνση των χλωροφυλλών 72.0% και των καροτινοειδών 94.5%. Επομένως γίνεται αντιληπτή εν τέλει η αδυναμία του μοντέλου να ερμηνεύσει την αποτελεσματικότητα του αποχρωστικού υλικού.

Πίνακας 63: Σταθερές μοντέλων PFO για το κραμβέλαιο

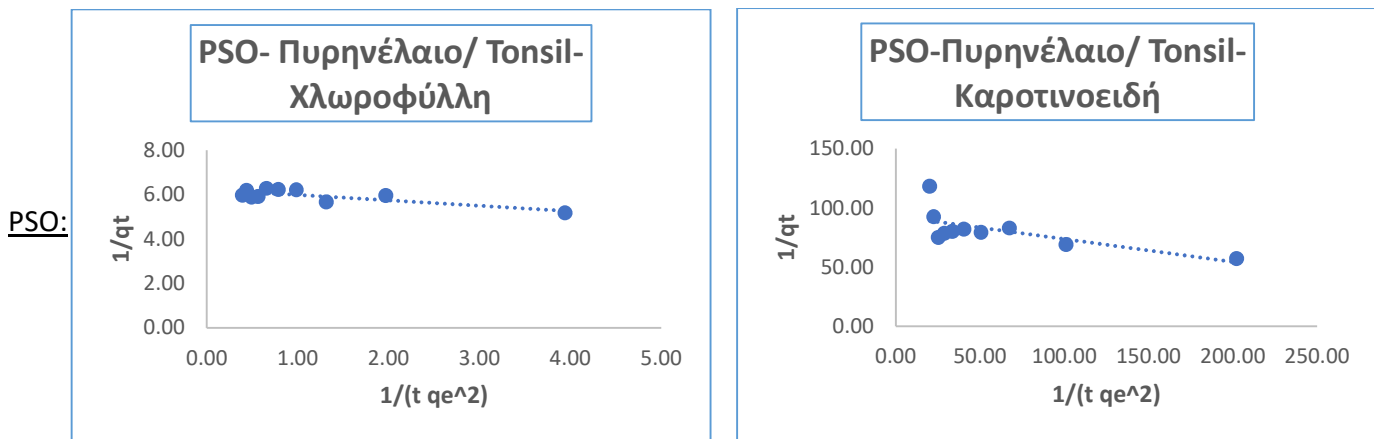
Σταθερές k_1	PFO ($k_1 : \text{min}^{-1}$)	
	k_1 (Χλωροφύλλη)	k_1 (Καροτινοειδή)
Tonsil	0.040	0.046
AMCOL	0.008	0.003
Supreme B81	0.008	0.001
Perform 4000	0.001	0.001
Εμπορικό Δείγμα 1	0.003	0.001
Εμπορικό Δείγμα 2	0.008	0.029

15.4.2 Αποχρωματισμός Πυρηνέλαιου

❖ Τύπος Αποχρωστικού: Tonsil

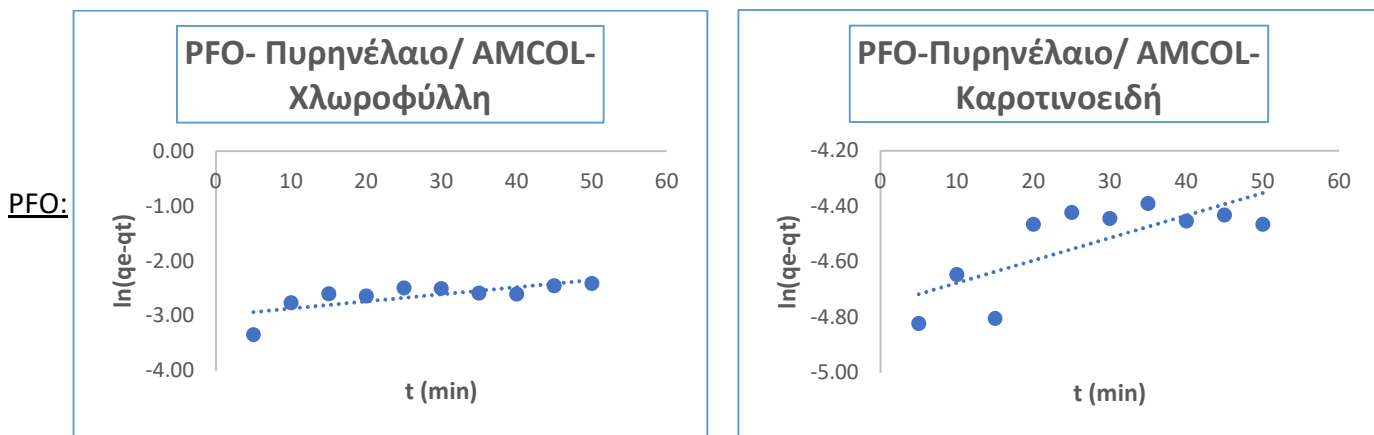


Διαγράμματα 106,107: Μοντέλα PFO για τα δείγματα πυρηνέλαιο/ Tonsil (2%)



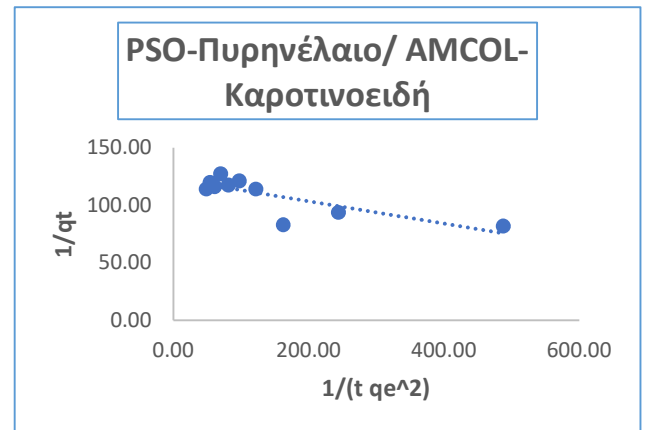
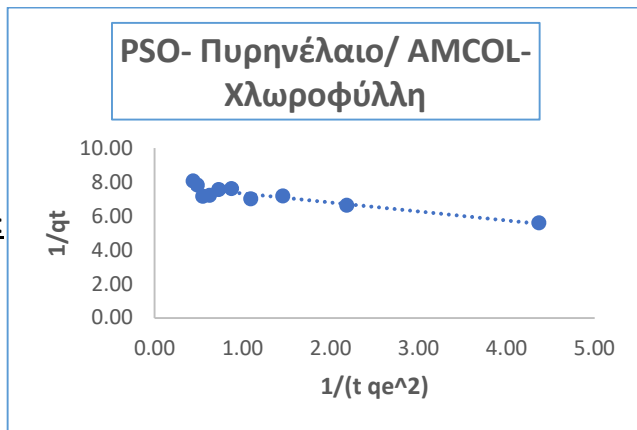
Διαγράμματα 108,109: Μοντέλα PSO για τα δείγματα πυρηνέλαιο/ Tonsil (2%)

❖ Τύπος Αποχρωστικού: AMCOL



Διαγράμματα 110,111: Μοντέλα PFO για τα δείγματα πυρηνέλαιο/ AMCOL (2%)

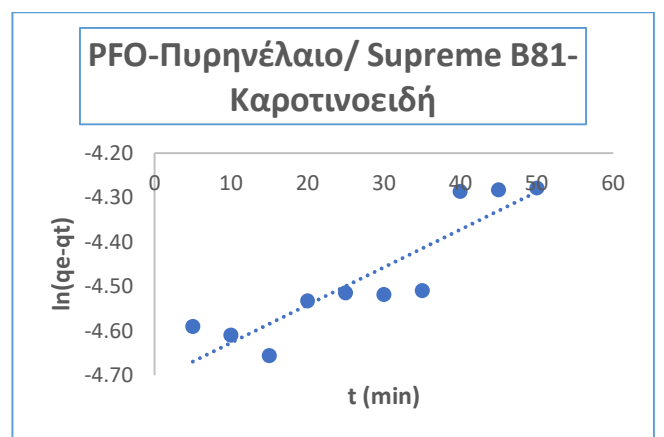
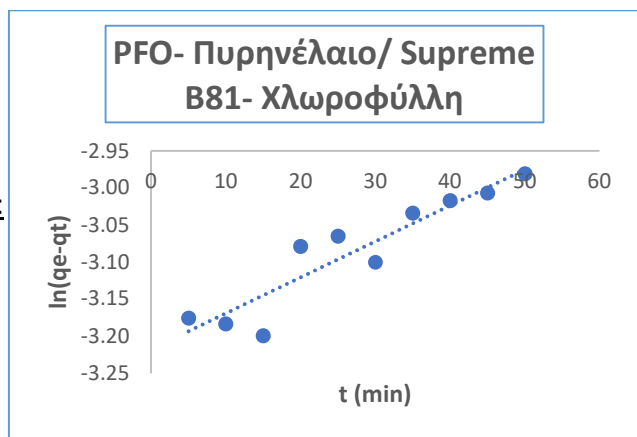
PSO:



Διαγράμματα 112,113: Μοντέλα PSO για τα δείγματα πυρηνέλαιο/ AMCOL (2%)

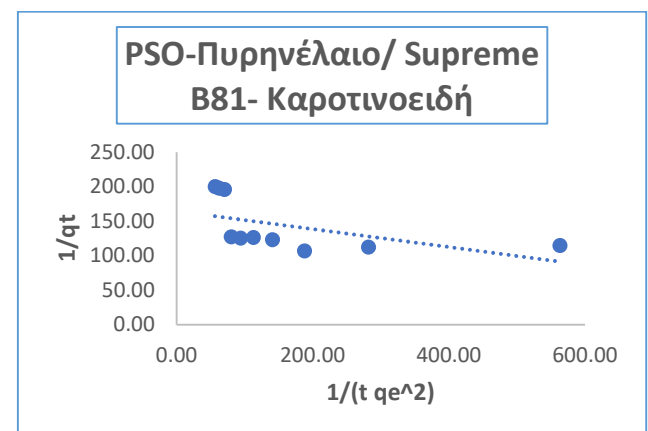
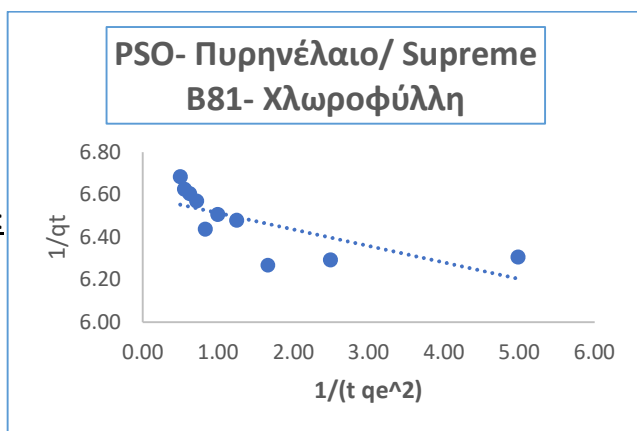
❖ Τύπος Αποχρωστικού: Supreme B81

PFO:



Διαγράμματα 114,115: Μοντέλα PFO για τα δείγματα πυρηνέλαιο/ Supreme B81 (2%)

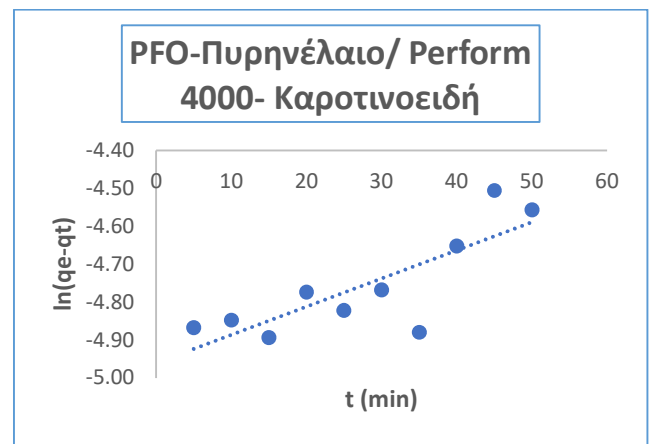
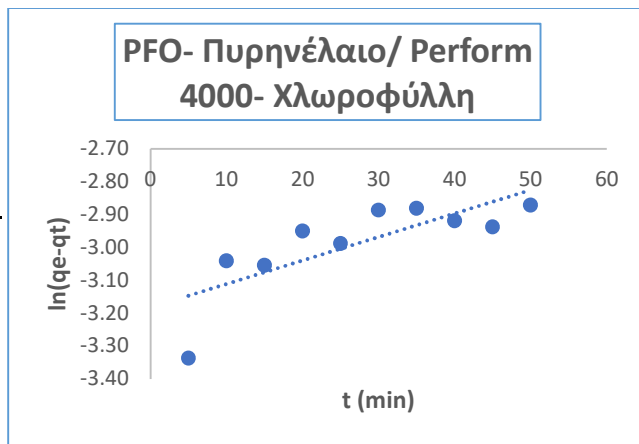
PSO:



Διαγράμματα 116,117: Μοντέλα PSO για τα δείγματα πυρηνέλαιο/ Supreme B81 (2%)

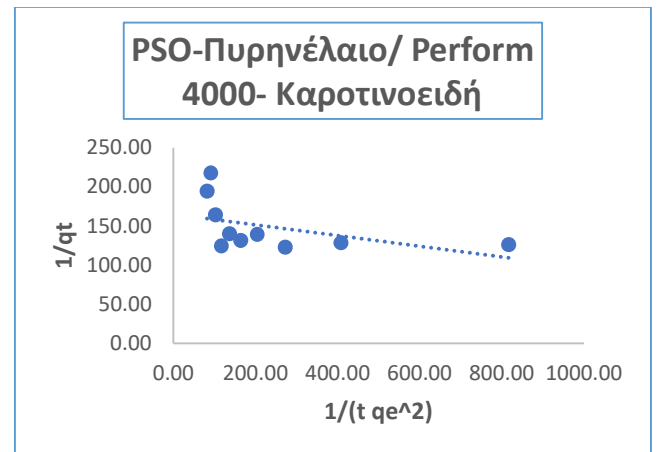
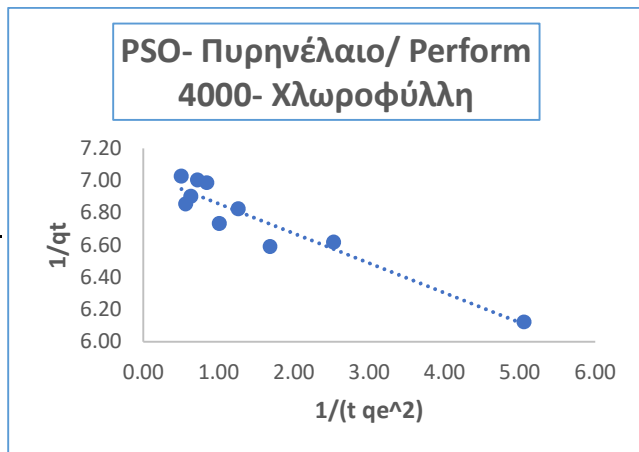
❖ Τύπος Αποχρωστικού: Perform 4000

PFO:



Διαγράμματα 118,119: Μοντέλα PFO για τα δείγματα πυρηνέλαιο/ Perform 4000 (2%)

