



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ IV : ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΚΑΙ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ
Ω-3 ΛΙΠΑΡΩΝ ΑΠΟ
ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΙΧΘΥΗΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΔΡΕΑΣ ΚΟΝΤΟΠΟΥΛΟΣ

Επιβλέπων καθηγητής : Ταούκης Πέτρος

ΑΘΗΝΑ ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2023

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας και τεχνολογίας Τροφίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη του καθηγητή Πέτρου Ταούκη.

Πρωτίστως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Πέτρο Ταούκη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, αναθέτοντας μου την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, για την άψογη συνεργασία μας και για την αμέριστη συμπαράσταση και καθοδήγηση του καθόλη την διάρκεια της εκπόνησης της μελέτης.

Επιπροσθέτως θα ήθελα να ευχαριστήσω την Διδάκτορα Μαρία Κατσούλη και την Υποψήφια Διδάκτορα Ιωάννα Σεμένογλου για την σημαντικότερη βοήθεια, την συνεχή συμπαράσταση και την σωστή καθοδήγηση κατά την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Κλείνοντας θα ήθελα να εκφράσω τα θερμά μου ευχαριστήρια σε όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, για το εξαιρετικό κλίμα συνεργασίας και αλληλεγγύης που συνάντησα όλο το χρονικό διάστημα έως την ολοκλήρωση της παρούσας μελέτης.

Περίληψη

Κατά την επεξεργασία των ιχθυηρών παράγονται παραπροϊόντα τα οποία μπορούν να ανέρχονται στο 15% του βάρους του ιχθύος κατά την απεντέρωση ή ακόμα και μέχρι το 70% του βάρους του ιχθύος κατά τη φιλετοποίηση. Ετησίως παράγονται περίπου 9.1 εκατομμύρια τόνοι παραπροϊόντων ψαριών σε παγκόσμιο επίπεδο, ενώ στη χώρα μας ανέρχονται σε 27,5 χιλιάδες τόνους. Τα παραπροϊόντα ιχθύων χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή προϊόντων χαμηλής προστιθέμενης αξίας ή απορρίπτονται. Η εκμετάλλευση των υποπροϊόντων ιχθύων για την παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας όπως είναι το ιχθυέλαιο, συμβάλλει στην αντιμετώπιση ενός σημαντικού περιβαλλοντικού προβλήματος και συνεισφέρει στη βιωσιμότητα του τομέα των υδατοκαλλιεργειών, ο οποίος αποτελεί έναν από τους πιο παραγωγικούς τομείς της Ελλάδας. Η Ελλάδα κατέχει περίπου το 24% της ευρωπαϊκής παραγωγής ψαριών με το λαβράκι να αποτελεί ένα από τα κύρια ιχθυηρά που εκτρέφεται στις ελληνικές ιχθυοκαλλιέργειες και το οποίο αντιστοιχεί στο 40% του όγκου της συνολικής παραγωγής της χώρας. Όλα τα προαναφερθέντα σε συνδυασμό με την υψηλή διατροφική αξία του λαβρακιού λόγω της σημαντικής περιεκτικότητάς του σε ω-3 λιπαρά οξέα, οδήγησαν στην επιλογή των παραπροϊόντων απεντέρωσης και φιλετοποίησης λαβρακιού ως πρώτη ύλη για την εκχύλιση ιχθυελαίου. Το ιχθυέλαιο είναι πλούσια πηγή πολυακόρεστων ω-3 λιπαρών οξέων και ιδιαίτερα του εικοσιπεντανοϊκού οξέος (EPA) και του εικοσιδυεξανοϊκού οξέος (DHA) τα οποία αποτελούν τα απαραίτητα για των οργανισμό λιπαρά οξέα. Η προσθήκη αυτών των ω-3 λιπαρών οξέων στην διατροφή έχει συνδεθεί με ευεργετικά αποτελέσματα στην ανθρώπινη υγεία όπως είναι η μείωση του κινδύνου για καρδιαγγειακές παθήσεις, του καρκίνου και του διαβήτη καθώς και η ενίσχυση της λειτουργίας του νευρικού και του ανοσοποιητικού συστήματος. Τα ω-3 λιπαρά οξέα είναι επιρρεπή στην οξειδωση, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε δυσάρεστη γεύση και σε μικρότερη διάρκεια ζωής των προϊόντων στα οποία ενσωματώνονται. Είναι ως εκ τούτου σκόπιμο να προστατευτούν με μεθόδους όπως ο εγκλεισμός. Ο εγκλεισμός είναι η διεργασία σταθεροποίησης βιοδραστικών ενώσεων μέσα από τη δημιουργία ενός σύνθετου συστήματος το οποίο έχει την ικανότητα να κρατάει τις βιολογικές, τις χημικές και τις φυσικές ιδιότητες του συστήματος σταθερές κάτω από φυσιολογικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Μέσω του εγκλεισμού επιτυγχάνεται η προστασία των ευαίσθητων ουσιών έναντι των περιβαλλοντικών συνθηκών, επιτρέπεται η μετατροπή τους σε μορφή στερεού (σκόνης) διευκολύνοντας τη διαχείρισή τους, ενώ επιπλέον είναι δυνατός ο έλεγχος του τρόπου απελευθέρωσής τους κατά την κατανάλωση των τροφίμων.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η κινητική μελέτη της εκχύλισης λιπαρών οξέων από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και τα παραπροϊόντα απεντέρωσης του λαβρακιού, καθώς και ο εγκλεισμός τους σε διαφορετικά συστήματα εγκλεισμού με στόχο την προστασία τους από τα φαινόμενα οξειδωσης και την κάλυψη ανεπιθύμητων οσμών και γεύσεων. Στο πρώτο τμήμα της διπλωματικής εργασίας έγινε μελέτη της χρήσης διαλυτών διαφορετικής πολικότητας στην εκχύλιση των λιπαρών και συγκεκριμένα εξετάστηκε ένας πολικός (αιθανόλη) κι ένας μη πολικός διαλύτης (εξάνιο). Για τους δύο διαλύτες εκχύλισης, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης ($T=20^{\circ}\text{C}$, $T=35^{\circ}\text{C}$, $T=50^{\circ}\text{C}$), της αναλογίας στερεού/διαλύτη (1/10, 1/30, 1/50) και του χρόνου εκχύλισης στην απόδοση της εκχύλισης και την ανάκτηση λιπαρών. Στο δεύτερο τμήμα της διπλωματικής εργασίας έγινε μελέτη διαφορετικών συστημάτων εγκλεισμού για το ιχθυέλαιο. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση του είδους του γαλακτωματοποιητή (Tween 80, Tween 80 / καζεϊνικό νάτριο σε αναλογία 1/1, καζεϊνικό νάτριο), η επίδραση του είδους και της συγκέντρωσης του

εγκλειστικού μέσου (μαλτοδεξτρίνη, μίγματα μαλτοδεξτρίνης με 10% κ.β. αραβικό κόμμα και μίγματα μαλτοδεξτρίνης με 1% κ.β. αλγινικό νάτριο) στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος εγκλεισμού.

Αρχικά, προσδιορίστηκε η σύσταση της πρώτης ύλης του λαβρακιού για την οποία βρέθηκε με τη χρήση της μεθόδου Soxhlet η περιεκτικότητα σε λιπαρά των παραπροϊόντων φιλετοποίησης ίση με $36.2\% \pm 1.2\%$ και η περιεκτικότητα σε λιπαρά των παραπροϊόντων απεντέρωσης ίση με $40.8 \pm 2.1\%$. Αντίστοιχα με την μέθοδο Kjeldahl βρέθηκε η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες των παραπροϊόντων φιλετοποίησης ίση με $32.2\% \pm 2.8\%$ και η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες των παραπροϊόντων απεντέρωσης ίση με $45.7\% \pm 5.4\%$.

Στα λιπαρά οξέα που εκχυλίστηκαν από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και τα παραπροϊόντα απεντέρωσης του λαβρακιού με αιθανόλη ή εξάνιο, έγινε προσδιορισμός του αριθμού υπεροξειδίων (PV) και του αριθμού π-ανισιδίνης (p-AV) με σκοπό τον έλεγχο της οξείδωσης των λιπαρών αμέσως μετά από την εκχύλιση τους. Τόσο ο αριθμός π-ανισιδίνης όσο και ο αριθμός υπεροξειδίων βρίσκονταν εντός των ορίων (20 και $5 \text{ meq}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{λιπαρού}}$ αντίστοιχα) που θέτει ο Codex Alimentarius για τα ιχθυέλαια που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση του ιχθυελαίου δεν φάνηκε να επηρέασε την τιμή του αριθμού π-ανισιδίνης ο οποίος ήταν 4.2 για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και 2.4 για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης, ούτε τον αριθμό υπεροξειδίων ο οποίος ήταν $3 \text{ meq}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{λιπαρού}}$ για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και $2.9 \text{ meq}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{λιπαρού}}$ για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης για την εκχύλιση με αιθανόλη.

Για την κινητική μελέτη της εκχύλισης των λιπαρών οξέων, έλαβε χώρα συμβατική εκχύλιση με την προσθήκη αιθανόλης ή εξανίου σε κατάλληλη αναλογία στερεού προς διαλύτη και για τη ζητούμενη θερμοκρασία σε κάθε συνθήκη που μελετήθηκε. Από τα πειραματικά δεδομένα εκχύλισης, παρατηρήθηκε ότι η απόδοση της εκχύλισης αυξήθηκε πολύ γρήγορα στα πρώτα 5 min της εκχύλισης στα οποία πραγματοποιείται το στάδιο της έκπλυσης, ενώ στα επόμενα 5 min παρουσιάζεται μια έντονη μείωση στον ρυθμό εκχύλισης καθώς η διεργασία έχει περάσει στο στάδιο της διάχυσης. Από τα 10 min μέχρι τα 30 min , παρατηρήθηκαν μόνο μικρές διαφορές στην απόδοση καθώς φαίνεται ότι ο διαλύτης έχει ήδη παραλάβει την μέγιστη δυνατή ποσότητα εκχυλίσματος. Τα πειραματικά σημεία προσαρμόστηκαν στο μοντέλο μεταφοράς μάζας $Y_t = Y_{max} (1 - e^{(-kt)})$ όπου ο συντελεστής k αντιστοιχεί στο ρυθμό ανάκτησης των λιπαρών και ο συντελεστής Y_{max} αντιστοιχεί στη μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών. Η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά μοντέλα ήταν πολύ καλή με τον συντελεστή προσαρμογής να κυμαίνεται από 0.97 μέχρι και 0.99 .

Η απόδοση της εκχύλισης των λιπαρών οξέων από τα παραπροϊόντα του λαβρακιού με αιθανόλη ή εξάνιο μελετήθηκε σε σύγκριση με την θερμοκρασία εκχύλισης, σε θερμοκρασίες $T=20^\circ\text{C}$, $T=35^\circ\text{C}$, $T=50^\circ\text{C}$ για όλες τις αναλογίες στερεού/διαλύτη ($1/10$, $1/30$, $1/50$). Από τα πειραματικά αποτελέσματα παρατηρήθηκε αύξηση της μέγιστης απόδοσης με την αύξηση της θερμοκρασίας από 0.7% μέχρι και 12.9% για την εκχύλιση με εξάνιο και αύξηση της μέγιστης απόδοσης από 7.4% μέχρι και 26.6% για την εκχύλιση με αιθανόλη. Η αιθανόλη εμφάνισε μεγαλύτερη επίδραση της θερμοκρασίας σε σχέση με το εξάνιο τόσο για την εκχύλιση λιπαρών από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης, όσο και για την εκχύλιση λιπαρών από τα παραπροϊόντα απεντέρωσης. Επιπλέον εξετάστηκε η επίδραση της αναλογίας στερεού/διαλύτη στην μέγιστη απόδοση της εκχύλισης για αναλογίες $1/10$, $1/30$, $1/50$ για όλες τις θερμοκρασίες ($T=20^\circ\text{C}$, $T=35^\circ\text{C}$, $T=50^\circ\text{C}$) και παρατηρήθηκε μια έντονη αύξηση για μεταβολή της αναλογίας από $1/10$ σε $1/50$ της τάξης του 23.6% μέχρι και 37.6% για την

εκχύλιση με εξάνιο, ενώ η αιθανόλη εμφάνισε ακόμα πιο έντονη αύξηση της τάξης του 31.6% μέχρι και 67.2%. Όσον αφορά την επίδραση της πολικότητας του διαλύτη στην μέγιστη απόδοση της εκχύλισης λιπαρών, παρατηρήθηκε ότι ο πολικός διαλύτης, δηλαδή η αιθανόλη, πέτυχε μεγαλύτερη ανάκτηση λιπαρών από τα παραπροϊόντα απεντέρωσης, ίση με 88.5% για αναλογία 1/50 και θερμοκρασία $T=20^{\circ}\text{C}$ σε σύγκριση με τον μη πολικό διαλύτη ο οποίος είχε απόδοση μόνο 65.5% στις ίδιες συνθήκες. Αντιθέτως, ο μη πολικός διαλύτης δηλαδή το εξάνιο έχει καλύτερα αποτελέσματα για την εκχύλιση λιπαρών από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης, ίση με 99.3% για αναλογία 1/50 και θερμοκρασία $T=20^{\circ}\text{C}$ σε σχέση με τον πολικό διαλύτη που είχε 73.4% απόδοση στις ίδιες συνθήκες. Επομένως, παρατηρήθηκε ότι η αιθανόλη, η οποία αποτελεί έναν πράσινο διαλύτη εκχύλισης, θα μπορούσε να αξιοποιηθεί ως εναλλακτικός διαλύτης για την εκχύλιση λιπαρών ιδιαίτερα από τα παραπροϊόντα απεντέρωσης ιχθυερών στα οποία ανακτήθηκε το σύνολο των περιεχόμενων λιπαρών ύστερα από εκχύλιση στους 50°C , για αναλογία στερεού προς διαλύτη 1/30 και ύστερα από 10 min εκχύλισης. Αντίστοιχα, η χρήση της αιθανόλης πέτυχε ανάκτηση ίση με το 91.5% των συνολικών λιπαρών από τα παραπροϊόντα της φιλετοποίησης για αναλογία 1/50 και θερμοκρασία 35°C .

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός της σύστασης των εκχυλισμένων λιπαρών οξέων με αέρια χρωματογραφία με σκοπό να βρεθεί η επίδραση του διαλύτη στα ποσοστά σε κορεσμένα (SFA), μονοακόρεστα (MUFA) και πολυακόρεστα (PUFA) λιπαρά οξέα καθώς και στα ποσοστά σε ω -3 λιπαρά οξέα. Για τα παραπροϊόντα της απεντέρωσης, το ποσοστό των MUFA κυμάνθηκε από 45.3% έως 49.2% και των PUFA κυμάνθηκε από 21.5% έως 23.7% ανάλογα με το διαλύτη εκχύλισης, ενώ τα αντίστοιχα εκχυλίσματα από τα παραπροϊόντα της φιλετοποίησης ήταν από 45% έως 45.8% για τα MUFA και από 26.7% έως 28% PUFA. Τα ω -3 λιπαρά οξέα που εκχυλίζονται από τα παραπροϊόντα του λαβρακιού ήταν κυρίως το DHA και το EPA και κυμαίνονταν από 9% μέχρι και 9.2% για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης και από 9.4% μέχρι 11.3% για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης. Άλλα σημαντικά λιπαρά οξέα που ανακτήθηκαν σε μεγάλες συγκεντρώσεις ήταν το ελαιικό οξύ (C18:1), το παλμιτικό οξύ (C16:0) και το λινελαϊκό οξύ (C18:2). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης διακύμανσης ANOVA έδειξαν ότι ο διαλύτης δεν επηρεάζει στατιστικά σημαντικά τη σύσταση των λιπαρών του ιχθυελαίου. Ωστόσο, στην περίπτωση των εκχυλισμάτων από τα παραπροϊόντα της απεντέρωσης, η χρήση της αιθανόλης οδήγησε σε υψηλότερες συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων (εκφρασμένα σε $\text{mg/g}_{\text{εκχυλίσματος}}$), δηλαδή έδωσε πιο καθαρά εκχυλίσματα σε σύγκριση με αυτά που προέκυψαν με το εξάνιο.

Για τον μικροεγκλεισμό των λιπαρών οξέων, μία από τις παραμέτρους που μελετήθηκε ήταν η επίδραση της σύστασης του γαλακτώματος που λειτούργησε ως φορέας εγκλεισμού στην απόδοση εγκλεισμού. Αρχικά, εξετάστηκε η επίδραση του είδους του γαλακτωματοποιητή με τη χρήση ενός μη-ιονικού γαλακτωματοποιητή (Tween 80), μιας πρωτεΐνης (καζεϊνικό νάτριο) και του μείγματος τους (Tween 80 / καζεϊνικό νάτριο σε αναλογία 1:1), σε γαλακτώματα που επίσης περιείχαν μόνο μαλτοδεξτρίνη ως σταθεροποιητή σε συγκεντρώσεις έως 30% κ.β.. Παρατηρήθηκε ότι το καζεϊνικό νάτριο ως γαλακτωματοποιητής εμφάνισε την καλύτερη απόδοση εγκλεισμού, η οποία ήταν ίση με 64%, ενώ το μίγμα Tween 80 / Καζεϊνικό νάτριο εμφάνισε μόλις 32% απόδοση και το γαλάκτωμα με σκέτο Tween 80 μόνο 21% απόδοση για τα δείγματα με 30% κ.β. μαλτοδεξτρίνη. Λόγω των χαμηλών τιμών απόδοσης εγκλεισμού που υπολογίστηκαν, καθώς και την εμφανή παρουσία λιπαρής ύλης στην επιφάνεια των τελικών εγκλεισμένων προϊόντων (σκόνη), αποφασίστηκε ότι η σκέτη μαλτοδεξτρίνη δεν μπορούσε να δημιουργήσει ικανοποιητικά εγκλεισμένα προϊόντα (σκόνη ιχθυελαίου) και για αυτό έγινε προσθήκη δύο σταθεροποιητών: του αραβικού κόμμεος ή του αλγινικού νατρίου σε συγκεντρώσεις 10% και 1% κ.β., αντίστοιχα. Τα καινούργια γαλακτώματα που

παρασκευάστηκαν με 30% κ.β μαλτοδεξτρίνη και αραβικό κόμμι ή αλγινικό νάτριο εμφάνισαν τις καλύτερες αποδόσεις εγκλεισμού για όλους τους γαλακτωματοποιητές, με την καλύτερη απόδοση να εμφανίζεται ξανά με τη χρήση του καζεϊνικού νατρίου, τα δείγματα οδήγησαν σε 83.6% απόδοση εγκλεισμού με την προσθήκη αραβικού κόμμιος και 79% απόδοση εγκλεισμού με την προσθήκη αλγινικού νατρίου. Βάσει των αποτελεσμάτων της ανάλυσης διακύμανσης ANOVA προκύπτει ότι τα δυο εγκλειστικά μέσα δεν εμφάνισαν μεταξύ τους στατιστικά σημαντικές διαφορές και για αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν εξίσου για να επιτευχθεί ένας ικανοποιητικός εγκλεισμός ω-3 λιπαρών οξέων σε σκόνη. Στα γαλακτώματα που περιείχαν αραβικό κόμμι ή αλγινικό νάτριο, ακολούθησε μελέτη για την επίδραση του ποσοστού μαλτοδεξτρίνης στην απόδοση εγκλεισμού για συγκεντρώσεις οι οποίες κυμάνθηκαν από 0% μέχρι και 30% κ.β. Η μείωση της μαλτοδεξτρίνης από 30% σε 0% οδήγησε σε μείωση της απόδοσης κατά 15% για τα γαλακτώματα με καζεϊνικό νάτριο και αραβικό κόμμι και 22% για τα γαλακτώματα με καζεϊνικό νάτριο και αλγινικό νάτριο. Αντίστοιχα η μείωση της μαλτοδεξτρίνης από 30% σε 0% οδήγησε σε μείωση της απόδοσης κατά 12.7% για τα γαλακτώματα με Tween 80 και αραβικό κόμμι και 11.9% για τα γαλακτώματα με Tween 80 και αλγινικό νάτριο. Η μείωση της απόδοσης, όμως, για μεταβολή από 30% σε 10% μαλτοδεξτρίνη ήταν ίση με 6.25% για τα γαλακτώματα με καζεϊνικό νάτριο και αραβικό κόμμι και 8.4% για τα γαλακτώματα με καζεϊνικό νάτριο και αλγινικό νάτριο. Μάλιστα ο έλεγχος Duncan έδειξε ότι τα ποσοστά 30%, 20% και 10% σε μαλτοδεξτρίνη μπορούν να ομαδοποιηθούν, καθώς δεν εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους.

Στα γαλακτώματα που παρασκευάστηκαν με πρόσθετο αλγινικό νάτριο ή αραβικό κόμμι προσδιορίστηκαν επιπλέον και οι παράμετροι a, b και L του χρώματος, με την παράμετρο a να παίρνει τιμές από -0.4 έως και -1.9, η παράμετρος b να παίρνει τιμές από 2.3 μέχρι 8.4 και η παράμετρος L πήρε τιμές από 45.5 μέχρι 88.6. Τα αποτελέσματα του χρώματος δεν έδειξαν να εμφανίζουν κάποια συσχέτιση με το είδος του γαλακτωματοποιητή, εμφάνισαν όμως συσχέτιση με την ποσότητα της μαλτοδεξτρίνης. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση της μαλτοδεξτρίνης από 0% σε 30% οδήγησε σε αύξηση της παραμέτρου L, δηλαδή σε αύξηση της φωτεινότητας των δειγμάτων, αύξηση της παραμέτρου a και μείωση της παραμέτρου b, ο οποίος σχετίζεται με το κίτρινο χρώμα των δειγμάτων.

Τέλος, έγινε και προσδιορισμός της ενεργότητας του τελικού προϊόντος εγκλεισμού, καθώς η μεγάλη ποσότητα υγρασίας σε ένα εγκλεισμένο ιχθυέλαιο μπορεί να οδηγήσει στην οξειδωση του ελαίου. Η ενεργότητα είχε τιμές από 0.2 έως και 0.4, με τα γαλακτώματα που έχουν αραβικό κόμμι να εμφανίζουν γενικά μικρότερη ενεργότητα σε σύγκριση με αυτά που είχαν αλγινικό νάτριο ως σταθεροποιητή.

Συμπερασματικά, από το πρώτο μέρος της μελέτης αποδείχθηκε ότι ο πράσινος διαλύτης, δηλαδή η αιθανόλη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένας εναλλακτικός διαλύτης για την συμβατική εκχύλιση λιπαρών από τα παραπροϊόντα του λαβρακιού, ενώ από το δεύτερο τμήμα αποδείχθηκε ότι ένα σύστημα εγκλεισμού το οποίο περιλαμβάνει καζεϊνικό νάτριο ως γαλακτωματοποιητή μαζί με μαλτοδεξτρίνη και αραβικό κόμμι ή αλγινικό νάτριο ως εγκλειστικό μέσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον αποτελεσματικό εγκλεισμό των ω-3 λιπαρών.

Study of recovery and encapsulation of omega 3 fatty acids from fish processing side streams

The increasing consumption of fish products and the expansion of fish processing are resulting in high quantities of side streams and it is estimated that approximately, 9.1 million tons of fish by-products are produced annually, worldwide, while in Greece, this amount is equal to 27.5 thousand tons per year. The main fish processing includes evisceration which produces by-products up to 15% of the initial weight, and fileting in which the leftovers can be up to 70% of the initial catch weight. Fish by-products are mainly discarded or used to produce low value-added products such as animal feed or fertilizers. The valorization of fish side streams for the recovery of high added value products such as omega-3 fatty acids and proteins, contributes to minimizing a significant environmental problem and to the sustainability of the aquaculture, which is one of the most productive industry sectors in Greece. Greek aquaculture contributes about 24% of total European fish production and European sea bass (*Dicentrarchus labrax*) is one of the main farmed species in Greece corresponding to 40% of the country's total production volume. Taking into consideration all the aforementioned reasons and the high nutritional value of sea bass due to its significant content of omega-3 fatty acids, sea bass by-products from evisceration and fileting were selected as raw materials for lipid extraction. Fish oil is a rich source of polyunsaturated omega-3 fatty acids and especially eicosapentaenoic acid (EPA) and docosahexaenoic acid (DHA) which are the essential fatty acids for humans. The addition of these omega-3 fatty acids on the human diet has correlated with many benefits on human health such as reducing the risk of cardiovascular disease, cancer and diabetes as well as ensuring the proper functioning of the nervous and immune systems. Omega-3 fatty acids are prone to oxidation, which can lead to unpleasant taste, thus they should be protected by the method of encapsulation before they are used in other applications. Encapsulation is the process of stabilizing bioactive compounds through the creation of a complex system that has the ability to keep the biological, chemical and physical properties of the system stable. Through the encapsulation method, sensitive substances can be protected against environmental conditions (pH, temperature, light, etc.), can be easily stored and handled, and also they can easily be used as an ingredient in a food product.

The scope of this thesis was the kinetic study of the fatty acids extraction from the sea bass fileting and evisceration by-products, as well as their encapsulation in different encapsulation matrix in order to protect them from oxidation and to mask unpleasant smell and taste.

In the first part of this study, the kinetic study of lipid extraction from the side streams was studied. More precisely, the effect of different solvents, specifically, a polar (ethanol) and a non-polar solvent (hexane), temperature ($T=20^{\circ}\text{C}$, $T=35^{\circ}\text{C}$, $T=50^{\circ}\text{C}$), solid to solvent ratio (1/10, 1/30, 1/50) and time of extraction on recovery of lipids was evaluated. In the second part of this study, the composition of the emulsion and the type and concentration of matrix were examined and evaluated in terms of encapsulation yield. In particular, the examined emulsifiers were Tween 80, sodium caseinate and a mixture of Tween 80 and sodium caseinate in a ratio of 1/1, the wall materials were maltodextrin, maltodextrin with 10% w/w gum Arabic or maltodextrin with 1% w/w sodium alginate and the concentration of maltodextrin ranged from 0% to 30% w/w.

Initially, the fat and protein content of the raw material was evaluated using the Soxhlet and the Kjeldahl method, respectively. The fat content was equal to $36.2\% \pm 1.2\%$ and $40.8 \pm 2.1\%$

for the fileting and evisceration by-products, respectively. The corresponding protein content was estimated to be 32.2%±2.8% and 45.7%±5.4%, respectively.

For the fatty acids extracted from the fileting and the evisceration sea bass side streams with ethanol or hexane as solvent, the peroxide value (PV) and the p-anisidine value (p-AV) were determined in order to evaluate the primary and secondary oxidation products of the extracted fish oil. Both p-anisidine and peroxide values were within the limits (20 and 5 meqO₂/kg respectively) set by the Codex Alimentarius for fish oils intended for human consumption. The solvent used for fish oil extraction did not seem to affect the value of p-anisidine value which was 4.2 for fileting by-products and 2.4 for the defatting by-products, nor the peroxide number which was 3 meqO₂/kg for the fileting by-products and 2.9 meqO₂/kg for the defatting by-products for the ethanol extraction.

For the kinetic study of fatty acids extraction, a conventional extraction was performed with ethanol or hexane in different solid-to-solvent ratio (1/10, 1/30 and 1/50) at 25, 30 and 50°C. It was observed that the extraction yield intensively increased the first 5 min of extraction in which the washing stage took place, while in the next 5 min the extraction rate decreased as the extraction passed to the diffusion stage. After the first 10 min of extraction, no significant differences were observed regarding the extraction yield as it seems that the solvent recovered all the available extracted fish oil and the process reached equilibrium. The experimental data were fit to the mass transfer model $Y_t = Y_{max} (1 - e^{(-kt)})$, whereas the coefficient k corresponds to the extraction rate and the coefficient Y_{max} corresponds to the maximum fat recovery yield. The experimental data showed a very good fit to the mass transfer model providing high coefficients of determination (R²) ranging from 0.97 to 0.99 at all the examined conditions.

Regarding the effect of temperature of extraction, the effect of temperature was more prominent when ethanol was used as solvent for both by-products (fileting or evisceration). More precisely, it was observed an increase in maximum recovery (Y_{max}) up to 12.9% for hexane extraction and up to 26.6% for ethanol. In terms of the effect of solid to solvent ratio, it was observed that as ratio increased from 1/10 to 1/50, the maximum yield increased from 23.6% to 37.6% for hexane extraction, while ethanol showed an even more pronounced increase of 31.6% up to 67.2%. Regarding the effect of the polarity of the solvent on the maximum recovery yield of omega-3 fatty acids, it was observed that the polar solvent, i.e. ethanol, achieved greater fish oil recovery from the evisceration by-products, equal to 88.5% for a ratio of 1/50 at 20°C compared to the non-polar solvent (65.5%) under the same conditions. However, hexane presented higher extraction yields in case of the fileting by-products, equal to 99.3% at a ratio of 1/50 at 20°C compared to recovery of the polar solvent (ethanol) which had a 73.4% recovery under the same conditions. However, the use of ethanol achieved recovery equal to 91.5% from the by-products of fileting for a ratio of 1/50 at 35°C. Therefore, it was observed that ethanol, which is a green extraction solvent, could be used as an alternative solvent for the extraction of omega-3 fatty acids in particular from fish by-products.

Furthermore, the fatty acid composition of extracted fish oil was determined by gas chromatography in order to determine the effect of the solvent on the percentages of saturated (SFA), monounsaturated (MUFA) and polyunsaturated (PUFA) fatty acids as well as on omega-3 fatty acids. In case of the evisceration by-products, the percentage of MUFA ranged from 45.3% to 49.2% and of PUFA ranged from 21.5% to 23.7% depending on the extraction solvent, while the corresponding extracts from the by-products of fileting were from 45% to 45.8% for MUFA and from 26.7% to 28% for PUFA. The omega-3 fatty acids extracted from the sea bass by-products were mainly DHA and EPA and ranged from 9% to 9.2% for

the by-products of evisceration and from 9.4% to 11.3% for the by-products of fileting. Other important fatty acids recovered in high concentrations were oleic acid (C18:1), palmitic acid (C16:0) and linoleic acid (C18:2). The analysis of variance (ANOVA) showed that the solvent does not statistically significant affect the fatty acids profile of fish oil. However, it was observed that the use of ethanol led to higher concentrations of fatty acids (expressed in mg/g extract) in the case of evisceration by-products compared to hexane showing that this extract contained less impurities.

Following the extraction, the extracted fatty acids were encapsulated and dried using a freeze-drier apparatus and the effect of the composition of the emulsion, the type and the concentration of wall material were evaluated. Firstly, emulsions with 30% wt maltodextrin as wall material and three different emulsifiers; a non-ionic (Tween 80), a protein (sodium caseinate) and their mixture at a ratio of 1:1 were evaluated in terms of encapsulation yield. It was observed that sodium caseinate showed the highest encapsulation yield, which was equal to 64%, while Tween 80/sodium caseinate exhibited 32% encapsulation yield and emulsions with Tween 80 only 21%. Due to the low encapsulation yields, as well as the apparent presence of fish oil on the surface of the final encapsulated products (powder), it was decided to examine mixture of maltodextrin with a polysaccharide and/or a gum in order to increase the encapsulation yield. Therefore, gum Arabic (10% wt) or sodium alginate (1% wt) were added to the maltodextrin mixtures (0-30% wt). Powders with 30% wt maltodextrin and gum Arabic or sodium alginate showed satisfactory encapsulation yields for all the examined emulsifiers, with the highest yield exhibited by the samples with sodium caseinate as emulsifier, 83.6% for gum Arabic and 79% for sodium alginate. Based on the results of the analysis of variance (ANOVA) , it appeared that the two wall materials did not show any statistically significant difference between them and can therefore be used equally to achieve satisfactory encapsulation yield. Regarding the concentration of maltodextrin in the mixture of wall material, it was observed that the reduction of concentration from 30% to 0% led to a decrease in yield by 15% for powders with sodium caseinate and gum Arabic and 22% for those with sodium caseinate and sodium alginate. The reduction of concentration from 30% to 0% led to a decrease in yield by 12.7% for powders with Tween 80 and gum Arabic and 11.9% for those with Tween 80 and sodium alginate. The reduction of encapsulation yield, however, it is not so significant when the maltodextrin concentration decreased from 30% to 10%; encapsulation reduction 6.25% for powders with sodium caseinate and gum Arabic and 8.4% for those with sodium caseinate and sodium alginate. In fact, Duncan's test showed that the percentages of 30%, 20% and 10% in maltodextrin can be grouped, as they do not show statistical differences between them.

Moreover, the color parameters (*L*, *a* and *b*) and the water activity of the final encapsulated products (powders) with sodium alginate or gum Arabic, were measured. The values of parameter *a* ranged from -0.4 to -1.9, from 2.3 to 8.4 for parameter *b* and from 45.5 to 88.6 for parameter *L*. The analysis of variance (ANOVA), did not show any correlation between the type of emulsifier and the color parameters, but showed a correlation with the concentration of maltodextrin. In particular, increasing the concentration from 0% to 30% the *L* and *a* parameter increased while the parameter *b* decreased. An increase of parameter *L* highlights an increase in the brightness of the samples, while an increase in parameter *a* and a decrease in parameter *b*, are related to the yellow color of the samples. Finally, the water activity of powders was determined, as water activity is strongly linked with oil oxidation. The water activity ranged from 0.2 to 0.4 inclusive, with powders with gum Arabic generally showing lower water activity compared to those with sodium alginate as a stabilizer.

In conclusion, from the first part of the study it was shown that the green solvent ethanol can be used as an alternative solvent for conventional fat extraction from sea bass by-products, while from the second part it was shown that sodium caseinate together with maltodextrin and gum arabic or sodium alginate can be used for effective encapsulation of omega-3 fatty acids.

Περιεχόμενα

1 Λαβράκι	15
1.1 Υδατοκαλλιέργειες στην Ελλάδα	15
1.2 Λαβράκι (<i>Dicentrarchus labrax</i>)	17
1.3. Σύσταση	17
1.3.1 Υγρασία	17
1.3.2 Πρωτεΐνες - Αμινοξέα	18
1.3.3 Λίπη	19
1.3.4 Ανόργανο περιεχόμενο	19
1.4 Παραπροϊόντα ιχθυηρών	20
1.5 Χρήσεις παραπροϊόντων ψαριών	21
1.5.1 Κολλαγόνο - Ζελατίνη	21
1.5.2 Πεπτίδια - πρωτεϊνικά συμπυκνώματα	21
1.5.3 Χιτίνη	22
1.5.4 Ένζυμα	22
1.5.5 Ιχθυέλαιο	22
2. Ιχθυέλαια	24
2.1 Εισαγωγή	24
2.2 Λιπίδια	25
2.3 Λιπαρά οξέα των ιχθυηρών	25
2.4 Κορεσμένα λιπαρά οξέα	26
2.4.1 Στεατικό οξύ (C18:0)	26
2.4.2 Παλμιτικό οξύ (C16:0)	26
2.4.3 Μυριστικό οξύ (C14:0)	26
2.5 Ακόρεστα Λιπαρά Οξέα	27
2.5.1 Μονοακόρεστα λιπαρά οξέα	27
2.5.1.1 Ελαϊκό οξύ (C18:1)	27
2.5.1.2 Παλμιτολεϊκό οξύ (C16:1)	28
2.5.2 Πολυακόρεστα λιπαρά οξέα	29
2.5.2.1 ω-3 πολυακόρεστα λιπαρά οξέα	29
2.5.1.1.1 Εικοσιπεντανοϊκό οξύ - EPA (Eicosapentaenoic acid, C20:5)	29
2.5.1.1.2 Εικοσιδυοεξανοϊκό οξύ – DHA (Docosahexaenoic Acid) C22:6	30
2.5.2.2 ω-6 πολυακόρεστα λιπαρά οξέα	31
2.5.2.2.1 Λινελαϊκό οξύ (C18:2)	31
3. Εκχύλιση Λιπαρών	33
3.1 Ορισμός και κατηγορίες εκχύλισης	33
3.2 Εκχύλιση στερεού - υγρού με χρήση διαλυτών	33

3.3 Συμβατικές μέθοδοι εκχύλισης λιπαρών με χρήση διαλύτη	35
3.3.1 Εκχύλιση Soxhlet	35
3.3.2 Συμβατική εκχύλιση υπό ανάδευση	36
3.4 Μη συμβατικές πράσινες μέθοδοι εκχύλισης λιπαρών	37
3.4.1 Εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα	37
3.4.2 Εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους	38
3.4.3 Εκχύλιση υποβοηθούμενη από ένζυμα	38
3.4.4 Εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά	38
3.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τον ρυθμό της εκχύλισης	39
3.5.1 Επίδραση του επιλεγμένου διαλύτη	39
3.5.2 Επίδραση της αναλογίας διαλύτη στερεού	40
3.5.3 Επίδραση της θερμοκρασίας	40
3.5.4 Επίδραση του χρόνου εκχύλισης	41
3.5.5 Προετοιμασία της πρώτης ύλης	41
3.6 Υπάρχουσες μελέτες εκχύλισης ω-3 λιπαρών οξέων	42
4. Μικροεγκλεισμός Βιοδραστικών συστατικών	43
4.1 Εισαγωγή	43
4.2 Εγκλεισμός	43
4.3 Δημιουργία γαλακτώματος	44
4.3.1 Ορισμός και συστατικά γαλακτωμάτων	44
4.3.2 Ταξινόμηση των γαλακτωμάτων	45
4.3.3 Γαλακτωματοποιητές	48
4.3.4 Είδη γαλακτωματοποιητών στην βιομηχανία τροφίμων	49
4.3.5 Ομογενοποίηση γαλακτωμάτων	52
4.4 Εγκλειστικά μέσα	54
4.5 Δημιουργία μικροεγκλεισμένου προϊόντος	55
4.5.1 Ξήρανση υπό κατάψυξη ή λυοφιλίωση (Freeze drying)	55
4.5.2 Ξήρανση με ψεκασμό (spray drying)	57
Στόχος διπλωματικής εργασίας	58
5. Πειραματικός Σχεδιασμός	59
5.1 Εισαγωγή	59
5.2 Υλικά και μέθοδοι	59
5.2.1 Πρώτες ύλες και αντιδραστήρια	59
5.2.2 Συσκευές και σκεύη	60
5.3 Προσδιορισμός χημικής σύστασης της πρώτης ύλης	61
5.3.1 Προσδιορισμός Υγρασίας	61
5.3.2 Προσδιορισμός Ανόργανου Περιεχομένου	61

5.3.3 Προσδιορισμός Λιπαρών με Soxhlet	61
5.3.4 Προσδιορισμός περιεχομένου Αζώτου και Πρωτεϊνών	61
5.4 Απόδοση εκχύλισης λιπαρών οξέων	62
5.5 Προσδιορισμός της σύστασης λιπαρών οξέων	63
5.6 Προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων (Peroxide Value, PV)	64
5.7 Προσδιορισμός αριθμού π-ανισιδίνης (p-Anisidine Value, p-AV)	65
5.8 Διαδικασία παρασκευής νανογαλακτωμάτων και εγκλεισμού	66
5.9 Προσδιορισμός απόδοσης εγκλεισμού	68
5.10 Προσδιορισμός ζ-δυναμικού και μέσης διαμέτρου σταγονιδίων	69
5.11 Προσδιορισμός ενεργότητας νερού προϊόντος εγκλεισμού	69
5.12 Προσδιορισμός χρώματος προϊόντος εγκλεισμού	70
5.13 Στατιστική επεξεργασία	70
6 Αποτελέσματα	71
6.1 Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης	71
6.1.2 Σύσταση λιπαρών οξέων του εκχυλιζόμενου ελαίου	72
6.1.2.1 Σύσταση λιπαρών οξέων για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης	72
6.1.2.2 Σύσταση λιπαρών οξέων για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης	75
6.1.3 Αριθμός υπεροξειδίων και π-ανισιδίνης του εκχυλιζόμενου ελαίου	79
6.2 Κινητική μελέτη εκχύλισης	80
6.2.1 Εκχύλιση με Αιθανόλη	80
6.2.1.1 Επίδραση της θερμοκρασίας	80
6.2.1.2 Επίδραση της αναλογίας στερεού/διαλύτη	87
6.2.2 Εκχύλιση με Εξάνιο	94
6.2.2.1 Επίδραση της θερμοκρασίας	95
6.2.2.2 Επίδραση της αναλογίας διαλύτη / στερεού	101
6.2.3 Επίδραση του διαλύτη στη μέγιστη απόδοση της εκχύλισης	107
6.3.1 Προσδιορισμός ιδιοτήτων γαλακτωμάτων τροφοδοσίας	109
6.3.1.1 Προσδιορισμός ζ-δυναμικού	109
6.3.1.2 Προσδιορισμός Μέσης Διαμέτρου σταγονιδίων	112
6.3.2 Απόδοση του εγκλεισμού	113
6.3.2.1 Απόδοση εγκλεισμού λιπαρών οξέων σε γαλακτώματα χωρίς σταθεροποιητή	113
6.3.2.2 Απόδοση εγκλεισμού λιπαρών οξέων σε γαλακτώματα με πρόσθετο αραβικό κόμμι	114
6.3.2.3 Απόδοση εγκλεισμού λιπαρών οξέων σε γαλακτώματα με πρόσθετο αλγινικό νάτριο	115
6.3.3 Σύγκριση απόδοσης εγκλεισμού ανάμεσα στο αλγινικό νάτριο και το Αραβικό κόμμι	116
6.3.4 Προσδιορισμός Χρώματος	119

6.3.4.1 Προσδιορισμός της παραμέτρου a	119
6.3.4.2 Προσδιορισμός της παραμέτρου b	120
6.3.4.3 Προσδιορισμός της παραμέτρου L	121
6.3.5 Ενεργότητα	122
7 Συμπεράσματα - Προτάσεις για μελλοντική μελέτη	124
7.1 Βαθμός οξείδωσης λιπαρών	124
7.2 Σύσταση λιπαρών οξέων εκχυλίσματος	124
7.3 Εκχύλιση Λιπαρών	125
7.4 Εγκλεισμός ω-3 λιπαρών οξέων	128
Βιβλιογραφία	131

1 Λαβράκι

1.1 Υδατοκαλλιέργειες στην Ελλάδα

Ο τομέας της ελληνικής ιχθυοκαλλιέργειας εμφανίζει ραγδαίο ρυθμό ανάπτυξης τις τελευταίες δεκαετίες, με τα προϊόντα ιχθυερών να θεωρούνται το δεύτερο πιο σημαντικό εξαγωγίμο προϊόν μετά το λάδι. Τα τελευταία 30 χρόνια η ετήσια παραγωγή της Ελλάδας σε αλιευτικά προϊόντα έχει αυξηθεί κατά 120000 τόνους, όπως φαίνεται και από την εικόνα 1.1. Οι λόγοι για τους οποίους η ιχθυοκαλλιέργεια αναπτύχθηκε τόσο έντονα τον 21ο αιώνα στην Ελλάδα είναι η χρηματοδότηση από το κράτος και την ευρωπαϊκή ένωση, το πολύ καλό κλίμα για την καλλιέργεια ψαριών όπως το λαβράκι και η τσιπούρα, η μεγάλη ακτογραμμή με πολύ χώρο για τη δημιουργία μονάδων ιχθυοκαλλιέργειας, η σμίκρυνση των ζωνών στις οποίες επιτρέπεται η αλιεία λόγω της ραγδαίας μείωσης του πληθυσμού ορισμένων θαλάσσιων ειδών και τέλος η αυξημένη ζήτηση για θαλασσινά σε εθνικό και διεθνές επίπεδο (FAO 2019, ΣΕΘ 2020).



Εικόνα 1.1: Εξέλιξη της παραγωγής αλιευτικών προϊόντων στις ελληνικές ιχθυοκαλλιέργειες (πορτοκαλί γραμμή) και με αλιεία (μπλε γραμμή) κατά το χρονικό διάστημα 1950-2019 (ΥΠΑΑΤ, 2019).

Στην Ελλάδα τα ψάρια που εκτρέφονται σε μεγάλο όγκο στις μονάδες ιχθυοκαλλιέργειας είναι κυρίως το λαβράκι και η τσιπούρα που αποτελούν μέχρι και το 95% της ετήσιας ελληνικής παραγωγής. Η τσιπούρα αντιπροσωπεύει πάνω από το 50% της ετήσιας παραγωγής της Ελλάδας σε ψάρια. Εκτός από αυτά τα 2 δύο είδη ιχθύων, η πέστροφα, ο κυπρίνος κι ο σολομός είναι τα βασικά ψάρια που εκτρέφονται στις χερσαίες εγκαταστάσεις ιχθυοκαλλιέργειας στην Ελλάδα, ενώ, υπάρχουν και διάφορα οστρακοειδή τα οποία εκτρέφονται σε μικρές ποσότητες (της τάξης των 900 τόνων παραγωγής ανά έτος) μέσα σε λιμνοθάλασσες (Πίνακας 1.1) (ΣΕΘ ,2020; ΕΥΜΟΦΑ, 2019).

Η παραγωγή της τσιπούρας στις ιχθυοκαλλιέργειες έχει παραμείνει σταθερή την τελευταία δεκαετία σε αντίθεση με την παραγωγή του λαβρακιού η οποία το 2012 ανερχόταν στους 40.000 τόνους ενώ μόλις το 2022 έχει φτάσει σχεδόν τους 60.000 τόνους, δηλαδή μέσα σε 10 χρόνια η παραγωγή σε λαβράκι αυξήθηκε σχεδόν κατά 50%. Από τις χώρες της ευρωπαϊκής ένωσης η Ελλάδα έχει την μεγαλύτερη παραγωγή σε ψάρια τα οποία ζουν σε θαλάσσια νερά,

όμως αν ληφθούν υπόψη και οι χώρες εκτός Ε.Ε η Τουρκία εμφανίζει ακόμα μεγαλύτερη παραγωγή σε τσιπούρα και λαβράκι από την Ελλάδα (ΕΛΣΤΑΤ 2020).

Πίνακας 1.1: Παραγωγή των ελληνικών υδατοκαλλιέργειών το έτος 2019 (ΥΠΑΑΤ, 2014).

Παραγωγή υδατοκαλλιέργειας το 2019

	Αριθμ. Μονάδων	όγκος (τόνοι)	αξία (εκ. ευρώ)
A. ΕΣΩΤΕΡΙΚΑ ΝΕΡΑ (ΕΚΤΡΟΦΕΣ ΣΕ ΧΕΡΣΑΙΕΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ)			
Πέστροφα	62	2.000	6,50 €
Κυπρίνος	7	7	0,02 €
Σοθιμός	2	2	0,02 €
Χέλια	3	146	1,22 €
Γαριδοκαλλιέργειες	1	0	0,00 €
Λοιπά είδη (κέφαλοι, τιλάπια κλπ)	12	100	0.950
Σύνολο A	87	2.255	7,75 €
B. ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΝΕΡΑ (ΕΚΤΡΟΦΕΣ ΣΕ ΠΛΩΤΕΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ)			
Τσιπούρα & λαβράκι	302	120.500	545,66 €
Λοιπά μεσογειακά είδη		4.300	
Οστρακοκαλλιέργειες (κυρίως μύδια)	520	22.020	7,78 €
Σύνολο B	822	146.820	553,44 €
Σύνολο A+B	909	149.075	561,20 €
Γ. ΛΙΜΝΟΘΑΛΑΣΣΕΣ (ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ ΚΥΡΙΩΣ ΑΠΟ ΑΛΙΕΥΤΙΚΟΥΣ ΣΥΛΛΟΓΟΥΣ)			
Ευρύαθα είδη (τσιπούρα, λαβράκι, κέφαλοι κλπ)	72	900	3,42 €
Σύνολο Γ	72	900	3.42 €
Δ. ΙΧΘΥΟΓΕΝΝΗΤΙΚΟΙ ΣΤΑΘΜΟΙ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΩΝ ΙΧΘΥΩΝ (Θ.Μ.Ι.)			
	Αριθμ. Σταθμών	Παραγ. εκ. Ιχθύδια	αξία (εκ. ευρώ)
Τσιπούρα & Λαβράκι	26	411	86,70 €
Λοιπά μεσογειακά είδη		11,3	
Σύνολο Δ	26	422,3	86,70 €

1.2 Λαβράκι (*Dicentrarchus labrax*)



Εικόνα 1.2: Λαβράκι (*Dicentrarchus Labrax*)

Το ενήλικο λαβράκι όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.2 είναι ένα επίμηκες γκρι ψάρι με μαύρες κηλίδες του οποίου το βάρος κυμαίνεται από 500 γραμμάρια έως και μερικά κιλά. Το λαβράκι κυρίως εκτρέφεται σε μεγάλες μονάδες οι οποίες βρίσκονται εγκατεστημένες σε θαλάσσια ύδατα, όμως μπορεί να εκτραφεί και μέσα σε τεχνικές δεξαμενές με πολύ χαμηλότερη αλατότητα από το θαλασσινό νερό (FAO, 2019). Το λαβράκι είναι αρκετά εύκολο στην εκτροφή του καθώς είναι ικανό να αναπτυχθεί σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (από 5 °C μέχρι και 30°C), και σε πολλά διαφορετικά ποσοστά αλατότητας νερού. Το λαβράκι εντοπίζεται κυρίως στη Μεσόγειο θάλασσα, στον Ατλαντικό ωκεανό, στη Μαύρη θάλασσα και στις ακτογραμμές της δυτικής Αφρικής (Bagni, 2021; de la Rosa et al., 2021).

1.3. Σύσταση

1.3.1 Υγρασία

Η συνολική υγρασία του λαβρακιού κυμαίνεται από 65% έως και 78% του συνολικού βάρους του ιχθύος. Η διακύμανση αυτή οφείλεται σε πολλούς διαφορετικούς παράγοντες όπως είναι η διατροφή, καθώς έχει παρατηρηθεί ότι το λαβράκι θαλάσσης έχει μεγαλύτερη υγρασία σε σχέση με αυτό της ιχθυοκαλλιέργειας, το μέγεθος του ψαριού, και η εποχή αλίευσης καθώς έχει παρατηρηθεί ότι το λαβράκι έχει μεγαλύτερη υγρασία κατά τους καλοκαιρινούς μήνες. Επιπλέον τα διαφορετικά μέρη του λαβρακιού παρουσιάζουν και διαφορετικά ποσοστά υγρασίας (Πίνακας 1.2) με το φιλέτο του ιχθύος να εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό, περίπου 72% ενώ τα εντόσθια εμφανίζουν το μικρότερο ποσοστό υγρασίας της τάξης του 38% (Lanari et al., 1999, Munekata et al., 2020).

Πίνακας 1.2 : Περιεκτικότητα των διαφορετικών τμημάτων του λαβρακιού σε υγρασία (Munekata et al 2020).

	Φιλέτο	Δέρμα	Εντόσθια	Βράγχια	Συκώτι	Κεφάλι	Κόκαλα
Υγρασία (g/100g)	72	54	38	62	48	59	52

1.3.2 Πρωτεΐνες - Αμινοξέα

Το πρωτεϊνικό περιεχόμενο του λαβρακιού αντιστοιχεί στο 15% έως και το 20% του συνολικού βάρους του λαβρακιού σε υγρή βάση. Τα διαφορετικά μέρη του ψαριού μπορούν να εμφανίζουν μια διακύμανση στο περιεχόμενο ποσοστό πρωτεΐνης, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1.3, της τάξης του 10%, καθώς τμήματα όπως τα εντόσθια και το συκώτι του ψαριού έχουν χαμηλές τιμές (κάτω από 10%) ενώ το δέρμα και το φιλέτο του ψαριού έχουν τιμές οι οποίες φτάνουν μέχρι και το 25% του συνολικού βάρους σε υγρή βάση (Belitz et al 2009).

Πίνακας 1.3: Περιεκτικότητα των διαφορετικών τμημάτων του λαβρακιού σε πρωτεΐνες (Munekata et al., 2020)

	Φιλέτο	Δέρμα	Εντόσθια	Βράγχια	Συκώτι	Κεφάλι	Κόκαλα
Πρωτεΐνες (g/100g)	21	25	8	16	12	16	15

Το πρωτεϊνικό περιεχόμενο του ψαριού αποτελείται από πολλά απαραίτητα και μη απαραίτητα αμινοξέα τα οποία εμφανίζονται σε αναλογίες 0,75-1,1 (Πίνακας 1.4) σε απαραίτητα προς μη απαραίτητα αμινοξέα. Τα κυριότερα αμινοξέα που περιέχονται στο λαβράκι είναι το γλουταμινικό οξύ και το ασπαρτικό οξύ, τα οποία αποτελούν μέχρι και το 50% του αμινοξέου περιεχομένου του ψαριού. Σε αμέσως μικρότερα ποσοστά βρίσκονται τα αμινοξέα λυσίνη, αργινίνη και λευκίνη (Giordano et al. 2018) .

Πίνακας 1.4: Περιεκτικότητα των διαφορετικών τμημάτων του λαβρακιού σε βασικά αμινοξέα (Munekata et al., 2020).

(mg αμινοξέων/100g)	Φιλέτο	Δέρμα	Εντόσθια	Βράγχια	Συκώτι	Κεφάλι	Κόκαλα
Γλουταμινικό οξύ	2486	2546	340	1559	913	1887	1985
Ασπαρτικό οξύ	1638	1695	225	1001	520	1258	1350

1.3.3 Λίπη

Τα ποσοστά λίπους στο λαβράκι εμφανίζουν μεγάλες διακυμάνσεις, καθώς μπορεί να αποτελούν το 5% μέχρι και 10% ως προς το συνολικό βάρος του ιχθύος σε υγρή βάση. Συνεπώς, το λαβράκι ανήκει στην κατηγορία των ιχθύων με μέτρια (4-8% λιπαρά) καθώς και με υψηλά (>8% λιπαρά) ποσοστά σε λιπαρά (D. Kocatepe & Turan, 2012). Τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε λιπαρά έχουν τα εντόσθια και το συκώτι του λαβρακιού, όπου και φτάνουν σε ποσοστά της τάξης του 50%, ενώ το φιλετοποιημένο προϊόν του ψαριού περιέχει μόλις 4% λιπαρών (Πίνακας 1.5).

Πίνακας 1.5: Περιεκτικότητα των διαφορετικών τμημάτων του λαβρακιού σε λιπαρά (Munekata et al., 2020).

	Φιλέτο	Δέρμα	Εντόσθια	Βράγχια	Συκώτι	Κεφάλι	Κόκαλα
Λίπη (g/100g)	4	17	53	13	35	14	19

Τα λιπαρά οξέα του λαβρακιού μπορούν να είναι κορεσμένα (SFA), μονοακόρεστα (MUFA) ή πολυακόρεστα (PUFA). Σε γενικές γραμμές το ποσοστό σε κορεσμένα λιπαρά οξέα είναι συνήθως γύρω στο 25% των ολικών λιπαρών οξέων (πίνακας 1.6), ενώ τα κυριότερα SFA που εμφανίζονται είναι το παλμιτικό, το μυριστικό και το στεατικό οξύ. Τα μονοακόρεστα λιπαρά οξέα αποτελούν το κύριο τμήμα του προφίλ των λιπαρών οξέων, καθώς φτάνουν σε ποσοστά της τάξης του 40% με 50% (Munekata et al. 2020). Η μεγάλη συγκέντρωση σε MUFA οφείλεται στο ελαιικό οξύ το οποίο από μόνο του αποτελεί το 35% των συνολικών λιπαρών. Τέλος τα PUFA βρίσκονται σε ποσοστά ελαφρώς μεγαλύτερα από αυτά των κορεσμένων λιπαρών οξέων (περίπου στο 30%). Τα PUFA στο λαβράκι αποτελούνται από ω-3 και ω-6 λιπαρά οξέα σε μια αναλογία 1 προς 1. Τα κυριότερα ω-3 λιπαρά οξέα του ιχθυελαίου είναι τα Εικοσιπεντανοϊκό οξύ (EPA) και Εικοσιδυοεξανοϊκό οξύ (DHA), ενώ το κύριο ω-6 λιπαρό οξύ είναι το λινολενικό οξύ (Tarricone, et al., 2022).

Πίνακας 1.6: Περιεκτικότητα κορεσμένων (SFA), μονοακόρεστων (MUFA) και πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (PUFA) στα διαφορετικά τμήματα του λαβρακιού (Munekata et al., 2020).

(g/100g)	Φιλέτο	Δέρμα	Εντόσθια	Βράγχια	Συκώτι	Κεφάλι	Κόκαλα
SFA	25	25	24	26	29	22	22
MUFA	41	43	46	46	49	43	44
PUFA	32	30	28	27	22	34	33

1.3.4 Ανόργανο περιεχόμενο

Τα ανόργανα συστατικά αποτελούν ένα μικρό ποσοστό της τάξης του 2% έως 5% του συνολικού βάρους του λαβρακιού σε υγρή βάση. Αυτά τα συστατικά μπορούν να είναι μέταλλα ή ιχνοστοιχεία. Τα κυριότερα μέταλλα στο λαβράκι είναι ο φώσφορος και το ασβέστιο τα οποία

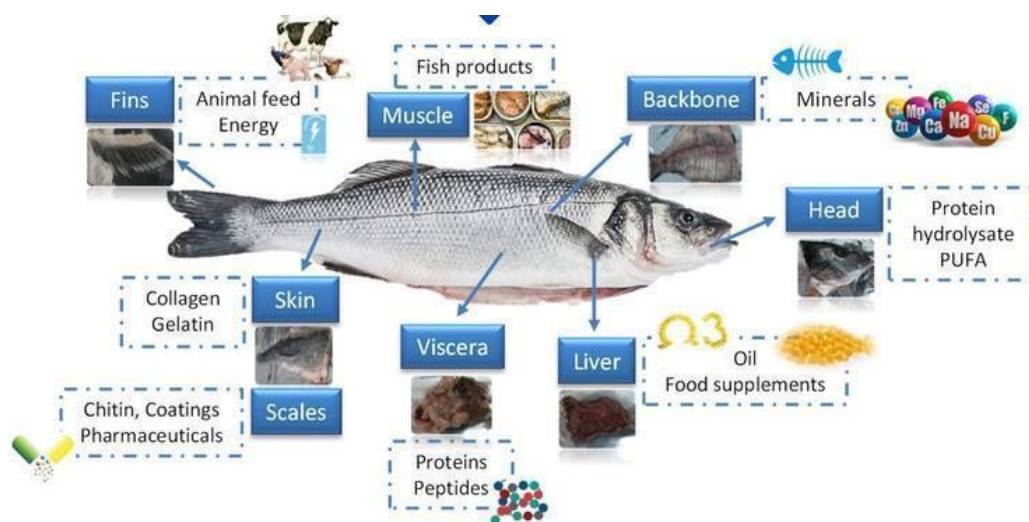
συγκεντρώνονται στο κεφάλι, τα κόκαλα και τα λέπια του ψαριού, καθώς και το κάλιο το οποίο συναντάται κυρίως στο φιλέτο του ψαριού (T. Watanabe et al 1997). Στον Πίνακα 1.7 φαίνεται ότι τα κυριότερα ιχνοστοιχεία είναι ο ψευδάργυρος, ο οποίος εμφανίζεται με παρόμοια συγκέντρωση σε όλα τα συστατικά του ψαριού, καθώς και ο σίδηρος και ο χαλκός τα οποία βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες στο συκώτι του λαβρακιού (Kocatepe & Turan 2012).

Πίνακας 1.7: Περιεκτικότητα σε βασικά μέταλλα και ιχνοστοιχεία στα διαφορετικά τμήματα του λαβρακιού (Munekata et al., 2020).

(mg/100g)	Φιλέτο	Δέρμα	Εντόσθια	Βράγχια	Συκώτι	Κεφάλι	Κόκαλα
Φώσφορος	206	468	114	743	175	1277	1166
Ασβέστιο	32	736	26	1382	9	2507	2093
Κάλιο	306	189	87	180	242	194	263
Ψευδάργυρος	0.47	2	1.2	1.4	4.13	2.1	1.3
Σίδηρος	0.55	0.53	1.03	1.23	2	0.29	0.52
Χαλκός	0.112	0.15	0.49	0.094	14	0.034	0.11

1.4 Παραπροϊόντα ιχθυρών

Κατά τη μεταποίηση των ιχθυρών παράγονται παραπροϊόντα όπως είναι τα λέπια, τα κόκαλα, το κεφάλι και τα εντόσθια (Εικόνα 1.3), τα οποία απορρίπτονται από τη βιομηχανία. Το ποσοστό αυτών των παραπροϊόντων μεταβάλλεται ανάλογα με το είδος του ψαριού, καθώς και το είδος της επεξεργασίας, με τιμές οι οποίες κυμαίνονται από το 15% του βάρους του ψαριού κατά την απεντέρωση ή ακόμα και μέχρι το 70% του βάρους του ψαριού κατά τη φιλετοποίηση (JMS Conclaves 2007). Ετησίως παράγονται περίπου 32 εκατομμύρια τόνοι παραπροϊόντων ψαριών σε παγκόσμιο επίπεδο, μεγάλο μέρος των οποίων περιέχει χρήσιμα βιοδραστικά συστατικά όπως ω-3 λιπαρά οξέα, κολλαγόνο, χιτίνη, πρωτεΐνες και πεπτιδία (Olsen 2014).



Εικόνα 1.3: Διαφορετικά παραπροϊόντα λαβρακιού τα οποία αφαιρούνται κατά την διαδικασία της φιλετοποίησης και πιθανοί τρόποι αξιοποίησής τους.

1.5 Χρήσεις παραπροϊόντων ψαριών

Τα παραπροϊόντα που παράγει η βιομηχανία ιχθυηρών κατά την επεξεργασία, δημιουργούν ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα το οποίο μπορεί να αντιμετωπιστεί μέσω της χρήσης τους για την παραγωγή προϊόντων από αυτά με σκοπό τη σημαντική μείωση τους. Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι αξιοποίησης των παραπροϊόντων των ιχθυηρών είναι η παραγωγή ζωοτροφών, η παρασκευή λιπασμάτων και η χρήση τους ως βιομάζα για την παραγωγή βιοκαυσίμων (Galvez et al., 2013). Τα υποπροϊόντα ψαριών μπορούν να αξιοποιηθούν και από την βιομηχανία τροφίμων για την παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως είναι το ιχθυέλαιο, η απομόνωση κολλαγόνου και η παρασκευή ζελατίνης, η παραλαβή φυσικών χρωστικών ουσιών (καροτενοειδή) και η απομόνωση πρωτεϊνών (S. Arvanitoyannis et al. 2008)

1.5.1 Κολλαγόνο - Ζελατίνη

Το κολλαγόνο είναι η κύρια δομική πρωτεΐνη των συνδέσμων των οστών. Όλα τα θηλαστικά έχουν ποσότητες κολλαγόνου οι οποίες αντιστοιχούν στο 25% με 35% του πρωτεϊνικού περιεχομένου του σώματος. Σε βιομηχανικό επίπεδο παράγεται από τα οστά και το δέρμα των χοίρων και των βοοειδών, όμως έχει αποδειχθεί ότι οι θαλάσσιοι οργανισμοί όπως τα ιχθυηρά, τα μαλάκια, οι αχινοί και οι μέδουσες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή κολλαγόνου (Muyonga, 2004). Η εκχύλιση του από τα οστά, τα λέπια, το δέρμα και τα πτερύγια των θαλάσσιων οργανισμών μπορεί να γίνει με την χρήση ενός ισχυρού οξέος (υδροχλωρικό οξύ) για την παραλαβή του αποκαλούμενου διαλυτού σε οξύ κολλαγόνου. (Sripriya & Kumar, 2015). Το κολλαγόνο που εκχυλίζεται από ιχθυηρά και μαλάκια, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για:

- την παραγωγή ζελατίνης μέσα από όξινη ή αλκαλική υδρόλυση του κολλαγόνου,
- την παρασκευή βιοϊατρικής υδρογέλης,
- την δημιουργία συνθετικών ικριωμάτων με σκοπό την θεραπεία τραυματισμένων χόνδρων

1.5.2 Πεπτίδια - πρωτεϊνικά συμπυκνώματα

Πρωτεϊνικά συμπυκνώματα και καθαρά πεπτίδια μπορούν να απομονωθούν από πολλά διαφορετικά είδη ιχθυηρών, καθώς και από τα παραπροϊόντα τους (Kim and Wijesekara 2010). Η παραλαβή τους μπορεί να πραγματοποιηθεί με αλκαλική ή όξινη εκχύλιση, με ζύμωση ή με ενζυματική υδρόλυση, ενώ ο διαχωρισμός τους γίνεται με την διαδικασία της υπερδιήθησης, ώστε να διαχωριστούν τα πεπτίδια βάση του μοριακού τους βάρους. Τα πρωτεϊνικά συμπυκνώματα ιχθυηρών χαρακτηρίζονται από μεγάλη θρεπτική αξία, αντιμικροβιακές, αντιοξειδωτικές και αντιβακτηριακές ιδιότητες, και την ικανότητα μείωσης της υπέρτασης και προστασίας του νευρικού συστήματος (Abuine, et al 2019).

1.5.3 Χιτίνη

Η χιτίνη είναι ένας πολυσακχαρίτης ο οποίος αποτελεί ένα αμιδικό παράγωγο της γλυκόζης. Μαζί με την κυτταρίνη είναι ο πιο άφθονος πολυσακχαρίτης που υπάρχει στο περιβάλλον. Με βάση την διάταξη των αλυσίδων της η χιτίνη έχει τρεις διαφορετικές μορφές οι οποίες περιέχουν διαφορετικές βιοδραστικές ιδιότητες. Κύρια πηγή της είναι τα αρθρόποδα και πιο συγκεκριμένα τα καρκινοειδή και τα έντομα, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι και τα λέπια των ψαριών είναι πλούσια σε χιτίνη (Shahidi et al., 2019). Η διαδικασία απομόνωσης της αποτελείται συνοπτικά από τα εξής βήματα: ξήρανση της πρώτης ύλης, διαβροχή του αποξηραμένου δείγματος, έκπλυση του δείγματος αρχικά με οξύ και έπειτα με απιονισμένο νερό και τέλος την απομάκρυνση των μετάλλων και των πρωτεϊνών για τον καθαρισμό του τελικού προϊόντος.

