



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ανάκτηση βιοδραστικών συστατικών
με νέες τεχνολογίες από
παραπροϊόντα διεργασιών τροφίμων:
Υπερυψηλή Πίεση

ΕΛΕΝΗ ΚΑΡΑΜΠΙΝΑ

Επιβλέπων καθηγητής:
ΠΕΤΡΟΣ ΤΑΟΥΚΗΣ

ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2023

*Στη γιαγιά μου
Σοφία.*

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

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. Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, κλείνει ο πενταετής κύκλος των προπτυχιακών σπουδών μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Πέτρο Ταούκη για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας, την εμπιστοσύνη και την καθοδήγηση ως επιβλέποντα, την Διδάκτορα Μαρία Τσεβδού για την πολύτιμη βοήθεια, καθοδήγηση και στήριξη της, καθώς και τον Διδάκτορα Γιώργο Δημόπουλο για τις συμβουλές του καθ' όλη την διάρκεια διεξαγωγής της διπλωματικής εργασίας. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες Αλέξανδρο Κατσιμίχα, Αθανάσιο Λημναίο και Ιωάννα Σεμένογλου, καθώς και όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, για το υπέροχο κλίμα συνεργασίας που δημιουργήσαν κάνοντας την εμπειρία μου στο εργαστήριο ευχάριστη.

Τέλος, ευχαριστώ πολύ την οικογένεια μου και τους φίλους μου για τη συμπαράσταση και την υπομονή που έδειξαν κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας και γενικότερα κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Ελένη Καραμπίνα

Σεπτέμβριος 2023

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι αυξημένες απαιτήσεις της κοινωνίας για τρόφιμα, λόγω της αύξησης του πληθυσμού και των αλλαγών στις διατροφικές συνήθειες, οδηγούν σε συσσώρευση οργανικών αποβλήτων τόσο από τον αγροτικό κλάδο, όσο και από τις βιομηχανίες τροφίμων, τα οποία έχουν σοβαρό αντίκτυπο στην οικονομία και το περιβάλλον. Ωστόσο, πολλά από αυτά τα απόβλητα αποτελούν πηγές βιοδραστικών ενώσεων, οι οποίες χαρακτηρίζονται από αντιφλεγμονώδεις, αντιοξειδωτικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες. Για αυτό το λόγο είναι σκόπιμο να αναπτυχθούν διεργασίες για την ανάκτηση των συστατικών αυτών. Η πιο γνωστή μέθοδος είναι η συμβατική εκχύλιση στερεού-υγρού, όμως η διεργασία αυτή παρουσιάζει μειονεκτήματα, καθώς μπορεί να είναι χρονοβόρα και δαπανηρή λόγω της απαίτησης μεγάλων όγκων διαλύτη. Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη νέων μεθόδων για την αξιοποίηση των παραπροϊόντων είναι ιδιαίτερα σημαντική για την επαναχρησιμοποίησή τους με χαμηλότερο οικολογικό αποτύπωμα. Η Υπερυψηλή Πίεση είναι μία μη θερμική διεργασία, η οποία προκαλεί διάρρηξη των εξωτερικών τοιχωμάτων των κυττάρων με τη χρήση πιέσεων στην περιοχή από 100 έως 1000 MPa. Στόχος της εκχύλισης υποβοηθούμενης με Υπερυψηλή Πίεση είναι ο περιορισμός της χρονικής διάρκειας της εκχύλισης, η αύξηση της απόδοσης και η μείωση του όγκου του διαλύτη που χρησιμοποιείται, κάνοντας τη διεργασία οικονομικότερη και πιο φιλική προς το περιβάλλον.

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε μελέτη της παραλαβής βιοδραστικών συστατικών, μέσω συμβατικής εκχύλισης και εκχύλισης υποβοηθούμενης με Υπερυψηλή Πίεση, από παραπροϊόντα της βιομηχανίας τροφίμων. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες παραπροϊόντα ελιάς (ελαιοπυρήνας), τομάτας (τσίπουρο τομάτας) και φιλετοποίησης ψαριού. Σκοπός της εργασίας είναι ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών της εκχύλισης υποβοηθούμενης με Υπερυψηλή Πίεση και η σύγκρισή της με τις συμβατικές μεθόδους εκχύλισης. Η επιλογή των βέλτιστων συνθηκών στην περίπτωση του ελαιοπυρήνα έγινε με βάση το φαινολικό περιεχόμενο του εκχυλίσματος, την αντιοξειδωτική δράση των βιοδραστικών συστατικών και την εκλεκτικότητα της εκχύλισης στην παραλαβή των φαινολικών ενώσεων. Στην περίπτωση του τσίπουρου τομάτας, η επιλογή των βέλτιστων συνθηκών έγινε με βάση την απόδοση και την εκλεκτικότητα των εκχυλισμάτων σε ολικά καροτενοειδή και στην περίπτωση των παραπροϊόντων φιλετοποίησης λαβρακίου έγινε με βάση την απόδοση των εκχυλισμάτων σε λιπαρά οξέα.

Πραγματοποιήθηκε συμβατική εκχύλιση στερεού-υγρού για την λήψη φαινολικών ενώσεων από τον ελαιοπυρήνα και διερευνήθηκαν οι παρακάτω παράμετροι: αναλογία στερεού-υγρού (1:30, 1:10 και 1:5 g/mL), περιεκτικότητα του διαλύτη σε μεθανόλη (0%-100% MeOH) και χρόνος

εκχύλισης (0-24 h). Επιπλέον, προσδιορίστηκε η απόδοση της εκχύλισης σε στερεά, η παραλαβή ολικών φαινολών και η αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων. Έπειτα από επεξεργασία των αποτελεσμάτων διαπιστώθηκε πως η βέλτιστη παραλαβή φαινολικών συστατικών έγινε με χρήση διαλύτη 60% v/v σε μεθανόλη, με μέγιστη συγκέντρωση ίση με $16,7 \pm 0,14$ mg GAE/g ξηρού υλικού (απόδοση 89%). Επιπλέον, ο συγκεκριμένος διαλύτης είχε και την μεγαλύτερη εκλεκτικότητα έναντι των υπολοίπων (9% του ξηρού βάρους του εκχυλίσματος), ενώ την χαμηλότερη εκλεκτικότητα είχε η καθαρή μεθανόλη και το απιονισμένο νερό (4%). Τέλος, η εκχύλιση των βιοδραστικών συστατικών ήταν ταχεία μέχρι τα 30 min και σύμφωνα με την στατιστική επεξεργασία, οι αναλογίες που μελετήθηκαν δεν είχαν σημαντική επίδραση στην εκχύλιση φαινολικών συστατικών ($P > 0,05$), ενώ παρατηρήθηκε μείωση της αντιοξειδωτικής ικανότητας των εκχυλισμάτων με αύξηση της αναλογίας στερεού-υγρού. Ακολούθησε μελέτη της επίδρασης της επεξεργασίας του ελαιοπυρήνα με Υπερυψηλή Πίεση στην εκχύλιση φαινολικών ενώσεων, σε πιέσεις 250, 450 και 650 MPa, στις αναλογίες και τους διαλύτες που προαναφέρθηκαν. Στόχος ήταν να διερευνηθεί κατά πόσο η διάρρηξη των κυττάρων του ελαιοπυρήνα θα μπορούσε να οδηγήσει σε αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης. Αρχικά, ο χρόνος επεξεργασίας με Υ.Π στα 250 MPa δεν είχε θετική επίδραση στην απόδοση της εκχύλισης, γι' αυτό τα υπόλοιπα δείγματα συμπίεστηκαν μόνο για χρόνο 0 min. Παρατηρήθηκε ότι με χρήση διαλύτη 40% v/v σε μεθανόλη παραλήφθηκε μεγαλύτερη συγκέντρωση ολικού φαινολικού περιεχομένου, με μέγιστη τιμή ίση με $10,1 \pm 1,3$ mg GAE/g ξηρού υλικού (απόδοση 54%) και ότι ο διαλύτης 60% v/v σε μεθανόλη είχε την καλύτερη εκλεκτική ικανότητα. Επιπλέον, η αναλογία στερεού-υγρού 1:10 g/mL παρουσίασε τις υψηλότερες τιμές ολικού φαινολικού περιεχομένου και η επίδραση της πίεσης δεν παρουσίασε κάποια συγκεκριμένη τάση, με τις πιέσεις 250 και 650 MPa να δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα. Συνοψίζοντας, παρατηρήθηκε αύξηση στην απόδοση σε στερεά, στην εκλεκτικότητα και στο ολικό φαινολικό περιεχόμενο των εκχυλισμάτων έπειτα από επεξεργασία των δειγμάτων με Υπερυψηλή Πίεση σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μη επεξεργασμένα δείγματα. Ωστόσο, συγκρίνοντας τις δύο μεθόδους μεταξύ τους, η τεχνολογία Υ.Π δεν αποδείχτηκε αποδοτική, καθώς η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης υποβοηθούμενης με Υ.Π μπορεί να επιτευχθεί και με συμβατική εκχύλιση σε μόλις 10 – 20 min.

Η συμβατική εκχύλιση τσίπουρου τομάτας έγινε σε αναλογίες στερεού-υγρού 1:30 και 1:10 g/mL, με διαλύτες αιθανόλη, εξάνιο, ακετόνη και οξικό αιθυλεστέρα για 24 h και προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα των εκχυλισμάτων σε ολικά καροτενοειδή (mg καροτενοειδών / kg ξηρού υλικού). Αρχικά, παρατηρήθηκε ότι η εκχύλιση είναι ταχεία, με το 65% των καροτενοειδών να παραλαμβάνεται στις πρώτες 2 h. Ωστόσο, τα βιοδραστικά συστατικά συνέχιζαν να εκχυλίζονται με αργό ρυθμό μέχρι τις 24 h, αυξάνοντας σημαντικά την συγκέντρωση. Η αναλογία στερεού-υγρού δεν είχε σημαντική επίδραση στην απόδοση της διεργασίας ($P > 0,05$), επομένως

μπορούν να χρησιμοποιηθούν μικρότεροι όγκοι διαλύτη, κάνοντας την διεργασία πιο οικονομικά συμφέρουσα. Επιπλέον, ο οξικός αιθυλεστέρας είχε την καλύτερη εκχυλιστική ικανότητα, με μέγιστη συγκέντρωση τα 547 mg καρροτενοειδών/ kg ξηρού υλικού, η οποία επιτεύχθηκε σε αναλογία 1:10 g/mL έπειτα από 24 h εκχύλισης. Ακολούθησε μελέτη της επίδρασης της επεξεργασίας του τσίπουρου τομάτας με Υπερυψηλή Πίεση στην εκχύλιση καρροτενοειδών, σε πιέσεις 250, 450 και 650 MPa, σε αναλογίες 1:30, 1:10 και 1:5 g/mL και για τους διαλύτες που προαναφέρθηκαν. Αρχικά, δοκιμάστηκε συμπίεση των δειγμάτων σε πίεση 250 MPa, σε αναλογία στερεού υγρού 1:10 g/mL, με χρήση οξικού αιθυλεστέρα για 0, 10 και 20 min και διαπιστώθηκε ότι ο χρόνος επεξεργασίας με Υ.Π δεν είχε θετική επίδραση στην απόδοση της εκχύλισης, γι' αυτό τα υπόλοιπα δείγματα συμπίεστηκαν μόνο για χρόνο 0 min. Παρατηρήθηκε ότι με χρήση οξικού αιθυλεστέρα παραλήφθηκε μεγαλύτερη συγκέντρωση καρροτενοειδών, με μέγιστη τιμή ίση με $93,6 \pm 6,1$ mg καρροτενοειδών/ kg ξηρού υλικού (απόδοση 11,7%). Η αναλογία στερεού-υγρού 1:30 g/mL παρουσίασε τις υψηλότερες τιμές ολικών καρροτενοειδών και η επίδραση της πίεσης δεν παρουσίασε κάποια συγκεκριμένη τάση, με τις πιέσεις 250 και 650 MPa να δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε συμπίεση στα 650 MPa του τσίπουρου τομάτας με διαλύτη οξικό αιθυλεστέρα σε αναλογίες 1:10 και 1:5 g/mL και έπειτα ακολούθησε εκχύλιση υπό ανάδευση για 24 h. Διαπιστώθηκε ότι λόγω της συνέχειας της εκχύλισης λαμβάνονται περισσότερα καρροτενοειδή, φτάνοντας τα 257,6 mg καρροτενοειδών/ kg ξηρού υλικού (απόδοση 32,3%), έπειτα από 24 h εκχύλισης. Συνοψίζοντας, παρατηρήθηκε μικρή αύξηση στην περιεκτικότητα σε ολικά καρροτενοειδή στα εκχυλίσματα έπειτα από επεξεργασία των δειγμάτων με Υπερυψηλή Πίεση σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μη επεξεργασμένα δείγματα. Τέλος, δεν έγινε σύγκριση της συμβατικής και της υποβοηθούμενης από Υπερυψηλή Πίεση εκχύλισης, καθώς το παραπροϊόν είχε υποβαθμιστεί σε μεγάλο βαθμό κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων της δεύτερης μεθόδου, παρόλο που είχε αποθηκευτεί υπό κενό στους -25° C.