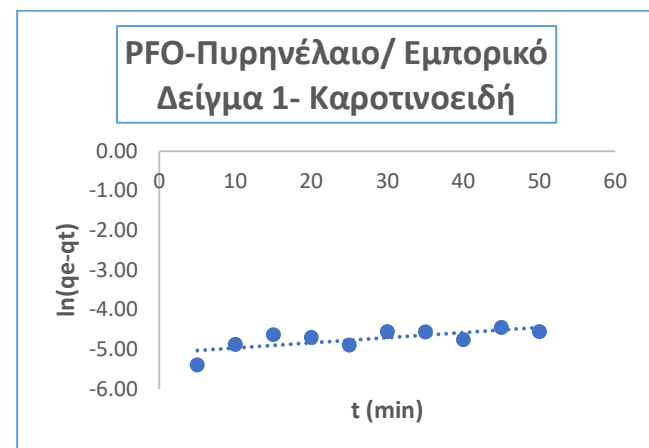
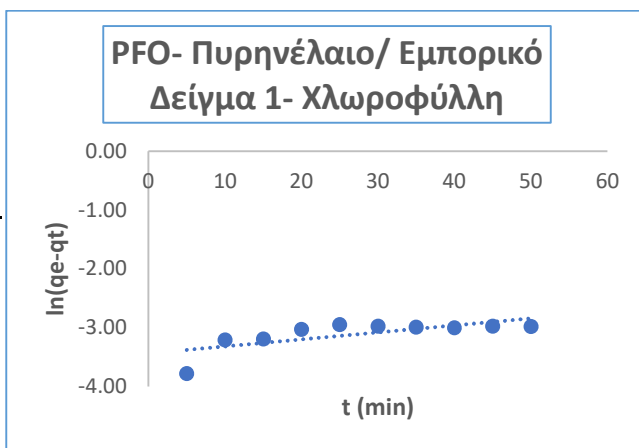
PSO:



Διαγράμματα 120,121: Μοντέλα PSO για τα δείγματα πυρηνέλαιο/ Perform 4000 (2%)

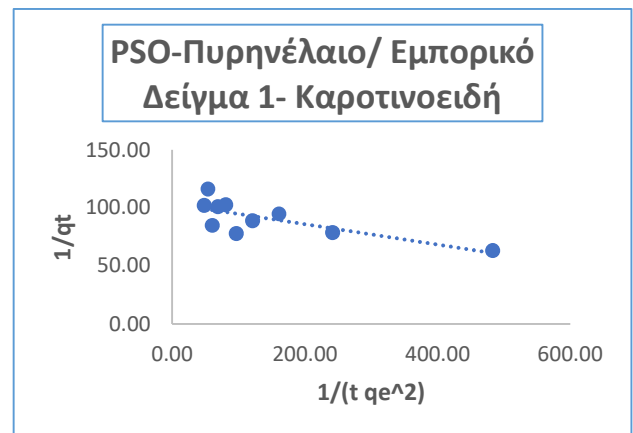
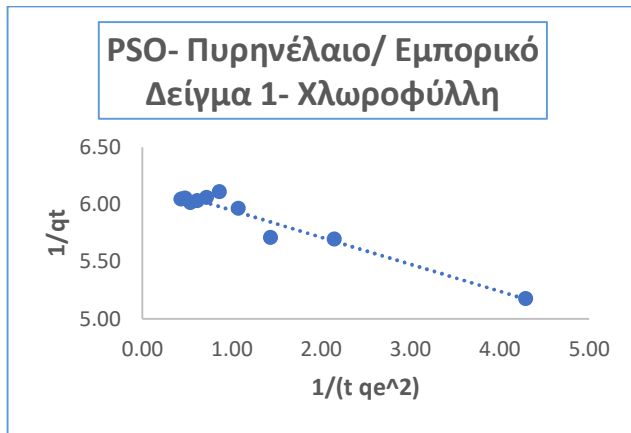
❖ Τύπος Αποχρωστικού: Εμπορικό Δείγμα 1

PFO:



Διαγράμματα 122,123: Μοντέλα PFO για τα δείγματα πυρηνέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 1 (2%)

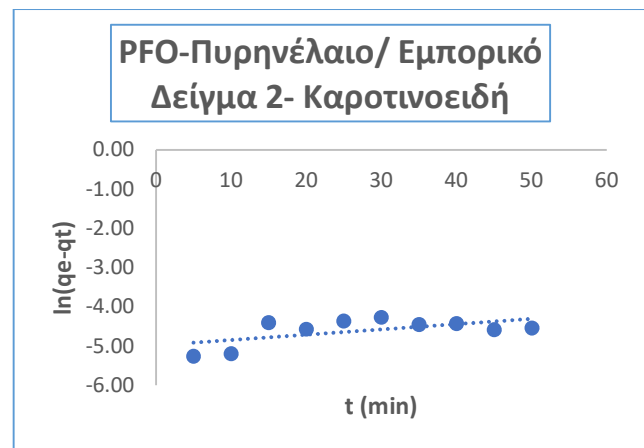
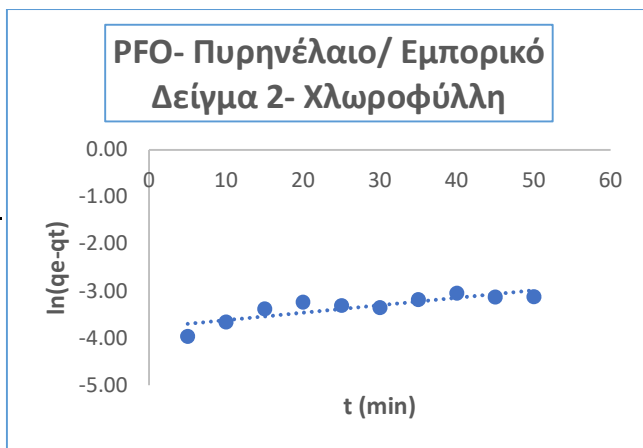
PSO:



Διαγράμματα 124,125: Μοντέλα PSO για τα δείγματα πυρηνέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 1 (2%)

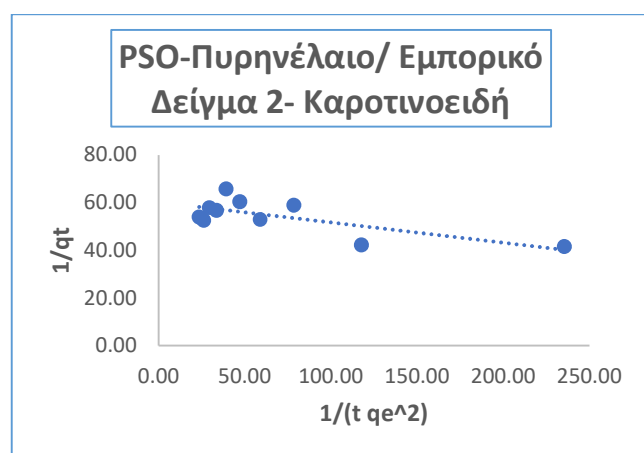
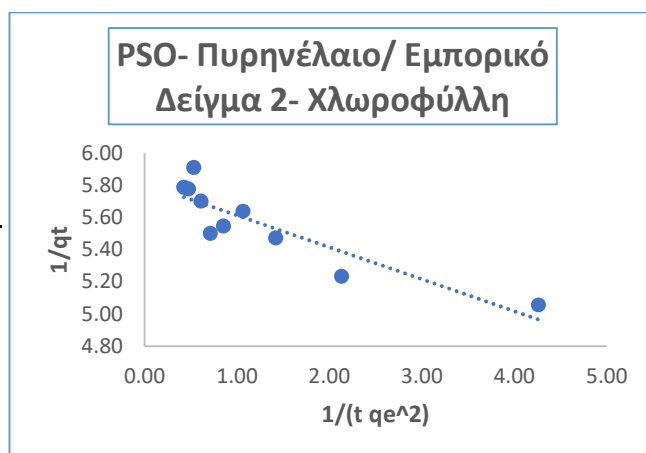
❖ Τύπος Αποχρωστικού: Εμπορικό Δείγμα 2

PFO:



Διαγράμματα 126,127: Μοντέλα PFO για τα δείγματα πυρηνέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 2 (2%)

PSO:



Διαγράμματα 128,129: Μοντέλα PSO για τα δείγματα πυρηνέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 2 (2%)

Στην περίπτωση του αποχρωματισμού του πυρηνέλαιου δεν είναι εμφανές αν κάποιο από τα δύο μοντέλα PFO και PSO παρουσιάζει καλύτερη προσαρμογή. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συντελεστές προσαρμογής (R^2) που προέκυψαν από την προσαρμογή των μοντέλων.

Πίνακας 64: Προσαρμογή μοντέλων PFO και PSO για το πυρηνέλαιο

Πυρηνέλαιο/ R^2	PFO		PSO	
	Χλωροφύλλη	Καροτινοειδή	Χλωροφύλλη	Καροτινοειδή
Tonsil	0.2868	0.6082	0.6407	0.4652
AMCOL	0.5384	0.5719	0.8522	0.6382
Supreme B81	0.8681	0.8116	0.5200	0.2788
Perform 4000	0.6091	0.6580	0.8960	0.2209
Εμπορικό Δείγμα 1	0.5081	0.5137	0.9436	0.5855
Εμπορικό Δείγμα 2	0.7296	0.3563	0.7998	0.5327

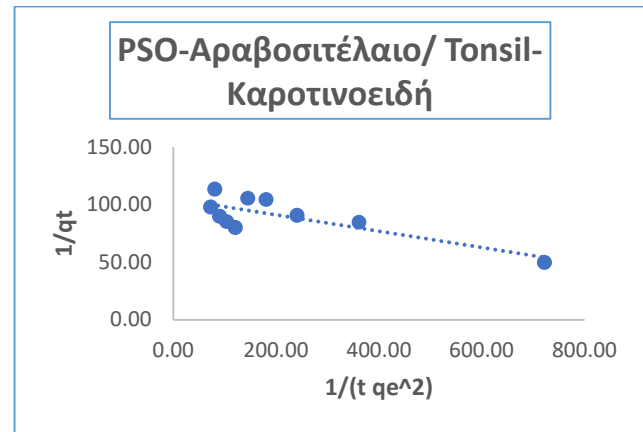
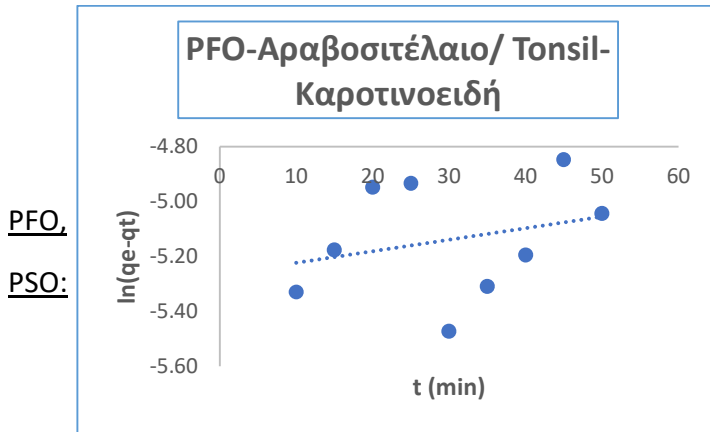
Έτσι η προσρόφηση των χρωστικών κατά τον αποχρωματισμό του πυρηνέλαιου δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως φυσική ή χημική ρόφηση. Ακόμα παρουσιάζονται ενδεικτικά οι σταθερές k_1 (min^{-1}) που εξήχθησαν από το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης (PFO) για την απομάκρυνση της χλωροφύλλης και των καροτινοειδών από το κραμβέλαιο. Οι σταθερές αυτές έχουν μικρές τιμές στο εύρος 0.005 και 0.016. Έτσι γίνεται αντιληπτή και πάλι η αδυναμία του μοντέλου να ερμηνεύσει την αποτελεσματικότητα του αποχρωστικού υλικού.

Πίνακας 65: Σταθερές μοντέλων PFO για το πυρηνέλαιο

Σταθερές k_1	PFO ($k_1 : \text{min}^{-1}$)	
	k_1 (Χλωροφύλλη)	k_1 (Καροτινοειδή)
Tonsil	0.008	0.007
AMCOL	0.013	0.008
Supreme B81	0.005	0.009
Perform 4000	0.007	0.007
Εμπορικό Δείγμα 1	0.012	0.013
Εμπορικό Δείγμα 2	0.016	0.014

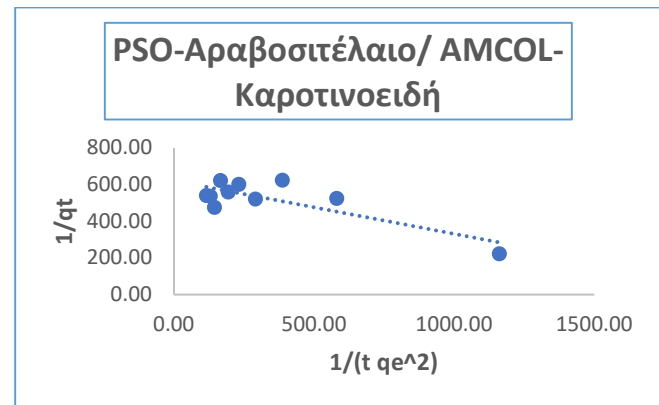
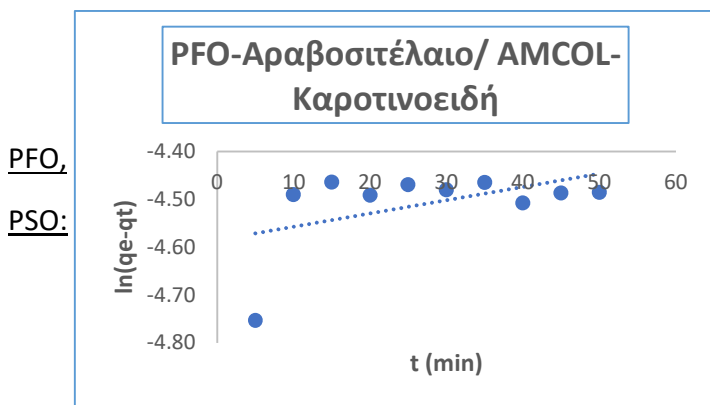
15.4.3 Αποχρωματισμός Αραβοσιτέλαιου