Η χιτίνη που απομονώνεται από τα λέπια των ψαριών μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χιτοζάνης και υλικού συσκευασίας τροφίμων, ως σταθεροποιητικό χρωστικών ουσιών και ως πρόσθετο/συντηρητικό στα τρόφιμα λόγω των αντιμικροβιακών ιδιοτήτων της (Deng et al. 2020)

1.5.4 Ένζυμα

Η μελέτη των υδρόβιων οργανισμών έχει οδηγήσει στην ανακάλυψη πολλών νέων ενζύμων με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά (Venugopal, 2016). Τα ένζυμα αυτά βρίσκονται στα εντόσθια των ιχθυηρών και ανήκουν σε δύο κατηγορίες :

- Τις πρωτεάσες (ένζυμα που καταλύουν την υδρολυση των πεπτιδικών δεσμών)
- Τις λιπάσες (ένζυμα που καταλύουν την υδρολυση των εστερικών δεσμών)

Οι κυριότερες μέθοδοι παραλαβής των ενζύμων από τα εντόσθια των ιχθυηρών είναι η καθίζηση με άλατα, η υπερδιήθηση και η ισοηλεκτρική διαλυτοποίηση. Τα ένζυμα των υδρόβιων οργανισμών συνδέονται άμεσα με την αξιοποίηση των πρωτεάσεων και των λιπάσεων με σκοπό την χρήση τους σε αντιδράσεις μετεστεροποίησης, για υδρόλυση πολυακόρεστων λιπαρών οξέων, για την ενίσχυση της θερμοσταθερότητας των προϊόντων, την αύξηση σταθερότητας των πρωτεϊνών μέσω σχηματισμού δισουλφιδικών δεσμών (Ahmad et al. 2010).

1.5.5 Ιχθυέλαιο

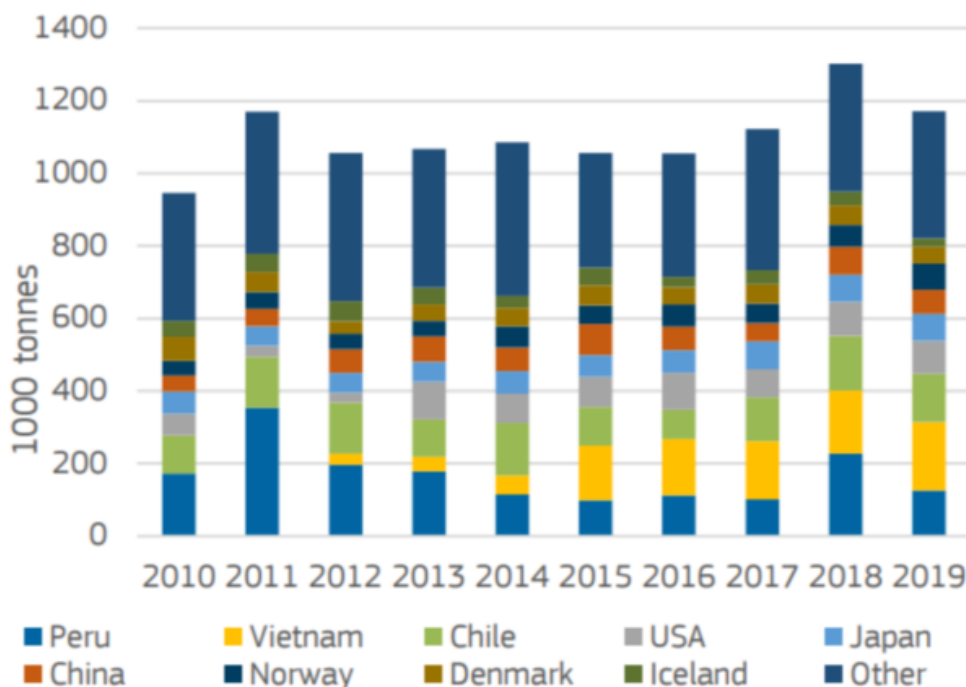
Το ιχθυέλαιο είναι το έλαιο που αποτελείται από μονοακόρεστα και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα των ιχθυηρών. Το μεγάλο ενδιαφέρον για τα ιχθυέλαια οφείλεται στα αυξημένα ποσοστά τους σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα και πιο συγκεκριμένα στα ποσοστά τους σε ω-3 λιπαρά οξέα όπως είναι το Εικοσιδυοεξαενοϊκό οξύ (DHA) και Εικοσιπεντανοϊκό οξύ (EPA). Τα παραπροϊόντα της βιομηχανίας ιχθυηρών φτάνουν έως και το 70% του βάρους του ιχθύος και αποτελούνται από τα εντόσθια, το κεφάλι, τα κόκκαλα, την ουρά και τα πτερύγια, τα οποία μπορεί να περιέχουν έως και 30% περιεκτικότητα σε ιχθυέλαιο (Jittreotch et al. 2006). Η εξαγωγή του ιχθυελαίου γίνεται κυρίως μέσω της εκχύλισης με οργανικούς διαλύτες, όμως έχουν δοκιμαστεί και άλλες πιο πράσινες μέθοδοι εκχύλισης όπως είναι: εκχύλιση με

υπερκρίσιμα ρευστά, η εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα, η υγρή εκθλιψη και η ενζυματική υδρόλυση με αλκαλάσες (Khoddami et al., 2012) οι οποίες θα αναφερθούν πιο αναλυτικά στο κεφάλαιο 3.

2. Ιχθυέλαια

2.1 Εισαγωγή

Οι κύριες χρήσεις για τα παραπροϊόντα της βιομηχανίας ιχθυερών είναι η παρασκευή ιχθυαλεύρων και ιχθυελαίου. Το ιχθυέλαιο είναι μια πλούσια πηγή πολυακόρεστων ω-3 λιπαρών οξέων η οποία περιλαμβάνει τα απαραίτητα για των οργανισμό λιπαρά οξέα : εικοσαπεντανοϊκό οξύ EPA και εικοσιδυεξανοϊκό οξύ DHA (Swanson et al., 2012). Λόγω της υψηλής τους περιεκτικότητας σε ω-3 λιπαρά οξέα, η προσθήκη των ιχθυελαίων στην διατροφή παρέχει πολλά ευεργετικά αποτελέσματα στην ανθρώπινη υγεία όπως είναι η μείωση του κινδύνου για καρδιαγγειακές παθήσεις, του καρκίνου και του διαβήτη καθώς και η διασφάλιση της σωστής λειτουργίας του νευρικού και του ανοσοποιητικού συστήματος (Ciriminna et al., 2017). Η παγκόσμια παραγωγή σε ιχθυέλαιο ανερχόταν το 2019 στους 1.2 εκατομμύρια τόνους, με τις κυριότερες χώρες παραγωγούς όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 2.1 να είναι το Περού, το Βιετναμ, η Χιλή, η Η.Π.Α. και η Ιαπωνία. Το μεγαλύτερο μέρος της ετήσιας παραγωγής σε ιχθυέλαιο προκύπτει από την εκχύλιση λιπαρών οξέων από τους 25 με 30 εκατομμύρια τόνους παραπροϊόντων που δημιουργεί ετησίως η βιομηχανία ιχθυερών κατά τα στάδια της απεντέρωσης και της φιλετοποίησης των ψαριών, ενώ μικρότερες ποσότητες ιχθυελαίου εκχυλίζονται από μικρά λιπαρά ψάρια τα οποία εκτρέφονται με σκοπό την παραγωγή ω-3 λιπαρών οξέων (Rizliya Mendis et al., 2014)



Διάγραμμα 2.1: Παγκόσμια παραγωγή ιχθυελαίου σε τόνους από το 2010 μέχρι το 2019 (πηγή IFFO)

2.2 Λιπίδια

Τα λιπίδια είναι τα υδρόφοβα δομικά συστατικά των κυτταρικών μεμβρανών. Το μεγαλύτερο μέρος τους ανήκει στην κατηγορία των ακυλολιπιδίων και προκύπτει από την αντίδραση των λιπαρών οξέων με την γλυκερόλη. Λόγω του μεγάλου μεγέθους τους δεν μπορούν να διαλυθούν στο νερό, αλλά μπορούν να διαλυθούν από οργανικούς διαλύτες (Belitz, Grosch, & Schieberle., 2020). Αυτή η ικανότητά τους, επιτρέπει την εύκολη διαλογή τους από διαλύματα πρωτεϊνών και υδατανθράκων. Ανάλογα με την φυσική κατάσταση στην οποία βρίσκονται ονομάζονται έλαια αν είναι σε υγρή κατάσταση ή λίπη αν είναι σε στερεή κατάσταση (Υ. Moradi et al 2011).

Τα λιπίδια μπορούν να χωριστούν σε απλά, σύνθετα ή παράγωγα (Τζιά, Ταούκης, 2020) :

- 1) Απλά λιπίδια: τριγλυκερίδια ή λιπαρά σώματα και κηροί
- 2) Σύνθετα λιπίδια: φωσφολιπίδια ή φωσφατίδια, γλυκολιπίδια ή σεροβροζίδια, άλλα σύνθετα λιπίδια
- 3) Παράγωγα λιπίδια: λιπαρά οξέα, αλκοόλες, υδρογονάνθρακες, λιποδιαλυτές βιταμίνες και στεροειδή ορμόνες

2.3 Λιπαρά οξέα των ιχθυερών

Τα λιπαρά οξέα είναι καρβοξυλικά οξέα τα οποία δημιουργούνται μαζί με γλυκερόλη κατά την υδρολυση των ακυλολιπιδίων (Πίνακας 2.1) . Η σύνθεση τους πραγματοποιείται στο κυτταρόπλασμα των ζωικών οργανισμών ή στους χλωροπλάστες των φυτικών οργανισμών. Τα λιπαρά οξέα ταξινομούνται με βάση τον βαθμό κορεσμού τους σε (H. Mohammed et al 2017) :

- Κορεσμένα λιπαρά οξέα
- Μονοακόρεστα λιπαρά οξέα
- Πολυακόρεστα λιπαρά οξέα

Αν δεν ενωθούν με άλλα μόρια, όπως για παράδειγμα είναι η γλυκερόλη για τον σχηματισμό των τριγλυκεριδίων ονομάζονται, ελεύθερα λιπαρά οξέα, διαφορετικά θεωρούνται σύνθετα λιπαρά. Κατά την α- και β- οξειδωση τους από τους μικροοργανισμούς απελευθερώνουν μεγάλες ποσότητες ενέργειας και για αυτό θεωρούνται ως μια βασική πηγή ενέργειας του οργανισμού (Belitz, Grosch, & Schieberle, 2020) (Zhang et al., 2020).

Πίνακας 2.1: Τα κύρια λιπαρά οξέα των ιχθυελαίων

Λιπαρό οξύ	Αριθμός ατόμων άνθρακα	Αριθμός διπλών δεσμών
Μυριστικό οξύ	14	0
Παλμιτικό οξύ	16	0
Ελαϊκό οξύ	18	1
Λινελαϊκό οξύ	18	2
EPA	20	5
DHA	22	6

2.4 Κορεσμένα λιπαρά οξέα

Τα κορεσμένα λιπαρά οξέα είναι τα πιο απλά λιπαρά οξέα καθώς αποτελούνται από μια ευθεία αλυσίδα η οποία έχει μόνο απλούς δεσμούς και τελειώνει σε μια καρβοξυλική ομάδα. Τα περισσότερα κορεσμένα λιπαρά οξέα έχουν από 12 έως και 24 άνθρακες. Η κύρια διατροφική τους πηγή είναι το κόκκινο κρέας, τα πουλερικά, τα πλούσια σε λιπαρά γαλακτοκομικά και τα περισσότερα ζωικά προϊόντα. Η μεγάλη συγκέντρωση των κορεσμένων λιπαρών οξέων μέσα στον οργανισμό οδηγεί στην αύξηση της συγκέντρωσης της ολικής και της LDL χοληστερόλης του οργανισμού, το οποίο μπορεί να οδηγήσει στην εμφάνιση καρδιολογικών προβλημάτων (Katan et al., 2003; Povey 2016).

Τα πιο διαδεδομένα κορεσμένα λιπαρά οξέα είναι :

- Το στεατικό οξύ
- Το παλμιτικό οξύ
- Το μυριστικό οξύ

2.4.1 Στεατικό οξύ (C18:0)

Το στεατικό οξύ είναι ένα από τα πιο κοινά κορεσμένα λιπαρά οξέα του ζωικού λίπους. Αποτελείται από μια αλυσίδα 18 ατόμων άνθρακα η οποία δημιουργείται κατά την υδρόλυση των τριγλυκεριδίων σε υψηλή θερμοκρασία. Η πιο συχνή του χρήση είναι για την παρασκευή σαπουνιών, απορρυπαντικών και καλλυντικών εξαιτίας της μαλακτικής του ικανότητας (Zhen et al., 2015)

2.4.2 Παλμιτικό οξύ (C16:0)

Το παλμιτικό οξύ είναι το πιο κοινό κορεσμένο λιπαρό οξύ όλων των ζωικών οργανισμών. Αυτό συμβαίνει επειδή οι υδρογονάνθρακες του οργανισμού που δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα από το σώμα, μετατρέπονται σε παλμιτικό οξύ. Σε βιομηχανικό επίπεδο το παλμιτικό οξύ παρασκευάζεται από την σαπωνοποίηση του φοινικελαίου και χρησιμοποιείται κυρίως για την δημιουργία των παλμιτικών αλάτων, όπως είναι το παλμιτικό νάτριο το οποίο προκύπτει από την αντίδραση του παλμιτικού οξέος με το υδροξείδιο του νατρίου (Chowdhury et al., 2016).

2.4.3 Μυριστικό οξύ (C14:0)

Το μυριστικό οξύ είναι ένα κορεσμένο λιπαρό οξύ το οποίο βρίσκεται σε μεγάλο εύρος ζωικών και φυτικών λιπών, αλλά είναι πιο κοινό στο λίπος του γάλακτος. Για πρώτη φορά απομονώθηκε από το μοσχοκάρυδο από το οποίο πήρε και την ονομασία του. Οι μεγαλύτερες ποσότητες από το μυριστικό οξύ χρησιμοποιούνται για την παρασκευή σαπουνιών, καλλυντικών και αντιφριστικών παραγόντων στην βιομηχανία τροφίμων (Talbot, 2011).

2.5 Ακόρεστα Λιπαρά Οξέα

Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα είναι τα λιπαρά οξέα τα οποία περιέχουν έναν ή περισσότερους διπλούς δεσμούς ανάμεσα σε δύο άτομα άνθρακα. Ανάλογα με τον αριθμό των διπλών δεσμών χωρίζονται σε δύο μεγάλες υποκατηγορίες (Simopoulos, 2005):

- Τα μονοακόρεστα λιπαρά οξέα
- Τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα

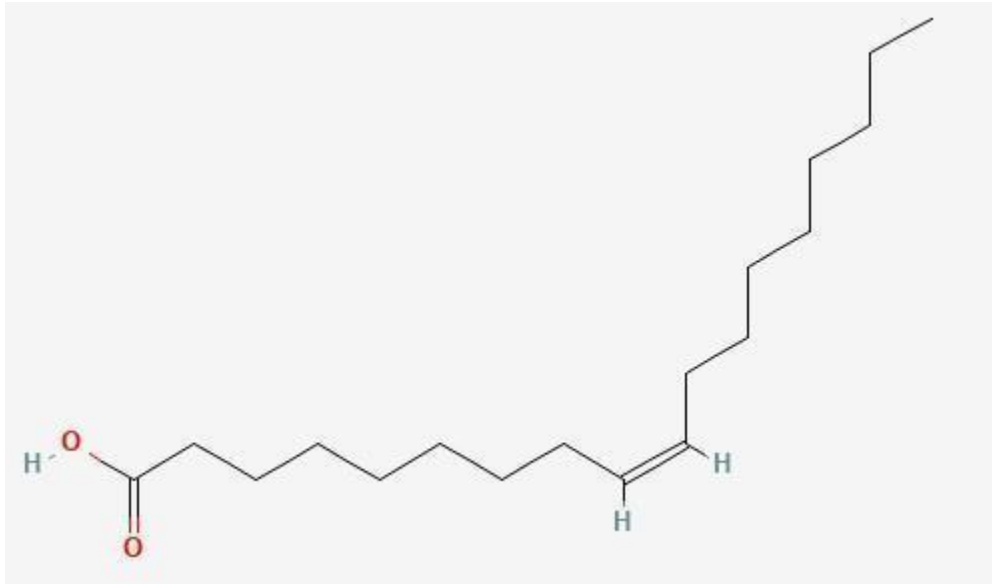
Στα λιπαρά σώματα, τα ακόρεστα λιπαρά οξέα που απαντώνται πιο συχνά, βρίσκονται υπό τη μορφή cis- (με λίγες εξαιρέσεις). Τα cis ισομερή επικρατούν σε όλα τα εδώδιμα λίπη και έλαια, ενώ τα trans ισομερή βρίσκονται σε μικρές ποσότητες σε λίπη που προέρχονται από τα μηρυκαστικά. Τα λιπαρά οξέα trans μορφής ενδέχεται να σχηματιστούν κατά τη θέρμανση των ελαίων σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (θερμικός πολυμερισμός κατά το τηγάνισμα ή κατά την υδρογόνωση λιπαρών) και έχει αποδειχθεί ότι είναι επιβλαβή για την υγεία. Η αύξηση του αριθμού των διπλών δεσμών οδηγεί και στην αύξηση της δραστηριότητας του μορίου (Powell et al., 2020).

2.5.1 Μονοακόρεστα λιπαρά οξέα

Τα μονοακόρεστα λιπαρά οξέα ή MUFA (Monounsaturated fatty acids) είναι τα λιπαρά οξέα που έχουν μόνο ένα διπλό δεσμό ανάμεσα σε δύο άτομα άνθρακα. Το μεγαλύτερο ποσοστό των μονοακόρεστων λιπαρών οξέων έχει έναν cis διπλό δεσμό. Τα πιο γνωστά cis MUFA είναι το ελαϊκό οξύ το οποίο αποτελεί το 90% όλων των μονοακόρεστων λιπαρών οξέων και το παλμιτολεϊκό οξύ (C16:1, ω-7). Αντίστοιχα το πιο γνωστό trans MUFA είναι το trans-ελαϊκό οξύ ή ελαϊδικό οξύ (elaidic acid)(Schwingshackl, & Hoffmann, 2014).

2.5.1.1 Ελαϊκό οξύ (C18:1)

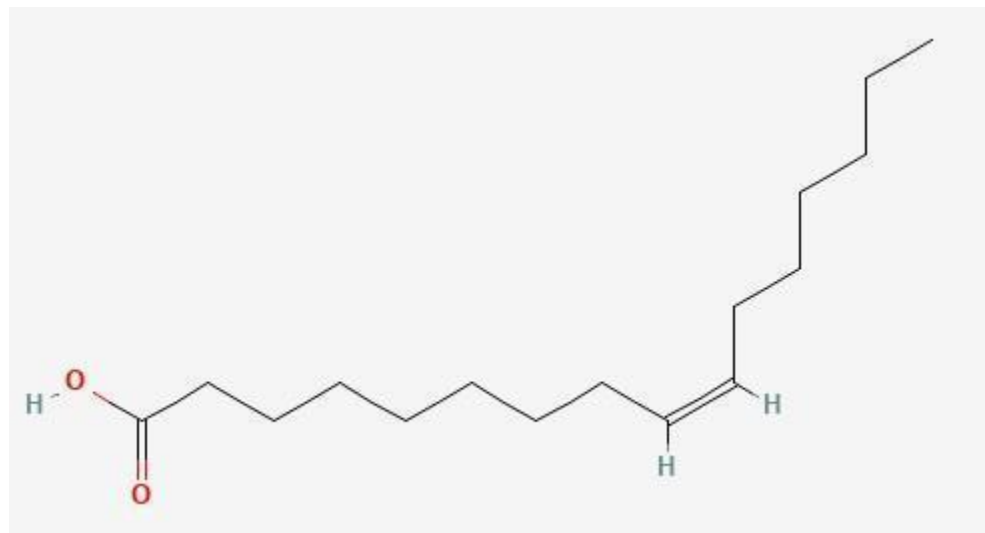
Το ελαϊκό οξύ (Εικόνα 2.1) είναι ένα μονοακόρεστο ω-9 λιπαρό οξύ το οποίο βρίσκεται στα περισσότερα φυτικά έλαια, και αποτελεί το 50% έως και το 75% του ελαιολάδου. Θεωρείται ως ένα από τα πιο υγιεινά μονοακόρεστα λιπαρά οξέα και για αυτό χρησιμοποιείται ιδιαίτερα έναντι των ζωικών λιπών που περιέχουν πολλά κορεσμένα λιπαρά οξέα (Choi, et al., 2010).



Εικόνα 2.1: Χημική δομή του ελαϊκού οξέος

2.5.1.2 Παλμιτολεϊκό οξύ (C16:1)

Το παλμιτολεϊκό οξύ (Εικόνα 2.2) είναι ένα μονοακόρεστο ω-7 λιπαρό οξύ το οποίο είναι το δεύτερο πιο σύνηθες MUFA μετά από το ελαϊκό οξύ. Βρίσκεται κυρίως σε φυτικούς και θαλάσσιους οργανισμούς. Θεωρείται ότι παρουσιάζει ισχυρές αντιθρομβωτικές και αντιφλεγμονώδης ικανότητες, καθώς και ότι βελτιώνει την ευαισθησία του οργανισμού στην ινσουλίνη (Parveez, et al., 2012)



Εικόνα 2.2 : Χημική δομή του παλμιτολεϊκού οξέος

2.5.2 Πολυακόρεστα λιπαρά οξέα

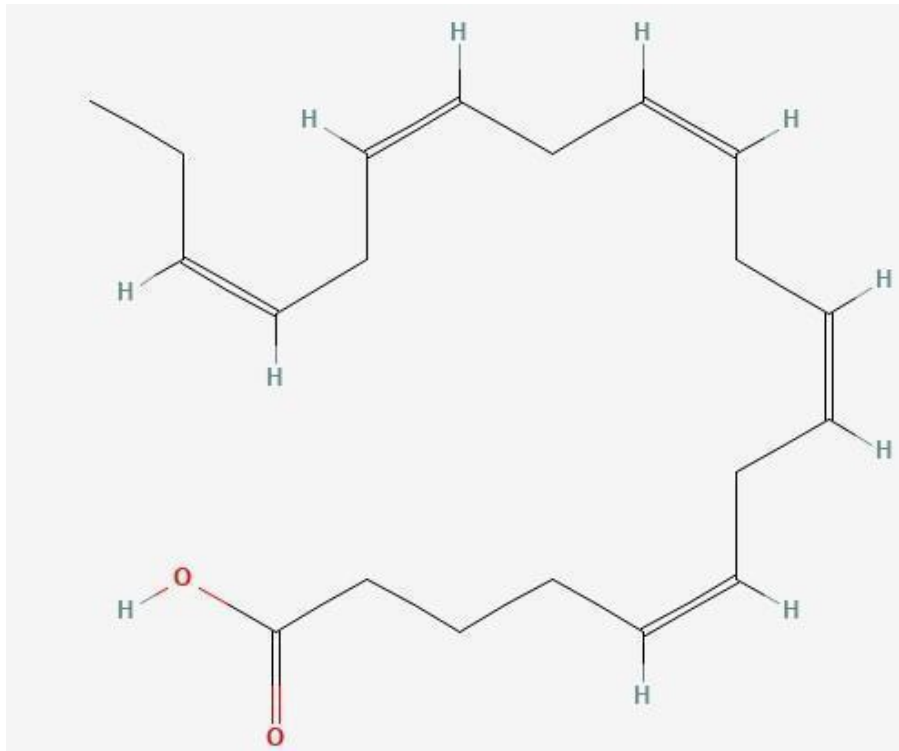
Τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (polyunsaturated fatty acids) ή αλλιώς PUFA είναι τα λιπαρά οξέα που έχουν δύο ή περισσότερους διπλούς δεσμούς ανάμεσα σε δύο άτομα άνθρακα. Χωρίζονται στα ω-3 και ω-6 λιπαρά οξέα με βάση τη θέση του διπλού δεσμού που βρίσκεται πιο μακριά από την καρβοξυλική ομάδα (Minihane, 2006). Αποτελούν τα βασικά συστατικά της κυτταρικής μεμβράνης και ελέγχουν την ρευστότητα και την διαπερατότητα της. Όλα τα ω-3 και ω-6 πολυακόρεστα λιπαρά οξέα μπορούν να δημιουργηθούν από τον ανθρώπινο οργανισμό, με εξαίρεση το α-λινολενικό οξύ ή ALA και το λινελαϊκό οξύ, τα οποία πρέπει να ληφθούν από τον οργανισμό μέσω της διατροφής του. Έχει αποδειχθεί ότι τα ω-3 και τα ω-6 λιπαρά οξέα πρέπει να βρίσκονται μέσα στον οργανισμό σε μια αναλογία της τάξης 2 προς 1, όμως στην πραγματικότητα λόγω των σύγχρονων διατροφικών συνηθειών βρίσκονται σε αναλογία η οποία μπορεί να είναι και μέχρι 1 προς 14 (Aslan & Aslan, 2017).

2.5.2.1 ω-3 πολυακόρεστα λιπαρά οξέα

Τα ω-3 λιπαρά οξέα είναι τα απαραίτητα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα τα οποία έχουν ένα διπλό δεσμό ανάμεσα στο τρίτο και τον τέταρτο άνθρακα, ξεκινώντας από το μεθυλικό άκρο της ένωσης. Τα πιο γνωστά και σημαντικά ω-3 λιπαρά οξέα είναι το α-λινολενικό οξύ το οποίο δεν μπορεί να συντεθεί από τον ανθρώπινο οργανισμό, το εικοσιπεντανοϊκό οξύ (EPA) και το εικοσιδυοεξαενοϊκό οξύ (DHA). Το DHA μπορεί να δημιουργηθεί μέσα στον οργανισμό με χρήση του EPA ως πρώτη ύλη και αντίστοιχα το EPA μπορεί να δημιουργηθεί με χρήση του α-λινολενικού οξέος, αλλά αυτή η αντίδραση πραγματοποιείται σε πολύ μικρό ποσοστό (Namal Senanayake, 2013). Το πολύ μεγάλο ενδιαφέρον που έχει δημιουργηθεί για τα ω-3 λιπαρά οξέα οφείλεται στα πολλά οφέλη για την υγεία που εμφανίζει η κατανάλωση τους μέσω της διατροφής. Σύμφωνα με έρευνες τα ω-3 λιπαρά οξέα παρουσιάζουν οφέλη στην υγεία, βελτιώνοντας την όραση, βοηθώντας στην ανάπτυξη του εγκεφάλου σε νεαρά άτομα, μειώνοντας το ρίσκο καρδιακών προβλημάτων (υψηλή πίεση, η ταχυπαλμία και θρόμβοι του αίματος), μειώνοντας το λίπος στο συκώτι, και μειώνοντας το μεταβολικό σύνδρομο καθώς επίσης παρουσιάζουν αντιφλεγμονώδη δράση (Chandola et al., 2014).

2.5.1.1.1 Εικοσιπεντανοϊκό οξύ - EPA (Eicosapentaenoic acid, C20:5)

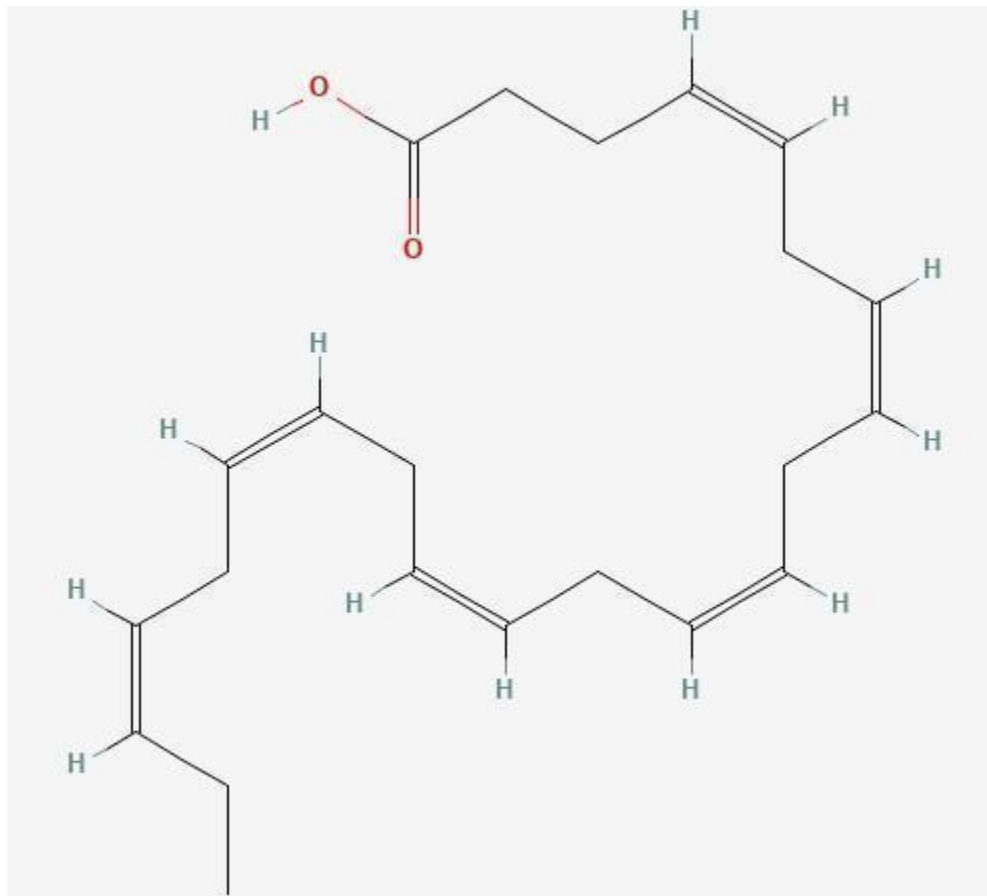
Το EPA (Εικόνα 2.3) είναι ένα απαραίτητο για τον οργανισμό ω-3 πολυακόρεστο λιπαρό οξύ, το οποίο λειτουργεί ως ο πρόδρομος του εικοσιπεντανοϋλο αιθανολαμίδιο EPEA (eicosapentaenoyl ethanolamide). Οι κύριες πηγές του είναι οι θαλάσσιοι οργανισμοί, τα ιχθυέλαια τους και τα μικροφύκη. Παρόλο που τα περισσότερα μικροφύκη περιέχουν ικανοποιητικά ποσοστά σε EPA, το EPA δεν αποτελεί το κύριο πολυακόρεστο λιπαρό οξύ των μικροφυκών (Block, et al., 2012). Έρευνες έχουν δείξει ότι υπάρχει μια σχέση ανάμεσα στην κατανάλωση συμπληρωμάτων διατροφής πλούσια σε EPA και την μείωση των επιπέδων τριγλυκεριδίων και χοληστερόλης στο πλάσμα του αίματος του ανθρώπινου οργανισμού (Ratledge, 2017)



Εικόνα 2.3: Χημική δομή του Εικοσιπεντανοϊκού οξύ (EPA)

2.5.1.1.2 Εικοσιδυοεξανοϊκό οξύ – DHA (Docosahexaenoic Acid) C22:6

Το DHA (Εικόνα 2.4) είναι ένα πολυακόρεστο ω-3 λιπαρό οξύ με 22 άτομα άνθρακα και 6 cis διπλούς δεσμούς άνθρακα. Αποτελεί το κύριο δομικό λιπαρό οξύ του αμφιβληστροειδή του ανθρώπινου ματιού σε ποσοστό 60% και του εγκεφαλικού φλοιού σε ποσοστό 40% (K. Gregory-Evans et al., 2013). Επιπλέον βρίσκεται σε μεγάλο ποσοστό στα κύτταρα του δέρματος και στα σπερματοζώαρια. Στους χερσαίους οργανισμούς το DHA λαμβάνεται μέσω της κατανάλωσης λιπαρών ψαριών και των ιχθυελαίων τους ή μπορεί να δημιουργηθεί από τον οργανισμό σε πολύ μικρές ποσότητες με χρήση του EPA ως πρώτη ύλη. Σε βιομηχανική κλίμακα το DHA παραλαμβάνεται από την μικροφύκη *Cryptocodinium cohnii* στην οποία το DHA δημιουργείται μέσω πολλαπλών αντιδράσεων αποκορεσμού και επιμήκυνσης του αλινολενικού οξέος (Rahimi, et al., 2016).



Εικόνα 2.4: Χημική δομή του Εικοσιδυοεξανοϊκού οξέος (DHA)

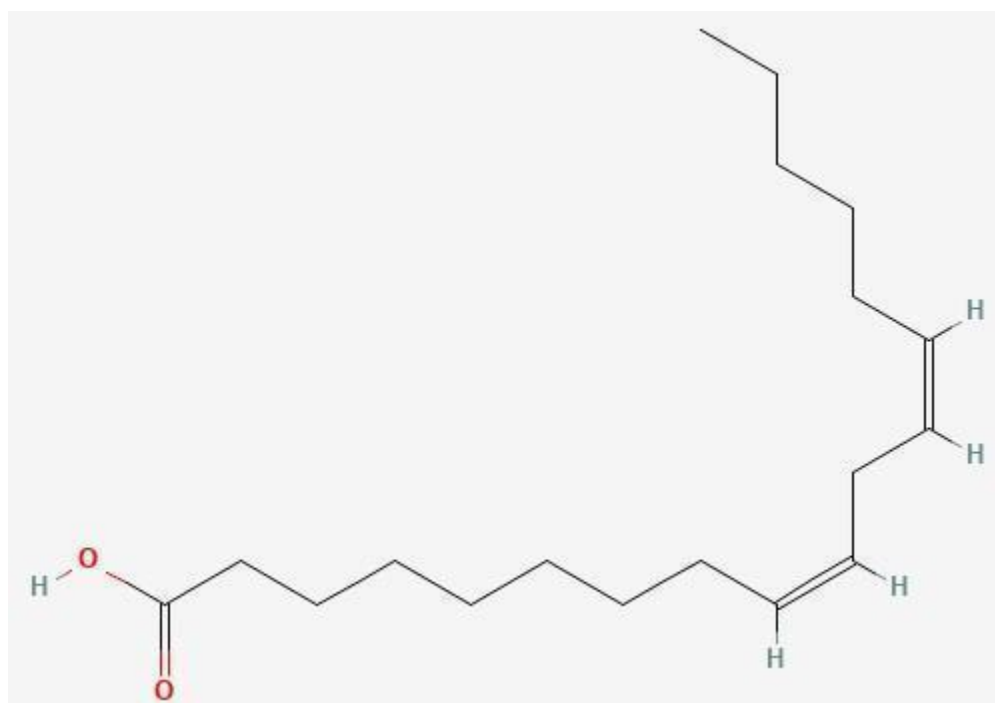
2.5.2.2 ω-6 πολυακόρεστα λιπαρά οξέα

Τα ω-6 πολυακόρεστα λιπαρά οξέα έχουν διπλό δεσμό ανάμεσα στο έκτο και το έβδομο άτομο άνθρακα, θεωρώντας ως αρχή το μεθυλικό άκρο της ένωσης. Τα πιο σημαντικά πολυακόρεστα ω-6 λιπαρά οξέα είναι το λινολεϊκό οξύ (ALA) (C18:3, ω-6), και το αραχιδονικό οξύ (C20:4) (Mori & Hodgson, 2013). Οι κύριες πηγές τους είναι τα σπορέλαια, τα αυγά και τα πουλερικά. Για να έχουν ωφέλιμη δράση στον ανθρώπινο οργανισμό, πρέπει να καταναλώνονται σε κατάλληλη αναλογία από 1:1 έως 1:2 με τα ω-3 πολυακόρεστα λιπαρά οξέα. Ωστόσο, οι σύγχρονες διατροφικές τάσεις έχουν οδηγήσει στην υπερκατανάλωση των ω-6 λιπαρών οξέων με αποτέλεσμα την εμφάνιση αρνητικών επιπτώσεων στην υγεία του ανθρώπου (Patterson et al., 2012).

2.5.2.2.1 Λινελαϊκό οξύ (C18:2)

Το λινελαϊκό οξύ (Εικόνα 2.5) είναι το πιο σημαντικό ω-6 πολυακόρεστο λιπαρό οξύ, και μαζί με το α-λινολενικό οξύ, είναι τα μόνα PUFA τα οποία δεν μπορεί να τα συνθέσει ο ανθρώπινος οργανισμός. Ανήκουν στην κατηγορία των απαραίτητων λιπαρών οξέων (essential fatty acid, EFA) και για αυτό πρέπει να λαμβάνονται μέσα από την διατροφή. Κύρια διατροφική πηγή του λινελαϊκού οξέος είναι τα σπορέλαια και ειδικά το ηλιέλαιο (Kenar et al., 2017). Παρόλο που

μικρή πρόσληψη λινελαϊκού οξέος της τάξης του 1% με 2% της ημερήσιας κατανάλωσης σε θερμίδες είναι απαραίτητη για την επιβίωση του οργανισμού, η σύγχρονη διατροφή έχει οδηγήσει σε κατανάλωση της τάξης του 10% των ημερήσιων θερμίδων. Η υπερκατανάλωση του λινελαϊκού οξέος έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση αρνητικών επιπτώσεων στην υγεία του ανθρώπου. Ο μεταβολισμός του λινελαϊκού οξέος οδηγεί στην δημιουργία απαραίτητων για τον οργανισμό ενώσεων, όπως είναι το γ-λινολενικό οξύ (GLA), το αραχιδονικό οξύ (AA), οι λιποξυγενάσες και οι κυκλοοξυγενάσες (Al-Khudairy, Flowres et al., 2015).



Εικόνα 2.5: Χημική δομή του λινελαϊκού οξέος

3. Εκχύλιση Λιπαρών

3.1 Ορισμός και κατηγορίες εκχύλισης

Η εκχύλιση είναι μια μέθοδος κατά την οποία ένα συστατικό διαλύεται και διαχωρίζεται από ένα σύστημα με τη χρήση υγρού διαλύτη. Η μέθοδος της εκχύλισης βασίζεται στη διαφορά της διαλυτότητας ανάμεσα στην εκχυλιζόμενη ουσία και όλες τις υπόλοιπες του μίγματος από τον διαλύτη που χρησιμοποιείται. Το προϊόν αυτής της διαδικασίας ονομάζεται εκχύλισμα και περιέχει την επιθυμητή ουσία καθώς και τον διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε και για αυτό απαιτείται ένα επιπλέον στάδιο διαχωρισμού τους (Berk, 2018).

Η διεργασία της εκχύλισης χωρίζεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες :

- Την εκχύλιση υγρού - υγρού στην οποία ένα διαλυμένο συστατικό εκχυλίζεται μέσα από ένα υγρό διάλυμα με χρήση ενός διαφορετικού διαλύτη. Το πιο γνωστό παράδειγμα χρήσης της εκχύλισης υγρού - υγρού στη βιομηχανία τροφίμων είναι ο διαχωρισμός των τερπενοειδών από τα αιθέρια έλαια με αιθανόλη.
- Την εκχύλιση στερεού - υγρού στην οποία το επιθυμητό συστατικό εκχυλίζεται μέσα από μια στερεή μήτρα με χρήση διαλύτη. Η εκχύλιση στερεού - υγρού βρίσκει εφαρμογή σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας τροφίμων, όπως είναι η ανάκτηση ελαίου από ελαιούχους σπόρους και η παραλαβή της ζάχαρης από το ζαχαροκάλαμο, όμως το πιο γνωστό παράδειγμα χρήσης της εκχύλισης στερεού - υγρού στην βιομηχανία τροφίμων είναι ο διαχωρισμός της καφεΐνης από τους κόκκους καφέ με χρήση οργανικών διαλυτών.

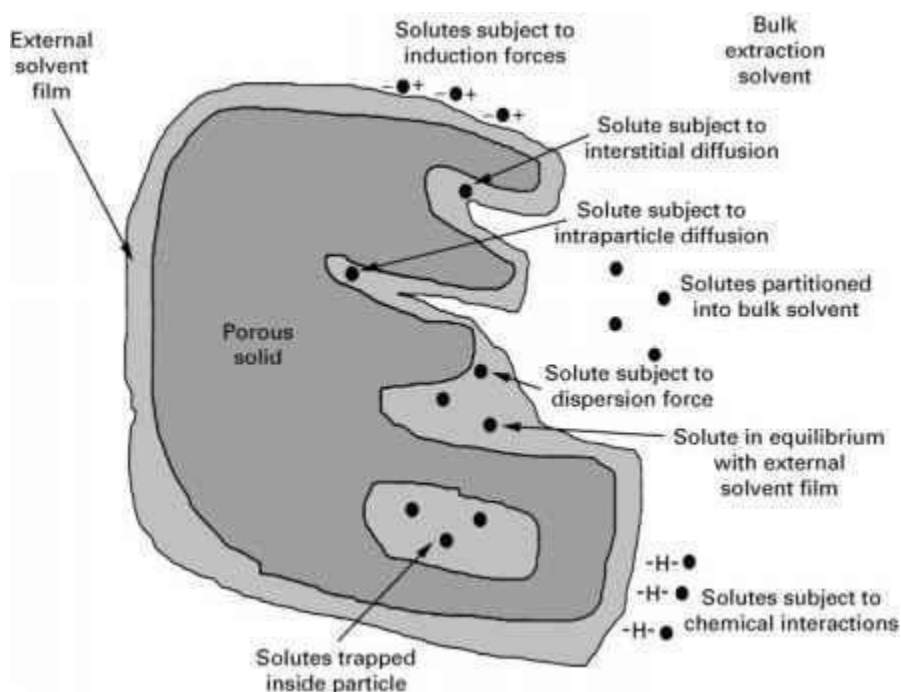
3.2 Εκχύλιση στερεού - υγρού με χρήση διαλυτών

Η διεξόδυση του διαλύτη στη στερεή μάζα της πρώτης ύλης και η παραλαβή των επιθυμητών ουσιών από αυτόν κατά τη διαδικασία εκχύλισης στερεού - υγρού (Εικόνα 3.1) μπορεί να χωριστεί στα ακόλουθα πέντε στάδια (Aguilera, 2003; Justino, 2014,):

- Εισροή του διαλύτη μέσα στην στερεή πρώτη ύλη.
- Διαλυτοποίηση των επιθυμητών συστατικών.
- Μετακίνηση των δεσμευμένων από τον διαλύτη συστατικών από το εσωτερικό του στερεού στην εξωτερική επιφάνειά του.
- Μεταφορά των δεσμευμένων από τον διαλύτη συστατικών από την επιφάνεια του στερεού στον κύριο όγκο του διαλύτη.
- Απομόνωση των εκχυλισμένων ενώσεων από τον κύριο όγκο του διαλύτη με χρήση κατάλληλης μεθόδου διαχωρισμού (π.χ. περιστροφικός εξατμιστήρας).

Η εκχύλιση στερεού - υγρού μπορεί να χωριστεί σε δύο μεγάλες κατηγορίες με βάση την μεθοδολογία η οποία ακολουθείται (α) στις συμβατικές και (β) μη συμβατικές-πράσινες μεθόδους εκχύλισης (C. Grosso et al. 2015).

- Συμβατικές μέθοδοι εκχύλισης
 - Εκχύλιση Soxhlet
 - Εκχύλιση με απλή ανάδευση
- Μη Συμβατικές πράσινες μέθοδοι εκχύλισης
 - Εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα
 - Εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους
 - Εκχύλιση υποβοηθούμενη από παλμικά ηλεκτρικά πεδία
 - Εκχύλιση υποβοηθούμενη από ένζυμα
 - Εκχύλιση υποβοηθούμενη από υψηλή υδροστατική πίεση
 - Εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά
 - Εκχύλιση με ευτηκτικούς διαλύτες



Εικόνα 3.1: Σχηματική απεικόνιση των χημικών και φυσικών μεταβολών που συμβαίνουν κατά την εκχύλιση ουσιών από στερεή μήτρα.

Η εκχύλιση με τη χρήση οργανικού διαλύτη όπως είναι το εξάνιο, η αιθανόλη, η ακετόνη και ο πετρελαϊκός αιθέρας είναι η πιο γνωστή συμβατική μέθοδος διαχωρισμού στην βιομηχανία τροφίμων καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε για την απομόνωση χρήσιμων βιοδραστικών συστατικών από μια στερεή μήτρα είτε για τον καθαρισμό ενός στερεού από ανεπιθύμητα συστατικά. Μερικά παραδείγματα χρήσης εκχύλισης στερεού - υγρού στην βιομηχανία τροφίμων είναι η αφαίρεση της καφεΐνης από τους κόκκους καφέ, η απομόνωση της ζάχαρης

από το ζαχαροκάλαμο και τα ζαχαρότευτλα, η ανάκτηση ελαίου (π.χ. πυρηνέλαιο) από τους ελαιούχους σπόρους, η παραλαβή πρωτεϊνικών συμπυκνωμάτων, φυτικών χρωστικών όπως τα καροτενοειδή, υδροκολλοειδών όπως το αραβικό κόμμι, αρωματικών ενώσεων, βιταμινών, αιθέριων ελαίων και πηκτίνης από εσπεριδοειδή (Liadakis, 2003).

3.3 Συμβατικές μέθοδοι εκχύλισης λιπαρών με χρήση διαλύτη

3.3.1 Εκχύλιση Soxhlet

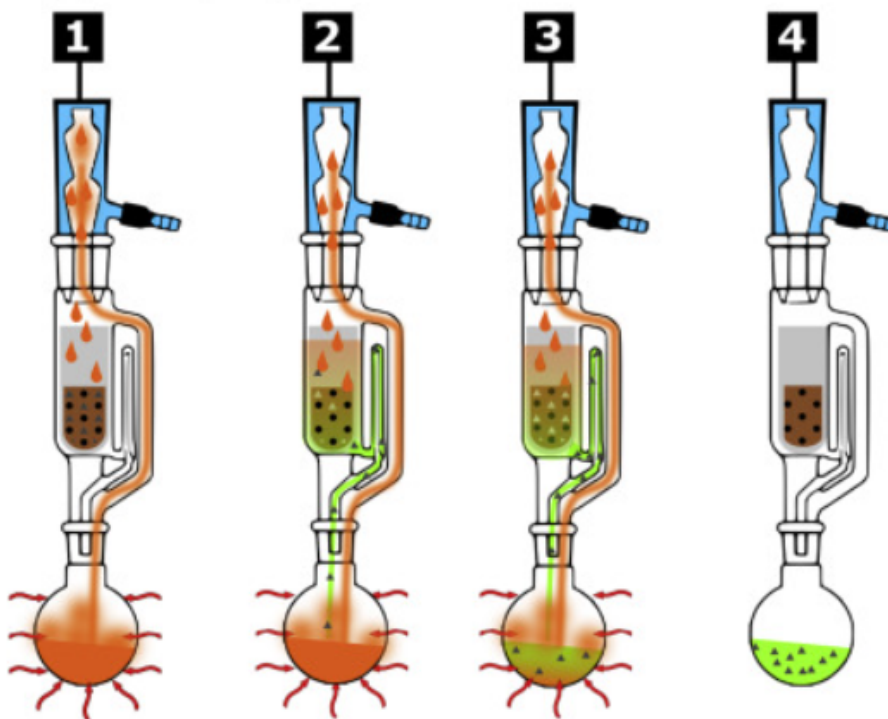
Η εκχύλιση Soxhlet είναι η πιο διαδεδομένη συμβατική μέθοδος εκχύλισης που χρησιμοποιείται σε εργαστηριακό επίπεδο. Στην εκχύλιση Soxhlet όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.3, ο επιλεγμένος διαλύτης τοποθετείται στη σφαιρική φιάλη ενώ το στερεό δείγμα τοποθετείται εντός δειγματοφορέα στον θάλαμο εκχύλισης. Με την αύξηση της θερμοκρασίας ο διαλύτης ατμοποιείται και ανεβαίνει μέχρι τον ψυκτήρα της συσκευής Soxhlet, όπου υγροποιείται ξανά και ρέει στον θάλαμο εκχύλισης που περιέχει το στερεό δείγμα. Όταν η στάθμη του διαλύτη φτάσει στο ύψος του σωλήνα αναρρόφησης, τότε ο διαλύτης μαζί με την εκχυλιζόμενη ουσία μετακινείται πάλι προς την σφαιρική φιάλη ώστε να ξεκινήσει ξανά ο κύκλος της εκχύλισης (Zyglis, Slominska, Namiesnik, 2012).

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου Soxhlet είναι η συνεχής ροή νέου καθαρού διαλύτη, οι σταθερές συνθήκες εκχύλισης και η ευκολία χρήσης της μεθόδου. Επιπλέον, το εκχύλισμα που παραλαμβάνεται από την μέθοδο Soxhlet είναι ήδη διαχωρισμένο από την στερεή πρώτη ύλη, με αποτέλεσμα να μην είναι απαραίτητο το βήμα της διήθησης.

Τα μειονεκτήματα της μεθόδου Soxhlet είναι η αδυναμία ανάδευσης της πρώτης ύλης, η μεγάλη χρονική διάρκεια της εκχύλισης και η παραμονή της πρώτης ύλης σε υψηλή θερμοκρασία για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα με αποτέλεσμα την πιθανή καταστροφή τυχόν θερμοευαίσθητων συστατικών του εκχυλίσματος

Μελέτες έχουν διεξαχθεί με σκοπό να τροποποιήσουν την συμβατική μέθοδο Soxhlet ώστε να αντιμετωπιστούν τα κύρια μειονεκτήματα της μεθόδου. Τέτοιες νέες βελτιωμένες τεχνικές εκχύλισης Soxhlet παρουσιάζονται παρακάτω (Castro et al 1998):

- 1) Αυτοματοποιημένη εκχύλιση Soxhlet
- 2) Εκχύλιση Soxhlet υποβοηθούμενη από μικροκύματα
- 3) Εκχύλιση Soxhlet υπό υψηλή υδροστατική πίεση
- 4) Εκχύλιση Soxhlet υποβοηθούμενη από υπερήχους
- 5) Εκχύλιση μέσω ρευστοποιημένης κλίνης

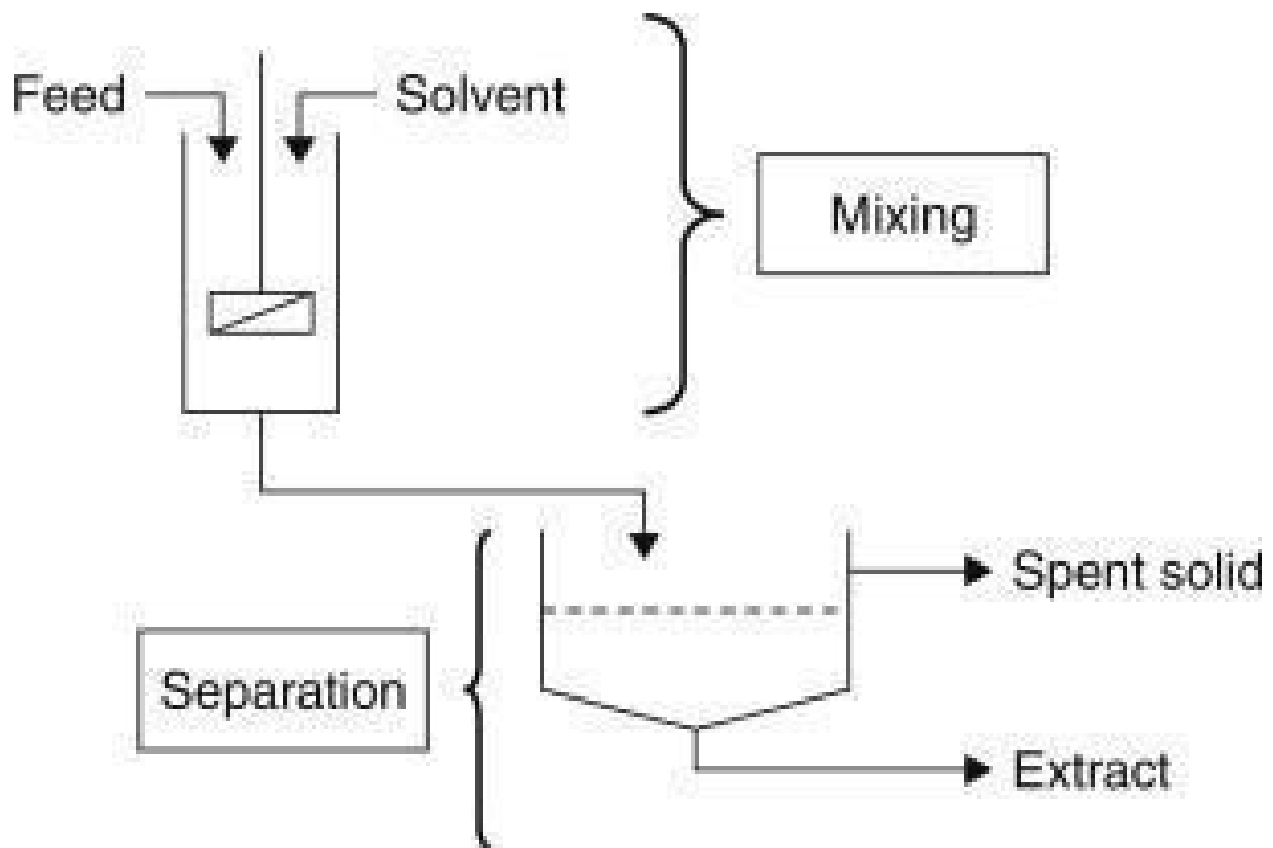


Εικόνα 3.3 : Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας Soxhlet : 1) Θέρμανση του διαλύτη υπό αναρροή 2) Συμπύκνωση του διαλύτη 3) Επανάληψη της διεργασίας 4) Ολοκλήρωση της διεργασίας (Wegglar et al., 2020)

3.3.2 Συμβατική εκχύλιση υπό ανάδευση

Η εκχύλιση με ανάδευση (Εικόνα 3.2) είναι η πιο απλή μέθοδος εκχύλισης λιπαρών οξέων , κατά την οποία η στερεά πρώτη ύλη διαβρέχεται από έναν οργανικό διαλύτη κατάλληλης πολικότητας. Η εκχύλιση με διαλύτη βασίζεται στη διάχυση της βιοδραστικής ουσίας από την πρώτη ύλη στο διαλύτη εκχύλισης. Ο βαθμός διάχυσης της βιοδραστικής ουσίας από τον οργανικό διαλύτη εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από παράγοντες όπως είναι ο ρυθμός ανάδευσης, η θερμοκρασία εκχύλισης, η αναλογία στερεού/διαλύτη και το μέγεθος των σωματιδίων της πρώτης ύλης (Azmir et al. 2013) .

Η συμβατική εκχύλιση όμως είναι μια χρονοβόρα μέθοδος η οποία χρειάζεται μεγάλες ποσότητες διαλύτη, ειδικά όταν απαιτείται μεγάλη αναλογία διαλύτη προς στερεά πρώτη ύλη. Επίσης, το στάδιο της διήθησης είναι απαραίτητο για τον διαχωρισμό της στερεής μήτρας από το προσλαμβανόμενο εκχύλισμα και εξαιτίας του σταδιακού κορεσμού του διαλύτη στις εκχυλιζόμενες ενώσεις παρατηρείται μια αρκετά γρήγορη μείωση του ρυθμού εκχύλισης με την πάροδο του χρόνου (Renard 2018).



Εικόνα 3.2: Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας εκχύλισης ενός σταδίου με ανάδευση, μαζί με το στάδιο της διήθησης για τον διαχωρισμό της στερεάς πρώτης ύλης από το εκχύλισμα που παραλαμβάνεται. (Berk, 2009)

3.4 Μη συμβατικές πράσινες μέθοδοι εκχύλισης λιπαρών

3.4.1 Εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα

Τα μικροκύματα είναι μη ιονισμένα ηλεκτρομαγνητικά κύματα τα οποία έχουν συχνότητες από 300 MHz μέχρι 300 GHz. Κατά την εκχύλιση με μικροκύματα, ο διαλύτης και η πρώτη ύλη θερμαίνονται από την ενέργεια των μικροκυμάτων (λόγω της κίνησης των ιόντων και της περιστροφής των διπόλων μορίων), ενώ ταυτόχρονα διαταράσσονται οι κυτταρικές μεμβράνες των μορίων της πρώτης ύλης με αποτέλεσμα την ευκολότερη απελευθέρωση των βιοδραστικών συστατικών στο διαλύτη (Kumar et al., 2021). Η απόδοση της εκχύλισης με μικροκύματα εξαρτάται από τις διηλεκτρικές σταθερές του διαλύτη, την πρώτη ύλη και το βιοδραστικό συστατικό που εκχυλίζεται (Kataoka, 2019). Ο μηχανισμός της εκχύλισης με μικροκύματα χωρίζεται σε τρία στάδια : απελευθέρωση των εκχυλιζόμενων συστατικών από τις ενεργές θέσεις της στερεής μήτρας, διάχυση του διαλύτη στη στερεή μήτρα, διαλυτοποίηση των συστατικών από τον διαλύτη (Ani et al., 2012). Τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ο μικρότερος χρόνος εκχύλισης, η χρήση μικρότερης ποσότητας διαλύτη, η ταχύτερη

θέρμανση του δείγματος και η καλύτερη ενεργειακή απόδοση σε σχέση με την συμβατική θέρμανση του συστήματος (Rehman et al 2020).

3.4.2 Εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους

Οι υπέρηχοι είναι ηχητικά κύματα με συχνότητες μεγαλύτερες από 20 kHz. Η εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους βασίζεται στο φαινόμενο της σπηλαίωσης. Οι υπέρηχοι δημιουργούν περιοχές εναλλασσόμενων κυμάτων διαστολής και συστολής, οι οποίες μακροσκοπικά εμφανίζονται ως φυσαλίδες. Αυτές οι φυσαλίδες στον υγρό διαλύτη προκαλούν την απότομη αύξηση της τοπικής πίεσης και θερμοκρασίας. Οι απότομες μεταβολές της πίεσης και της θερμοκρασίας οδηγούν στην καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών των μορίων και την αυξημένη διείσδυση του διαλύτη στη στερεή μήτρα (Wegglar et al., 2020). Οι βασικοί παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση της εκχύλισης υποβοηθούμενης από υπερήχους είναι ο χρόνος εκχύλισης, ο διαλύτης και η θερμοκρασία της εκχύλισης (Kataoka 2019). Σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους εκχύλισης, η εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα χρειάζεται μικρότερο χρόνο εκχύλισης, έχει χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις και μπορεί να εκχυλίσει τα βιοδραστικά συστατικά σε χαμηλή θερμοκρασία για αποφυγή αλλοιώσεων (Kumar et al., 2021).

3.4.3 Εκχύλιση υποβοηθούμενη από ένζυμα

Η εκχύλιση υποβοηθούμενη με ένζυμα είναι μια εναλλακτική μέθοδος εκχύλισης των λιπαρών με χρήση του νερού ως διαλύτη. Η εκχύλιση λιπαρών από ζωικούς ή φυτικούς ιστούς με τη χρήση νερού υπό θέρμανση ως διαλύτη είναι γενικά μια μέθοδος εκχύλισης που παρουσιάζει χαμηλές αποδόσεις λόγω της μικρής διαλυτότητας των λιπαρών στο νερό σε σχέση με τους οργανικούς διαλύτες. Τα ένζυμα, όμως, μπορούν να υδρολύσουν το κυτταρικό τοίχωμα στους ζωικούς και φυτικούς ιστούς, οδηγώντας στην αύξηση της απελευθέρωσης των εκχυλιζόμενων ουσιών και την αύξηση της μέγιστης απόδοσης της εκχύλισης με νερό ως διαλύτη (Rhein-Knudsen et al., 2015). Μερικά ένζυμα που έχουν χρησιμοποιηθεί για την εκχύλιση βιοδραστικών συστατικών είναι οι πηκτινάσες, οι πρωτεάσες, οι κυτταρινάσες και οι ημικυτταρινάσες. Μελέτες για την εκχύλιση λιπαρών οξέων από ιχθυηρά έχουν εφαρμόσει με επιτυχία τη μέθοδο της εκχύλισης υποβοηθούμενης από ένζυμα με χρήση πρωτεάσης (Wang et al., 2020).

3.4.4 Εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά

Υπερκρίσιμα ονομάζονται τα ρευστά τα οποία βρίσκονται σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας πάνω από το κρίσιμο σημείο τους και παρουσιάζουν φυσικοχημικές ιδιότητες μεταξύ των υγρών και των αερίων. Σε σχέση με τους οργανικούς διαλύτες, τα υπερκρίσιμα ρευστά έχουν χαμηλότερο ιξώδες, υψηλότερο ρυθμό διάχυσης και παρόμοια ικανότητα διαλυτοποίησης των εκχυλιζόμενων συστατικών. Γι' αυτό το λόγο, τα υπερκρίσιμα ρευστά μπορούν να διαχέονται καλύτερα μέσα στην στερεή μήτρα της πρώτης ύλης σε σχέση με τους

συμβατικούς οργανικούς διαλύτες. Το πιο διαδεδομένο υπερκρίσιμο ρευστό που χρησιμοποιείται για την εκχύλιση των λιπαρών είναι το διοξείδιο του άνθρακα (Jitan et al., 2018). Το διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί ένα μη τοξικό, μη εύφλεκτο και πράσινο διαλύτη εκχύλισης ο οποίος χαρακτηρίζεται από χαμηλά σημεία κρίσιμης πίεσης και θερμοκρασίας ($P_c=7,38$ MPa και $T_c=31^\circ\text{C}$). Κατά την διεργασία της υπερκρίσιμης εκχύλισης το υγρό διοξείδιο του άνθρακα εισέρχεται σε αντλία η οποία αυξάνει την πίεση του συστήματος και θερμαίνεται πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία με την βοήθεια θερμαντήρα. Όταν το διοξείδιο του άνθρακα φτάσει τις υπερκρίσιμες συνθήκες του, μεταφέρεται στον θάλαμο εκχύλισης, όπου το υπερκρίσιμο ρευστό εκχυλίζει τις επιθυμητές ουσίες από την στερεή πρώτη ύλη. Έπειτα το υπερκρίσιμο ρευστό μαζί με τις επιθυμητές ουσίες μεταφέρεται στο θάλαμο διαχωρισμού, όπου γίνεται ο διαχωρισμός του εκχυλίσματος από το διοξείδιο του άνθρακα υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης (Lizcano et al., 2019).

Η εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκχύλιση λιπαρών οξέων από τα παραπροϊόντα των ιχθυηρών, καθώς η χαμηλή θερμοκρασία και η απουσία οξυγόνου της διεργασίας οδηγεί στη μείωση της οξειδωσης των ω -3 λιπαρών οξέων κατά την διάρκεια της εκχύλισης. Επιπλέον η εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά επιτρέπει την εκλεκτική εκχύλιση των λιπιδίων, ώστε να αποφευχθεί η εκχύλιση ακαθαρσιών όπως είναι τα βαρέα μέταλλα. Το μεγαλύτερο πρόβλημα της εκχύλισης με υπερκρίσιμα ρευστά είναι το κόστος του εξοπλισμού για μια εγκατάσταση βιομηχανικής κλίμακας και η απαίτηση για ξήρανση υπό κατάψυξη της πρώτης ύλης πριν από το στάδιο της εκχύλισης (Rubio-Rodriguez et al., 2008).

3.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τον ρυθμό της εκχύλισης

3.5.1 Επίδραση του επιλεγμένου διαλύτη

Η χρήση του κατάλληλου διαλύτη είναι ο πιο βασικός παράγοντας που επηρεάζει την ανάκτηση της επιθυμητής ουσίας και καθορίζει το ρυθμό εκχύλισης. Επομένως, οι παρακάτω παρατηρήσεις πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την επιλογή του (Aguilera, 2003):

- Η ικανότητα του διαλύτη να διεισδύει μέσα στην στερεή μήτρα της πρώτης ύλης.
- Η έλλειψη επικινδυνότητας και τοξικότητας τόσο ως προς τον άνθρωπο όσο και προς το περιβάλλον, καθώς η βιομηχανία προσπαθεί να μεταβεί από την χρήση των συμβατικών οργανικών διαλυτών στη χρήση των πράσινων διαλυτών.
- Η πολικότητα του διαλύτη έχει σημαντικό ρόλο στην εκχύλιση υδρόφιλων ή λιπόφιλων συστατικών.
- Το ποσοστό ανάκτησης του διαλύτη που μπορεί να επιτευχθεί κατά το στάδιο του διαχωρισμού του εκχυλίσματος από τον διαλύτη.
- Η ικανότητα του να διαλυτοποιεί σχετικά μεγάλους όγκους επιθυμητών εκχυλιζόμενων ενώσεων με τη χρήση μικρού όγκου διαλύτη.

- Η εκλεκτικότητα που εμφανίζει ο διαλύτης ως προς την ένωση που εκχυλίζεται σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα συστατικά που περιέχονται στην στερεή μήτρα της πρώτης ύλης.
- Ο διαλύτης πρέπει να είναι χημικά αδρανής προς όλα τα υπόλοιπα συστατικά που περιέχονται στην πρώτη ύλη.
- Το κόστος του θα πρέπει να είναι μικρό και η διαθεσιμότητά του μεγάλη λόγω των αναπόφευκτων λειτουργικών απωλειών που θα εμφανίζονται στο σύστημα.
- Το ιξώδες του διαλύτη πρέπει να είναι σχετικά μικρό καθώς παχύρρευστοι διαλύτες δημιουργούν προβλήματα στην διασπορά του διαλύτη και στον ρυθμό μεταφοράς μάζας.