Πραγματοποιήθηκε συμβατική εκχύλιση στερεού-υγρού σε παραπροϊόντα φιλετοποίησης λαβρακίου και διερευνήθηκαν η αναλογία στερεού-υγρού (1:30 και 1:10 g/mL), το είδος του διαλύτη (αιθανόλη, εξάνιο) και ο χρόνος εκχύλισης (0-60 min) ως προς την επίδραση τους στην παραλαβή λιπαρών οξέων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η αναλογία στερεού-υγρού δεν είχε σημαντική επίδραση ($P > 0,05$), σε αντίθεση με το είδος του διαλύτη, με το εξάνιο να εκχυλίζει το 95% των λιπαρών σε μόλις 20 min, ενώ η αιθανόλη το 37% έπειτα από 60 min εκχύλισης. Ακολούθησε μελέτη της επίδρασης της επεξεργασίας των παραπροϊόντων ψαριού με Υπερυψηλή Πίεση στην εκχύλιση λιπαρών οξέων, σε πιέσεις 250, 450 και 650 MPa, στις αναλογίες και τους διαλύτες που προαναφέρθηκαν. Όπως και στην συμβατική εκχύλιση, το εξάνιο παρουσιάζει την καλύτερη εκχυλιστική ικανότητα και η αναλογία στερεού-υγρού έχει σημαντική επίδραση στην εκχύλιση των λιπαρών οξέων ($P < 0,05$) με την αναλογία 1:30 g/mL να

παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα. Ωστόσο, η επεξεργασία με Υπερυψηλή Πίεση έχει θετική επίδραση μόνο σε διαλύτες με χαμηλή εκχυλιστική ικανότητα, όπως είναι η αιθανόλη, η οποία όμως ήταν αμελητέα. Συγκρίνοντας τις δύο μεθόδους συμπεραίνεται ότι η Υπερυψηλή Πίεση δεν έχει θετική επίδραση στην εκχύλιση λιπαρών οξέων από παραπροϊόντα φιλετοποίησης ψαριού. Στην περίπτωση του εξανίου παρατηρείται ότι τα συμπιεσμένα δείγματα δίνουν χειρότερα αποτελέσματα ακόμα και από τα αντίστοιχα μη επεξεργασμένα. Τα δείγματα με διαλύτη αιθανόλη παρουσιάζουν αυξημένη απόδοση έπειτα από επεξεργασία με Υπερυψηλή Πίεση. Ωστόσο, η μέγιστη απόδοση αυτών των δειγμάτων υπολογίστηκε 32,7%, η οποία επιτυγχάνεται και με 30 min συμβατικής εκχύλισης υπό ανάδευση.

Συμπερασματικά, η επεξεργασία των παραπροϊόντων με Υπερυψηλή Πίεση είχε διαφορετική επίδραση σε κάθε παραπροϊόν. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, στα παραπροϊόντα ελιάς και τομάτας, τα επεξεργασμένα δείγματα παρουσίαζαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις φαινολικών ενώσεων ανά g ξηρού υλικού και καροτενοειδών ανά kg ξηρού υλικού, αντίστοιχα, σε σχέση με τα μη επεξεργασμένα δείγματα, ενώ στην περίπτωση των παραπροϊόντων ψαριού η επεξεργασία με Υπερυψηλή Πίεση είχε θετική επίδραση μόνο σε διαλύτες με χαμηλή εκχυλιστικότητα, όπως είναι η αιθανόλη, η οποία όμως ήταν αμελητέα. Συγκριτικά με τη συμβατική εκχύλιση, η επεξεργασία με Υπερυψηλή Πίεση δεν αποδείχτηκε αποδοτική για κανένα από τα παραπροϊόντα που μελετήθηκαν και με τον τρόπο που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα.

Ως συνέχεια της παρούσας έρευνας κρίνεται ενδιαφέρον να γίνει ταυτοποίηση και χαρακτηρισμός των βιοδραστικών ενώσεων που εκχυλίστηκαν και με τις δύο μεθόδους. Επιπλέον, θα μπορούσε να γίνει περαιτέρω διερεύνηση των συνθηκών εκχύλισης, όπως για παράδειγμα χρήση διαφορετικών διαλυτών, διεύρυνση του εύρους των αναλογιών στερεού-υγρού ή συμπίεση των δειγμάτων σε μεγαλύτερες πιέσεις για περισσότερο χρόνο. Τέλος, θα μπορούσαν να δοκιμαστούν οι συνθήκες που μελετήθηκαν σε παραπροϊόντα τροφίμων, τα οποία περιέχουν παρόμοιες βιοδραστικές ενώσεις ή να εκχυλιστούν από τα παραπροϊόντα που αξιοποιήθηκαν άλλα συστατικά, όπως πρωτεΐνες και σάκχαρα.

RECOVERY OF BIOACTIVE COMPOUNDS FROM FOOD PROCESSING BY-PRODUCTS ASSISTED BY NOVEL TECHNOLOGIES: HIGH PRESSURE

ABSTRACT

The increased demands of society for food, due to the growth of the population and changes in dietary habits, lead to the accumulation of organic by-products from both the agricultural sector and the food industries, which have a significant impact on both the economy and the environment. However, many of these by-products are sources of bioactive compounds, characterized by anti-inflammatory, antioxidant, and antimicrobial properties. For this reason, it is of great interest to develop processes for the recovery of these components. The most established method is the conventional solid-liquid extraction, but this process has disadvantages as it can be time-consuming, expensive, and requires large volumes of solvent. Therefore, the development of new methods for the valorization of by-products is particularly important for their reuse with a lower ecological footprint. High-Pressure (HP) Processing is a non-thermal process which causes disruption of the cell walls using pressures ranging from 100 to 1000 MPa. The main target of High Pressure-assisted extraction is to reduce the extraction time, increase the yield, and reduce the volume of solvent used, making the process more economical and environmentally friendly.

In the context of this thesis, the extraction of bioactive compounds through conventional extraction and HP-assisted extraction from by-products of the agro-food and aquaculture industry was investigated. Specifically, olive (olive pomace), tomato (tomato pomace), and fish filleting by-products were used as raw materials. The aim of the study was to determine the optimal conditions for HP-assisted extraction and compare it with conventional extraction methods. In the case of olive pomace, the selection of optimal conditions was based on the phenolic content of the extract, the antioxidant activity of the bioactive components and the selectivity of the extraction for phenolic compounds. In the case of tomato pomace, the selection of optimal conditions was based on the yield and selectivity of the extracts for total carotenoids. In the case of fish filleting by-products, the selection of optimal conditions was based on the yield of lipid extraction.

Conventional solid-liquid extraction was performed to obtain phenolic compounds from olive pomace, and the following parameters were

investigated: solid-liquid ratio (1:30, 1:10, and 1:5 g/mL), solvent composition (0%-100% MeOH), and extraction time (0-24 h). Furthermore, the extraction yield in solids, total phenolic content, and antioxidant activity of the extracts were determined. Results indicated that the optimal recovery of phenolic compounds was achieved when using a 60% v/v methanol solvent, with a maximum concentration of 16.7 ± 0.14 mg GAE/g dry material (yield of 89%). Additionally, this solvent exhibited the highest selectivity (9% of the dry weight of the extract), while pure methanol and deionized water exhibited the lowest selectivity (4%). Finally, the extraction of bioactive components was rapid, with the highest yields achieved within 30 min, and according to statistical analysis, the investigated ratios had no significant effect on the extraction of phenolic compounds ($P > 0.05$). An increase in the solid-liquid ratio was associated with a decrease of the antioxidant capacity of the extracts. Afterwards, the effect of HP on the extraction of phenolic compounds from olive pomace was studied at pressures of 250, 450, and 650 MPa, using the previously mentioned solvent compositions and solid-liquid ratios. The objective was to investigate whether and in which degree cell disruption of olive pomace could lead to an increase in the extraction yield. Initially, processing time at 250 MPa had no positive effect on the extraction yield, so the remaining samples were compressed for only for the time required to pressure build-up. It was observed that using 40% v/v methanol solvent resulted in the highest concentration of total phenolic content, with a maximum value of 10.1 ± 1.3 mg GAE/g dry material (yield of 54%), and that the 60% w/w methanol solvent exhibited the best selective capacity. Moreover, the solid-liquid ratio of 1:10 g/mL showed the highest total phenolic content values, and the pressure applied did not show a specific trend, with the best results obtained when using pressures of 250 and 650 MPa. In summary, an increase in the yield of solids, selectivity, and total phenolic content of the extracts was observed after processing the samples with High-Pressure (HP) as compared to the corresponding unprocessed samples. However, when comparing the two methods, HP technology did not seem to be efficient, as the maximum extraction yield with HP-assisted extraction can be also achieved after 20 min of conventional extraction.

Conventional extraction of tomato pomace was carried out at solid-liquid ratios of 1:30 and 1:10 g/mL, using ethanol, hexane, acetone, and ethyl acetate as solvents for 24 h, and the content of carotenoids in the extracts was determined (mg carotenoids/kg dry material). Initially, it was observed that the extraction was fast, with 65% of the carotenoids being recovered in the first 2 h. However, the bioactive compounds continued to be extracted with slow rate until 24 h, significantly increasing the concentration. The solid-liquid ratio did not have a significant effect on the process yield ($P > 0.05$), thus allowing the use of smaller solvent volumes, making the process more economically feasible. Additionally, ethyl acetate exhibited the highest extraction capacity, with a maximum concentration of 547 mg

carotenoids/kg dry material achieved at a ratio of 1:10 g/mL after 24 h of extraction. Subsequently, a study of the effect of HP on the extraction of carotenoids from tomato pomace was performed at pressures of 250, 450, and 650 MPa, with solid-liquid ratios of 1:30, 1:10, and 1:5 g/mL, using the solvents mentioned above. Initially, compression of the samples was tested at 250 MPa, at a solid-liquid ratio of 1:10 g/mL, using ethyl acetate for 0, 10, and 20 min, and it was found that the processing time had no positive effect on the extraction yield. Therefore, the remaining samples were compressed for the time required to pressure build-up. It was observed that using ethyl acetate resulted in the highest concentration of carotenoids, with a maximum value of 93.6 ± 6.1 mg carotenoids/kg dry material (yield 11.7%). The solid-liquid ratio of 1:30 g/mL presented the highest total carotenoid values, and the pressure effect did not show a specific trend, with the best results obtained for pressures of 250 and 650 MPa. Furthermore, compression at 650 MPa of tomato pomace with ethyl acetate at ratios of 1:10 and 1:5 g/mL was performed, followed by extraction under agitation for 24 h. It was found that due to the continuous extraction, higher amounts of carotenoids were obtained, reaching 257.6 mg carotenoids/kg dry material (yield 32.3%) after 24 h of extraction. In summary, a slight increase in the total carotenoid content in the extracts was observed after HP processing compared to the corresponding non-processed samples. Finally, no comparison was made between conventional and High-Pressure Assisted extraction, as the by-product had been significantly degraded during storage, despite packed in vacuum at -25°C .

Conventional solid-liquid extraction was performed on by-products of sea bass filleting, and the effect of solid-liquid ratio (1:30 and 1:10 g/mL), solvent type (ethanol, hexane), and extraction time (0-60 min) on the extraction of fatty acids was investigated. According to the results, the solid-liquid ratio had no significant effect ($P > 0.05$), unlike the solvent type, with hexane extracting 95% of the fatty acids in just 20 min, while ethanol extracted 37% after 60 min. A study of the effect of HP of fish by-products on the extraction of fatty acids was conducted at pressures of 250, 450, and 650 MPa, with the same ratios and solvents as mentioned earlier. Similar to conventional extraction, hexane exhibited the best extraction capacity, and the solid-liquid ratio had a significant effect on the extraction of fatty acids ($P < 0.05$), with the 1:30 g/mL ratio exhibiting the best yield. However, HP treatment had a positive effect only on solvents with low extractability, such as ethanol, which was, however, negligible. Comparing the two methods, it is concluded that HP does not have a positive effect on the extraction of fatty acids from fish filleting by-products. In the case of hexane, it is observed that the samples after HP yield lower bioactive compounds than the corresponding untreated ones. Samples with ethanol as a solvent show increased yield after HP. However, the maximum yield of these samples was calculated as 32.7%, which can also be achieved after 30 min of conventional extraction under agitation.

In conclusion, the HP processing of by-products exhibited different effect on each by-product. According to the results, in the case of olive and tomato pomace, the HP processed samples showed higher concentrations of phenolic compounds per gram of dry material and carotenoids per kilogram of dry material , respectively, compared to that of HP untreated samples. However, in the case of fish by-products, HP had a positive effect only on solvents with low extractability, such as ethanol. In comparison to conventional extraction, HP treatment was not found to be efficient for the by-products studied, based on the way the experiments were conducted.

As a follow-up to this study, it is of interest to identify and characterize the bioactive compounds extracted using both methods. Moreover, further investigation could be conducted on the extraction conditions, such as using different solvents, expanding the range of solid-liquid ratios, or compressing the samples at higher pressures for longer time. Finally, the conditions studied could be tested on food by-products with similar bioactive compounds or extracted from the by-products that utilized other components, such as proteins and sugars.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iii
ABSTRACT	vii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	xi
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ	xvii
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ	xix
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	xxi
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ	3
1.1 ΕΛΙΑ	3
1.1.1 ΚΑΡΠΟΣ ΕΛΙΑΣ	3
1.1.2 ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΛΙΑΣ	5
1.1.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΕΛΙΑΣ	6
1.1.4 ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ	6
1.1.5 ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ	8
1.1.6 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΑΣ	10
1.2 ΤΟΜΑΤΑ	11
1.2.1 Ο ΚΑΡΠΟΣ ΤΙΣ ΤΟΜΑΤΑΣ	11
1.2.2 ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΜΑΤΑΣ	13
1.2.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΜΑΤΑΣ	14
1.2.4 ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΟΜΑΤΑΣ	16
1.2.5 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	18
1.3 ΙΧΘΥΗΡΑ	19
1.3.1 ΓΕΝΙΚΑ	19
1.3.2 ΛΑΒΡΑΚΙ	20
1.3.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΨΑΡΙΩΝ	21
1.3.4 ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΙΧΘΥΗΡΩΝ	22
1.3.5 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΣΥΜΒΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ	27
2.1 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	27
2.2 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΣΤΕΡΕΟΥ-ΥΓΡΟΥ	27