❖ Τύπος Αποχρωστικού: Tonsil



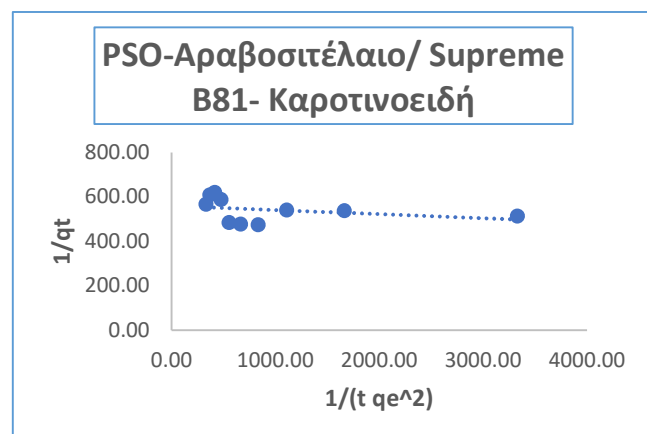
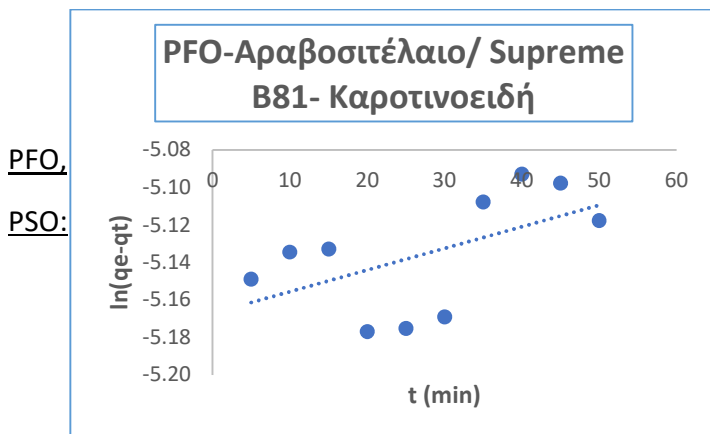
Διαγράμματα 130,131: Μοντέλα PFO,PSO για τα δείγματα αραβοσιτέλαιο/ Tonsil (2%)

❖ Τύπος Αποχρωστικού: AMCOL



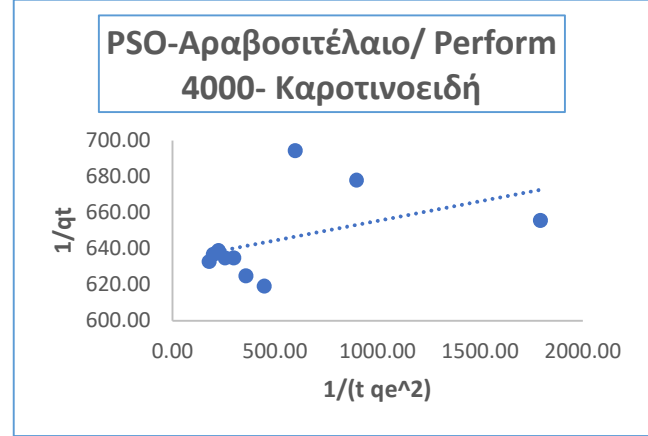
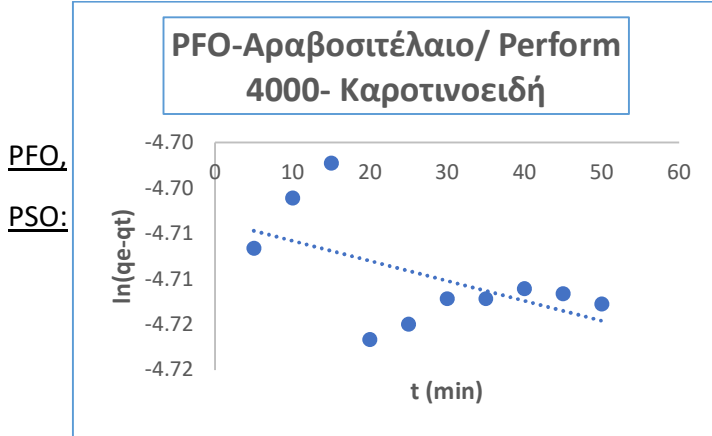
Διαγράμματα 132,133: Μοντέλα PFO,PSO για τα δείγματα αραβοσιτέλαιο/ AMCOL (2%)

❖ Τύπος Αποχρωστικού: Supreme B81



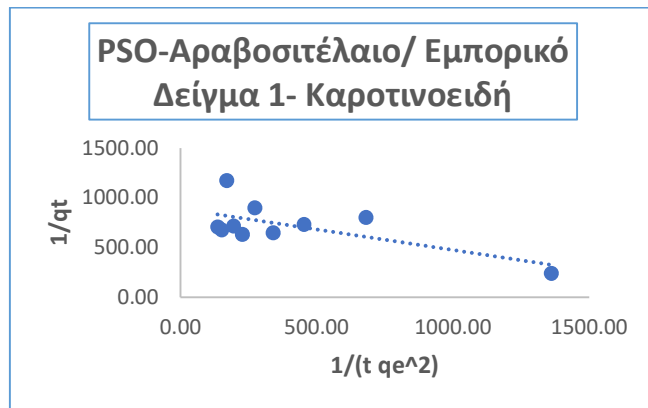
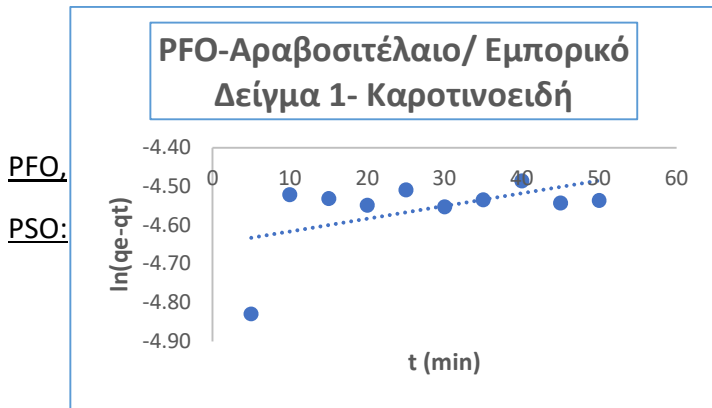
Διαγράμματα 134,135: Μοντέλα PFO,PSO για τα δείγματα αραβοσιτέλαιο/ Supreme B81 (2%)

❖ Τύπος Αποχρωστικού: Perform 4000



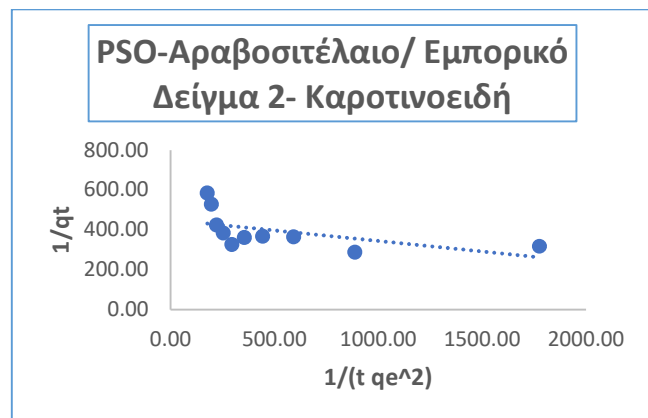
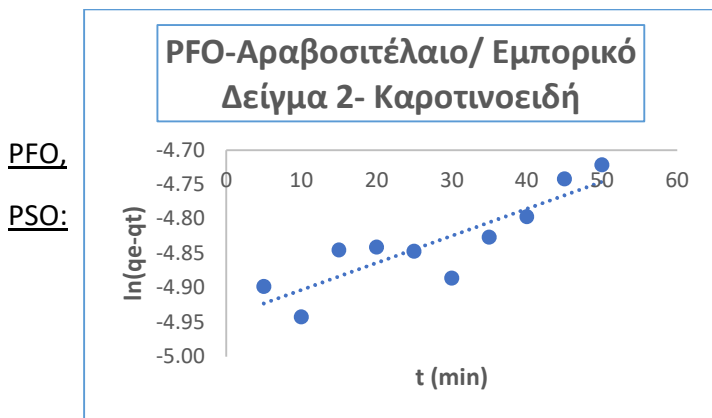
Διαγράμματα 136,137: Μοντέλα PFO,PSO για τα δείγματα αραβοσιτέλαιο/ Perform 4000 (2%)

❖ Τύπος Αποχρωστικού: Εμπορικό Δείγμα 1



Διαγράμματα 138,139: Μοντέλα PFO,PSO για τα δείγματα αραβοσιτέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 1 (2%)

❖ Τύπος Αποχρωστικού: Εμπορικό Δείγμα 2



Διαγράμματα 140,141: Μοντέλα PFO,PSO για τα δείγματα αραβοσιτέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 2 (2%)

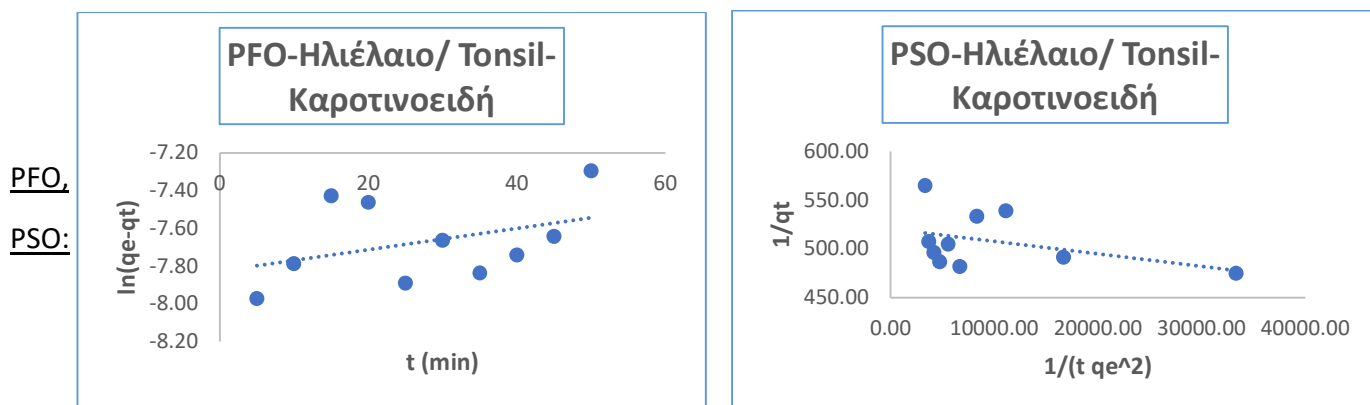
Στην περίπτωση του αποχρωματισμού του αραβοσιτέλαιου φαίνεται ότι κανένα από τα δύο μοντέλα PFO και PSO δεν μπορεί να περιγράψει την προσρόφηση των καροτινοειδών στο προσροφητικό υλικό. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συντελεστές προσαρμογής (R^2) που προέκυψαν από την προσαρμογή των μοντέλων.

Πίνακας 66: Προσαρμογή μοντέλων PFO και PSO για το αραβοσιτέλαιο

Αραβοσιτέλαιο/ R^2	PFO	PSO
Τύπος Αποχρωστικής	Καροτινοειδή	Καροτινοειδή
Tonsil	0.0748	0.6396
AMCOL	0.2335	0.6512
Supreme B81	0.3076	0.0979
Perform 4000	0.2925	0.2037
Εμπορικό Δείγμα 1	0.2640	0.4478
Εμπορικό Δείγμα 2	0.7662	0.3053

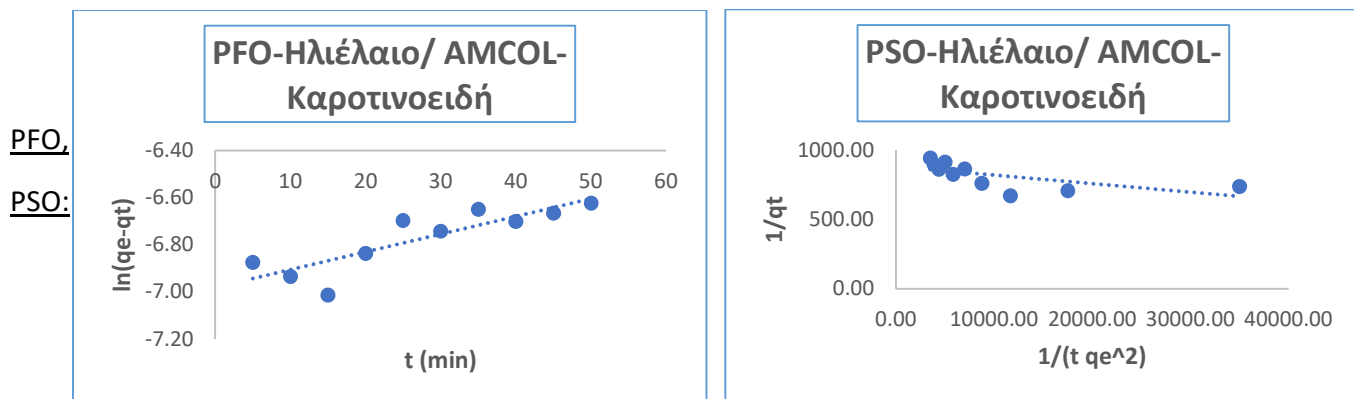
15.4.4 Αποχρωματισμός Ηλιέλαιου

❖ Τύπος Αποχρωστικού: Tonsil



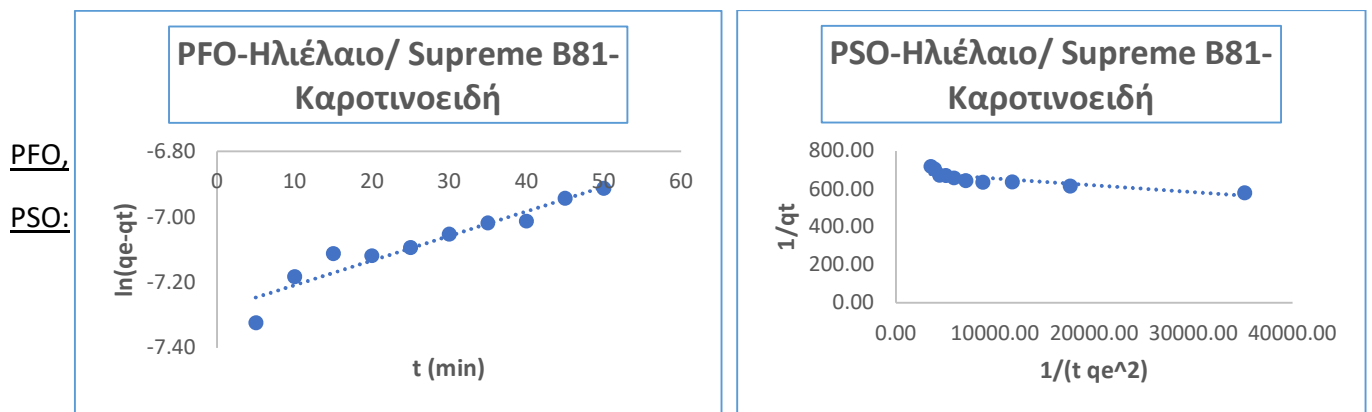
Διαγράμματα 142,143: Μοντέλα PFO,PSO για τα δείγματα ηλιέλαιο/ Tonsil (2%)