3.5.2 Επίδραση της αναλογίας διαλύτη στερεού

Η εύρεση της κατάλληλης αναλογίας διαλύτη/στερεής πρώτης ύλης είναι πολύ σημαντική για τη διεργασία της εκχύλισης καθώς η μεγαλύτερη αναλογία διαλύτη οδηγεί στην υπερκατανάλωση του, ενώ η μικρή αναλογία οδηγεί στη μείωση της απόδοσης εκχύλισης, αφού ο όγκος του διαλύτη δεν είναι αρκετός για να διαλυτοποιηθεί όλος ο όγκος των εκχυλιζόμενων ενώσεων. Η κινητήρια δύναμη για τη μεταφορά μάζας στο σύστημα είναι η διαφορά στη συγκέντρωση των εκχυλιζόμενων ενώσεων μεταξύ της στερεάς μήτρα της πρώτης ύλης και τον κύριο όγκο του διαλύτη. Η αύξηση της αναλογίας διαλύτη/στερεής πρώτης ύλης οδηγεί και στην αύξηση της διαφοράς συγκέντρωσης ανάμεσα στη στερεή μήτρα και τον κύριο όγκο του διαλύτη η οποία με τη σειρά της οδηγεί στην αύξηση του ρυθμού διάχυσης των εκχυλιζόμενων ενώσεων από την στερεή πρώτη ύλη. Αυτή η αύξηση όμως έχει και αρνητικά αποτελέσματα καθώς ο χρόνος που απαιτείται για να επιτευχθεί το ισοζύγιο ισορροπίας ανάμεσα στη στερεή μήτρα και τον διαλύτη αυξάνεται επίσης. Γενικά οι αρχικές μεταβολές στην αναλογία του διαλύτη/στερεού προκαλούν μια μεγάλη και απότομη εκθετική μεταβολή στον ρυθμό της εκχύλισης, ενώ οι περαιτέρω μεταβολές στη αναλογία εμφανίζουν μόνο μικρές σταθερές μεταβολές μέχρι την επίτευξη μιας μέγιστης τιμής (Fathordoobady F. 2016).

3.5.3 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η μεταβολή στη θερμοκρασία επιδρά στον ρυθμό της εκχύλισης στερεού - υγρού καθώς έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης οδηγεί στην αύξηση της διαλυτότητας των εκχυλιζόμενων ενώσεων στο διαλύτη που χρησιμοποιείται. Επιπλέον, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στη μείωση του ιξώδους και της πυκνότητας του διαλύτη, καθώς και την αύξηση του συντελεστή διάχυσης καθώς προκαλείται αποδυνάμωση των κυτταρικών τοιχωμάτων, όταν η στερεή πρώτη ύλη είναι φυτικής ή ζωικής προέλευσης. Όλα αυτά οδηγούν στην αύξηση του ρυθμού διάχυσης και παραλαβής εκχυλιζόμενων ενώσεων καθώς και τη μείωση του χρόνου που απαιτείται για την ολοκλήρωση της διεργασίας της εκχύλισης. Η μη ελεγχόμενη αύξηση της θερμοκρασίας όμως μπορεί να οδηγήσει σε ανεπιθύμητες αντιδράσεις οξειδωσης θερμοευαίσθητων συστατικών οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν στην υποβάθμισή

ή και καταστροφή των εκχυλιζόμενων συστατικών. Ένα τέτοιο παράδειγμα ανεπιθύμητων αντιδράσεων είναι η υδρόλυση που μπορεί να συμβεί κατά την επεξεργασία των κόκκων του καφέ ή η οξειδωση λιπαρών οξέων κατά την εκχύλιση ιχθυελαίου (Antony & Farid, 2022).

3.5.4 Επίδραση του χρόνου εκχύλισης

Ο χρόνος κατά τον οποίο ο διαλύτης βρίσκεται σε επαφή με την στερεά πρώτη ύλη είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας της απόδοσης της εκχύλισης λόγω των φαινομένων διάχυσης που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Λόγω των φαινομένων της διάχυσης η διεργασία της εκχύλισης μπορεί να χωριστεί σε τρία διαφορετικά στάδια:

- Αρχικά κατά το στάδιο της εξωτερικής διάχυσης στο οποίο γίνεται η μεταφορά των εκχυλιζόμενων ενώσεων από την επιφάνεια της στερεής πρώτης ύλης στον κύριο όγκο του διαλύτη.
- Έπειτα είναι το στάδιο της εσωτερικής διάχυσης κατά το οποίο ο διαλύτης διεισδύει μέσα στην στερεή μήτρα της πρώτης ύλης, παραλαμβάνει και μεταφέρει τις εκχυλιζόμενες ενώσεις από το εσωτερικό της στερεής μήτρας στην εξωτερική της επιφάνεια
- Τέλος είναι το στάδιο της διάχυσης στους τριχοειδείς πόρους του στερεού, όπου ο διαλύτης διεισδύει ακόμα πιο βαθιά μέσα στην στερεή μήτρα και παραλαμβάνει μικρές ποσότητες των εκχυλιζόμενων ενώσεων.

Είναι φανερό λοιπόν ότι απαιτείται αρκετός χρόνος ώστε να ολοκληρωθούν και τα τρία στάδια της διαδικασίας της εκχύλισης (Mahmud et al., 2019).

3.5.5 Προετοιμασία της πρώτης ύλης

Η διαδικασία της εκχύλισης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την επεξεργασία που έχει υποστεί η στερεά πρώτη ύλη πριν από την έναρξη της όλης διεργασίας. Η πρώτη μορφή επεξεργασίας που πρέπει να υποστεί η στερεά πρώτη ύλη είναι η άλεση ή ο θρυμματισμός της σε μικρότερα σωματίδια ώστε να αυξηθεί η επιφάνεια αλληλεπίδρασης μεταξύ του διαλύτη και της στερεάς μήτρας και έτσι να μπορέσουν να εκχυλιστούν οι επιθυμητές ενώσεις που βρίσκονται μέσα στους ενδοκυτταρικούς χώρους και τις τριχοειδείς δομές. Σε γενικές γραμμές, η πρώτη ύλη που αποτελείται από σωματίδια μικρού μεγέθους παρουσιάζει μεγαλύτερο ρυθμό εκχύλισης επιθυμητών ενώσεων. Μια επίσης σημαντική μορφή επεξεργασίας που πρέπει να πραγματοποιηθεί στην στερεή πρώτη ύλη είναι η ξήρανση. Η διαδικασία της ξήρανσης πρέπει να γίνεται μέχρι ενός βαθμού ούτος ώστε να μην προκληθεί καταστροφή ή υποβάθμιση των πιθανών θερμοευαίσθητων εκχυλιζόμενων συστατικών. Επίσης, είναι απαραίτητη η απομάκρυνση του νερού από την στερεή πρώτη ύλη καθώς το νερό ανταγωνίζεται τον οργανικό διαλύτη που προστίθεται για την διαλυτοποίηση και παραλαβή των εκχυλιζόμενων ουσιών (Takeuchi, et al., 2009).

3.6 Υπάρχουσες μελέτες εκχύλισης ω-3 λιπαρών οξέων

Σε μελέτη των Haq et al., 2017 έγινε εκχύλιση λιπαρών από τα παραπροϊόντα του σολομού με υπερκρίσιμο CO₂. Η εκχύλιση έγινε σε αποξηραμένη πρώτη ύλη, σε θερμοκρασία 45°C, πίεση 250 bar, ροή του υπερκρίσιμου CO₂ ίση με 27 g/min και χρόνο εκχύλισης 3 h. Η απόδοση της εκχύλισης των λιπαρών βρέθηκε ίση με 76.1% έως και 87%, ως ποσοστό των λιπαρών που εκχυλίστηκαν προς τα συνολικά λιπαρά. Στο ιχθυέλαιο που εκχυλίστηκε, βρέθηκε ο αριθμός υπεροξειδίων ίσος με 1.1 mEq/kg έως και 1.3 mEq/kg και ο αριθμός π-ανισιδίνης ίσος με 3.2 έως και 5.5.

Σε άλλη μελέτη των Ramalhosa et al., 2012 έγινε σύγκριση ανάμεσα σε συμβατικές μεθόδους εκχύλισης και την εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα, για την εκχύλιση λιπαρών από σκουμπρί και σαρδέλα. Για την εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης ένα μίγμα πετρελαϊκού αιθέρα και ακετόνης σε αναλογία 2:1, η θερμοκρασία εκχύλισης ήταν 90°C και χρόνος εκχύλισης ίσος με 30 min. Από τη σύγκριση των μεθόδων, η εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα είχε την καλύτερη απόδοση εκχύλισης των λιπαρών ίση με 4.5% ,ως ποσοστό των λιπαρών που εκχυλίστηκαν προς το συνολικό ξηρό βάρος της πρώτης ύλης, για την σαρδέλα και 9% για το σκουμπρί.

Οι Abdullah et al., 2010 μελέτησαν την εκχύλιση λιπαρών από το χέλι μέσω της εκχύλισης υποβοηθούμενη από υπερήχους με διαλύτη αιθανόλη, καθώς και την επίδραση της ισχύος των υπερήχων, της αναλογίας στερεού/διαλύτη και του χρόνου εκχύλισης στην μέγιστη απόδοση της εκχύλισης. Η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης ήταν, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα ίση με 7.2% ως ποσοστό των λιπαρών που εκχυλίστηκαν προς το συνολικό ξηρό βάρος της πρώτης ύλης για ισχύ υπερήχων ίση με 200 W, αναλογία στερεού διαλύτη ίση με 1/50 και χρόνο εκχύλισης ίσο με 60 min.

Επίσης σε έρευνα των Ramakrishnan et al., 2013 έγινε μελέτη της εκχύλισης λιπαρών από τα παραπροϊόντα του σκουμπριού με εκχύλιση υποβοηθούμενη από ένζυμα αλκαλάσης, καθώς και της επίδρασης της συγκέντρωσης των ενζύμων και του χρόνου εκχύλισης στην μέγιστη απόδοση. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα η μέγιστη απόδοση εκχύλισης λιπαρών από τα παραπροϊόντα του σκουμπριού ήταν 75.7% ως ποσοστό των λιπαρών που εκχυλίστηκαν προς τα συνολικά λιπαρά, για θερμοκρασία εκχύλισης ίση με 55°C, χρόνο εκχύλισης ίσο με 4 h και συγκέντρωση ενζύμων ίση με 2%.

4. Μικροεγκλεισμός Βιοδραστικών συστατικών

4.1 Εισαγωγή

Τα ω-3 λιπαρά οξέα είναι ουσίες οι οποίες οξειδώνονται εύκολα, με αποτέλεσμα τη δυσάρεστη γεύση και οσμή καθώς και τη μικρότερη διάρκεια ζωής των προϊόντων στα οποία προστίθενται και για αυτό πρέπει να προστατευτούν πριν από την ενσωμάτωσή τους με την διαδικασία του μικροεγκλεισμού.

4.2 Εγκλεισμός

Η τεχνική του εγκλεισμού κρίνεται απαραίτητη για την προστασία των βιοδραστικών συστατικών των τροφίμων συμπεριλαμβανομένων των αρωματικών, χρωστικών και γευστικών παραγόντων τόσο για τα ίδια τα συστατικά όσο και για τη δυνατότητα της μετέπειτα ενσωμάτωσής τους σε συστήματα τροφίμων. Μέσω του εγκλεισμού επιτυγχάνεται η προστασία των ευαίσθητων ουσιών έναντι των περιβαλλοντικών συνθηκών, επιτρέπεται η μετατροπή τους σε μορφή στερεού (σκόνης) διευκολύνοντας τη διαχείρισή τους, ενώ επιπλέον είναι δυνατός ο έλεγχος του τρόπου απελευθέρωσής τους κατά την κατανάλωση των τροφίμων (Czerniak et al. 2015).

Ο εγκλεισμός είναι η διεργασία σταθεροποίησης βιοδραστικών ενώσεων μέσα από τη δημιουργία ενός σύνθετου συστήματος το οποίο έχει την ικανότητα να κρατάει τις βιολογικές, τις χημικές και τις φυσικές ιδιότητες του συστήματος σταθερές κάτω από φυσιολογικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Κατά τη διεργασία του εγκλεισμού βιοδραστικά συστατικά ή μίγματα αυτών επικαλύπτονται με φορείς εγκλεισμού ή μίγματα αυτών των συστατικών. Το βιοδραστικό συστατικό που εγκλείεται ονομάζεται ενεργό συστατικό ή πυρήνας του συστήματος εγκλεισμού, ενώ τα υπόλοιπα συστατικά ονομάζονται εγκλειστικά μέσα ή κέλυφος του συστήματος εγκλεισμού (Augustin, 2001). Τα βιοδραστικά συστατικά του πυρήνα μπορούν να βρίσκονται σε στερεή, σε υγρή ή σε αέρια φυσική κατάσταση. Η δομή του συστήματος πυρήνας/ κέλυφος μπορεί να έχει διαφορετικά σχήματα ή δομές όπως σφαιρικό, μικροκάψουλας, μικροσφαιρίδιο, μονός πυρήνας, πολλαπλός πυρήνας, μήτρα, πολλαπλά κελύφη (Gibbs et al 1999).

Η διεργασία του εγκλεισμού μπορεί να χωριστεί σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τον χημικό εγκλεισμό, στον οποίο ανήκουν δύο μεθοδολογίες και ο φυσικός ή μηχανικός εγκλεισμός στον οποίο ανήκουν η ξήρανση υπό κατάψυξη, η ξήρανση με ψεκασμό, η ξήρανση υπό κενό, εξώθηση, η ψύξη και επίστρωση ρευστοποιημένης κλίνης και η ψύξη με ψεκασμό (Sonawane et al., 2020).

Η διεργασία του εγκλεισμού βρίσκει ευρεία εφαρμογή στη βιομηχανία καθώς παρέχει πολλαπλά λειτουργικά οφέλη στα εγκλεισμένα βιοδραστικά συστατικά όπως (Soubhagya et al., 2021):

- Προστασία των λειτουργικών ιδιοτήτων των βιοδραστικών συστατικών
- Βελτίωση της βιοδιαθεσιμότητας
- Βελτίωση της χημικής σταθερότητας
- Βελτίωση της φυσικής σταθερότητας
- Προστασία από το φως και τις διακυμάνσεις του pH
- Απόκρυψη της δυσάρεστης γεύσης ή οσμής
- Ελεγχόμενη απελευθέρωση των βιοδραστικών συστατικών
- Βελτίωση της διαλυτότητας των λιπόφιλων ενώσεων
- Απορρόφηση παρατεταμένων θρεπτικών συστατικών
- Μείωση της αστάθειας

Η διεργασία του εγκλεισμού βρίσκει σήμερα χρήση σε πολλούς διαφορετικούς τομείς της βιομηχανίας, όπως:

- Στη βιομηχανία τροφίμων, η διεργασία του εγκλεισμού βρίσκει εφαρμογή για την προστασία των βιοδραστικών συστατικών των τροφίμων (λιπαρά οξέα, βιταμίνες, ένζυμα, αρωματικά στοιχεία και αιθέρια έλαια) από τις περιβαλλοντικές συνθήκες.
- Στη βιομηχανία καλλυντικών, χρησιμοποιείται κυρίως ο μικρο- ή νανο- εγκλεισμός για τη δημιουργία προϊόντων ομορφιάς (αφρόλουτρα, σαμπουάν για τα μαλλιά, κρέμες, αρώματα, οδοντόκρεμες και αντηλιακές κρέμες).
- Στη βιομηχανία φαρμάκων, γίνεται εφαρμογή της διεργασίας μικροεγκλεισμού για την δημιουργία φαρμακευτικών προϊόντων που παρουσιάζουν ελεγχόμενη αποδέσμευση της βιοδραστικής τους ουσίας και έχουν πολύ καλή εκλεκτικότητα.

Ο μικροεγκλεισμός των λιπόφιλων βιοδραστικών συστατικών σε νανογαλακτώματα σε μορφή σκόνης είναι μια διεργασία δυο σταδίων :

- Στο πρώτο στάδιο της διεργασίας δημιουργείται το έλαιο-σε-νερό γαλάκτωμα τροφοδοσίας
- Στο δεύτερο στάδιο της διεργασίας δημιουργείται το τελικό μικροεγκλεισμένο προϊόν μέσα από τη χρήση κατάλληλης μεθόδου εγκλεισμού

4.3 Δημιουργία γαλακτώματος

Απαραίτητο πρώτο στάδιο στην διαδικασία του εγκλεισμού λιπόφιλων βιοδραστικών συστατικών είναι η δημιουργία του γαλακτώματος τροφοδοσίας.

4.3.1 Ορισμός και συστατικά γαλακτωμάτων

Τα γαλακτώματα είναι κολλοειδή συστήματα δύο υγρών φάσεων, μιας υδατικής και μιας λιπαρής. Ο όρος κολλοειδή αναφέρεται σε ένα ομοιογενές μη κρυσταλλικό μείγμα δυο μη αναμίξιμων υλικών, στο οποίο η μια φάση βρίσκεται διεσπαρμένη σε μορφή μικροσκοπικών σταγονιδίων μέσα στην άλλη φάση. Από την φύση τους τα γαλακτώματα είναι ασταθή και για

αυτό απαιτείται μια επιφανειοδραστική ουσία η οποία θα δημιουργήσει ένα ενδιάμεσο στρώμα. Τα γαλακτώματα χρησιμοποιούνται σε πολλούς διαφορετικούς παραγωγικούς τομείς, όπως την βιομηχανία τροφίμων, φαρμακευτικών σκευασμάτων, γεωργικών προϊόντων, καλλυντικών και πετρελαίου (Schramm et al. 2005).

Στην βιομηχανία τροφίμων τα γαλακτώματα αποτελούνται από τρία κύρια συστατικά:

- την υδατική φάση η οποία λειτουργεί ως διαλύτης για την πλειοψηφία των υδατοδιαλυτών γαλακτωματοποιητών.
- Την λιπαρή φάση η οποία αποτελείται από φυτικά ή ζωικά έλαια και δρα ως διαλύτης των λιπόφιλων γαλακτωματοποιητών ή των λιπόφιλων βιοδραστικών συστατικών.
- Τους γαλακτωματοποιητές οι οποίοι είναι επιφανειοδραστικές ουσίες που δημιουργούν ένα προσροφημένο στρώμα ανάμεσα στα σταγονίδια της διεσπαρμένης φάσης και τον κύριο όγκο της συνεχούς φάσης με σκοπό την μείωση της διεπιφανειακής τάσης και την σταθεροποίηση του γαλακτώματος.

Συχνά μπορεί να γίνει η προσθήκη σταθεροποιητών ή πηκτικών μέσων, τα οποία είναι συνήθως πολυμερικές ενώσεις οι οποίες βοηθούν τον γαλακτωματοποιητή να σταθεροποιήσει το σύστημα.

4.3.2 Ταξινόμηση των γαλακτωμάτων

Ταξινόμηση με βάση την φύση της διεσπαρμένης φάσης

Τα γαλακτώματα μπορούν να χωριστούν με βάση την φύση της διεσπαρμένης και της κινητικής φάσης τους στις παρακάτω κατηγορίες :

- Νερό-σε-έλαιο γαλάκτωμα (water-in-oil - W/O)
Τα w/o γαλακτώματα έχουν μια λιπαρή (υδροφοβική) συνεχή φάση ενώ η διεσπαρμένη φάση αποτελείται από σταγονίδια νερού. Η δομή τους είναι κατάλληλη για την προστασία και μεταφορά υδρόφιλων ενώσεων οι οποίες μπορούν προσφέρουν αντιμικροβιακές και αντιοξειδωτικές ιδιότητες στο γαλάκτωμα. Γενικά είναι θερμοδυναμικά πιο ασταθή σε σχέση με τα έλαιο-σε-νερό (o/w) γαλακτώματα λόγω της αυξημένης κινητικότητας της υδατικής διεσπαρμένης φάσης που προκαλεί καθίζηση, συνένωση ή κροκίδωση του γαλακτώματος. Ο πιο κοινός γαλακτωματοποιητής στα w/o γαλακτώματα είναι η πολυγλυκερινική πολυγλυκερόλη, (E746) ή αλλιώς γνωστή ως PGPR, λόγω της ικανότητας της να αυξάνει το ιξώδες του γαλακτώματος. Τα περισσότερα γαλακτώματα νερού σε έλαιο είναι στερεά ή ημιστερεά προϊόντα όπως το βούτυρο και η μαργαρίνη. Η βασική τους χρήση είναι ο εγκλεισμός φαρμάκων, η ακινητοποίηση ενζύμων και ο εμπλουτισμός φαρμάκων με πρωτεΐνες (Colucci, et al., 2020).

1) Έλαιο-σε-νερό γαλάκτωμα (oil-in-water - O/W)

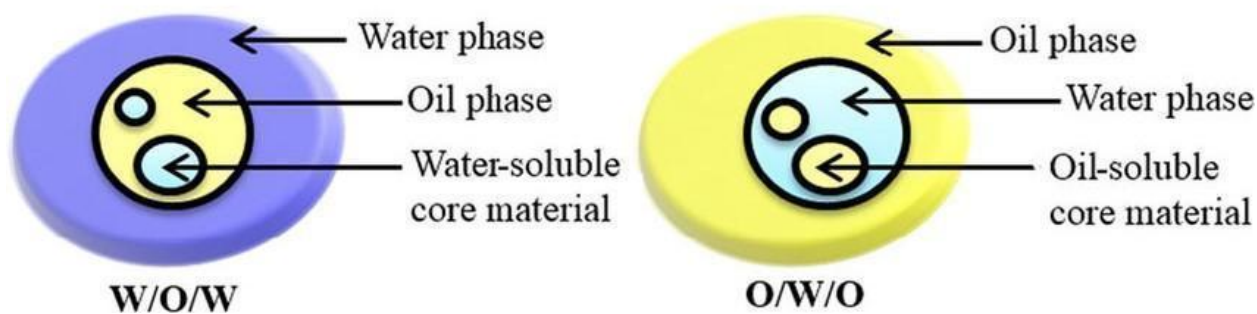
Τα o/w γαλακτώματα έχουν ένα φυτικό ή ζωικό έλαιο ως διεσπαρμένη φάση και το νερό ως συνεχή φάση. Οι γαλακτωματοποιητές που συνήθως προστίθενται στα

γαλακτώματα ελαίου σε νερό ανήκουν στην κατηγορία των πολυσακχαριτών ή των πρωτεϊνών. Η προσθήκη των πολυσακχαριτών οδηγεί στην αύξηση του ιξώδους της υδατικής φάσης, στη μεταβολή των απωστικών και ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ των σταγονιδίων του διεσπαρμένου ελαίου και τον κύριο όγκο του νερού και τροποποιούν τις ρεολογικές ιδιότητες του γαλακτώματος. Η κύρια χρήση τους είναι η προστασία και μεταφορά λιπόφιλων βιοδραστικών ουσιών όπως είναι αιθέρια έλαια, λιποδιαλυτές βιταμίνες, αντιοξειδωτικά, λιπαρά οξέα και άλλα, ενώ στη βιομηχανία τροφίμων εμφανίζονται με μορφή προϊόντων όπως είναι το γάλα και οι σάλτσες (Wang, Tian, & Xiang, 2020).

Διπλά/Πολλαπλά Γαλακτώματα

Τα διπλά ή πολλαπλά γαλακτώματα (ή γαλακτώματα ενός γαλακτώματος) είναι πολύπλοκα συστήματα διασποράς ουσιών στα οποία συνυπάρχουν και τα δύο είδη γαλακτωμάτων. Αυτό το είδος γαλακτώματος έχει τρεις φάσεις στις οποίες μικροσκοπικά σταγονίδια ελαίου ή νερού βρίσκονται διασκορπισμένα μέσα σε μεγαλύτερα σταγονίδια τα οποία με τη σειρά τους είναι διασκορπισμένα μέσα σε μια λιπόφιλη ή υδρόφιλη συνεχή φάση (Garg et al., 2022). Τα διπλά γαλακτώματα μπορούν να χωριστούν σε δύο βασικές κατηγορίες (Εικόνα 4.1):

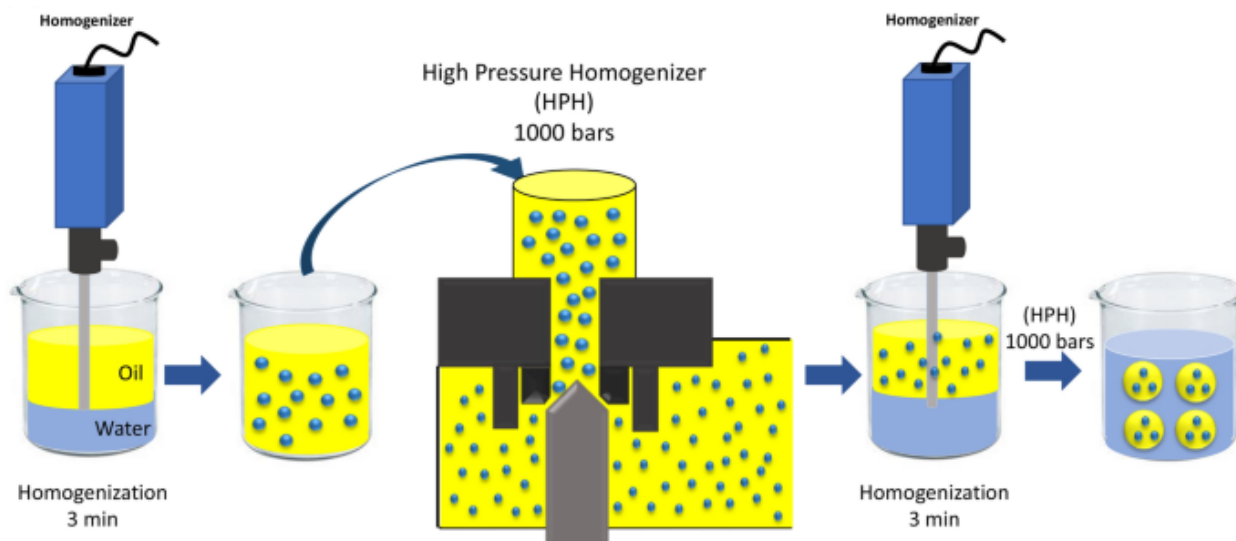
- Γαλακτώματα νερό-σε-έλαιο-σε-νερό (W/O/W)
Αποτελούνται από δύο υδατικές φάσεις και μια λιπαρή, όπου τα σταγονίδια της λιπαρής φάσης, στα οποία περιέχονται μικρότερα διεσπαρμένα σταγονίδια νερού, είναι διεσπαρμένα σε μια υδατική συνεχή φάση.
- Γαλακτώματα έλαιο-σε-νερό-σε-έλαιο (O/W/O)
Αποτελούνται από δύο λιπαρές φάσεις και μια υδατική, όπου τα σταγονίδια νερού, τα οποία περιέχουν μικροσκοπικά διεσπαρμένα σταγονίδια ελαίου, είναι διεσπαρμένα σε μια λιπαρή συνεχή φάση.



Εικόνα 4.1: Μορφολογία των W/O/W (νερό-σε-έλαιο-σε-νερό) και O/W/O (έλαιο-σε-νερό σε-έλαιο) γαλακτωμάτων (Bakry et al., 2016)

Τόσο τα γαλακτώματα έλαιο σε νερό σε έλαιο (O/W/O) όσο και τα γαλακτώματα νερό σε έλαιο σε νερό (W/O/W) χρειάζονται δύο γαλακτωματοποιητές διαφορετικής πολικότητας, έναν λιπόφιλο και έναν υδρόφιλο ώστε να σταθεροποιηθούν. Τα διπλά γαλακτώματα μπορούν να παρασκευαστούν με δυο διαφορετικές μεθοδολογίες:

- Μεθοδολογία δυο σταδίων (εικόνα 4.2) κατά την οποία, πρώτα δημιουργείται ένα απλό γαλάκτωμα ελαίου σε νερό ή νερό σε έλαιο, το οποίο έπειτα προστίθεται υπό ανάμειξη στη συνεχή υδατική ή λιπαρή φάση, με την ταυτόχρονη προσθήκη του δεύτερου γαλακτωματοποιητή.
- Μεθοδολογία ενός σταδίου ή αναστροφής φάσης, κατά την οποία η διασκορπισμένη φάση γίνεται η συνεχής φάση και το αντίστροφο. Σε αυτή την μέθοδο μια υδατική φάση που περιέχει τον υδρόφιλο γαλακτωματοποιητή προστίθεται σε μια λιπαρή φάση που περιέχει τον λιπόφιλο γαλακτωματοποιητή, μέχρι κατάλληλη αναλογία για την δημιουργία ενός νερό σε έλαιο σε νερό γαλακτώματος (Yamashita, et al, 2017).



Εικόνα 4.2 : Παράδειγμα παρασκευής πολλαπλού γαλακτώματος με την μεθοδολογία των δύο σταδίων

Ταξινόμηση με βάση το μέγεθος των σωματιδίων

Εναλλακτικά, τα γαλακτώματα μπορούν να χωριστούν και με βάση το μέγεθος των σωματιδίων τους και έτσι μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες: τα μακρογαλακτώματα, τα νανογαλακτώματα και τα μικρογαλακτώματα .

Μακρογαλακτώματα

Τα μακρογαλακτώματα ή συμβατικά γαλακτώματα είναι θερμοδυναμικά ασταθή διαλύματα δύο μη αναμίξιμων υγρών φάσεων. Τα διεσπαρμένα σταγονίδια έχουν κυρίως σφαιρικό σχήμα και διάμετρο από 1 μm έως και 100 μm. Τα συμβατικά γαλακτώματα έχουν γαλακτώδη εμφάνιση κάτω από το ορατό φως, αφού το μέγεθος των σωματιδίων, τους επιτρέπει να σκεδάζουν το ορατό φως. Το μεγαλύτερο μέρος των γαλακτωμάτων στην βιομηχανία τροφίμων ανήκει σε αυτή την κατηγορία. Τέτοιου είδους γαλακτώματα είναι το γάλα, η μαγιονέζα, οι σάλτσες (dressing), πολλά αλκοολούχα αναψυκτικά και πολλά γλυκά (Matsumoto, 1989).

Νανογαλακτώματα

Τα νανογαλακτώματα είναι η κατηγορία γαλακτωμάτων που έχει μέγεθος από 20 nm έως και 500 nm. Είναι θερμοδυναμικά ασταθή κolloειδή συστήματα τα οποία δεν σχηματίζονται αυθόρμητα, αλλά μέσω μιας διεργασίας ομογενοποίησης υψηλής ενέργειας, όπως είναι η ομογενοποίηση με υψηλή πίεση ή με υπερήχους. Στη βιομηχανία τροφίμων θεωρούνται ως μια καινοτόμος προσέγγιση για την μεταφορά βιοδραστικών συστατικών όπως είναι τα λιποδιαλυτά βιοδραστικά συστατικά, οι φυσικές χρωστικές, οι βιταμίνες και, οι πολυφαινόλες (Serdaroglu et al., 2015).

Σε σχέση με τα συμβατικά γαλακτώματα τα νανογαλακτώματα έχουν πολλά πλεονεκτήματα όπως:

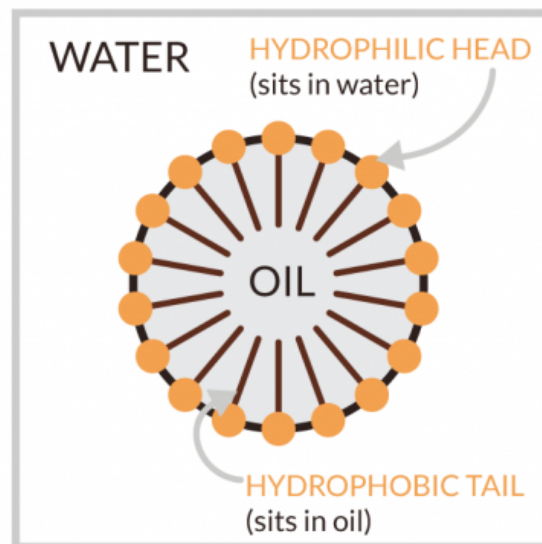
- Μικρότερο μέγεθος σωματιδίων.
- Ημιδιαφανή ή πλήρως διαφανή εμφάνιση.
- Μεγαλύτερη επιφάνεια διεπαφής ανάμεσα στα σταγονίδια της διεσπαρμένης φάσης και τα σταγονίδια της συνεχούς φάσης.
- Παρότι είναι θερμοδυναμικά ασταθή συστήματα, παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα έναντι των φαινομένων αποσταθεροποίησης όπως η καθίζηση και η δημιουργία κρέμας.
- Αυξάνουν τη βιοδιαθεσιμότητα της διεσπαρμένης ουσίας.

4.3.3 Γαλακτωματοποιητές

Οι γαλακτωματοποιητές είναι επιφανειοδραστικές ουσίες οι οποίες έχουν ως βασικό ρόλο τη σταθεροποίηση του γαλακτώματος. Χωρίς την προσθήκη ενός κατάλληλου γαλακτωματοποιητή τα γαλακτώματα θα διαχωρίζονταν ξανά σε μια υδατική και μια λιπαρή φάση σε χρόνο μερικών λεπτών μετά από το τέλος της ομογενοποίησης. Κατά τη διεργασία της ομογενοποίησης όπου τα σταγονίδια της διεσπαρμένης φάσης σπάνε σε μικρότερα σταγονίδια, ο γαλακτωματοποιητής προσροφάται στην επιφάνεια των σταγονιδίων δημιουργώντας ένα προστατευτικό στρώμα το οποίο δεν επιτρέπει την συνένωσή τους, καθώς τα μόρια του γαλακτωματοποιητή μειώνουν τη διεπιφανειακή τάση ανάμεσα στην υδατική και τη λιπαρή φάση. Όλοι οι γαλακτωματοποιητές είναι αμφίφιλα μόρια τα οποία περιέχουν ένα υδρόφιλο τμήμα και ένα λιπόφιλο τμήμα. Σε ένα γαλάκτωμα ελαίου σε νερό το

πολικό τμήμα του γαλακτωματοποιητή αλληλεπιδρά με τη διεσπαρμένη σταγόνα του νερού ενώ το μη πολικό τμήμα του αλληλεπιδρά με τη συνεχή λιπαρή φάση. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στο γαλακτωματοποιητή, την υδατική φάση και τη λιπαρή φάση είναι ο λόγος για τον οποίο η διεπιφανειακή τάση μειώνεται και το γαλάκτωμα σταθεροποιείται. Μεγάλη σημασία για τους γαλακτωματοποιητές έχει η υδρόφιλη-λιπόφιλη ισορροπία, δηλαδή ο «αριθμός HLB», ο οποίος παίρνει τιμές από 1 έως και 20 και δείχνει το πόσο λιπόφιλος ή υδρόφιλος είναι ο γαλακτωματοποιητής. Ο λόγος HLB μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση $HLB = 20 \frac{M_o}{M}$ όπου το M είναι το μοριακό βάρος του γαλακτωματοποιητή και το M_o είναι το μοριακό βάρος του υδρόφιλου τμήματος του.

Γενικά για τιμές HLB πάνω από 10 ο γαλακτωματοποιητής θεωρείται υδρόφιλος, για τιμές HLB κάτω από 10 ο γαλακτωματοποιητής θεωρείται λιπόφιλος και τιμές HLB που ισούται με 7 αντιστοιχούν σε γαλακτωματοποιητή που έχει τον ίδιο βαθμό λιποφιλίας και υδροφιλίας (Laura Cassiday 2016, Mc. Clements 2016).



Εικόνα 4.3: Αμφίφιλα μόρια γαλακτωματοποιητή σε δράση

4.3.4 Είδη γαλακτωματοποιητών στην βιομηχανία τροφίμων

Οι γαλακτωματοποιητές με βάση την προέλευση τους μπορούν να χωριστούν σε φυσικούς και συνθετικούς και έτσι έχουμε (Mc. Clements 2016):

- Φυσικοί γαλακτωματοποιητές
 - Οι Πρωτεΐνες είναι το πιο διαδεδομένο είδος γαλακτωματοποιητή λόγω της αμφίφιλης φύσης τους
 - Η Λεκιθίνη είναι μια ομάδα λιπαρών ενώσεων γνωστές για την γαλακτωματοποιητικές τους ικανότητες
- Συνθετικοί γαλακτωματοποιητές
 - Μονογλυκερίδια - διγλυκερίδια MDG τα οποία αποτελούνται από ένα ή δύο λιπαρά οξέα συνδεδεμένα με εστερικούς δεσμούς με ένα μόριο γλυκερόλης

- Εστέρες σορβιτόλης είναι το προϊόν αντίδρασης εστεροποίησης σορβιτόλης με λιπαρά οξέα
- Γαλακτυλιωμένοι εστέρες λιπαρών οξέων (Lactylic esters of fatty acids) οι οποίοι είναι το βασικό προϊόν της αντίδρασης εστεροποίησης του γαλακτικού οξέος με λιπαρά οξέα
- Εστέρες σακχαρόζης είναι τα μη ιοντικά προϊόντα εστεροποίησης λιπαρών οξέων με σακχαρόζη

Πρωτεΐνες ως γαλακτωματοποιητές

Οι γαλακτωματοποιητές πρωτεϊνικής προέλευσης είναι το πιο διαδεδομένο είδος γαλακτωματοποιητή στη βιομηχανία τροφίμων επειδή είναι εύκολα διαθέσιμοι, φτηνοί, φυσικοί και μη τοξικοί. Οι πρωτεΐνες έχουν αμφίφιλη φύση και μπορούν να ευθυγραμμιστούν μέσα στο γαλάκτωμα με τέτοιο τρόπο ώστε να τοποθετήσουν τα υδρόφιλα αμινοξέα τους μέσα στην υδατική φάση και τα λιπόφιλα αμινοξέα τους μέσα στην λιπαρή φάση, σχηματίζοντας ένα ιξωδοελαστικό στρώμα ανάμεσα στην υδατική και στη λιπαρή φάση, σε αντίθεση με τους υπόλοιπους γαλακτωματοποιητές που δημιουργούν ένα επιφανειοδραστικό στρώμα ανάμεσα στις δύο φάσεις. Το πρωτεϊνικό ιξωδοελαστικό στρώμα που δημιουργούν παρέχει μηχανική αντοχή, στερεοχημική και ηλεκτροστατική σταθερότητα στο γαλάκτωμα. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ιξωδοελαστικού στρώματος εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις ιδιότητες και τη δομή της πρωτεΐνης που χρησιμοποιήθηκε ως γαλακτωματοποιητής. Για αυτό το λόγο πρωτεΐνες που είναι πιο λιπόφιλες εμφανίζουν μεγαλύτερη προσρόφηση στην λιπαρή φάση, ενώ πρωτεΐνες με υψηλό επιφανειακό φορτίο εμφανίζουν μεγάλη διαλυτότητα στο νερό και τα γαλακτώματα τους έχουν πολύ καλούς ρυθμούς διάχυσης. Το pH του γαλακτώματος είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για την σταθερότητα των πρωτεϊνικών γαλακτωμάτων, καθώς το ιξωδοελαστικό στρώμα των σταγονιδίων εμφανίζει ένα ισχυρό θετικό ή αρνητικό φορτίο όσο πιο μακριά είναι το pH του γαλακτώματος από το pH του ισοηλεκτρικού σημείου της πρωτεΐνης. Όσο πιο μεγάλο φορτίο έχουν τα σταγονίδια τόσο πιο πολύ απωθούνται. Στη βιομηχανία τροφίμων οι πιο διαδεδομένες πρωτεΐνες που λειτουργούν ως γαλακτωματοποιητές είναι οι εξής casein, soy, whey protein, ovalbumin και bovine serum albumin (Lam, Nickerson 2013, Wilde, et al., 2004).

Εστέρες λιπαρών οξέων σορβιτόλης (Sorbitan fatty acid esters)

Οι εστέρες λιπαρών οξέων σορβιτόλης είναι το ενδιάμεσο προϊόν της αντίδρασης εστεροποίησης σορβιτόλης με ένα μίγμα λιπαρών οξέων. Η σορβιτόλη είναι μια πολυαλκοόλη που παράγεται με αναγωγή της γλυκόζης, ενώ το μίγμα λιπαρών οξέων αποτελείται από τα κορεσμένα λιπαρά C8:0 μέχρι και C22:0 ή από μονοακόρεστα λιπαρά όπως είναι το ελαϊκό οξύ (Glittenberg 2012). Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι κύριοι εστέρες σορβιτάνης. Η αναλογία της σορβιτόλης ως προς τα λιπαρά οξέα καθορίζει το προϊόν που παράγεται καθώς:

- Αναλογία 1 / 1 οδηγεί στην παραγωγή μονοεστέρων
- Αναλογία 1 / 2 οδηγεί στην παραγωγή διεστέρων
- Αναλογία 1 / 3 οδηγεί στην παραγωγή τριεστέρων οι οποίοι δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως γαλακτωματοποιητές

Πίνακας 4.1: Οι κύριοι εστέρες σορβιτάνης που χρησιμοποιούνται ως γαλακτοματοποιητές και οι αντίστοιχες τιμές HLB:

Πλήρης Ονομασία	Κοινή Ονομασία	HLB
Sorbitan Monolaurate	Span 20	8.6
Sorbitan Monopalmitate	Span 40	6.7
Sorbitan Monostearate	Span 60	4.7
Sorbitan Tristearate	Span 65	2.1
Sorbitan Monooleate	Span 80	4.3
Sorbitan Sesquioleate	Span 83	3.7
Sorbitan Trioleate	Span 85	1.8

Οι εστέρες λιπαρών οξέων της σορβιτόλης μπορούν να αντιδράσουν μαζί με το οξείδιο του αιθυλενίου υπό κατάλληλες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ώστε να δημιουργήσουν τα πολυσορβικά (Tween), τα οποία αποτελούν μερικούς από τους πιο υδρόφιλος γαλακτωματοποιητές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην βιομηχανία τροφίμων . Η αναλογία του οξειδίου του αιθυλενίου ως προς τον εστέρα πρέπει να είναι 20/1. Στον πίνακα 4.2 παρουσιάζονται οι σημαντικότεροι πολυσορβικοί εστέρες.

Πίνακας 4.2: Οι κύριοι πολυσορβικοί εστέρες (tweens) που χρησιμοποιούνται ως γαλακτοματοποιητές και οι αντίστοιχες τιμές HLB :

Πλήρης Ονομασία	Κοινή Ονομασία	HLB
Polyoxyethylene Sorbitan Monolaurate	Tween 20	16.7
Polyoxyethylene Sorbitan Monopalmitate	Tween 40	15.6
Polyoxyethylene Sorbitan Monostearate	Tween 60	14.9
Polyoxyethylene Sorbitan Monooleate	Tween 80	15
Polyoxyethylene Sorbitan Tristearate	Tween 65	10.5
Polyoxyethylene Sorbitan Trioleate	Tween 85	11
Polyoxyethylene Mono- and Diglycerides of fatty acids	Polyglycerate 60	13

Οι εστέρες λιπαρών οξέων σορβιτόλης και οι πολυσορβικοί βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στην βιομηχανία τροφίμων καθώς χρησιμοποιούνται για να βοηθήσουν την διασπορά γαλακτωματοποιητών με χαμηλό HLB στα αρτοσκευάσματα, για την βελτίωση της υψής του παγωτού, την προστασία της μαγιάς κατά την διαδικασία της ζήρασης, την μεταβολή της

κρυσταλλικής δομής του λίπους της μαργαρίνης και την δημιουργία του γυαλιστερού χρώματος ορισμένων επικαλύψεων ζαχαροπλαστικής (Cottrell & Peij, 2004)

4.3.5 Ομογενοποίηση γαλακτωμάτων

Η ομογενοποίηση είναι η διαδικασία κατά την οποία δημιουργείται ένα ομοιογενές γαλάκτωμα από δύο μη αναμίξιμα υγρά. Η διαδικασία της ομογενοποίησης μπορεί να χωριστεί σε δύο στάδια :

- Η κύρια ομογενοποίηση στην οποία δημιουργείται το γαλάκτωμα από τις δύο μη αναμίξιμες φάσεις
- Η δευτερεύουσα ομογενοποίηση κατά την οποία μειώνεται το μέγεθος των διεσπαρμένων σωματιδίων του υπάρχοντος γαλακτώματος

Η δημιουργία ενός γαλακτώματος μπορεί να περιλαμβάνει μόνο μια από τις δύο κατηγορίες ομογενοποίησης, όμως συνήθως γίνεται εφαρμογή και των δύο σταδίων καθώς είναι πιο αποτελεσματικό να δημιουργηθεί πρώτα ένα αρχικό γαλάκτωμα που έχει μεγάλα διασκορπισμένα σωματίδια και έπειτα να μειωθεί το μέγεθος τους με την χρήση μιας διαφορετικής μεθόδου ομογενοποίησης (Osborn & Akoh, 2004). Οι μέθοδοι ομογενοποίησης υψηλής ενέργειας είναι απαραίτητοι για την μείωση του μεγέθους των σταγονιδίων του γαλακτώματος, αφού η δύναμη που ασκεί ο ομογενοποιητής στα σωματίδια πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την ισχύ των διεπιφανειακών δυνάμεων που συγκρατούν μαζί τα σταγονίδια, ώστε να επιτευχθεί η διάσπαση τους.

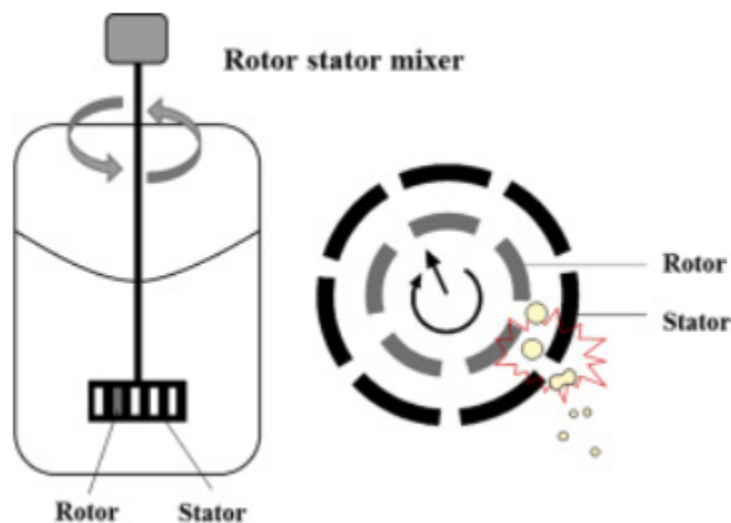
Με βάση την απαιτούμενη ενέργεια για την εφαρμογή τους οι μέθοδοι ομογενοποίησης μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες (Wilde, 2009) :

- Μέθοδοι χαμηλής ενέργειας
 - Αυθόρμητη γαλακτωματοποίηση
 - Αναστροφή φάσης
- Μέθοδοι υψηλής ενέργειας
 - Ομογενοποιητής υψηλής ταχύτητας
 - Ομογενοποιητής υψηλής πίεσης
 - Ομογενοποιητής υπερήχων
 - Ομογενοποιητής μεμβράνης
 - Μικρορευστοματοποιητής

Ομογενοποιητής υψηλής ταχύτητας

Οι ομογενοποιητές υψηλής ταχύτητας έχουν βρει ευρεία χρήση στην βιομηχανία, αφού μπορούν να επεξεργαστούν γαλακτώματα με υψηλό ιξώδες και γαλακτώματα που περιέχουν γαλακτωματοποιητές αργής προσρόφησης. Η κύρια όμως χρήση τους είναι για τον σχηματισμό ενός αρχικού γαλακτώματος (coarse emulsion), δηλαδή ένα γαλάκτωμα με μεγάλο μέγεθος διεσπαρμένων σωματιδίων τα οποία μπορούν να μετατραπούν σε νανογαλακτώματα μέσω περαιτέρω επεξεργασίας από διαφορετικό ομογενοποιητή (π.χ.

ομογενοποιητή υψηλής πίεσης ή ομογενοποιητή υπερήχων). Η κεφαλή του μηχανήματος αποτελείται από ένα ρότορα εγκατεστημένο μέσα σε ένα στατικό στέλεχος το οποίο είναι διάτρητο στο κατώτερο τμήμα του (εικόνα 4.4). Το υγρό μείγμα προς γαλακτωματοποίηση εισέρχεται μέσα στο στατικό στέλεχος αξονικά και εκεί επιταχύνεται από τον ρότορα αρχικά εφαπτομενικά και έπειτα ανακατευθύνεται προς το διάτρητο τμήμα του στατικού στελέχους. Η διάσπαση των σταγονιδίων του γαλακτώματος πραγματοποιείται εξαιτίας των υδροδυναμικών δυνάμεων που ασκούνται στα σταγονίδια από τη ταχύτητα ανάδευσης και από τη σύγκρουση τους με το στατικό στέλεχος της κεφαλής του μηχανήματος. Η κεφαλή του ομογενοποιητή μπορεί να ξεκινήσει από ταχύτητες της τάξης των 1000 rpm και να φτάσει έως και 10000 rpm, ενώ τα σταγονίδια που δημιουργούνται έχουν διάμετρο από 1 μm έως και 5 μm. Οι ομογενοποιητές υψηλής ταχύτητας χρησιμοποιούνται κυρίως ως μηχανήματα διαλείποντος έργου καθώς εγκαθίστανται πάνω από κλειστές δεξαμενές, όμως μπορούν να λειτουργήσουν και ως φυγοκεντρική αντλία σε συστήματα συνεχούς έργου (Fellows, 2017).

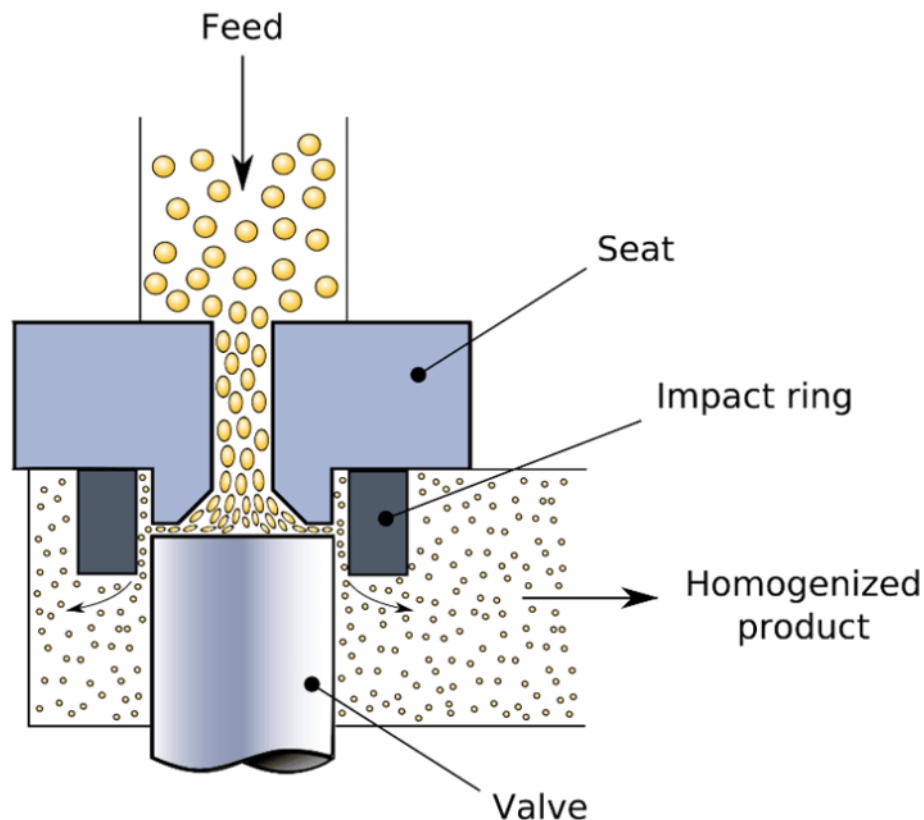


Εικόνα 4.4 : Σχηματική απεικόνιση ενός ομογενοποιητή υψηλής ταχύτητας

Ομογενοποιητής υψηλής πίεσης

Οι ομογενοποιητές υψηλής πίεσης είναι μηχανήματα τα οποία ωθούν το υγρό γαλάκτωμα χρησιμοποιώντας υψηλή πίεση (100-800 bar) μέσα από ένα μικρό κενό λίγων μικρομέτρων (Εικόνα 4.5). Το ρευστό επιταχύνεται μέσα από αυτό το διάκενο σε ταχύτητες που φτάνουν τα 1000 km/h και οι διαμητρικές τάσεις μαζί με τις δυνάμεις διαμέσου της κοιλότητας που δημιουργούνται διασπών τα σωματίδια του γαλακτώματος. Το μέγεθος του διακένου ελέγχεται από βαλβίδα και η μείωση του οδηγεί σε απαίτηση για μεγαλύτερη πίεση ώστε να περάσουν τα σωματίδια, η οποία οδηγεί και σε μεγαλύτερη απαίτηση για ενέργεια. Όταν το υγρό γαλάκτωμα περνάει μέσα από το διάκενο του ομογενοποιητή εμφανίζεται μια απότομη αύξηση της θερμοκρασία του υγρού η οποία αν δεν αντιμετωπιστεί από το σύστημα ψύξης μπορεί να οδηγήσει στην καταστροφή των θερμοευαίσθητων συστατικών του διαλύματος. Η

θερμοκρασία του υγρού αμέσως μετά την έξοδο του από το διάκενο μπορεί να παρουσιάζει αύξηση έως και 14°C με 18°C ανά 100 MPa ασκούμενης πίεσης. Οι ομογενοποιητές υψηλής πίεσης έχουν καλύτερη απόδοση στην διαδικασία μείωσης του μεγέθους των σωματιδίων υπαρχόντων γαλακτωμάτων σε σχέση με την απευθείας δημιουργία τους από την αρχή (Dumay et al., 2013; Osorio-Arias et al., 2020).



Εικόνα 4.5 : Διατομή της βαλβίδας ενός ομογενοποιητή υψηλής πίεσης

4.4 Εγκλειστικά μέσα

Ένας πολύ μεγάλος αριθμός ενώσεων είναι γνωστός για την ικανότητα τους να λειτουργήσουν ως μέσω επικάλυψης και εγκλεισμού βιοδραστικών ενώσεων, όμως μόνο ένα μικρό ποσοστό από αυτές τις ενώσεις έχουν πιστοποιηθεί και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μέσα εγκλεισμού σε τρόφιμα (Πίνακας 4.3) (Vijeth, et al., 2019).

Για να μπορέσει να γίνει η επιλογή του κατάλληλου υλικού για τον εγκλεισμό, πρέπει πρώτα να προσδιοριστεί ο λόγος για τον οποίο απαιτείται ο εγκλεισμός του βιοδραστικού συστατικού, ο οποίος μπορεί να είναι η κάλυψη της γεύσης, η βελτίωση της εμφάνισης, η αύξηση της διάρκειας ζωής, η τροποποίηση του ρυθμού αποδέσμευσης της εγκλεισμένης ουσίας (Desai & Park, 2005; Wandrey, Bartkowiak, & Harding, 2009).

Τα κριτήρια επιλογής του εγκλειστικού μέσου για χρήση στη βιομηχανία τροφίμων είναι:

- Η χημική αδράνεια ως προς το εγκλεισμένο βιοδραστικό συστατικό

- Η διαλυτότητα στο νερό ή άλλους κλασικούς διαλύτες της βιομηχανίας
- Η διαθεσιμότητα και κόστος
- Το εγκλειστικό μέσο πρέπει να είναι άοσμο και άγευστο
- Η ικανότητα ομαλής απελευθέρωσης του εγκλεισμένου βιοδραστικού συστατικού
- Η ικανότητα εγκλεισμού μεγάλων ποσοτήτων βιοδραστικών συστατικών με χρήση σχετικά μικρών ποσοτήτων σε εγκλειστικό μέσο
- Η αποτελεσματική προστασία του πυρήνα από το στρες που δέχεται το προϊόν από τις διάφορες περιβαλλοντικές μεταβολές
- Η αλληλουχία των μονομερών, το φορτίο του μορίου, η στερεοχημεία του μορίου και το μοριακό του βάρος.

Πίνακας 4.3: Συνηθισμένα εγκλειστικά μέσα (φορείς εγκλεισμού) που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τροφίμων

Κατηγορία Υλικού	Παραδείγματα εγκλειστικών μέσων
Υδατάνθρακες	Άμυλο, μαλτοδεξτρίνη, χιτοζάνη, κυτταρίνη, φρουκτόζη, γαλακτόζη, σακχαρόζη
Πρωτεΐνες	Πρωτεΐνη ορού, καζεΐνη, λευκωματίνη, ζελατίνη, πρωτεΐνη σόγιας, γλουτένη, πεππίδια
Κόμμια	Πηκτίνες, καρραγενάνη, αραβικό κόμμι, αλγινικά, κόμμι ξανθάνης, κόμμι γκουάρ

4.5 Δημιουργία μικροεγκλεισμένου προϊόντος

Μετά από το στάδιο της γαλακτωματοποίησης η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου εγκλεισμού πρέπει να γίνει με βάση το βιοδραστικό συστατικό και το είδος του φορέα που χρησιμοποιείται για τον εγκλεισμό καθώς και τις επιθυμητές ιδιότητες που πρέπει να έχει το τελικό προϊόν (Gibbs et al. 1999).

Οι μέθοδοι εγκλεισμού μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες (Sonawane, 2020) :

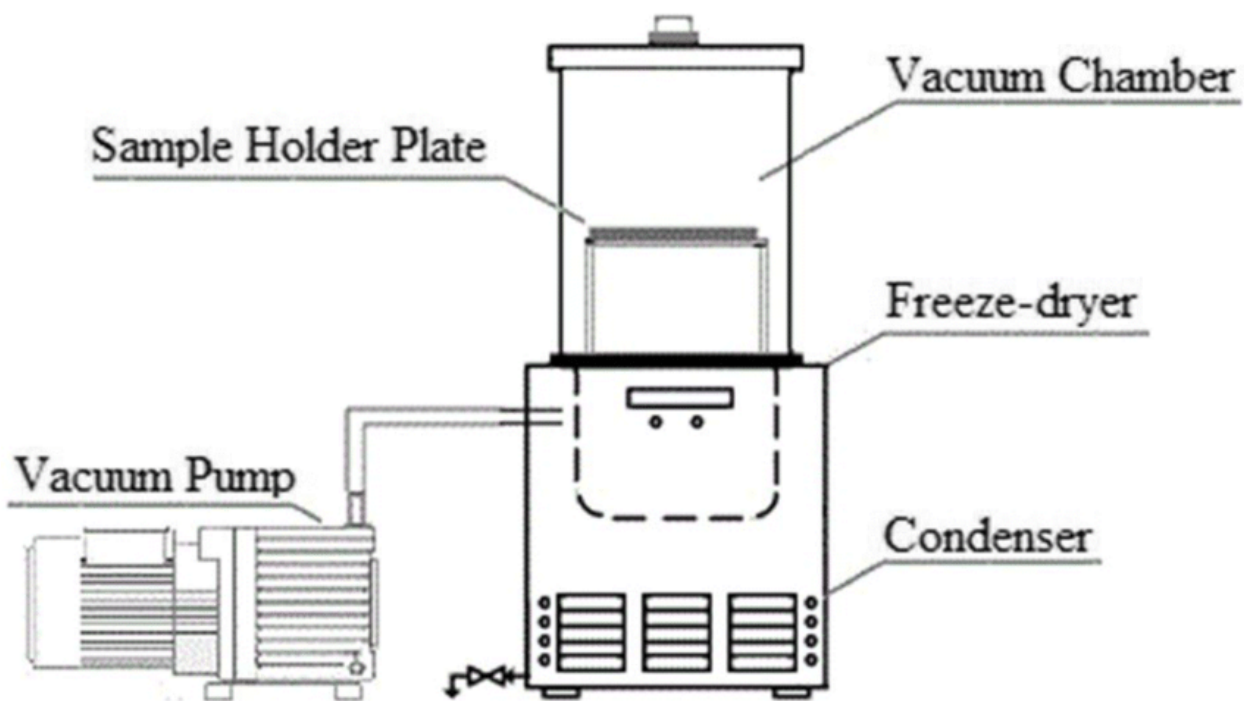
- 1) Χημικές μέθοδοι στις οποίες ανήκει ο μοριακός εγκλεισμός, η συγκρυστάλλωση και η απλή συσσωμάτωση
- 2) Φυσικές ή μηχανικές μέθοδοι στις οποίες ανήκει η ξήρανση υπό κατάψυξη, η ξήρανση με ψεκασμό, η εξώθηση, ο εγκλεισμός σε ρευστοστερεά κλίνη και ο ψεκασμός υπό ψύξη

4.5.1 Ξήρανση υπό κατάψυξη ή λυοφιλίωση (Freeze drying)

Η ξήρανση υπό κατάψυξη (Εικόνα 4.6) είναι η διεργασία κατά την οποία η περιεχόμενη υγρασία του τροφίμου μετατρέπεται σε κρυστάλλους πάγου οι οποίοι έπειτα εξαχνώνονται. Η απευθείας μετατροπή του πάγου σε ατμό πραγματοποιείται επειδή στην θερμοκρασία

λειτουργίας του οργάνου η μερική πίεση των υδρατμών είναι μικρότερη σε σχέση με την μερική πίεση των κρυστάλλων του πάγου. Το μεγαλύτερο ποσοστό της περιεχόμενης υγρασίας της πρώτης ύλης απομακρύνεται από τη διεργασία της εξάχνωσης, όμως ένα μικρό ποσοστό υγρασίας είναι δεσμευμένο μέσα στην πρώτη ύλη και απομακρύνεται μέσα από το φαινόμενο της εκρόφησης (Bhambere et al., 2015). Η διεργασία της ξήρανσης υπό κατάψυξη μπορεί να χωριστεί σε τρία βασικά στάδια:

- Κατάψυξη της πρώτης ύλης ώστε να μετατραπεί όλη η υγρασία σε πάγο
- Δημιουργία κενού με χρήση αντλίας κενού ώστε να μπορέσει να πραγματοποιηθεί η εξάχνωση των κρυστάλλων του πάγου
- Απομάκρυνση των ατμών
- Εκρόφηση δεσμευμένης υγρασίας



Εικόνα 4.6 : Σχηματική απεικόνιση ενός ξηραντήρα υπό κατάψυξη (Onur Taskin 2020)

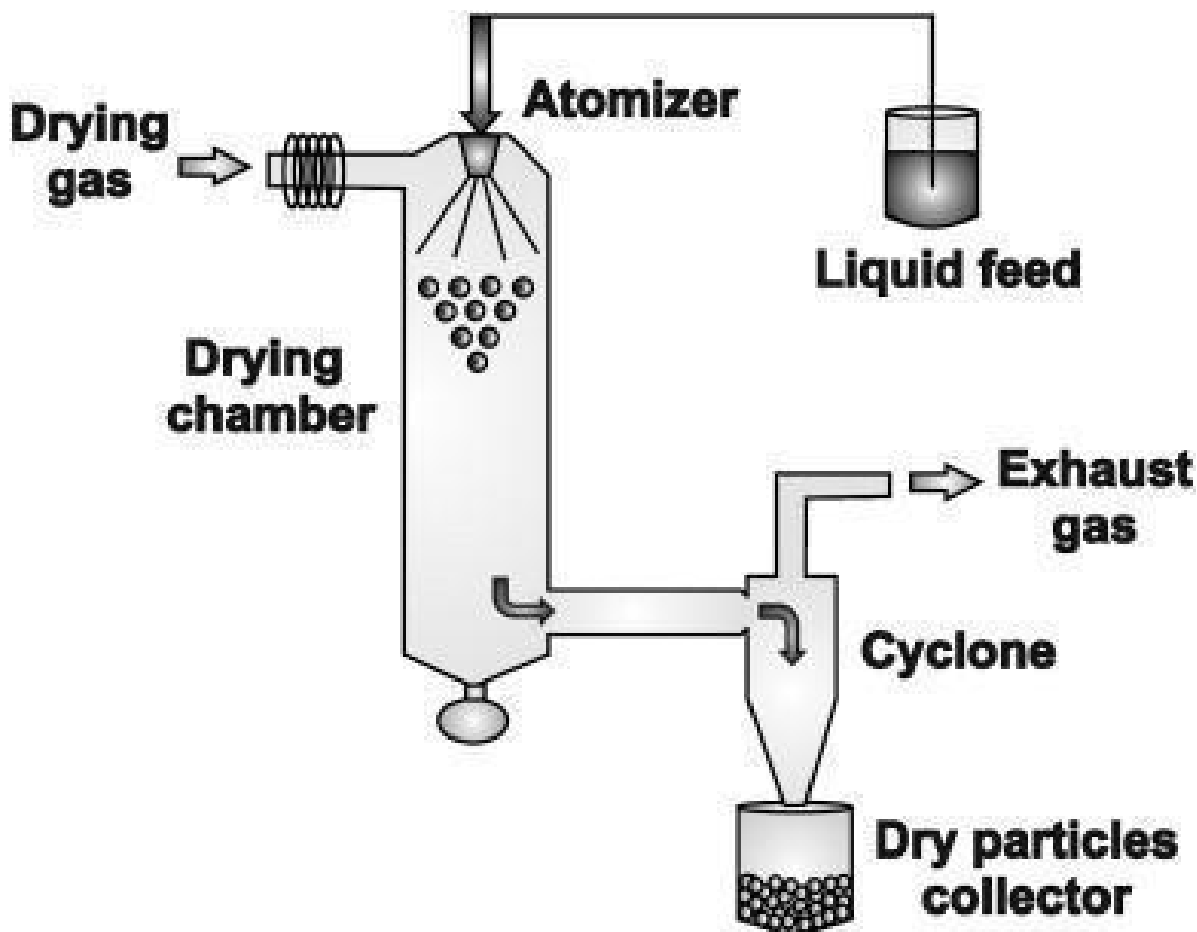
Η ξήρανση υπό κατάψυξη είναι μια κλασική μέθοδος αφυδάτωσης τροφίμων κατά την οποία αφαιρείται το 95% με 99% της υγρασίας των τροφίμων υπό συνθήκες χαμηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Λόγω των συνθηκών που επικρατούν κατά την διαδικασία της ξήρανσης, υπάρχει πολύ μικρή απώλεια από πτητικά συστατικά, οι θερμικά ευαίσθητες ουσίες δεν καταστρέφονται και δεν αναπτύσσονται μικροοργανισμοί λόγω των ασηπτικών συνθηκών που επικρατούν μέσα στο θάλαμο ξήρανσης. Ωστόσο η διαδικασία της λυοφιλίωσης είναι μια πολύ αργή διεργασία η οποία μπορεί να διαρκέσει από 20 ώρες μέχρι και 2 με 3 μέρες το οποίο οδηγεί και στην μεγάλη κατανάλωση ενέργειας για την λειτουργία της συσκευής για όλο αυτό το χρονικό διάστημα (Khairnar et al., 2012). Η διαδικασία της ξήρανσης υπό κατάψυξη χρησιμοποιείται στην βιομηχανία τροφίμων για την αφυδάτωση τροφίμων και την διατήρηση

βιοδραστικών συστατικών όπως είναι τα ένζυμα, οι πρωτεΐνες και τα λιπαρά οξέα (Lenart & Ciurzynska, 2011).