2.2.1	ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ	28
2.2.2	ΕΚΧΥΛΙΣΗ SOXHLET	29
2.2.3	ΔΙΗΘΗΣΗ - ΕΞΙΚΜΑΣΗ	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ		33
3.1	ΚΑΙΝΟΤΟΜΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	33
3.1.1	ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗ ΑΠΟ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ	33
3.1.2	ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΑ ΡΕΥΣΤΑ	34
3.1.3	ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗ ΑΠΟ ΠΑΛΜΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΠΕΔΙΑ.....	35
3.2	ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ.....	36
3.2.1	ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	36
3.2.2	ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ	37
3.2.3	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	39
3.2.4	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΣΕ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ, ΕΝΖΥΜΑ ΚΑΙ ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	40
3.2.5	ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ	41
3.2.6	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ .	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗ ΜΕ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗ ΠΙΕΣΗ		47
4.1	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΣΤΗΝ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΟΥΣΙΩΝ ΑΠΟ ΤΡΟΦΙΜΑ	47
4.2	ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ – ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ		53
5.1	ΣΚΟΠΟΣ	53
5.2	ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	54
5.2.1	ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ.....	54
5.2.2	ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	55
5.2.3	ΜΟΝΑΔΑ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ	55
5.3	ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ	57
5.3.1	ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ.....	57
5.3.1.1	ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ	57
5.3.1.2	ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΩΝ ΑΠΟ ΤΣΙΠΟΥΡΟ ΤΟΜΑΤΑΣ	58
5.3.1.3	ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΑΠΟ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΦΙΛΕΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΨΑΡΙΟΥ	59

5.3.2	ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΜΕ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗ ΑΠΟ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗ ΠΙΕΣΗ	59
5.3.2.1	ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ	59
5.3.2.2	ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΩΝ ΑΠΟ ΤΣΙΠΟΥΡΟ ΤΟΜΑΤΑΣ	60
5.3.2.3	ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΑΠΟ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΦΙΛΕΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΨΑΡΙΟΥ	62
5.4	ΜΕΘΟΔΟΙ – ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ - ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	63
5.4.1	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ (TRC) ΤΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ FOLIN-CIOCALTEU	63
5.4.2	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ ΜΕ DRRH.....	64
5.4.3	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΤΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ - ΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	66
5.4.4	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΟΛΙΚΑ ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΗ ΤΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΤΣΙΠΟΥΡΟ ΤΟΜΑΤΑΣ	66
5.4.5	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΣΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΦΙΛΕΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΨΑΡΙΟΥ	67
5.5	ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	69
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ & ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ..		71
6.1	ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ	71
6.1.1	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΚΑΙ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΣΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ	71
6.1.1.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ-ΥΓΡΟΥ.....	72
6.1.1.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ ΣΕ ΜΕΘΑΝΟΛΗ.....	74
6.1.1.3	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ	79
6.1.1.4	ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ	80
6.1.2	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΚΑΙ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΣΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗΣ ΜΕ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗ ΠΙΕΣΗ... ..	80
6.1.2.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗ ΠΙΕΣΗ.....	80
6.1.2.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ-ΥΓΡΟΥ.....	81
6.1.2.3	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ ΣΕ ΜΕΘΑΝΟΛΗ.....	84

6.1.2.4	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΗΣ ΠΙΕΣΗΣ	86
6.1.2.5	ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ	86
6.1.3	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗΣ ΜΕ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗ ΠΙΕΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΕΛΙΑΣ	86
6.2	ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΩΝ ΑΠΟ ΤΣΙΠΟΥΡΟ ΤΟΜΑΤΑΣ	87
6.2.1	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΩΝ ΣΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ	87
6.2.1.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ-ΥΓΡΟΥ.....	87
6.2.1.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΕΙΔΟΥΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ	88
6.2.1.3	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ	90
6.2.1.4	ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ	90
6.2.2	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΩΝ ΣΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗΣ ΜΕ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗ ΠΙΕΣΗ... ..	91
6.2.2.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗ ΠΙΕΣΗ.....	91
6.2.2.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ-ΥΓΡΟΥ.....	92
6.2.2.3	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΕΙΔΟΥΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ	92
6.2.2.4	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΗΣ ΠΙΕΣΗΣ	94
6.2.2.5	ΣΥΜΠΙΕΣΗ ΣΤΑ 650 MPa ΚΑΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΠΟ ΑΝΑΔΕΥΣΗ	94
6.2.2.6	ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ	96
6.2.3	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗΣ ΜΕ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗ ΠΙΕΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΤΟΜΑΤΑΣ	96
6.3	ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΑΠΟ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΦΙΛΕΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΛΑΒΡΑΚΙΟΥ	96
6.3.1	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΣΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ	96
6.3.1.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ-ΥΓΡΟΥ.....	97
6.3.1.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΕΙΔΟΥΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ	98
6.3.1.3	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ	98
6.3.1.4	ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ	99
6.3.2	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΣΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗΣ ΜΕ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗ ΠΙΕΣΗ... ..	99
6.3.3	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗΣ ΜΕ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗ ΠΙΕΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΦΙΛΕΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΨΑΡΙΟΥ.....	100

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	101
7.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	101
7.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	104
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	107

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1. Τα μέρη του καρπού της ελιάς.....	3
Εικόνα 1.2. Ωρίμανση του καρπού της ελιάς.....	4
Εικόνα 1.3. Τυπική διάταξη ελαιουργείου.....	6
Εικόνα 1.4. Παραπροϊόντα επεξεργασίας ελιάς - Ελαιοπυρήνας.....	8
Εικόνα 1.5. Στάδια ωρίμανσης της τομάτας.....	12
Εικόνα 1.6. Μορφολογία του καρπού της τομάτας.....	12
Εικόνα 1.7. Μοριακή δομή λυκοπενίου.....	14
Εικόνα 1.8. Διάγραμμα ροής της επεξεργασίας της τομάτας.....	16
Εικόνα 1.9. Παραπροϊόν βιομηχανίας τομάτας - Τσίπουρο τομάτας.....	17
Εικόνα 1.10. Λαβράκι.....	20
Εικόνα 1.11. Τα σημαντικότερα παραπροϊόντα ψαριού και οι κύριες ενώσεις που μπορούν να ληφθούν από αυτά.....	23
Εικόνα 1.12. Αξιοποίηση παραπροϊόντων ψαριών.....	24
Εικόνα 2.1. Σχηματική απεικόνιση συμβατικής εκχύλισης.....	29
Εικόνα 2.2. Συσκευή απόσταξης εκχύλισης Soxhlet.....	30
Εικόνα 2.3. Συσκευή εξίκμασης.....	31
Εικόνα 3.1. Επεξεργασία με Υπερυψηλή Πίεση.....	39
Εικόνα 3.2. Κυτταρικές δομές μη επεξεργασμένων και επεξεργασμένων στα 500 MPa για 30 min a) μη επεξεργασμένο E. coli, a') επεξεργασμένο E. coli, b) μη επεξεργασμένο S. Aureus, b') επεξεργασμένο S. Aureus (Huang et al., 2014).....	40
Εικόνα 3.3. Ο πρώτος εξοπλισμός επεξεργασίας τροφίμων με Υπερυψηλή Πίεση.....	42
Εικόνα 3.4. Εξέλιξη του μεγέθους και του όγκου εξοπλισμού της Υπερυψηλής Πίεσης τα τελευταία 23 χρόνια.....	43
Εικόνα 5.1. α) Παραπροϊόν τομάτας – Τσίπουρο τομάτας β) Παραπροϊόν ελιάς –Ελαιοπυρήνας γ) Παραπροϊόν φιλετοποίησης λαβρακίου.....	54
Εικόνα 5.2. α) Μονάδα Υπερυψηλής Πίεσης β) Μεγάλο δοχείο πιέσεως γ) Η συστοιχία των 6 μικρών δοχείων πιέσεως.....	56
Εικόνα 5.3. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας της συμβατικής εκχύλισης φαινολικών ενώσεων από ελαιοπυρήνα.....	57
Εικόνα 5.4. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας της συμβατικής εκχύλισης καροτενοειδών από τσίπουρο τομάτας.....	58
Εικόνα 5.5. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας της συμβατικής εκχύλισης λιπαρών οξέων από παραπροϊόντα φιλετοποίησης λαβρακίου.....	59
Εικόνα 5.6. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας της εκχύλισης φαινολικών ενώσεων από ελαιοπυρήνα υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση.....	60

Εικόνα 5.7. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας της εκχύλισης καροτενοειδών από τσίπουρο τομάτας υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση	61
Εικόνα 5.8. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας της εκχύλισης λιπαρών οξέων από παραπροϊόντα φιλετοποίησης λαβρακιού υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση.....	62
Εικόνα 5.9. Αντίδραση του γαλλικού οξέος με το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu μέσω μηχανισμού μεταφοράς ενός e-.....	63
Εικόνα 5.10. Πλάκα μικροτιτλοδότησης.....	67
Εικόνα 5.11. Φασματοφωτόμετρο BMG Labtech SPECTROstar Nano	68
Εικόνα 6.1. Εκχυλίσματα ελαιοπυρήνα από εκχύλιση υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση σε αναλογία στερεού-υγρού 1:10 g/mL και πίεση 250 MPa	85
Εικόνα 6.2. Εκχυλίσματα τσίπουρου τομάτας έπειτα από συμβατική εκχύλιση σε αναλογία στερεού-υγρού 1:30 g/mL και χρόνο εκχύλισης 30 min	89
Εικόνα 6.3. Εκχυλίσματα τσίπουρου τομάτας έπειτα από εκχύλιση υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση σε αναλογία στερεού-υγρού 1:10 g/mL και πίεση 450 MPa.....	94

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Χημική σύσταση του καρπού της ελιάς (Πηγή: Γιακουμή & Καρβούνη, 2017).....	4
Πίνακας 1.2: Κύρια φαινολικά συστατικά ελαιοπυρήνα. (Πηγή: Ανδρέου, 2020).....	9
Πίνακας 1.3: Δράση και μοριακή δομή ορισμένων φαινολικών ενώσεων....	9
Πίνακας 1.4: Συστατικά σύνθεσης της τομάτας (Πηγή: Ali et al., 2021) ..	13
Πίνακας 1.5: Συγκέντρωση καροτενοειδών ενώσεων στον καρπό της τομάτας (Πηγή: Ανδρέου, 2020)	14
Πίνακας 1.6: Σύσταση παραπροϊόντων τομάτας (Πηγή: Azabou et al., 2020, Szabo et al., 2021)	17
Πίνακας 1.7: Σύσταση παραπροϊόντων λαβρακίου (Πηγή: Munekata et al., 2020).....	22
Πίνακας 2.1: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συμβατικής εκχύλισης (Πηγή: Rasul, 2018)	29
Πίνακας 2.2: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα εκχύλισης Soxhlet (Πηγή: Rasul, 2018)	30
Πίνακας 2.3: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα εξίκμασης (Πηγή: Rasul, 2018).....	31
Πίνακας 3.1: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνολογίας Υπερυψηλής Πίεσης.....	45
Πίνακας 4.1: Ανασκόπηση βιβλιογραφίας με μελέτες που αφορούν τη χρήση της τεχνολογίας Υπερυψηλής Πίεσης για εκχύλιση συστατικών από φυτικούς και ζωικούς ιστούς.....	50
Πίνακας 6.1: Οι μέγιστες συγκεντρώσεις ολικού φαινολικού περιεχομένου συμβατικής εκχύλισης ελαιοπυρήνα που προσδιορίστηκαν για κάθε διαλύτη.	77
Πίνακας 6.2: Μέγιστες τιμές αντιοξειδωτικής ικανότητας εκχυλισμάτων συμβατικής εκχύλισης ελαιοπυρήνα για κάθε διαλύτη.	78
Πίνακας 6.3: Αποδόσεις ολικού φαινολικού περιεχομένου των εκχυλισμάτων συμβατικής εκχύλισης.	79
Πίνακας 6.4: Μέγιστες συγκεντρώσεις ολικού φαινολικού περιεχομένου των επεξεργασμένων με Υπερυψηλή Πίεση δειγμάτων.....	84
Πίνακας 6.5: Μέγιστες συγκεντρώσεις ολικών καροτενοειδών των εκχυλισμάτων συμβατικής εκχύλισης τσίπουρου τομάτας για κάθε διαλύτη.	89
Πίνακας 6.6: Αποδόσεις της περιεκτικότητας σε ολικά καροτενοειδή των εκχυλισμάτων συμβατικής εκχύλισης ως προς τη μέγιστη συγκέντρωση που προσδιορίστηκε για κάθε διαλύτη.	90
Πίνακας 6.7: Μέγιστες συγκεντρώσεις ολικών καροτενοειδών των επεξεργασμένων με Υπερυψηλή Πίεση δειγμάτων.....	93
Πίνακας 6.8: Συγκέντρωση ολικών καροτενοειδών έπειτα από επεξεργασία με Υ.Π και εκχύλιση υπό ανάδευση.	95

Πίνακας 6.9: Αποδόσεις (%) της συμβατικής εκχύλισης λιπαρών οξέων στις συνθήκες που εξετάστηκαν ως προς την μέγιστη περιεκτικότητα λαδιού που προσδιορίστηκε.	98
Πίνακας 6.10: Αποδόσεις (%) εκχύλισης λιπαρών οξέων υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή πίεση στις συνθήκες που εξετάστηκαν ως προς την μέγιστη περιεκτικότητα λαδιού που προσδιορίστηκε.	100
Πίνακας 7.1: Βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης υποβοηθούμενης με Υπερυψηλή Πίεση για κάθε διαλύτη και παραπροϊόν.....	103