❖ Τύπος Αποχρωστικού: AMCOL



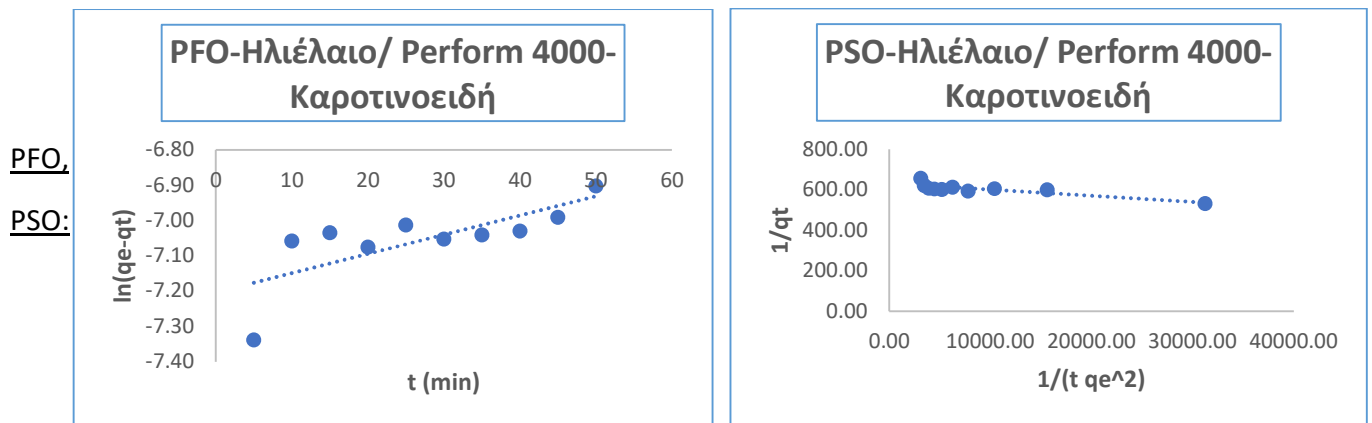
Διαγράμματα 144,145: Μοντέλα PFO,PSO για τα δείγματα ηλιέλαιο/ AMCOL (2%)

❖ Τύπος Αποχρωστικού: Supreme B81



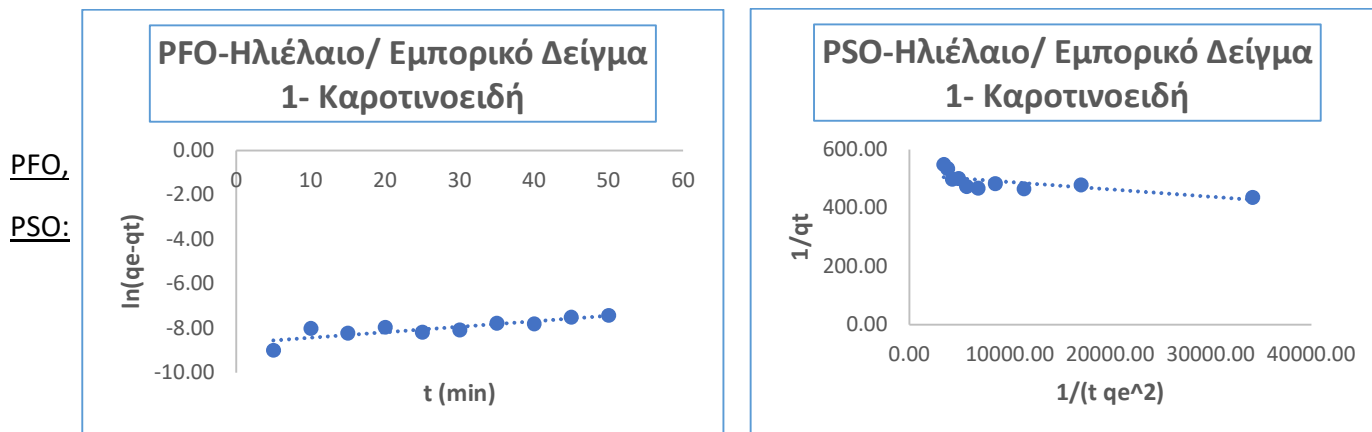
Διαγράμματα 146,147: Μοντέλα PFO,PSO για τα δείγματα ηλιέλαιο/ Supreme B81 (2%)

❖ Τύπος Αποχρωστικού: Perform 4000



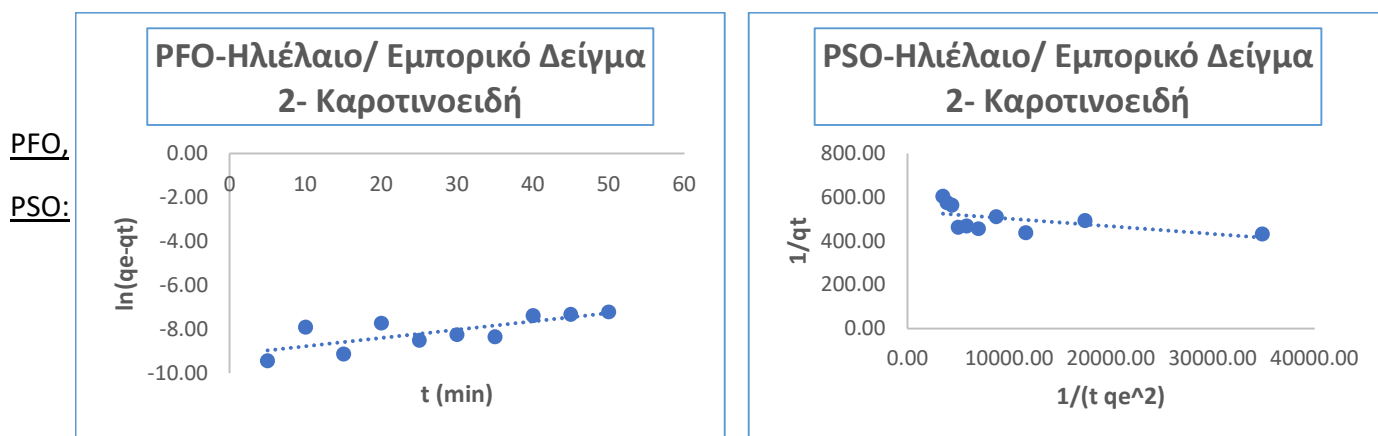
Διαγράμματα 148,149: Μοντέλα PFO,PSO για τα δείγματα ηλιέλαιο/ Perform 4000 (2%)

❖ Τύπος Αποχρωστικού: Εμπορικό Δείγμα 1



Διαγράμματα 150,151: Μοντέλα PFO,PSO για τα δείγματα ηλιέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 1 (2%)

❖ Τύπος Αποχρωστικού: Εμπορικό Δείγμα 2



Διαγράμματα 152,153: Μοντέλα PFO,PSO για τα δείγματα ηλιέλαιο/ Εμπορικό Δείγμα 2 (2%)

Στην περίπτωση του αποχρωματισμού του ηλιέλαιου με μια πρώτη ματιά φαίνεται ότι το μοντέλο PFO παρουσιάζει καλύτερη προσαρμογή. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συντελεστές προσαρμογής (R^2) που προέκυψαν από την προσαρμογή των μοντέλων.

Πίνακας 67: Προσαρμογή μοντέλων PFO και PSO για το ηλιέλαιο

Ηλιέλαιο/ R^2	PFO	PSO
Τύπος Αποχρωστικής	Καροτινοειδή	Καροτινοειδή
Tonsil	0.1527	0.1679
AMCOL	0.7354	0.4052
Supreme B81	0.9118	0.7239
Perform 4000	0.5495	0.7420
Εμπορικό Δείγμα 1	0.7275	0.5096
Εμπορικό Δείγμα 2	0.5727	0.3029

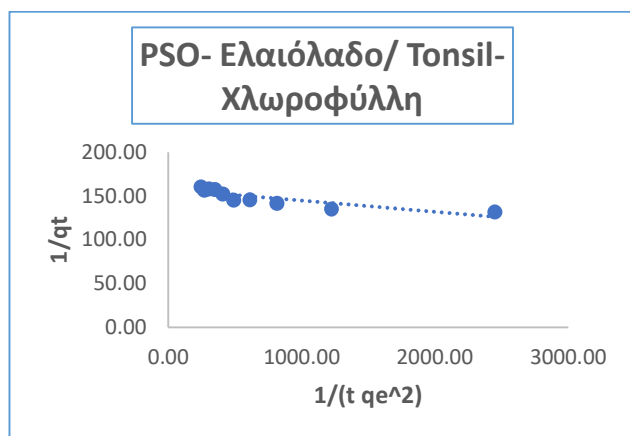
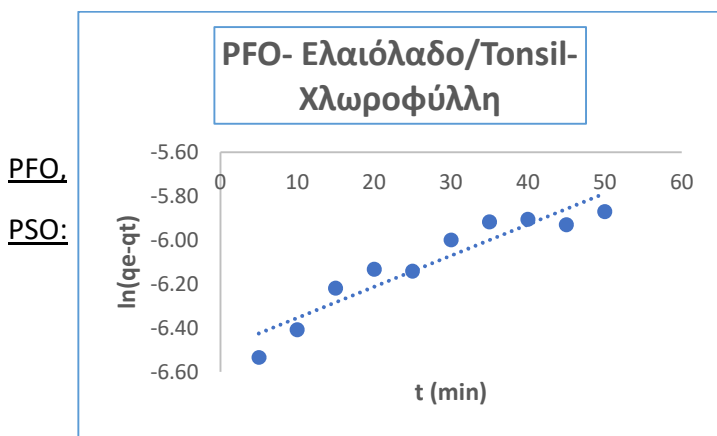
Παρά όλα αυτά η προσρόφηση των χρωστικών κατά τον αποχρωματισμό του πυρηνέλαιου δεν είναι σίγουρο ότι μπορεί να χαρακτηριστεί ως φυσική ή χημική ρόφηση. Ακόμα παρουσιάζονται οι σταθερές k_1 (min^{-1}) που εξήχθησαν από το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης (PFO) για την απομάκρυνση της χλωροφύλλης και των καροτινοειδών από το κραμβέλαιο. Οι σταθερές αυτές έχουν μικρές τιμές στο εύρος 0.005 και 0.038.

Πίνακας 68: Σταθερές μοντέλων PFO για το ηλιέλαιο

Σταθερές k_1	PFO (k_1 : min^{-1})
Τύπος Αποχρωστικής	k_1 (Καροτινοειδή)
Tonsil	0.006
AMCOL	0.008
Supreme B81	0.008
Perform 4000	0.005
Εμπορικό Δείγμα 1	0.025
Εμπορικό Δείγμα 2	0.038

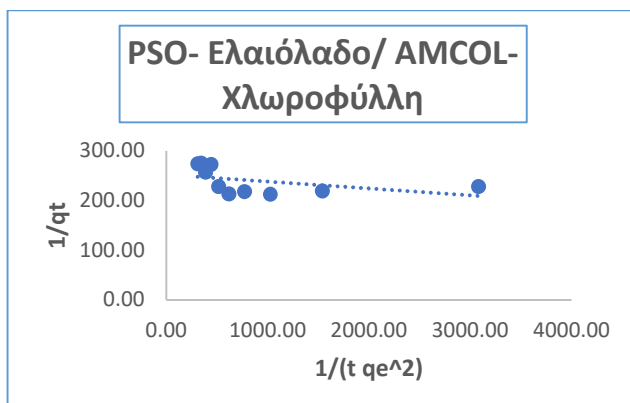
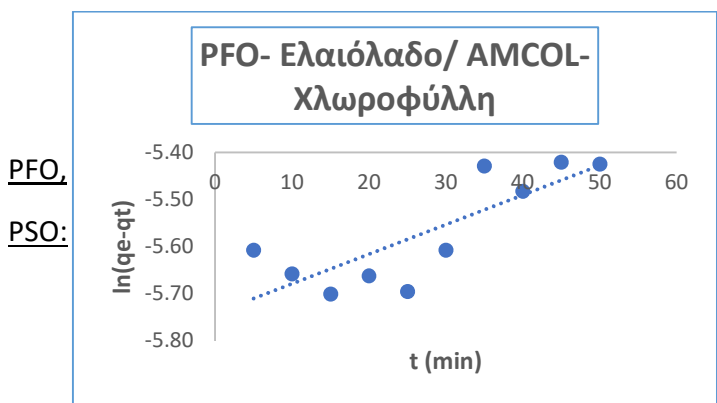
15.4.5 Αποχρωματισμός Ελαιόλαδου

❖ Τύπος Αποχρωστικού: Tonsil



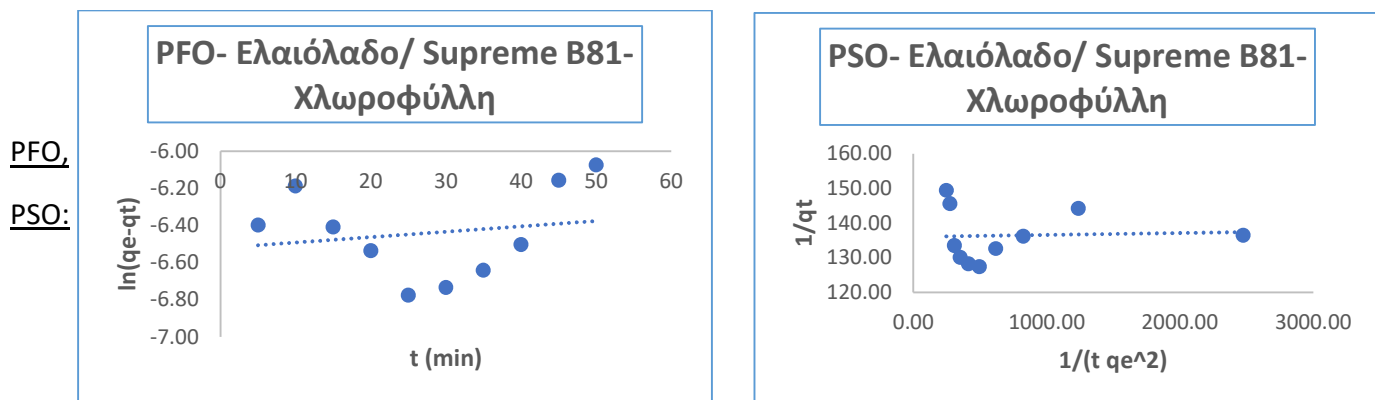
Διαγράμματα 154,155: Μοντέλα PFO,PSO για τα δείγματα ελαιόλαδο/ Tonsil (2%)

❖ Τύπος Αποχρωστικού: AMCOL



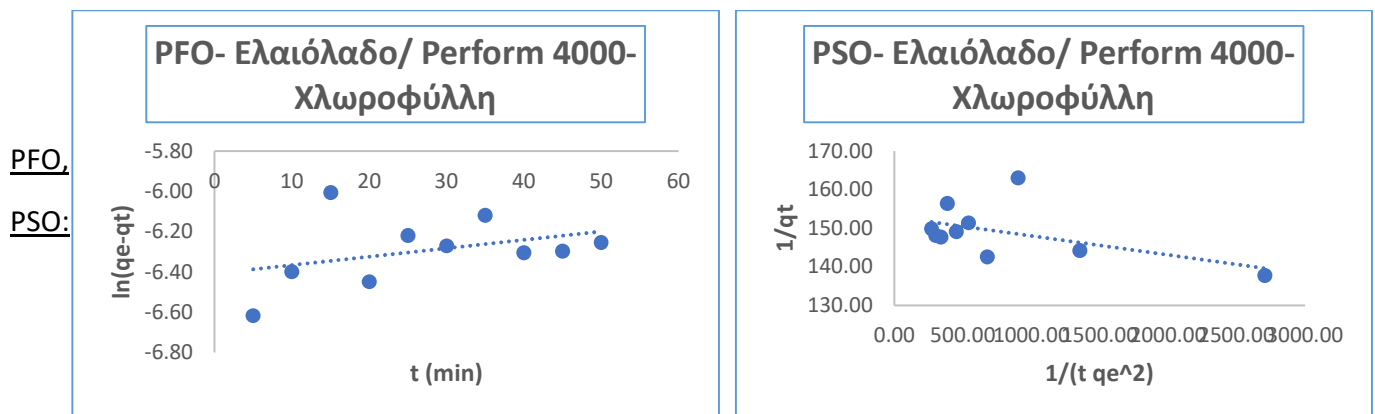
Διαγράμματα 156,157: Μοντέλα PFO,PSO για τα δείγματα ελαιόλαδο/ AMCOL(2%)

❖ Τύπος Αποχρωστικού: Supreme B81



Διαγράμματα 158,159: Μοντέλα PFO,PSO για τα δείγματα ελαιόλαδο/ Supreme B81(2%)

❖ Τύπος Αποχρωστικού: Perform 4000



Διαγράμματα 160,161: Μοντέλα PFO,PSO για τα δείγματα ελαιόλαδο/ Perform 4000 (2%)

Στην περίπτωση του αποχρωματισμού του ελαιόλαδου φαίνεται ότι κανένα από τα δύο μοντέλα PFO και PSO δεν μπορεί να περιγράψει την προσρόφηση της χλωροφύλλης στο προσροφητικό υλικό. Μοναδική καλή προσαρμογή έγινε από το μοντέλο PSO για το αποχρωστικό υλικό Tonsil. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συντελεστές προσαρμογής (R^2) που προέκυψαν από την προσαρμογή των μοντέλων.