4.5.2 Ξήρανση με ψεκασμό (spray drying)

Η ξήρανση με ψεκασμό (Εικόνα 4.7) είναι η διεργασία κατά την οποία ένα υγρό μίγμα διασκορπίζεται σε μικροσκοπικά σταγονίδια τα οποία μετατρέπονται σε στερεή σκόνη μέσα από την ξήρανση της από ένα θερμό ρεύμα αέρα. Η διαδικασία της ξήρανσης με ψεκασμό μπορεί να χωριστεί σε τρία κύρια στάδια:

- Αρχικά, το υγρό μίγμα μεταφέρεται μέσα σε έναν ατμοποιητή ο οποίος διασκορπίζει το υγρό σε πολύ μικρά σταγονίδια
- Στη συνέχεια, τα υγρά σταγονίδια εξωθούνται στον θάλαμο ξήρανσης όπου εκεί εξατμίζεται η υγρασία τους μέσα από την επαφή τους με το θερμό ρεύμα αέρα και μετατρέπονται σε στερεή σκόνη
- Τέλος, η ξηρή σκόνη διαχωρίζεται από το θερμό ρεύμα αέρα και συγκεντρώνεται σε ένα δοχείο συλλογής (Santos, et al., 2018).



Εικόνα 4.7: Σχηματική απεικόνιση ξήρανσης με ψεκασμό

Η ξήρανση με ψεκασμό είναι μια διεργασία που βρίσκει ευρεία χρήση στη βιομηχανία τροφίμων καθώς είναι μια συνεχής διεργασία ενός σταδίου της οποίας τα αποτελέσματα έχουν πολύ καλή συνοχή. Σε σύγκριση με την ξήρανση υπό κατάψυξη, η ξήρανση με ψεκασμό είναι πιο γρήγορη και πιο οικονομική καθώς δεν απαιτείται το στάδιο της ψύξης το οποίο έχει μεγάλη κατανάλωση ενέργειας. Επιπλέον κατά τον ψεκασμό της πρώτης ύλης σε σταγονίδια, η αναλογία επιφάνειας όγκου είναι πολύ υψηλή με αποτέλεσμα την γρήγορη εξάτμιση του διαλύτη και την μικρή παραμονή των σταγονιδίων σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο η απόδοση της ξήρανσης με ψεκασμό εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την κλίμακα της εγκατάστασης, με αποτέλεσμα μικρές εγκαταστάσεις να έχουν χαμηλές αποδόσεις λόγο του μεγάλου όγκου της πρώτης ύλης που παραμένει στα τοιχώματα του θαλάμου ξήρανσης (Sosnik & Seremeta. 2015). Η ξήρανση με ψεκασμό χρησιμοποιείται στη βιομηχανία τροφίμων για την παραγωγή τροφίμων όπως είναι η σκόνη γάλακτος, οι αποξηραμένες βρεφικές τροφές, ο στιγμιαίος καφές, οι σουπές σε σκόνη, ο ορός γάλακτος και ο ορός καζεΐνης και η ξήρανση συστατικών γεύσης και χρώματος (Shishir & Chen, 2017).

Στόχος διπλωματικής εργασίας

Με βάση όσα αναφέρθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια, ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η αξιοποίηση διαφορετικών παραπροϊόντων της βιομηχανίας ιχθυερών από την απεντέρωση και τη φιλετοποίηση λαβρακιού μέσω της ανάκτησης ω-3 λιπαρών οξέων και του εγκλεισμού τους σε κατάλληλους φορείς με σκοπό την προστασία τους από την οξειδωσή τους. Συγκεκριμένα, στο πρώτο μέρος της παρούσας εργασίας, στόχος ήταν η κινητική μελέτη της συμβατικής εκχύλισης λιπαρών οξέων από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και τα παραπροϊόντα απεντέρωσης του λαβρακιού με χρήση ενός πολικού (αιθανόλη) και ενός μη πολικού (εξάνιο) διαλύτη συναρτήσει της θερμοκρασίας, της αναλογίας στερεού/διαλύτη και του χρόνου εκχύλισης. Με άλλα λόγια μελετήθηκε η δοκιμή ενός πράσινου διαλύτη όπως είναι η αιθανόλη ως εναλλακτικού διαλύτη για την εκχύλιση των λιπαρών, σε σύγκριση με έναν συχνά χρησιμοποιούμενο διαλύτη όπως είναι το εξάνιο. Το δεύτερο αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας ήταν η μελέτη του εγκλεισμού των εκχυλισμένων ω-3 λιπαρών οξέων σε νανογαλακτώματα με ξήρανση υπό κατάψυξη. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση του είδους του γαλακτωματοποιητή και του είδους και της συγκέντρωσης του εγκλειστικού μέσου στη μέγιστη απόδοση εγκλεισμού καθώς και στα χαρακτηριστικά (χρώμα, ενεργότητα) του τελικού εγκλεισμένου προϊόντος.

5. Πειραματικός Σχεδιασμός

5.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε μελέτη της εκχύλιση λιπαρών οξέων από παραπροϊόντα φιλετοποίησης και παραπροϊόντα απεντέρωσης λαβρακιού και του εγκλεισμού τους σε νανογαλακτώματα με σκοπό την προστασία τους από τα φαινόμενα οξειδωσης.

Στα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και στα παραπροϊόντα απεντέρωσης του λαβρακιού που παρελήφθησαν από την εταιρεία Anvamar A.E έγινε αφυδάτωση με ξήρανση υπό κατάψυξη και στην συνέχεια προσδιορισμός της σύστασης τους σε υγρασία, τέφρα, πρωτεΐνες και λιπαρά.

Η κινητική μελέτη της εκχύλισης των λιπαρών οξέων έγινε με συμβατική εκχύλιση για διαλύτες αιθανόλη και εξάνιο σε αναλογίες στερεού/υγρού 1/10, 1/30 και 1/50. Επιπλέον μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας (20°C, 35°C και 50°C) και του χρόνου (2 min, 4 min, 6 min, 8 min, 10 min, 20 min, 30 min) στην απόδοση της εκχύλισης. Στα εκχυλισμένα λιπαρά οξέα προσδιορίστηκε ο βαθμός οξειδωσης μέσω του αριθμού υπεροξειδίων (PV) και του αριθμού π-ανισιδίνης (p-AV) και έγινε χαρακτηρισμός της σύστασης των λιπαρών οξέων με χρήση της μεθόδου άμεσης εστεροποίησης και αέριας χρωματογραφίας.

Για τον εγκλεισμό των λιπαρών οξέων αρχικά παρασκευάστηκαν νανογαλακτώματα ελαίου σε νερό (ε/ν). Ως γαλακτωματοποιητές χρησιμοποιήθηκαν το Tween 80 και το καζεϊνικό νάτριο από βόειο γάλα. Επιπλέον όλα τα γαλακτώματα περιείχαν μαλτοδεξτρίνη MD-18 ως σταθεροποιητή σε ποσοστά 0%, 5%, 10%, 20%, 30% κ.β, καθώς και μίγματα της με αραβικό κόμμι και αλγινικό νάτριο. Τα εγκλειστικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν εξετάστηκαν ως προς το ζ-δυναμικό, καθώς επίσης μετρήθηκε και το μέγεθος σταγονιδίων των παρασκευασμένων ε/ν γαλακτωμάτων. Η διαδικασία του εγκλεισμού ολοκληρώνεται με τη λυοφιλίωση των νανογαλακτωμάτων με ξήρανση υπό κατάψυξη.

Στο τελικό προϊόν έγινε προσδιορισμός του χρώματος, της ενεργότητας και της απόδοσης του εγκλεισμού.

5.2 Υλικά και μέθοδοι

5.2.1 Πρώτες ύλες και αντιδραστήρια

- Πρώτη ύλη

Για την εκχύλιση των λιπαρών οξέων χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη παραπροϊόντα φιλετοποίησης λαβρακιού που αποτελούνται από το κεφάλι, τα κόκαλα, την ουρά, τα πτερύγια και τη σάρκα του ιχθύος και παραπροϊόντα απεντέρωσης λαβρακιού που παρελήφθησαν από την εταιρεία Anvamar. Η πρώτη ύλη αφυδατώθηκε με ξήρανση υπό κατάψυξη για 72 h σε θερμοκρασία -57°C και πίεση $P=0.017\text{mbar}$ και έπειτα αλέθηκε για να μειωθεί το μέγεθος των σωματιδίων πριν την εκχύλιση.

- Προσδιορισμός πρωτεϊνικής σύστασης πρώτης ύλης

Για το προσδιορισμό του πρωτεϊνικού περιεχομένου της πρώτης ύλης με τη μέθοδο Kjeldahl χρησιμοποιήθηκαν θειικό κάλιο (K_2SO_4) και θειικός χαλκός (CuSO_4) της εταιρείας Sigma-Aldrich, πυκνό θειικό οξύ (H_2SO_4), δείκτης ερυθρό μεθυλίου - μπλε μεθυλενίου,

πυρήνες βρασμού, διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) 0.5N και διάλυμα θειικού οξέος (H₂SO₄) 0.5N

- Προσδιορισμός λιπαρής σύστασης πρώτης ύλης

Ως διαλύτες για την διαδικασία της εκχύλισης χρησιμοποιήθηκαν αιθανόλη και εξάνιο από την εταιρεία Carlo Erba Reagents.

- Προσδιορισμός σύστασης λιπαρών οξέων πρώτης ύλης

Ο προσδιορισμός της σύστασης λιπαρών οξέων έγινε με χρήση της μεθόδου άμεσης εστεροποίησης κατά την οποία καταναλώθηκαν: μεθανόλη (CH₃OH), τολουόλιο (C₇H₈), εξάνιο (C₆H₁₄) και ισοοκτάνιο (C₈H₁₈) από τη Carlo Erba Reagents και ακετυλοχλωρίδιο (CH₃COCl) από τη Fisher Chemical. Επίσης, για την ποσοτικοποίηση χρησιμοποιήθηκε το πρότυπο διάλυμα λιπαρών οξέων Supelco 37 Component fatty acids methyl esters mix της εταιρείας Sigma–Aldrich.

- Χημικές αναλύσεις

Για τον υπολογισμό του αριθμού υπεροξειδίου και π-ανισιδίνης χρησιμοποιήθηκαν ιωδιούχο κάλιο (KI) της εταιρείας Sigma–Aldrich, οξικό οξύ >99% (CH₃COOH), χλωροφόρμιο (CHCl₃), θειοθειικό νάτριο (Na₂S₂O₃), δείκτης αμύλου, ισοοκτάνιο (C₈H₁₈), διάλυμα ανισιδίνης-οξικού οξέος που παρασκευάστηκε εργαστηριακά από στερεή ανισιδίνη και οξικό οξύ (CH₃COOH).

- Παρασκευή νανογαλακτωμάτων

Τα νανογαλακτώματα παρασκευάστηκαν με μη ιονικό γαλακτωματοποιήτη Tween 80 της εταιρείας Alfa Aesar ή με καζεϊνικό νάτριο από βόειο γάλα της εταιρείας Sigma life science. Ως εγκλειστικό μέσο χρησιμοποιήθηκαν το αραβικό κόμμι και το αλγινικό νάτριο της εταιρείας Acros Organics και μαλτοδεξτρίνη MD-18 της εταιρείας Dneprovsky.

5.2.2 Συσκευές και σκεύη

Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Φούρνος ξήρανσης της Binder
- Κλίβανος τέφρας
- Διάταξη Soxhlet
- Συσκευές καύσης και απόσταξης Kjeldahl K380
- Σύστημα αέριας χρωματογραφίας (HP 7890 A) συνδεδεμένο με ανιχνευτή φασμαφωτομέτρου μάζας (HP 5975) GC-MS της Hewlett Packard και εξοπλισμένο με στήλη
- Φασματοφωτόμετρο Helios a Unicam από τη Spectronic Unicam
- Φυγόκεντρος Thermo Scientific Megafuge 16R της Thermo Fisher Scientific
- Περιστροφικός εξατμιστήρας κενού Hei-Vap G1 της Heidolph
- Υδατόλουτρο Kotterman 3047 της Kotterman Labortechnik
- Ομογενοποιητής υψηλής πίεσης APV 2000 της SPXFlow
- Ομογενοποιητής υψηλής ταχύτητας X 1000D Unidrive της Cat-ing
- Συσκευή ξήρανσης υπό κατάψυξη Alpha 1-4 LD Plus της Christ
- Αναλυτής χρώματος eye one pro της εταιρείας x-rite
- Αναλυτής ενεργότητας Labtouch-aw Cm-2 της Novasina AG
- Αναλυτής σκέδασης φωτός Zetasizer Nano-zs της Malvern Panalytical

5.3 Προσδιορισμός χημικής σύστασης της πρώτης ύλης

5.3.1 Προσδιορισμός Υγρασίας

Για τον προσδιορισμό της υγρασίας, 5 g από τη πρώτη ύλη ζυγίζονται σε αναλυτικό ζυγό και μεταφέρονται σε προζυγισμένο γυάλινο φιαλίδιο, το οποίο τοποθετείται μέσα σε φούρνο ξήρανσης στους 105°C. Μετά από 24 h παραμονής στο φούρνο ξήρανσης το δείγμα μεταφέρεται σε ξηραντήρα για 20 min και έπειτα ζυγίζεται ξανά σε αναλυτικό ζυγό.

5.3.2 Προσδιορισμός Ανόργανου Περιεχομένου

Για τον προσδιορισμό του ανόργανου περιεχομένου, ζυγίζονται 5 g της πρώτης ύλης σε αναλυτικό ζυγό και μεταφέρονται σε προζυγισμένη κάψα πορσελάνης. Έπειτα η κάψα τοποθετείται σε κλίβανο τέφρας θερμοκρασίας 500°C, όπου και παραμένει για 7 ώρες. Μετά το πέρας της καύσης, η κάψα απομακρύνεται από τον κλίβανο και ζυγίζεται ξανά σε αναλυτικό ζυγό.

5.3.3 Προσδιορισμός Λιπαρών με Soxhlet

Για τον προσδιορισμό των ολικών λιπαρών της πρώτης ύλης γίνεται χρήση της επίσημης μεθόδου εκχύλισης AOCS Am 5-04 (AOCS, 2013). 5 g ξηρής πρώτης ύλης ζυγίζονται σε ζυγό και μεταφέρονται σε φύσιγγες πεπτιεσμένου χαρτιού και εκχυλίζονται στη συσκευή Soxhlet με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας όπως το εξάνιο και η αιθανόλη. Η εκχύλιση γίνεται εξαντλητική με διάρκεια της τάξης των 5-6 h και θερμοκρασία εντός του εύρους του σημείου ζέσεως του εκάστοτε διαλύτη. Στο τέλος της εκχύλισης, η φύσιγγα εξάγεται από τη συσκευή Soxhlet και το περιεχόμενο της σφαιρικής φιάλης (ελαιοδιάλυμα) παραλαμβάνεται σε νέα προζυγισμένη σφαιρική φιάλη ύστερα από διήθηση. Το διάλυμα του διαλύτη με τα εκχυλισμένα λιπαρά έπειτα μεταφέρεται σε περιστροφικό εξατμιστήρα (Heidolph G1, Schwabach, Germany) για να απομακρυνθεί ο διαλύτης από το τελικό εκχύλισμα. Τέλος το εκχύλισμα που παραλαμβάνεται ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό.

5.3.4 Προσδιορισμός περιεχομένου Αζώτου και Πρωτεϊνών

Για τον προσδιορισμό του πρωτεϊνικού περιεχομένου της πρώτης ύλης έγινε χρήση της μεθόδου Kjeldahl σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο AOAC 984.13 (AOAC, 1990). Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην καύση της πρώτης ύλης με χρήση ισχυρού οξέος παρουσία καταλύτη, κατά την οποία οι αζωτούχες ενώσεις της πρώτης ύλης παράγουν αμμωνία η οποία δεσμεύεται από το οξύ. Έπειτα η αμμωνία απομακρύνεται από το οξύ με την προσθήκη ισχυρής βάσης και την απόσταξη της σε κωνική φιάλη που περιέχει πρότυπο διάλυμα οξέος. Η ποσότητα του οξέος που δεν καταφέρνει να αντιδράσει με την αμμωνία βρίσκεται ογκομετρικά και έτσι υπολογίζεται η ποσότητα της αμμωνίας.

Αρχικά, ζυγίζονται 10 g θειικού καλίου (K_2SO_4), 1 g θειικού χαλκού ($CuSO_4$) και 1 g από την ξηρή πρώτη ύλη και προστίθενται μαζί με πυρήνες βρασμού στις ειδικές φιάλες Kjeldahl. Με χρήση σιφωνίου μέτρησης προστίθενται 25 ml πυκνού θειικού οξέος στη φιάλη, η οποία τοποθετείται στην συσκευή καύσης και έπειτα προσαρμόζεται ο σωλήνας κενού. Η θέρμανση του δείγματος ξεκινάει ήπια για περίπου 20 λεπτά για να αποφευχθεί ο έντονος αφρισμός καθώς και η απώλεια δείγματος. Μετά από τα πρώτα 20 λεπτά, η συσκευή καύσης ρυθμίζεται

στην μέγιστη ένδειξη θέρμανσης όπου και παραμένει μέχρι να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Όταν το δείγμα έχει πλέον θαλασσί/πράσινο χρώμα, η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί και η φιάλη Kjeldahl απομακρύνεται από τη συσκευή καύσης ώστε να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια, η φιάλη προσαρμόζεται στην συσκευή απόσταξης Kjeldahl (Εικόνα 5.1), μέσω της οποίας προστίθεται στο δείγμα 125 ml νερού και πυκνού καυστικού νατρίου 32% (NaOH) μέχρι το χρώμα του δείγματος να γίνει καφέ. Στην έξοδο της συσκευής απόσταξης τοποθετείται κωνική φιάλη που περιέχει 50 ml θειικού οξέος (H₂SO₄) 0.5 N. Η απόσταξη του δείγματος διαρκεί 5 λεπτά. Το απόσταγμα που λαμβάνεται στην κωνική φιάλη τιτλοδοτείται με πρότυπο διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) 0.5 N και δείκτη ερυθρό του μεθυλίου – μπλε του μεθυλενίου (0.125 g ερυθρό μεθυλίου + 0.08 g μπλε μεθυλενίου σε 100 mL αιθανόλης). Για να μπορεί να γίνει ο υπολογισμός του περιεχομένου αζώτου και των πρωτεϊνών πρέπει να πραγματοποιηθεί και ένας τυφλός προσδιορισμός με την ίδια διαδικασία που αναφέρθηκε και παραπάνω.

Το επί τοις εκατό ποσοστό του περιεχόμενου αζώτου υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο (Εξίσωση 5.1):

$$N\% = \frac{1.4*(A-B)*0.5}{m} \quad (5.1)$$

Όπου : A = ml NaOH για την τιτλοδότηση του τυφλού δείγματος
 B = ml NaOH για την τιτλοδότηση του δείγματος
 m = μάζα δείγματος

Το επί τοις εκατό ποσοστό των περιεχόμενων πρωτεϊνών υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο (Εξίσωση 5.2):

$$\text{πρωτεΐνες\%} = 6.25 * N\% \quad (5.2)$$



Εικόνα 5.1: Σύστημα απόσταξης Kjeldahl K380

5.4 Απόδοση εκχύλισης λιπαρών οξέων

Η εξαγωγή των κινητικών μοντέλων απόδοσης της εκχύλισης πραγματοποιήθηκε με χρήση συμβατικής εκχύλισης λιπαρών από παραπροϊόντα φιλετοποίησης και παραπροϊόντα απεντέρωσης από το λαβράκι. Για τη συμβατική εκχύλιση του ελαίου, 5 g από τα παραπροϊόντα ζυγίζονται και μεταφέρονται σε ποτήρι ζέσεως στο οποίο προστίθενται

αιθανόλη (πολικός οργανικός διαλύτης) ή εξάνιο (μη πολικός οργανικός διαλύτης) σε κατάλληλη αναλογία. Οι τρεις αναλογίες στερεού/υγρού που εξετάστηκαν ήταν οι εξής: 1/10, 1/30 και 1/50. Στη συνέχεια, το μίγμα τοποθετείται σε μαγνητικό αναδευτήρα ώστε να ξεκινήσει η ανάδευση και η ταυτόχρονη θέρμανση του δείγματος. Το δείγμα θερμάνθηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες: $T=20^{\circ}\text{C}$, $T=35^{\circ}\text{C}$, $T=50^{\circ}\text{C}$. Οι χρόνοι εκχύλισης που εξετάστηκαν ήταν οι εξής: $t = 2 \text{ min}$, $t = 4 \text{ min}$, $t = 6 \text{ min}$, $t = 8 \text{ min}$, $t = 10 \text{ min}$, $t = 20 \text{ min}$, $t = 30 \text{ min}$. Μετά το πέρας της εκχύλισης, ο διαλύτης με το έλαιο διαχωρίζονται από το στερεό μέσω διήθησης. Η προζυγισμένη σφαιρική φιάλη με το διαλύτη μεταφέρεται σε περιστροφικό εξατμιστήρα κενού (Heidolph G1, Schwabach, Germany) για να απομακρυνθεί ο διαλύτης από το έλαιο και ζυγίζεται ξανά.

Η απόδοση της εκχύλισης υπολογίζεται από την Εξίσωση 5.5.

$$\text{Απόδοση}\% = \frac{\text{Λιπαρά που εκχυλίστηκαν (g)}}{\text{Μέγιστη ποσότητα λιπαρών (g)}} * 100\% \quad (5.5)$$

Το μοντέλο που εφαρμόστηκε στα πειραματικά δεδομένα και παρουσιάζει την εξάρτηση της απόδοσης εκχύλισης από το χρόνο εκχύλισης παρουσιάζεται στην Εξίσωση 5.6:

$$Y_t = Y_{max} (1 - e^{(-kt)}) \quad (5.6)$$

Όπου : Y_{max} είναι η απόδοση του ελαίου στις συνθήκες ισορροπίας

Y_t είναι η απόδοση του ελαίου σε χρόνο t

k είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας

t είναι ο χρόνος της εκχύλισης

5.5 Προσδιορισμός της σύστασης λιπαρών οξέων

Για τον προσδιορισμό της σύστασης των λιπαρών οξέων που εκχυλίζονται από την πρώτη ύλη έγινε χρήση της μεθόδου άμεσης εστεροποίησης των Lepage και Roy (Lepage & Roy, 1984) μαζί με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας (Εικόνα 5.2).

Αρχικά, ζυγίζονται 10 mg από τα λιπαρά και μεταφέρονται στον ειδικό γυάλινο σωλήνα εστεροποίησης μαζί με 5 ml διαλύματος μεθανόλης (CH_3OH) / τολουολίου (C_7H_8) 3:2 και 5 ml διαλύματος ακετυλοχλωριδίου (CH_3COCl) / μεθανόλης (CH_3OH) 1:20. Στη συνέχεια, ο σωλήνας εστεροποίησης σφραγίζεται και τοποθετείται μέσα σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 100°C , όπου και παραμένει για 1 h. Τα δείγματα αφαιρούνται από το υδατόλουτρο και αφήνονται σε ηρεμία μέχρι να έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια, προστίθενται 5 ml απιονισμένου νερού και 5 ml (n-) εξανίου 95%. Έπειτα τα δείγματα μεταφέρονται σε γυάλινους σωλήνες φυγοκέντρησης και φυγοκεντρώνονται για 5 λεπτά σε 3000 rpm και θερμοκρασία 5°C . Μετά τη φυγοκέντρωση παραλαμβάνεται το υπερκείμενο (οργανική φάση) το οποίο μεταφέρεται σε πλαστικό σωλήνα falcon. Στην εναπομένουσα κάτω (υδατική) φάση προστίθενται 3ml εξανίου και 3 ml απιονισμένου νερού και τα δείγματα φυγοκεντρώνονται ξανά και οι διαδικασίες επαναλαμβάνονται για άλλες 2 φορές ώστε να παραληφθούν όλοι οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων. Το υπερκείμενο που περιέχει εξάνιο και τολουόλιο φιλτράρεται με διηθητικό χαρτί το οποίο περιέχει 3 g άνυδρο θειικό νάτριο και

συλλέγεται σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη. Η σφαιρική φιάλη στη συνέχεια τοποθετείται σε περιστροφικό εξατμιστήρα κενού (Heidolph G1, Schwabach, Germany), ώστε να απομακρυνθούν οι οργανικοί διαλύτες. Τέλος, η σφαιρική φιάλη ζυγίζεται ξανά στον αναλυτικό ζυγό ώστε να βρεθεί το τελικό βάρος των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων και να προστεθεί κατάλληλη ποσότητα ισοοκτανίου σε αναλογία 1 ml ανά 10 mg μεθυλεστέρων. Οι διαλυμένοι μέσα στο ισοοκτάνιο μεθυλεστέρες αναλύονται με την βοήθεια συστήματος αέριας χρωματογραφίας HP 7890 και φασματομετρίας μάζας HP 5975 και στήλη HP-5 MS (30 m × 250 μm, 0.25 μm, Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA) (Εικόνα 6.2). Η θερμοκρασία του φούρνου ξεκίνησε από τους 125 °C και αυξήθηκε μέχρι τους 240 °C με ρυθμό 5°C/min όπου και παρέμεινε για 12 min . Το φέρον αέριο ήταν το ήλιο με ροή 1 ml/min, θερμοκρασία εισόδου 220°C και αναλογία διαχωρισμού 20:1. Η ταυτοποίηση των παραγόμενων κορυφών του χρωματογράφηματος έγινε με τη χρήση των βιβλιοθηκών NIST and Wiley, ενώ η ποσοτικοποίηση πραγματοποιήθηκε με σύγκριση των εμβαδών αυτών με τις κορυφές πρότυπου δείγματος FAME (Supelco 37 Component fatty acids methyl esters mix, Sigma–Aldrich, Steinheim, Germany) το οποίο αναλύθηκε στις ίδιες συνθήκες.



Εικόνα 5.2: Σύστημα αέριας χρωματογραφίας - φασματομετρίας μάζας HP 5973 GC-MS

5.6 Προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων (Peroxide Value, PV)

Για τον προσδιορισμό του αριθμού υπεροξειδίων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος AOCS Cd 8-53 (AOCS, 1998). Αρχικά, ζυγίζεται 1 g του εκχυλισμένου ελαίου και μεταφέρεται μέσα σε κωνική φιάλη στην οποία προστίθενται 20 ml διαλύματος οξικού οξέος/χλωροφορμίου σε αναλογία 3:2 και 0,5 mL κορεσμένου KI. Στην συνέχεια, το μίγμα αναδεύεται για 1 min και αφήνεται στο σκοτάδι για 5 min. Έπειτα προστίθενται στο μίγμα 20 mL απιονισμένου νερού και 0,5 mL

διαλύματος αμύλου 1%. Τέλος, το μίγμα τιτλοδοτείται με διάλυμα θειοθειικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0.01N μέχρι τον αποχρωματισμό του διαλύματος.

Ο αριθμός υπεροξειδίων υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο (Εξίσωση 5.3):

$$PV\left(\frac{meq}{kg}\right) = \frac{(S-B)*N*1000}{m} \quad (5.3)$$

Όπου : S = mL διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ για την τιτλοδότηση του δείγματος

B = mL διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ για την τιτλοδότηση του τυφλού

N = κανονικότητα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

m = μάζα εκχυλισμένου ελαίου

5.7 Προσδιορισμός αριθμού π-ανισιδίνης (p-Anisidine Value, p-AV)

Για τον προσδιορισμό του αριθμού π-ανισιδίνης ζυγίζεται 0.5 g έως 0.7 g εκχυλισμένου ελαίου και μεταφέρεται μέσα σε ογκομετρική φιάλη στην οποία προστίθενται 25 mL ισοοκτανίου. Μικρή ποσότητα του διαλύματος μεταφέρεται σε κυψελίδα χαλαζία η οποία τοποθετείται σε φασματοφωτόμετρο (Εικόνα 6.3) για να μετρηθεί η απορρόφηση (A_b) στα 350 nm ως προς ισοοκτανίου (διάλυμα αναφοράς) με χρήση φασματοφωτόμετρου (Unicam Helios, Spectronic Unicam EMEA, Cambridge, United Kingdom). Στη συνέχεια, 5 ml από το διάλυμα μεταφέρονται σε δοκιμαστικό σωλήνα στον οποίο προστίθεται 1 ml διαλύματος ανισιδίνης σε οξικό οξύ συγκέντρωσης 2.5 g/L. Το μίγμα αναδεύεται σε vortex για 1 min και αφήνεται σε ηρεμία για 10 min. Τέλος, ποσότητα από το καινούργιο διάλυμα μεταφέρεται σε κυψελίδα χαλαζία η οποία τοποθετείται σε φασματοφωτόμετρο για να μετρηθεί η απορρόφηση (A_s) στα 350 nm ως προς το αντίστοιχο τυφλό δείγμα που παρασκευάστηκε με ανάμιξη ισοοκτανίου με διάλυμα ανισιδίνης.

Ο αριθμός π-ανισιδίνης υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο (Εξίσωση 5.4):

$$pAV = \frac{25*(1.2*A_s - A_b)}{m} \quad (5.4)$$

Όπου : m η μάζα του εκχυλισμένου ελαίου

A_b η απορρόφηση του δείγματος αναφοράς στα 350nm

A_s η απορρόφηση του τυφλού δείγματος στα 350nm



Εικόνα 5.3: Φασματοφωτόμετρο Helios a Unicam

5.8 Διαδικασία παρασκευής νανογαλακτωμάτων και εγκλεισμού

Για την παρασκευή των νανογαλακτωμάτων ελαίου σε νερό, αρχικά ζυγίζονται 10 g γαλακτωματοποιητή σε ζυγό και μεταφέρονται σε ποτήρι ζέσεως στο οποίο προστίθενται 80 g απιονισμένου νερού. Το μίγμα της υδατικής φάσης αφήνεται υπό ανάδευση μέχρι να διαλυθεί πλήρως ο γαλακτωματοποιητής. Οι γαλακτωματοποιητές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν Tween 80, καζεϊνικό νάτριο και μίγμα καζεϊνικό νάτριο/Tween 80 σε αναλογία 1:1. Σε διαφορετικό ποτήρι ζέσεως ζυγίζονται 10 g από τη λιπαρή φάση. Στη συνέχεια, η υδατική φάση μεταφέρεται σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 40°C και σε ομογενοποιητή υψηλής ταχύτητας όπου και παραμένει για 10 min στα 10000 rpm (Εικόνα 5.4 αριστερά). Όσο η υδατική φάση αναδεύεται από τον ομογενοποιητή υψηλής ταχύτητας προστίθεται στο διάλυμα η λιπαρή φάση στάγδην. Τέλος, το αρχικό γαλάκτωμα μεταφέρεται σε ομογενοποιητή υψηλής πίεσης, όπου ομογενοποιούνται σε πιέσεις 800 bar για 4 κύκλους ομογενοποίησης με στόχο την παρασκευή ενός νανογαλακτώματος (Εικόνα 5.4 δεξιά) Έπειτα, προστίθενται στο νανογαλάκτωμα 100 g υδατικού διαλύματος μαλτοδεξτρίνης σε ποσοστά 0%, 5%, 10%, 20% ή 30% w/w. Στο διάλυμα της μαλτοδεξτρίνης προστέθηκε επιπλέον 1% w/w αλγινικού νατρίου ή 10% w/w αραβικού κόμμεως ως σταθεροποιητή.



Εικόνα 5.4: (Αριστερά) Ομογενοποιητής (Δεξιά) Ομογενοποιητής υψηλής πίεσης υψηλής ταχύτητας Cat Unidrive 1000D. SPXFlow APV2000

Τα τελικά γαλακτώματα μεταφέρονται σε καταψύκτη θερμοκρασίας -40°C , στην οποία παραμένουν για τις επόμενες 24 ώρες και έπειτα τοποθετούνται στον ξηραντήρα λυοφιλίωσης (Εικόνα 5.5) όπου θα παραμείνουν για 48 ώρες σε θερμοκρασία -57°C και πίεση $P=0.017\text{mbar}$.



Εικόνα 5.5: Ξηραντήρας λυοφιλίωσης Christ Alpha 1-4 LD Plus

5.9 Προσδιορισμός απόδοσης εγκλεισμού

Για τον προσδιορισμό της απόδοσης του εγκλεισμού γίνεται χρήση της Εξίσωσης 5.7:

$$\text{Απόδοση}\% = \frac{\text{Συνολικό Έλαιο } g - \text{Επιφανειακό Έλαιο } g}{\text{Συνολικό Έλαιο } g} * 100\% \quad (5.7)$$

Για τον προσδιορισμό του επιφανειακού ελαίου ζυγίζονται 10 g του προϊόντος εγκλεισμού και μεταφέρονται σε ποτήρι ζέσεως στο οποίο προστίθενται 100 mL πετρελαϊκού αιθέρα. Το μίγμα αναδεύεται για 20 min και στη συνέχεια διαχωρίζεται ο διαλύτης μαζί με το επιφανειακό έλαιο από την στερεά σκόνη μέσω διήθησης και συλλέγονται σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη. Τέλος, το επιφανειακό έλαιο απομονώνεται από τον διαλύτη με χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα κενού (Heidolph G1, Schwabach, Germany) και η φιάλη ξαναζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό.

Για τον προσδιορισμό του συνολικού ελαίου 10 g του προϊόντος εγκλεισμού ζυγίζονται και μεταφέρονται σε φύσιγγα πεπιεσμένου χαρτιού η οποία τοποθετείται μέσα σε συστοιχία Soxhlet που περιέχει αιθανόλη ως διαλύτη. Η διάταξη Soxhlet παραμένει σε λειτουργία για 5 ώρες ώστε να εκχυλιστεί όλο το έλαιο. Το διάλυμα του διαλύτη με τα εκχυλισμένα λιπαρά έπειτα μεταφέρεται σε περιστροφικό εξατμιστήρα (Heidolph G1, Schwabach, Germany) για να απομακρυνθεί ο διαλύτης από το συνολικό έλαιο και ζυγίζεται ξανά η σφαιρική φιάλη σε αναλυτικό ζυγό.

5.10 Προσδιορισμός ζ-δυναμικού και μέσης διαμέτρου σταγονιδίων

Για τον προσδιορισμό του ζ-δυναμικού και του μέσου μεγέθους σταγονιδίων, μικρή ποσότητα του γαλακτώματος τοποθετείται μέσα σε ειδική κυψελίδα (Εικόνα 5.6 δεξιά) η οποία μεταφέρεται μέσα στον αναλυτή σκέδασης φωτός Zetasizer Nano-zs (Εικόνα 5.6 αριστερά). Στην συνέχεια επιλέγεται στο όργανο η κατάλληλη μέθοδος και ξεκινά η μέτρηση του ζ-δυναμικού ή της μέσης διαμέτρου σταγονιδίων. Για την εύρεση του ζ δυναμικού το όργανο υπολογίζει το μέσο όρο 100 μετρήσεων και για την εύρεση της μέσης διαμέτρου σταγονιδίων υπολογίζει το μέσο όρο 10 μετρήσεων.



Εικόνα 5.6: Αριστερά : ο αναλυτής σκέδασης φωτός Zetasizer Nano-zs Δεξιά: η ειδική κυψελίδα

5.11 Προσδιορισμός ενεργότητας νερού προϊόντος εγκλεισμού

Για τον προσδιορισμό της ενεργότητα νερού του προϊόντος εγκλεισμού, μικρή ποσότητα δείγματος μεταφέρεται μέσα σε ειδικό δειγματολήπτη, ο οποίος τοποθετείται στο όργανο μέτρησης ενεργότητας Labtouch-aw Cm-2 (εικόνα 6.7). Για κάθε διαφορετικό δείγμα που μελετήθηκε πραγματοποιήθηκαν 2 επαναλήψεις.



Εικόνα 5.7: Όργανο μέτρησης ενεργότητας νερού Labtouch-aw Cm-2 (NOVASINA, Lachen, Switzerland)

5.12 Προσδιορισμός χρώματος προϊόντος εγκλεισμού

Ο προσδιορισμός του χρώματος του προϊόντος εγκλεισμού έγινε με χρήση χρωματόμετρου X-Rite i1 pro (X-Rite, Michigan, USA) (Εικόνα 5.8). Το χρώμα του δείγματος λαμβάνεται ως μια συνάρτηση των παραμέτρων, L , a , b , όπου το L αντιπροσωπεύει την φωτεινότητα του δείγματος, το a παρουσιάζει τη μεταβολή του χρώματος από πράσινο (αρνητικές τιμές) σε κόκκινο (θετικές τιμές) και το b τη μεταβολή του χρώματος από το μπλε (αρνητικές τιμές) σε κίτρινο (θετικές τιμές).

Το συνολικό χρώμα υπολογίζεται από την Εξίσωση 5.8:

$$E = \sqrt{a^2 + b^2 + L^2} \quad (5.8)$$



Εικόνα 5.8: Χρωματόμετρο Eye one pro της εταιρείας x-rite

5.13 Στατιστική επεξεργασία

Για την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε εφαρμογή της μεθόδου ανάλυσης διακύμανσης (one-way Anova) και έλεγχος Duncan σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% με χρήση του προγράμματος Statistica 7 της StatSoft. Επιπλέον για τον προσδιορισμό των συντελεστών του μοντέλου μεταφοράς μάζας που χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση των λιπαρών οξέων έγινε χρήση του προγράμματος SigmaPlot 10 της SYSTAT.

6 Αποτελέσματα

6.1 Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης

Σε αυτό το κεφάλαιο παρατίθενται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης χαρακτηρισμού των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας (παραπροϊόντα φιλετοποίησης και παραπροϊόντα απεντέρωσης λαβρακιού). Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ταυτοποίηση της σύστασης της πρώτης ύλης σε υγρασία, πρωτεΐνες, λιπαρά και ανόργανα συστατικά. Στην συνέχεια, παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης της σύστασης των λιπαρών οξέων των πρώτων υλών. Τέλος, γίνεται αναφορά στο βαθμό οξειδωσης των εκχυλισμάτων μέσω προσδιορισμού του αριθμού υπεροξειδίων και του αριθμού π-ανισιδίνης των λιπαρών που εκχυλίζονται από τα παραπροϊόντα.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6.1.1) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της σύστασης των παραπροϊόντων φιλετοποίησης και των παραπροϊόντων απεντέρωσης λαβρακιού που βρέθηκαν πειραματικά.

Πίνακας 6.1.1: Σύσταση παραπροϊόντων φιλετοποίησης και παραπροϊόντων απεντέρωσης στο λαβράκι

	Παραπροϊόντα Φιλετοποίησης	Παραπροϊόντα Απεντέρωσης
Υγρασία (επί νωπού)	62,9% ± 0,7%	73,5% ± 2,3%
Πρωτεΐνες (επί ξηρού)	32,2% ± 1,8%	45,7% ± 5,4%
Λιπαρά (επί ξηρού)	36,2% ± 1,2%	40,8% ± 2,1%
Ανόργανο περιεχόμενο (επί ξηρού)	14,6% ± 1,8%	14,3% ± 4,2%

Οι τιμές της αρχικής υγρασία ήταν 62,9%±0,7% για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και 73,5%±2,3% για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης, οι οποίες συμφωνούν με τις τιμές που βρέθηκαν βιβλιογραφικά για την ίδια πρώτη ύλη (Orban et al., 2003).

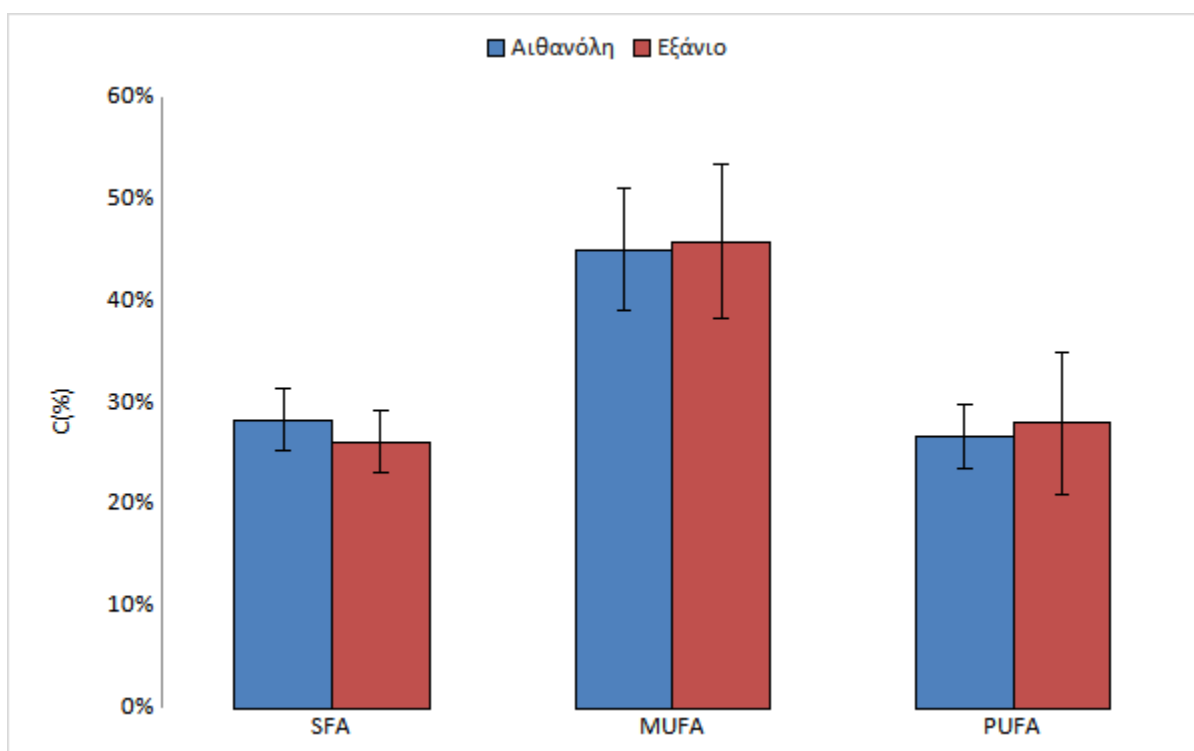
Το μεγαλύτερο ποσοστό σε λιπαρά που παρουσιάζουν τα παραπροϊόντα απεντέρωσης σε σχέση με τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης είναι αναμενόμενα γιατί τα εντόσθια αποτελούν το τμήμα του ψαριού που έχει την μεγαλύτερη συγκέντρωση λίπους σε σχέση με το υπόλοιπο ψάρι, καθώς βιβλιογραφικά έχουν βρεθεί ποσοστά μέχρι και της τάξης του 63% σε λιπαρά (Munekata et al., 2020). Το μεγαλύτερο ποσοστό σε πρωτεϊνικό περιεχόμενο, όμως, δεν είναι τόσο αναμενόμενο καθώς τα εντόσθια των ψαριών συνήθως δεν εμφανίζουν μεγάλα ποσοστά σε πρωτεΐνες σύμφωνα με τα αποτελέσματα άλλων ερευνών που βρίσκουν τιμές από 12% μέχρι και 20% (Munekata et al., 2020).

6.1.2 Σύσταση λιπαρών οξέων του εκχυλιζόμενου ελαίου

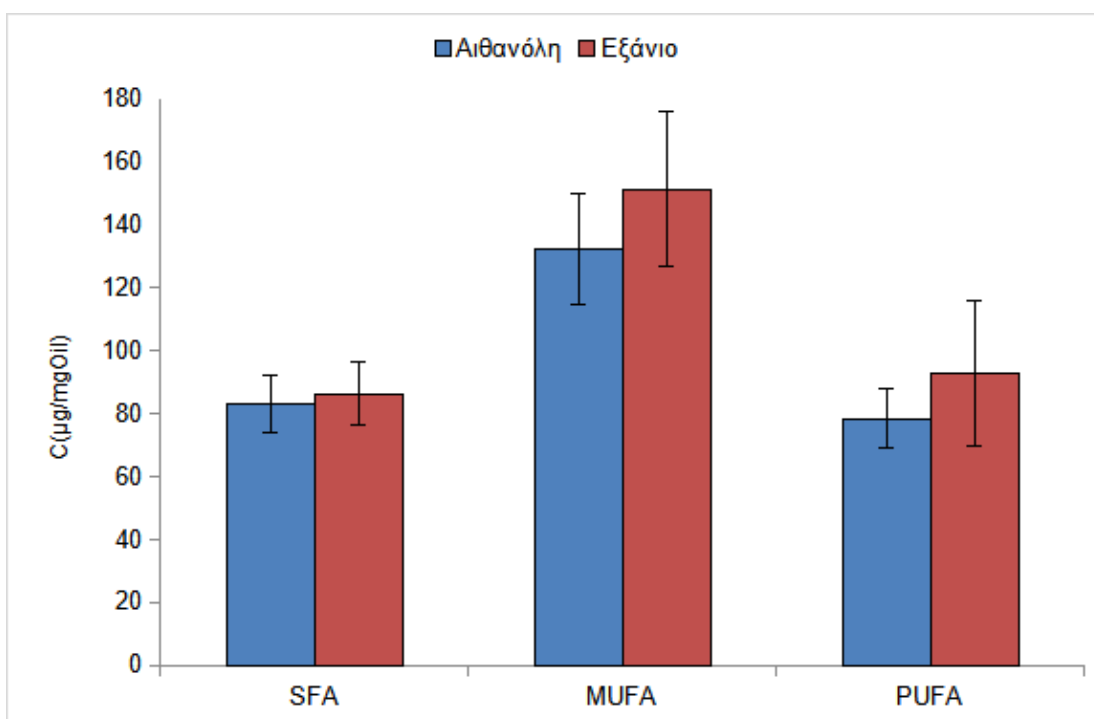
Ο προσδιορισμός της σύστασης των λιπαρών οξέων που εκχυλίζονται από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και τα παραπροϊόντα απεντέρωσης πραγματοποιήθηκε και για τους δύο διαλύτες εκχύλισης που μελετήθηκαν (εξανίο και αιθανόλη) ώστε να ελεγχθεί η επίδραση του διαλύτη της εκχύλισης στη σύσταση των εκχυλιζόμενων λιπαρών.

6.1.2.1 Σύσταση λιπαρών οξέων για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης

Με χρήση της μεθόδου άμεσης εστεροποίησης και της αέριας χρωματογραφίας έγινε ο προσδιορισμός της σύστασης των λιπαρών οξέων που εκχυλίστηκαν από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης του λαβρακιού. Τα αποτελέσματα της σύστασης των λιπαρών οξέων παρουσιάζονται σαν ποσοστό επί του συνόλου των λιπαρών οξέων που περιέχονται στην πρώτη ύλη (Διαγράμματα 6.1.1 και 6.1.3), αλλά και ως συγκέντρωση ($\text{mg/g}_{\text{εκχυλίσματος}}$) στο εκχύλισμα που ανακτήθηκε με τη χρήση των δύο διαλυτών (Διάγραμμα 6.1.2).



Διάγραμμα 6.1.1: Σύσταση σε κορεσμένα (SFA), μονοακόρεστα (MUFA) και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (PUFA) του εκχυλισμένου ιχθυελαίου από παραπροϊόντα φιλετοποίησης με χρήση αιθανόλης ή εξανίου ως διαλύτη εκφρασμένη σαν ποσοστό επί του συνόλου των λιπαρών οξέων.



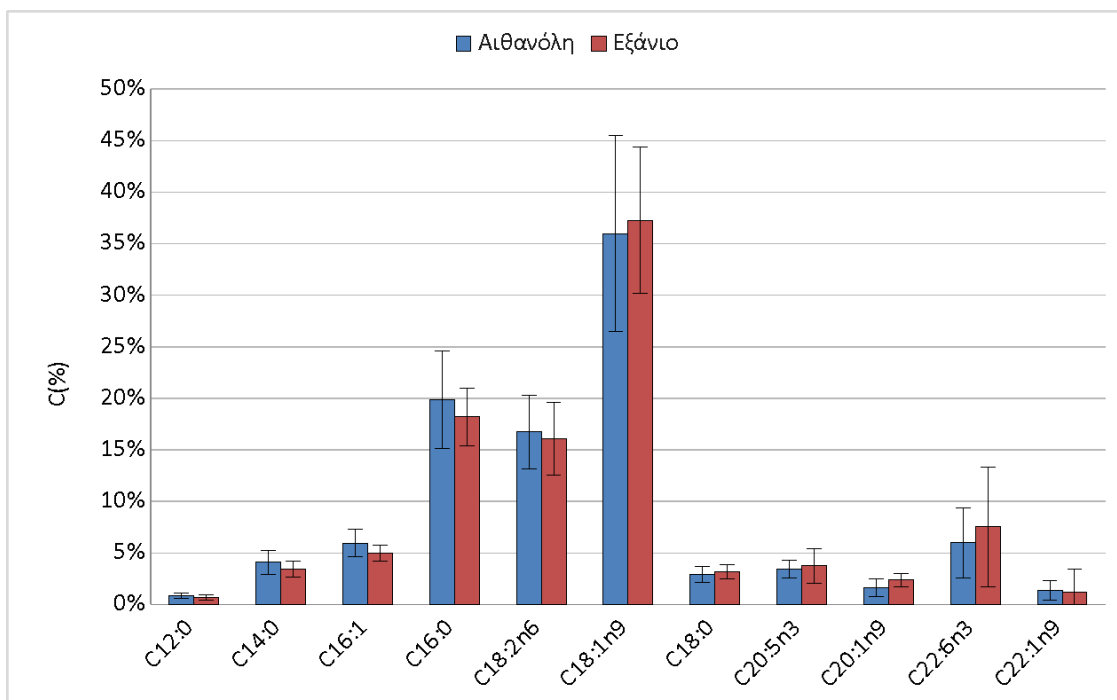
Διάγραμμα 6.1.2: Σύσταση (εκφρασμένη σε µg/mg_{Oil}) σε κορεσμένα (SFA), μονοακόρεστα (MUFA) και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (PUFA) του εκχυλισμένου ιχθυελαίου από παραπροϊόντα φιλετοποίησης με χρήση αιθανόλης ή εξάνιου ως διαλύτη

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 6.1.1, οι συνολικές ποσότητες σε κορεσμένα, μονοακόρεστα και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα που εκχυλίζονται από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης του λαβρακιού ως ποσοστό των εκχυλισμένων λιπαρών οξέων είναι :

- 28.3% σε κορεσμένα λιπαρά οξέα όταν εκχυλίζονται με αιθανόλη και 26.1% όταν εκχυλίζονται με εξάνιο
- 45.0% σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα όταν εκχυλίζονται με αιθανόλη και 45.8% όταν εκχυλίζονται με εξάνιο
- 26.7% σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα όταν εκχυλίζονται με αιθανόλη και 28.0% όταν εκχυλίζονται με εξάνιο

Οι διαφορές ανάμεσα στους δύο οργανικούς διαλύτες κυμαίνονται από 0.8% για τα μονοακόρεστα λιπαρά οξέα μέχρι και 2.2% για τα κορεσμένα λιπαρά οξέα, οπότε προκύπτει ότι το είδος του διαλύτη που χρησιμοποιείται για την εκχύλιση δεν προκαλεί σημαντική στατιστική μεταβολή ($p > 0.05$) στη σύσταση των λιπαρών οξέων. Βιβλιογραφικά βρέθηκαν τιμές για τα κορεσμένα λιπαρά οξέα (SFA) από 28% έως 44%, για τα MUFA από 30% έως 38% και για τα PUFA από 25% έως 34% στο λαβράκι (European Food Research and Technology, 2005). Διαφορετική έρευνα που έγινε για τα παραπροϊόντα του λαβρακιού ιχθυοκαλλιέργειας επίσης βρήκε παρόμοια ποσοστά σε κορεσμένα λιπαρά ίσα με 32% και μονοακόρεστα λιπαρά ίσα με 43% (Messina & Renda, 2013). Οι τιμές των κορεσμένων και των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6.1.1 είναι πολύ κοντά στο εύρος των βιβλιογραφικών τιμών, ενώ τα μονοακόρεστα λιπαρά οξέα εμφανίζουν αποκλίσεις σε σύγκριση με τη βιβλιογραφία. Οι αποκλίσεις αυτές στη σύσταση των λιπαρών οξέων του ψαριού μπορεί να οφείλονται στις συνθήκες του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται, τη διατροφή ή την εποχή, όπως αναφέρθηκαν και στην ενότητα 1.4.

Στο Διάγραμμα 6.1.2 παρουσιάζονται τα μg σε κορεσμένα (SFA), μονοακόρεστα (MUFA) και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (PUFA) ανά mg ελαίου. Παρόλο που η % σύσταση του ελαίου σε SFA, MUFA και PUFA δεν εμφανίζει στατιστική διαφορά ανάμεσα στους δύο διαλύτες εκχύλισης, η σύσταση σε μg/mg ελαίου παρουσιάζει διαφορές. Οι μεγαλύτερες ποσότητες σε μg λιπαρών οξέων στο έλαιο που εκχυλίζεται με εξάνιο μπορεί να υποδηλώνει μια ελαφρώς καλύτερη καθαρότητα του εκχυλίσματος σε σχέση με το ιχθυέλαιο που εκχυλίζεται από παραπροϊόντα φιλετοποίησης με αιθανόλη.



Διάγραμμα 6.1.3: Λιπαρά οξέα που βρίσκονται σε μεγαλύτερη από 1% συγκέντρωση στο εκχυλισμένο ιχθυέλαιο από παραπροϊόντα φιλετοποίησης με χρήση αιθανόλη ή εξάνιο ως διαλύτη.

Στο Διάγραμμα 6.1.3 παρουσιάζονται τα 11 λιπαρά οξέα που έχουν συγκέντρωση μεγαλύτερη από 1% ως ποσοστό των εκχυλισμένων λιπαρών οξέων. Πιο συγκεκριμένα, τα λιπαρά οξέα που εμφανίστηκαν σε μεγαλύτερες ποσότητες είναι :

- Για τα κορεσμένα λιπαρά οξέα (SFA) :
 - Το παλμιτικό οξύ (C16:0) σε περιεκτικότητα 19.9% για εκχύλιση με αιθανόλη και 18.2% για εκχύλιση με εξάνιο
- Για τα μονοακόρεστα λιπαρά οξέα (MUFA)
 - Το ελαϊκό οξύ (C18:1n9) σε περιεκτικότητα 35.9% για εκχύλιση με αιθανόλη και 37.3% για εκχύλιση με εξάνιο
 - Το παλμιτολεϊκό οξύ (C16:1) σε περιεκτικότητα 5.9% για εκχύλιση με αιθανόλη και 5.0% για εκχύλιση με εξάνιο
- Για τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (PUFA)
 - Το λινολενικό οξύ (C18:2n6) σε περιεκτικότητα 16.7% για εκχύλιση με αιθανόλη και 16.1% για εκχύλιση με εξάνιο
 - Το δοκοσαεξανοϊκό οξύ (C22:6n3) (docosahexaenoic acid, DHA) σε περιεκτικότητα 5.9% για εκχύλιση με αιθανόλη και 7.5% για εκχύλιση με εξάνιο

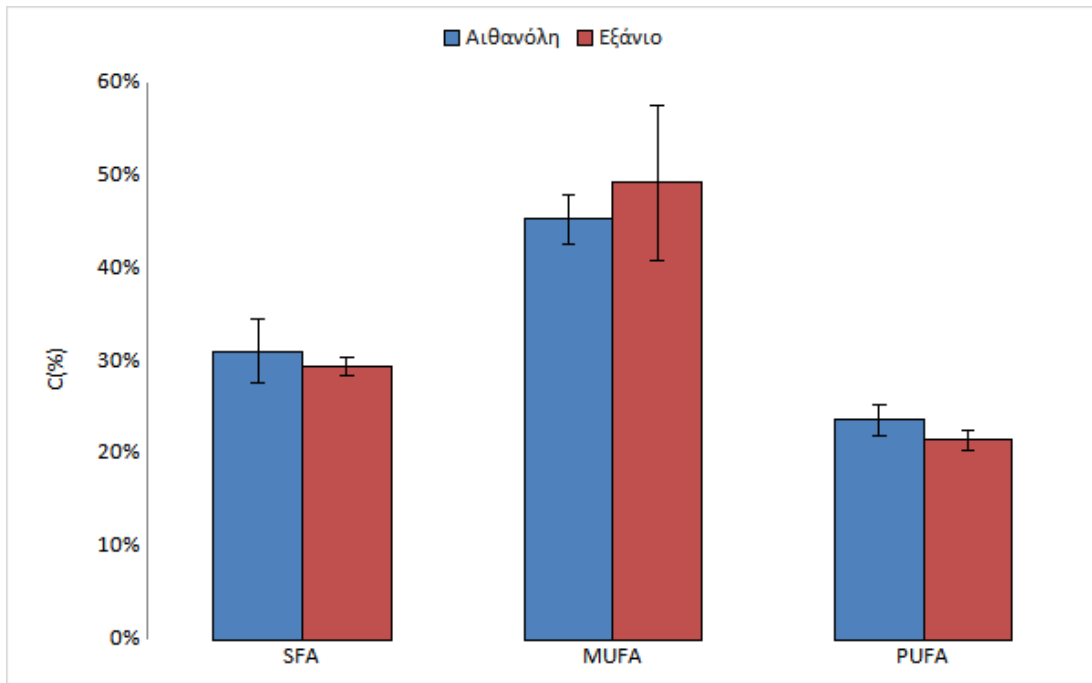
- Το εικοσαπεντανοϊκό οξύ (C20:5n3) (eicosapentaenoic acid, EPA) σε περιεκτικότητα 3.4% για εκχύλιση με αιθανόλη και 3.7% για εκχύλιση με εξάνιο

Όπως φαίνεται και από το παραπάνω διάγραμμα οι διαφορές ανάμεσα στα λιπαρά οξέα που εκχυλίζονται με αιθανόλη και στα λιπαρά οξέα που εκχυλίζονται με εξάνιο κυμαίνονται από 0.3% για το EPA μέχρι και 1.7% για το ελαϊκό οξύ, αλλά λόγω των τυπικών αποκλίσεων των μετρήσεων μπορεί να θεωρηθεί ότι η επίδραση του διαλύτη εκχύλισης δεν είναι στατιστικά σημαντική ($p > 0.05$).

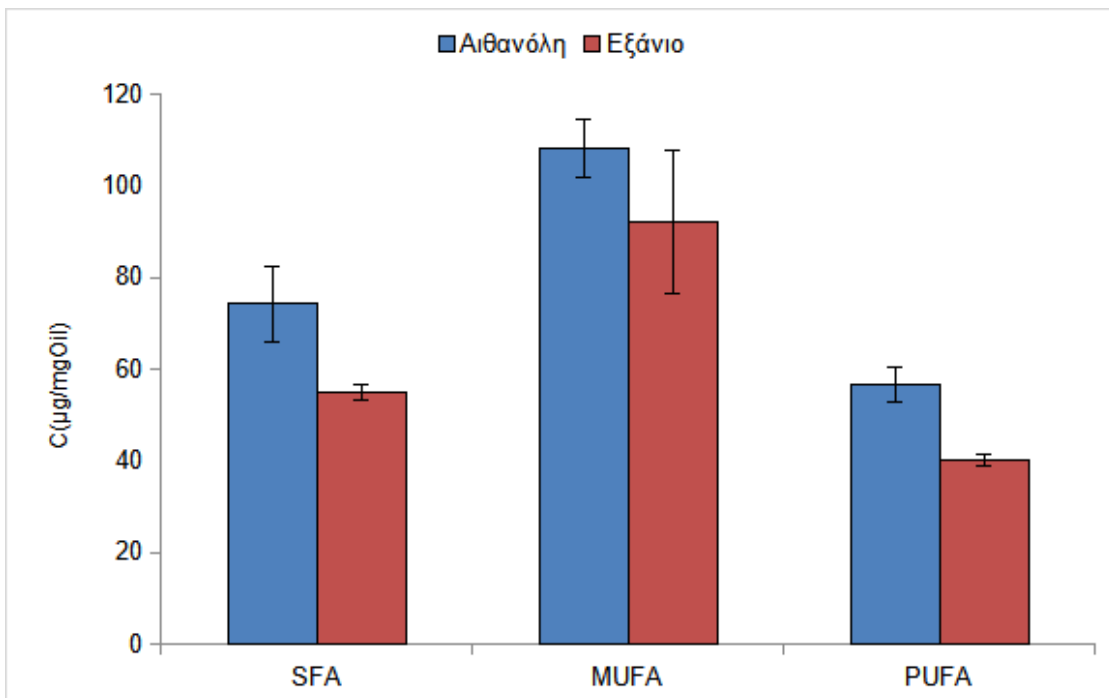
Τα ω -3 λιπαρά οξέα που αποτελούν μεγάλο ποσοστό των εκχυλισμένων πολυακόρεστων λιπαρών οξέων είναι το εικοσιπεντανοϊκό οξύ (EPA) τα οποία εμφανίζονται σε τιμές $3.4\% \pm 0.9\%$ για την εκχύλιση με αιθανόλη και $3.7\% \pm 1.7\%$ για την εκχύλιση με εξάνιο και το δοκοσαεξανοϊκό οξύ (DHA) σε ποσοστό $5.9\% \pm 3.4\%$ για εκχύλιση με αιθανόλη και $7.5\% \pm 5.8\%$ για εκχύλιση με εξάνιο. Συνολικά τα ω -3 λιπαρά οξέα που εκχυλίζονται από τα παραπροϊόντα του ιχθυελαίου αποτελούν το 9.4% με 11.3% του συνολικού αριθμού λιπαρών οξέων που υπάρχουν στο εκχυλισμένο ιχθυέλαιο. Στη βιβλιογραφία βρέθηκαν τιμές για το εικοσιπεντανοϊκό οξύ (EPA) από 4.4% μέχρι και 9% ενώ για το δοκοσαεξανοϊκό οξύ (DHA) βρέθηκαν τιμές από 3% μέχρι 5.6% (Munekata et al., 2020), οι οποίες βρίσκονται σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα.

6.1.2.2 Σύσταση λιπαρών οξέων για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης

Με χρήση της μεθόδου άμεσης εστεροποίησης και της αέριας χρωματογραφίας έγινε ο προσδιορισμός της σύστασης των λιπαρών οξέων που εκχυλίστηκαν από τα παραπροϊόντα απεντέρωσης του λαβρακιού με τους 2 διαφορετικούς διαλύτες εκχύλισης. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης παρουσιάζονται σαν ποσοστό επί του συνόλου των λιπαρών οξέων που περιέχονται στην πρώτη ύλη (Διαγράμματα 6.1.4 και 6.1.6), αλλά και ως συγκέντρωση ($\text{mg/g}_{\text{εκχυλισματος}}$) στο εκχύλισμα που ανακτήθηκε με τη χρήση των δύο διαλυτών (Διάγραμμα 6.1.5).