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

- Διάγραμμα 5.1. Καμπύλη αναφοράς της μεθόδου Follin-Ciocalteu για τον προσδιορισμό του ολικού φαινολικού φορτίου. 64
- Διάγραμμα 5.2. Καμπύλη αναφοράς της μεθόδου DPPH για τον προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής ικανότητας των εκχυλισμάτων. 65
- Διάγραμμα 5.3. Καμπύλη αναφοράς της μεθόδου Σουλφο-φωσφο-βανιλίνης για τον προσδιορισμό των ολικών λιπαρών..... 68
- Διάγραμμα 6.1. Χρονική εξέλιξη της συμβατικής εκχύλισης των ολικών φαινολικών ενώσεων (mg GAE/ g ξηρού υλικού) από ελαιοπυρήνα σε αναλογίες 1:30, 1:10 και 1:5 g/mL με χρήση διαλύτη **α)** 0% v/v, **β)** 20% v/v, **γ)** 40% v/v, **δ)** 60% v/v και **ε)** 100% v/v σε μεθανόλη.....72
- Διάγραμμα 6.2. Χρονική εξέλιξη της αντιοξειδωτικής δράσης (mg GAE/ g ξηρού υλικού) των εκχυλισμάτων της συμβατικής εκχύλισης του ελαιοπυρήνα σε αναλογίες 1:30, 1:10 και 1:5 g/mL με χρήση διαλύτη **α)** 0% v/v, **β)** 20% v/v, **γ)** 40% v/v, **δ)** 60% v/v και **ε)** 100% v/v σε μεθανόλη.... 73
- Διάγραμμα 6.3. Απόδοση (%) σε στερεά και εκλεκτικότητα (mg GAE/g στερεού βάρους) της συμβατικής εκχύλισης ελαιοπυρήνα συναρτήσει του χρόνου για αναλογίες στερεού-υγρού **α),β)** 1:30 g/mL, **γ),δ)** 1:10 g/mL και **ε),στ)** 1:5 g/mL. 75
- Διάγραμμα 6.4. Χρονική εξέλιξη της συμβατικής εκχύλισης των ολικών φαινολικών ενώσεων (mg GAE/ g ξηρού υλικού) του ελαιοπυρήνα σε αναλογίες στερεού - υγρού **α)** 1:30 g/mL, **β)** 1:10 g/mL και **γ)** 1:5 g/mL. 76
- Διάγραμμα 6.5. Χρονική εξέλιξη της αντιοξειδωτικής ικανότητας των εκχυλισμάτων της συμβατικής εκχύλισης του ελαιοπυρήνα σε αναλογίες στερεού - υγρού **α)** 1:30 g/mL, **β)** 1:10 g/mL και **γ)** 1:5 g/mL. 78
- Διάγραμμα 6.6. Ολικό φαινολικό περιεχόμενο των εκχυλισμάτων από επεξεργασία ελαιοπυρήνα με Υπερυψηλή Πίεση στα 250 MPa για χρόνο συμπίεσης 0, 5, 10, 20 min..... 81
- Διάγραμμα 6.7. **α)** Εκλεκτικότητα (mg GAE/g στερεού βάρους) και **β)** απόδοση (%) σε στερεά της εκχύλισης ελαιοπυρήνα υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση..... 82
- Διάγραμμα 6.8. Ολικό φαινολικό περιεχόμενο των εκχυλισμάτων από επεξεργασία ελαιοπυρήνα με Υπερυψηλή Πίεση (250, 450 και 650 MPa) με χρήση διαλύτη **α)** 0% v/v, **β)** 20% v/v, **γ)** 40% v/v και **δ)** 60% v/v σε μεθανόλη. 82
- Διάγραμμα 6.9. Αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων από επεξεργασία ελαιοπυρήνα με Υπερυψηλή Πίεση (250, 450

	και 650 MPa) με χρήση διαλύτη α) 0% v/v, β) 20% v/v, γ) 40% v/v και δ) 60% v/v σε μεθανόλη.	83
Διάγραμμα 6.10.	Σύγκριση της εκχυλισιμότητας των διαλυτών ως προς το ολικό φαινολικό περιεχόμενο των επεξεργασμένων με Υπερυψηλή Πίεση δειγμάτων ελαιοπυρήνα.	84
Διάγραμμα 6.11.	Σύγκριση της αντιοξειδωτικής ικανότητας των εκχυλισμάτων από επεξεργασία ελαιοπυρήνα με Υπερυψηλή Πίεση.	85
Διάγραμμα 6.12.	Χρονική εξέλιξη της συμβατικής εκχύλισης των ολικών καροτενοειδών (mg καροτενοειδή/ kg ξηρού υλικού) από το τσίπουρο τομάτας σε αναλογίες 1:30 και 1:10 g/mL με χρήση α) αιθανόλης, β) εξανίου, γ) ακετόνης και δ) οξικού αιθυλεστέρα.	87
Διάγραμμα 6.13.	Χρονική εξέλιξη της συμβατικής εκχύλισης ολικών καροτενοειδών από τσίπουρο τομάτας σε αναλογίες στερεού υγρού α),β) 1:30 g/mL και γ),δ) 1:10 g/mL μέχρι τις 24 ώρες (πάνω) και μέχρι τις 2 ώρες (κάτω).	88
Διάγραμμα 6.14.	Συγκέντρωση καροτενοειδών των εκχυλισμάτων τσίπουρου τομάτας με διαλύτη οξικό αιθυλεστέρα, σε αναλογία 1:10 g/mL, για πίεση 250 MPa και χρόνο συμπίεσης 0, 10, 20 min.	91
Διάγραμμα 6.15.	Συγκέντρωση ολικών καροτενοειδών των εκχυλισμάτων από επεξεργασία τσίπουρου τομάτας με Υπερυψηλή Πίεση (250, 450 και 650 MPa) με χρήση α) αιθανόλης, β) εξανίου, γ) ακετόνης και δ) οξικού αιθυλεστέρα.	92
Διάγραμμα 6.16.	Σύγκριση της εκχυλισιμότητας των διαλυτών ως προς τα ολικά καροτενοειδή των επεξεργασμένων με Υπερυψηλή Πίεση δειγμάτων τσίπουρου τομάτας.	93
Διάγραμμα 6.17.	Χρονική εξέλιξη της εκχύλισης των ολικών καροτενοειδών των εκχυλισμάτων τσίπουρου τομάτας με χρήση διαλύτη οξικού αιθυλεστέρα για τις αναλογίες στερεού-υγρού 1:10 και 1:5 g/mL, έπειτα από συμπίεση στα 650 MPa.	95
Διάγραμμα 6.18.	Χρονική εξέλιξη της συμβατικής εκχύλισης των λιπαρών οξέων από παραπροϊόντα ψαριού (mg λαδιού/ g ξηρού υλικού) με χρήση αιθανόλης και εξανίου.	97
Διάγραμμα 6.19.	Περιεκτικότητα σε λάδι των εκχυλισμάτων από επεξεργασία παραπροϊόντων φιλετοποίησης λαβρακίου με Υπερυψηλή Πίεση (250, 450 και 650 MPa) με χρήση αιθανόλης και εξανίου.	99

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο παγκόσμιος πληθυσμός ξεπέρασε τα 8 δισεκατομμύρια το 2023 και προβλέπεται να προσεγγίσει το 9,8 το 2050. Αυτό δημιουργεί τεράστια ζήτηση σε τρόφιμα και ενέργεια για την κάλυψη των αναγκών της κοινωνίας, η οποία σε συνδυασμό με την αργή πρόοδο και τις αναποτελεσματικές στρατηγικές διαχείρισης των απορριμμάτων οδηγεί στη συσσώρευση αποβλήτων από τρόφιμα. Η λανθασμένη διαχείριση αυτού του όγκου των αποβλήτων οδηγεί σε σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα (Ravindran & Jaiswal, 2016).

Αρχικά, τα απορρίμματα τροφίμων έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά, τα οποία βοηθούν στην αναπαραγωγή μικροοργανισμών που προκαλούν ασθένειες, με αποτέλεσμα να μολύνουν το έδαφος. Όταν τα απόβλητα τροφίμων καταλήγουν σε χωματερές, αποσυντίθενται υπό αναερόβιες συνθήκες και παράγουν μεθάνιο, το οποίο συμβάλει στην κλιματική αλλαγή, επιδεινώνοντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Επιπλέον, η ακατάλληλη απόρριψη των απορριμμάτων τροφίμων, όπως η απόρριψή τους σε υδάτινους αποδέκτες, μπορεί να οδηγήσει σε ρύπανση του νερού, επηρεάζοντας αρνητικά την υδρόβια ζωή. Τέλος, η σπατάλη τροφίμων συνεπάγεται τη σπατάλη περιορισμένων πόρων, όπως νερό, ενέργεια και γεωργικές εκτάσεις (Cakar et al., 2020).

Πέραν των προληπτικών μέτρων που μπορούν να ληφθούν για τη μείωση της παραγωγής των αποβλήτων αυτών, μπορούν επίσης να βρεθούν τρόποι αξιοποίησης των παραπροϊόντων των βιομηχανιών τροφίμων, τα οποία είναι πλούσια σε πολύτιμα συστατικά (Ravindran & Jaiswal, 2016). Τα τελευταία χρόνια, η εκχύλιση υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση έχει κερδίσει την προσοχή ως μια καινοτόμος τεχνολογία για τη διαχείριση των απορριμμάτων τροφίμων. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί τεχνικές επεξεργασίας υψηλής πίεσης για την εξαγωγή πολύτιμων συστατικών από τα απόβλητα τροφίμων, συμπεριλαμβανομένων βιοδραστικών ενώσεων, πρωτεϊνών και λιπιδίων. Αυτή η διαδικασία εξαγωγής μπορεί να ενισχύσει την ανάκτηση πολύτιμων ουσιών από παραπροϊόντα τροφίμων, ελαχιστοποιώντας έτσι την παραγωγή αποβλήτων και ταυτόχρονα μεγιστοποιώντας τη χρήση των παραπροϊόντων τους, δημιουργώντας προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας. Η εκχύλιση υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση προσφέρει ποικίλα πλεονεκτήματα, όπως υψηλότερη απόδοση εκχύλισης, διατήρηση των βιοδραστικών ενώσεων και μειωμένες περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε σύγκριση με τις παραδοσιακές μεθόδους εκχύλισης, λόγω της αύξησης της διαπερατότητας των ιστών που προκαλεί, ενισχύοντας τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και καθιστώντας την εφαρμογή της δυναμικά ελκυστική για τη βιομηχανία τροφίμων.

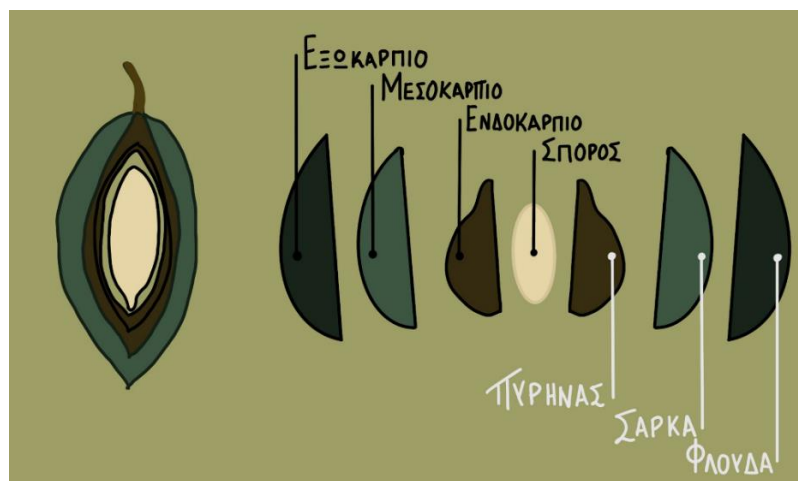
ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

1.1 ΕΛΙΑ

1.1.1 ΚΑΡΠΟΣ ΕΛΙΑΣ

Η ελιά (*Olea europaea*) είναι ένας καρπός αειθαλούς δέντρου, του ελαιόδεντρου, το οποίο αναπτύσσεται κυρίως στο εύκρατο κλίμα της Μεσογειακής λεκάνης (Rejano et al., 2010). Το γένος *Olea* περιλαμβάνει τουλάχιστον 30-35 είδη που ανήκουν στην οικογένεια *Oleaceae*. Οι καρποί ελιάς χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή ελαιόλαδου, το οποίο αποτελεί δημοφιλές συστατικό της Μεσογειακής διατροφής (Boskou et al., 2010).

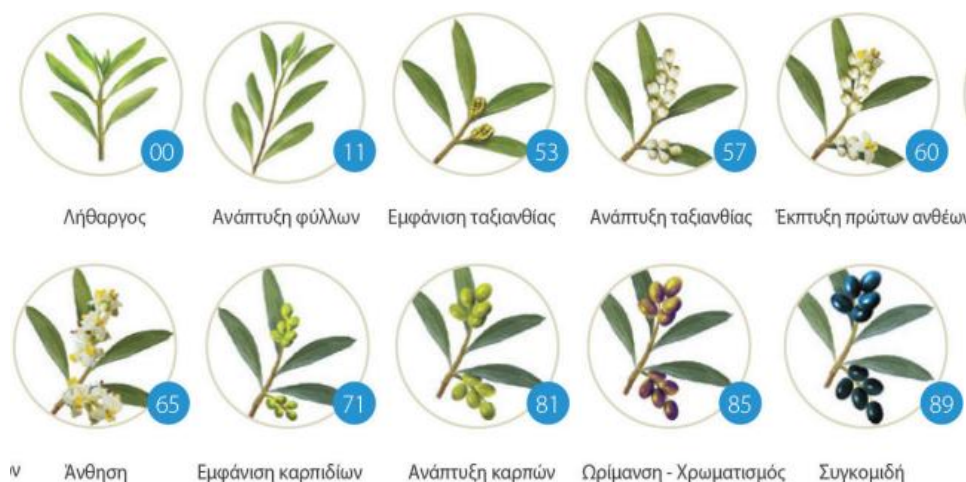
Η ελιά είναι μικρή δρύπη, σφαιρικού ή ελλειπτικού σχήματος καρπός και αποτελείται από το εξωκάρπιο (δέρμα), το μεσοκάρπιο (σάρκα) και το ενδοκάρπιο (κουκούτσι) (Εικόνα 1.1).



Εικόνα 1.1. Τα μέρη του καρπού της ελιάς

Το εξωκάρπιο είναι ο προστατευτικός ιστός που αντιπροσωπεύει το 1-3% του βάρους του καρπού. Ο φλοιός είναι πράσινος κατά τα πρώτα στάδια ανάπτυξης λόγω της χλωροφύλλης και αργότερα μετατρέπεται σε κίτρινο, ροζ, μωβ και μαύρο (Εικόνα 1.2). Το εξωκάρπιο παίζει σημαντικό ρόλο στην

ελαχιστοποίηση των ζημιών, των επιθέσεων από παράσιτα και είναι αδιαπέραστο από το νερό.