Πίνακας 69: Προσαρμογή μοντέλων PFO και PSO για το ελαιόλαδο

Ελαιόλαδο/ R^2	PFO	PSO
Τύπος Αποχρωστικής	Χλωροφύλλη	Χλωροφύλλη
Tonsil	0.8927	0.7355
AMCOL	0.6622	0.1970
Supreme B81	0.0325	0.0024
Perform 4000	0.1375	0.2727

15.4.6 Συμπέρασμα

Τα μοντέλα PFO και PSO δεν παρουσιάζουν ικανοποιητική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα όσον αφορά την απομάκρυνση της χλωροφύλλης και των καροτινοειδών. Το μοντέλο PFO, το οποίο σχετίζεται με τη φυσική ρόφηση φαίνεται να έχει καλύτερη προσαρμογή από το μοντέλο PSO. Τα δύο μοντέλα παρουσιάζουν αδυναμία να περιγράψουν ποιοτικά την προσρόφηση των χρωστικών στα συγκεκριμένα δείγματα φυτικά ελαίων για χρόνο αποχρωματισμού 50 min. Επομένως δεν μπορεί να εξαχθεί τελικό συμπέρασμα σχετικά με το είδος της ρόφησης των χρωστικών στο προσροφητικό υλικό κατά τη διάρκεια του σταδίου του αποχρωματισμού.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα μοντέλα PFO και PSO προορίζονται για την ερμηνεία φαινομένων προσρόφησης κυρίως υδατοδιαλυτών ουσιών και λιγότερο λιποδιαλυτών. Ακόμα ενδέχεται να μπορούν να περιγράψουν και να ερμηνεύσουν το φαινόμενο της προσρόφησης των χρωστικών των λιπαρών καλύτερα για μικρότερους χρόνους επαφής (0- 15 min) μεταξύ ελαίου και αποχρωστικού υλικού. Με αυτό τον τρόπο διασφαλίζεται ότι οι μεταβολές της συγκέντρωσης των χρωστικών του ελαίου για διαδοχικούς χρόνους αποχρωματισμού παρουσιάζονται ως απομάκρυνση και όχι ως διακύμανση.

15.5 Στατιστική Επεξεργασία

Αρχικά αναφέρονται τα αποτελέσματα για τα δείγματα των φυτικών ελαίων της πρώτης σειράς πειραμάτων, κραμβέλαιου, πυρηνέλαιου, αραβοσιτέλαιου, ηλιέλαιου και ελαιόλαδου, τα οποία αποχρωματίστηκαν με ορισμένες αποχρωστικές γαίες. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία των δεδομένων με την ανάλυση διακύμανσης ANOVA (2-way ANOVA) συνέβαλε στον έλεγχο και τον προσδιορισμό της επίδρασης της επιλογής των προσροφητικών υλικών στην απόδοση του αποχρωστικού αποτελέσματος και στα χαρακτηριστικά του ελαίου μετά το πέρας του αποχρωματισμού. Η ανάλυση διακύμανσης ANOVA έδειξε ότι η απόδοση αποχρωματισμού με βάση την απομάκρυνση χλωροφυλλών επηρεάζεται σημαντικά από τον τύπο ελαίου που αποχρωματίζεται ($p < 0.05$). Παράλληλα το ποσοστό απομάκρυνσης χλωροφυλλών που προκύπτει από τη χρήση του ίδιου προσροφητικού υλικού για τον αποχρωματισμό διαφορετικών τύπων ελαίου διαφέρει σημαντικά, οπότε ο παράγοντας της επιλογής του αποχρωστικού είναι σημαντικός ($p < 0.05$). Αντίθετα η απόδοση του αποχρωματισμού με βάση την απομάκρυνση καροτινοειδών για τον ίδιο τύπο ελαίου δεν επηρεάζεται σημαντικά από το αποχρωστικό υλικό που επιλέγεται. Το ποσοστό απομάκρυνσης καροτινοειδών που προκύπτει από τη χρήση του ίδιου προσροφητικού υλικού για τον αποχρωματισμό διαφορετικών τύπων ελαίου φαίνεται ότι παρουσιάζει σημαντική διαφορά. Όσον αφορά την κατακράτηση ελαίου στο αποχρωστικό υλικό, η ανάλυση έδειξε ότι η κατακράτηση ελαίου δεν επηρεάζεται σημαντικά από τον τύπο του αποχρωστικού υλικού που προστίθεται κατά τον αποχρωματισμό του ίδιου

φυτικού ελαίου, ενώ ο τύπος ελαίου επιδρά σημαντικά στο ποσοστό κατακράτησης του ελαίου ($p < 0.05$).

Ιδιαίτερης σημασίας είναι ακόμα η ανάλυση διακύμανσης για τη μεταβολή των υπεροξειδίων. Αναλυτικότερα όσον αφορά τη μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων αμέσως μετά το πέρας του αποχρωματισμού ($\Delta PV_{\text{αποχρωματισμού}}$), αναφέρεται ότι η επιλογή αποχρωστικού υλικού δεν επιδρά σημαντικά στην μεταβολή αυτή ενώ ο τύπος του αποχρωματιζόμενου ελαίου επιφέρει σημαντική επίδραση στην μεταβολή των υπεροξειδίων μετά το πέρας του αποχρωματισμού ($p \leq 1.3 \cdot 10^{-5}$). Επίσης η μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων από το πέρας του αποχρωματισμού έως 45 ημέρες αποθήκευση ($\Delta PV_{\text{αποθήκευσης}}$) επηρεάζεται σημαντικά από τον τύπο του φυτικού ελαίου ($p \leq 1.2 \cdot 10^{-6}$). Ακόμα ο τύπος του αποχρωστικού υλικού φαίνεται ότι δεν επηρεάζει σημαντικά τη μεταβολή αυτή. Η ανάλυση διακύμανσης έδειξε ακόμα ότι ο τύπος του αποχρωστικού δεν επιδρά σημαντικά στην μεταβολή της οξύτητας του ελαίου κατά τον αποχρωματισμό, ενώ ο τύπος του ελαίου μπορεί να αποτελέσει παράγοντα επίδρασης όσον αφορά τη μεταβολή της οξύτητας έπειτα από το πέρας του αποχρωματισμού. Η στατιστική επεξεργασία υπέδειξε σημαντική επίδραση στις μεταβολές του μερικού και του ολικού χρώματος. Πιο συγκεκριμένα παρουσιάζεται σημαντική επίδραση και του τύπου του φυτικού ελαίου ($p < 0.05$) αλλά και του αποχρωστικού υλικού στην μεταβολή του ολικού χρώματος του ελαίου κατά τον αποχρωματισμό. Το ίδιο παρατηρείται και με το μερικό χρώμα του ελαίου. Παρουσιάζεται σημαντική επίδραση του τύπου του φυτικού ελαίου αλλά και του αποχρωστικού υλικού ($p < 0.05$) στην μεταβολή του μερικού χρώματος του ελαίου κατά τον αποχρωματισμό. Τέλος η ανάλυση διακύμανσης έδειξε ότι ο τύπος του ελαίου επιδρά σημαντικά στην μεταβολή του pH για τα αποχρωστικά υλικά AMCOL, Supreme B81 και Perform 4000 μετά το στάδιο του αποχρωματισμού. Αντίθετα ο τύπος του αποχρωστικού υλικού δεν επιδρά σημαντικά στην μεταβολή του pH της αποχρωστικής γης μετά το πέρας του αποχρωματισμού.

Στη συνέχεια αναφέρονται τα αποτελέσματα για τα δείγματα των φυτικών ελαίων της δεύτερης σειράς πειραμάτων, κραμβέλαιου και πυρηνέλαιου, τα οποία αποχρωματίζονται με το ίδιο προσροφητικό υλικό AMCOL με διαφορετικές ποσότητες του. Η ανάλυση διακύμανσης ANOVA έδειξε ότι η απόδοση αποχρωματισμού με βάση την απομάκρυνση χλωροφυλλών δεν επηρεάζεται σημαντικά για τις διαφορετικές ποσότητες αποχρωστικού AMCOL που προστέθηκαν στο στάδιο του αποχρωματισμού των δειγμάτων κραμβέλαιου και πυρηνέλαιου. Αντίστοιχα συμβαίνει για την απόδοση του αποχρωματισμού με βάση τα καροτινοειδή, καθώς η επίδραση της παραμέτρου της ποσότητας AMCOL δεν επιδρά σημαντικά στον παράγοντα της απόδοσης απομάκρυνσης των καροτινοειδών του ελαίου. Όσον αφορά την κατακράτηση του ελαίου, φαίνεται ότι η ποσότητα του αποχρωστικού υλικού AMCOL δεν έχει σημαντική επίδραση. Επίσης η στατιστική επεξεργασία έδειξε ότι η αύξηση της ποσότητας αποχρωστικού AMCOL δεν επηρέασε σημαντικά τους παράγοντες της μεταβολής των υπεροξειδίων και της μεταβολής της οξύτητας μετά το πέρας του αποχρωματισμού. Επιπροσθέτως η ανάλυση διακύμανσης έδειξε ότι η αύξηση της ποσότητας αποχρωστικού AMCOL δεν επηρέασε

σημαντικά την μεταβολή του ολικού χρώματος του κραμβέλαιου και του πυρηνέλαιου. Ακόμα η αύξηση της ποσότητας AMCOL επηρέασε λίγο αλλά όχι σημαντικά τη μεταβολή του μερικού χρώματος των δειγμάτων κραμβέλαιου και πυρηνέλαιου. Τέλος η χρήση διαφορετικών ποσοτήτων αποχρωστικού AMCOL επηρέασε σημαντικά την μεταβολή του pH της αποχρωστικής γης μετά το πέρας του αποχρωματισμού. Είναι σημαντικό βέβαια να αναφερθεί ότι η αύξηση της συγκέντρωσης αποχρωστικού οδήγησε σε καλύτερο αποχρωστικό αποτέλεσμα με βάση τις κινητικές προσρόφησης. Ακόμα το ολικό και μερικό χρώμα του κραμβέλαιου και του πυρηνέλαιου φάνηκε ότι μεταβλήθηκαν σημαντικά μετά την αύξηση της ποσότητας του αποχρωστικού AMCOL.

Τα κύρια αποτελέσματα της παραπάνω ανάλυσης διακύμανσης ANOVA παρουσιάζονται συγκεντρωτικά και συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 70: Συμπεράσματα Ανάλυσης Διακύμανσης

Συμπεράσματα Ανάλυσης Διακύμανσης	Επίδραση τύπου ελαίου	Επίδραση τύπου αποχρωστικού
Απόδοση _{χλωροφυλλών}	Σημαντική	Σημαντική
Απόδοση _{καροτινοειδών}	Σημαντική	Μη σημαντική
Κατακράτηση ελαίου	Σημαντική	Μη σημαντική
ΔPV _{αποχρωματισμού}	Σημαντική	Μη σημαντική
ΔPV _{αποθήκευσης}	Σημαντική	Μη σημαντική
Δ(FFA) _{αποχρωματισμού}	Σημαντική	Μη σημαντική
ΔE _{αποχρωματισμού}	Σημαντική	Σημαντική
ΔC _{αποχρωματισμού}	Σημαντική	Σημαντική

15.6 Συνολικά Συμπεράσματα και Προτάσεις

Ο αποχρωματισμός των δειγμάτων των φυτικών ελαίων κραμβέλαιου, πυρηνέλαιου, αραβοσιτέλαιου, ηλιέλαιου και ελαιόλαδου Lamprante με τα αποχρωστικά υλικά Tonsil, AMCOL, Supreme B81, Perform 4000 και τα δύο εμπορικά δείγματα αποχρωστικών υλικών (άγνωστης σύστασης) έδωσε εμφανές αποχρωστικό αποτέλεσμα. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε σημαντική απομάκρυνση χρωστικών από τα έλαια. Ο κάθε τύπος του φυτικού ελαίου εμπεριέχει διαφορετικές ποσότητες χρωστικών, οπότε η απομάκρυνση των χρωστικών διαφέρει και απαιτείται μεγαλύτερη ή μικρότερη ποσότητα αποχρωστικού υλικού για να επιτευχθούν τα ίδια τελικά επίπεδα συγκεντρώσεων χρωστικών στο τελικό αποχρωματισμένο φυτικό έλαιο. Η επιλογή του αποχρωστικού υλικού είναι σημαντική, ώστε να επιτευχθεί καλύτερο αποχρωστικό αποτέλεσμα. Τα πειράματα έδειξαν ότι συνολικά ο τύπος της αποχρωστικής γης επιδρά σημαντικά στην παράμετρο της απομάκρυνσης των χλωροφυλλών των συγκεκριμένων

δειγμάτων φυτικών ελαίων όσον αφορά το κραμβέλαιο, το πυρηνέλαιο και το ελαιόλαδο Lamprante, αλλά υπάρχουν διαφοροποιήσεις ανάλογα με το αποχρωστικό υλικό που επιλέγεται. Παρ' όλα αυτά ο τύπος του αποχρωστικού υλικού φαίνεται ότι δεν είναι σημαντικός για την απομάκρυνση των καροτινοειδών, όσον αφορά το κραμβέλαιο, το πυρηνέλαιο, το αραβοσιτέλαιο και το ηλιέλαιο. Σε κάθε περίπτωση απαιτείται περαιτέρω έρευνα για τον αποχρωματισμό περισσότερων τύπων φυτικών ελαίων αλλά και για την προσθήκη διαφορετικών και καινούργιων τύπων αποχρωστικών υλικών κατά το στάδιο αυτό. Ακόμα κάθε τύπος φυτικού ελαίου και αποχρωστικού υλικού είναι σημαντικό να μελετηθεί ξεχωριστά, ώστε να γίνει αντιληπτό ποιος τύπος αποχρωστικό αντιστοιχεί σε κάθε τύπο ελαίου για την καλύτερη απομάκρυνση χρωστικών και επομένως για το καλύτερο αποχρωστικό αποτέλεσμα.