Διάγραμμα 6.1.4: Σύσταση σε κορεσμένα (SFA), μονοακόρεστα (MUFA) και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (PUFA) του εκχυλισμένου ιχθυελαίου από παραπροϊόντα απεντέρωσης με χρήση αιθανόλης ή εξανίου ως διαλύτη εκφρασμένη σαν ποσοστό επί του συνόλου των λιπαρών οξέων



Διάγραμμα 6.1.5: Σύσταση (εκφρασμένη σε µg/mg Oil) σε κορεσμένα (SFA), μονοακόρεστα (MUFA) και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (PUFA) του εκχυλισμένου ιχθυελαίου από παραπροϊόντα απεντέρωσης με χρήση αιθανόλης ή εξανίου ως διαλύτη

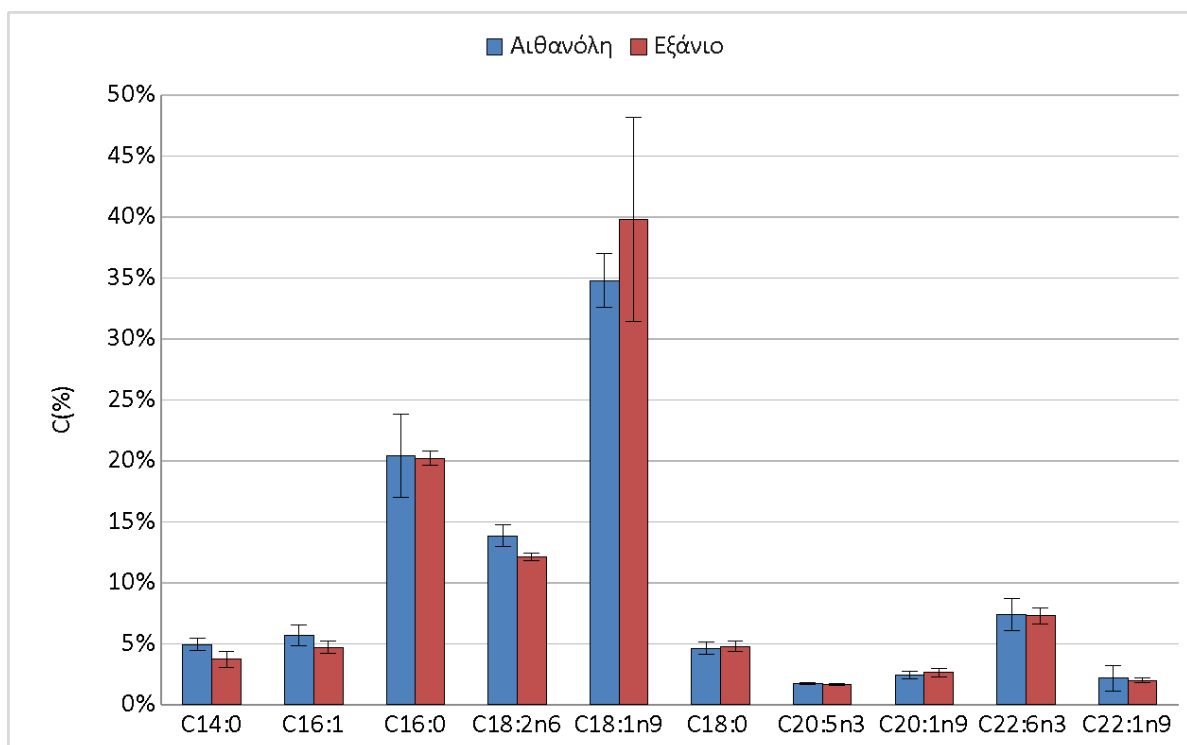
Ομοίως όπως, σχολιάστηκε παραπάνω, από τα παραπροϊόντα απεντέρωσης του λαβρακιού (Διάγραμμα 6.1.4) τα ποσοστά των κορεσμένων, μονοακόρεστων και πολυακόρεστων λιπαρών οξέων επί του συνόλου των λιπαρών οξέων που εκχυλίστηκαν είναι :

- 31.1% σε κορεσμένα λιπαρά οξέα όταν εκχυλίζονται με αιθανόλη και 29.3% όταν εκχυλίζονται με εξάνιο
- 45.3% σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα όταν εκχυλίζονται με αιθανόλη και 49.2% όταν εκχυλίζονται με εξάνιο
- 23.7% σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα όταν εκχυλίζονται με αιθανόλη και 21.5% όταν εκχυλίζονται με εξάνιο

Οι διαφορές ανάμεσα στους δύο οργανικούς διαλύτες κυμαίνονται από 1.7% για τα κορεσμένα λιπαρά οξέα μέχρι και 3.9% για τα μονοακόρεστα λιπαρά οξέα. Με την κύρια διαφορά στην τιμή των μονοακόρεστων λιπαρών οξέων να οφείλεται στη διαφορά που παρουσιάζεται στα ποσοστά του ελαϊκού οξέος. Παρόλο που οι διαφορές στις τιμές των μονοακόρεστων λιπαρών φαίνονται σημαντικές, στην πραγματικότητα δεν μπορούν να θεωρηθούν στατιστικά σημαντικές ($p > 0.05$), λόγω του μικρού μεγέθους των μετρήσεων.

Σε σχέση με το ιχθυέλαιο που εκχυλίζεται από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης, το ιχθυέλαιο που εκχυλίζεται από τα παραπροϊόντα απεντέρωσης έχει μεγαλύτερα ποσοστά σε κορεσμένα λιπαρά οξέα κατά 2.8% με 3.2% ανάλογα με τον διαλύτη που χρησιμοποιείται. Επιπλέον παρουσιάζει μικρότερα ποσοστά σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα κατά 3% για την εκχύλιση με αιθανόλη και 6.6% για την εκχύλιση με εξάνιο.

Στο Διάγραμμα 6.1.5 παρουσιάζονται τα μg σε κορεσμένα (SFA), μονοακόρεστα (MUFA) και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (PUFA) ανά mg ελαίου. Παρόλο που η % σύσταση του ελαίου σε (SFA), (MUFA) και (PUFA) δεν εμφανίζει στατιστική διαφορά ανάμεσα στους δύο διαλύτες εκχύλισης, η σύσταση σε μg/mg ελαίου παρουσιάζει διαφορές. Οι μεγαλύτερες ποσότητες σε μg λιπαρών οξέων στο έλαιο που εκχυλίζεται με αιθανόλη μπορεί να υποδηλώνει την μεγαλύτερη καθαρότητα του εκχυλίσματος σε σχέση με το ιχθυέλαιο που εκχυλίζεται με εξάνιο.



Διάγραμμα 6.1.6: Λιπαρά οξέα που βρίσκονται σε μεγαλύτερη από 1% συγκέντρωση στο εκχυλισμένο ιχθυελαίω από παραπροϊόντα απεντέρωσης με χρήση αιθανόλη ή εξάνιο ως διαλύτη

Στο Διάγραμμα 6.1.6 παρουσιάζονται τα λιπαρά οξέα που έχουν συγκέντρωση μεγαλύτερη από 1% ως ποσοστό των εκχυλισμένων λιπαρών οξέων. Πιο συγκεκριμένα, τα λιπαρά οξέα που εμφανίστηκαν σε μεγαλύτερες ποσότητες είναι :

- Για τα κορεσμένα λιπαρά οξέα (SFA) :
 - Το παλμιτικό οξύ (C16:0) σε περιεκτικότητα 20.4% για εκχύλιση με αιθανόλη και 20.2% για εκχύλιση με εξάνιο
- Για τα μονοακόρεστα λιπαρά οξέα (MUFA)
 - Το ελαϊκό οξύ (C18:1n9) σε περιεκτικότητα 34.8% για εκχύλιση με αιθανόλη και 39.8% για εκχύλιση με εξάνιο
 - Το παλμιτολεϊκό οξύ (C16:1) σε περιεκτικότητα 5.7% για εκχύλιση με αιθανόλη και 4.7% για εκχύλιση με εξάνιο
- Για τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (PUFA)
 - Το λινολενικό οξύ (C18:2n6) σε περιεκτικότητα 13.9% για εκχύλιση με αιθανόλη και 12.1% για εκχύλιση με εξάνιο
 - Το δοκοσαεξανοϊκό οξύ (C22:6n3) (docosahexaenoic acid-DHA) σε περιεκτικότητα 7.4% για εκχύλιση με αιθανόλη και 7.3% για εκχύλιση με εξάνιο
 - Το εικοσαπεντανοϊκό οξύ (C20:5n3) (eicosapentaenoic acid, EPA) σε περιεκτικότητα 1.8% για εκχύλιση με αιθανόλη και 1.7% για εκχύλιση με εξάνιο

Οι διαφορές ανάμεσα στα λιπαρά οξέα που εκχυλίζονται με αιθανόλη και σε εκείνα με εξάνιο κυμαίνονται από 0.2% για το παλμιτικό μέχρι και 5% για το ελαϊκό οξύ. Το ελαϊκό οξύ εμφανίζεται σε μεγαλύτερα ποσοστά κατά την εκχύλιση του ιχθυελαίου με εξάνιο και στις δύο διαφορετικές πρώτες ύλες. Για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης όμως αυτή η διαφορά είναι

σχετικά μικρή, της τάξης του 1.7%, ενώ για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης αυτή η διαφορά εμφανίζει 5% αύξηση σε σχέση με την εκχύλιση με αιθανόλη.

Τα ω-3 λιπαρά οξέα που αποτελούν μεγάλο ποσοστό των εκχυλισμένων πολυακόρεστων λιπαρών οξέων είναι το εικοσιπεντανοϊκό οξύ (EPA) και το δοκοσαεξανοϊκό οξύ (DHA), τα οποία κυμαίνονται 1.7%-1.8% και 7.3%-7.4% αντίστοιχα, άρα η επίδραση του διαλύτη στην εκχύλιση των ω-3 λιπαρών οξέων φαίνεται να είναι πολύ μικρή.

Συνολικά τα ω-3 λιπαρά οξέα που εκχυλίζονται από τα παραπροϊόντα του ιχθυελαίου αποτελούν το 9.0% με 9.2% του ολικού αριθμού λιπαρών οξέων που υπάρχουν στο εκχυλισμένο ιχθυέλαιο. Διαφορετική έρευνα που έγινε για την εκχύλιση ω-3 λιπαρών οξέων από παραπροϊόντα λαβρακιού ιχθυοκαλλιέργειας με μίγμα χλωροφόρμιο-μεθανόλη βρήκε ποσοστά σε ω-3 λιπαρά οξέα ίσα με το 10% των συνολικών λιπαρών οξέων που εκχυλίστηκαν (Messina et al., 2013). Τα ποσοστά αυτά είναι μικρότερα κατά 0.2% με 1.3% από τα ποσοστά των λιπαρών οξέων που εκχυλίζονται από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης.

6.1.3 Αριθμός υπεροξειδίων και π-ανισιδίνης του εκχυλιζόμενου ελαίου

Στην παρακάτω υποενότητα σχολιάζεται η επίδραση του διαλύτη εκχύλισης (εξάνιο, αιθανόλη) στην ποιότητα του ιχθυελαίου εκφρασμένη ως αριθμός υπεροξειδίων και αριθμός π-ανισιδίνης (δείκτες οξειδωσης) που παραλήφθηκε από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και τα παραπροϊόντα απεντέρωσης. Ο αριθμός υπεροξειδίων είναι ο κύριος δείκτης της πρωτογενούς οξειδωσης ελαίου, ενώ ο αριθμός π-ανισιδίνης είναι ο δείκτης της δευτερογενούς οξειδωσης λόγω της διάσπασης των υπεροξειδίων στα δευτερογενή προϊόντα οξειδωσης (Talbot 2016). Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και απεντέρωσης παρατίθενται στους Πίνακες 6.1.2 και 6.1.3, αντίστοιχα, και για τους δύο διαλύτες εκχύλισης.

Πίνακας 6.1.2: Αριθμός υπεροξειδίων και αριθμός π-ανισιδίνης για ιχθυέλαιο εκχυλισμένο από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης με αιθανόλη και εξάνιο.

Διαλύτης	Αριθμός Υπεροξειδίων (mEq/kg)	Αριθμός π-Ανισιδίνης
Αιθανόλη	3,0±0,3	4,2±0,1
Εξάνιο	2,3±0,6	4,3±0,1

Πίνακας 6.1.3: Αριθμός υπεροξειδίων και αριθμός π-Ανισιδίνης για ιχθυέλαιο εκχυλισμένο από τα παραπροϊόντα απεντέρωσης με αιθανόλη και εξάνιο

Διαλύτης	Αριθμός Υπεροξειδίων (mEq/kg)	Αριθμός π-Ανισιδίνης
Αιθανόλη	2,9±0,4	2,4±0,3
Εξάνιο	2,7±0,1	2,4±0,2

Ο αριθμός υπεροξειδίων και ο αριθμός π-ανισιδίνης που εμφανίζεται τόσο στα παραπροϊόντα φιλετοποίησης όσο και στα παραπροϊόντα απεντέρωσης είναι χαμηλοί και βρίσκεται εντός των ορίων που τίθενται από το Codex Alimentarius για τα ιχθυέλαια που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση. Με βάση το Codex Alimentarius για ιχθυέλαια που προορίζονται για

ανθρώπινη κατανάλωση τα όρια για το PV είναι στο 5 meq/kg και για την p-AV είναι στο 20 (FAO/WHO, 2017). Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση του ιχθυελαίου δεν φάνηκε να επηρέασε την τιμή του αριθμού π-ανισιδίνης ή την τιμή του αριθμού υπεροξειδίων ($p > 0.05$). Έρευνα που έγινε για την εκχύλιση ιχθυελαίου από παραπροϊόντα σολομού με εξάνιο και ισοπροπανόλη βρήκε επίσης χαμηλές τιμές $PV=1.95$ meq/kg και $p-AV=5.56$ (Iberahim & Tan, 2020)

6.2 Κινητική μελέτη εκχύλισης

Σε αυτό το κεφάλαιο παρατίθενται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης εκχύλισης λιπαρών οξέων από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και τα παραπροϊόντα απεντέρωσης λαβρακιού. Αρχικά, μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης και της αναλογίας διαλύτη/στερεού στην απόδοση και στον ρυθμό της εκχύλισης. Οι θερμοκρασίες για τις οποίες γίνεται αυτή η μελέτη είναι 20°C, 35°C και 50°C, ενώ οι αναλογίες στερεού/διαλύτη είναι 1/10, 1/30, 1/50. Στην συνέχεια, μελετάται η επίδραση του είδους του διαλύτη στην απόδοση και τον ρυθμό της εκχύλισης. Οι οργανικοί διαλύτες οι οποίοι μελετήθηκαν ήταν το εξάνιο (μη πολικός διαλύτης) και η αιθανόλη (πολικός διαλύτης). Τέλος, πραγματοποιήθηκε προσαρμογή του θεωρητικού μοντέλου μεταφοράς μάζας στα πειραματικά δεδομένα της εκχύλισης.

6.2.1 Εκχύλιση με Αιθανόλη

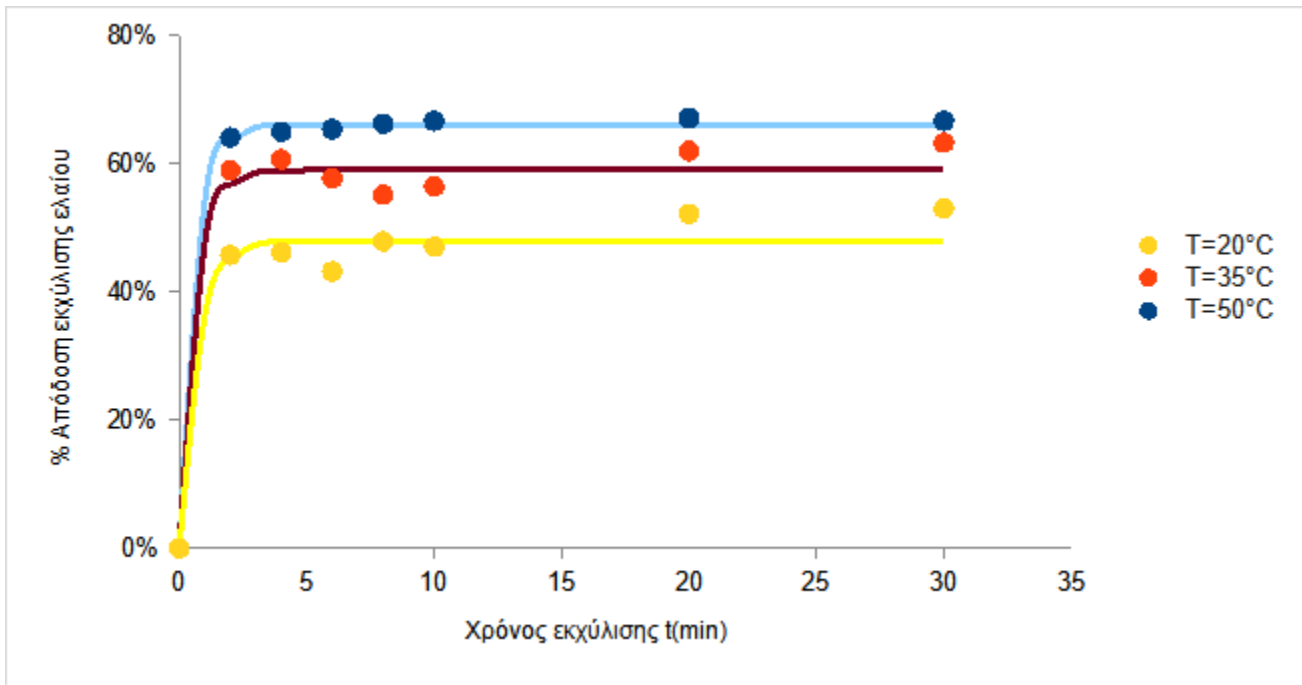
Σε αυτή την υποενότητα παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης εκχύλισης των λιπαρών οξέων από τα παραπροϊόντα της φιλετοποίησης και από τα παραπροϊόντα της απεντέρωσης με χρήση αιθανόλης ως διαλύτη.

6.2.1.1 Επίδραση της θερμοκρασίας

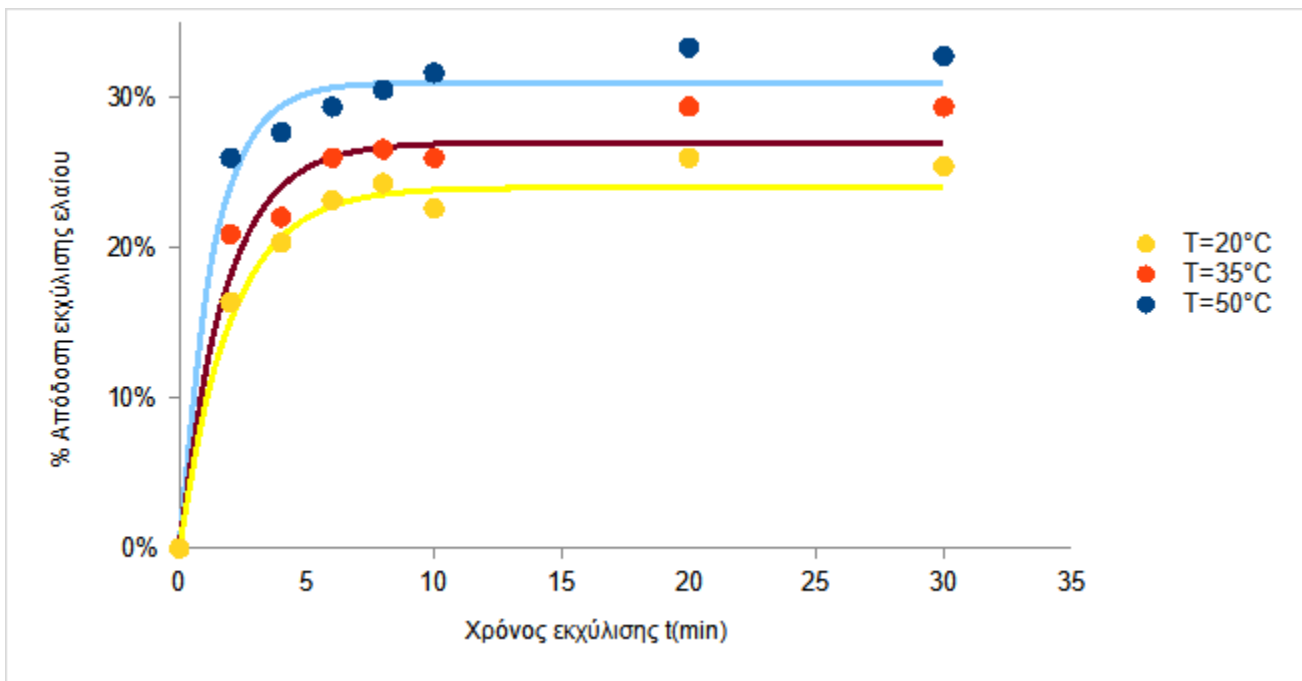
Μελετήθηκαν οι θερμοκρασίες 20°C, 35°C και 50°C και για τις τρεις αναλογίες 1/10, 1/30, 1/50 στερεού/διαλύτη με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στον ρυθμό και την απόδοση εκχύλισης των λιπαρών οξέων, από τα παραπροϊόντα του λαβρακιού. Η τελική ποσότητα του εκχυλίσματος συλλέχθηκε μετά από 30 min εκχύλισης. Επιπλέον έγινε έλεγχος για τον βαθμό επίδρασης της θερμοκρασίας στους συντελεστές των κινητικών μοντέλων εκχύλισης του ιχθυελαίου.

Επίδραση της θερμοκρασίας για εκχύλιση με αναλογία στερεού/υγρού 1/10

Στα Διαγράμματα 6.2.1 και 6.2.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής της εκχύλισης λιπαρών από τα παραπροϊόντα της απεντέρωσης και της φιλετοποίησης λαβρακιού αντίστοιχα, με τη χρήση αιθανόλης ως διαλύτη εκχύλισης και για αναλογία δείγματος προς αιθανόλη ίση με 1/10. Στα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται τόσο τα πειραματικά σημεία, όσο και το μαθηματικό μοντέλο ως συνεχή γραμμή (Εξίσωση 5.6) που προσαρμόστηκε σε αυτά. Τα αποτελέσματα της εκχύλισης των λιπαρών εκφράζονται ως ποσοστό ανάκτησης επί της συνολικής ποσότητας των λιπαρών που περιέχονται στην πρώτη ύλη.



Διάγραμμα 6.2.1: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με αιθανόλη από παραπροϊόντα απεντέρωσης σε τρεις θερμοκρασίες (● 20°C , ● 35°C , ● 50°C) και για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/10. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.



Διάγραμμα 6.2.2: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με αιθανόλη από παραπροϊόντα φιλετοποίησης σε τρεις θερμοκρασίες (● 20° C, ● 35° C, ● 50°C) και για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/10. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.

Η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας εκχύλισης στην απόδοση της εκχύλισης του ιχθυελαίου έγινε για θερμοκρασίες $T=20^{\circ}\text{C}$, $T=35^{\circ}\text{C}$ και $T=50^{\circ}\text{C}$. Όπως φαίνεται από τα Διαγράμματα 6.2.1 και 6.2.2, η απόδοση της εκχύλισης αυξάνεται πολύ γρήγορα στα πρώτα 5 min της εκχύλισης στα οποία πραγματοποιείται το στάδιο της έκπλυσης, ενώ στα επόμενα 5 min παρουσιάζει μια έντονη μείωση στον ρυθμό εκχύλισης καθώς η διεργασία έχει περάσει στο στάδιο της διάχυσης. Από τα 10 min μέχρι τα 30 min εμφανίζονται μόνο μικρές διαφορές στην απόδοση καθώς φαίνεται ότι ο διαλύτης έχει ήδη παραλάβει τη μέγιστη δυνατή ποσότητα εκχυλίσματος. Η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/10 και διαλύτη αιθανόλη αυξήθηκε από 53.0% για θερμοκρασία $T=20^{\circ}\text{C}$ σε 66.7% για θερμοκρασία $T=50^{\circ}\text{C}$ για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης, ενώ για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης η μέγιστη απόδοση μεταβλήθηκε από 25.4% για $T=20^{\circ}\text{C}$ σε 32.8% σε $T=50^{\circ}\text{C}$. Η αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης του ιχθυελαίου με την αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να οφείλεται στην αύξηση της διαλυτότητας των λιπαρών οξέων από τον οργανικό διαλύτη (Sulaiman et al., 2013). Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Ibrahimi και Tan (Ibrahimi & Tan, 2020) οι οποίοι παρατήρησαν μια αύξηση στην απόδοση της εκχύλισης της τάξης του 15.4% για αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης από τους 50°C στους 70°C για εκχύλιση με μείγμα εξανίου- ισοπροπανόλης σε παραπροϊόντα φιλετοποίησης σολωμού.

Στον Πίνακα 6.2.1 παρατίθενται οι μεταβλητές του ρυθμού αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών (k) και της μέγιστης απόδοσης ανάκτησης λιπαρών (Y_{\max}) του κινητικού μοντέλου που υπολογίστηκαν μέσα από την προσαρμογή της καμπύλης του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα εκχύλισης με το πρόγραμμα SIGMAPLOT.

Πίνακας 6.2.1: Επίδραση της θερμοκρασίας στις παραμέτρους του κινητικού μοντέλου (k : ρυθμός αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών και Y_{\max} : η μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών) για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/10 και διαλύτη αιθανόλη και συντελεστής προσαρμογής R^2 του κινητικού μοντέλου για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και απεντέρωσης λαβρακιού

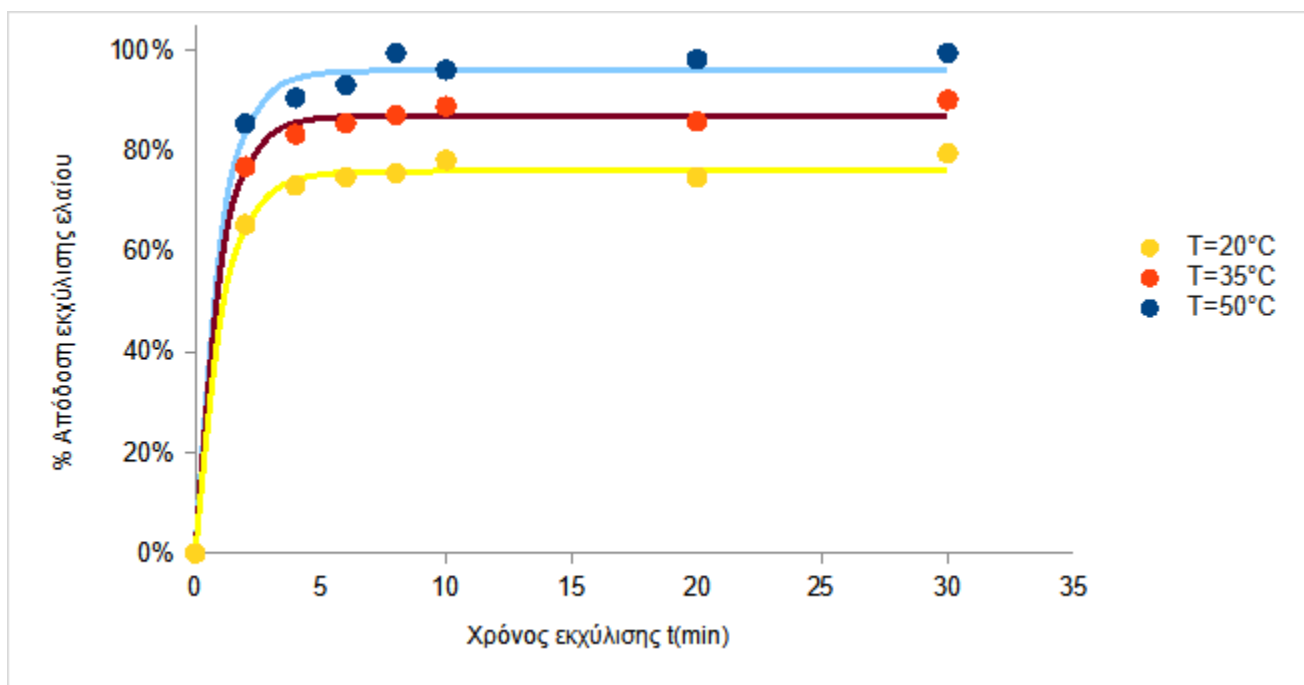
Πρώτη Ύλη	T(°C)	Y_{\max} (%)	k (min ⁻¹)	R^2
Παραπροϊόντα Φιλετοποίησης	20	24,6±0,5	0,5±0,1	0,98
	35	27,5±0,9	0,5±0,1	0,99
	50	31,4±0,7	0,7±0,3	0,97
Παραπροϊόντα Απεντέρωσης	20	48,4±1,4	1,4±0,6	0,97
	35	59,2±1,2	1,6±0,7	0,98
	50	66,2±0,3	1,7±0,2	0,99

Τα πειραματικά δεδομένα που συλλέχθηκαν κατά την εκχύλιση του ιχθυελαίου από τα παραπροϊόντα απεντέρωσης και τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των μεταβλητών του θεωρητικού μοντέλου μεταφοράς μάζας (Εξίσωση 5.6). Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 6.2.1 το κινητικό μοντέλο είχε πολύ καλή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα για την εκχύλιση των παραπροϊόντων φιλετοποίησης και των παραπροϊόντων απεντέρωσης με τον συντελεστή προσαρμογής να κυμαίνεται από 0,97 μέχρι και 0,99. Η παράμετρος Y_{\max} του μοντέλου εμφανίζει μια έντονη ανοδική πορεία με την

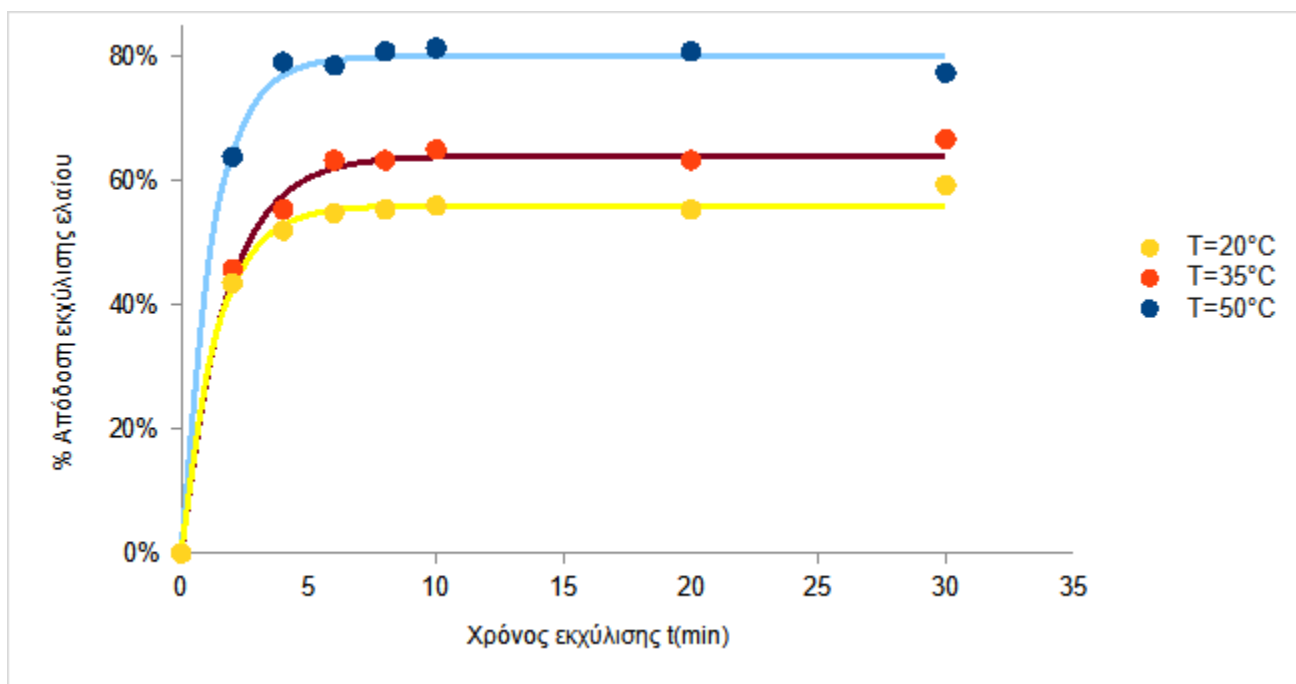
αύξηση της θερμοκρασίας της εκχύλισης, καθώς η μεταβολή της θερμοκρασίας από τους 20°C στους 50°C οδηγεί στην αύξηση του συντελεστή Y_{max} κατά 29% για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και κατά 37% για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης.

Επίδραση της θερμοκρασίας για εκχύλιση με αναλογία στερεού/υγρού 1/30

Στα Διαγράμματα 6.2.3 και 6.2.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής της εκχύλισης λιπαρών από τα παραπροϊόντα της απεντέρωσης και της φιλετοποίησης λαβρακιού αντίστοιχα, με τη χρήση αιθανόλης ως διαλύτη εκχύλισης και για αναλογία δείγματος προς αιθανόλη ίση με 1/30. Στα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται τόσο τα πειραματικά σημεία, όσο και το μαθηματικό μοντέλο ως συνεχή γραμμή (Εξίσωση 5.6) που προσαρμόστηκε σε αυτά. Τα αποτελέσματα της εκχύλισης των λιπαρών εκφράζονται ως ποσοστό ανάκτησης επί της συνολικής ποσότητας των λιπαρών που περιέχονται στην πρώτη ύλη.



Διάγραμμα 6.2.3: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με αιθανόλη από παραπροϊόντα απεντέρωσης σε τρεις θερμοκρασίες (● 20°C , ● 35°C , ● 50°C) και για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/30. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.



Διάγραμμα 6.2.4: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με αιθανόλη από παραπροϊόντα φιλετοποίησης σε τρεις θερμοκρασίες (● 20°C , ● 35°C , ● 50°C) και για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/30. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.

Όπως φαίνεται από τα Διαγράμματα 6.2.3 και 6.2.4, η κινητική της απόδοσης εκχύλισης του ιχθυελαίου για αναλογία διαλύτη 1/30 εμφανίζει παρόμοια σχέση ανάμεσα στον ρυθμό εκχύλισης και τον χρόνο εκχύλισης με την αναλογία διαλύτη 1/10. Η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης εμφανίζει μια αναμενόμενη αύξηση με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/30 και διαλύτη αιθανόλη αυξήθηκε από 79.5% για θερμοκρασία T=20°C σε 99.6% για θερμοκρασία T=50°C, οπότε εκχυλίζεται όλη η ποσότητα των λιπαρών για αναλογία 1/30 για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης, ενώ για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης η μέγιστη απόδοση μεταβλήθηκε από 59.2% για T=20°C σε 77.4% σε T=50°C.

Στον Πίνακα 6.2.2 παρατίθενται οι μεταβλητές k (ρυθμός αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών) και Y_{max} (μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών) του κινητικού μοντέλου που υπολογίστηκαν μέσα από την προσαρμογή της καμπύλης του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα εκχύλισης με το πρόγραμμα SIGMAPLOT.

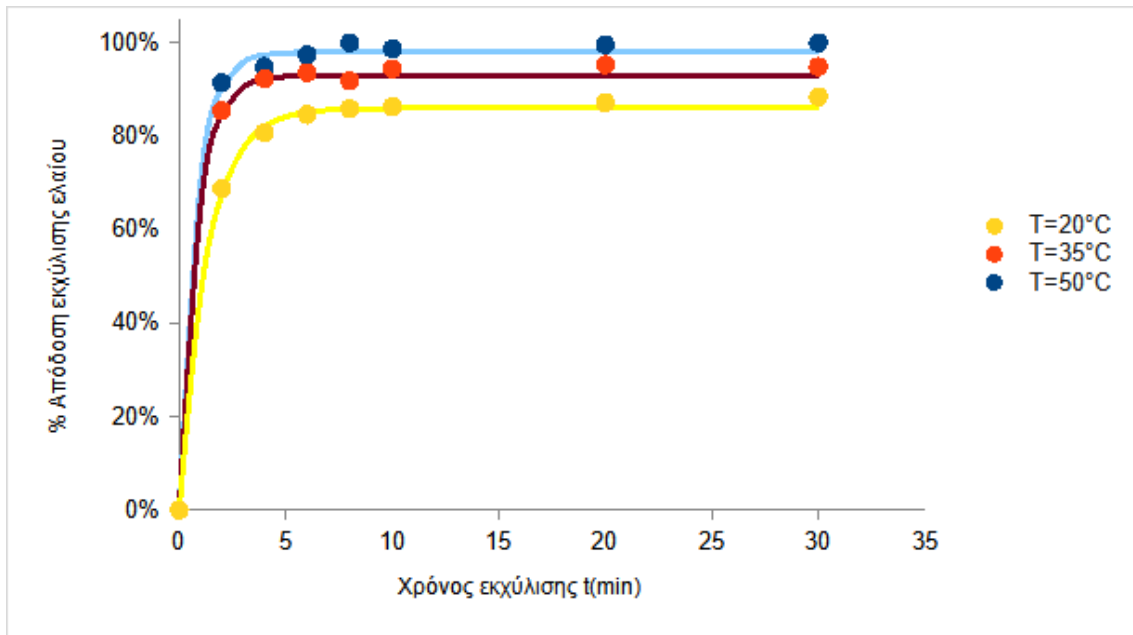
Πίνακας 6.2.2: Επίδραση της θερμοκρασίας στις παραμέτρους του κινητικού μοντέλου (k : ρυθμός αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών και Y_{max} : η μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών) για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/30 και διαλύτη αιθανόλη και συντελεστής προσαρμογής R^2 του κινητικού μοντέλου για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και απεντέρωσης λαβρακιού

Πρώτη Ύλη	T(°C)	Y_{max} (%)	k (min ⁻¹)	R^2
Παραπροϊόντα Φιλετοποίησης	20	56,3±0,6	0,7±0,1	0,99
	35	64,6±0,8	0,6±0,1	0,99
	50	80,2±0,7	0,8±0,1	0,99
Παραπροϊόντα Απεντέρωσης	20	76,4±0,8	0,9±0,1	0,99
	35	87,2±0,8	1,0±0,1	0,99
	50	96,7±1,3	1,0±0,1	0,99

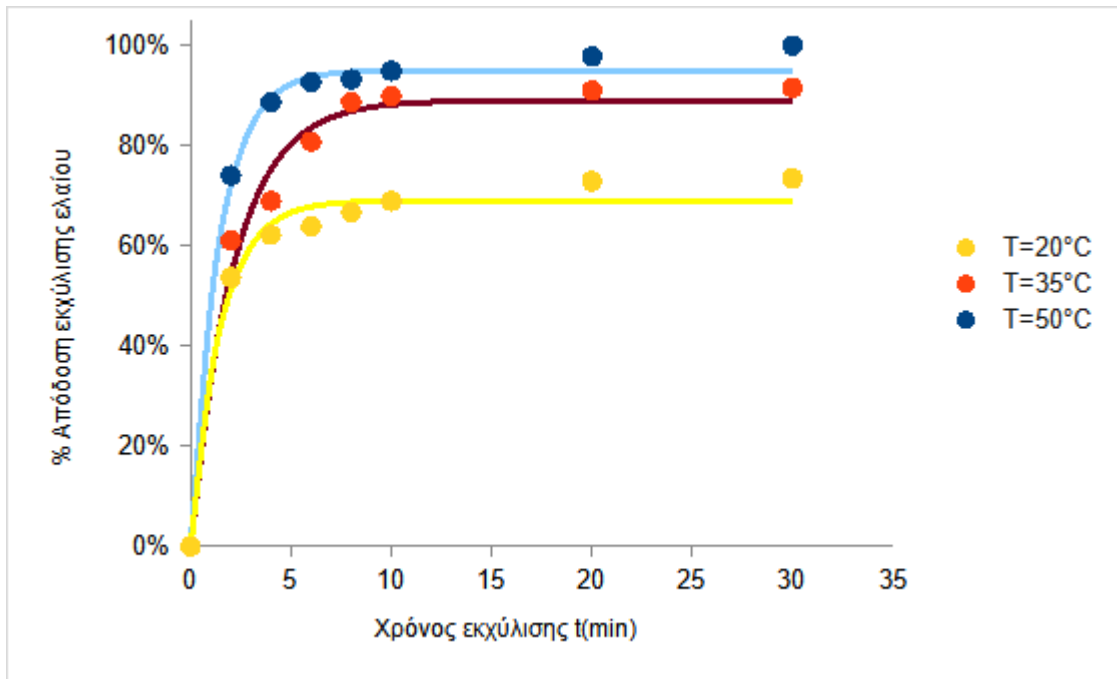
Όπως φαίνεται από και από τις τιμές του συντελεστή προσαρμογής που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2.2, το κινητικό μοντέλο είχε εξαιρετική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα για την εκχύλιση των παραπροϊόντων φιλετοποίησης και των παραπροϊόντων απεντέρωσης για την αναλογία στερεού/διαλύτη 1/30 (R^2 ίσο με 0,99). Η παράμετρος Y_{max} του μοντέλου εμφανίζει μια έντονη ανοδική πορεία με την αύξηση της θερμοκρασίας της εκχύλισης, καθώς η μεταβολή της θερμοκρασίας από τους 20°C στους 50°C οδηγεί στην αύξηση του συντελεστή Y_{max} κατά 42% για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και κατά 28% για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης. Ο συντελεστής k του κινητικού μοντέλου όμως δεν εμφανίζει μια σταθερή τάση αύξησης ή μείωσης.

Επίδραση της θερμοκρασία για εκχύλιση με αναλογία στερεού/υγρού 1/50

Στα Διαγράμματα 6.2.5 και 6.2.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής της εκχύλισης λιπαρών από τα παραπροϊόντα της απεντέρωσης και της φιλετοποίησης λαβρακιού αντίστοιχα, με τη χρήση αιθανόλης ως διαλύτη εκχύλισης και για αναλογία δείγματος προς αιθανόλη ίση με 1/50. Στα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται τόσο τα πειραματικά σημεία, όσο και το μαθηματικό μοντέλο ως συνεχή γραμμή (Εξίσωση 5.6) που προσαρμόστηκε σε αυτά. Τα αποτελέσματα της εκχύλισης των λιπαρών εκφράζονται ως ποσοστό ανάκτησης επί της συνολικής ποσότητας των λιπαρών που περιέχονται στην πρώτη ύλη.



Διάγραμμα 6.2.5: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με αιθανόλη από παραπροϊόντα απεντέρωσης σε τρεις θερμοκρασίες (● 20°C , ● 35°C , ● 50°C) και για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/50. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.



Διάγραμμα 6.2.6: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με αιθανόλη από παραπροϊόντα φιλετοποίησης σε τρεις θερμοκρασίες (● 20°C , ● 35°C , ● 50°C) και για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/50. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.

Όπως φαίνεται από τα Διαγράμματα 6.2.5 και 6.2.6, η κινητική της απόδοσης εκχύλισης του ιχθυελαίου για αναλογία διαλύτη 1/50 εμφανίζει παρόμοια σχέση ανάμεσα στον ρυθμό

εκχύλισης και τον χρόνο εκχύλισης με την αναλογία διαλύτη 1/10 και την αναλογία 1/30. Η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης εμφανίζει μια αναμενόμενη αύξηση με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/50 και διαλύτη αιθανόλη αυξήθηκε από 88.5% για θερμοκρασία T=20°C σε 100% για θερμοκρασία T=50°C για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης, ενώ για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης η μέγιστη απόδοση μεταβλήθηκε από 73.5% για T=20°C σε 100% σε T=50°C.

Στον Πίνακα 6.2.3 παρατίθενται οι μεταβλητές k (ρυθμός αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών) και Y_{max} (μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών) του κινητικού μοντέλου που υπολογίστηκαν μέσα από την προσαρμογή της καμπύλης του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα εκχύλισης με το πρόγραμμα SIGMAPLOT,

Πίνακας 6.2.3: Επίδραση της θερμοκρασίας στις παραμέτρους του κινητικού μοντέλου (k: ρυθμός αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών και Y_{max} : η μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών) για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/50 και διαλύτη αιθανόλη και συντελεστής προσαρμογής R^2 του κινητικού μοντέλου για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και απεντέρωσης λαβρακιού

Πρώτη Ύλη	T(°C)	Y_{max} (%)	k (min ⁻¹)	R^2
Παραπροϊόντα Φιλετοποίησης	20	69,4±1,5	0,7±0,1	0,98
	35	89,7±2,2	0,5±0,1	0,98
	50	95,9±1,1	1,0±0,1	0,99
Παραπροϊόντα Απεντέρωσης	20	86,5±0,5	0,8±0,1	0,99
	35	93,9±0,4	1,2±0,1	0,99
	50	98,6±0,7	1,2±0,1	0,99

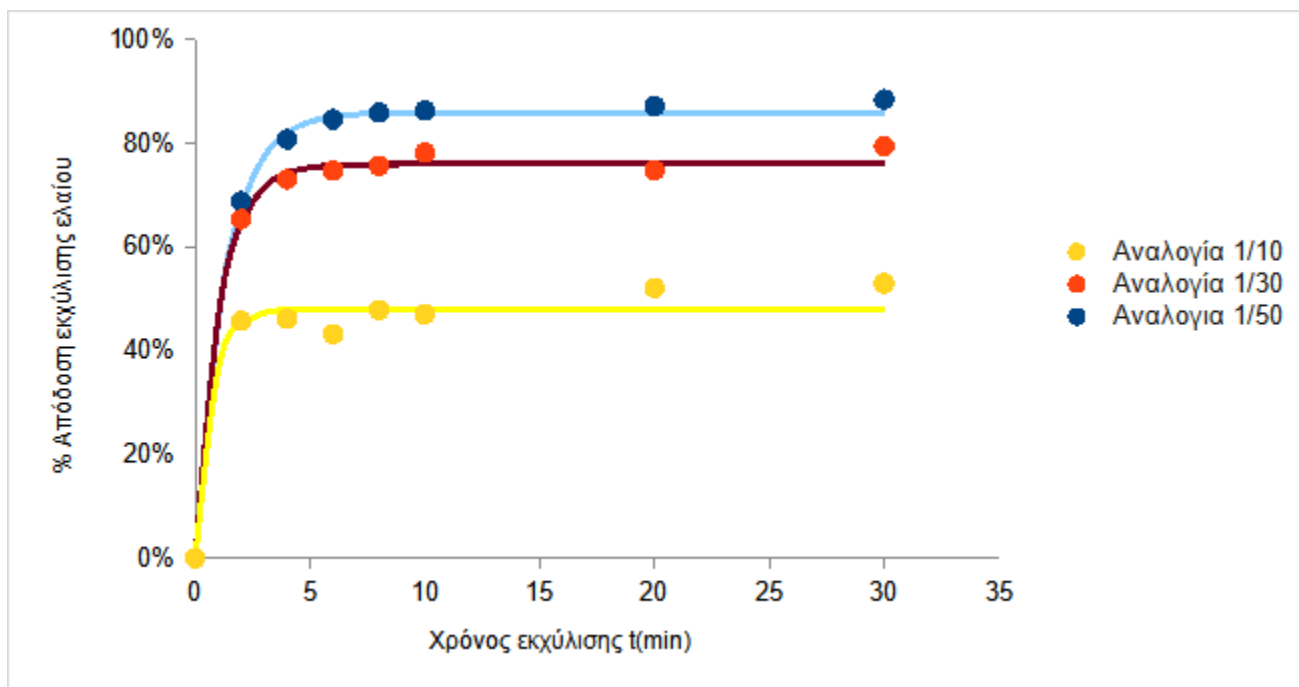
Από τον Πίνακα 6.2.3, μπορεί να διαπιστωθεί ότι το κινητικό μοντέλο προσαρμόζεται πάρα πολύ καλά στα πειραματικά δεδομένα για την εκχύλιση των παραπροϊόντων φιλετοποίησης και των παραπροϊόντων απεντέρωσης με τον συντελεστή προσαρμογής να κυμαίνεται από 0.98 μέχρι και 0.99. Η παράμετρος Y_{max} του μοντέλου εμφανίζει μια έντονη ανοδική πορεία με την αύξηση της θερμοκρασίας της εκχύλισης, καθώς η μεταβολή της θερμοκρασίας από τους 20°C στους 50°C οδηγεί στην αύξηση του συντελεστή Y_{max} κατά 38% για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και κατά 14% για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης. Ο συντελεστής k του κινητικού μοντέλου όμως δεν φαίνεται να παρουσιάζει σταθερή μεταβολή με την αύξηση της θερμοκρασίας όπως και στην αναλογία 1/30.

6.2.1.2 Επίδραση της αναλογίας στερεού/διαλύτη

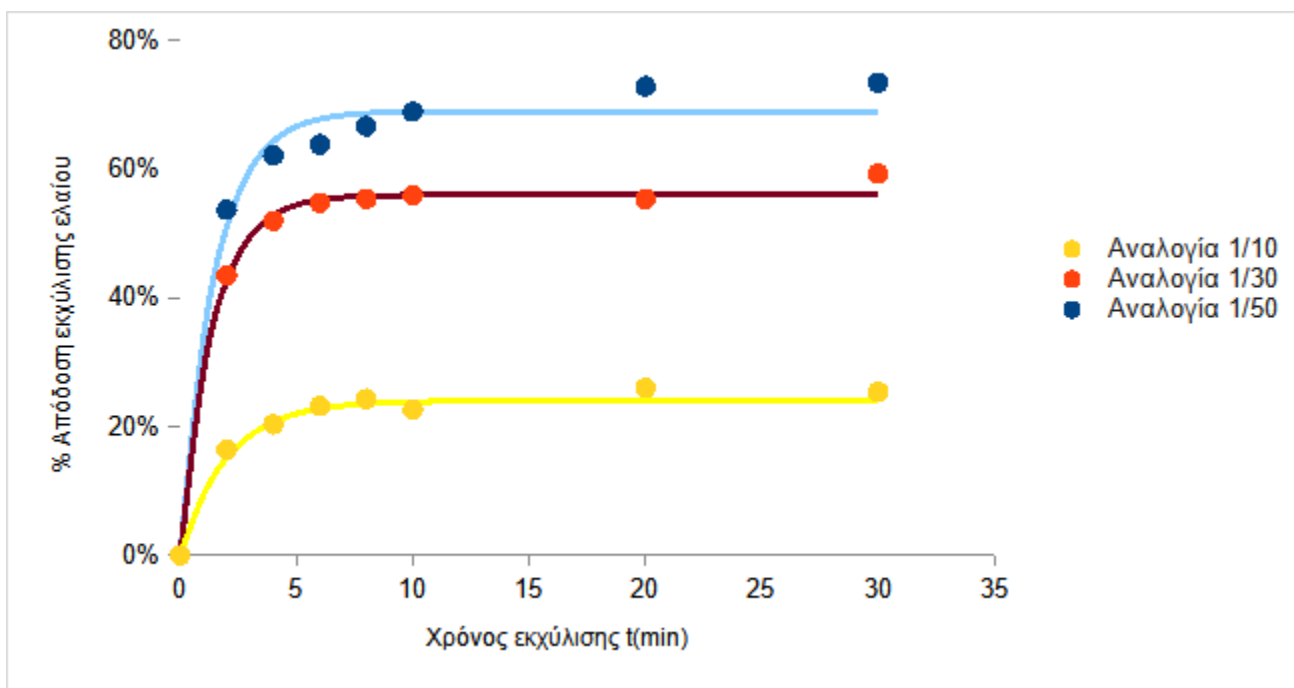
Η επίδραση της αναλογίας στερεού/διαλύτη στον ρυθμό και στην απόδοση εκχύλισης των λιπαρών οξέων από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και απεντέρωσης του λαβρακιού, με χρήση αιθανόλης ως διαλύτη εξετάστηκε για τις αναλογίες 1/10, 1/30, 1/50. Η μελέτη της επίδρασης της αναλογίας στο ρυθμό της εκχύλισης έγινε για όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν, ώστε να ελεγχθεί αν η επίδραση της αναλογίας αλλάζει για τις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες T=20°C, T=35°C, T=50°C.

Επίδραση της αναλογίας στερεού/διαλύτη για θερμοκρασία $T=20^{\circ}\text{C}$

Στα Διαγράμματα 6.2.7 και 6.2.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής της εκχύλισης λιπαρών από τα παραπροϊόντα της απεντέρωσης και της φιλετοποίησης λαβρακιού αντίστοιχα, με τη χρήση αιθανόλης ως διαλύτη εκχύλισης και θερμοκρασία εκχύλισης $T=20^{\circ}\text{C}$. Στα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται τόσο τα πειραματικά σημεία, όσο και το μαθηματικό μοντέλο ως συνεχή γραμμή (Εξίσωση 5.6) που προσαρμόστηκε σε αυτά. Τα αποτελέσματα της εκχύλισης των λιπαρών εκφράζονται ως ποσοστό ανάκτησης επί της συνολικής ποσότητας των λιπαρών που περιέχονται στην πρώτη ύλη.



Διάγραμμα 6.2.7: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με αιθανόλη από παραπροϊόντα απεντέρωσης σε τρεις αναλογίες στερεού/διαλύτη (● 1/10 , ● 1/30 , ● 1/50) και θερμοκρασία $T=20^{\circ}\text{C}$. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.



Διάγραμμα 6.2.8: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με αιθανόλη από παραπροϊόντα φιλετοποίησης σε τρεις αναλογίες στερεού/διαλύτη (● 1/10 , ● 1/30 , ● 1/50) και θερμοκρασία $T=20^{\circ}\text{C}$. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.

Η μελέτη της επίδρασης της αναλογίας στερεού/διαλύτη στην απόδοση της εκχύλισης του ιχθυελαίου έγινε για αναλογίες στερεού/διαλύτη 1/10 , 1/30 και 1/50 g/ml. Η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης για θερμοκρασία $T=20^{\circ}\text{C}$ και διαλύτη αιθανόλη, όπως φαίνεται από τα Διαγράμματα 6.2.7, αυξήθηκε από 53% για αναλογία 1/10 σε 88.5% για αναλογία 1/50 για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης, ενώ για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης η μέγιστη απόδοση μεταβλήθηκε από 25.4% για αναλογία 1/10 σε 73.5% σε αναλογία 1/50. Η αύξηση της μέγιστης απόδοσης με την αύξηση της αναλογίας διαλύτη σε σχέση με την στερεή πρώτη ύλη μπορεί να οφείλεται στη μεταβολή της βαθμίδας συγκέντρωσης των εκχυλιζόμενων λιπαρών οξέων η οποία κατευθύνει το στάδιο της διάχυσης (Sahin & Samli, 2013). Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με αποτελέσματα που βρήκαν οι Weiwei, et al. (2019) για εκχύλιση λιπαρών από κριλ με αιθανόλη, οι οποίοι παρατήρησαν μεταβολή της απόδοσης εκχύλισης από 42% για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/5 σε απόδοση ίση με 52% για αναλογία 1/30.

Στον Πίνακα 6.2.4 παρατίθενται οι μεταβλητές k (ρυθμός αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών) και Y_{\max} (μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών) του κινητικού μοντέλου που υπολογίστηκαν μέσα από την προσαρμογή της καμπύλης του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα εκχύλισης με το πρόγραμμα SIGMAPLOT.

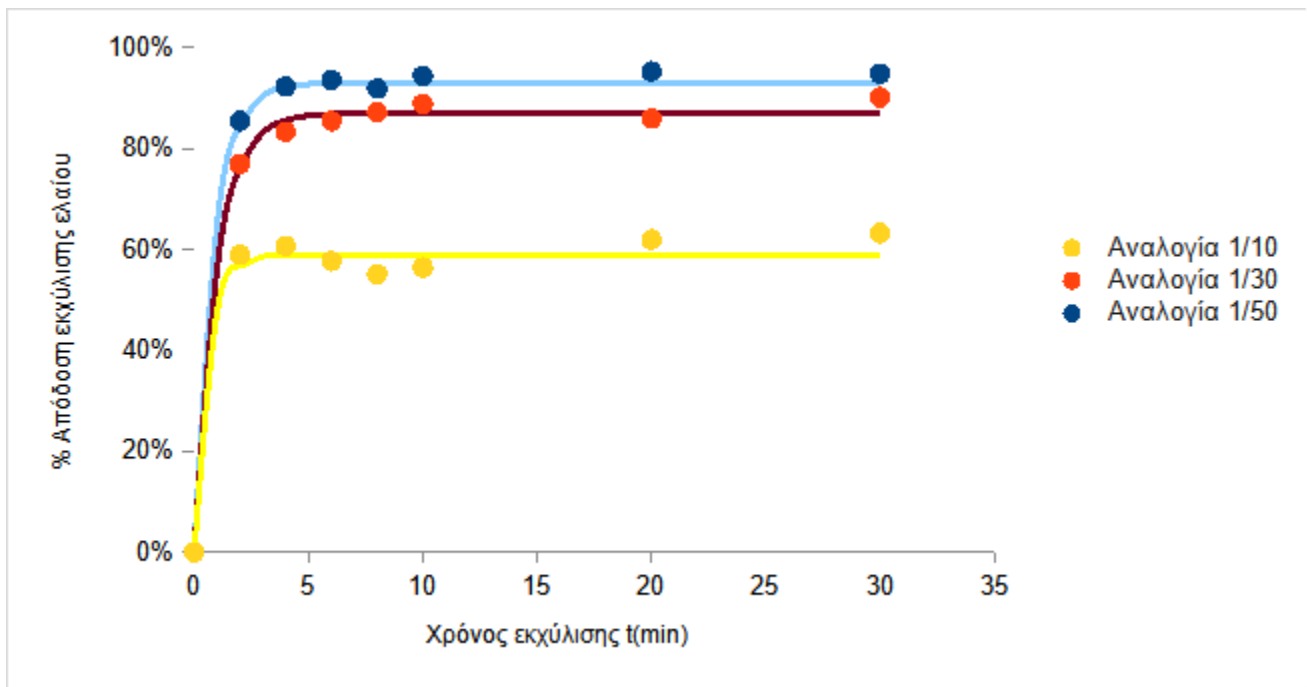
Πίνακας 6.2.4: Επίδραση της αναλογίας στερεού/διαλύτη στις παραμέτρους του κινητικού μοντέλου (k : ρυθμός αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών και Y_{max} : η μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών) για θερμοκρασία $T=20^{\circ}\text{C}$ και διαλύτη αιθανόλη και συντελεστής προσαρμογής R^2 του κινητικού μοντέλου για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και απεντέρωσης λαβρακιού.

Πρώτη Ύλη	Αναλογία	Y_{max} (%)	k (min^{-1})	R^2
Παραπροϊόντα Φιλετοποίησης	1/10	$24,6 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,1$	0,98
	1/30	$56,3 \pm 0,6$	$0,7 \pm 0,1$	0,99
	1/50	$69,4 \pm 1,5$	$0,7 \pm 0,1$	0,98
Παραπροϊόντα Απεντέρωσης	1/10	$48,4 \pm 1,4$	$1,4 \pm 0,6$	0,97
	1/30	$76,4 \pm 0,8$	$0,9 \pm 0,1$	0,99
	1/50	$86,5 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,1$	0,99

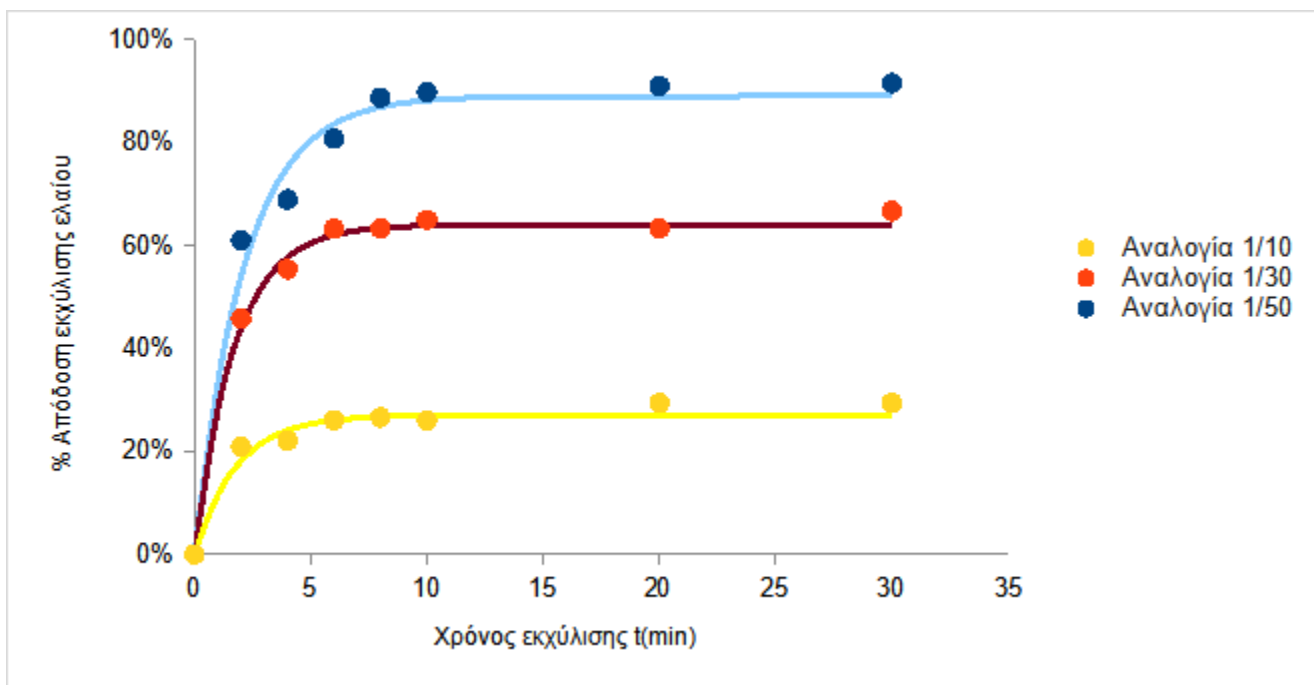
Όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.2.4 το κινητικό μοντέλο είχε πολύ καλή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα για την εκχύλιση των παραπροϊόντων φιλετοποίησης και των παραπροϊόντων απεντέρωσης με τον συντελεστή προσαρμογής (R^2) να κυμαίνεται από 0.97 μέχρι και 0.99. Η παράμετρος Y_{max} του μοντέλου εμφανίζει μια έντονη ανοδική πορεία με την αύξηση της αναλογίας στερεού/διαλύτη της εκχύλισης, καθώς η μεταβολή της αναλογίας από 1/10 σε 1/50 οδηγεί στην αύξηση του συντελεστή Y_{max} κατά 182% για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και κατά 82% για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης. Μάλιστα η επίδραση της μεταβολής της αναλογίας φαίνεται να είναι πιο μεγάλη στον συντελεστή Y_{max} του μοντέλου σε σχέση με την επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας. Ο συντελεστής k του κινητικού μοντέλου δεν παρουσιάζει κάποια σταθερή μεταβολή σε σχέση με την αύξηση της αναλογίας.

Επίδραση της αναλογίας στερεού/διαλύτη για θερμοκρασία $T=35^{\circ}\text{C}$

Στα Διαγράμματα 6.2.9 και 6.2.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής της εκχύλισης λιπαρών από τα παραπροϊόντα της απεντέρωσης και της φιλετοποίησης λαβρακιού αντίστοιχα, με τη χρήση αιθανόλης ως διαλύτη εκχύλισης και θερμοκρασία εκχύλισης $T=35^{\circ}\text{C}$. Στα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται τόσο τα πειραματικά σημεία, όσο και το μαθηματικό μοντέλο ως συνεχή γραμμή (Εξίσωση 5.6) που προσαρμόστηκε σε αυτά. Τα αποτελέσματα της εκχύλισης των λιπαρών εκφράζονται ως ποσοστό ανάκτησης επί της συνολικής ποσότητας των λιπαρών που περιέχονται στην πρώτη ύλη.



Διάγραμμα 6.2.9: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με αιθανόλη από παραπροϊόντα απεντέρωσης σε τρεις αναλογίες στερεού/διαλύτη (● 1/10 , ● 1/30 , ● 1/50) και θερμοκρασία T=35°C. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.



Διάγραμμα 6.2.10: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με αιθανόλη από παραπροϊόντα φιλετοποίησης σε τρεις αναλογίες στερεού/διαλύτη (● 1/10 , ● 1/30 , ● 1/50) και θερμοκρασία T=35°C. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.

Η κινητική της απόδοσης εκχύλισης του ιχθυελαίου για θερμοκρασία $T=35^{\circ}\text{C}$ εμφανίζει, όπως φαίνεται από τα Διαγράμματα 6.2.9 και 6.2.10, παρόμοια αποτελέσματα με εκείνα που παρατηρήθηκαν στην θερμοκρασία εκχύλισης $T=20^{\circ}\text{C}$. Η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης εμφανίζει έντονη αύξηση καθώς αυξάνεται η αναλογία στερεού/διαλύτη. Συγκεκριμένα, η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης για θερμοκρασία $T=35^{\circ}\text{C}$ με διαλύτη την αιθανόλη αυξήθηκε από 63.3% για αναλογία 1/10 σε 94.9% για αναλογία 1/50 για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης, ενώ για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης η μέγιστη απόδοση μεταβλήθηκε από 29.4% για αναλογία 1/10 σε 91.5% σε αναλογία 1/50.

Στον Πίνακα 6.2.5 παρατίθενται οι μεταβλητές k (ρυθμός αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών) και Y_{\max} (μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών) του κινητικού μοντέλου που υπολογίστηκαν μέσα από την προσαρμογή της καμπύλης του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα εκχύλισης με το πρόγραμμα SIGMAPLOT.

Πίνακας 6.2.5: Επίδραση της αναλογίας στερεού/διαλύτη στις παραμέτρους του κινητικού μοντέλου (k : ρυθμός αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών και Y_{\max} : η μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών) για θερμοκρασία $T=35^{\circ}\text{C}$ και διαλύτη αιθανόλη και συντελεστής προσαρμογής R^2 του κινητικού μοντέλου για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και απεντέρωσης λαβρακιού.