Εικόνα 1.2. Ωρίμανση του καρπού της ελιάς

Το μεσοκάρπιο είναι το πιο σημαντικό μέρος του καρπού της ελιάς, καθώς είναι βρώσιμο και αποτελεί το 70-80% του συνόλου του καρπού. Η σάρκα αποτελείται από 70-75% νερό και η περιεκτικότητά του σε λάδι κυμαίνεται μεταξύ 14 και 15% στις πράσινες επιτραπέζιες ελιές και έως 30% στις μαύρες ώριμες ελιές. Τέλος, το ενδοκάρπιο αντιπροσωπεύει το 10-27% του βάρους της ελιάς και ο σπόρος αποτελεί το 2-4% του βάρους. Ο σπόρος περιέχει 22-27% λάδι και το κέλυφος 1% (Therios, 2009). Η μέση χημική σύσταση των ελαιόκαρπων παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1: Χημική σύσταση του καρπού της ελιάς (Πηγή: Γιακουμή & Καρβούνη, 2017)

Συστατικά	Ποσοστό
Νερό	50-70%
Έλαιο	22%
Υδατάνθρακες	19%
Κυτταρίνη	6%
Πρωτεΐνες	1,5-3%
Ανόργανες ύλες	1,5%

Ο καρπός της ελιάς είναι πορφυρός μαύρος όταν είναι τελείως ώριμος, αλλά μερικές ποικιλίες είναι πράσινες όταν ωριμάζουν, ενώ άλλες αποκτούν καφέ χρώμα. Το μέγεθος του καρπού μεταβάλλεται, ακόμη και στο ίδιο δέντρο, και εξαρτάται από την ποικιλία, τον αριθμό των καρπών, τη γονιμότητα του εδάφους, το διαθέσιμο νερό και τις πρακτικές καλλιέργειας (Therios, 2009).

Οι ποικιλίες ελιές Καλαμών, Manzanilla, Nicoise και Picholine είναι από τις πιο διαδεδομένες στον κόσμο (Therios, 2009). Η Ελλάδα φιλοξενεί πολλές ποικιλίες ελιάς, όπως της Καλαμάτας, της Χαλκιδικής και της Άμφισσας (Boskou, 2010). Οι ελληνικές ελιές είναι γνωστές για την υψηλή

ποιότητας τους και συχνά θεωρούνται από τις καλύτερες ελιές στον κόσμο. Επιπρόσθετα, προστατεύονται με ετικέτα ονομασίας προέλευσης, η οποία πιστοποιεί ότι παράγονται σε συγκεκριμένη περιοχή με παραδοσιακές μεθόδους. Στην Ελλάδα παράγονται περίπου 2,7 εκατομμύρια τόνοι ελιών κάθε χρόνο (Coman et al., 2020).

1.1.2 ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΛΙΑΣ

Οι επιτραπέζιες ελιές είναι ένα εξαιρετικό τρόφιμο με ισορροπημένη περιεκτικότητα σε λιπαρά που αποτελούνται κυρίως από μονοακόρεστο ελαιικό οξύ. Οι ελιές αποτελούν βασικό στοιχείο της μεσογειακής διατροφής και αποτελούν χαρακτηριστικό συστατικό σε εκατοντάδες πιάτα. Όμως, εκτός από τις μαγειρικές τους χρήσεις, οι ελιές πιστεύεται ότι έχουν πολλαπλά οφέλη για την υγεία, καθώς η κατανάλωση τους παρέχει ενέργεια, φυτικές ίνες, βιταμίνες και μέταλλα και συμβάλλει στην καθημερινή πρόσληψη θρεπτικών αντιοξειδωτικών. Ωστόσο, έχουν σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε νάτριο και θερμίδες, επομένως είναι σημαντικό να τα καταναλώνετε με μέτρο (Boskou et al., 2015).

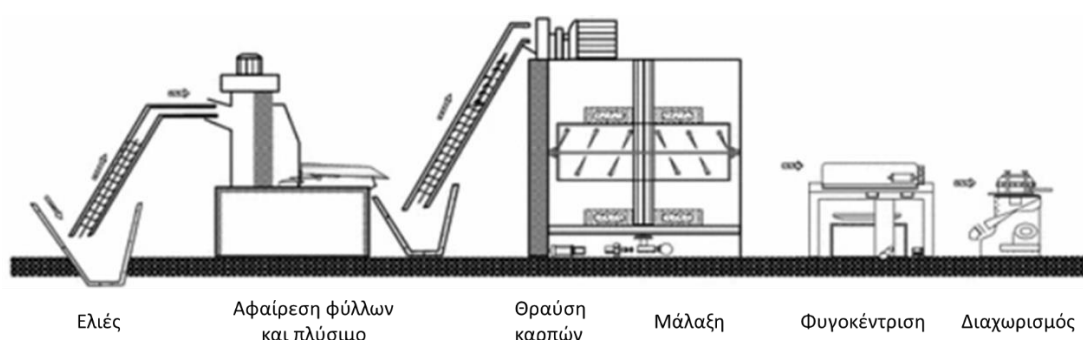
Ορισμένες μελέτες έχουν συσχετίσει τη χαμηλή συχνότητα εμφάνισης στεφανιαίας νόσου, αθηροσκλήρωσης, ορισμένων μορφών καρκίνου και γενικότερα βελτίωση της υγείας με την κατανάλωση ελαιόλαδου. Για παράδειγμα, μελέτες αναφέρουν την επίδραση της κατανάλωσης ελαιόλαδου στη μείωση της χοληστερίνης λόγω της οξείδωσης των LDL (low density lipoproteins) και την αύξηση ως HDL (high density lipoproteins) (Ψαριανός, 2019). Ένα μέρος αυτών των ερευνών έχουν συνδέσει τα οφέλη του ελαιόλαδου για την ανθρώπινη υγεία με το φαινολικό του περιεχόμενο (Bianco et al.; 2000, Obied et al., 2005). Το ποσοστό φαινολικών ενώσεων στον καρπό της ελιάς εξαρτάται από την ποικιλία, τη γεωγραφική περιοχή, το βαθμό ωρίμανσης του καρπού, τις κλιματολογικές συνθήκες, τις μεθόδους καλλιέργειας και τις μεθόδους εκχύλισης.

Οι κύριες ενώσεις που υπάρχουν στους καρπούς της ελιάς είναι οι ανθοκυανίνες (γλυκοζίτες κυανιδίνης, δελφινιδίνης), φλαβονόλες (κυρίως κερκετίνη-3-ρουτινοσίδη), φλαβόνες (γλυκοζίτες λουτεολίνης και απιγενίνης), φαινολικά οξέα (όπως υδροξυβενζοϊκό, υδροξυκιναμικό, υδροξυλικό, υδροξυλικό), φαινολικές αλκοόλες (τυροσόλη και υδροξυτυροσόλη) και σεκοιριδοειδή (ελευρωπαΐνη, διμεθυλολευρωπαΐνη, λιγκστροσίδη) (Boskou et al., 2015). Ορισμένες από τις παραπάνω ενώσεις, όπως η ελευρωπαΐνη, η τυροσόλη, η υδροξυτυροσόλη και άλλες, θεωρούνται βιοδραστικά συστατικά και εμφανίζουν βιολογικές δράσεις, συμπεριλαμβανομένων αντιοξειδωτικών, αντιμικροβιακών και αντιπολλαπλασιαστικών ιδιοτήτων. Ως βιοδραστικό συστατικό ορίζεται μια ουσία που έχει επίδραση σε έναν ζωντανό οργανισμό. Αυτή η επίδραση

μπορεί να είναι θετική ή αρνητική ανάλογα με την ουσία, τη δόση ή τη βιοδιαθεσιμότητα (Guaadaoui et al., 2014). Τέλος, η σάρκα της ελιάς μπορεί να περιέχει μέχρι και 14% φαινολικές ενώσεις (Therios, 2009) και η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες είναι χαμηλή (1,0–2,2%), όμως είναι πλούσιες σε απαραίτητα αμινοξέα (Boskou et al., 2015).

1.1.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΕΛΙΑΣ

Το ελαιόλαδο υπάρχει με τη μορφή μικρών σταγόνων στα κενοτόπια των κυττάρων του μεσοκαρπίου του καρπού της ελιάς. Από 5 kg ελιές παράγεται περίπου 1 kg ελαιόλαδο. Τα κύρια στάδια επεξεργασίας που απαιτούνται για την παραγωγή ελαιόλαδου είναι η αφαίρεση των φύλλων και το πλύσιμο των καρπών, η σύνθλιψη, η ανάμιξη ή μάλαξη, η διαδικασία εξαγωγής του ελαιόλαδου, η οποία γίνεται μέσω συμπίεσης, διήθησης, φυγοκέντρησης ή συνδυασμός αυτών των τεχνικών, και την τελική φυγοκέντρηση του ελαιόλαδου. Ο τελικός διαχωρισμός μπορεί να είναι δύο ή τριών φάσεων. Μια τυπική διάταξη της διαδικασίας εκχύλισης, με βάση τη φυγοκέντρηση, μαζί με τις κύριες διεργασίες δίνεται στην εικόνα 1.3 (Kapellakis et al., 2008; Vossen, 2007).



Εικόνα 1.3. Τυπική διάταξη ελαιουργείου

1.1.4 ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ

Η παραγωγική διαδικασία εξαγωγής του ελαιόλαδου οδηγεί σε έναν τεράστιο όγκο παραπροϊόντων. Τα τρία κύρια υπολείμματα της διεργασίας είναι τα φύλλα και τα κλαδιά, ο πυρήνας του καρπού και τα απόνερα.

Όταν το σύστημα διαχωρισμού είναι τριφασικό, η πάστα που προκύπτει από την διαδικασία εξαγωγής του λαδιού διαχωρίζεται στην ελαιόπαστα, τον ελαιοπυρήνα (στερεό υπόλειμμα) και τα απόνερα (υγρό υπόλειμμα). Κατά προτίμηση, το στερεό θα πρέπει να έχει περιεκτικότητα σε λάδι όχι μεγαλύτερη από 6-7% και υγρασία 50%, ενώ τα απόνερα δεν πρέπει να

περιέχουν πάνω από 0,3% λάδι και 8% στερεά. Το διφασικό σύστημα διαχωρισμού λειτουργεί όπως και το τριφασικό, με την διαφοροποίηση ότι το στερεό υπόλειμμα και τα απόνερα εξέρχονται μαζί (Vossen, 2007).

Τα υγρά απόβλητα (κατσιγαρος) είναι ένα σκούρο κόκκινο έως μαύρο χρώματος, θολό, με χαρακτηριστική οσμή και ήπια όξινο υγρό, που προκύπτει από την πλύση των καρπών, καθώς και άλλα στάδια της επεξεργασίας της ελιάς κατά την παραγωγή ελαιόλαδου. Περιέχει σωματίδια όπως ιστούς από τη σάρκα της ελιάς και τη φλούδα της, κομμάτια από τον πυρήνα, θρύμματα από πέτρες και μικρές ποσότητες γαλακτωματοποιημένου ελαιόλαδου. Πιο συγκεκριμένα, εκτός από το νερό που αποτελεί το 83-92%, τα απόνερα αποτελούνται επίσης από 4-16% οργανικά συστατικά και 1-2% ανόργανα συστατικά. Στο οργανικό κλάσμα περιλαμβάνονται σάκχαρα, λιπίδια, ενώσεις αζώτου, οργανικά οξέα, πηκτίνες και φαινόλες. Οι φαινόλες δεν βρίσκονται στην ελεύθερη μορφή τους στις ελιές, αλλά κυρίως ως γλυκοζίτες, τανίνες, και λιγνίνη και υπάρχουν σε μικρές ποσότητες σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 50 έως 200 mg/L (Kapellakis et al., 2008, Ανδρέου, 2020). Ο όγκος των απόνερων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το σύστημα επεξεργασίας. Στα συστήματα πίεσης ο όγκος που παράγεται είναι περίπου 50 L ανά 100 kg ελιών, στο διφασικό σύστημα φυγοκέντρωσης είναι 10 L ανά 100 kg ελιών, ενώ στο τριφασικό συστήματα αγγίζει τα 100 L ανά 100 kg ελιών. Εκτιμάται ότι ο συνολικός όγκος αποβλήτων που παράγεται είναι περίπου 4,6 εκατομμύρια τόνοι ετησίως σε ευρωπαϊκό επίπεδο, εκ των οποίων το 80-83% είναι νερό (Vossen, 2007; Ανδρέου, 2020).

Ο ελαιοπυρήνας είναι το στερεό υπόλειμμα της ελιάς που απομένει μετά τη διαδικασία εξαγωγής του ελαιόλαδου και αποτελεί συνδυασμό πολτού και κουκουτσιού ελιάς (Difonzo et al., 2021). Η σύσταση του ελαιοπυρήνα διαφέρει ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται κατά την επεξεργασία της ελιάς. Από το διφασικό σύστημα διαχωρισμού προκύπτει υγρός ελαιοπυρήνας, ο οποίος για να μπορέσει να αξιοποιηθεί θα πρέπει πρώτα να απομακρυνθεί το νερό που περιέχει, ενώ στο τριφασικό σύστημα προκύπτει ως στερεό παραπροϊόν. Η εμπορική του αξία εξαρτάται από την περιεκτικότητά του σε λάδι και νερό και έτσι ο τριφασικός πυρήνας έχει καλύτερη εμπορική αξία από αυτόν που λαμβάνεται σε σύστημα διεργασίας δύο φάσεων (Kapellakis et al.; 2008, Ανδρέου, 2020). Εκτός από νερό, ο πυρήνας της ελιάς περιέχει ένα ποσοστό ελαίου, υδατάνθρακες, φαινόλες και μία σειρά από ανόργανες ενώσεις (Skaltsounis et al., 2015). Το φαινολικό περιεχόμενο είναι υψηλό, καθώς μόνο το 1-2% της συνολικής περιεκτικότητας των ελαιόκαρπων σε πολυφαινόλες περνά στο ελαιόλαδο, ενώ το υπόλοιπο περίπου 45% περνά στον ελαιοπυρήνα. Τέλος, για κάθε έναν τόνο επεξεργασμένης ελιάς παράγονται από το τριφασικό σύστημα 0,5-0,6 τόνοι ελαιοπυρήνα, ενώ από το διφασικό σύστημα παράγονται 0,8-0,9 τόνοι υγρού ελαιοπυρήνα (Difonzo et al., 2021).