Προσδιορίστηκαν ακόμα οι παράμετροι του αριθμού υπεροξειδίων (PV) και της οξύτητας (FFA%) των αποχρωματισμένων ελαίων πριν και μετά το στάδιο του αποχρωματισμού. Η μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων (DPV) παρουσίασε σημαντική διαφορά ανάλογα με τον τύπο του φυτικού ελαίου που αποχρωματίστηκε, ενώ η επιλογή του αποχρωστικού υλικού δεν επηρέασε συνολικά σημαντικά τη μεταβολή αυτή. Η οξύτητα FFA% μετά το πέρας του αποχρωματισμού δεν παρουσίασε σημαντική μεταβολή.

Μελετήθηκαν επίσης οι παράμετροι του ολικού και μερικού χρώματος του ελαίου πριν και μετά τον αποχρωματισμό. Η ένταση του ολικού χρώματος μεταβλήθηκε σημαντικά κατά τον αποχρωματισμό όλων των τύπων φυτικών ελαίων που δοκιμάστηκαν. Η επιλογή του αποχρωστικού υλικού επηρέασε επίσης σημαντικά την ένταση του χρώματος του ελαίου. Ορισμένες αποχρωστικές γαίες αύξησαν επίσης τη θολότητα του αποχρωματισμένου φυτικού ελαίου. Αναφέρεται επίσης ότι η μεταβολή του μερικού χρώματος των δειγμάτων ελαίων ήταν ακόμα μεγαλύτερη συγκριτικά με τη μεταβολή της έντασης του ολικού χρώματος των ελαίων. Τέλος παρατηρήθηκε ότι ο αποχρωματισμός οδήγησε σε αύξηση της πράσινης χροιάς των αποχρωματισμένων ελαίων, οπότε είναι σημαντικό να μελετηθεί η επίδραση του αποχρωστικού υλικού στην μεταβολή του χρώματος του ελαίου μετά τον αποχρωματισμό. Ακόμα προτείνεται η μελέτη του φαινομένου της αποικοδόμησης της χλωροφύλλης προς φαιοφυτίνη και η επίδρασή του στο χρώμα του αποχρωματισμένου φυτικού ελαίου. Σε κάθε περίπτωση απαιτείται περαιτέρω έρευνα για να μελετηθεί εκτενώς η επίδραση των αποχρωστικών υλικών στην ένταση του χρώματος των ελαίων.

Τα πειράματα αποχρωματισμού πραγματοποιήθηκαν στους 80-85 °C, για χρόνους επαφής ελαίου και αποχρωστικού ελαίου 50 min, υπό συνθήκες ατμόσφαιρας και χωρίς τη χρήση ρεύματος αζώτου. Κρίνεται σημαντική περαιτέρω διερεύνηση για να μελετηθεί η επίδραση της μεταβολής των συνθηκών στην απόδοση του αποχρωματισμού και στις μεταβολές των υπεροξειδίων, της οξύτητας και του ολικού και μερικού χρώματος των ελαίων μετά τον αποχρωματισμό.

Μετρήθηκαν ακόμα οι τιμές pH των περισσότερων αποχρωστικών υλικών πριν και μετά το πέρας του αποχρωματισμού. Παρατηρήθηκε ότι σημειώθηκε σημαντική αύξησή του, η οποία οφείλεται στην προσρόφηση χρωστικών, ιχνών μετάλλων και λοιπών προσμίξεων στις

αποχρωστικές γαίες και συνεπάγεται μείωση της δραστικότητάς τους. Έτσι γίνεται αναφορά για την ανάγκη περαιτέρω διερεύνησης της επίδρασης της μικροδομής και του κρυσταλλικού πλέγματος των σωματιδίων των αποχρωστικών υλικών στην προσρόφηση γενικότερα χρωστικών, υπεροξειδίων, σαπώνων, ιχνών μετάλλων και λοιπών προσμίξεων.

Μελετήθηκε ακόμα ο αποχρωματισμός κραμβέλαιου και πυρηνέλαιου με διαφορετικές ποσότητες της ίδιας αποχρωστικής γης AMCOL. Παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας οδήγησε σε καλύτερα αποχρωστικά αποτελέσματα όσον αφορά την απομάκρυνση των χρωστικών. Ακόμα οδήγησε σε μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων (ΔΡV), ελάχιστη μεταβολή στην τιμή της οξύτητας (FFA%) και σημαντική μεταβολή στις παραμέτρους της έντασης του ολικού (ΔΕ) και μερικού (ΔC) χρώματος. Τέλος φάνηκε ότι το pH για τις μεγαλύτερες ποσότητες αποχρωστικού υλικού μεταβλήθηκε σημαντικά λιγότερο συγκριτικά με το pH για τις μικρότερες ποσότητες αποχρωστικού. Χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση, προκειμένου να επαληθευτεί η επίδραση της προσθήκης μεγαλύτερων ποσοτήτων αποχρωστικού υλικού κατά το στάδιο του αποχρωματισμού είτε πρόκειται για την απομάκρυνση των χρωστικών είτε για τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του ελαίου, όπως είναι το χρώμα.

Ακόμα έγινε προσπάθεια χαρακτηρισμού του τύπου προσρόφησης ως φυσική ή χημική ρόφηση με βάση τα μοντέλα PFO και PSO. Το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης (PFO) αναφέρεται σε φυσική ρόφηση, ενώ το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης (PSO) σε χημειορόφηση. Το μοντέλο PFO αν και παρουσίασε καλύτερη προσαρμογή, δεν μπορούσε να περιγράψει ποιοτικά το φαινόμενο της προσρόφησης. Η εισαγωγή δεδομένων συγκέντρωσης χρωστικών που προκύπτουν από τον αποχρωματισμό για μεγάλους χρόνους επαφής ελαίου και αποχρωστικού υλικού (30-50 min), λειτούργησε ενδεχομένως παρεμποδιστικά. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση χρωστικών παρατηρήθηκε ότι πραγματοποιείται έως τα 20 min περίπου, οπότε η λήψη περισσότερων τιμών στο χρονικό διάστημα από 0 έως 15 min και η εισαγωγή τους στα μοντέλα προσρόφησης να μπορούσε να δώσει καλύτερη περιγραφή του φαινομένου της προσρόφησης. Ενδείκνυται περαιτέρω διερεύνηση για να περιγραφεί με επαρκή στοιχεία και να χαρακτηρισθεί το είδος τα προσρόφησης των χρωστικών κατά τον αποχρωματισμό. Η εισαγωγή δεδομένων που προκύπτουν από τη λήψη δειγμάτων για μικρούς χρόνους επαφής ελαίου και αποχρωστικής γης (0 έως και 15 min) είναι σημαντική, ώστε να μην έχει υπάρξει ακόμα μέγιστη απομάκρυνση των χρωστικών και να μην συμπεριλαμβάνεται κάποιου είδους διακύμανση που παρεμποδίζει την ποιοτική ερμηνεία του φαινομένου.

Τέλος προτείνεται η δοκιμή νέων νανοσύνθετων υλικών ως προσροφητικά υλικά για λιπαρά συστήματα. Πολλά νανοσύνθετα υλικά διαθέτουν πολύ καλές προσροφητικές ικανότητες, οι οποίες θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν ενδεχομένως για την απομάκρυνση χρωστικών, ώστε να μειωθούν ακόμα περισσότερο τα επίπεδά τους στο τελικό αποχρωματισμένο έλαιο. Η προσθήκη τους θα μπορούσε να γίνει σε ένα τελικό στάδιο μετά από ένα στάδιο αποχρωματισμού με συμβατικές εμπορικές αποχρωστικές γαίες, όπου θα έχει γίνει απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους των χρωστικών και ενδεχομένως κάποιων δευτερογενών προσμίξεων, ώστε στη συνέχεια να γίνει προσρόφηση των πιο δύσκολα

απομακρυνόμενων ποσοτήτων. Σε κάθε περίπτωση θα πρέπει να γίνει διερεύνηση εάν η χρήση τέτοιων υλικών θα μπορούσε να είναι και οικονομικά δυνατή από τη βιομηχανία και εάν τα υλικά μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν ή και να αναγεννηθούν.

Βιβλιογραφία

1. BAILEY'S, 'Industrial Oil & Fat Products', 6TH Edition, Ebooks Chemical Engineering, Wiley-Interscience, 2005.
2. FRANK D. GUNSTONE, 'Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses', 2nd Edition, Wiley- Blackwell Publishing Ltd, 2011.
3. JOHN McMURRY, 'Organic Chemistry', 9th edition, Cengage Learning, 2016.
4. MAG T.K., 'Bleaching- Theory and Practice', in WORLD CONFERENCE PROCEEDINGS, 'Edible Fats and Oils Proceedings, Basic Principles and Modern Practices', A.O.C.S., Champaign, Illinois, 1990.
5. MONOJ K. GUPTA, 'Practical Guide to Vegetable oil Processing', 2nd Edition, AOCS Press, Elsevier, Academic Press, 2017.
6. ΣΟΦΙΑ Κ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ, ' Αποχρωματισμός Βαμβακέλαιου', Διπλωματική Εργασία ΕΜΠ, Αθήνα, 1996.
7. RICHARD D. O'BRIEN, WALTER E. FARR, PETER J. WAN, 'Introduction to Fats and Oils Technology', 2nd Edition, AOCS Press, Champaign, Illinois, 2000.
8. WALTER E. FARR, ANDREW PROCTOR, 'Green Vegetable Oil Processing', Revised 1st Edition, AOCS Press, Urbana, Illinois, 2014.
9. S. P. KOCHHAR, 'Influence of processing on sterols of edible vegetable oils', Oils and fats Section, Leatherhead Food Research Association, Randalls Road, Surrey KT22 7RY, U.K., 1983.
10. ELAHE ABEDI, MOHAMMAD JAVAD AMIRI, MOHAMMAD ALI SAHARI, 'Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations on adsorption of trace elements and pigments from soybean oil using high voltage electric field- assisted bleaching: A comparative study', Process Biochemistry, Elsevier, Iran, 2020.
11. SIMEONE M. SILVA, KLICIA A. SAMPAIO, ROBERTA CERIANI, ROLAND VERHE, CHRISTIAN STEVENS, WIM DE GREYT, ANTONIO J.A. MEIRELLES, 'Effect of type earth on the final color of refined oil', UNICAMP- SP. Brazil, University of Ghent- Belgium, Elsevier, LWT- Food Science and Technology, May 2014.
12. CHAPMAN D.M., 'Benefits and Limitations of a Novel Chlorophyll Adsorbent', J.A.O.C.S., April, 1994.
13. ELEONORA BORELLO, VALENTINA DOMENICI, 'Determination of Pigments in Virgin and Extra- Virgin Olive Oils: A Comparison between two Near UV-Vis Spectroscopic Techniques', Dipartimento di Chimica Industriale, MDPI, Italy, January 2019.

14. ALBERTS B., BRAY D., HOPKIN K., JOHNSON A., LEWIS J., RAFF M., ROBERTS K., WALTER P., 'Essential Cell Edition', 4rd Edition, Broken Hills Publishers Ltd., 2014.
15. EYUP SABAH, 'Decolorization of Vegetable Oils: Chlorophyll- α adsorption by acid-activated sepiolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 310, June 2007.
16. RAMON APARICIO, JOHN HARWOOD, 'Handbook of Olive Oil: Analysis and Properties', 2nd Edition, Springer New York, 2013.
17. E. W. HAMMOND, 'Vegetable oils', Encyclopedia of Food Science and Nutrition, 2nd Edition, Research Gate, 2003.
18. SUZUKI K., NISHIOKA A., 'Behavior of Chlorophyll Derivatives in Canola Oil Processing', J.A.O.C.S, September, 1993.
19. C. Ooi, 'Recovery of carotenoids from palm oil', J.A.O.C.S, 1994.
20. ERISLENE S. ALMEIDA, ARIANE CRISTINA BOECHIE CARVALHO, ISABELA OILIVIERA DE SOUZA SOARES, LEONARDO FONSECA VALADARES, ANDRESSA REGINA VASQUES MENDOCA, IVANILDO JOSE SILVA JR, SIMONE MONTEIRO, 'Elucidating how two different types of bleaching earths widely used in vegetable oils industry remove carotenes from palm oil: Equilibrium, kinetics and thermodynamic parameters', *Food Research International*, Brazil, 2019.
21. MONA EL-HAMIDI, FERIAL A. ZAHER, 'Comparison between some common clays as adsorbents of carotenoids, chlorophyll and phenolic compounds from vegetable oils', Department of Fats and Oils, *Academic Journals Inc*, Giza, Egypt, April 2016.
22. Β. ΓΙΑΝΝΟΥ, Γ. ΦΡΑΚΟΛΑΚΗ, Κ.ΤΖΙΑ, 'Έξευγενισμός ελαίων (αποκομμίωση, εξουδετέρωση, αποχρωματισμός)', Εργαστηριακός οδηγός ασκήσεων, Μηχανική Τροφίμων (9^ο εξάμηνο), Άσκηση 6, ΕΜΠ, Αθήνα 2020.
23. THEODOROS VARZAKAS, CONSTANTINA TZIA, 'Handbook of Food Processing: Food Safety, Quality, and Manufacturing Processes', Cpt 12, CRC Press, Taylor & Francis Group LLC, 2016.
CONSTANTINA TZIA, VIRGINIA YIANNOU, VASILIKI POLYCHNIATOU & SOFIA CHANIOTI, Cpt 12, 'Fat and Oil Processing', CRC Press, Taylor & Francis Group LLC, 2016.
24. 'Official Methods and Recommended Practices of the AOCS', 6th Edition, 2nd Printing AOCS Press, Urbana, Illinois, 2011.
25. NURHAN TURGUT DUNFORD, H. BRIAN DUNFORD, 'Nutritionally Enhanced Edible Oil and Oilseed Processing', AOCS Press, Champaign, Illinois, 2004.
26. RICHARD D. O'BRIEN, 'Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications', 2nd Edition, CRC Press LIC, 2004.
27. FATMA MARRAKCHI, KARIM KRIA, BILEL KADRICH, NABIL KECHAOU, 'Experimental investigation of processing parameters and effects of degumming, neutralization and bleaching on lampante virgin olive oil's quality', Universite' de Sfax, Food and Bioproducts Processing, Elsevier, February 2015.
28. GARY R. LIST. 'Bleaching and Purifying Fats and Oils: Theory and Practice', 2nd Edition, AOCS Press, Urbana, Illinois, 2009.