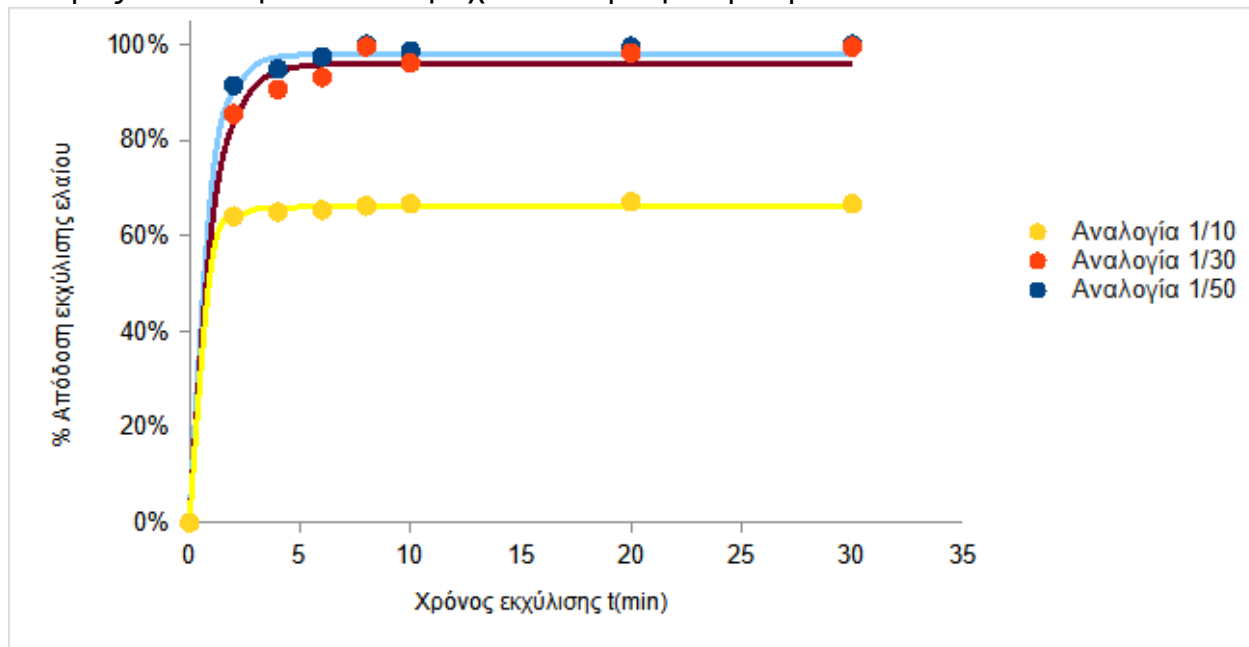
Πρώτη Ύλη	Αναλογία	Y_{\max} (%)	k (min^{-1})	R^2
Παραπροϊόντα Φιλετοποίησης	1/10	27,5±0,9	0,5±0,1	0,99
	1/30	64,6±0,8	0,6±0,1	0,99
	1/50	89,7±2,2	0,5±0,1	0,98
Παραπροϊόντα Απεντέρωσης	1/10	59,2±1,2	1,6±0,7	0,98
	1/30	87,2±0,8	1,0±0,1	0,99
	1/50	93,9±0,4	1,2±0,1	0,99

Τα κινητικά μοντέλα παρουσιάζουν εξαιρετικά καλή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα εκχύλισης των λιπαρών οξέων με συντελεστή προσαρμογής να πλησιάζει την μονάδα. Ο συντελεστής Y_{\max} του κινητικού μοντέλου εμφανίζει μια ανοδική πορεία καθώς η αναλογία στερεού/διαλύτη μεταβάλλεται από 1/10 σε 1/50. Η αύξηση του συντελεστή Y_{\max} κατά τη μεταβολή της αναλογίας στερεού/διαλύτη από 1/10 σε 1/30 είναι της τάξης του 135% για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και 47% για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης, ενώ η αύξηση του συντελεστή Y_{\max} κατά τη μεταβολή της αναλογίας του στερεού/διαλύτη από 1/30 σε 1/50 είναι 38% για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και 7.5% για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης, καθώς ο διαλύτης έχει ήδη παραλάβει σχεδόν όλο το έλαιο στην αναλογία 1/30. Ο συντελεστής k ξανά δεν παρουσιάζει κάποια συγκεκριμένη μεταβολή σε σχέση με την αλλαγή της αναλογίας στερεού/διαλύτη.

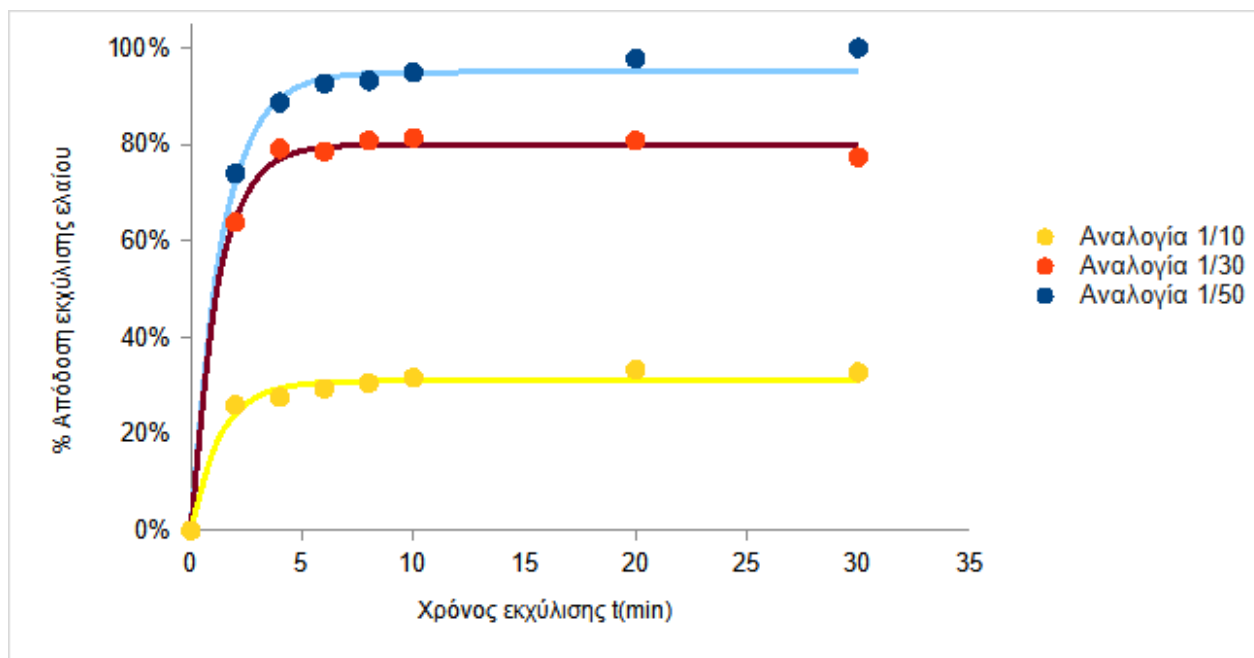
Επίδραση της αναλογίας στερεού/διαλύτη για θερμοκρασία $T=50^{\circ}\text{C}$

Στα Διαγράμματα 6.2.11 και 6.2.12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής της εκχύλισης λιπαρών από τα παραπροϊόντα της απεντέρωσης και της φιλετοποίησης λαβρακιού αντίστοιχα, με τη χρήση αιθανόλης ως διαλύτη εκχύλισης και θερμοκρασία εκχύλισης $T=50^{\circ}\text{C}$.

Στα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται τόσο τα πειραματικά σημεία, όσο και το μαθηματικό μοντέλο ως συνεχή γραμμή (Εξίσωση 5.6) που προσαρμόστηκε σε αυτά. Τα αποτελέσματα της εκχύλισης των λιπαρών εκφράζονται ως ποσοστό ανάκτησης επί της συνολικής ποσότητας των λιπαρών που περιέχονται στην πρώτη ύλη.



Διάγραμμα 6.2.11 : Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με αιθανόλη από παραπροϊόντα απεντέρωσης σε τρεις αναλογίες στερεού/διαλύτη (● 1/10 , ● 1/30 , ● 1/50) και θερμοκρασία $T=50^{\circ}\text{C}$. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.



Διάγραμμα 6.2.12: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με αιθανόλη από παραπροϊόντα φιλετοποίησης σε τρεις αναλογίες στερεού/διαλύτη (● 1/10 , ● 1/30 , ● 1/50) και θερμοκρασία $T=50^{\circ}\text{C}$. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε στην κινητική της απόδοσης εκχύλισης του ιχθυελαίου στους 50°C (Διαγράμματα 6.2.11, 6.2.12) με αυτή που σχολιάστηκε παραπάνω για θερμοκρασίες εκχύλισης 20°C και 35°C. Η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης για θερμοκρασία T=50°C και διαλύτη αιθανόλη αυξήθηκε από 66.7% για αναλογία 1/10 σε 100% για αναλογία 1/50 για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης, ενώ για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης η μέγιστη απόδοση μεταβλήθηκε από 32.7% για αναλογία 1/10 σε 100% σε αναλογία 1/50.

Στον Πίνακα 6.2.6 παρατίθενται οι μεταβλητές k (ρυθμός αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών) και Y_{max} (μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών) του κινητικού μοντέλου που υπολογίστηκαν μέσα από την προσαρμογή της καμπύλης του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα εκχύλισης με το πρόγραμμα SIGMAPLOT.

Πίνακας 6.2.6: Επίδραση της αναλογίας στερεού/διαλύτη στις παραμέτρους του κινητικού μοντέλου (k: ρυθμός αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών και Y_{max} : η μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών) για θερμοκρασία T=50°C και διαλύτη αιθανόλη και συντελεστής προσαρμογής R^2 του κινητικού μοντέλου για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και απεντέρωσης λαβρακιού.

Πρώτη Ύλη	Αναλογία	Y_{max} (%)	k (min ⁻¹)	R^2
Παραπροϊόντα Φιλετοποίησης	1/10	31,4±0,7	0,8±0,3	0,97
	1/30	80,2±0,7	0,8±0,1	0,99
	1/50	95,9±1,1	1,0±0,1	0,99
Παραπροϊόντα Απεντέρωσης	1/10	66,2±0,3	1,7±0,2	0,99
	1/30	96,7±1,3	1,0±0,1	0,99
	1/50	98,6±0,7	1,2±0,1	0,99

Τα κινητικά μοντέλα έχουν πολύ καλή προσαρμογή στα πειραματικά μοντέλα της εκχύλισης. Ο συντελεστής Y_{max} παρουσιάζει μια μη γραμμική αύξηση συναρτήσει της αύξησης της αναλογίας στερεού/διαλύτη από 1/10 σε 1/50 της τάξης του 200% για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και 50% για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης, ενώ ο συντελεστής k δεν παρουσιάζει κάποια ιδιαίτερη συσχέτιση με τον παράγοντα της αναλογίας. Στην αναλογία 1/50 φαίνεται πως ο διαλύτης έχει παραλάβει όλο το έλαιο από την πρώτη ύλη για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης, όμως για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης φαίνεται πως και η αναλογία 1/30 είναι ικανή να παραλάβει όλο το έλαιο.

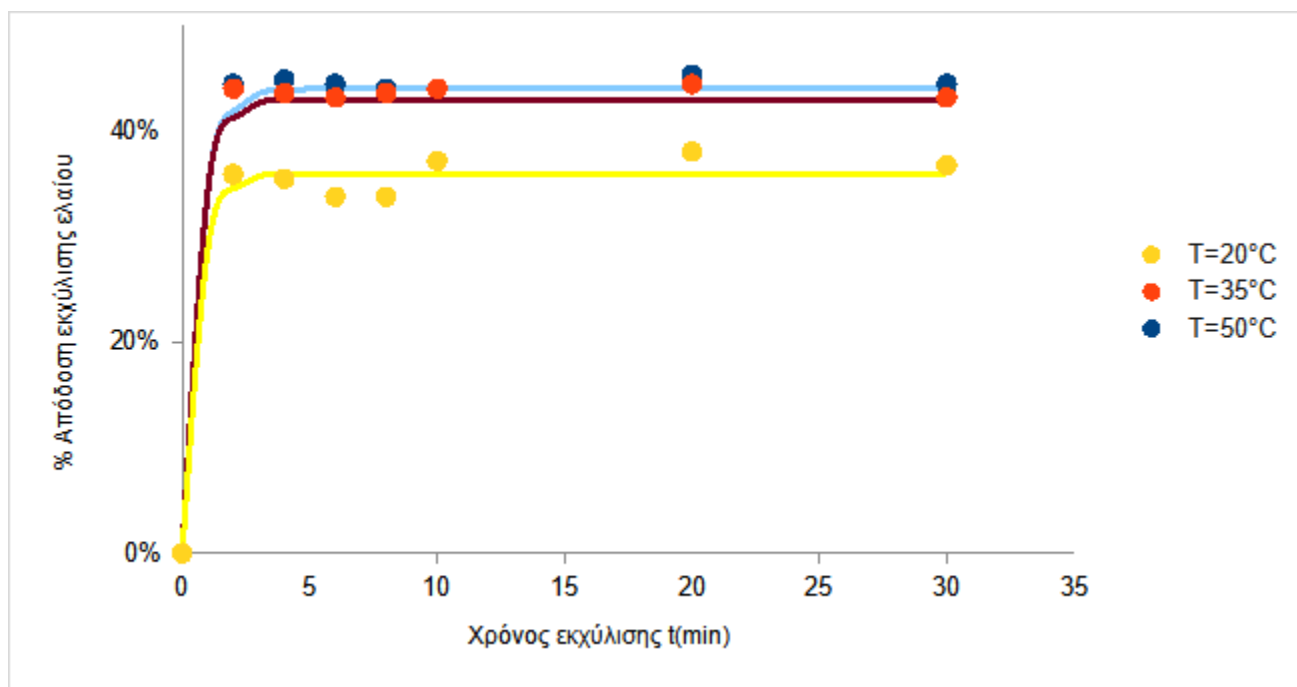
6.2.2 Εκχύλιση με Εξάνιο

Σε αυτή την υποενότητα θα παρουσιαστούν και θα σχολιαστούν τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης της εκχύλισης λιπαρών οξέων από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και από τα παραπροϊόντα απεντέρωσης με χρήση εξάνιου ως διαλύτη εκχύλισης. Θα γίνει μελέτη για την επίδραση της θερμοκρασίας και την επίδραση της αναλογίας στερεού/διαλύτη στο ρυθμό και στην μέγιστη απόδοση της εκχύλισης.

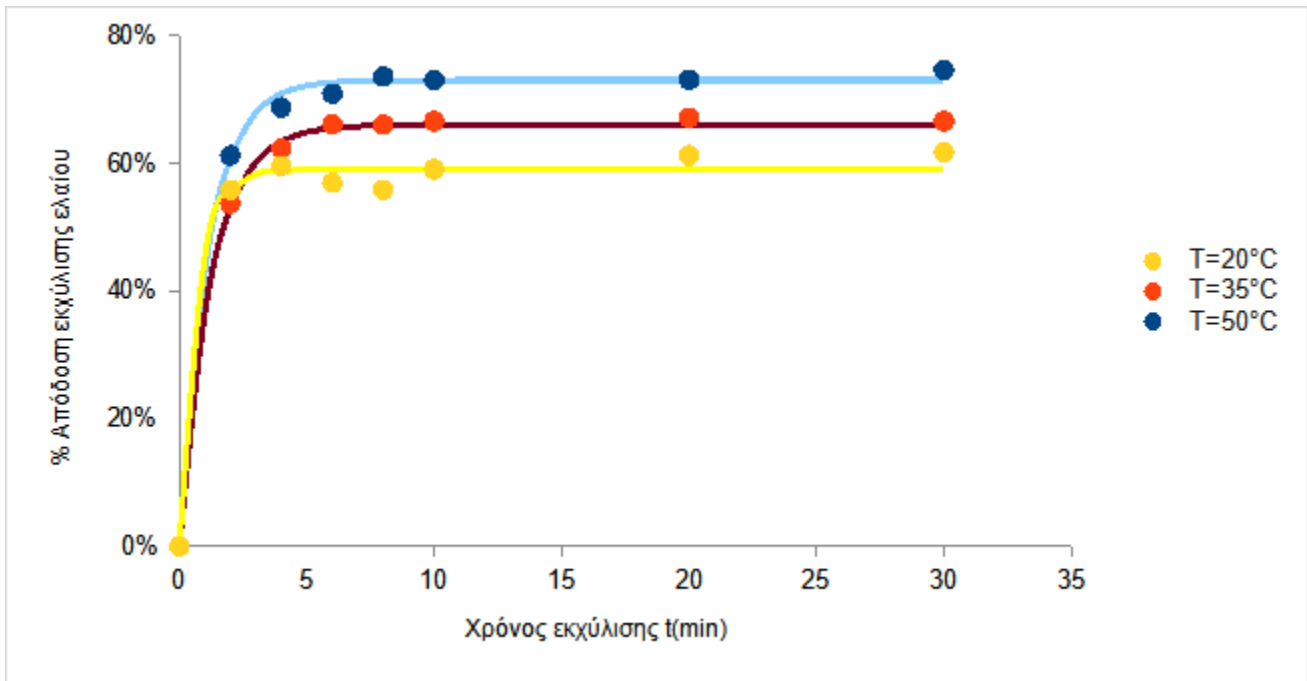
6.2.2.1 Επίδραση της θερμοκρασίας

Επίδραση της θερμοκρασία για εκχύλιση με αναλογία στερεού/υγρού 1/10

Ομοίως, όπως σχολιάστηκε και παραπάνω, σε αυτή την υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής της εκχύλισης λιπαρών από τα παραπροϊόντα της απεντέρωσης και της φιλετοποίησης λαβρακιού αντίστοιχα, με τη χρήση εξανίου ως διαλύτη εκχύλισης και για αναλογία δείγματος προς εξάνιο ίση με 1/10 (Διαγράμματα 6.2.13 και 6.2.14). Στα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται τόσο τα πειραματικά σημεία, όσο και το μαθηματικό μοντέλο ως συνεχή γραμμή (Εξίσωση 5.6) που προσαρμόστηκε σε αυτά. Τα αποτελέσματα της εκχύλισης των λιπαρών εκφράζονται ως ποσοστό ανάκτησης επί της συνολικής ποσότητας των λιπαρών που περιέχονται στην πρώτη ύλη.



Διάγραμμα 6.2.13: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με εξάνιο από παραπροϊόντα απεντέρωσης σε τρεις θερμοκρασίες (● 20°C , ● 35°C , ● 50°C) και για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/10. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.



Διάγραμμα 6.2.14: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με εξάνιο από παραπροϊόντα φιλετοποίησης σε τρεις θερμοκρασίες (● 20°C , ● 35°C , ● 50°C) και για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/10. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.

Η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας εκχύλισης στην απόδοση της εκχύλισης του ιχθυελαίου έγινε για θερμοκρασίες T=20°C, T=35°C και T=50°C. Η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/10 και διαλύτη εξάνιο αυξήθηκε από 36.8% για θερμοκρασία T=20°C σε 44.4% για θερμοκρασία T=50°C για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης, ενώ για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης η μέγιστη απόδοση μεταβλήθηκε από 61.7% για T=20°C σε 74.6% για T=50°C.

Στον Πίνακα 6.2.7 παρατίθενται οι μεταβλητές k (ρυθμός αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών) και Y_{max} (μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών) του κινητικού μοντέλου που υπολογίστηκαν μέσα από την προσαρμογή της καμπύλης του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα εκχύλισης με το πρόγραμμα SIGMAPLOT.

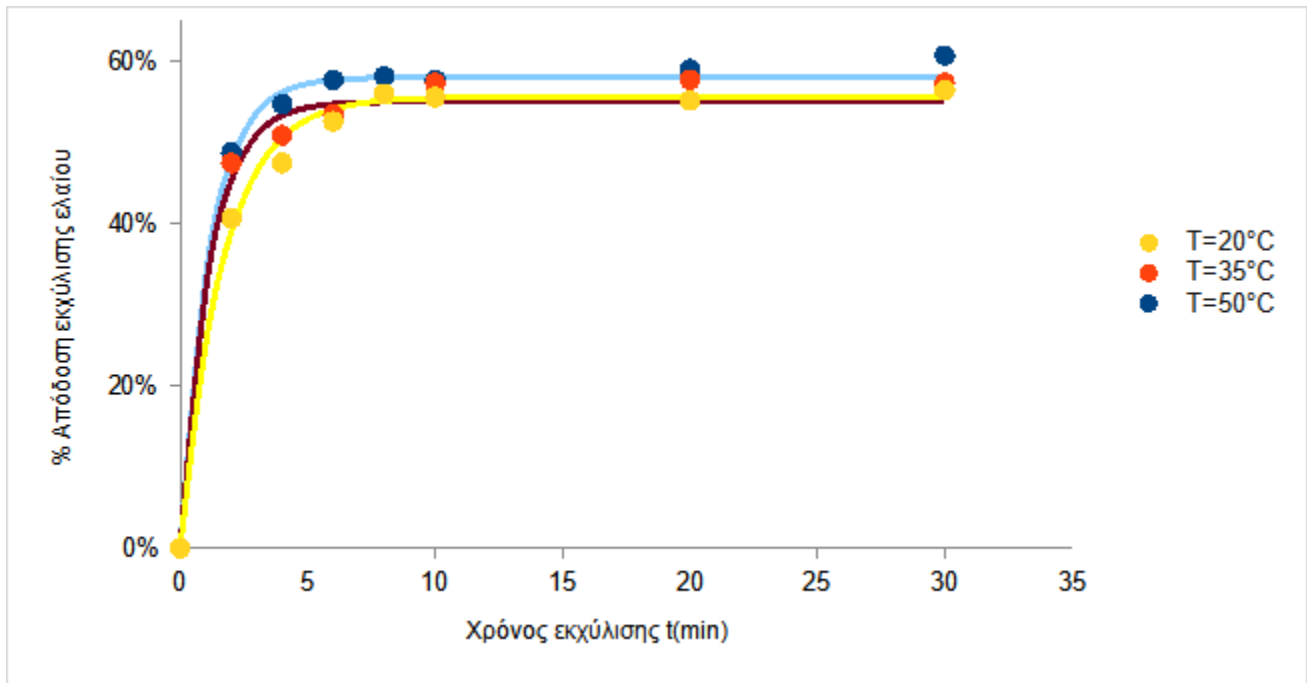
Πίνακας 6.2.7: Επίδραση της θερμοκρασίας στις παραμέτρους του κινητικού μοντέλου (k : ρυθμός αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών και Y_{max} : η μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών) για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/10 και διαλύτη εξάνιο και συντελεστής προσαρμογής R^2 του κινητικού μοντέλου για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και απεντέρωσης λαβρακιού

Πρώτη Ύλη	T(°C)	Y_{max} (%)	k (min ⁻¹)	R^2
Παραπροϊόντα Φιλετοποίησης	20	59,1±0,9	1,5±0,4	0,99
	35	66,4±0,3	0,8±0,1	0,99
	50	72,8±0,6	0,9±0,1	0,99
Παραπροϊόντα Απεντέρωσης	20	36±0,9	1,4±0,2	0,99
	35	43,2±0,3	1,6±0,1	0,99
	50	44,8±0,3	1,5±0,1	0,99

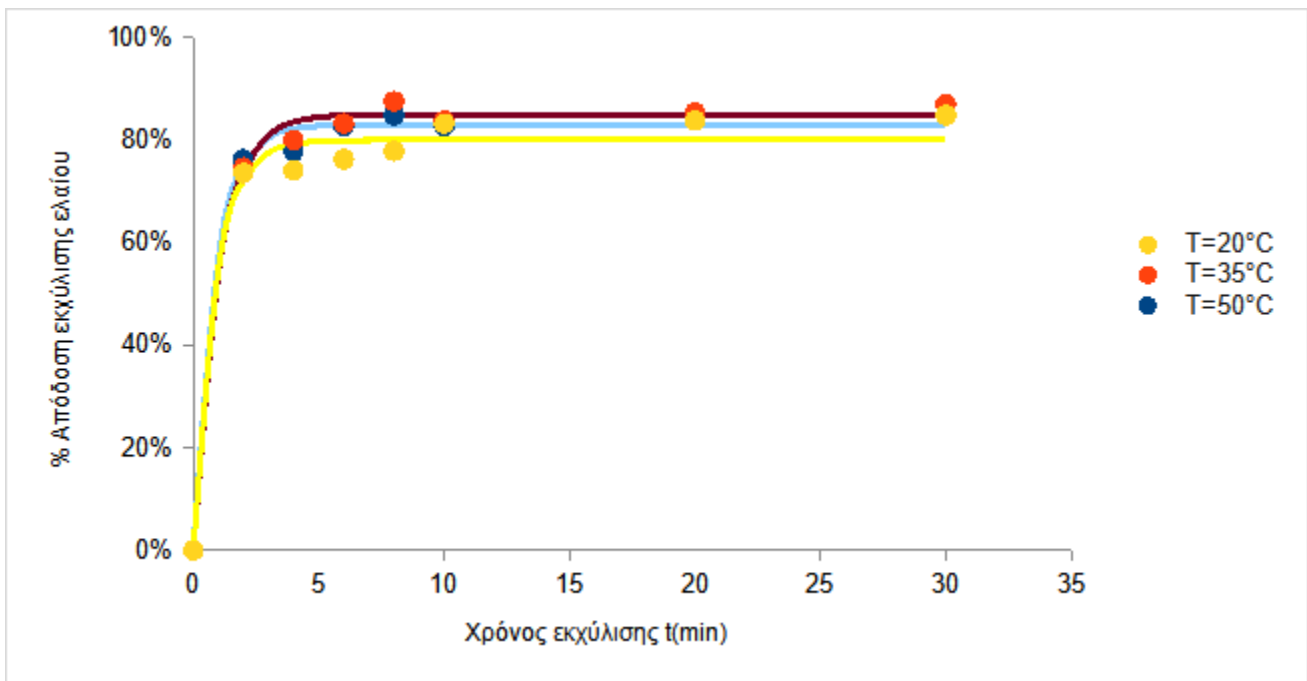
Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 6.2.7 το κινητικό μοντέλο είχε πολύ καλή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα για την εκχύλιση των παραπροϊόντων φιλετοποίησης και των παραπροϊόντων απεντέρωσης με τον συντελεστή προσαρμογής να πλησιάζει τη μονάδα. Η παράμετρος Y_{max} του μοντέλου έχει μια ανοδική πορεία με την αύξηση της θερμοκρασίας της εκχύλισης, καθώς η μεταβολή της θερμοκρασίας από τους 20°C στους 50°C οδηγεί στην αύξηση του συντελεστή Y_{max} κατά 23% για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης. Ο συντελεστής k του κινητικού μοντέλου δεν παρουσιάζει κάποια ιδιαίτερη τάση με τη μεταβολή της θερμοκρασίας.

Επίδραση της θερμοκρασία για εκχύλιση με αναλογία στερεού/υγρού 1/30

Στα Διαγράμματα 6.2.15 και 6.2.16 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής της εκχύλισης λιπαρών από τα παραπροϊόντα της απεντέρωσης και της φιλετοποίησης λαβρακιού αντίστοιχα, με τη χρήση εξανίου ως διαλύτη εκχύλισης και για αναλογία δείγματος προς εξάνιο ίση με 1/30. Στα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται τόσο τα πειραματικά σημεία, όσο και το μαθηματικό μοντέλο ως συνεχή γραμμή (Εξίσωση 5.6) που προσαρμόστηκε σε αυτά. Τα αποτελέσματα της εκχύλισης των λιπαρών εκφράζονται ως ποσοστό ανάκτησης επί της συνολικής ποσότητας των λιπαρών που περιέχονται στην πρώτη ύλη.



Διάγραμμα 6.2.15: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με εξάνιο από παραπροϊόντα απεντέρωσης σε τρεις θερμοκρασίες (● 20°C , ● 35°C , ● 50°C) και για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/30. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.



Διάγραμμα 6.2.16: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με εξάνιο από παραπροϊόντα φιλετοποίησης σε τρεις θερμοκρασίες (● 20°C , ● 35°C , ● 50°C) και για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/30. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.

Η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/30 και διαλύτη εξάνιο αυξήθηκε από 56.4% για θερμοκρασία T=20°C σε 60.7% για θερμοκρασία T=50°C για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης, ενώ για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης η μέγιστη απόδοση μεταβλήθηκε από 84.8% για T=20°C σε 86.9% για T=50°C. Η επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης για εκχύλιση με διαλύτη εξάνιο φαίνεται να έχει πολύ μικρή επίδραση στην απόδοση καθώς η μεταβολή της απόδοσης για αύξηση της θερμοκρασίας από τους 20°C στους 50°C οδήγησε σε αύξηση μόλις κατά 4.3% για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης και 2.1% για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης.

Στον Πίνακα 6.2.8 παρατίθενται οι μεταβλητές k (ρυθμός αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών) και Y_{max} (μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών) του κινητικού μοντέλου που υπολογίστηκαν μέσα από την προσαρμογή της καμπύλης του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα εκχύλισης με το πρόγραμμα SIGMAPLOT.

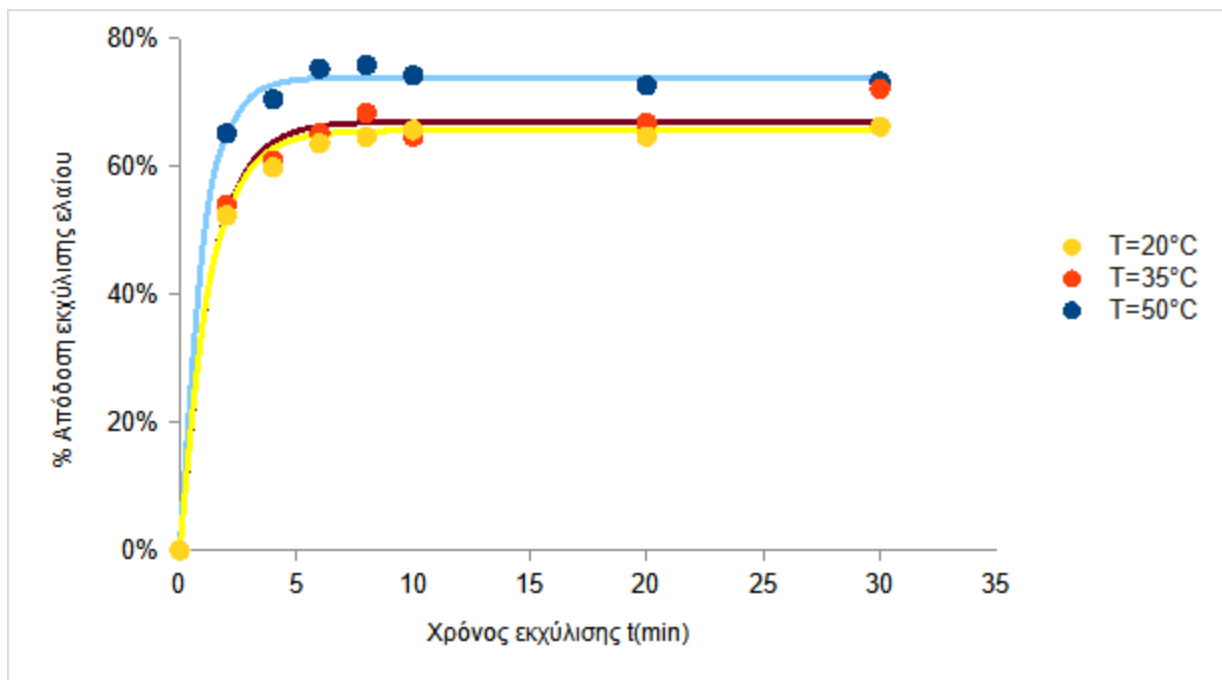
Πίνακας 6.2.8: Επίδραση της θερμοκρασίας στις παραμέτρους του κινητικού μοντέλου (k: ρυθμός αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών και Y_{max} : η μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών) για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/30 και διαλύτη εξάνιο και συντελεστής προσαρμογής R^2 του κινητικού μοντέλου για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και απεντέρωσης λαβρακιού

Πρώτη Ύλη	T(°C)	Y_{max} (%)	k (min ⁻¹)	R^2
Παραπροϊόντα Φιλετοποίησης	20	80,3±1,7	1,2±0,3	0,98
	35	83,5±1,1	1,0±0,1	0,99
	50	84,9±0,9	1,2±0,2	0,99
Παραπροϊόντα Απεντέρωσης	20	55,6±1,1	0,6±0,1	0,99
	35	55,7±1,2	0,9±0,1	0,99
	50	58,9±0,7	0,9±0,1	0,99

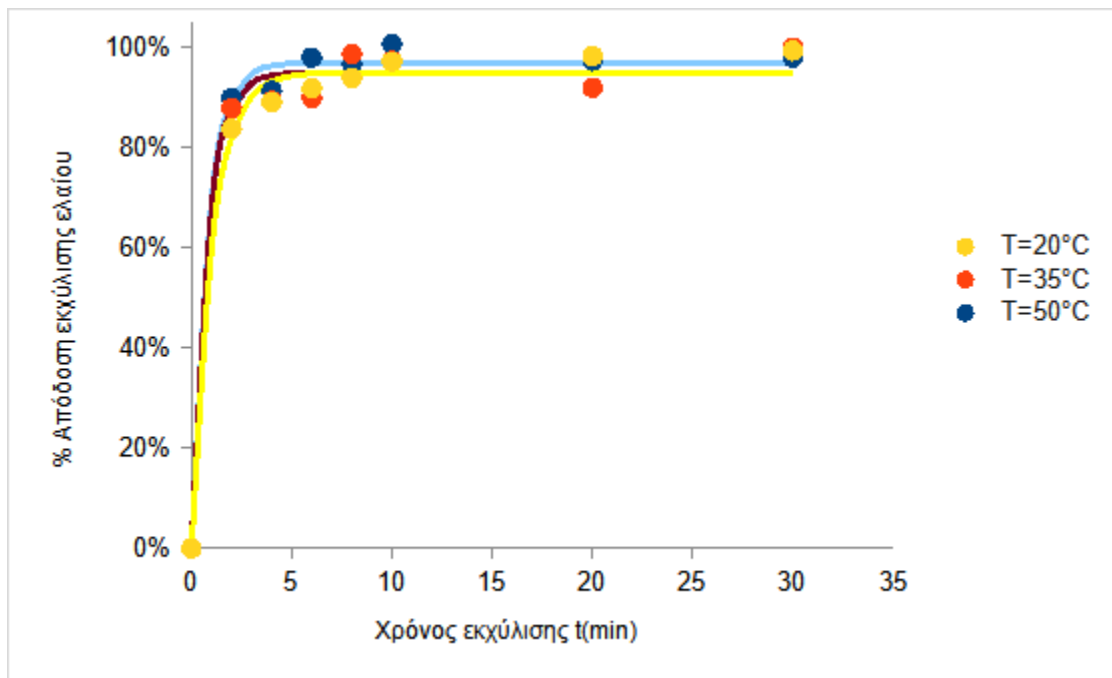
Από τον πίνακα 6.2.8 φαίνεται ότι το κινητικό μοντέλο είχε πολύ καλή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα για την εκχύλιση των παραπροϊόντων φιλετοποίησης και των παραπροϊόντων απεντέρωσης. Η παράμετρος Y_{max} του μοντέλου εμφανίζει μια πολύ μικρή άνοδο με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς η μεταβολή της θερμοκρασίας από τους 20°C στους 50°C οδηγεί στην αύξηση του συντελεστή Y_{max} κατά μόλις 5.6% για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης, και για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης 5.4%. Ο συντελεστής k του κινητικού μοντέλου δεν εμφανίζει ιδιαίτερη τάση με τη μεταβολή της θερμοκρασίας.

Επίδραση της θερμοκρασία για εκχύλιση με αναλογία στερεού/υγρού 1/50

Στα Διαγράμματα 6.2.17 και 6.2.18 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής της εκχύλισης λιπαρών από τα παραπροϊόντα της απεντέρωσης και της φιλετοποίησης λαβρακιού αντίστοιχα, με τη χρήση εξανίου ως διαλύτη εκχύλισης και για αναλογία δείγματος προς εξάνιο ίση με 1/50. Στα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται τόσο τα πειραματικά σημεία, όσο και το μαθηματικό μοντέλο ως συνεχή γραμμή (Εξίσωση 5.6) που προσαρμόστηκε σε αυτά. Τα αποτελέσματα της εκχύλισης των λιπαρών εκφράζονται ως ποσοστό ανάκτησης επί της συνολικής ποσότητας των λιπαρών που περιέχονται στην πρώτη ύλη.



Διάγραμμα 6.2.17: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με εξάνιο από παραπροϊόντα απεντέρωσης σε τρεις θερμοκρασίες (● 20°C , ● 35°C , ● 50°C) και για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/50. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.



Διάγραμμα 6.2.18: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με εξάνιο από παραπροϊόντα φιλετοποίησης σε τρεις θερμοκρασίες (● 20°C , ● 35°C , ● 50°C) και για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/50. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.

Η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/50 και διαλύτη εξάνιο αυξήθηκε από 66.2% για θερμοκρασία T=20°C σε 73.2% για θερμοκρασία T=50°C για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης, ενώ για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης η μέγιστη απόδοση μεταβλήθηκε από 98.3% για T=20°C σε 100% για T=50°C. Δηλαδή η θερμοκρασία T=20°C φαίνεται ικανή να παραλάβει όλο το έλαιο από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης. Ξανά η επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης για εκχύλιση με διαλύτη εξάνιο φαίνεται να έχει πολύ μικρή επίδραση στην απόδοση καθώς η μεταβολή της απόδοσης για αύξηση της θερμοκρασίας από τους 20°C στους 50°C οδήγησε σε αύξηση μόλις κατά 7% για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης και 1.7% για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης.

Στον Πίνακα 6.2.9 παρατίθενται οι μεταβλητές k (ρυθμός αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών) και Y_{max} (μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών) του κινητικού μοντέλου που υπολογίστηκαν μέσα από την προσαρμογή της καμπύλης του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα εκχύλισης με το πρόγραμμα SIGMAPLOT.

Πίνακας 6.2.9 : Επίδραση της θερμοκρασίας στις παραμέτρους του κινητικού μοντέλου (k: ρυθμός αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών και Y_{max} : η μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών) για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/50 και διαλύτη εξάνιο και συντελεστής προσαρμογής R^2 του κινητικού μοντέλου για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και απεντέρωσης λαβρακιού

Πρώτη Ύλη	T(°C)	Y_{max} (%)	k (min ⁻¹)	R^2
Παραπροϊόντα Φιλετοποίησης	20	94,8±1,8	1,0±0,1	0,99
	35	95,5±1,4	1,2±0,3	0,99
	50	97,2±1,1	1,2±0,2	0,99
Παραπροϊόντα Απεντέρωσης	20	65,6±0,8	0,8±0,1	0,99
	35	67,9±1,7	0,8±0,1	0,99
	50	73,9±0,4	1,0±0,1	0,99

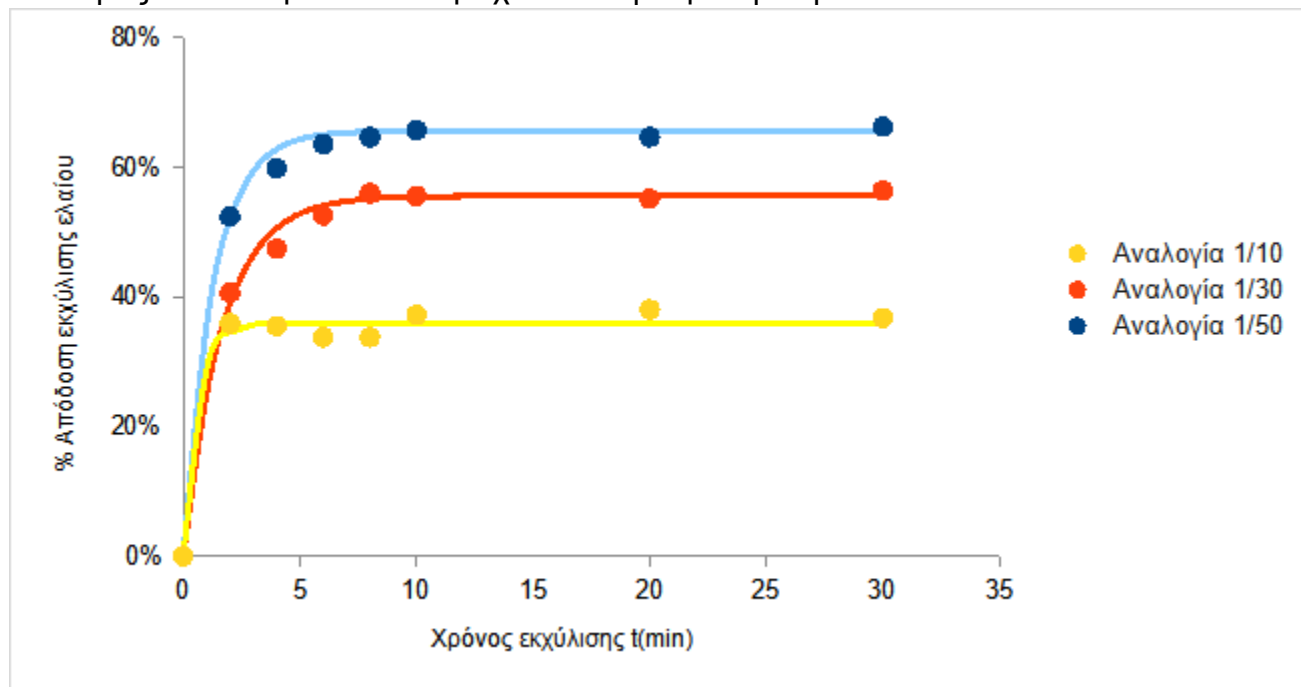
Τα κινητικά μοντέλα παρουσιάζουν εξαιρετικά καλή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα εκχύλισης των λιπαρών οξέων με τον συντελεστή προσαρμογής να πλησιάζει την μονάδα. Ο συντελεστής Y_{max} του κινητικού μοντέλου δεν εμφανίζει στατιστικά σημαντική μεταβολή για τη μεταβολή της θερμοκρασίας από 20°C στους 35°C. Για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης ο συντελεστής Y_{max} έχει αύξηση κατά 14.2% για τη μεταβολή της θερμοκρασίας από τους 20°C στους 50°C. Ο συντελεστής k ξανά δεν παρουσιάζει κάποια συγκεκριμένη μεταβολή σε σχέση με την αλλαγή της θερμοκρασίας.

6.2.2.2 Επίδραση της αναλογίας διαλύτη / στερεού

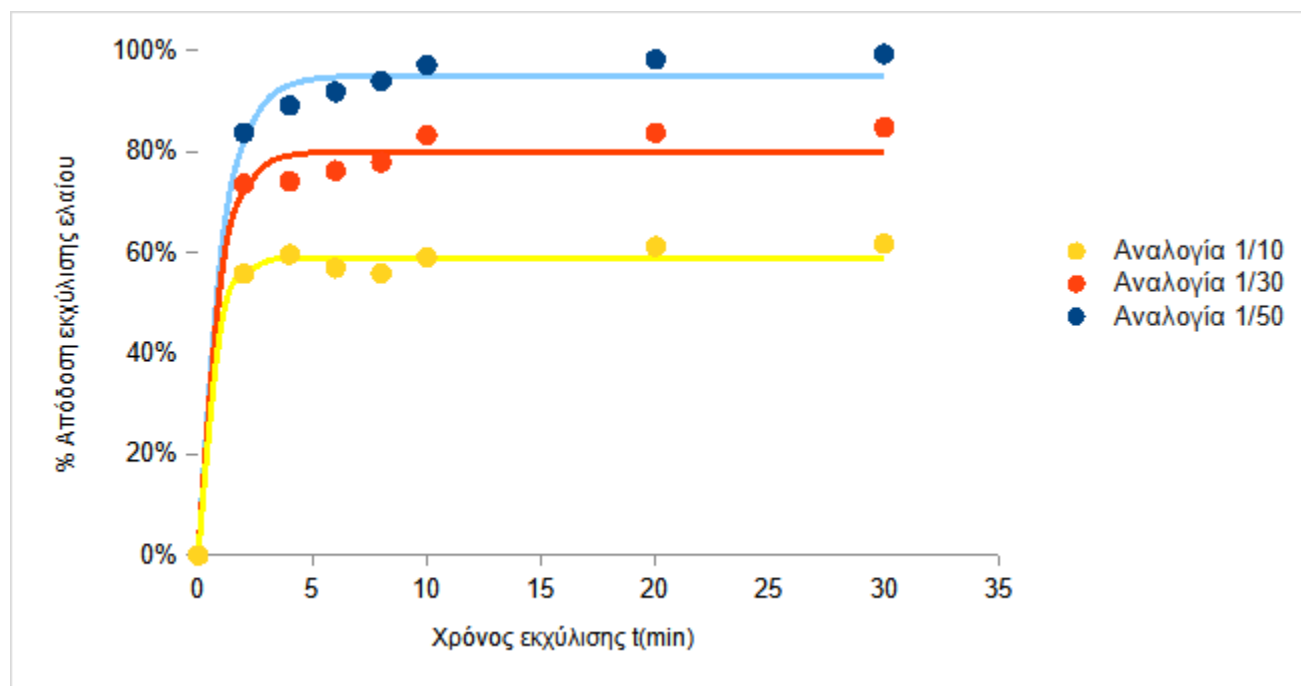
Επίδραση της αναλογίας στερεού/διαλύτη για θερμοκρασία T=20°C

Στα Διαγράμματα 6.2.19 και 6.2.20 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής της εκχύλισης λιπαρών από τα παραπροϊόντα της απεντέρωσης και της φιλετοποίησης λαβρακιού αντίστοιχα, με τη χρήση εξανίου ως διαλύτη εκχύλισης και θερμοκρασία εκχύλισης T=20°C. Στα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται τόσο τα πειραματικά σημεία, όσο και το μαθηματικό

μοντέλο ως συνεχή γραμμή (Εξίσωση 5.6) που προσαρμόστηκε σε αυτά. Τα αποτελέσματα της εκχύλισης των λιπαρών εκφράζονται ως ποσοστό ανάκτησης επί της συνολικής ποσότητας των λιπαρών που περιέχονται στην πρώτη ύλη.



Διάγραμμα 6.2.19: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με εξάνιο από παραπροϊόντα απεντέρωσης σε τρεις αναλογίες στερεού/διαλύτη (● 1/10 , ● 1/30 , ● 1/50) και θερμοκρασία $T=20^{\circ}\text{C}$. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.



Διάγραμμα 6.2.20: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με εξάνιο από παραπροϊόντα φιλετοποίησης σε τρεις αναλογίες στερεού/διαλύτη (● 1/10 , ● 1/30 , ● 1/50) και θερμοκρασία $T=20^{\circ}\text{C}$. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.

θερμοκρασία $T=20^{\circ}\text{C}$. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.

Η μελέτη της επίδρασης της αναλογίας στερεού/διαλύτη στην απόδοση της εκχύλισης του ιχθυελαίου έγινε για αναλογίες στερεού/διαλύτη 1/10, 1/30 και 1/50 g/ml. Η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης για θερμοκρασία $T=20^{\circ}\text{C}$ και διαλύτη εξάνιο, όπως φαίνεται από τα Διαγράμματα 6.2.19 και 6.2.20, αυξήθηκε από 36.8% για αναλογία 1/10 σε 66.2% για αναλογία 1/50 για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης, ενώ για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης η μέγιστη απόδοση μεταβλήθηκε από 61.7% για αναλογία 1/10 σε 98.3% σε αναλογία 1/50. Για αναλογία στερεού/διαλύτη 1/50, το εξάνιο φαίνεται να μπορεί να παραλάβει όλο το έλαιο από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης ακόμα και για θερμοκρασία $T=20^{\circ}\text{C}$.

Στον Πίνακα 6.2.10 παρατίθενται οι μεταβλητές k (ρυθμός αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών) και Y_{\max} (μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών) του κινητικού μοντέλου που υπολογίστηκαν μέσα από την προσαρμογή της καμπύλης του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα εκχύλισης με το πρόγραμμα SIGMAPLOT.

Πίνακας 6.2.10: Επίδραση της αναλογίας στερεού/διαλύτη στις παραμέτρους του κινητικού μοντέλου (k : ρυθμός αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών και Y_{\max} : η μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών) για θερμοκρασία $T=20^{\circ}\text{C}$ και διαλύτη εξάνιο και συντελεστής προσαρμογής R^2 του κινητικού μοντέλου για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και απεντέρωσης λαβρακιού.

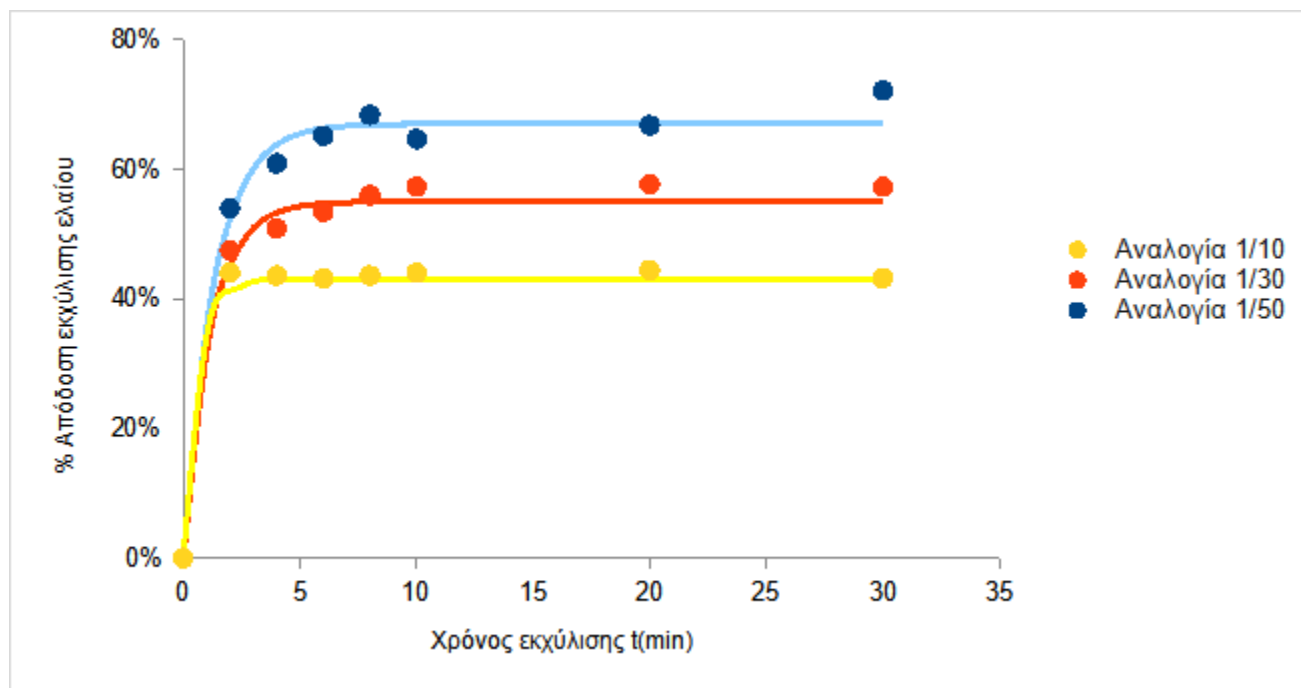
Πρώτη Ύλη	Αναλογία	Y_{\max} (%)	k (min^{-1})	R^2
Παραπροϊόντα Φιλετοποίησης	1/10	59,1±0,9	1,5±0,4	0,99
	1/30	80,3±1,7	1,2±0,3	0,98
	1/50	95,5±1,4	1,0±0,1	0,99
Παραπροϊόντα Απεντέρωσης	1/10	36±0,9	1,4±0,2	0,99
	1/30	55,6±1,1	0,6±0,1	0,99
	1/50	65,6±0,8	0,8±0,1	0,99

Από τον Πίνακα 6.2.10, μπορεί να διαπιστωθεί ότι το κινητικό μοντέλο προσαρμόζεται πάρα πολύ καλά στα πειραματικά δεδομένα για την εκχύλιση των παραπροϊόντων φιλετοποίησης και των παραπροϊόντων απεντέρωσης με τον συντελεστή προσαρμογής να κυμαίνεται από 0.98 μέχρι και 0.99. Η παράμετρος Y_{\max} του μοντέλου εμφανίζει μια έντονη ανοδική πορεία με την αύξηση της αναλογίας της εκχύλισης, καθώς η μεταβολή από 1/10 σε 1/30 οδηγεί στην αύξηση του συντελεστή Y_{\max} κατά 61.8% για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και κατά 80.9% για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης. Ο συντελεστής k του κινητικού μοντέλου όμως δεν φαίνεται να παρουσιάζει σταθερή μεταβολή με την αύξηση της αναλογίας

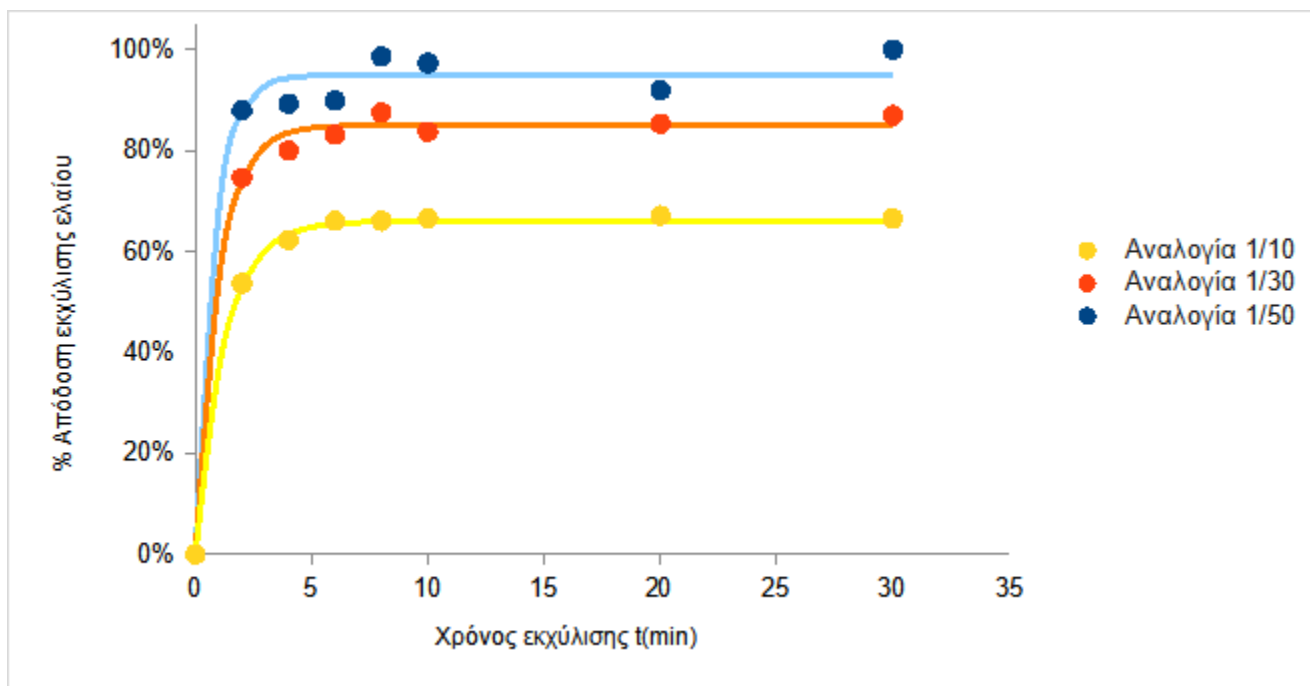
Επίδραση της αναλογίας στερεού/διαλύτη για θερμοκρασία $T=35^{\circ}\text{C}$

Στα Διαγράμματα 6.2.21 και 6.2.22 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής της εκχύλισης λιπαρών από τα παραπροϊόντα της απεντέρωσης και της φιλετοποίησης λαβρακιού αντίστοιχα, με τη χρήση εξανίου ως διαλύτη εκχύλισης και θερμοκρασία εκχύλισης $T=35^{\circ}\text{C}$. Στα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται τόσο τα πειραματικά σημεία, όσο και το μαθηματικό μοντέλο ως συνεχή γραμμή (Εξίσωση 5.6) που προσαρμόστηκε σε αυτά. Τα αποτελέσματα

της εκχύλισης των λιπαρών εκφράζονται ως ποσοστό ανάκτησης επί της συνολικής ποσότητας των λιπαρών που περιέχονται στην πρώτη ύλη.



Διάγραμμα 6.2.21: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με εξάνιο από παραπροϊόντα απεντέρωσης σε τρεις αναλογίες στερεού/διαλύτη (● 1/10 , ● 1/30 , ● 1/50) και θερμοκρασία $T=35^{\circ}\text{C}$. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.



Διάγραμμα 6.2.22: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με εξάνιο από παραπροϊόντα φιλετοποίησης σε τρεις αναλογίες στερεού/διαλύτη (● 1/10 , ● 1/30 , ● 1/50) και θερμοκρασία $T=35^{\circ}\text{C}$. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.

θερμοκρασία $T=35^{\circ}\text{C}$. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.

Η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης για θερμοκρασία $T=35^{\circ}\text{C}$ και διαλύτη εξάνιο, όπως φαίνεται από τα Διαγράμματα 6.2.21 και 6.2.22, αυξήθηκε από 43.2% για αναλογία 1/10 σε 72.1% για αναλογία 1/50 για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης, ενώ για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης η μέγιστη απόδοση μεταλήθηκε από 66.6% για αναλογία 1/10 σε 100% σε αναλογία 1/50.

Στον Πίνακα 6.2.11 παρατίθενται οι μεταβλητές k (ρυθμός αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών) και Y_{\max} (μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών) του κινητικού μοντέλου που υπολογίστηκαν μέσα από την προσαρμογή της καμπύλης του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα εκχύλισης με το πρόγραμμα SIGMAPLOT.

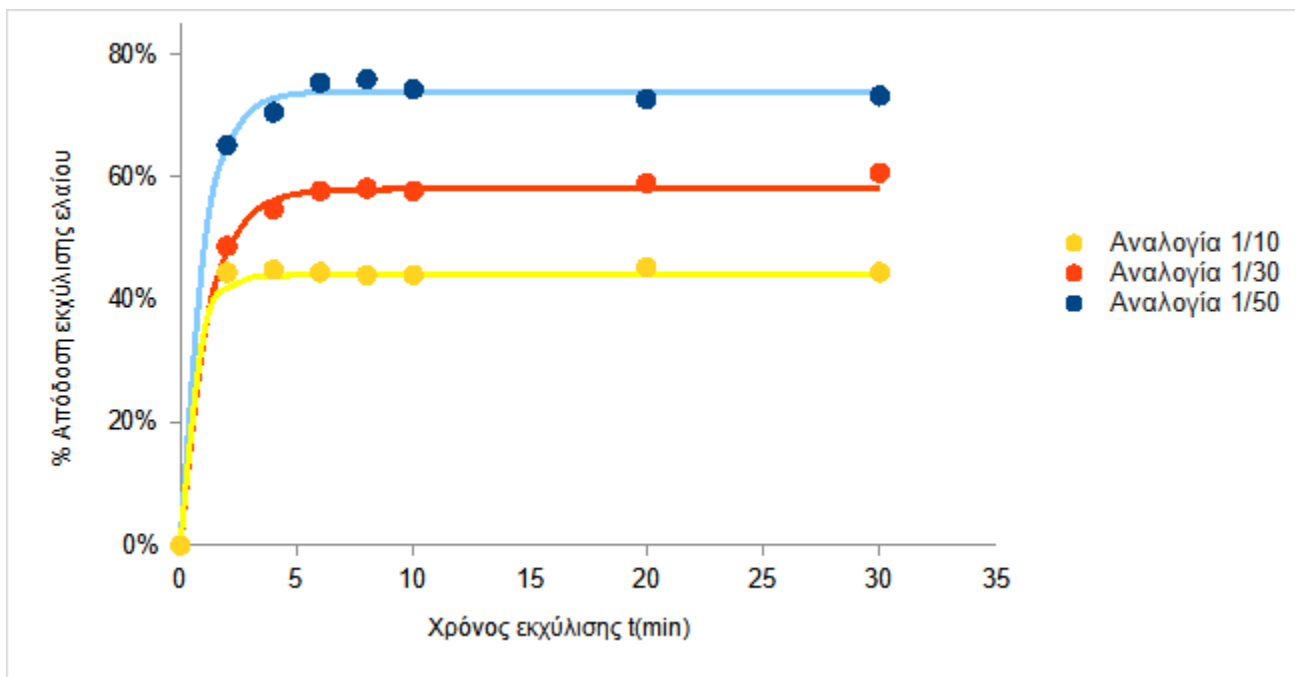
Πίνακας 6.2.11: Επίδραση της αναλογίας στερεού/διαλύτη στις παραμέτρους του κινητικού μοντέλου (k : ρυθμός αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών και Y_{\max} : η μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών) για θερμοκρασία $T=35^{\circ}\text{C}$ και διαλύτη εξάνιο και συντελεστής προσαρμογής R^2 του κινητικού μοντέλου για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και απεντέρωσης λαβρακιού.

Πρώτη Ύλη	Αναλογία	Y_{\max} (%)	k (min^{-1})	R^2
Παραπροϊόντα Φιλετοποίησης	1/10	66,4±0,3	0,8±0,1	0,99
	1/30	84,9±0,9	1,0±0,1	0,99
	1/50	94,8±1,8	1,3±0,3	0,99
Παραπροϊόντα Απεντέρωσης	1/10	43,7±0,3	1,6±0,1	0,99
	1/30	55,7±1,2	0,9±0,1	0,99
	1/50	67,9±1,7	0,8±0,1	0,99

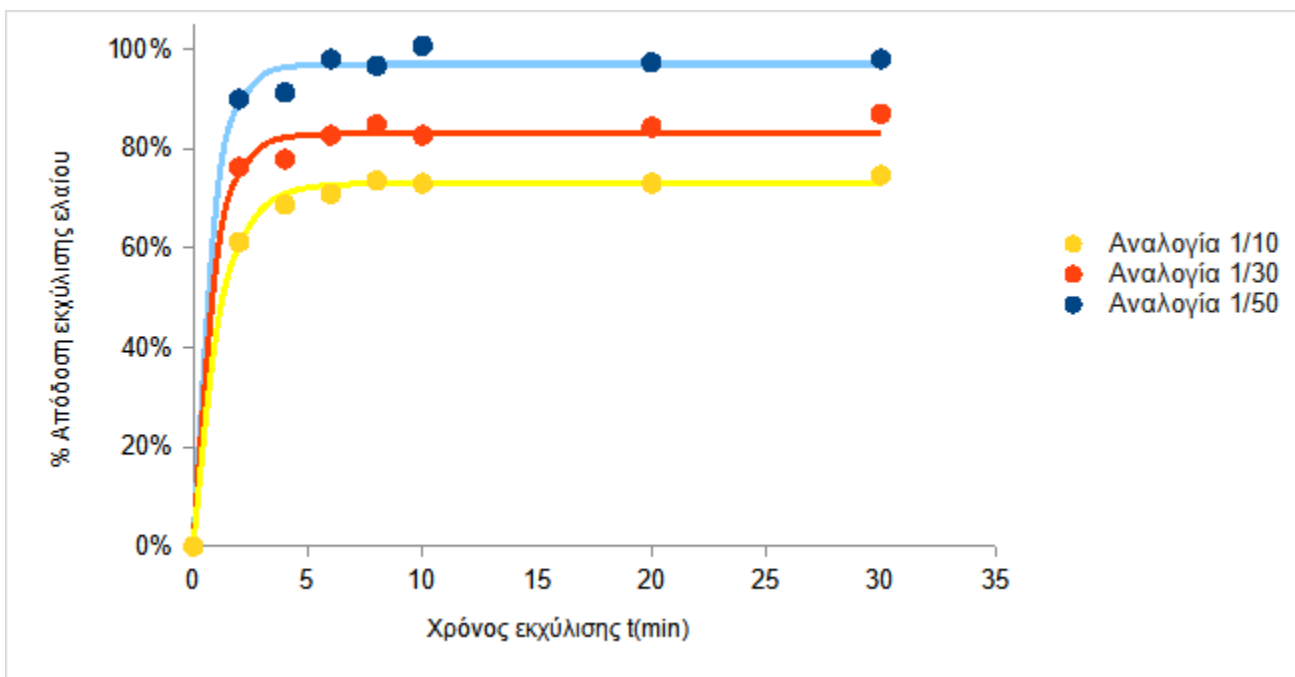
Όπως φαίνεται από τον πίνακα 6.2.11 το κινητικό μοντέλο είχε πολύ καλή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα για την εκχύλιση των παραπροϊόντων φιλετοποίησης και των παραπροϊόντων απεντέρωσης. Η παράμετρος Y_{\max} του μοντέλου αυξάνεται όσο αυξάνεται η αναλογία στερεού/διαλύτη, πιο συγκεκριμένα η μεταβολή της αναλογίας από 1/10 σε 1/50 οδηγεί στην αύξηση του συντελεστή Y_{\max} κατά 42.9% για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και κατά 56% για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης. Ο συντελεστής k του κινητικού μοντέλου, όμως, δεν εμφανίζει κάποια μεταβολή σε σχέση με τη μεταβολή της αναλογίας στερεού προς διαλύτη.

Επίδραση της αναλογίας στερεού/διαλύτη για θερμοκρασία $T=50^{\circ}\text{C}$

Στα Διαγράμματα 6.2.23 και 6.2.24 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής της εκχύλισης λιπαρών από τα παραπροϊόντα της απεντέρωσης και της φιλετοποίησης λαβρακιού αντίστοιχα, με τη χρήση εξανίου ως διαλύτη εκχύλισης και θερμοκρασία εκχύλισης $T=50^{\circ}\text{C}$. Στα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται τόσο τα πειραματικά σημεία, όσο και το μαθηματικό μοντέλο ως συνεχή γραμμή (Εξίσωση 5.6) που προσαρμόστηκε σε αυτά. Τα αποτελέσματα της εκχύλισης των λιπαρών εκφράζονται ως ποσοστό ανάκτησης επί της συνολικής ποσότητας των λιπαρών που περιέχονται στην πρώτη ύλη.