1.1.5 ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ

Ο ελαιοπυρήνας (Εικόνα 1.4) αποτελείται από νερό, υδατάνθρακες, λιπίδια, φαινόλες και μια σειρά από ανόργανες ενώσεις. Η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη είναι τα κύρια συστατικά, όμως περιέχει και πρωτεΐνες σε σημαντικές ποσότητες. Η σύσταση του ελαιοπυρήνα ποικίλλει, καθώς εξαρτάται από την ποικιλία της ελιάς, το στάδιο ωριμότητας κατά τη διαλογή της, αλλά και τις τεχνικές επεξεργασίας που ακολουθούνται για την παραγωγή του ελαιόλαδου (Coman et al., 2020). Για παράδειγμα, η μέση σύσταση του ελαιοπυρήνα από σύστημα εξαγωγής ελαιόλαδου με την τεχνική της φυγοκέντρωσης δύο φάσεων είναι περίπου 60-70% νερό, ενώ από το οργανικό περιεχόμενο το 46% είναι λιγνίνη, 37,7% ημικυτταρίνη, 20,8% κυτταρίνη και 7,7% πρωτεΐνες (Alburquerque et al., 2004). Επιπλέον είναι πλούσια σε κάλιο, λιγότερο σε άζωτο, φτωχά σε φωσφόρο και ιχνοστοιχεία και η ύπαρξη βαρέων μετάλλων είναι σχεδόν ανύπαρκτη (Ανδρέου, 2020).



Εικόνα 1.4. Παραπροϊόντα επεξεργασίας ελιάς - Ελαιοπυρήνας

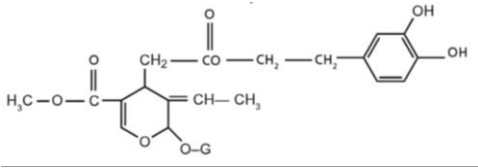
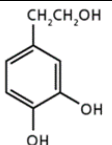
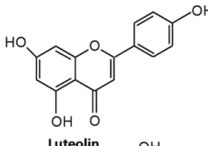
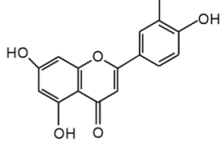
Τα βιοδραστικά συστατικά που συναντώνται στον ελαιοπυρήνα είναι κυρίως διάφορα πολυφαινολικά συστατικά, όπως απλές φαινόλες και λιγνάνες. Φαινόλες ονομάζονται οι ενώσεις που έχουν τουλάχιστον ένα βενζολικό δακτύλιο και ένα ή περισσότερα υδροξύλια στον δακτύλιο αυτό. Οι φαινόλες είναι πολικές ενώσεις, κατά κανόνα υδατοδιαλυτές, ελάχιστα λιποδιαλυτές και με έντονη αντιοξειδωτική δράση. Οι κυριότερες φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν στις επιτραπέζιες ελιές είναι υδροξυτυροσόλη (1,8%) και η ελευρωπαΐνη. Οι φαινόλες έχουν έντονη αντιοξειδωτική συμπεριφορά και ανήκουν στην κατηγορία των φυσικών αντιοξειδωτικών. Η δράση αυτή οφείλεται στις ελεύθερες ρίζες υδρογόνου που μπορούν να δώσουν, ενώ η αντιοξειδωτική τους συμπεριφορά μπορεί να ευνοήσει στην άμυνα του οργανισμού απέναντι σε ασθένειες που σχετίζονται με το οξειδωτικό στρες (Boskou, 2010; Shahidi et al., 1992). Στον Πίνακα 1.2 αναγράφονται τα

κύρια φαινολικά συστατικά του ελαιοπυρήνα και στον Πίνακα 1.3 περιγράφονται οι μοριακές δομές και η δράση των κυριότερων φαινολικών ενώσεων του ελαιοπυρήνα. Λόγω αυτών των βιοδραστικών ενώσεων, η αξιοποίηση του ελαιοπυρήνα κρίνεται αναγκαία.

Πίνακας 1.2: Κύρια φαινολικά συστατικά ελαιοπυρήνα. (Πηγή: Ανδρέου, 2020)

Φαινολικό συστατικό	Περιεκτικότητα (mg/g)
Ελευρωπαΐνη	1,20-13,50
Υδροξυτυροσόλη	0,60-8,70
Βανιλίνη	0,90-3,60
Ρουτίνη	0,20-1,70
Βανιλλικό οξύ	0,07-1,01
Φερουλικό οξύ	0,05-0,71
Απιγενίνη	0,40-0,60
Κουμαρικό οξύ	0,09-0,49
Λουτεολίνη	0,02-0,14
Καφεϊκό οξύ	0,002-0,030

Πίνακας 1.3: Δράση και μοριακή δομή ορισμένων φαινολικών ενώσεων.

Ένωση	Μοριακή Δομή	Δράση
Ελευρωπαΐνη		<ul style="list-style-type: none"> ○ Αντιοξειδωτική ○ Αντιφλεγμονώδης ○ Αντιδιαβητική ○ Αντιμικροβιακή ○ Νευροπροστατευτική ○ Αντικαρκινική
Υδροξυτυροσόλη		<ul style="list-style-type: none"> ○ Αντιοξειδωτική ○ Αντιφλεγμονώδης ○ Αντιδιαβητική ○ Αντιμικροβιακή ○ Αντικαρκινική
Απιγενίνη		<ul style="list-style-type: none"> ○ Αντικαρκινική
Λουτεολίνη		<ul style="list-style-type: none"> ○ Αντιοξειδωτική

1.1.6 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΑΣ

Η διαχείριση των παραπροϊόντων των ελαιουργείων αποτελεί ένα πρόβλημα που χρήζει αντιμετώπισης, καθώς οι ποσότητες των υπολειμμάτων είναι τεράστιες. Ο ακατέργαστος ελαιοπυρήνας περιέχει υψηλή συγκέντρωση οργανικής ύλης και εάν δεν διαχειρίζεται σωστά, μπορεί να προκαλέσει περιβαλλοντικά προβλήματα, τις ρύπανση του εδάφους και των υδάτινων πόρων (Karellakis et al., 2008). Μερικοί από τις πιο συνηθισμένους τρόπους διαχείρισης που χρησιμοποιούνται μέχρι και σήμερα είναι οι εξής:

- ✓ Ανάκτηση ελαίου: στο στερεό υπόλειμμα περιέχεται ένα αξιόλογο ποσοστό ελαίου, το πυρηνέλαιο, το οποίο μπορεί να ανακτηθεί στα πυρηνελαιουργεία κυρίως με εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες.
- ✓ Κομποστοποίηση: Είναι μια διαδικασία βιοχημικής αερόβιας αποικοδόμησης οργανικών αποβλήτων. Υπό κατάλληλες συνθήκες έχει τρεις διαδοχικές φάσεις: την αρχική φάση ενεργοποίησης, τη θερμοφιλή φάση που αναγνωρίζεται από μια ξαφνική αύξηση τις θερμοκρασίας, και τη μεσοφιλική φάση, όπου τα οργανικά υλικά ψύχονται στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι μεταβολικές δραστηριότητες παράγουν θερμότητα που οδηγεί σε φυσικοχημικές μεταβολές τις οργανικής ύλης. Η μετατροπή τις ύλης προκαλείται από τις ενζυμικές δραστηριότητες των εξειδικευμένων μικροβιακών πληθυσμών. Επιπλέον, η κομποστοποίηση του ακατέργαστου ελαιοπυρήνα εκτός από τη μείωση του όγκου του μπορεί τις να χρησιμοποιηθεί στη γεωργία ως φιλικός τις το περιβάλλον, βελτιωτής ποιότητας εδάφους.
- ✓ Απόρριψη αποβλήτων στο έδαφος: Η τεχνική αυτή θα πρέπει να γίνεται προσεκτικά για να αποφευχθεί η υπερφόρτωση του εδάφους με θρεπτικά συστατικά. Οι υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων και φαινολικών συστατικών και η υψηλή οξύτητα προκαλούν προβλήματα φυτοτοξικότητας τις αγροτικές καλλιέργειες.
- ✓ Απόρριψη σε υδάτινους αποδέκτες: Υδάτινοι αποδέκτες χαρακτηρίζονται τα ποτάμια, οι λίμνες, οι θάλασσες και οι χείμαρροι. Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει τις αρνητικές επιπτώσεις λόγω τις τοξικότητάς τις. Το διαθέσιμο οξυγόνο καταναλώνεται, προκαλώντας τοξικά φαινόμενα στην πανίδα και χλωρίδα.
- ✓ Θερμική επεξεργασία: Ο ακατέργαστος ελαιοπυρήνας μπορεί να υποστεί θερμική επεξεργασία για την παραγωγή ενέργειας. Αυτό μπορεί να γίνει μέσω διεργασιών τις η καύση ή η αεριοποίηση.
- ✓ Ζωοτροφές: Ο ελαιοπυρήνας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συμπλήρωμα διατροφής για τα ζώα, ιδιαίτερα για μηρυκαστικά τις βοοειδή και κατσίκες.

- ✓ Παραγωγή βιοαερίου: Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοαερίου μέσω αναερόβιας χώνευσης. Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει τη διάσπαση τις οργανικής ύλης από μικροοργανισμούς απουσία οξυγόνου, με αποτέλεσμα την παραγωγή αερίου μεθανίου (Niaounakis, 2006).

Εξαιτίας των περιβαλλοντικών προβλημάτων που αναφέρθηκαν, πρέπει να βρεθούν νέοι τρόποι με τις οποίους θα ελαττώνεται το ρυπαντικό φορτίο των παραπροϊόντων πριν την απόρριψη τις στο περιβάλλον. Επιπλέον, λόγω τις μεγάλης περιεκτικότητας του ελαιοπυρήνα σε ανόργανες και οργανικές ουσίες, γίνονται προσπάθειες με σκοπό την ανάκτηση των χρήσιμων συστατικών του, τις χρωστικές και αντιοξειδωτικές ουσίες, με σκοπό τη μεγιστοποίηση των δυνατοτήτων του ως πολύτιμη ύλη και την καλύτερη αξιοποίησή τις. Η ανάκτηση των φαινολικών ενώσεων του ελαιοπυρήνα και η αξιοποίησή τις ως πρόσθετα σε τρόφιμα, καλλυντικά και φαρμακευτικά σκευάσματα ανοίγει νέους ορίζοντες (Kapellakis et al., 2008; Kiritsakis & Shahidi, 2017).

1.2 ΤΟΜΑΤΑ

1.2.1 Ο ΚΑΡΠΟΣ ΤΙΣ ΤΟΜΑΤΑΣ

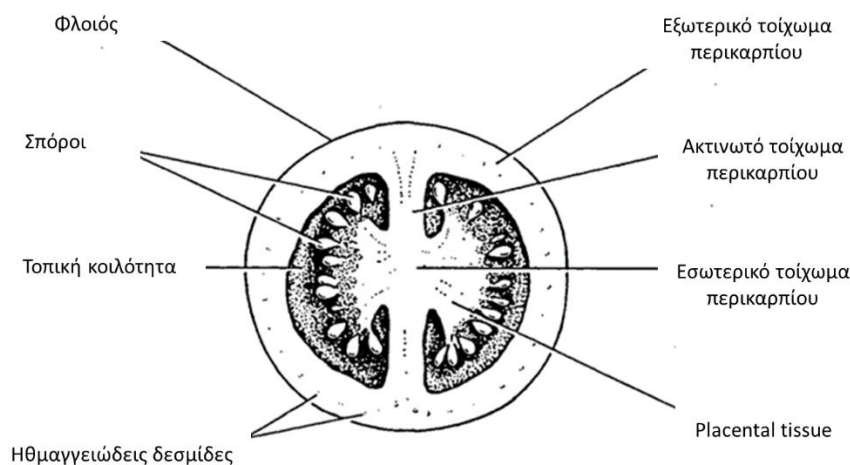
Η τομάτα (*Solanum lycopersicum* L.) είναι φυτό τις οικογένειας *Solanaceae* (Σολανωδών). Είναι ένα λαχανικό ετήσιας παραγωγής, το οποίο περιλαμβάνεται συχνά στη μεσογειακή διατροφή, διαδραματίζοντας σημαντικό ρόλο λόγω των πλεονεκτημάτων τις για την υγεία. Οι τομάτες χρησιμοποιούνται σε πολλά επεξεργασμένα προϊόντα διατροφής τις σάλτσες, σαλάτες, σουπες και πάστες (Ali et al., 2021).

Ο καρπός τις, ο οποίος ονομάζεται και τις τομάτα, είναι εδώδιμος, σφαιρικού ή μακρόστενου σχήματος. Κατά τη διάρκεια ωρίμανσής του παρατηρούνται μεταβολές στο χρώμα, το άρωμα και τη γεύση. Πιο συγκεκριμένα, στα πρώτα στάδια τις ωρίμανσής του έχει πράσινο χρώμα, ενώ σε μετέπειτα στάδια αποκτά έντονο κόκκινο χρώμα και γίνεται πιο ζουμερός (Εικόνα 1.5). Καθώς ο καρπός αναπνέει, παρατηρείται απώλεια της χλωροφύλλης, ενώ συντίθενται και συσσωρεύονται χρωστικές της τα καροτενοειδή, και ειδικότερα το λυκοπένιο, τόσο στη φλούδα όσο και στον πολτό του καρπού (Davies & Hobson, 1981). Τέλος, το βάρος της φτάνει τα 250-350 γραμμάρια (μεγαλόκαρπη), ενώ υπάρχουν και μικρόκαρπα υβρίδια (cherry) τα οποία έχουν βάρος 50-100 γραμμάρια (Ali et al., 2021).