29. JAMES K. DAUN, N. A. MICHAEL ESKIN, DAVE HICKLING, 'Canola: Chemistry, Production, Processing, and Utilization', AOCS Press, Urbana, Illinois, 2011.
30. SARIKAYA Y., 'Bleaching of Vegetable Oils and Bleaching Earths', Ankara University, Turkey, 2011.
31. ALBERT J. DIJKSTRA, 'Edible Oil Processing from a Patent Perspective', Springer New York, USA, 2013.
32. BERBESI R., 'Practical optimization of bleaching process', AOCS PRESS, Long Beach, CA 2011.
33. H.-D. BELITZ, W. GROSCH, P. SCHIEBERLE, 'Food Chemistry', Springer- Verlag Berlin Heidelberg, 4^η Ελληνική Έκδοση, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ, 2011.
34. G. WILLIAM KAJJUMBA, SERKAN EMIK, ATAKAN ONGEN, H. KURTUHUS OZAN, SERDAR AYDIN, 'Modelling of adsorption Kinetic Processes- Errors, Theory and Application', 2013.
35. ΙΩΑΝΝΗΣ ΓΕΝΤΕΚΑΚΗΣ, 'Φυσικές Διεργασίες: Ανάλυση & Σχεδιασμός', Εκδόσεις Κλειδάριθμος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2010.
36. ZSCHAU W., 'Problems in Bleaching differ with type of fat', INFORM, Vol.1, July, 1990.
37. ATIF KHAN, 'Bleaching of Vegetable Oil using Organic Acid Activated Fuller's Earth (Bentonite Clay)', Global Journal of Researches in Engineering, Global Journals Inc, University of Engineering and Technology, Pakistan, 2015.
38. BOKI K., KUBO M., WADA T., TAMURA T., 'Bleaching of Alkali- Refined Vegetable Oils with Clay Minerals', J.A.O.C.S., March, 1992.
39. E. L. FOLETO, G. C. COLAZZO, C. VOLZONE, M. PORTO, 'Sunflower oil bleaching by adsorption onto acid- activated bentonite', *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Brazil, August 2010.
40. FELYCIA EDI SOETAREDJO, LIVY LAYSANDRA, JINDRAYANI NYOO PUTRO, SHELLA PERMATASARI SANTOSO, ARTIK ELISA ANGKAWIJAYA, MARIA YULIANA, YI-HSU JU, CHUN-HUI ZHOU, SURYADI ISMADJI, 'Ecological- safe and low-cost activated bleaching earth: Preparation, characteristics, bleaching performance, and scale-up production', *Journal of Cleaner Production*, August 2020.
41. M. K. HASNUDDIN SIDDIQUI, 'Bleaching Earths', 1st Edition, 1968.
42. ΜΑΡΓΑΡΙΤΑ ΜΠΕΑΖΗ- ΚΑΤΣΙΩΤΗ, 'Ειδικά Κεφάλαια Ανόργανης Χημείας: Σημειώσεις παραδόσεων μαθήματος', ΕΜΠ, Αθήνα, 2016.
43. THOMOPOULOS C.D., TZIA C.E., PAPATHANASIOU K.G., ANGELOPOULOU I.E., 'Improvements of the Bleaching Earth Activity by the Addition of Magnesium Oxide', December, 1988.
44. SIRIWAN SRISANG, NARUEBODEE SRISANG, 'Recycling spent bleaching earth and oil palm ash to tile production: Impact on properties, utilization, and microstructure', Department of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, *Journal of Cleaner Production*, Thailand, February 2021.
45. LOUIS L. RICHARDSON, 'Use of Bleaching, Clays, in Processing Edible Oils', Filtrol Corporation, W. Century Blvd., Los Angeles, November 1975.

46. NEBERGALL R., 'Commercial Spent Bleaching Earth Regeneration', *INFORM*, Vol. 7, February, 1996.
47. SUYANNE ANGIE LUNELLI BACHMAN, RITA DE CASSIA SIQUEIRA CURTO VALLE, ATILANO ANTONIO VEGINI, LORENA BENATHAR BALLOD TAVARES, 'Determination of optimum conditions for thermal regeneration and characterization of a spent bleaching earth', Universidade Regional de Blumenau, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Brazil, 2020.
48. RANIA I.M. ALMOSELHY, MOUNIR M. EID, SUSAN M.M. ABD-ELMAGEED, RASHA A. YOUNESS, 'Using Nanotechnology in Bleaching Vegetable Oils', Egypt, 2020.
49. DAVID D. BROOKS, ROBERTO BERBESI, ALLAN S. HODGSON, 'Optimization of Bleaching Process', *AOCS Lipid Library*, 2021, (Accessed 07.07.2021).
50. CROWN IRON WORKS, 'Double pass bleaching system', Minneapolis, USA, (Accessed 03.01.2022).
51. CHAPMAN D.M., PFANNKUCH E.A, KUPPER R.J., 'Separation and Characterization of Pigments from Bleached and Deodorized Canola Oil', *J.A.O.C.S.*, April, 1994.
52. NECATTIN CIHAT ICYER, M. ZEKI DURAK, 'Ultrasound- assisted bleaching of canola oil: Improve the bleaching process by central composite design', *Food Science and Technology*, Turkey, 2018.
53. LUIS MIGUEL SERRANO- BERMUDEZ, CAMILO ANTONIO MONROY-PENA, DARIO MORENO, ANDRES ABRIL, ANDERSON D. IMBACHI NINO, CARLOS ARTURO MARTINEZ RIASCOS, GUSTAVO BUITRAGO HURTADO, PAULO CESAR NARVAEZ RINCON, 'Kinetic models for degumming and bleaching of phospholipids from crude palm oil using citric acid and Super Flo B80 and Tonsil', *Food and Bioproducts Processing*, Vol 129, September 2021.
54. FRANCIS F.G., 'Instrumental Analysis for Quality Control and Quality Assurance in Foods', ed. M. Dekker, 1991.
55. TORO- VAZQUEZ J.F., 'Interactions Among Oil Components During Adsorption: Effects on Carotenoids and Peroxides', *Journal of Food Science*, 1991.
56. BIKE MBAH JEAN BAPTISTE, BENESEUBO KADA DANIELE, EKO MARIE CHARLENE, TEKOUIMBO TEDOSTA LARISSA CANUALA, ELIMBI ANTOINE, KAMGA RICHARD, 'Adsorption mechanisms of pigments and free fatty acids in the discoloration of shea butter and palm oil by an acid- activated Cameroonian smectite', *Scientific African*, African Institute of Mathematical Sciences, Elsevier, July 2020.
57. TZIA K.E., 'Συμβολή στη Μελέτη του Εξευγενισμού Υψηλόβαθμων Πυρηνέλαιων', Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ, Αθήνα 1987.
58. GUANGY TIAN, WENDO WANG, BIN MU, YURU KANG, AIQIN WANG, 'Facile fabrication of carbon/ attapulgite composite for bleaching of palm oil', Chinese Academy of Sciences, China, *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, January 2015.
59. EDSON LUIZ FOLETTO, DIEGO SILVA PAZ, ANDRE GUNDEL, 'Acid- activation assisted by microwave of a Brazilian bentonite and its activity in the bleaching of soybean oil', *Elsevier, Applied Clay Science*, Brazil, October 2013.

60. DAN SU, TIANYU XIAO, DONGYAN GU, YONG CAO, YUAN JIN, WEINONG ZHANG, TAO WU, 'Ultrasonic bleaching of rapeseed oil: Effects of bleaching conditions and underlying mechanism', People's Republic of China, Elsevier, *Journal of Food Engineering*, February 2013.
61. ELENA ABDI, ARYAM CHARACHORLOO, MEHRDAD GHAVAMI, 'Investigation of using egg shell powder for bleaching of soybean oil', Azad University, Food Science and Technology, Iran, 2021.
62. PEYMANEH GHASEMI AFSHAR, MASOUD HONARVAR, MARYAM GHARACHORLOO, PARVIN ESHRATABADI, BEHZAD BAZYAR, 'Bleaching of vegetable oil using press mud obtained from sugar industry', *European Journal of Experimental Biology*, Iran, 2014.
63. D.P. Chakawa, M. Nkala, N. Hlabangana, E. Muzenda, 'The use of calcium sulphate dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) as a bleaching agent for crude soya bean vegetable oil', Vol 35, *Procedia Manufacturing* 35, 2019.

Παράρτημα

Παράρτημα 1: Στατιστική ανάλυση διακύμανσης ANOVA για την πρώτη σειρά πειραμάτων

Πίνακας 71: Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης διακύμανσης ANOVA (2-way ANOVA) για την επίδραση του τύπου αποχρωστικού και του τύπου του ελαίου στο ποσοστό απομάκρυνσης χλωροφυλλών

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ	Φυτικά έλαια/ Χλωροφύλλη	Κραμβέλαιο, Πυρηγέλαιο, Ελαιόλαδο				
Προέλευση διακύμανσης	SS	df	MS	F	τιμή-P	κριτήριο Fcrit
Γραμμές (Τύπος Αποχρωστικού)	0.109233667	3	0.036411222	8.126043804	0.015552	4.757062663
Στήλες (Τύπος φυτικού ελαίου)	0.163493167	2	0.081746583	18.24372478	0.002816	5.14325285
Σφάλμα	0.026884833	6	0.004480806			
Σύνολο	0.299611667	11				

Πίνακας 72: Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης διακύμανσης ANOVA (2-way ANOVA) για την επίδραση του τύπου αποχρωστικού και του τύπου του ελαίου στο ποσοστό απομάκρυνσης καρτονοειδών

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ	Φυτικά έλαια/ Καρτονοειδή	Κραμβέλαιο, Πυρηγέλαιο, Αραβοσιτέλαιο, Ηλιέλαιο				
Προέλευση διακύμανσης	SS	df	MS	F	τιμή-P	κριτήριο Fcrit
Γραμμές (Τύπος Αποχρωστικού)	0.184314375	5	0.036862875	2.102932095	0.121577654	2.901294536
Στήλες (Τύπος φυτικού ελαίου)	0.713912125	3	0.237970708	13.57561612	0.000150324	3.287382105
Σφάλμα	0.262939125	15	0.017529275			
Σύνολο	1.161165625	23				

Πίνακας 73: Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης διακύμανσης ANOVA (2-way ANOVA) για την επίδραση του τύπου αποχρωστικού και του τύπου του ελαίου στην κατακράτηση του ελαίου

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ	Φυτικά έλαια	Κατακράτηση ελαίου				
Προέλευση διακύμανσης	SS	df	MS	F	τιμή-P	κριτήριο Fcrit
Γραμμές (Τύπος Αποχρωστικού)	5.8E-05	3	1.93333E-05	2.263414634	0.133376865	3.490294819
Στήλες (Τύπος φυτικού ελαίου)	0.0001967	4	0.000049175	5.757073171	0.007992777	3.259166727
Σφάλμα	0.0001025	12	8.54167E-06			
Σύνολο	0.0003572	19				

Πίνακας 74: Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης διακύμανσης ANOVA (2-way ANOVA) για την επίδραση του τύπου αποχρωστικού και του τύπου του ελαίου στην μεταβολή του αριθμού των υπεροξειδίων του ελαίου μετά το πέρας του αποχρωματισμού

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ	Φυτικά έλαια	ΔPV αποχρωματισμού				
Προέλευση διακύμανσης	SS	df	MS	F	τιμή-P	κριτήριο Fcrit
Γραμμές (Τύπος Αποχρωστικού)	11.2965	3	3.7655	1.912808996	0.181375211	3.490294819
Στήλες (Τύπος φυτικού ελαίου)	186.25575	4	46.5639375	23.65367642	1.28595E-05	3.259166727
Σφάλμα	23.62285	12	1.968570833			
Σύνολο	221.1751	19				

Πίνακας 75: Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης διακύμανσης ANOVA (2-way ANOVA) για την επίδραση του τύπου αποχρωστικού και του τύπου του ελαίου στην μεταβολή του αριθμού των υπεροξειδίων του ελαίου από το πέρας του αποχρωματισμού έως 45 ημέρες αποθήκευση

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ		Φυτικά έλαια	ΔPV αποθήκευσης				
Προέλευση διακύμανσης	SS	df	MS	F	τιμή-P	κριτήριο Fcrit	
Γραμμές (Τύπος Αποχρωστικού)	16.001415	3	5.333805	4.167195224	0.030789796	3.490294819	
Στήλες (Τύπος φυτικού ελαίου)	189.55163	4	47.3879075	37.02322485	1.16175E-06	3.259166727	
Σφάλμα	15.35941	12	1.279950833				
Σύνολο	220.912455	19					

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ		Φυτικά έλαια	ΔPV αποθήκευσης	Χωρίς ελαιόλαδο			
Προέλευση διακύμανσης	SS	df	MS	F	τιμή-P	κριτήριο Fcrit	
Γραμμές (Τύπος Αποχρωστικού)	10.90862083	5	2.181724167	1.281902813	0.322528645	2.901294536	
Στήλες (Τύπος φυτικού ελαίου)	289.0900458	3	96.36334861	56.61964494	2.06076E-08	3.287382105	
Σφάλμα	25.52912917	15	1.701941944				
Σύνολο	325.5277958	23					

Πίνακας 76: Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης διακύμανσης ANOVA (2-way ANOVA) για την επίδραση του τύπου αποχρωστικού και του τύπου του ελαίου στην μεταβολή της οξύτητας του ελαίου μετά το πέρας του αποχρωματισμού

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ	Φυτικά έλαια	Οξύτητα					
Προέλευση διακύμανσης	SS	df	MS	F	τιμή-P	κριτήριο Fcrit	
Γραμμές (Τύπος Αποχρωστικού)	0.002215	3	0.000738333	0.514816967	0.679790671	3.490294819	
Στήλες (Τύπος φυτικού ελαίου)	0.02143	4	0.0053575	3.735618826	0.033784198	3.259166727	
Σφάλμα	0.01721	12	0.001434167				
Σύνολο	0.040855	19					

Πίνακας 77: Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης διακύμανσης ANOVA (2-way ANOVA) για την επίδραση του τύπου αποχρωστικού και του τύπου του ελαίου στην μεταβολή του ολικού χρώματος του ελαίου μετά το πέρας του αποχρωματισμού

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ		Φυτικά έλαια	Μεταβολή ολικού χρώματος				
Προέλευση διακύμανσης	SS	df	MS	F	τιμή-P	κριτήριο Fcrit	
Γραμμές (Τύπος Αποχρωστικού)	875.8539253	3	291.9513084	3.961477223	0.035541319	3.490294819	
Στήλες (Τύπος φυτικού ελαίου)	2735.153834	4	683.7884585	9.278301982	0.001177435	3.259166727	
Σφάλμα	884.3710324	12	73.69758603				
Σύνολο	4495.378792	19					

Πίνακας 78: Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης διακύμανσης ANOVA (2-way ANOVA) για την επίδραση του τύπου αποχρωστικού και του τύπου του ελαίου στην μεταβολή του μερικού χρώματος του ελαίου μετά το πέρας του αποχρωματισμού

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ		Φυτικά έλαια	Μεταβολή μερικού χρώματος	Χωρίς Εμπορικά 1,2		
Προέλευση διακύμανσης	SS	df	MS	F	τιμή-P	κριτήριο Fcrit
Γραμμές (Τύπος Αποχρωστικού)	789.4156525	3	263.1385508	3.723242541	0.042140823	3.490294819
Στήλες (Τύπος φυτικού ελαίου)	2745.703354	4	686.4258385	9.712487491	0.000964484	3.259166727
Σφάλμα	848.0947923	12	70.67456603			
Σύνολο	4383.213799	19				

Πίνακας 79: Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης διακύμανσης ANOVA (2-way ANOVA) για την επίδραση του τύπου αποχρωστικού και του τύπου του ελαίου στην μεταβολή του pH του αποχρωστικού υλικού μετά το πέρας του αποχρωματισμού

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ	AMCOL, Supreme B81, Perform 4000	pH	Φυτικά ελαια			
Προέλευση διακύμανσης	SS	df	MS	F	τιμή-P	κριτήριο Fcrit
Γραμμές (Τύπος Αποχρωστικού)	0.199213333	2	0.099606667	0.49753994	0.625662104	4.458970108
Στήλες (Τύπος φυτικού ελαίου)	7.239693333	4	1.809923333	9.040651354	0.004603821	3.837853355
Σφάλμα	1.601586667	8	0.200198333			
Σύνολο	9.040493333	14				