Διάγραμμα 6.2.23: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με εξάνιο από παραπροϊόντα απεντέρωσης σε τρεις αναλογίες στερεού/διαλύτη (● 1/10 , ● 1/30 , ● 1/50) και θερμοκρασία T=50°C. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.



Διάγραμμα 6.2.24: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου με εξάνιο από παραπροϊόντα φιλετοποίησης σε τρεις αναλογίες στερεού/διαλύτη (● 1/10 , ● 1/30 , ● 1/50) και θερμοκρασία T=50°C. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.

Η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης για θερμοκρασία $T=50^{\circ}\text{C}$ και διαλύτη εξάνιο όπως φαίνεται από τα διαγράμματα 6.2.23 και 6.2.24 αυξήθηκε από 44.4% για αναλογία 1/10 σε 73.2% για αναλογία 1/50 για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης, ενώ για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης η μέγιστη απόδοση μεταβλήθηκε από 74.6% για αναλογία 1/10 σε 100% σε αναλογία 1/50.

Στον Πίνακα 6.2.12 παρατίθενται οι μεταβλητές k (ρυθμός αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών) και Y_{\max} (μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών) του κινητικού μοντέλου που υπολογίστηκαν μέσα από την προσαρμογή της καμπύλης του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα εκχύλισης με το πρόγραμμα SIGMAPLOT.

Πίνακας 6.2.12: Επίδραση της αναλογίας στερεού/διαλύτη στις παραμέτρους του κινητικού μοντέλου (k : ρυθμός αύξησης της απόδοσης εκχύλισης λιπαρών και Y_{\max} : η μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών) για θερμοκρασία $T=50^{\circ}\text{C}$ και διαλύτη εξάνιο και συντελεστής προσαρμογής R^2 του κινητικού μοντέλου για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και απεντέρωσης λαβρακιού.

Πρώτη Ύλη	Αναλογία	Y_{\max} (%)	k (min^{-1})	R^2
Παραπροϊόντα Φιλετοποίησης	1/10	72,8±0,6	0,9±0,1	0,99
	1/30	83,5±1,1	1,2±0,2	0,99
	1/50	97,2±1,1	1,2±0,2	0,99
Παραπροϊόντα Απεντέρωσης	1/10	44,8±0,3	1,5±0,1	0,99
	1/30	58,9±0,7	0,9±0,1	0,99
	1/50	73,6±0,4	1,0±0,1	0,99

Τα κινητικά μοντέλα έχουν πολύ καλή προσαρμογή στα πειραματικά μοντέλα της εκχύλισης. Ο συντελεστής Y_{\max} παρουσιάζει μια μη γραμμική αύξηση συναρτήσει της αύξησης της αναλογίας στερεού/διαλύτη από 1/10 σε 1/50 της τάξης του 33% για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και 66% για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης, ενώ ο συντελεστής k δεν παρουσιάζει κάποια ιδιαίτερη τάση με τη μεταβολή της αναλογίας στερεού προς διαλύτη.

6.2.3 Επίδραση του διαλύτη στη μέγιστη απόδοση της εκχύλισης

Σε αυτή την υποενότητα παρουσιάζονται και σχολιάζονται οι μέγιστες τιμές απόδοσης εκχύλισης ιχθυελαίου από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και τα παραπροϊόντα απεντέρωσης ώστε να γίνει μελέτη της επίδρασης του διαλύτη (εξάνιο και αιθανόλη) στην τελική ποσότητα εκχυλίσματος που λαμβάνεται.

Πίνακας 6.2.13: Επίδραση του είδους του διαλύτη στη μέγιστη απόδοση εκχύλισης Y_{max} λιπαρών οξέων από παραπροϊόντα απεντέρωσης λαβρακιού για όλες τις θερμοκρασίες (20-50°C) και αναλογίες στερεού προς διαλύτη (1/10 – 1/50).

Θερμοκρασία(°C)	Διαλύτης	Αναλογία 1/10	Αναλογία 1/30	Αναλογία 1/50
20	Αιθανόλη	53,0%	79,5%	88,5%
20	Εξάνιο	36%	55,5%	65,5%
35	Αιθανόλη	63,3%	90,2%	94,9%
35	Εξάνιο	43,9%	55,7%	67,5%
50	Αιθανόλη	66,7%	99,6%	100%
50	Εξάνιο	44,7%	58,9%	73,2%

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 6.2.13 και όπως επιβεβαιώθηκε και από την ανάλυση Ανονα, το είδος του διαλύτη καθώς και η πολικότητα του επηρεάζει στατιστικά σημαντικά την απόδοση της εκχύλισης. Μάλιστα στα παραπροϊόντα απεντέρωσης εμφανίζεται διαφορά μέχρι και 27.4% για αναλογία 1/50 και θερμοκρασία 35°C ανάμεσα στους δύο διαλύτες. Για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης, η αιθανόλη παρουσιάζει καλύτερη απόδοση για όλες τις θερμοκρασίες και αναλογίες 1/10 και 1/30, όμως για τις αναλογίες 1/50 οι μέγιστες αποδόσεις είναι πιο κοντινές για τους δύο διαλύτες, το οποίο αποδίδεται στο γεγονός ότι στη μεγαλύτερη αναλογία στερεού προς διαλύτη, έχει ανακτηθεί η μεγαλύτερη ποσότητα ανακτημένου ελαίου. Γενικά φαίνεται, ότι η διαφορά ανάμεσα στους δύο διαλύτες μειώνεται με την αύξηση της αναλογίας στερεού/διαλύτη. Σε συμφωνία βρίσκονται τα αποτελέσματα με έρευνα που έγινε για την εκχύλιση λιπαρών από κριλ (*Eurphausia superba*) με αιθανόλη ή εξάνιο σε αναλογία στερεού/διαλύτη 1/30, στην οποία η αιθανόλη εμφάνισε καλύτερη απόδοση εκχύλισης σε σχέση με το εξάνιο (Sun, Shi et al., 2019).

Πίνακας 6.2.14: Επίδραση του είδους του διαλύτη στη μέγιστη απόδοση εκχύλισης λιπαρών οξέων από παραπροϊόντα φιλετοποίησης λαβρακιού για όλες τις θερμοκρασίες (20-50°C) και αναλογίες στερεού προς διαλύτη (1/10 – 1/50).

Θερμοκρασία(°C)	Διαλύτης	Αναλογία 1/10	Αναλογία 1/30	Αναλογία 1/50
20	Αιθανόλη	25,4%	59,3%	73,4%
20	Εξάνιο	61,7%	84,8%	99,3%
35	Αιθανόλη	29,4%	66,7%	91,5%
35	Εξάνιο	66,6%	87%	100%
50	Αιθανόλη	32,8%	77,4%	100%
50	Εξάνιο	74,6%	87,0%	100%

Από τον Πίνακα 6.2.14 και από τα αποτελέσματα της ανάλυσης διακύμανσης Ανονα, το είδος του διαλύτη και η πολικότητα του φαίνεται να επηρεάζει στατιστικά σημαντικά την απόδοση της εκχύλισης των παραπροϊόντων φιλετοποίησης. Οι διαφορές της μέγιστης απόδοσης ανάμεσα στους δύο διαλύτες κυμαίνονται από 0% για αναλογία 1/50 και θερμοκρασία 50°C έως και 41.8% για αναλογία 1/10 και θερμοκρασία 50°C. Σε αντίθεση με τα παραπροϊόντα απεντέρωσης, τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης έχουν καλύτερη απόδοση για την εκχύλιση με εξάνιο. Η διαφορά ανάμεσα στην απόδοση της εκχύλισης με εξάνιο και την απόδοση της εκχύλισης με αιθανόλη φαίνεται να μειώνεται καθώς η αναλογία στερεού/διαλύτη μεταβάλλεται από 1/10 σε 1/50.

6.3 Μελέτη Απόδοσης Εγκλεισμού

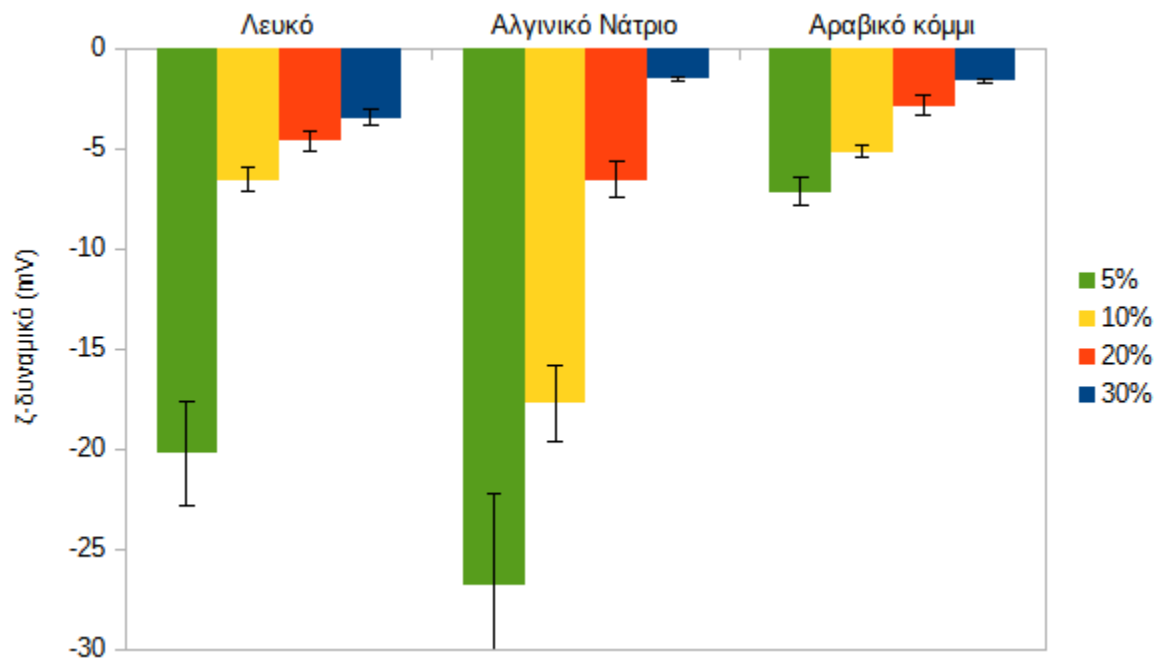
Σε αυτό το κεφάλαιο παρατίθενται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης εγκλεισμού του ιχθυελαίου, που παραλήφθηκε από παραπροϊόντα λαβρακιού. Τα διαφορετικά συστήματα εγκλεισμού που εξετάστηκαν, διέφεραν ως προς τον γαλακτωματοποιητή (10% κ.β.), ο οποίος ήταν καζεϊνικό νάτριο, Tween 80, ή μίγμα καζεϊνικό νάτριο/Tween 80 σε αναλογία 1:1. Επιπλέον, τα εγκλειστικά μέσα περιείχαν διαφορετικές συγκεντρώσεις μαλτοδεξτρίνης (0%, 5%, 10%, 20% και 30% κ.β.) και επιπλέον μελετήθηκε η προσθήκη αλγινικού νατρίου (1% κ.β.) ή αραβικού κόμμεος (10% κ.β.) ως σταθεροποιητή μαζί με τη μαλτοδεξτρίνη. Αρχικά, σχολιάζεται το φορτίο (ζ-δυναμικό) των εγκλειστικών μέσων που χρησιμοποιήθηκαν. Στη συνέχεια, μελετάται η επίδραση του ποσοστού μαλτοδεξτρίνης και η προσθήκη αραβικού κόμμεος ή αλγινικού νατρίου στην απόδοση του εγκλεισμού. Τέλος, παρουσιάζονται οι μεταβολές στις παραμέτρους L, a και b του χρώματος της σκόνης του εγκλεισμένου προϊόντος και της ενεργότητας του νερού συναρτήσει του διαφορετικού μίγματος εγκλειστικών μέσων.

6.3.1 Προσδιορισμός ιδιοτήτων γαλακτωμάτων τροφοδοσίας

Στην παρακάτω υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης του ζ-δυναμικού και της μέσης διαμέτρου σταγονιδίων των γαλακτωμάτων που παρασκευάστηκαν. Το ζ-δυναμικό υποδηλώνει το επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων ενός γαλακτώματος και χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της σταθερότητας του, καθώς μια υψηλή τιμή ζ-δυναμικού οδηγεί σε υψηλή ηλεκτροστατική απώθηση ανάμεσα στα σωματίδια με αποτέλεσμα την αποφυγή συσσωμάτωσης των σωματιδίων (Emil et al., 2019). Η μέση διάμετρος των σταγονιδίων αποτελεί σημαντική ένδειξη για την σταθερότητα των νανογαλακτωμάτων, καθώς το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων αυξάνει την διεπιφάνεια των σωματιδίων και την κολλοειδή τους σταθερότητα (Singh et al., 2018).

6.3.1.1 Προσδιορισμός ζ-δυναμικού

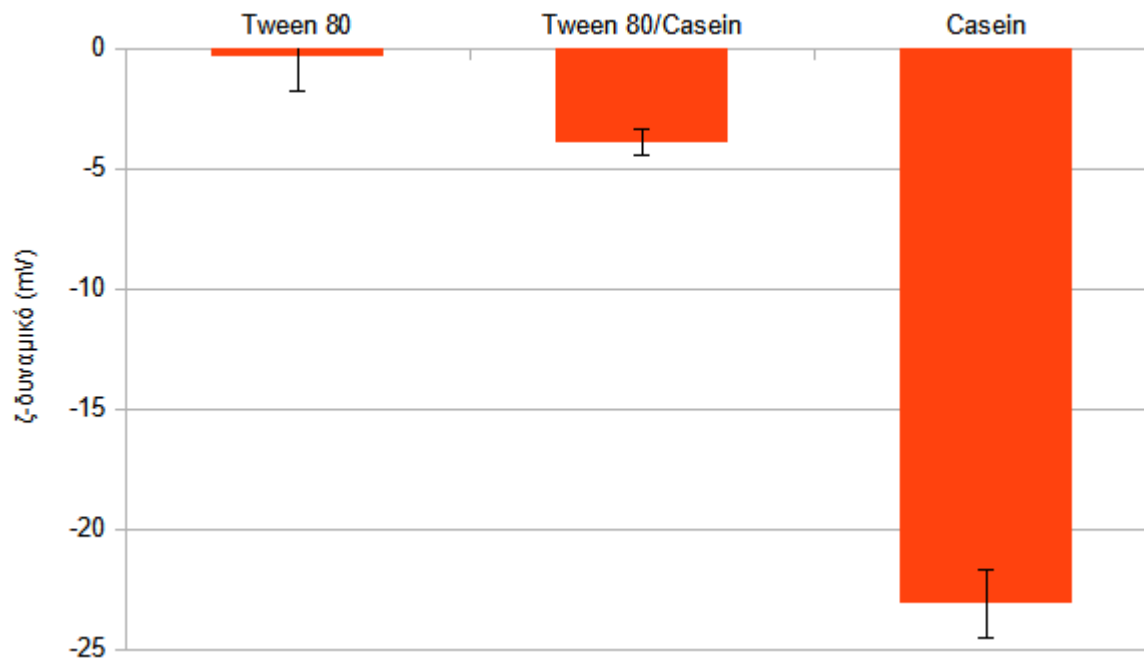
Στο διάγραμμα 6.3.1 παρουσιάζονται οι τιμές του ζ-δυναμικού των εγκλειστικών μιγμάτων που μελετήθηκαν για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις μαλτοδεξτρίνης και για τους διαφορετικούς σταθεροποιητές (μίγματα μαλτοδεξτρίνης με αλγινικό νάτριο και αραβικό κόμμι).



Διάγραμμα 6.3.1: Τιμές ζ-δυναμικού για εγκλειστικά μίγματα με μαλτοδεξτρίνη: 5%, 10%, 20%, 30% και διαφορετικούς σταθεροποιητές (σκέτη μαλτοδεξτρίνη-λευκό, μίγμα μαλτοδεξτρίνης με αλγινικό νάτριο ή με προσθήκη αραβικό κόμμι).

Όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 6.3.1, το ζ-δυναμικό των υδατικών διαλυμάτων κυμαίνεται από -1.63 mV μέχρι και -26.4 mV . Το αλγινικό νάτριο (1% κ.β.) παρουσίασε το πιο ισχυρά αρνητικό ζ-δυναμικό ίσο με $-71.8 \pm 5.4 \text{ mV}$, ενώ το αραβικό κόμμι (10% κ.β) και η μαλτοδεξτρίνη (10% κ.β) εμφάνισαν πολύ πιο ήπια αρνητικά ζ-δυναμικά ίσα με $-7.4 \pm 0.7 \text{ mV}$ και $-20.2 \pm 2.6 \text{ mV}$ αντίστοιχα. Η αύξηση του ποσοστού της μαλτοδεξτρίνης από 5% κ.β. σε 30% κ.β. μείωσε το ζ-δυναμικό έως 82.9% για τα δείγματα χωρίς σταθεροποιητή, 94.3% για τα δείγματα με αλγινικό νάτριο και 77.2% για τα δείγματα με αραβικό κόμμι. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 6.3.1 η αύξηση της συγκέντρωσης της μαλτοδεξτρίνης μείωσε τις τιμές του ζ-δυναμικού, με τα μίγματα να εμφανίζουν φορτίο κοντά στο μηδέν, τα αποτελέσματα βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που βρήκαν οι Albert, Vatai (2015), οι οποίοι παρατήρησαν μεταβολή του ζ-δυναμικού από -27.3 mV σε -7.0 mV για αύξηση του ποσοστού μαλτοδεξτρίνης από 5% σε 30%.

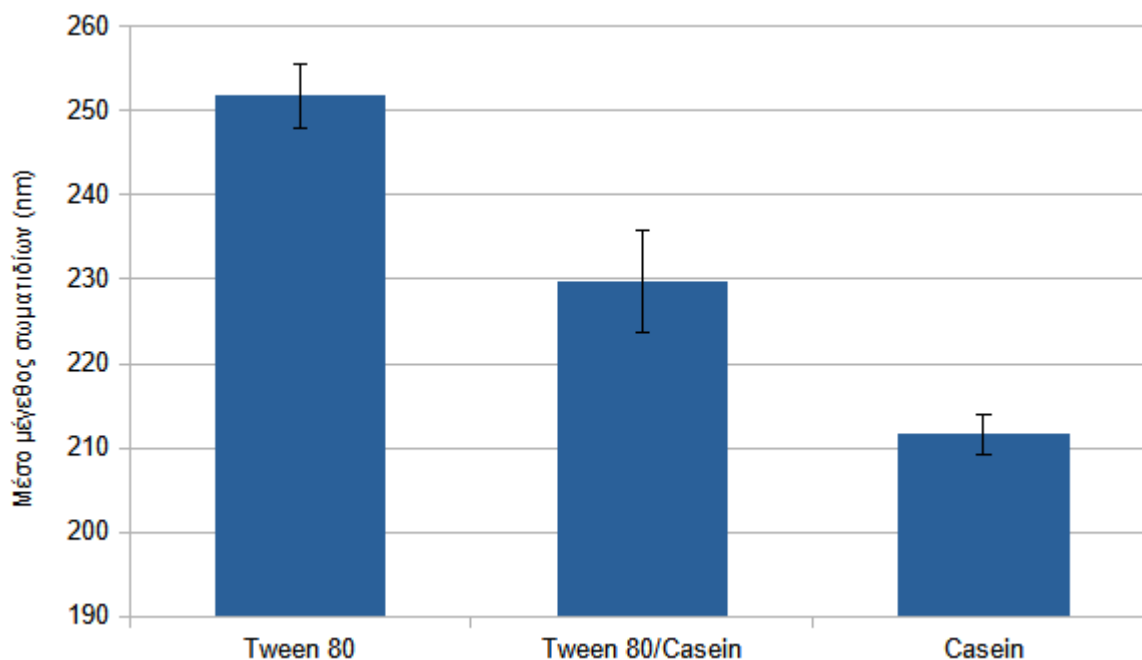
Στα παρακάτω διαγράμματα (Διαγράμματα 6.3.2 και 6.3.3) παρουσιάζονται οι τιμές του ζ-δυναμικού και της μέσης διαμέτρου σταγονιδίων των νανογαλακτωμάτων για τους τρεις διαφορετικούς γαλακτωματοποιητές (Tween 80, Καζεϊνικό νάτριο, μίγμα Tween 80/Καζεϊνικό νάτριο σε αναλογία 1/1).



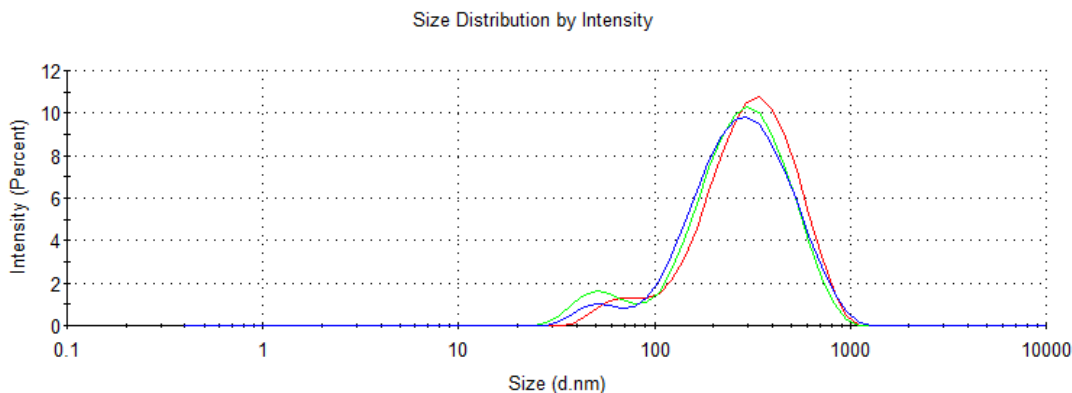
Διάγραμμα 6.3.2: ζ-δυναμικό για νανογαλακτώματα με 10% κ.β Tween 80 ή και 10% κ.β. καζεϊνικό νάτριο: Tween 80 ή 10% κ.β καζεϊνικό νάτριο

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6.3.2 οι τιμές του ζ-δυναμικού των νανογαλακτωμάτων κυμαίνονται από -0.354mV μέχρι και -23.1mV . Το νανογαλάκτωμα που περιέχει 10% κ.β. Tween 80 έχει τιμή ζ-δυναμικού ίση με -0.354mV , καθώς το Tween 80 είναι ένας μη ιονικός γαλακτωματοποιητής ο οποίος δεν εμφανίζει φορτίο. Το νανογαλάκτωμα που περιέχει 10% κ.β. καζεϊνικό νάτριο εμφανίζει το μεγαλύτερο κατά απόλυτη τιμή ζ-δυναμικό ίσο με -23.1mV , καθώς το καζεϊνικό νάτριο είναι επιφανειοδραστική ουσία που εμφανίζει καθαρά αρνητικό φορτίο.

6.3.1.2 Προσδιορισμός Μέσης Διαμέτρου σταγονιδίων



Διάγραμμα 6.3.3: Μέσο μέγεθος σταγονιδίων για νανογαλακτώματα με 10% κ.β Tween 80 ή 10% κ.β καζεϊνικό νάτριο: Tween 80 ή 10% κ.β καζεϊνικό νάτριο



Διάγραμμα 6.3.4: Κατανομή μεγέθους σταγονιδίων των νανογαλακτωμάτων. Μπλε γραμμή: έλαιο σε νερό νανογαλάκτωμα με 10% κ.β καζεϊνικό νάτριο: Tween 80. Κόκκινη γραμμή: έλαιο σε νερό νανογαλάκτωμα με 10% κ.β Tween 80. Πράσινη γραμμή: έλαιο σε νερό νανογαλάκτωμα με 10% κ.β καζεϊνικό νάτριο

Τα παραπάνω διαγράμματα (Διαγράμματα 6.3.3 και 6.3.4) δείχνουν την επίδραση του είδους του γαλακτωματοποιητή στη μέση διάμετρο των σταγονιδίων του γαλακτώματος. Η μέση διάμετρος των σωματιδίων των γαλακτωμάτων κυμαίνεται από 251.8 ± 3.8 nm μέχρι και 211.6 ± 2.3 nm, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6.3.3 τη μεγαλύτερη μέση διάμετρο την εμφανίζουν τα γαλακτώματα με 10% κ.β. Tween 80, ενώ τη μικρότερη μέση διάμετρο σταγονιδίων εμφάνισαν τα γαλακτώματα με 10% κ.β. καζεϊνικό νάτριο. Η στατιστική επεξεργασία με την μέθοδο της διακύμανσης Anova έδειξε ότι το είδος του

γαλακτωματοποιητή επηρεάζει στατιστικά σημαντικά το μέγεθος των σωματιδίων σε επίπεδο εμπιστοσύνης ίσο με 95%.

6.3.2 Απόδοση του εγκλεισμού

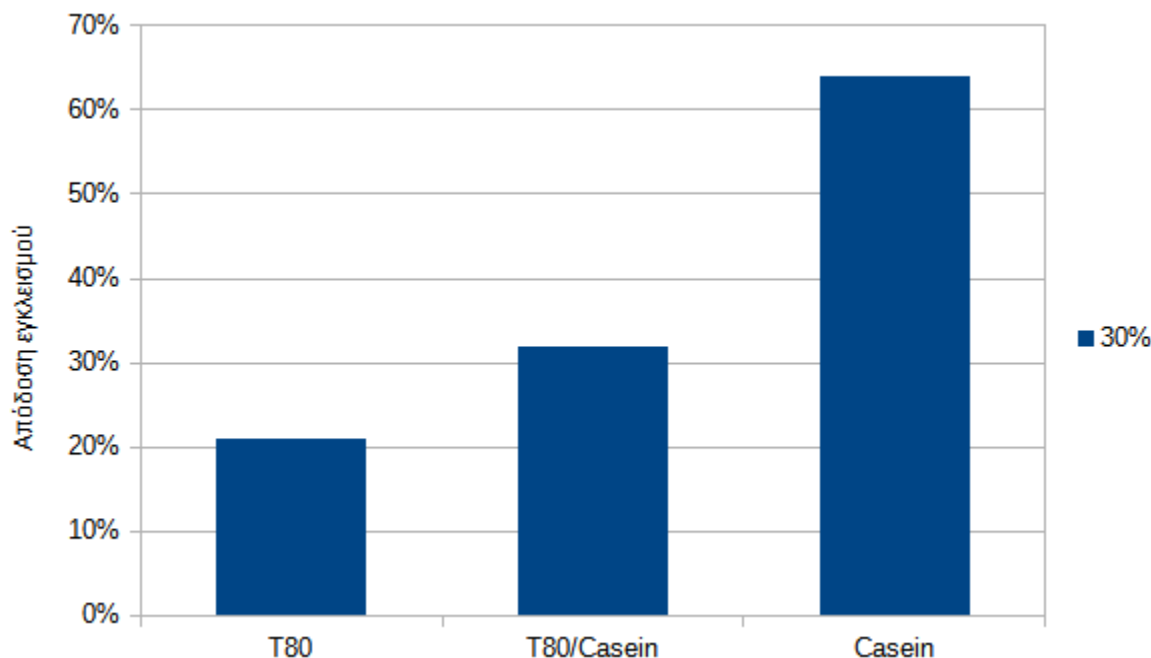
Σε αυτή την υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απόδοσης εγκλεισμού των λιπαρών οξέων του ιχθυέλαιου μέσα σε συστήματα εγκλεισμού που περιέχουν 3 διαφορετικούς γαλακτωματοποιητές, μη-ιονικός γαλακτωματοποιητής (Tween 80), μια πρωτεΐνη (καζεϊνικό νάτριο) και το μίγμα τους (Tween 80: καζεϊνικό νάτριο σε αναλογία 1:1), διαφορετικές ποσότητες μαλτοδεξτρίνης από 0% έως 30% κ.β. και σταθεροποιητή (αραβικό κόμμα ή αλγινικό νάτριο).

Η απόδοση του εγκλεισμού υπολογίστηκε για τα τρία διαφορετικά είδη γαλακτωματοποιητών και για τις διαφορετικές ποσότητες μαλτοδεξτρίνης (0%, 5%, 10%, 20%, 30% κ.β.), με χρήση των αποτελεσμάτων επιφανειακού ελαίου και συνολικού ελαίου που προσδιορίστηκαν πειραματικά και δίνεται από την Εξίσωση 5.7:

$$\text{απόδοση εγκλεισμού\%} = \frac{\text{Συνολικό Έλαιο} - \text{επιφανειακό έλαιο}}{\text{Συνολικό Έλαιο}} * 100\% \text{ (Εξίσωση 5.7)}$$

6.3.2.1 Απόδοση εγκλεισμού λιπαρών οξέων σε γαλακτώματα χωρίς σταθεροποιητή

Αρχικά παρασκευάστηκαν ε/ν γαλακτώματα με τους 3 διαφορετικούς γαλακτωματοποιητές, μη-ιονικός γαλακτωματοποιητής (Tween 80), μια πρωτεΐνη (καζεϊνικό νάτριο) και το μίγμα τους (Tween 80: καζεϊνικό νάτριο σε αναλογία 1:1) και μαλτοδεξτρίνη από 0% έως 30% κ.β. χωρίς την προσθήκη αλγινικού νατρίου ή αραβικού κόμματος.

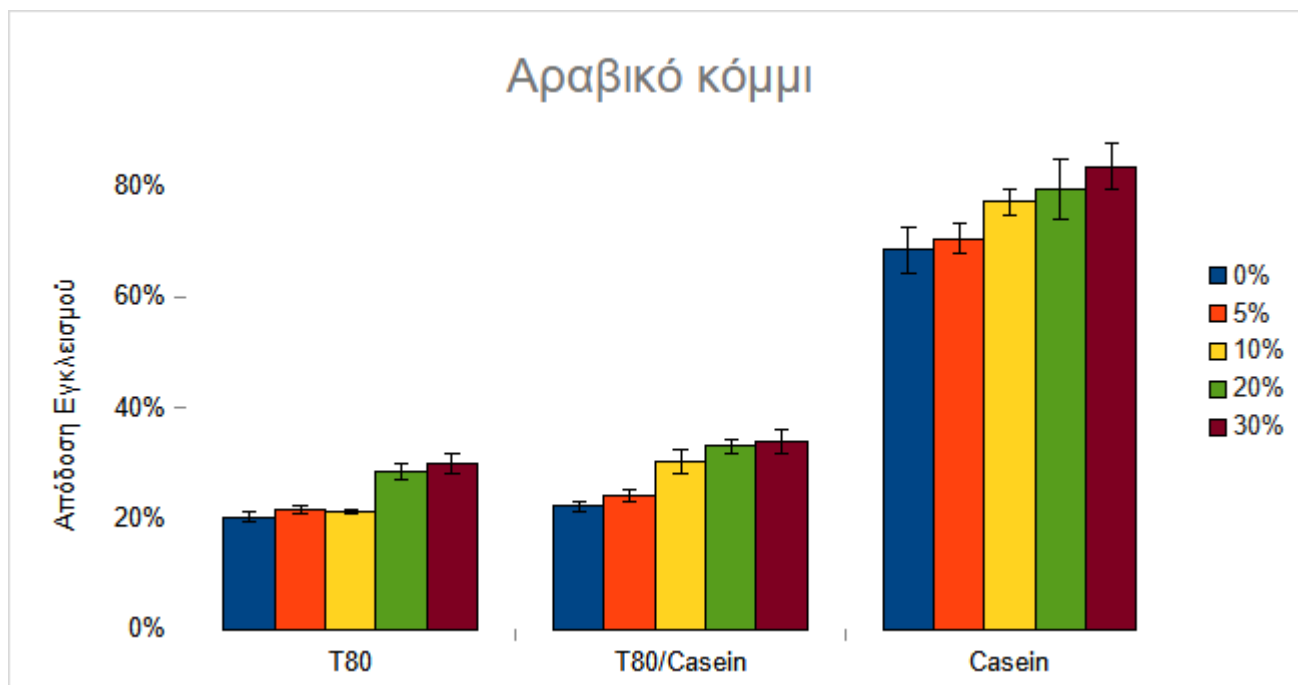


Διάγραμμα 6.3.5: Απόδοση εγκλεισμού (%) λιπαρών οξέων ιχθυελαίου σε προϊόντα εγκλεισμού με σκέτη μαλτοδεξτρίνη σε συγκέντρωση 30% κ.β. για διαφορετικά γαλακτώματα (T80, καζεϊνικό νάτριο /T80 1/1, καζεϊνικό νάτριο)

Στο Διάγραμμα 6.3.5 παρουσιάζονται επιλεκτικά οι αποδόσεις εγκλεισμού για τους τρεις γαλακτωματοποιητές και 30% κ.β. μαλτοδεξτρίνη που αποτελούσε την βέλτιστη συνθήκη εγκλειστικού μέσου. Η απόδοση εγκλεισμού ήταν από 21% για το Tween 80 μέχρι και 64% για την καζεϊνικό νάτριο. Λόγω των σχετικά χαμηλών τιμών απόδοσης εγκλεισμού που υπολογίστηκαν, καθώς και την εμφανή παρουσία λιπαρής ύλης στην επιφάνεια των τελικών εγκλεισμένων προϊόντων (σκόνη), αποφασίστηκε ότι θα πρέπει να ενισχυθεί το εγκλειστικό μέσο με κάποιο επιπλέον πολυσακχαρίτη ή κόμμι. Για αυτό τον λόγο έγινε δημιουργία γαλακτωμάτων τα οποία περιείχαν επιπλέον αραβικό κόμμι (10% κ.β) ή αλγινικό νάτριο (1% κ.β). Η συγκέντρωση του αραβικού κόμμιος και του αλγινικού νατρίου επιλέχθηκε μετά από βιβλιογραφική ανασκόπηση (Frakolaki et al., 2020).

6.3.2.2 Απόδοση εγκλεισμού λιπαρών οξέων σε γαλακτώματα με πρόσθετο αραβικό κόμμι

Σε αυτή την υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απόδοσης εγκλεισμού του ιχθυελαίου μέσα σε διαφορετικά συστήματα εγκλεισμού τα οποία προέκυψαν από μίγματα μαλτοδεξτρίνης και αραβικού κόμμιος, ως σταθεροποιητής.



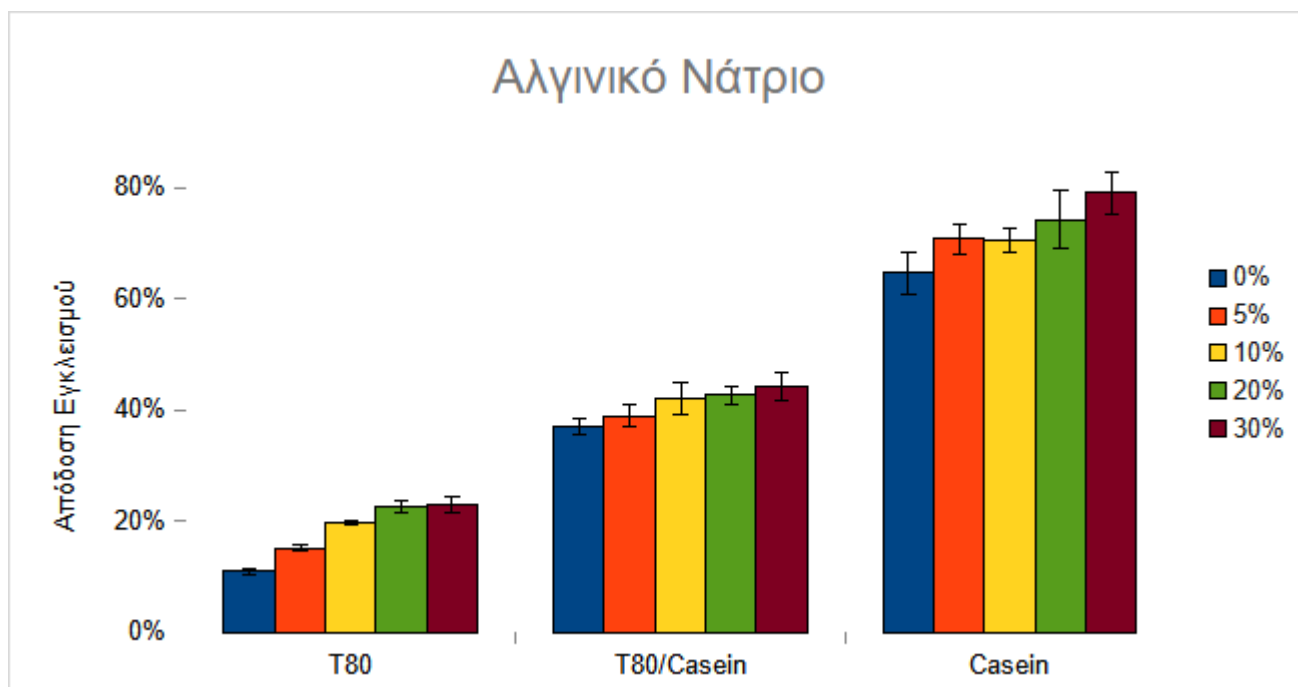
Διάγραμμα 6.3.6: Απόδοση εγκλεισμού (%) λιπαρών οξέων ιχθυελαίου σε προϊόντα εγκλεισμού με πρόσθετο αραβικό κόμμι ως σταθεροποιητή για διαφορετικά γαλακτώματα (Tween 80 (T80), καζεϊνικό νάτριο /T80 (1/1), καζεϊνικό νάτριο) και διαφορετικές συγκεντρώσεις μαλτοδεξτρίνης (0-30% κ.β.)

Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6.3.1 και τα αποτελέσματα της ανάλυσης διακύμανσης ANOVA, η απόδοση του εγκλεισμού των λιπαρών οξέων επηρεάστηκε σημαντικά από το γαλακτωματοποιητή που χρησιμοποιήθηκε ($p < 0.05$), καθώς τα γαλακτώματα που έχουν Tween 80 ως γαλακτωματοποιητή εμφανίζουν τις χαμηλότερες αποδόσεις εγκλεισμού οι οποίες κυμαίνονται από 20.3% μέχρι 33.0%, ενώ τα γαλακτώματα που έχουν καζεϊνικό νάτριο ως γαλακτωματοποιητή εμφανίζουν τις υψηλότερες αποδόσεις

εγκλεισμού οι οποίες κυμαίνονται από 68.6% μέχρι και 83.6%. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι παρότι τα δείγματα με καζεϊνικό νάτριο εμφάνισαν πολύ υψηλή απόδοση εγκλεισμού, το μίγμα καζεϊνικό νάτριο-Tween 80 εμφάνιζε παρόμοιες χαμηλές τιμές απόδοσης εγκλεισμού όπως τα δείγματα που είχαν μόνο Tween 80 ως γαλακτωματοποιητή. Επιπλέον, η αύξηση της συγκέντρωσης της μαλτοδεξτρίνης φαίνεται να ενισχύει στατιστικά σημαντικά ($p < 0.05$) την απόδοση εγκλεισμού, καθώς η αύξηση της ποσότητας της μαλτοδεξτρίνης από 0% σε 30% κ.β. αύξησε την απόδοση του εγκλεισμού από 12.7% για τα γαλακτώματα με Tween 80 μέχρι και 15% για τα γαλακτώματα με καζεϊνικό νάτριο. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας έρχονται σε συμφωνία και με άλλους ερευνητές οι οποίοι παρατήρησαν ότι η χρήση του αραβικού κόμμεος οδηγεί σε ικανοποιητικές αποδόσεις εγκλεισμού ιχθυελαίου με την χρήση ξήρανσης υπό κατάψυξη. Πιο συγκεκριμένα, μελέτη που πραγματοποιήθηκε το 2019 βρήκε απόδοση εγκλεισμού ιχθυελαίου ίση με 87.2% για γαλάκτωμα που περιέχει 25% κ.β. αραβικό κόμμα, 4% κ.β. Tween 80 και 6% κ.β. ιχθυέλαιο και ξήρανση υπό κατάψυξη (Moghadam, Rougahad et al., 2019). Διαφορετική μελέτη για εγκλεισμό ιχθυελαίου με πρωτεΐνη ορού γάλακτος και αραβικό κόμμα βρήκε απόδοση ίση με 67% για 10% κ.β. πρωτεΐνη ορού γάλακτος, 10% κ.β. αραβικό κόμμα και 6% κ.β. ιχθυέλαιο και ξήρανση υπό κατάψυξη (Vahidmofhadam et al., 2019)

6.3.2.3 Απόδοση εγκλεισμού λιπαρών οξέων σε γαλακτώματα με πρόσθετο αλγινικό νάτριο

Σε αυτή την υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απόδοσης εγκλεισμού του ιχθυελαίου μέσα σε διαφορετικά συστήματα εγκλεισμού τα οποία προέκυψαν από μίγματα μαλτοδεξτρίνης και αλγινικού νατρίου, ως σταθεροποιητές.



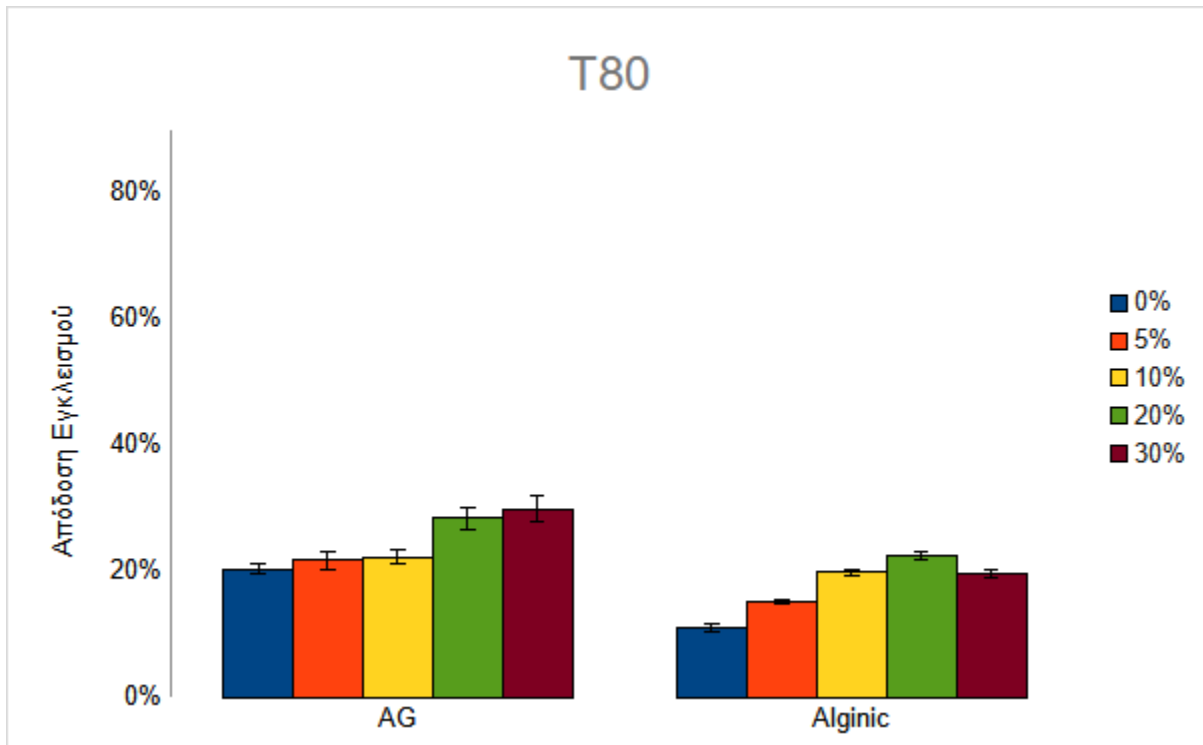
Διάγραμμα 6.3.7: Απόδοση εγκλεισμού λιπαρών οξέων σε σε προϊόντα εγκλεισμού με πρόσθετο αλγινικό νάτριο ως σταθεροποιητή για διαφορετικά γαλακτώματα (Tween 80 (T80),

καζεΐνικό νάτριο/T80 1/1, καζεΐνικό νάτριο) και διαφορετικές συγκεντρώσεις μαλτοδεξτρίνης (0-30% κ.β.)

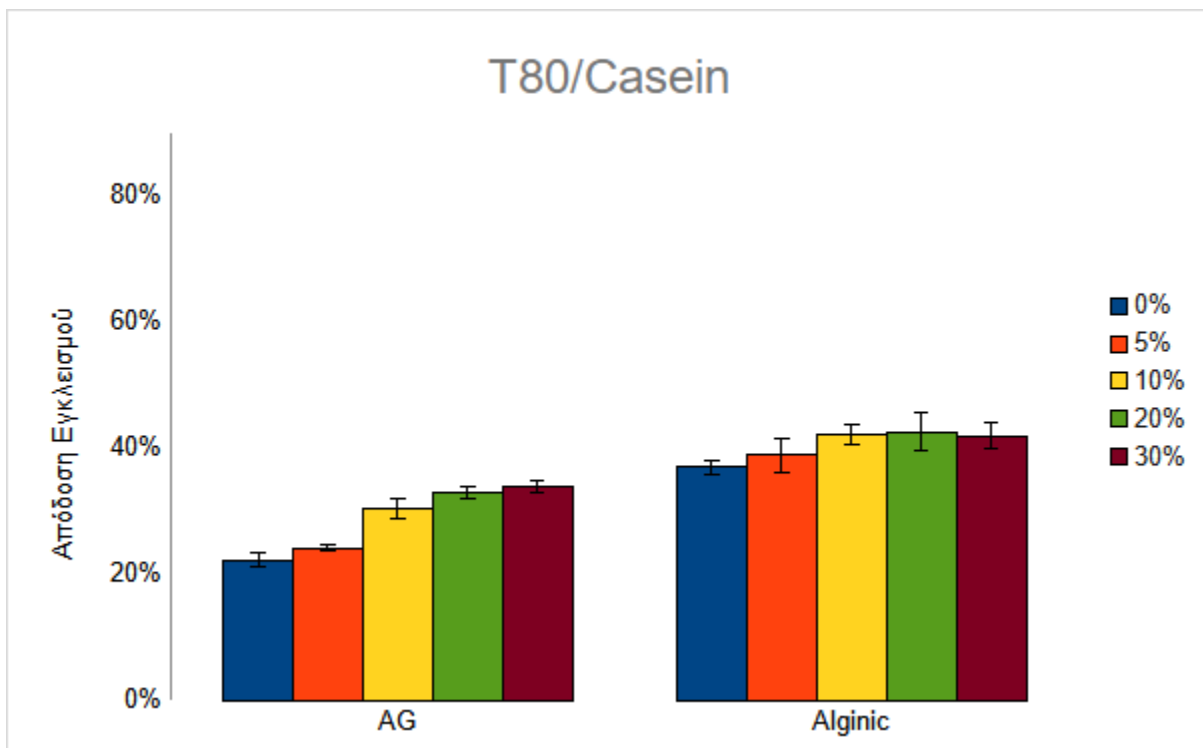
Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 6.3.7 και τα αποτελέσματα της ανάλυσης διακύμανσης ANOVA, η απόδοση του εγκλεισμού σε γαλακτώματα με πρόσθετο αλγινικό νάτριο επηρεάζεται σημαντικά από το είδος του γαλακτωματοποιητή ($p < 0.05$), με τον γαλακτωματοποιητή Tween 80 να έχει την χαμηλότερη απόδοση από 11,0% μέχρι 22,8%, ενώ το καζεΐνικό νάτριο ως γαλακτωματοποιητής είχε την μεγαλύτερη απόδοση από 64,6% μέχρι και 79,0%. Σε αντίθεση με τα γαλακτώματα με αραβικό κόμμι, τα γαλακτώματα με το μίγμα Tween 80/καζεΐνικό νάτριο που έχουν αλινικό νάτριο παρουσιάζουν ενδιάμεσες τιμές απόδοσης εγκλεισμού από 36,9% μέχρι 44,2%. Το ποσοστό της μαλτοδεξτρίνης φαίνεται να επηρεάζει στατιστικά σημαντικά ($p < 0.05$) τον βαθμό απόδοσης του εγκλεισμού καθώς η αύξηση της μαλτοδεξτρίνης από 0% σε 30% κ.β. οδηγεί σε μια αύξηση της απόδοσης κατά 22% για τα γαλακτώματα με καζεΐνικό νάτριο και 11.9% αύξηση για τα γαλακτώματα με Tween 80. Επιπλέον, με βάση τα αποτελέσματα του κριτηρίου διαφοράς Duncan ($\alpha = 0.05$) για τον παράγοντα της μαλτοδεξτρίνης (συγκέντρωση), τα γαλακτώματα μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τρεις κατηγορίες. Συγκεκριμένα, τα γαλακτώματα με 0%, 5% και 10% κ.β. μαλτοδεξτρίνη εμφάνισαν τις μικρότερες τιμές απόδοσης εγκλεισμού, χωρίς να εμφανίζουν σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ τους. Αντίστοιχα τα γαλακτώματα με 5%, 10% και 20% κ.β. μαλτοδεξτρίνη με ενδιάμεσες τιμές απόδοσης εγκλεισμού, δεν εμφανίζουν σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ τους. Τέλος, τα δείγματα με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις μαλτοδεξτρίνης (20% και 30% κ.β.) επίσης δεν εμφανίζουν στατιστική διαφορά, εμφανίζουν όμως τις καλύτερες αποδόσεις εγκλεισμού. Η παρούσα μελέτη οδήγησε σε υψηλότερες αποδόσεις εγκλεισμού συγκριτικά με την έρευνα που έγινε για εγκλεισμό μίγματος DHA και EPA σε γαλάκτωμα που περιέχει 2% κ.β. αλγινικό νάτριο, 20% κ.β. σιρόπι γλυκόζης και 20% λιπαρά οξέα, η οποία βρήκε απόδοση εγκλεισμού ίση με 28.8% για το EPA και 41.1% για το DHA (Olloqui, & Castaneda-Ovando et al., 2018).

6.3.3 Σύγκριση απόδοσης εγκλεισμού ανάμεσα στο αλγινικό νάτριο και το Αραβικό κόμμι

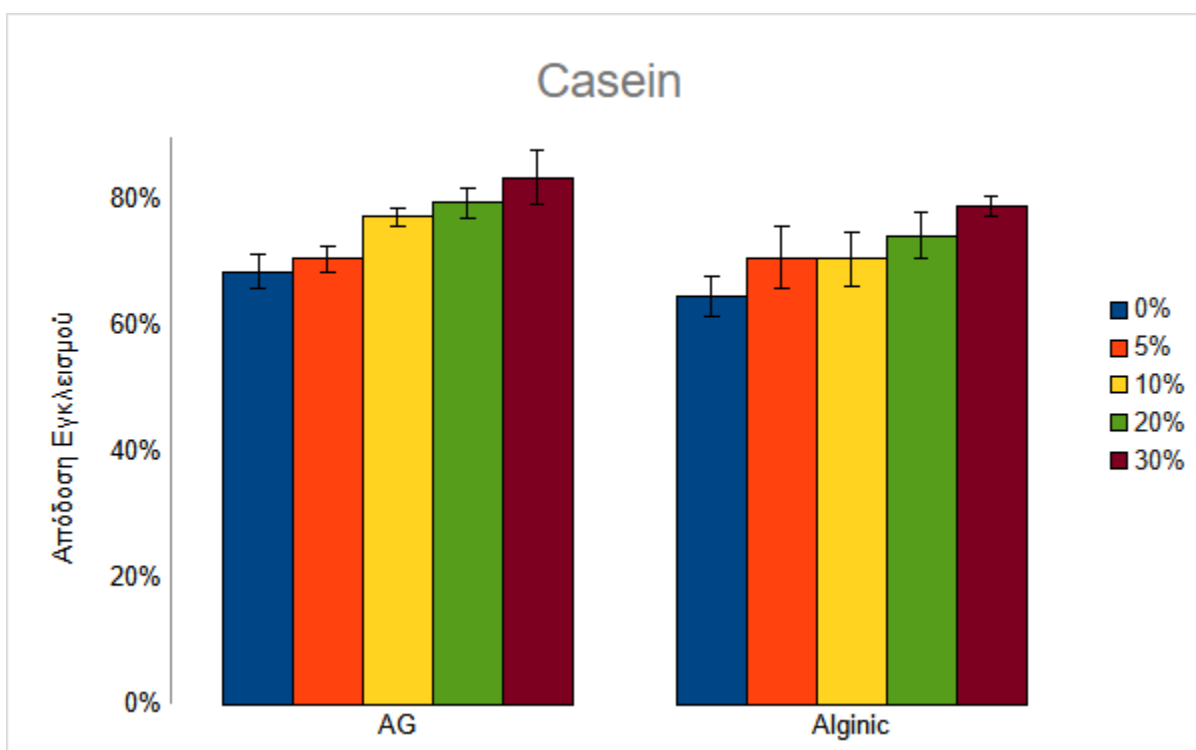
Στα διαγράμματα 6.3.8, 6.3.9, 6.3.10 παρουσιάζονται μαζί τα αποτελέσματα απόδοσης εγκλεισμού για γαλακτώματα με αραβικό κόμμι και αλγινικό νάτριο, ώστε να μελετηθεί ο βαθμός επίδρασης του εγκλειστικού μέσου στην απόδοση του εγκλεισμού, όταν οι υπόλοιπες συνθήκες του εγκλεισμού είναι κοινές (ίδιος γαλακτωματοποιητής και ίδια συγκέντρωση μαλτοδεξτρίνης).



Διάγραμμα 6.3.8: Σύγκριση απόδοσης εγκλεισμού ανάμεσα στο αλγινικό νάτριο (Alginate) και το Αραβικό κόμμι (AG) για γαλακτωματοποιητή Tween 80 (T80) και διαφορετικές συγκεντρώσεις μαλτοδεξτρίνης (0-30% κ.β.)



Διάγραμμα 6.3.9: Σύγκριση απόδοσης εγκλεισμού ανάμεσα στο αλγινικό νάτριο (Alginate) και το Αραβικό κόμμι (AG) για γαλακτωματοποιητή καζεϊνικό νάτριο (casein)/Tween 80 (T80) και διαφορετικές συγκεντρώσεις μαλτοδεξτρίνης (0-30% κ.β.).



Διάγραμμα 6.3.10: Σύγκριση απόδοσης εγκλεισμού ανάμεσα στο αλγινικό νάτριο (Alginate) και το Αραβικό κόμμα (AG) για γαλακτωματοποιητή καζεϊνικό νάτριο και διαφορετικές συγκεντρώσεις μαλτοδεξτρίνης (0-30% κ.β.)

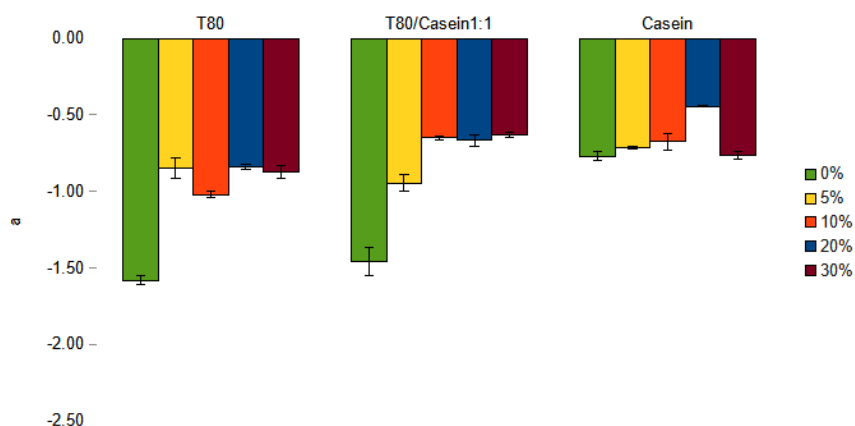
Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 6.3.8 τα γαλακτώματα με Tween 80 και αραβικό κόμμα έχουν καλύτερη απόδοση εγκλεισμού για όλες τις συγκεντρώσεις μαλτοδεξτρίνης, καθώς παρουσιάζουν τιμές απόδοσης εγκλεισμού από 20.3% για 0% κ.β. μαλτοδεξτρίνη μέχρι και 29.8% για 30% κ.β. μαλτοδεξτρίνη σε σύγκριση με τα γαλακτώματα με αλγινικό νάτριο τα οποία έχουν απόδοση ίση με 11% για 0% κ.β. μαλτοδεξτρίνη και 19.6% για 30% κ.β. μαλτοδεξτρίνη. Άρα η διαφορά στην απόδοση εγκλεισμού είναι από 6.5% έως 10.5% μεγαλύτερη για το αραβικό κόμμα. Ωστόσο, στην περίπτωση του μίγματος Tween 80/ καζεϊνικό νάτριο, παρατηρήθηκαν εντελώς διαφορετικά αποτελέσματα, όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 6.3.9, με τα γαλακτώματα που έχουν αλγινικό νάτριο να εμφανίζουν μεγαλύτερη απόδοση ίση με 41.86% για 30% κ.β. μαλτοδεξτρίνη σε σχέση με τα γαλακτώματα με αραβικό κόμμα που έχουν απόδοση ίση με 33.9% για 30% κ.β. μαλτοδεξτρίνη. Στα γαλακτώματα που σταθεροποιήθηκαν μόνο με καζεϊνικό νάτριο, όπως παρουσιάζεται και στο διάγραμμα 6.3.10, το αραβικό κόμμα φαίνεται να ενισχύει την απόδοση εγκλεισμού με τα δείγματα αυτά να εμφανίζουν ξανά μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με το αλγινικό νάτριο, πιο συγκεκριμένα δείγματα με αραβικό κόμμα εμφανίζουν απόδοση ίση με 83.6% για 30% κ.β. μαλτοδεξτρίνη ενώ στα αντίστοιχα με αλγινικό νάτριο η απόδοση ήταν ίση με 79%, η ανάλυση διακύμανσης ANOVA έδειξε ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στα δύο αποτελέσματα. Γενικά η προσθήκη αραβικού κόμματος ή αλγινικού νατρίου φαίνεται να επηρεάζει περισσότερο τα γαλακτώματα που έχουν Tween 80 ως γαλακτωματοποιητή σε σχέση με τα αντίστοιχα που σταθεροποιήθηκαν με καζεϊνικό νάτριο.

6.3.4 Προσδιορισμός Χρώματος

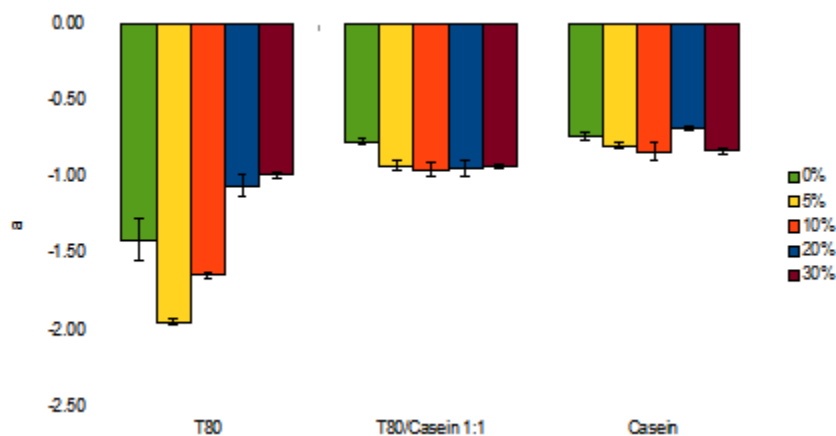
Σε αυτή την υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του προσδιορισμού του χρώματος του τελικού προϊόντος εγκλεισμού (σκόνη). Η μέτρηση του χρώματος έγινε μέσα από τον προσδιορισμό των τριών παραμέτρων του:

- Προσδιορισμός και σύγκριση της παραμέτρου a του δείγματος (πράσινο – κόκκινο)
- Προσδιορισμός και σύγκριση της παραμέτρου b του δείγματος (μπλε – κίτρινο)
- Προσδιορισμός και σύγκριση της παραμέτρου L (φωτεινότητα) που εκφράζει τη φωτεινότητα του δείγματος

6.3.4.1 Προσδιορισμός της παραμέτρου a



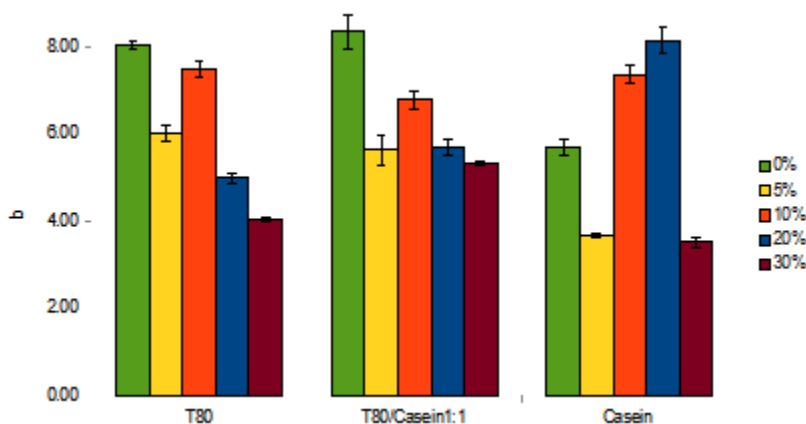
Διάγραμμα 6.3.11: Μεταβολή της παραμέτρου a του χρώματος στα προϊόντα εγκλεισμού που περιέχουν αραβικό κόμμι για διαφορετικά ποσοστά μαλτοδεξτρίνης (0-30% κ.β.) και διαφορετικούς γαλακτωματοποιητές (Tween 80 (T80), Tween 80/ καζεϊνικό νάτριο (T80/Casein-1:1), καζεϊνικό νάτριο (Casein)).



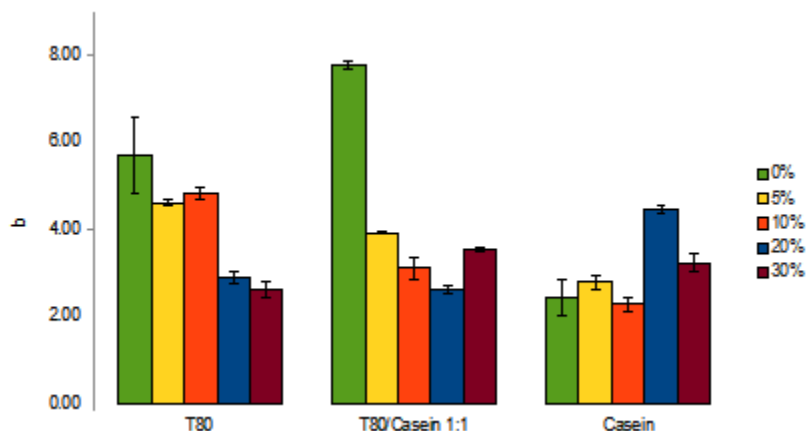
Διάγραμμα 6.3.12: Μεταβολή της παραμέτρου a του χρώματος στα προϊόντα εγκλεισμού που περιέχουν αλγινικό νάτριο για διαφορετικά ποσοστά μαλτοδεξτρίνης (0-30% κ.β.) και διαφορετικούς γαλακτωματοποιητές (Tween 80 (T80), Tween 80/ καζεϊνικό νάτριο (T80/Casein-1:1), καζεϊνικό νάτριο (Casein)).

Η παράμετρος a παίρνει τιμές από -0.4 έως -1.6 για τα προϊόντα εγκλεισμού με αραβικό κόμμι και -0.7 μέχρι -1.9 για εκείνα με αλγινικό νάτριο. Γενικά τα σε προϊόντα εγκλεισμού με αλγινικό νάτριο παρουσιάζουν μικρότερες τιμές της παραμέτρου a σε σχέση με εκείνα με αραβικό κόμμι. Τα προϊόντα εγκλεισμού που έχουν μόνο Tween 80 για γαλακτωματοποιητή εμφανίζουν τις μικρότερες τιμές a , ενώ τα προϊόντα εγκλεισμού με καζεϊνικό νάτριο και με μίγμα καζεϊνικό νάτριο/Tween 80 έχουν παρόμοιες τιμές a . Στα προϊόντα εγκλεισμού (σκόνη) με αραβικό κόμμι, εμφανίζονται μικρότερες τιμές της παραμέτρου a για 0% κ.β. ποσοστό μαλτοδεξτρίνης, ενώ όλες οι υπόλοιπες αναλογίες δεν εμφάνισαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0,05$) ως προς την τιμή της παραμέτρου a του χρώματος. Στα προϊόντα εγκλεισμού (σκόνη) με αλγινικό νάτριο όμως η μικρότερη τιμή της παραμέτρου a εμφανίζεται για γαλακτωματοποιητή Tween 80, αλλά για ποσοστό μαλτοδεξτρίνης ίσο με 5% κ.β.