Εικόνα 1.5. Στάδια ωρίμανσης της τομάτας

Βοτανικά, ο καρπός της ντομάτας θεωρείται μούρο, αφού οι σπόροι σχηματίζονται μέσα σε ένα σαρκώδες μεσοκάρπιο. Τα κύρια μέρη στα οποία μπορεί να χωριστεί ο καρπός είναι ο φλοιός (εξωκάρπιο), η σάρκα (περικάρπιο) και οι σπόροι που περιβάλλονται από μια ζελατινώδη ουσία (Davies & Hobson, 1981) (Εικόνα 1.6). Το πάχος του φλοιού αυξάνει στο πρώτο στάδιο της ανάπτυξης του καρπού και μετά λεπταίνει και απλώνει κατά το στάδιο της ωρίμασης (Ανδρέου, 2020).



Εικόνα 1.6. Μορφολογία του καρπού της τομάτας

Ο κύριος όγκος των τοματών στον κόσμο καλλιεργείται σε συνθήκες όπου το φως δεν είναι περιοριστικό για το μεγαλύτερο μέρος του έτους (Davies & Hobson, 1981). Οι μεγαλύτερες χώρες παραγωγής είναι η Κίνα και οι ΗΠΑ. Η Ελλάδα παρέχει το 2% τις παγκόσμιας παραγωγής και το 2022 παρήγαγε 116 χιλιάδες τόνους βιομηχανικής τομάτας. («Δραστηριότητα και παραγωγή βιομηχανικής τομάτας», 2022)

1.2.2 ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΜΑΤΑΣ

Ο φλοιός τις νωπής τομάτας αποτελεί μόνο το 1-2% του συνολικού βάρους τις και αποτελείται από κυτταρίνη χωρίς να παρουσιάζει κάποια θρεπτική αξία. Η σάρκα και ο χυμός τις αποτελούν το 96-97% του καρπού, ενώ οι σπόροι το 2-3% και οι οποίοι περιέχουν 50-60% υγρασία (Ανδρέου, 2020). Η περιεκτικότητα τις τομάτας σε νερό είναι υψηλή, αγγίζοντας το 93-95%. Η περιεκτικότητα σε στερεά ύλη κυμαίνεται από 5,5-9,5% εκ των οποίων περίπου το 1% είναι σπόροι και φλούδα. Το εύρος του ποσοστού των στερεών είναι μεγάλο, αφού αυτό επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, τις την ποικιλία, τις βροχοπτώσεις, τα χαρακτηριστικά του εδάφους και την άρδευση (Nasir et al., 2015). Τα συστατικά σύνθεσης της τομάτας φαίνονται στον πίνακα 1.4.

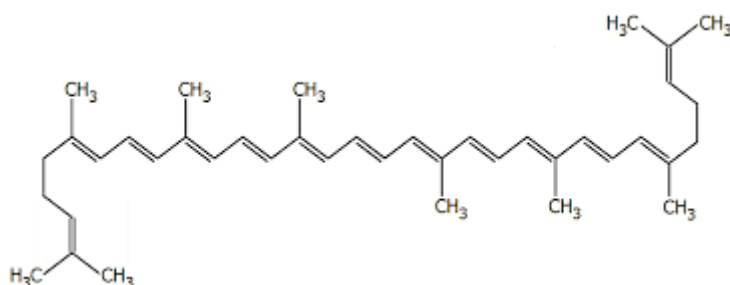
Η τομάτα είναι ένα λαχανικό με υψηλή διατροφική αξία, αφού αποτελεί μια εξαιρετική πηγή θρεπτικών ουσιών και βιοδραστικών ενώσεων, κοινώς γνωστών ως δευτερογενείς μεταβολίτες. Η διατροφική της σημασία εξηγείται σε μεγάλο βαθμό από τις διάφορες ενώσεις που προάγουν την υγεία, συμπεριλαμβανομένων των βιταμινών, των καροτενοειδών, των φαινολικών ενώσεων, των πρωτεϊνών και των φυτικών ινών. Αυτά τα θρεπτικά συστατικά εκτελούν διάφορες λειτουργίες του σώματος, συμπεριλαμβανομένης της πρόληψης της δυσκοιλιότητας, της μείωσης της υψηλής αρτηριακής πίεσης, της διέγερσης της κυκλοφορίας του αίματος, της αποτοξίνωσης των τοξινών του σώματος και της διατήρησης της δομής των οστών καθώς και της δύναμης. Επιπλέον, υποστηρίζεται ότι τα βιοδραστικά συστατικά που περιέχει βοηθούν στην πρόληψη χρόνιων ασθενειών όπως της καρδιαγγειακής νόσου, του καρκίνου και τις νευροεκφυλιστικές ασθένειες (Ali et al., 2021; Quinet et al., 2019).

Πίνακας 1.4: Συστατικά σύνθεσης της τομάτας (Πηγή: Ali et al., 2021)

Παράμετροι	Τιμές
Ενέργεια (kcal/100 g)	34.70 ± 18.70
Τέφρα (%)	8.75 ± 1.69
Υγρασία (g/100 g)	91.20 ± 6.83
Πρωτεΐνες (g/100 g)	17.70 ± 5.40
Λιπίδια (g/100 g)	4.96 ± 1.19
Υδατάνθρακες (g/100 g)	5.96 ± 1.37
Φυτικές ίνες (g/100 g)	11.40 ± 9.31

Η συνολική περιεκτικότητα καροτενοειδών της τομάτας κυμαίνεται μεταξύ 7-19 mg/100 g νωπού βάρους. Το εξωτερικό περικάρπιο περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό του συνόλου των καροτενοειδών και ειδικότερα του λυκοπενίου, ενώ το κοίλο μέρος περιέχει σε μεγάλη αναλογία το καροτένιο

(Ανδρέου, 2020). Τα καροτενοειδή συμβάλλουν επίσης στη διατήρηση του καλού αρώματος, γεύσης και υφής. Οι συγκεντρώσεις των κύριων καροτενοειδών της τομάτας παρουσιάζονται στον πίνακα 1.5.



Εικόνα 1.7. Μοριακή δομή λυκοπενίου

Το κύριο καροτενοειδές της τομάτας είναι το λυκοπένιο (Εικόνα 1.7), το οποίο είναι υπεύθυνο για το κόκκινο χρώμα της, όταν ωριμάζει. Το λυκοπένιο είναι ένα από τα περισσότερα από 600 καροτενοειδή που υπάρχουν στη φύση. Το μακρύ χρωμοφόρο στην αλυσίδα του πολυένιο ευθύνεται για το κόκκινο χρώμα του (λ_{\max} 472 nm) και επίσης για την ισχυρή αντιοξειδωτική του δράση. Είναι σε θέση να αντιδρά με κατιοντικές ρίζες και έχει την υψηλότερη τιμή TEAC (Trolox-equivalent antioxidant capacity) από όλα τα καροτενοειδή (Bramley, 2000). Πέραν της αντιοξειδωτικής δράσης, το λυκοπένιο και άλλες φαινολικές ενώσεις περιλαμβάνουν φαρμακολογικές δράσεις, όπως αντικαρκινική, αντιφλεγμονώδη, αντιδιαβητική, αντιαλλεργική, αντιθρομβωτική, αντιμικροβιακή, αγγειοδιασταλτική και καρδιοπροστατευτική επίδραση (Ali et al., 2021).

Πίνακας 1.5: Συγκέντρωση καροτενοειδών ενώσεων στον καρπό της τομάτας (Πηγή: Ανδρέου, 2020)

Ένωση	Συγκέντρωση (mg/100 g)
Ολικά καροτενοειδή	5.1-8.7
Λυκοπένιο	4.7
β-καροτένιο	0.6
α-καροτένιο	0.1
Φυτοένιο	1.3
Φυτοφλουένιο	0.7

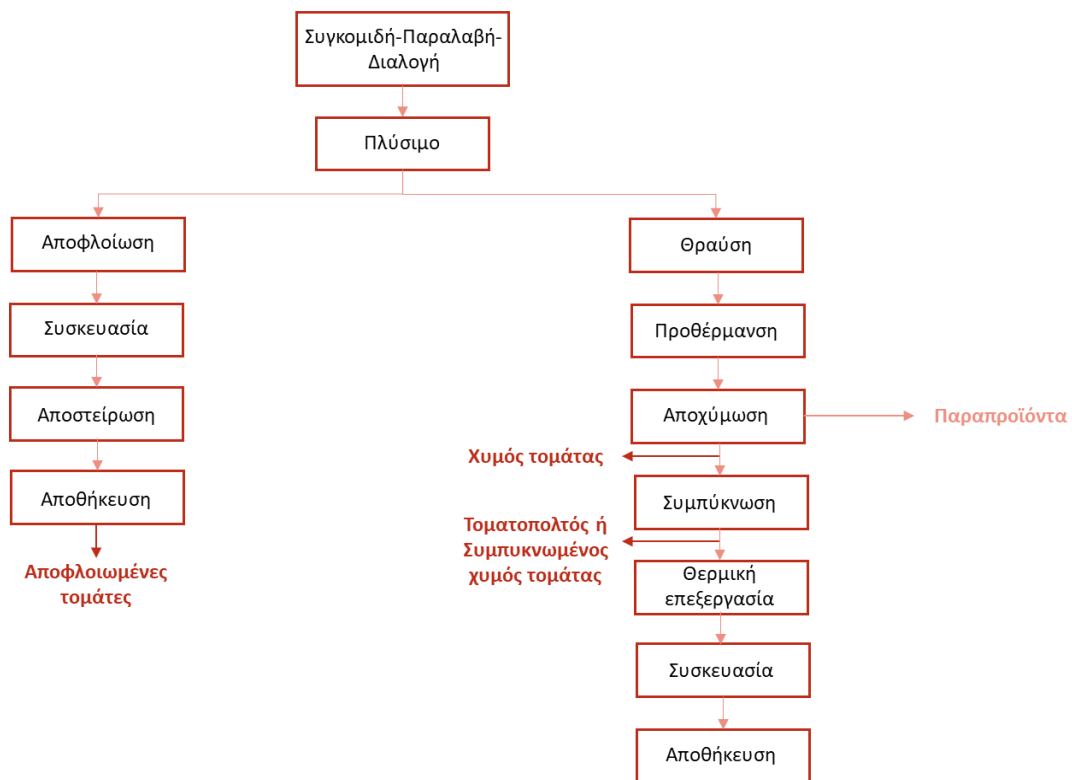
1.2.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΜΑΤΑΣ

Τα στάδια τα οποία ακολουθούνται κατά την επεξεργασία των καρπών της τομάτας σε μία βιομηχανία είναι τα εξής (Κολοκώτσιου, 2004):

- Συγκομιδή και μεταφορά στο εργοστάσιο μεταποίησης: για να επιτευχθεί η συγκομιδή, η τομάτα πρέπει να είναι ώριμη και να μεταφερθεί στο εργοστάσιο την ίδια μέρα
- Παραλαβή της τομάτας και ποιοτικός έλεγχος
- Τροφοδότηση - Πλύσιμο - Διαλογή: απομάκρυνση ξένων σωμάτων, όπως φύλλα, χόρτα, έντομα και διαλογή ανεπιθύμητων καρπών
- Σπάσιμο - Προθέρμανση: οι τομάτες κομματιάζονται και προθερμαίνονται στους 65-85° C ή 86-90° C ανάλογα με το προϊόν
- Παραγωγή χυμού: η σπασμένη, προθερμασμένη τομάτα περνάει από ένα σύστημα διήθησης
- Συμπύκνωση: αφαίρεση του νερού από το διηθημένο χυμό τομάτας μέχρι να φτάσει στην επιθυμητή περιεκτικότητα επί τοις εκατό σε στερεά διαλυτά συστατικά
- Παστερίωση τοματοπολτού: καταστροφή βλαστικών μορφών και σπορίων μικροοργανισμών στους 95-100° C
- Γέμισμα και κλείσιμο κουτιών (μεταλλικοί περιέκτες)
- Συμπληρωματική παστερίωση - ψύξη - στέγνωμα κουτιών
- Εγκιβωτισμός - Παλετάρισμα - Εναποθήκευση
- Τοποθέτηση ετικετών - συσκευασία - διάθεση

Οι ολόκληρες τομάτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν νωπές ή αποφλοιωμένες σε κονσέρβες, αφού υποστούν αποφλοιώση και θερμική επεξεργασία μετά το στάδιο του πλυσίματος. Τα προϊόντα που παράγονται κατά την επεξεργασία της βιομηχανικής τομάτας είναι (Ανδρέου, 2020; Στρατή, 2014):

- Φυσικός χυμός τομάτας
- Συμπυκνωμένος χυμός τομάτας: παρασκευάζεται με απομάκρυνση μέρους του νερού του χυμού τομάτας
- Τοματοπολτός: προέρχεται από εν κενό συμπύκνωση του χυμού της τομάτας
- Κέτσαπ: συνήθως ο παστεριωμένος τοματοπολτός, αφού έχει συμπυκνωθεί με ψυχρή ή θερμή θραύση, αναμειγνύεται και βράζεται με άλλα συστατικά (άμυλο, ξύδι, μπαχαρικά, αλάτι και φυσικές γλυκαντικές ύλες)
- Σκόνη τομάτας: Πρόκειται για μια αφυδατωμένη και κονιοποιημένη μορφή ντομάτας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καρύκευμα ή αρωματικό παράγοντα σε διάφορα πιάτα.



Εικόνα 1.8. Διάγραμμα ροής της επεξεργασίας της τομάτας

1.2.4 ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΟΜΑΤΑΣ

Η επεξεργασία της τομάτας οδηγεί σε τεράστιους όγκους αποβλήτων, τα οποία αποτελούν σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα. Τα απόβλητα αυτά μπορεί να είναι υγρά ή στερεά. Τα υγρά προκύπτουν από την πλύση των καρπών, από τα διαλύματα των χημικών ουσιών, από την αποφλοιώση και από τα νερά καθαρισμού, ενώ τα στερεά αποτελούνται από χώμα, λάσπη και άλλα στερεά σωματίδια που βρίσκονται προσκολλημένα στον καρπό (Στρατή, 2014). Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των αποβλήτων σε υγρασία, προκαλούν άσχημη οσμή και προάγουν την ανάπτυξη μυκήτων και βακτηρίων. Επίσης, λόγω της υψηλής πυκνότητας, δεν είναι εύκολο να απορριφθεί σε χώρους υγειονομικής ταφής. Τέλος, τα απόβλητα τομάτας απελευθερώνουν επιβλαβή αέρια όταν καίγονται για απόρριψη (Çetin, 2022).