Παράρτημα 2: Στατιστική ανάλυση διακύμανσης ANOVA για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων

Πίνακας 80: Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης διακύμανσης ANOVA (2-way ANOVA) για την επίδραση της μεταβολής της ποσότητας του αποχρωστικού AMCOL στο ποσοστό απομάκρυνσης χλωροφυλλών

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ	Φυτικά έλαια/ Χλωροφύλλη	AMCOL 1,2,3,4%	Κραμβέλαιο, Πυρηνέλαιο			
Προέλευση διακύμανσης	SS	df	MS	F	τιμή-P	κριτήριο Fcrit
Γραμμές (ποσότητα AMCOL)	0.131989375	3	0.043996458	0.882226632	0.539808119	9.276628153
Στήλες (τύπος ελαίου)	0.058311125	1	0.058311125	1.169267467	0.35872174	10.12796449
Σφάλμα	0.149609375	3	0.049869792			
Σύνολο	0.339909875	7				

Πίνακας 81: Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης διακύμανσης ANOVA (2-way ANOVA) για την επίδραση της μεταβολής της ποσότητας του αποχρωστικού AMCOL στο ποσοστό απομάκρυνσης καροτινοειδών

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ	Φυτικά έλαια/ Καροτινοειδή	AMCOL 1,2,3,4%	Κραμβέλαιο, Πυρηνέλαιο			
Προέλευση διακύμανσης	SS	df	MS	F	τιμή-P	κριτήριο Fcrit
Γραμμές (ποσότητα AMCOL)	0.031624375	3	0.010541458	1.049166663	0.484726735	9.276628153
Στήλες (τύπος ελαίου)	0.062481125	1	0.062481125	6.218600061	0.088194503	10.12796449
Σφάλμα	0.030142375	3	0.010047458			
Σύνολο	0.124247875	7				

Πίνακας 82: Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης διακύμανσης ANOVA (2-way ANOVA) για την επίδραση της μεταβολής της ποσότητας του αποχρωστικού AMCOL στην κατακράτηση του ελαίου

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ	Κραμβέλαιο, Πυρηνέλαιο		Κατακράτηση ελαίου		AMCOL 1,2,3,4%	
Προέλευση διακύμανσης	SS	df	MS	F	τιμή-P	κριτήριο Fcrit
Γραμμές (ποσότητα AMCOL)	0.002025375	3	0.000675125	5.424506194	0.09924071	9.276628153
Στήλες (τύπος ελαίου)	0.000820125	1	0.000820125	6.589554737	0.082707699	10.12796449
Σφάλμα	0.000373375	3	0.000124458			
Σύνολο	0.003218875	7				

Πίνακας 83: Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης διακύμανσης ANOVA (2-way ANOVA) για την επίδραση της μεταβολής της ποσότητας του αποχρωστικού AMCOL στην μεταβολή του αριθμού των υπεροξειδίων του ελαίου μετά το πέρας του αποχρωματισμού

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ	Κραμβέλαιο, Πυρηνέλαιο		ΔPV αποχρωματισμού	AMCOL 1,2,3,4%		
Προέλευση διακύμανσης	SS	df	MS	F	τιμή-P	κριτήριο Fcrit
Γραμμές (ποσότητα AMCOL)	1.9977375	3	0.6659125	5.960948864	0.088344894	9.276628153
Στήλες (τύπος ελαίου)	1.4196125	1	1.4196125	12.7077319	0.037691422	10.12796449
Σφάλμα	0.3351375	3	0.1117125			
Σύνολο	3.7524875	7				

Πίνακας 84: Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης διακύμανσης ANOVA (2-way ANOVA) για την επίδραση της μεταβολής της ποσότητας του αποχρωστικού AMCOL στην μεταβολή της οξύτητας του ελαίου μετά το πέρας του αποχρωματισμού

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ	Κραμβέλαιο, Πυρηνέλαιο		Οξύτητα	AMCOL 1,2,3,4%		
Προέλευση διακύμανσης	SS	df	MS	F	τιμή-P	κριτήριο Fcrit
Γραμμές (ποσότητα AMCOL)	0.0063	3	0.0021	1.076923077	0.476426882	9.276628153
Στήλες (τύπος ελαίου)	0.00605	1	0.00605	3.102564103	0.176385075	10.12796449
Σφάλμα	0.00585	3	0.00195			
Σύνολο	0.0182	7				

Πίνακας 85: Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης διακύμανσης ANOVA (2-way ANOVA) για την επίδραση της μεταβολής της ποσότητας του αποχρωστικού AMCOL στην μεταβολή του ολικού χρώματος του ελαίου μετά το πέρας του αποχρωματισμού

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ	Κραμβέλαιο, Πυρηνέλαιο		Μεταβολή ολικού χρώμ.	AMCOL 1,2,3,4%		
Προέλευση διακύμανσης	SS	df	MS	F	τιμή-P	κριτήριο Fcrit
Γραμμές (ποσότητα AMCOL)	110.7398543	3	36.91328476	0.215944366	0.879945446	9.276628153
Στήλες (τύπος ελαίου)	136.9115302	1	136.9115302	0.800938573	0.43675736	10.12796449
Σφάλμα	512.8165933	3	170.9388644			
Σύνολο	760.4679778	7				

Πίνακας 86: Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης διακύμανσης ANOVA (2-way ANOVA) για την επίδραση της μεταβολής της ποσότητας του αποχρωστικού AMCOL στην μεταβολή του μερικού χρώματος του ελαίου μετά το πέρας του αποχρωματισμού

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ	Κραμβέλαιο, Πυρηνέλαιο	Μεταβολή μερικού χρώματος	AMCOL 1,2,3,4%			
Προέλευση διακύμανσης	SS	df	MS	F	τιμή-P	κριτήριο Fcrit
Γραμμές (ποσότητα AMCOL)	413.6761334	3	137.8920445	8.557399083	0.055617848	9.276628153
Στήλες (τύπος ελαίου)	1860.06753	1	1860.06753	115.4333467	0.00172422	10.12796449
Σφάλμα	48.3413394	3	16.1137798			
Σύνολο	2322.085003	7				

Πίνακας 87: Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης διακύμανσης ANOVA (2-way ANOVA) για την επίδραση της μεταβολής της ποσότητας του αποχρωστικού AMCOL στην μεταβολή του pH του αποχρωστικού υλικού μετά το πέρας του αποχρωματισμού

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ		AMCOL 1,2,3,4%	pH	Κραμβέλαιο, Πυρηνέλαιο		
Προέλευση διακύμανσης	SS	df	MS	F	τιμή-P	κριτήριο Fcrit
Γραμμές (ποσότητα AMCOL)	13.79265	3	4.59755	31.61638968	0.009029415	9.276628153
Στήλες (τύπος ελαίου)	0.85805	1	0.85805	5.900630372	0.093403372	10.12796449
Σφάλμα	0.43625	3	0.145416667			
Σύνολο	15.08695	7				

Παράρτημα 3: Πίνακες δεδομένων για τον υπολογισμό του ολικού και του μερικού χρώματος των δειγμάτων ελαίων (1)

Πίνακας 88: Πίνακας δεδομένων για τον υπολογισμό του ολικού και του μερικού χρώματος των δειγμάτων κραμβέλαιου για την 1^η σειρά μετρήσεων

Κραμβέλαιο			
Αποχρωστικό Υλικό	L	a	b
Μη αποχρωματισμένο	59.30	-3.81	69.68
	59.80	-3.89	70.35
	59.65	-3.94	70.02
	59.77	-3.93	70.31
Tonsil	68.33	-7.01	81.07
	68.31	-6.99	81.07
	67.72	-6.89	80.14
AMCOL	72.82	-6.46	26.39
	72.64	-6.47	26.40
	72.55	-6.44	26.27
Supreme B81	77.70	-10.58	24.23
	77.78	-11.79	24.05
	77.45	-10.43	24.18
Perform 4000	78.11	-6.21	20.77
	77.37	-6.16	20.32
	78.08	-5.78	19.54

Εμπορικό Δείγμα 1	74.94	-5.57	26.17
	75.09	-5.52	26.19
	74.66	-5.52	26.36
Εμπορικό Δείγμα 2	71.62	-9.97	81.16
	71.57	-9.96	81.19
	71.39	-9.82	81.11

Πίνακας 89: Πίνακας δεδομένων για τον υπολογισμό του ολικού και του μερικού χρώματος των δειγμάτων πυρηνέλαιου για την 1^η σειρά μετρήσεων

Πυρηνέλαιο			
Αποχρωστικό Υλικό	L	a	b
Μη αποχρωματισμένο	22.82	1.17	1.46
	22.60	1.24	1.61
	22.41	1.07	1.72
Tonsil	24.68	0.70	3.80
	24.16	0.71	4.37
	23.58	0.78	4.53
AMCOL	26.03	-0.21	10.17
	25.86	-0.13	10.39
	25.54	-0.12	11.14
Supreme B81	29.68	-4.13	13.28
	33.94	-5.58	14.12
	35.78	-6.20	15.68
	37.24	-6.98	16.13
Perform 4000	32.14	-2.49	12.05
	32.12	-2.43	11.93
	32.06	-2.46	11.80
	31.75	-2.41	11.51
Εμπορικό Δείγμα 1	23.31	0.88	5.55
	23.17	0.99	5.93
	22.44	1.00	6.53
Εμπορικό Δείγμα 2	22.67	1.05	5.47
	22.84	0.94	5.15
	22.55	1.24	5.56

Πίνακας 90: Πίνακας δεδομένων για τον υπολογισμό του ολικού και του μερικού χρώματος των δειγμάτων αραβοσιτέλαιου για την 1^η σειρά μετρήσεων

Αραβοσιτέλαιο			
Αποχρωστικό Υλικό	L	a	b
Μη αποχρωματισμένο	60.97	-5.87	67.27
	61.09	-5.80	66.37
	60.89	-5.89	67.06
Tonsil	63.91	-10.49	50.08
	63.87	-10.43	49.93
	63.59	-10.36	49.58
AMCOL	65.28	-6.83	20.72
	65.05	-6.84	20.56
	65.33	-6.82	20.74
Supreme B81	74.67	-7.36	20.01
	74.43	-7.75	22.06
	73.96	-7.88	23.16
	76.58	-6.36	20.97
Perform 4000	76.13	-8.26	22.73
	76.40	-8.26	22.68
	75.96	-8.26	22.60
	75.77	-8.38	22.39
Εμπορικό Δείγμα 1	59.11	-6.35	19.40
	58.39	-6.29	19.23
	58.86	-6.34	19.47
Εμπορικό Δείγμα 2	64.52	-10.16	42.78
	64.53	-10.16	42.68
	64.66	-10.15	42.67

Πίνακας 91: Πίνακας δεδομένων για τον υπολογισμό του ολικού και του μερικού χρώματος των δειγμάτων ηλιέλαιου για την 1^η σειρά μετρήσεων

Ηλιέλαιο			
Αποχρωστικό Υλικό	L	a	b
Μη αποχρωματισμένο	59.73	-7.97	30.48
	59.70	-7.95	30.45
	60.75	-8.14	31.02
	61.78	-8.25	31.64
Tonsil	65.63	-3.85	9.56
	65.53	-3.87	9.31
	65.32	-3.82	9.21
	65.36	-3.87	9.34
AMCOL	65.11	-3.84	9.44
	65.03	-3.83	9.54
	64.82	-3.84	9.53

	64.70	-3.72	9.50
Supreme B81	62.14	-3.80	9.56
	62.75	-3.85	9.55
	62.81	-3.85	9.59
	62.60	-3.90	9.63
Perform 4000	64.63	-5.08	13.66
	64.71	-5.12	13.77
	64.76	-5.12	13.75
	64.74	-5.13	13.82
Εμπορικό Δείγμα 1	63.34	-4.38	12.42
	63.43	-4.33	12.34
	63.79	-4.41	12.58
	63.39	-4.44	12.65
Εμπορικό Δείγμα 2	63.02	-3.93	11.26
	62.45	-3.93	11.27
	62.95	-3.93	11.25
	63.00	-3.96	11.27

Πίνακας 92: Πίνακας δεδομένων για τον υπολογισμό του ολικού και του μερικού χρώματος των δειγμάτων ελαιόλαδου για την 1^η σειρά μετρήσεων

Ελαιόλαδο			
Αποχρωστικό Υλικό	L	a	b
Μη αποχρωματισμένο	59.80	-11.27	41.74
	59.73	-11.24	41.68
	59.61	-11.28	41.95
	59.06	-11.20	41.35
Tonsil	63.95	-3.09	6.69
	63.79	-3.05	6.62
	63.74	-3.10	6.69
	63.69	-3.09	6.75
AMCOL	63.26	-2.45	5.14
	63.47	-2.46	5.14
	63.66	-2.49	5.29
	63.60	-2.49	5.39
Supreme B81	63.12	-2.10	5.01
	63.08	-2.05	4.95
	63.48	-2.14	5.10
	63.55	-2.12	5.13
Perform 4000	63.75	-2.18	5.21
	63.73	-2.21	5.25
	63.55	-2.16	5.17
	63.45	-2.19	5.21

Παράρτημα 4: Πίνακες δεδομένων για τον υπολογισμό του ολικού και του μερικού χρώματος των δειγμάτων ελαίων (2)

Πίνακας 93: Πίνακας δεδομένων για τον υπολογισμό του ολικού και του μερικού χρώματος των δειγμάτων κραμβέλαιου για την 2^η σειρά μετρήσεων

Κραμβέλαιο			
Αποχρωστικό Υλικό	L	a	b
Μη αποχρωματισμένο	59.30	-3.81	69.68
	59.80	-3.89	70.35
	59.65	-3.94	70.02
	59.77	-3.93	70.31
AMCOL (1%)	65.31	-8.38	53.20
	65.16	-8.34	52.69
	65.58	-8.20	51.27
	65.56	-8.21	51.34
AMCOL (2%)	72.82	-6.46	26.39
	72.64	-6.47	26.40
	72.55	-6.44	26.27
AMCOL (3%)	71.87	-5.56	19.13
	71.01	-5.44	18.74
	71.77	-5.58	19.25
	71.62	-5.51	19.00
AMCOL (4%)	71.32	-4.94	15.39
	71.15	-4.90	15.17
	71.21	-4.92	15.31
	71.35	-4.95	15.52

Πίνακας 94: Πίνακας δεδομένων για τον υπολογισμό του ολικού και του μερικού χρώματος των δειγμάτων πυρηνέλαιου για την 2^η σειρά μετρήσεων

Πυρηνέλαιο			
Αποχρωστικό Υλικό	L	a	b
Μη αποχρωματισμένο	22.82	1.17	1.46
	22.60	1.24	1.61
	22.41	1.07	1.72
AMCOL (1%)	24.78	1.22	2.73
	24.67	1.31	2.75
	24.22	1.27	2.83
	24.11	1.26	2.76
AMCOL (2%)	26.03	-0.21	10.17
	25.86	-0.13	10.39
	25.54	-0.12	11.14
AMCOL (3%)	37.84	-3.17	21.07
	38.12	-3.10	20.80
	37.68	-3.21	21.07

	37.68	-3.11	20.73
AMCOL (4%)	40.85	-3.45	23.54
	40.86	-3.41	23.41
	40.87	-3.37	23.20
	40.55	-3.35	23.01