6.3.4.2 Προσδιορισμός της παραμέτρου b



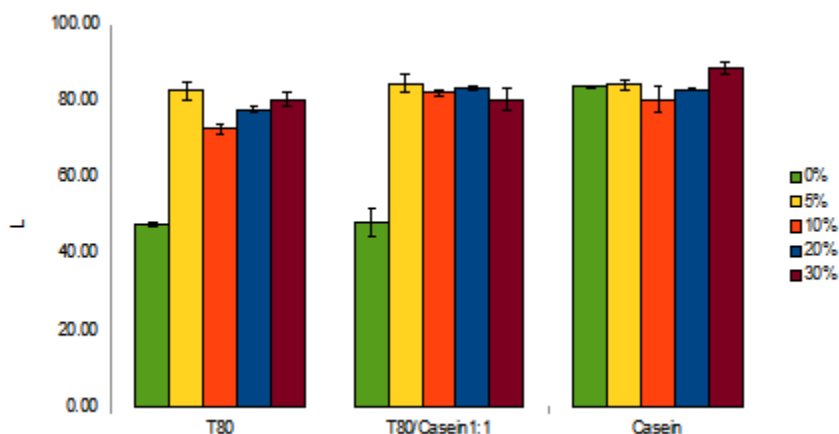
Διάγραμμα 6.3.13: Μεταβολή της παραμέτρου b του χρώματος στα προϊόντα εγκλεισμού που περιέχουν αραβικό κόμμι για διαφορετικά ποσοστά μαλτοδεξτρίνης (0-30% κ.β.) και διαφορετικούς γαλακτωματοποιητές (Tween 80 (T80), Tween 80/ καζεϊνικό νάτριο (T80/Casein-1:1), καζεϊνικό νάτριο (Casein))



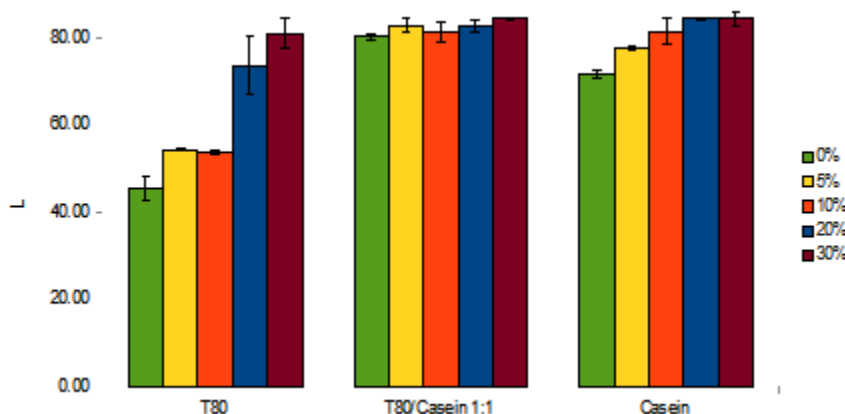
Διάγραμμα 6.3.14: Μεταβολή της παραμέτρου b του χρώματος στα προϊόντα εγκλεισμού που περιέχουν αλγινικό νάτριο για διαφορετικά ποσοστά μαλτοδεξτρίνης (0-30% κ.β.) και διαφορετικούς γαλακτωματοποιητές (Tween 80 (T80), Tween 80/ καζεϊνικό νάτριο (T80/Casein-1:1), καζεϊνικό νάτριο (Casein)).

Η παράμετρος b παίρνει τιμές από 2.3 μέχρι 7.8 για τα προϊόντα εγκλεισμού με αλγινικό νάτριο και τιμές από 3.5 μέχρι 8.4 για εκείνα με αραβικό κόμμι. Τα προϊόντα εγκλεισμού (σκόνη) με αραβικό κόμμι γενικά εμφανίζουν μεγαλύτερες τιμές στην παράμετρο b , σε σχέση με τα δείγματα που έχουν αλγινικό νάτριο. Από τους τρεις γαλακτωματοποιητές τις μεγαλύτερες τιμές b παρουσιάζουν τα δείγματα με γαλακτωματοποιητή Tween 80. Παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση της μαλτοδεξτρίνης τόσο μειώνεται η τιμή της παραμέτρου b του χρώματος, κυρίως για τα δείγματα που έχουν σταθεροποιηθεί με γαλακτωματοποιητή Tween 80 και με μίγμα Tween 80/καζεϊνικό νάτριο. Παρόμοια τάση δεν παρατηρήθηκε για τα δείγματα που σταθεροποιήθηκαν μόνο με καζεϊνικό νάτριο, με το δείγμα που είχε 20% κ.β. μαλτοδεξτρίνη να εμφανίζει τη μεγαλύτερη τιμή του b .

6.3.4.3 Προσδιορισμός της παραμέτρου L



Διάγραμμα 6.3.15: Μεταβολή της παραμέτρου L του χρώματος στα προϊόντα εγκλεισμού που περιέχουν αραβικό κόμμι για διαφορετικά ποσοστά μαλτοδεξτρίνης (0-30% κ.β.) και διαφορετικούς γαλακτωματοποιητές (Tween 80 (T80), Tween 80/ καζεϊνικό νάτριο (T80/Casein-1:1), καζεϊνικό νάτριο (Casein)).

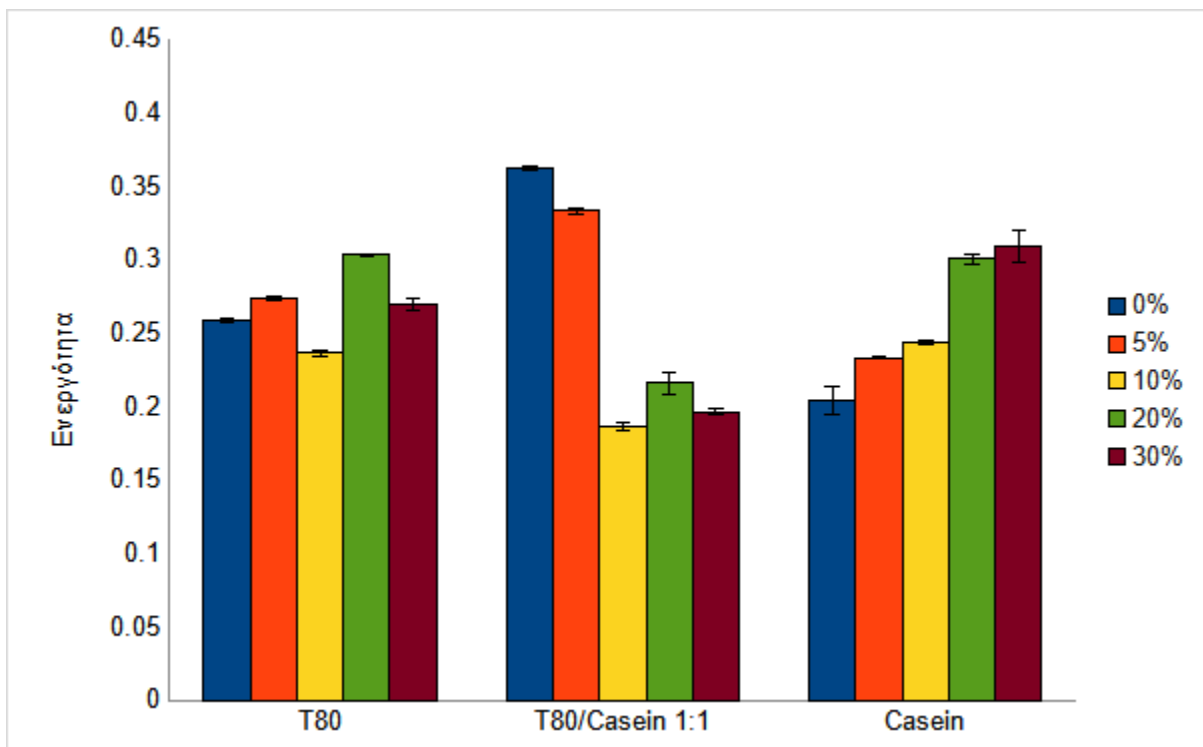


Διάγραμμα 6.3.16: Μεταβολή της παραμέτρου L του χρώματος στα προϊόντα εγκλεισμού που περιέχουν αλγινικό νάτριο για διαφορετικά ποσοστά μαλτοδεξτρίνης (0-30% κ.β.) και διαφορετικούς γαλακτωματοποιητές (Tween 80 (T80), Tween 80/ καζεϊνικό νάτριο (T80/Casein-1:1), καζεϊνικό νάτριο (Casein)).

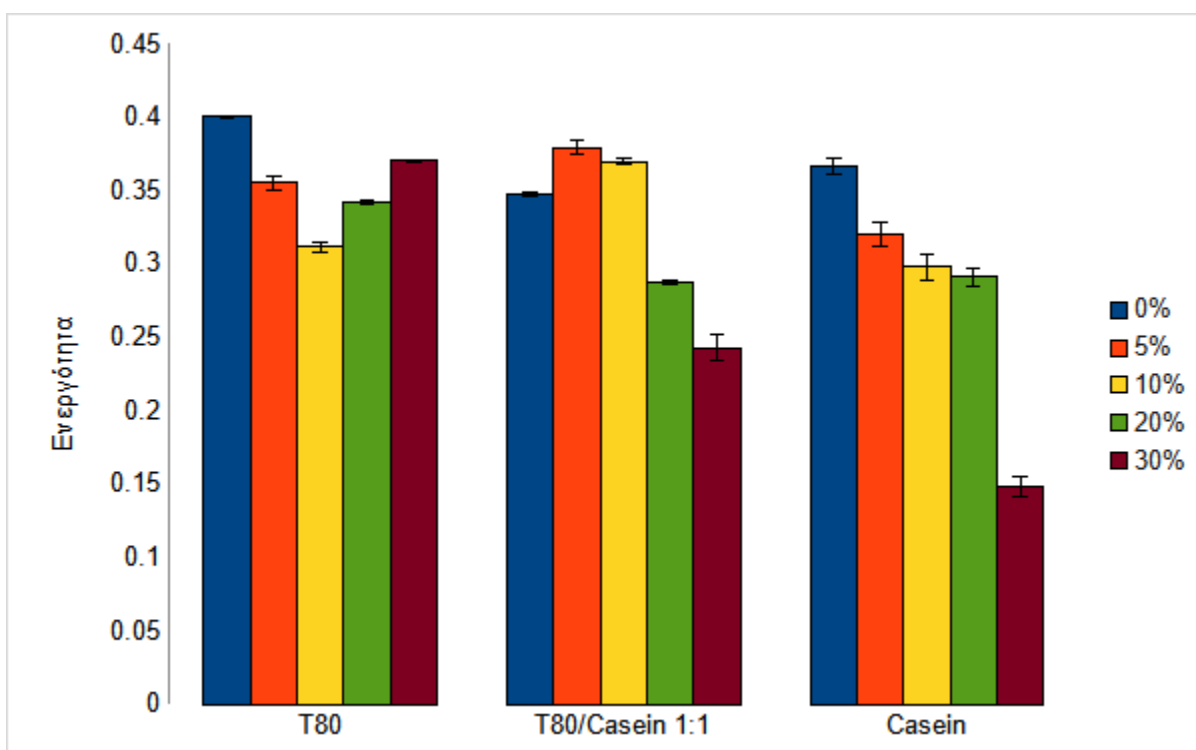
Οι τιμές της παραμέτρου L που εκφράζει την φωτεινότητα του τελικού προϊόντος κυμαίνονται από 45.5 έως 84.5 για τα προϊόντα εγκλεισμού με αλγινικό νάτριο και 47.5 έως 88.6 για τα δείγματα με αραβικό κόμμα. Ομοίως με τα αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν τις τιμές της παραμέτρου b, τα δείγματα με αραβικό κόμμα ξανά παρουσιάζουν πιο μεγάλες τιμές της παραμέτρου L σε σχέση με τα προϊόντα εγκλεισμού με αλγινικό νάτριο. Η συγκέντρωση μαλτοδεξτρίνης φαίνεται να επηρεάζει την παράμετρο L σε πολύ μικρότερο βαθμό σε σχέση με την παράμετρο a και την παράμετρο b. Τα δείγματα με καζεϊνικό νάτριο ως γαλακτωματοποιητή και αυτά με μίγμα καζεϊνικού νατρίου και Tween 80 δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις τιμές της παραμέτρου L, ενώ τα δείγματα με Tween 80 εμφανίζουν τις μικρότερες τιμές της παραμέτρου L.

6.3.5 Ενεργότητα

Στα Διαγράμματα 6.3.17 και 6.3.18 παρατίθενται οι τιμές ενεργότητας που μετρήθηκαν για όλα τα τελικά προϊόντα του εγκλεισμού, ώστε να γίνει έλεγχος για το αν μπορεί να βρεθεί μια σχέση ανάμεσα στους διαφορετικούς παράγοντες που επηρεάζουν την διαδικασία του εγκλεισμού και την ενεργότητα του τελικού προϊόντος.



Διάγραμμα 6.3.17 : Μεταβολή της ενεργότητας νερού στα προϊόντα εγκλεισμού που περιέχουν αραβικό κόμμα για διαφορετικά ποσοστά μαλτοδεξτρίνης (0-30% κ.β.) και διαφορετικούς γαλακτωματοποιητές (Tween 80 (T80), Tween 80/ καζεϊνικό νάτριο (T80/Casein-1:1), καζεϊνικό νάτριο (Casein)).



Διάγραμμα 6.3.18 : Μεταβολή της ενεργότητας νερού στα προϊόντα εγκλεισμού που περιέχουν αλγινικό νάτριο για διαφορετικά ποσοστά μαλτοδεξτρίνης (0-30% κ.β.) και διαφορετικούς γαλακτωματοποιητές (Tween 80 (T80), Tween 80/ καζεϊνικό νάτριο (T80/Casein-1:1), καζεϊνικό νάτριο (Casein)).

Η ενεργότητα είναι ένας σημαντικός παράγοντας των προϊόντων εγκλεισμού, καθώς η μεγάλη ποσότητα υγρασίας σε ένα εγκλεισμένο ιχθυέλαιο μπορεί να οδηγήσει στην οξείδωση του ελαίου και τη μεταβολή των ιδιοτήτων του προστατευτικού τοιχώματος, οδηγώντας στην αύξηση την μοριακής του κινητικότητας και την γρήγορη απελευθέρωση του εγκλεισμένου ελαίου (Velasco et al., 2000). Οι τιμές της ενεργότητας του τελικού προϊόντος εγκλεισμού όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα 6.3.17 και 6.3.18 ήταν χαμηλές, με τιμές που κυμαίνονται από 0.2 μέχρι 0.36 για τα προϊόντα εγκλεισμού με αραβικό κόμμι και από 0.24 μέχρι 0.40 για τα προϊόντα εγκλεισμού με αλγινικό νάτριο. Το είδος του γαλακτωματοποιητή δεν επηρέασε σημαντικά τις τιμές ενεργότητας των εγκλεισμών προϊόντων, ωστόσο η συγκέντρωση της μαλτοδεξτρίνης φαίνεται να επηρεάζει την τιμή ενεργότητας καθώς η αύξηση της συγκέντρωσης της μαλτοδεξτρίνη οδήγησε σε σκόνες με μικρότερη τιμή ενεργότητας νερού ($p < 0.05$). Μεταξύ των δειγμάτων με αραβικό κόμμι και εκείνων με αλγινικό νάτριο δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές όσον αφορά τις τιμές ενεργότητα νερού των τελικών προϊόντων εγκλεισμού. Οι χαμηλές τιμές ενεργότητας νερού υποδηλώνει ότι και τα δύο εγκλειστικά μέσα είναι κατάλληλα για την παραγωγή εγκλεισμών προϊόντων (σκόνη) ιχθυελαίου τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον σχεδιασμό και παραγωγή καινοτόμων λειτουργικών τροφίμων.

7 Συμπεράσματα - Προτάσεις για μελλοντική μελέτη

Στόχος της παρούσας διπλωματικής ήταν η κινητική μελέτη της εκχύλισης λιπαρών οξέων από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και τα παραπροϊόντα απεντέρωσης του λαβρακιού με χρήση αιθανόλης ή εξανίου ως διαλύτη, καθώς και ο εγκλεισμός των εκχυλισμένων λιπαρών οξέων σε νανογαλακτώματα. Για την εκχύλιση των λιπαρών οξέων από τα παραπροϊόντα του λαβρακιού μεγάλη σημασία δόθηκε στην μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας εκχύλισης ($T=20^{\circ}\text{C}$, $T=35^{\circ}\text{C}$, $T=50^{\circ}\text{C}$), της αναλογίας στερεού/διαλύτη (1/10, 1/30, 1/50), του χρόνου εκχύλισης (έως 30 min) και του είδους του διαλύτη (αιθανόλη, εξάνιο) στην απόδοση της εκχύλισης και την ανάκτηση λιπαρών. Στο στάδιο του μικροεγκλεισμού μεγάλη βαρύτητα δόθηκε στην μελέτη της επίδρασης της σύστασης του γαλακτώματος στην απόδοση εγκλεισμού καθώς και στο χρώμα και την ενεργότητα του τελικού προϊόντος. Για αυτό τον λόγο έγινε μελέτη της επίδρασης του είδους του γαλακτωματοποιητή (Tween 80, Tween 80 / καζεϊνικό νάτριο σε αναλογία 1/1, καζεϊνικό νάτριο), του είδους του εγκλειστικού μέσου (wall material) (μαλτοδεξτρίνη, μίγματα μαλτοδεξτρίνης με 10% κ.β. αραβικό κόμμα, μίγματα μαλτοδεξτρίνης με 1% κ.β. αλγινικό νάτριο) και της συγκέντρωσης της μαλτοδεξτρίνης στα διάφορα μίγματα που χρησιμοποιήθηκαν ως εγκλειστικά μέσα (0%-30% κ.β.).

7.1 Βαθμός οξειδωσης λιπαρών

Ο αριθμός π-ανισιδίνης και ο αριθμός υπεροξειδίων που υπολογίστηκαν από τα πειραματικά δεδομένα βρίσκονταν εντός των ορίων (20 και 5 $\text{meq}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{λιπαρού}}$ αντίστοιχα) που θέτει ο Codex Alimentarius για τα ιχθυέλαια που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση. Η ανάλυση διακύμανσης ANOVA έδειξε ότι ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση του ιχθυελαίου δεν επηρέασε στατιστικά σημαντικά την τιμή του αριθμού π-ανισιδίνης ο οποίος ήταν 4.2 για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και 2.4 για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης και για τους 2 διαλύτες εκχύλισης που εξετάστηκαν, ούτε την τιμή του αριθμού υπεροξειδίων ο οποίος ήταν 3 $\text{meq}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{λιπαρού}}$ για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και 2.9 $\text{meq}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{λιπαρού}}$ για τα παραπροϊόντα απεντέρωσης.

7.2 Σύσταση λιπαρών οξέων εκχυλίσματος

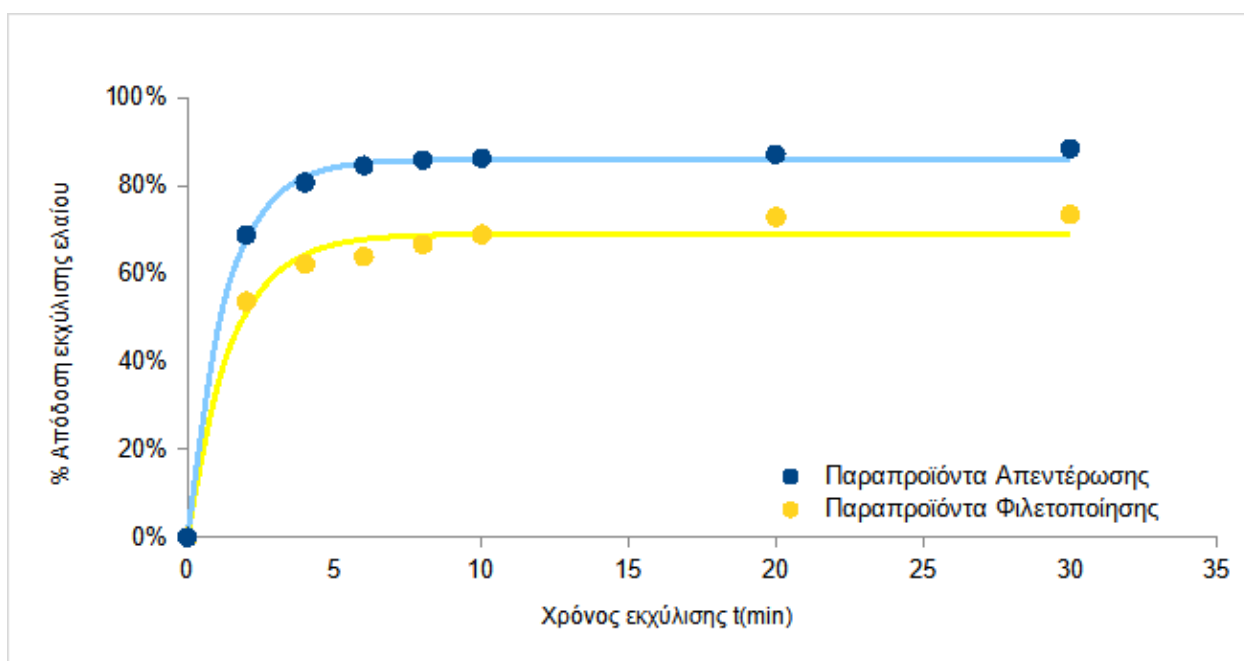
Βάσει των αποτελεσμάτων της ανάλυσης διακύμανσης ANOVA, ο διαλύτης δεν επηρεάζει στατιστικά σημαντικά τη σύσταση των λιπαρών του ιχθυελαίου, καθώς για τα παραπροϊόντα της απεντέρωσης, το ποσοστό των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (PUFA) κυμάνθηκε από 21.5% έως 23.7% ανάλογα με το διαλύτη εκχύλισης με τα ποσοστά των ω -3 λιπαρών να κυμαίνονται από 9% μέχρι και 9.2%, ενώ τα αντίστοιχα εκχυλίσματα από τα παραπροϊόντα της φιλετοποίησης είχαν 26.7% έως 28% PUFA με τα ποσοστά των ω -3 λιπαρών να κυμαίνονται από 9.4% μέχρι και 11.3%. Άλλα σημαντικά λιπαρά οξέα που ανακτήθηκαν σε

μεγάλες συγκεντρώσεις ήταν το ελαϊκό οξύ, το παλμιτικό οξύ και το λινολενικό οξύ. Παρόλο που η % σύσταση του ελαίου σε κορεσμένα (SFA), μονοακόρεστα (MUFA) και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (PUFA) δεν εμφανίζει στατιστική διαφορά ανάμεσα στους δύο διαλύτες εκχύλισης, η σύσταση σε $\text{mg/g}_{\text{εκχυλίσματος}}$ παρουσιάζει διαφορές. Στην περίπτωση των εκχυλισμάτων από τα παραπροϊόντα της απεντέρωσης, η χρήση της αιθανόλης οδήγησε σε υψηλότερες συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων (εκφρασμένα σε $\text{mg/g}_{\text{εκχυλίσματος}}$), δηλαδή έδωσε πιο καθαρά εκχυλίσματα σε σύγκριση με αυτά που προέκυψαν με το εξάνιο, ενώ στα παραπροϊόντα φιλετοποίησης οι μεγαλύτερες ποσότητες σε $\text{mg/g}_{\text{εκχυλίσματος}}$ λιπαρών οξέων στο έλαιο που εκχυλίζεται με εξάνιο υποδηλώνουν το αντίθετο.

7.3 Εκχύλιση Λιπαρών

Στο πρώτο στάδιο της διπλωματικής έγινε η κινητική μελέτη της εκχύλισης των λιπαρών οξέων από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και τα παραπροϊόντα απεντέρωσης του λαβρακιού με έναν πολικό (αιθανόλη) ή έναν μη πολικό (εξάνιο) διαλύτη. Για τους δύο διαλύτες εκχύλισης εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, της αναλογίας στερεού/διαλύτη και του χρόνου εκχύλισης στην απόδοση εκχύλισης.

Στα πειραματικά δεδομένα της εκχύλισης των λιπαρών από τα παραπροϊόντα του λαβρακιού, παρατηρήθηκε μια πολύ γρήγορη αύξηση της απόδοσης στα πρώτα 5 min στα οποία πραγματοποιείται το στάδιο της έκπλυσης, ενώ στα επόμενα 5 min παρουσιάστηκε μια έντονη μείωση στον ρυθμό εκχύλισης καθώς η διεργασία έχει περάσει στο στάδιο της διάχυσης. Μετά από τα πρώτα 10 min και μέχρι την ολοκλήρωση της διεργασίας, παρατηρήθηκαν μόνο στατιστικά μη σημαντικές διαφορές στην απόδοση ($p < 0.05$) καθώς φαίνεται ότι ο διαλύτης έχει ήδη παραλάβει τη μέγιστη δυνατή ποσότητα εκχυλίσματος, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 7.1. Τα πειραματικά σημεία προσαρμόστηκαν στο μοντέλο μεταφοράς μάζας $Y_t = Y_{max} (1 - e^{(-kt)})$, το οποίο εμφάνισε εξαιρετική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα, καθώς ο συντελεστής προσαρμογής κυμάνθηκε από 0.97 μέχρι και 0.99. Ο συντελεστής Y_{max} που αντιστοιχεί στη μέγιστη απόδοση ανάκτησης λιπαρών παρουσίασε εξάρτηση από την θερμοκρασία της εκχύλισης, καθώς εμφανίζει ανοδική πορεία με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίθετα ο συντελεστής k που αντιστοιχεί στο ρυθμό αύξησης της ανάκτησης των λιπαρών δεν εμφάνισε καμία εξάρτηση από την θερμοκρασία ή την αναλογία στερεού/διαλύτη.



Διάγραμμα 7.1: Απόδοση εκχύλισης ιχθυελαίου για τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης (κίτρινο χρώμα) και τα παραπροϊόντα απεντέρωσης (μπλε χρώμα) με χρήση αιθανόλης ως διαλύτη εκχύλισης σε αναλογία 1/50 και θερμοκρασία $T=20^{\circ}\text{C}$. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του θεωρητικού κινητικού μοντέλου και τα σημεία στα πειραματικά δεδομένα.

Επίδραση της πολικότητας του διαλύτη

Η επίδραση της πολικότητας του διαλύτη εξετάστηκε για την εκχύλιση των λιπαρών από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και τα παραπροϊόντα απεντέρωσης για όλες τις αναλογίες στερεού/διαλύτη (1/10, 1/30, 1/50) και για όλες τις θερμοκρασίες εκχύλισης ($T=20^{\circ}\text{C}$, $T=35^{\circ}\text{C}$, $T=50^{\circ}\text{C}$). Από τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης της επίδρασης της πολικότητας του διαλύτη στην μέγιστη απόδοση της εκχύλισης, παρατηρήθηκε ότι η αιθανόλη εμφανίζει μεγαλύτερη απόδοση σε σχέση με το εξάνιο κατά 17% μέχρι και 40.7% για την εκχύλιση των λιπαρών από τα παραπροϊόντα απεντέρωσης όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα 7.2 (γ) και (δ), ενώ για την εκχύλιση των λιπαρών από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης το εξάνιο εμφανίζει μεγαλύτερες αποδόσεις κατά 8.5% μέχρι και 41.8% όπως φαίνεται και στα διαγράμματα 7.2 (α) και (β). Η μόνη εξαίρεση εμφανίζεται για την εκχύλιση των λιπαρών από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης σε αναλογία 1/50 και θερμοκρασία $T=50^{\circ}\text{C}$ στην οποία και οι δύο διαλύτες καταφέρνουν να παραλάβουν το σύνολο των λιπαρών που περιλαμβάνονται στην πρώτη ύλη. Επομένως παρατηρήθηκε ότι η αιθανόλη, η οποία αποτελεί έναν πράσινο διαλύτη εκχύλισης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένας εναλλακτικός διαλύτης εκχύλισης των λιπαρών, καθώς επιτεύχθηκε πλήρη ανάκτηση των λιπαρών στα παραπροϊόντα απεντέρωσης για αναλογία 1/30 και θερμοκρασία $T=50^{\circ}\text{C}$ και πλήρη ανάκτηση των λιπαρών στα παραπροϊόντα φιλετοποίησης για αναλογία 1/50 και θερμοκρασία $T=50^{\circ}\text{C}$.

Επίδραση της θερμοκρασίας

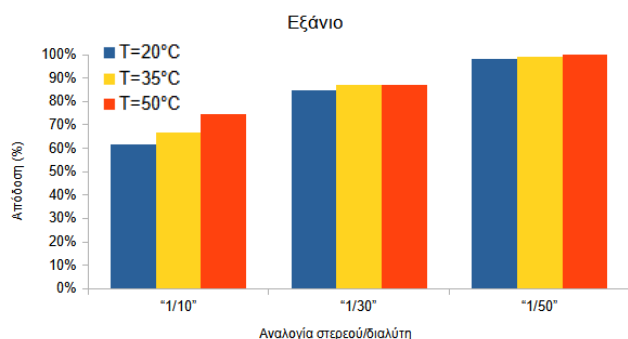
Η επίδραση της θερμοκρασίας εξετάστηκε για θερμοκρασίες $T=20^{\circ}\text{C}$, $T=35^{\circ}\text{C}$ και $T=50^{\circ}\text{C}$ για την εκχύλιση των λιπαρών από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και τα παραπροϊόντα

απεντέρωσης με αιθανόλη και με εξάνιο και για αναλογίες στερεού/διαλύτη 1/10, 1/30 και 1/50. Τα αποτελέσματα της εκχύλισης έδειξαν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας από $T=20^{\circ}\text{C}$ σε $T=50^{\circ}\text{C}$ επηρεάζει θετικά την μέγιστη απόδοση της εκχύλισης. Η επίδραση της θερμοκρασίας φαίνεται να είναι πιο σημαντική για την εκχύλιση με αιθανόλη σε σχέση με την εκχύλιση με εξάνιο, καθώς η εκχύλιση με αιθανόλη παρουσιάζει αύξηση έως και 26.6%, σε αντίθεση με το εξάνιο που η μέγιστη αύξηση υπολογίστηκε 12.9%.

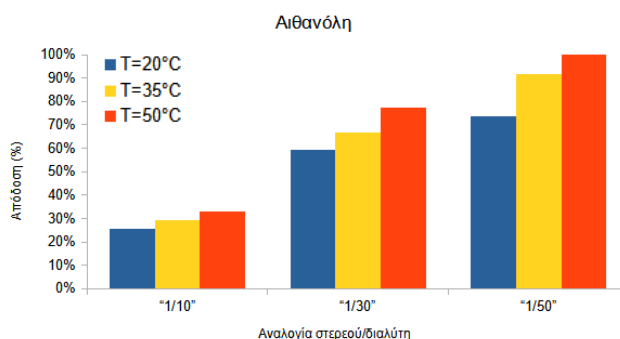
Επίδραση της αναλογίας στερεού/ διαλύτη

Η επίδραση της αναλογίας στερεού/διαλύτη εξετάστηκε για αναλογίες 1/10, 1/30 και 1/50 για την εκχύλιση των λιπαρών από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης και τα παραπροϊόντα απεντέρωσης με αιθανόλη και με εξάνιο και για θερμοκρασίες $T=20^{\circ}\text{C}$, $T=35^{\circ}\text{C}$ και $T=50^{\circ}\text{C}$. Τα αποτελέσματα της εκχύλισης έδειξαν ότι η αναλογία στερεού/διαλύτη επηρεάζει έντονα την μέγιστη απόδοση της εκχύλισης, με την μεταβολή της αναλογίας από 1/10 σε 1/50 να οδηγεί σε αύξηση από 25.4% μέχρι και 67.2%. Η αιθανόλη εμφάνισε πιο έντονη επίδραση από την μεταβολή της αναλογίας σε σχέση με το εξάνιο, καθώς η αύξηση της αναλογίας από 1/10 σε 1/50 οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης έως και 67.2% σε σχέση με το εξάνιο στο οποίο η αύξηση της απόδοσης υπολογίστηκε έως 37.6%.

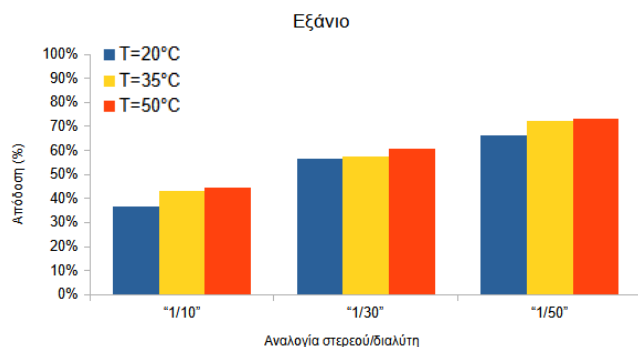
(α)



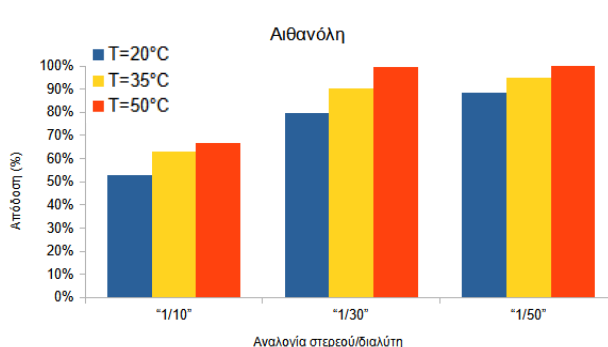
(β)



(γ)



(δ)



Διάγραμμα 7.2 : Επίδραση του είδους του διαλύτη, της θερμοκρασίας ($20-50^{\circ}\text{C}$) και της αναλογίας στερεού προς διαλύτη (1/10 – 1/50) στη μέγιστη απόδοση εκχύλισης Y_{\max} λιπαρών οξέων από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης του λαβρακιού (α), (β) και τα παραπροϊόντα απεντέρωσης λαβρακιού (γ), (δ).

7.4 Εγκλεισμός ω-3 λιπαρών οξέων

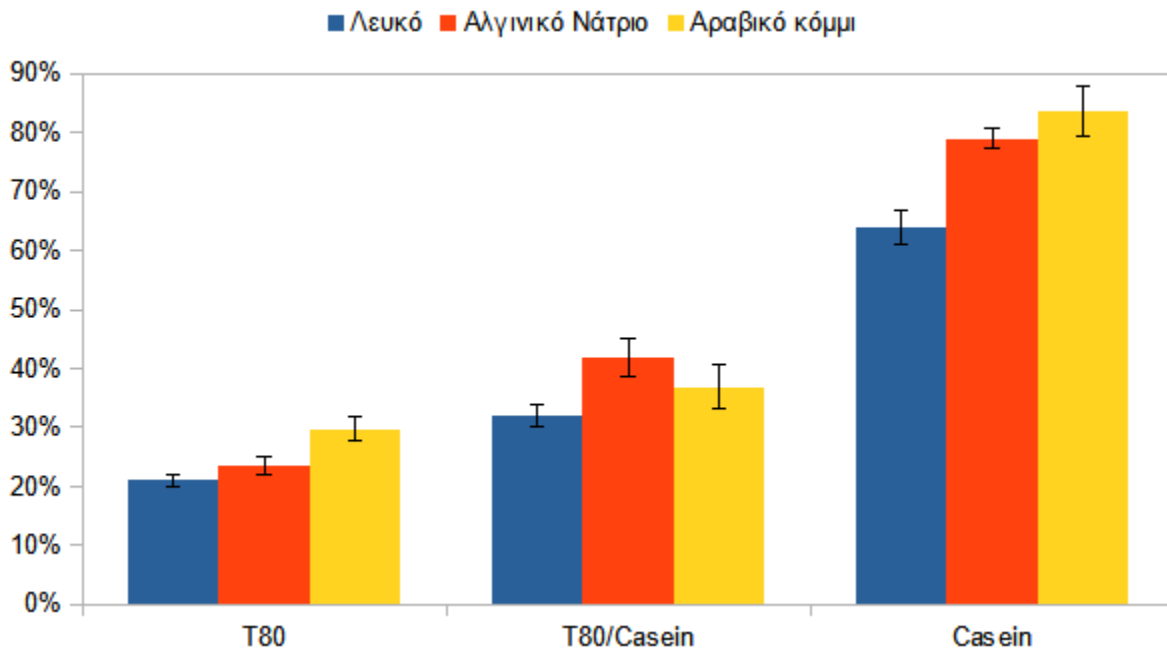
Στο δεύτερο στάδιο της διπλωματικής έγινε μελέτη του εγκλεισμού των εκχυλισμένων λιπαρών οξέων σε νανογαλακτώματα και δόθηκε μεγάλη βάση στην επίδραση της σύστασης του γαλακτώματος τροφοδοσίας, καθώς παρατηρήθηκε η επίδραση του είδους του γαλακτωματοποιητή και του είδους και της συγκέντρωσης του εγκλειστικού μέσου.

Επίδραση του γαλακτωματοποιητή

Τα πειραματικά αποτελέσματα του εγκλεισμού έδειξαν ότι το είδος του γαλακτωματοποιητή επηρεάζει στατιστικά σημαντικά την απόδοση του εγκλεισμού. Συγκεκριμένα, τα γαλακτώματα που περιείχαν 30% κ.β. μαλτοδεξτρίνη, και καζεϊνικό νάτριο ως γαλακτωματοποιητή εμφάνισαν την μεγαλύτερη απόδοση εγκλεισμού (64%) σε αντίθεση με τα δείγματα που είχαν σταθεροποιηθεί με μίγμα Tween 80 / καζεϊνικό νάτριο (1/1), τα οποία εμφάνισαν απόδοση εγκλεισμού 32% και εκείνα με Tween 80 μόνο 21%. Το είδος του γαλακτωματοποιητή επηρέασε έντονα και τα χαρακτηριστικά του γαλακτώματος (μέγεθος και φορτίο των σταγονιδίων) που σχηματίστηκε κατά την ομογενοποίηση, αφού τα γαλακτώματα με καζεϊνικό νάτριο εμφάνισαν την μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή ζ-δυναμικού ίση με 23.1 mV και το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων ίσο με 211.6 nm .

Επίδραση του εγκλειστικού μέσου

Τα γαλακτώματα που παρασκευάστηκαν με 30% κ.β. μαλτοδεξτρίνη και αραβικό κόμμι ή αλγινικό νάτριο εμφάνισαν καλύτερη απόδοση εγκλεισμού για όλους τους γαλακτωματοποιητές, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 7.3, με την καλύτερη απόδοση να εμφανίζεται ξανά από τα δείγματα με καζεϊνικό νάτριο. Πιο συγκεκριμένα 83.6% απόδοση εγκλεισμού για τα δείγματα που περιείχαν αραβικό κόμμι και 79% απόδοση εγκλεισμού για τα δείγματα αλγινικού νατρίου. Βάσει των αποτελεσμάτων της ανάλυσης διακύμανσης ANOVA προκύπτει ότι και τα εγκλειστικά μέσα δεν εμφάνισαν μεταξύ τους στατιστικά διαφορετικά αποτελέσματα και για αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αποτελεσματικό εγκλεισμό ιχθυελαίου.



Διάγραμμα 7.3 : Σύγκριση απόδοσης εγκλεισμού ανάμεσα στο αλγινικό νάτριο (Alginate) και το Αραβικό κόμμι (AG) και στην σκέτη μαλτοδεξτρίνη (λευκό) για γαλακτωματοποιητή Tween 80, Tween 80/ καζεϊνικό νάτριο (1/1), καζεϊνικό νάτριο για 30% μαλτοδεξτρίνη

Επίδραση του ποσοστού μαλτοδεξτρίνης

Στα γαλακτώματα που περιείχαν αραβικό κόμμι ή αλγινικό νάτριο έγινε και μελέτη για την επίδραση του ποσοστού μαλτοδεξτρίνης για συγκεντρώσεις από 0% μέχρι και 30% κ.β. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της μαλτοδεξτρίνης ενισχύει σημαντικά ($p < 0.05$) την απόδοση εγκλεισμού, καθώς η αύξηση της ποσότητας της μαλτοδεξτρίνης από 0% σε 30% αυξάνει την απόδοση του εγκλεισμού από 12.7% για τα γαλακτώματα με T80 μέχρι και 22% για τα γαλακτώματα με καζεϊνικό νάτριο. Με βάση τα αποτελέσματα του κριτηρίου διαφοράς Duncan ($\alpha = 0.05$) για τον παράγοντα της συγκέντρωσης μαλτοδεξτρίνης, παρατηρήθηκε ότι η απόδοσης εγκλεισμού μεταξύ των γαλακτωμάτων με 10%, 20% και 30% κ.β. μαλτοδεξτρίνη δεν είχε σημαντική στατιστική διαφορά.

7.5 Προτάσεις για μελλοντική μελέτη

Από τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας προκύπτουν θέματα τα οποία αξίζουν περαιτέρω έρευνας σε σχέση με την εκχύλιση και τον εγκλεισμό των λιπαρών οξέων από τα παραπροϊόντα του λαβρακιού. Αρχικά θα μπορούσε να γίνει μελέτη για την εκχύλιση των λιπαρών με χρήση άλλων πράσινων μεθόδων εκχύλισης όπως είναι η εκχύλιση με ένζυμα, η εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά και η εκχύλιση με βαθέως ευτηκτικούς διαλύτες. Επιπλέον αξίζει να γίνει δοκιμή για την απομόνωση του πρωτεϊνικού περιεχομένου των παραπροϊόντων έπειτα από την εκχύλιση των λιπαρών, με σκοπό την δημιουργία πρωτεϊνικού συμπυκνώματος, είτε στην περίπτωση των παραπροϊόντων απεντέρωσης θα μπορούσαν να απομονωθούν διάφορα ένζυμα που περιλαμβάνονται σε αυτές τις πρώτες ύλες. Για το κομμάτι του εγκλεισμού των λιπαρών αξίζει να γίνει έρευνα για την επίδραση της μεθόδου εγκλεισμού στην απόδοση του εγκλεισμού με δοκιμή της ξήρανσης με ψεκασμό σε σύγκριση με την ξήρανση με λυοφιλίωση η οποία μελετήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία. Τέλος, θα μπορούσε να γίνει μελέτη της διατηρησιμότητας των προϊόντων εγκλεισμού για να προσδιοριστεί η μελέτη της ποιοτικής υποβάθμισης τους και η αύξηση της διάρκειας ζωής τους σε σύγκριση με τα μη εγκλεισμένα ω-3 λιπαρών οξέων.

Βιβλιογραφία

1. Aguilera, M. (2003). Solid–liquid extraction. In C. Tzia & G. Liadakis (Eds.), *Extraction optimization in food engineering* (pp. 35–55). New York: Marcel Dekker.
2. Al-Khudairy L, Hartley L, Clar C, Flowers N, Hooper L, Rees K. Omega 6 fatty acids for the primary prevention of cardiovascular disease. *Cochrane Database Syst Rev.* 2015 Nov 16
3. Ani, Toboc Alupului & Calinescu, Ioan & Lavric, Vasile. (2012). Microwave Extraction of active principles from medicinal plants. *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science.* 74. 129-142.
4. Antony, A.; Farid, M. (2022). Effect of Temperatures on Polyphenols during Extraction. *Appl. Sci.*
5. AOAC 984.13. (1990). Protein (Crude) in animal feed. Copper catalyst Kjeldahl method. In: *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists (984.13)*, 15th Edition, AOAC, Arlington, Virginia, p. 74.
6. Simopoulos A.P. (2005), FATTY ACIDS | Omega-3 Polyunsaturated, *Encyclopedia of Human Nutrition (Second Edition)*, Pages 205-219, Elsevier
7. Zygler, A., Słomińska, M., & Namieśnik, J. (2012). Soxhlet extraction and new developments such as soxtec. *Sampling and Sample Preparation, Academic Press*, Pages 65-82
8. Abdullah, S., Mudalip, S. A., Shaarani, S. M., & Pi, N. C. (2010). Ultrasonic extraction of oil from *Monopterus albus*: Effects of different ultrasonic power, solvent volume and sonication time. *Journal of Applied Sciences(Faisalabad)*, 10(21), 2713-2716.
9. Abuine, Racheal & Rathnayake, Anuruddhika & Byun, Hee-Guk (2019). Biological activity of peptides purified from fish skin hydrolysates. *Fisheries and Aquatic Science.* Volume 22
10. AOCS. (1998). Peroxide Value (acetic acid-chloroform method). Στο *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society.*

11. AOCS. (2013). Rapid determination of oil/fat utilizing high-temperature solvent extraction. Στο D. Firestone, Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. Urbana, IL, USA: AOCS Press.
12. Arvanitoyannis IS, Kassaveti A. (2008) Fish industry waste : Treatments, environmental impacts, current and potential uses. International journal of Food Science and Technology, Volume 43 Pages 726-745
13. Aslan I. , Aslan M., (2017) Chapter 56 - Plasma Polyunsaturated Fatty Acids After Weight Loss Surgery, Metabolism and Pathophysiology of Bariatric Surgery, Academic Press, Chapter 562017, Pages 529-534,
14. Augustin, M. A., Sanguansri, L., Margetts, C., & Young (2001), B. Microencapsulation of food ingredients. Food Australia, Pages 220–223.
15. Azmir J., Zaidul I.S.M., Rahman M.M., Sharif K.M., Mohamed A., Sahena F., Jahurul M.H.A., Ghafoor K., Norulaini N.A.N., Omar A.K.M. (2013), Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review, Journal of Food Engineering, Volume 117, Issue 4, Pages 426-436,
16. Bagni, M.; Civitareale, C.; Priori, A.; Ballerini, A.; Finoia, M.; Brambilla, G.; Marino, G. (2007) Pre-slaughter crowding stress and killing procedures affecting quality and welfare in sea bass (*Dicentrarchus labrax*) and sea bream (*Sparus aurata*). *Aquaculture* 2007, 263, Pages 52–60.
17. Bakry, Amr M., Abbas, Shabbar, Ali, Barkat, Majeed, Hamid, Abouelwafa, Mohamed Y., Mousa, Ahmed, Liang, Li (2015), Microencapsulation of Oils: A Comprehensive Review of Benefits, Techniques, and Applications, Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, Volume 15, Issue 1
18. Belitz HD, Gorsch W, Schieberle P. (2009) Food Chemistry 4th ed. Springer Verlag Berlin Heidelberg: 2009 Pages 617-639
19. Benedikt A. Weggler, Beate Gruber, Paige Teehan, Roman Jaramillo, Frank L. Dorman (2020), Chapter 5 - Inlets and sampling, Separation Science and Technology, Academic Press, Volume 12, Pages 141-203

20. Bhambere, Deepak & Gaidhani, Kunal & Harwalkar, Mallinath & Nirgude, Pallavi. (2015). LYOPHILIZATION / FREEZE DRYING – A REVIEW. *World Journal of Pharmaceutical Research*. Volume 4. Pages 516-543.
21. Cassidy, Laura. (2016). Food emulsifier fundamentals. *INFORM: International News on Fats, Oils, and Related Materials*. Volume 27. Pages 10-16.
22. Catherine M.G.C. Renard (2018), Extraction of bioactives from fruit and vegetables: State of the art and perspectives, *LWT*, Volume 93, Pages 390-395,
23. Chandola H.M., Tanna Ila (2014), Chapter 14 - Role of Omega-3 Fatty Acids in Brain and Neurological Health with Special Reference to Clinical Depression, *Omega-3 Fatty Acids in Brain and Neurological Health*, Academic Press, Pages 163-179,
24. Colucci, G.; Santamaria-Echart, A.; Silva, S.C.; Fernandes, I.P.M.; Sipoli, C.C.; Barreiro (2020), M.F. Development of Water-in-Oil Emulsions as Delivery Vehicles and Testing with a Natural Antimicrobial Extract. *Molecules*
25. Cottrell, Tim & Peij, Judith. (2004). Sorbitan Esters and Polysorbates.
26. Czerniak, A., Kubiak, P., Białas, W., & Jankowski, T. (2015) Improvement of oxidative stability of menhaden fish oil by microencapsulation within biocapsules formed of yeast cells. *Journal of Food Engineering*, Pages 2–11
27. de la Rosa, I.; Castro, P.L.; Ginés, R. (2021) Twenty Years of Research in Seabass and Seabream Welfare during Slaughter. *Animals* 11(8), 2164.2021
28. Dumay, Eliane, Dominique Chevalier-Lucia, Laetitia Picart-Palmade, Amal Benzaria, Alvar Gràcia-Julià and Claire Blayo. “Technological aspects and potential applications of (ultra) high-pressure homogenisation.” *Trends in Food Science and Technology* 31 (2013): Pages 13-26.
29. EUMOFA : The EU fish market 2019
30. FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2019. The State of World Fisheries and Aquaculture 2019. Contributing to food security and nutrition for all.
31. Fathordoobady F, Mirhosseini H, Selamat J, Manap MY. (2016) Effect of solvent type and ratio on betacyanins and antioxidant activity of extracts from *Hylocereus*

- polyrhizus flesh and peel by supercritical fluid extraction and solvent extraction. *Food Chem.* Jul 1; Pages 70-80
32. Fellows P.J. (2017), Size reduction, In Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, Food Processing Technology (Fourth Edition), Woodhead Publishing, Pages 291-328
 33. Galvez RP, Berge JP. (2013) Utilization of Fish Waste : CRC Press
 34. Ghulam Kadir, Ahmad Parveez, Omar A. Rasid, Ahmad Tarmizi Hashim, Zamzuri Ishak, Samsul Kamal Rosli, Ravigadevi Sambanthamurthi (2012), Tissue Culture and Genetic Engineering of Oil Palm, Palm Oil, AOCS Press, Pages 87-135,
 35. Gibbs, B. F., Kermasha, S., Alli, I., & Mulligan, C. N. (1999). Encapsulation in the food industry: A review. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, Pages 213–224.
 36. Giordano D., Costantini M., Coppola D., Lauritano C., Pons L.N., Ruocco N., Di Prisco G., Ianora A., Verde C. (2018) Biotechnological Applications of Bioactive Peptides From Marine Sources. *Adv. Microb. Physiol.*; Volume 73: Pages 171–220.
 37. Glittenberg D. (2012), Starch-Based Biopolymers in Paper, Corrugating, and Other Industrial Applications, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Elsevier, Pages 165-193,
 38. Gregory-Evans Kevin,. Pennesi Mark E, Weleber Richard G. (2013), Chapter 40 - Retinitis Pigmentosa and Allied Disorders, *Retina (Fifth Edition)*, W.B. Saunders, Pages 761-835,
 39. Grosso C, Valentão P, Ferreres F, Andrade PB. (2015) Alternative and Efficient Extraction Methods for Marine-Derived Compounds. *Marine Drugs*.
 40. Hannah T. Osborn, Casimir C. Akoh (2004), Effect of emulsifier type, droplet size, and oil concentration on lipid oxidation in structured lipid-based oil-in-water emulsions, *Food Chemistry*, Volume 84, Issue 3, Pages 451-456,
 41. Haq, M., Ahmed, R., Cho, YJ. *et al.* (2017) Quality Properties and Bio-potentiality of Edible Oils from Atlantic Salmon By-products Extracted by Supercritical Carbon Dioxide and Conventional Methods. *Waste Biomass Valor* 8

42. Hiroyuki Kataoka (2019), *Pharmaceutical Analysis | Sample Preparation*☆, Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition), Academic Press, Pages 231-255,
43. Jittrepotch N, Ushio H, Ohshima T. (2006) Oxidative stabilities of triacylglycerol and phospholipids fractions of cooked Japanese sardine meat during low temperature storage. *Food. Science*, Volume 99, Pages 360-367.
44. Jun-Jin Deng, He-Hua Mao, Wei Fang, Zong-Qiu Li, Dan Shi, Zhi-Wei Li, Ting Zhou, Xiao-Chun Luo (2020), Enzymatic conversion and recovery of protein, chitin, and astaxanthin from shrimp shell waste, *Journal of Cleaner Production*, Volume 271
45. Justino, C.I.L.; Duarte, K.; Freitas, A.C.; Duarte, A.C.; Rocha-Santos, T. (2014) Classical Methodologies for Preparation of Extracts and Fraction. In *Analysis of Marine Samples in Search of Bioactive Compounds*; Rocha-Santos, T., Duarte, A.C., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherland, Pages. 35–57
46. Katan MB, Brouwer IA, Clarke R, Geleijnse JM and Mensink RP (2010). Saturated fat and heart disease. *American Journal of Clinical Nutrition* 92, Pages 459–460
47. Kenar James A., Moser Bryan R., List Gary R. (2017), Chapter 2 - Naturally Occurring Fatty Acids: Source, Chemistry, and Uses, AOCs Press, Pages 23-82,
48. Khairnar, Sandip & Kini, Rajesh & Harwalkar, Mallinath & Salunkhe, Kishor & Chaudhari, Sanjay. (2012). A Review on Freeze Drying Process of Pharmaceuticals. *International Journal of Research in Pharmacy and science. IJRPS* Pages 76-94.
49. Khoddami, Ali & Ariffin, A. & Bakar, Jamilah & Mohd Ghazali, Hasanah. (2012). Quality and Fatty acid profile of the oil extracted from fish waste (head, intestine and liver) (*Euthynnus affinis*). *AFRICAN JOURNAL OF BIOTECHNOLOGY*.
50. Kim, S.K. and Wijesekara, I. (2010) Development and Biological Activities of Marine-Derived Bioactive Peptides: A Review. *Journal of Functional Foods*, Volume 2, Pages 1-9.
51. Kocatepe D., Turan H. (2012) Proximate and fatty acid composition of some commercially important fish species from the Sinop region of the Black Sea. *Lipids*. 2012 Jun

52. Lam RS, Nickerson MT. (2013) Food proteins: a review on their emulsifying properties using a structure-function approach. *Food Chem.* Nov 15, Volume 141 Issue 2, Pages 975-84
53. Lanari, D., Poli, B.M., Ballestrazzi, R., Lupi, P., D'Agaro, E. and Mecatti, M. (1999). The effects of dietary fat and NFE levels on growing European sea bass (*Dicentrarchus labrax* L.) growth rate, body and filet composition, carcass traits and nutrient retention efficiency. *Aquaculture*, 179: Pages 351-364.
54. Lepage, G., & Roy, C. (1984). Improved recovery of fatty acid through direct esterification without prior extraction or purification. *Journal of Lipid Research*, 1391-1396
55. Luque de Castro M.D, García-Ayuso L.E. (1998), Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future, *Analytica Chimica Acta*, Volume 369, Issues 1–2, Pages 1-10
56. Mahmud, I.; E. S. Mirghani, M.; Yusof, F.; Al-khatib, M. (2019) Effects of Time, Temperature, and Solvent Ratio on the Extraction of Non-Extractable Polyphenols with Anticancer Activity of Barhi Date Palm Kernels Extracts Using Response Surface Methodology.
57. Maqsood Ur Rehman, Abdullah, Fazlullah Khan, Kamal Niaz (2020), Chapter 1 - Introduction to natural products analysis, *Recent Advances in Natural Products Analysis*, Elsevier, Pages 3-15,
58. Mehraj Ahmad, Sootawat Benjakul (2010), Extraction and characterisation of pepsin-solubilised collagen from the skin of unicorn leatherjacket (*Aluterus monoceros*), *Food Chemistry*, Volume 120, Issue 3, Pages 817-824
59. Minihane, A. M., & Lovegrove, J. A. (2006). Health benefits of polyunsaturated fatty acids (PUFAs). In *Improving the fat content of foods* (pp. 107-140). Woodhead Publishing.
60. Mohammad Rezaul Islam Shishir, Wei Chen (2017), Trends of spray drying: A critical review on drying of fruit and vegetable juices, *Trends in Food Science & Technology*, Volume 65, Pages 49-67

61. Mohammed H. Moghadasian, Fereidoon Shahidi (2017), Fatty Acids, International Encyclopedia of Public Health (Second Edition), Academic Press, Pages 114-122
62. Moradi Y., Bakar J., Motalebi A. A., Syed Muhamad S. H. & Che Man Y. (2011) A Review on Fish Lipid: Composition and Changes During Cooking Methods, Journal of Aquatic Food Product Technology, Volume 20, Issue 4, Pages 379-390
63. Mori T.A., Hodgson J.M. (2013), Fatty acids: Health Effects of Omega-6 Polyunsaturated Fatty Acids, Encyclopedia of Human Nutrition (Third Edition), Academic Press, Pages 209-214
64. Munekata PES, Pateiro M, Domínguez R, Zhou J, Barba FJ, Lorenzo JM. Nutritional (2020) Characterization of Sea Bass Processing By-Products. Biomolecules
65. Muyonga J.H, Cole C.G.B, Duodu K.G (2004), Extraction and physico-chemical characterisation of Nile perch (*Lates niloticus*) skin and bone gelatin, Food Hydrocolloids, Volume 18, Issue 4, Pages 581-592
66. Namal Senanayake S.P.J. (2013), Methods of concentration and purification of omega-3 fatty acids, In Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, Separation, Extraction and Concentration Processes in the Food, Beverage and Nutraceutical Industries, Woodhead Publishing, Pages 483-505,
67. Nuria Rubio-Rodríguez, Sara M. de Diego, Sagrario Beltrán, Isabel Jaime, María Teresa Sanz, Jordi Rovira (2012), Supercritical fluid extraction of fish oil from fish by-products: A comparison with other extraction methods, Journal of Food Engineering, Volume 109, Issue 2, Pages 238-248,
68. Olsen RL, Toppe J, Karunasagar I. (2014) Challenges and realistic opportunities in the use of by-products from processing of fish and shellfish. Trends in Food Science & Technology. Volume 36 Pages 144-151
69. Osorio-Arias, Juan & Vega, O. & Martinez-Monteagudo, Sergio. (2020). Fundamentals of High-Pressure Homogenization of Foods.
70. Patterson E, Wall R, Fitzgerald GF, Ross RP, Stanton C. (2012) Health implications of high dietary omega-6 polyunsaturated Fatty acids. J Nutr Metab.

71. Povey Kevin (2016), Developing food products, which help consumers to lower their cholesterol level, In Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, Developing Food Products for Consumers with Specific Dietary Needs, Woodhead Publishing, Pages 173-199,
72. Powell Lahnor, Wallace Edward C. (2020), Fatty Acid Metabolism, Textbook of Natural Medicine (Fifth Edition), Churchill Livingstone, Pages 584-592
73. Rahimi F. , Li H., Sinha S.,Bitan G. (2016), Chapter 6 - Modulators of Amyloid β -Protein ($A\beta$) Self-Assembly, Developing Therapeutics for Alzheimer's Disease, Academic Press, Pages 97-191,
74. Rajiv Chowdhury, Marinka Steur, Pinal S. Patel, Oscar H. Franco (2016), Chapter 10 - Individual Fatty Acids in Cardiometabolic Disease, Handbook of Lipids in Human Function, AOCS Press, Pages 207-318,
75. Ramakrishnan VV, Ghaly AE, Brooks MS, Budge SM. (2013) Extraction of Oil from Mackerel Fish Processing Waste using Alcalase Enzyme.
76. Ramalhosa MJ, Paiga P, Morais S, Rui Alves M, Delerue-Matos C, Oliveira MBPP. (2012) Lipid content of frozen fish: Comparison of different extraction methods and variability during freezing storage. Food Chemistry
77. Ratledge Colin , Lippmeier Casey (2017), Chapter 7 - Microbial Production of Fatty Acids, Fatty Acids, AOCS Press, Chapter 7, Pages 237-278,
78. Rhein-Knudsen, N.; Ale, M.T.; Meyer, A.S. (2015) Seaweed hydrocolloid production: An update on enzyme assisted extraction and modification technologies. Mar. Drugs, 13, 3340–3359
79. S.P.Jeevan Kumar, Vijay Kumar Garlapati, Lohit Kumar Srinivas Gujjala, Rintu Banerjee (2021), Chapter 12 - Technologies for oil extraction from oilseeds and oleaginous microbes, Three Phase Partitioning, Elsevier, Pages 243-266,
80. Sachio Matsumoto (1989), Preparation and state of macroemulsions stabilized by small-molecule surfactants, Food Hydrocolloids, Volume 3, Issue 4, Pages 249-261,
81. Samar Al Jitan, Saeed A. Alkhoori, Lina F. Yousef (2018), Chapter 13 - Phenolic Acids From Plants: Extraction and Application to Human Health, Studies in Natural Products Chemistry, Elsevier, Volume 58, Pages 389-417,

82. Santos, Daniel & Maurício, Ana & Sencadas, Vitor & Santos, José & Fernandes, Maria & Gomes, Pedro. (2018). Spray Drying: An Overview.
83. Schramm, L.L. (2005) *Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications*, 1st ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, Pages. 1–13
84. Schwingshackl L, Hoffmann G. (2014) Monounsaturated fatty acids, olive oil and health status: a systematic review and meta-analysis of cohort studies. *Lipids Health Dis.*
85. Serdaroglu, Meltem & Öztürk Kerimoğlu, Burcu & Kara, Ayşe. (2015). An Overview of Food Emulsions: Description, Classification and Recent Potential Applications. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*. Volume 3. Pages 430-438.
86. Shahidi F, Abu Zaytoun R.(2005) Chitin, chitosan, and co-products: chemistry, production, applications, and health effects. *Adv Food Nutr Res*. Volume 49 Pages 93-135
87. Shin-Geon Choi, Se-Ra Won, Hae-Ik Rhee (2010), Chapter 153 - Oleic Acid and Inhibition of Glucosyltransferase, Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention, Academic Press, Pages 1375-1383,
88. Sonia C. Lizcano, Javier A. Dávila, Valentina Hernández (2019), Fruit Agroindustrial Wastes for Preparing Beverages for Medicinal Purposes by Supercritical Fluid Extraction Technology: Andes Berry (*Rubus glaucus benth*) Case, Production and Management of Beverages, Woodhead Publishing, Pages 151-177,
89. Sosnik A, Seremeta KP. (2015) Advantages and challenges of the spray-drying technology for the production of pure drug particles and drug-loaded polymeric carriers. *Adv Colloid Interface Sci.*
90. Sripriya, Ramasamy & Kumar, Ramadhar. (2015) A Novel Enzymatic Method for Preparation and Characterization of Collagen Film from Swim Bladder of Fish Rohu (*Labeo rohita*). *Food and Nutrition Sciences*.
91. Swanson D, Block R, Mousa SA. (2012) Omega-3 fatty acids EPA and DHA: health benefits throughout life. *Adv Nutr.*

92. Takeshi Watanabe, Viswanath Kiron, Shuichi Satoh (1997), Trace minerals in fish nutrition, *Aquaculture*, Volume 151, Issues 1–4, Pages 185-207
93. Takeuchi, T., Pereira, C., Braga, M., Marostica, M., Leal, P., & Meireles, A. (2009). LowPressure Solvent Extraction (Solid–Liquid Extraction, Microwave Assisted, and Ultrasound Assisted) from Condimentary Plants. In A. Meireles (Ed.), *Extracting Bioactive Compounds for Food Products: Theory and Applications* Pages 140–171
94. Talbot G. (2011), Reducing saturated fat in chocolate, compound coatings and filled confectionery products, In *Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, Reducing Saturated Fats in Foods*, Woodhead Publishing, Pages 318-349
95. Tarricone S., Caputi, Jambrenghi, A.; Cagnetta, P.; Ragni, M. (2022) Wild and Farmed Sea Bass (*Dicentrarchus Labrax*): Comparison of Biometry Traits, Chemical and Fatty Acid Composition of Filets. *Fishes* Volume 7
96. Tripathy Soubhagya, Verma Deepak Kumar, Thakur Mamta, Patel Ami R., Srivastav Prem Prakash, Singh Smita, Chávez-González Mónica L., Aguilar Cristobal N. (2021), Encapsulated Food Products as a Strategy to Strengthen Immunity Against COVID-19, *Frontiers in Nutrition*, Volume 8
97. Venugopal V. (2016) Enzymes from Seafood Processing Waste and Their Applications in Seafood Processing. *Adv Food Nutr Res*. Volume 78 Pages 47-69
98. Vijeth, Shaluah & Heggannavar, Geetha & Kariduraganavar, Mahadevappa. (2019). Encapsulating Wall Materials for Micro-/Nanocapsules.
99. Wandrey, Christine & Bartkowiak, Artur & Harding, Stephen. (2009). *Materials for Encapsulation*
100. Wang, B.; Tian, H.; Xiang, D. (2020) Stabilizing the Oil-in-Water Emulsions Using the Mixtures of *Dendrobium Officinale* Polysaccharides and Gum Arabic or Propylene Glycol Alginate. *Molecules*
101. Wang, Y.-H.; Kuo, C.-H.; Lee, C.-L.; Kuo, W.-C.; Tsai, M.-L.; Sun, P.-P. (2020) Enzyme-Assisted Aqueous Extraction of Cobia Liver Oil and Protein Hydrolysates with Antioxidant Activity. *Catalysts*

102. Wilde P.J. (2009), Emulsions and nanoemulsions using dairy ingredients, In Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, Dairy-Derived Ingredients, Woodhead Publishing, Pages 539-564
103. Yamashita Y., Miyahara R., Sakamoto K. (2017), Chapter 28 - Emulsion and Emulsification Technology, Cosmetic Science and Technology, Elsevier, Pages 489-506,
104. Zeki Berk, (2018) Chapter 11 - Extraction, In Food Science and Technology, Food Process Engineering and Technology (Third Edition), Academic Press, Chapter 11, Pages 289-310,
105. Zhang X, Ning X, He X, Sun X, Yu X, Cheng Y, Yu RQ, Wu Y. (2020) Fatty acid composition analyses of commercially important fish species from the Pearl River Estuary, China. PLoS One.
106. Zhen Z., Xi T.F., Zheng Y.F. (2015), Surface modification by natural biopolymer coatings on magnesium alloys for biomedical applications, In Woodhead Publishing Series in Biomaterials, Surface Modification of Magnesium and its Alloys for Biomedical Applications, Woodhead Publishing, Pages 301-333,
107. Ελληνική Στατιστική Αρχή : Έρευνα υδατοκαλλιεργειών 2018
108. ΣΕΘ, Σύνδεσμος Ελληνικών Θαλασσοκαλλιεργειών, ετήσια έκθεση 2020, ελληνική υδατοκαλλιέργεια.
109. Τζιά Κ., Ταούκης Π. Χημεία, Μικροβιολογία και Αρχές Συντήρησης Τροφίμων 2020 Pages 109-110
110. ΥΠΑΑΤ, Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων. 2014. Πολυετές Εθνικό Στρατηγικό Σχέδιο για την ανάπτυξη των υδατοκαλλιεργειών στην Ελλάδα 2014- 2020. Αθήνα.