Εικόνα 1.9. Παραπροϊόν βιομηχανίας τομάτας - Τσίπουρο τομάτας

Εκτός από τα απόβλητα, μεγάλος είναι και ο όγκος των παραπροϊόντων της βιομηχανίας αυτής, όπως οι σπόροι, οι φλοιοί, οι οποίοι στη βιομηχανική πρακτική αναφέρονται ως τσίπουρο, και οι ελαττωματικοί καρποί, τα οποία αποτελούν το 5-25% της πρώτης ύλης (Εικόνα 1.9). Αυτά τα υπολείμματα δεν θεωρούνται απόβλητα, αφού μπορούν να παρέχουν ποικίλα θρεπτικά συστατικά, όπως τοκοφερόλες, καροτενοειδή, πολυφαινόλες, τερπένια και στερόλες, τα οποία φημίζονται για την αντιοξειδωτική τους δράση (Ανδρέου, 2020; Στρατή, 2014). Η σύσταση του τσίπουρου τομάτας παρουσιάζεται στον πίνακα 1.6.

Πίνακας 1.6: Σύσταση παραπροϊόντων τομάτας (Πηγή: Azabou et al., 2020, Szabo et al., 2021)

Περιεκτικότητα (%)	Παραπροϊόν
Υγρασία	7.9 ± 0.8
Τέφρα	7.1 ± 0.0
Πρωτεΐνες	20.0 ± 0.2
Φυτικές ίνες	64.5 ± 0.1
Καροτενοειδή (mg/100g DW)	Φλούδα
Λυκοπένιο	40.5 ± 1.2
B-καροτένιο	4.9 ± 0.6
Λουτεΐνη	1.5 ± 0.1

Ο φλοιός της τομάτας είναι μια πλούσια πηγή λυκοπενίου, καθώς περιέχει 6 φορές περισσότερο λυκοπένιο σε σχέση με την υπόλοιπη σάρκα. Έτσι, λόγω της δυσκολίας απόρριψης των υπολειμμάτων, αλλά και των συστατικών που μπορούν να ανακτηθούν από αυτά, κρίνεται αναγκαία η αξιοποίηση των παραπροϊόντων της βιομηχανίας της τομάτας.

1.2.5 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Η αξιοποίηση των παραπροϊόντων της τομάτας όχι μόνο μπορεί να μειώσει τα απόβλητα και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, αλλά και να δημιουργήσει νέα προϊόντα προστιθέμενης αξίας. Μέχρι στιγμής όμως τα παραπροϊόντα βρίσκουν χρήσεις χαμηλής προστιθέμενης αξίας, όπως τη χρήση τους ως ζωοτροφές και λιπάσματα, ή αποστέλλονται σε χώρους υγειονομικής ταφής. Πιο συγκεκριμένα, τα στερεά υπολείμματα όπως το χόμα, η λάσπη και οι υπόλοιπες προσμίξεις από την πλύση των καρπών, χρησιμοποιούνται ως λιπάσματα για τις ρίζες των φυτών. Οι ελαττωματικοί καρποί, αλλά και οι σπόροι και οι φλοιοί έπειτα από ξήρανση μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ζωοτροφές, συνήθως για κοτόπουλα και μηρυκαστικά (Στρατή, 2014).

Ωστόσο, τα παραπροϊόντα έχουν υψηλά ποσοστά σημαντικών θρεπτικών συστατικών, όπως πρωτεΐνες, λιπίδια, υδατάνθρακες και φυτικές ίνες και αποτελούν την κύρια πηγή αρκετών καροτενοειδών. Οι σπόροι περιέχουν υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά και πρωτεΐνες και περιέχουν 130 μg λυκοπενίου/kg ξ.β., ενώ το περιεχόμενο άλλων καροτενοειδών είναι περίπου το μισό από αυτό που υπάρχει στους φλοιούς. Το παραπροϊόν των σπόρων μπορεί να αξιοποιηθεί, ώστε να παραχθεί έλαιο, το τοματέλαιο, το οποίο είναι πλούσιο σε ακόρεστα λιπαρά οξέα και το οποίο μπορεί να προστεθεί σε άλλα τρόφιμα και να τα εμπλουτίσει (Ανδρέου, 2020).

Επιπλέον, θα μπορούσε να γίνει ανάκτηση των βιοδραστικών τους συστατικών. Η ανάκτηση των καροτενοειδών και η περαιτέρω αξιοποίησή τους ως πρόσθετα σε νέα προϊόντα για τους βιομηχανικούς κλάδους των τροφίμων, καλλυντικών και φαρμακευτικών προϊόντων, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μέσω της παραγωγής σκονών ή εκχυλισμάτων από τα παραπροϊόντα. Πρόσφατα, έχουν διεξαχθεί μελέτες για την ενσωμάτωση εκχυλισμάτων από υποπροϊόντα τομάτας ως συστατικό στη σύνθεση λειτουργικών τροφών πλούσιων σε αντιοξειδωτικά καθώς και για τη βελτίωση της οξειδωτικής σταθερότητας των γαλακτοκομικών προϊόντων (Perea-Domínguez et al., 2018). Τέλος, γίνονται προσπάθειες να βρεθούν τρόποι, ώστε να αξιοποιηθούν για την παραγωγή βιοκαυσίμων.

Είναι σημαντικό, λοιπόν, να διερευνηθούν πιθανές χρήσεις των παραπροϊόντων της βιομηχανίας της τομάτας, να καθοριστούν οι πιο οικονομικές και φιλικές προς το περιβάλλον επιλογές και να εφαρμοστούν αποτελεσματικές πρακτικές διαχείρισης για τη βελτιστοποίηση της χρήσης αυτών των υλικών.

1.3 ΙΧΘΥΗΡΑ

1.3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Τα ιχθυηρά διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη διατροφή των ανθρώπων σε πολλές χώρες. Όπως με τα περισσότερα ζωικά προϊόντα, τα ιχθυηρά και τα προϊόντα ιχθυηρών αποτελούν σημαντική πηγή ζωικών πρωτεϊνών πλούσιων σε όλα τα απαραίτητα αμινοξέα, καλών λιπών, βιταμινών και ιχνοστοιχείων. Όμως η χημική τους σύσταση επηρεάζεται από ποικίλους παράγοντες, όπως το είδος του ψαριού, η ηλικία, το φύλο, το περιβάλλον και η εποχή, και έτσι μεταβάλλεται σε μεγάλο βαθμό από το ένα ψάρι στο άλλο (Παπαμιχαήλ, 2017 Σεμένογλου, 2018). Πιο συγκεκριμένα, το ψάρι περιέχει περίπου 80% (w/w) νερό, 8–25% πρωτεΐνες, 0,5%–30% λίπος και 0,6%–1,5% μεταλλικές ενώσεις (Kundam et al., 2018).

Η παραγωγή λειτουργικών τροφίμων και φαρμακευτικών προϊόντων από πηγές ψαριών παρουσιάζει αυξανόμενο ενδιαφέρον, αφού έχει παρατηρηθεί ότι η διατροφή πλούσια σε ιχθυηρά έχει θετική επίδραση όσον αφορά τις χρόνιες ασθένειες, κυρίως καρδιαγγειακές ή φλεγμονές. Η χημική σύνθεση του ιχθυελαίου διαφέρει από τα έλαια άλλων πηγών και αποτελείται κυρίως από δύο τύπους λιπαρών οξέων, τα οποία είναι το δοκοσαεξανοϊκό οξύ (DHA) και το εικοσαπεντανοϊκό οξύ (EPA). Πρόκειται για πολυακόρεστα λιπαρά οξέα που ταξινομούνται ως ωμέγα-3 λιπαρά οξέα και είναι οι δύο κύριες αμυντικές ενώσεις του ιχθυελαίου που προλαμβάνουν τις χρόνιες ασθένειες (Kundam et al.; 2018, Σεμένογλου, 2018).

Η πρόσληψη ιχθυελαίου έχει αποδειχθεί ότι μειώνει την σκλήρυνση των αρτηριακών τοιχωμάτων, μειώνοντας τη συχνότητα εμφάνισης στεφανιαίων παθήσεων σε άτομα που τρώνε πολλές ποσότητες ψαριών και προϊόντων τους. Πιο συγκεκριμένα, μειώνει τα επίπεδα τριγλυκεριδίων στον ορό, βελτιώνοντας έτσι τη λειτουργία της καρδιάς, μειώνοντας την αρτηριακή πίεση και μειώνοντας τη φλεγμονή. Επιπλέον, μειώνουν το επίπεδο της συγκέντρωσης αιμοπεταλίων στο αίμα, αραιώνοντας έτσι το αίμα και μειώνοντας την τάση σχηματισμού θρόμβων (Kundam et al., 2018).

Ωστόσο, εκτός από το λάδι, πρέπει να σημειωθεί ότι και άλλα θρεπτικά συστατικά στα ψάρια όπως οι πρωτεΐνες, τα μέταλλα (χαλκός, ασβέστιο, σελήνιο, ψευδάργυρος και μαγνήσιο) και οι βιταμίνες έχουν επίσης ευεργετικά αποτελέσματα στην ανθρώπινη υγεία. Οι πρωτεΐνες των ψαριών αφομοιώνονται και απορροφώνται εύκολα από το σώμα. Τα βιοενεργά πεπτίδια παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα βιολογικής δράσης, συμπεριλαμβανομένων αντιμικροβιακών, αντιοξειδωτικών και αντιυπερτασικών δράσεων. Μεταξύ των υδατοδιαλυτών συστατικών, οι μύες των ψαριών αφθονούν σε αμινοξέα, κυρίως γλουταμικό οξύ, προλίνη,

ταυρίνη, γλυκίνη, αλανίνη και αργινίνη. Τέλος, το ιχθυέλαιο είναι πλούσια πηγή βιταμινών A (ιδιαίτερα από το συκώτι), D και E (Kundam et al., 2018).

Η παραγωγή ιχθύων μέσω ιχθυοκαλλιέργειών παρουσιάζει ταχεία αύξηση του όγκου παραγωγής, αλλά και της οικονομικής απόδοσης τις τελευταίες δεκαετίες, και σήμερα αποτελεί βασικό προμηθευτή θαλασσιών (Føre et al., 2018). Οι λόγοι που έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη αυτού του κλάδου είναι ποικίλοι με κυριότερο τις αυξανόμενες απαιτήσεις της κοινωνίας. Ο παγκόσμιος πληθυσμός αυξάνεται συνεχώς, με αποτέλεσμα την αύξηση των αναγκών σε τρόφιμα. Οι ιχθυοκαλλιέργειες, σε αντίθεση με την αλιεία, δεν δημιουργούν προβλήματα, τους η υπεραλίευση κατά τόπους και η περιβαλλοντική υποβάθμιση των βιοτόπων. Τέλος, άλλοι λόγοι μπορεί να είναι η ανάπτυξη διαφόρων τομέων της επιστήμης, καθώς και η στροφή των επενδύσεων σε νέους τομείς (Goldburg & Naylor, 2005; Σεμένογλου, 2018).

Η Ελλάδα βρίσκεται στις δύο πρώτες χώρες παραγωγής ψαριών μεσογειακής υδατοκαλλιέργειας, αντιπροσωπεύοντας το 25% της διεθνούς παραγωγής. Σύμφωνα με τα τελευταία επίσημα στοιχεία που δημοσίευσε η ΕΛΣΤΑΤ, το 2022 η Ελλάδα αναμένεται να παράγει 127.000 τόνους τσιπούρας και λαβρακίου, έναντι 125.550 τόνους το 2021 (ΕΛΣΤΑΤ, 2022).

1.3.2 ΛΑΒΡΑΚΙ

Σε αυτή τη διπλωματική εργασία χρησιμοποιούνται παραπροϊόντα λαβρακίου για τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Το *Dicentrarchus labrax*, το οποίο είναι γνωστό με την ονομασία Ευρωπαϊκό λαβράκι (European seabass) βρίσκεται στα νερά του ανατολικού Ατλαντικού Ωκεανού, της Μεσογείου Θάλασσας και πιο σπάνια στη Μαύρη Θάλασσα και θεωρείται ένα από τα σημαντικότερα είδη στη θαλάσσια υδατοκαλλιέργεια, με κέντρα παραγωγής να βρίσκονται σε πολλές χώρες της Μεσογείου. Το χρώμα του είναι γκριζο στη ραχιαία περιοχή, ασημί στην κοιλιακή και πλευρική περιοχή και το μήκος του είναι περίπου 45 cm (Vázquez & Muñoz-Cueto, 2014) (Εικόνα 1.10).



Εικόνα 1.10. Λαβράκι

Τα ψάρια ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες με βάση την περιεκτικότητά τους σε λιπαρά: τα άπαχα (<5% λίπους), τα ημιλιπαρά (5-15% λίπους) και τα λιπαρά ψάρια (>15% λίπους). Το λαβράκι κατατάσσεται στα άπαχα ψάρια,

αφού η περιεκτικότητα σε λίπη έχει βρεθεί μικρότερη από 5% (w/w) περίπου. Έχει βρεθεί ότι η αυξημένη περιεκτικότητα σε λίπη έχει αρνητική επίδραση στην περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες, δηλαδή τα άπαχα ψάρια έχουν υψηλό πρωτεϊνικό περιεχόμενο και αντίστροφα. Έτσι και το λαβράκι αποτελείται από περίπου 19% (w/w) πρωτεΐνες, ποσοστό που διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος και την ηλικία των ιχθύων. Τέλος, η υγρασία στα λαβράκια κυμαίνεται περίπου στο 70-75% (w/w) (Grigorakis et al., 2004).

Η ιχθυοκαλλιέργεια στην Ελλάδα αποτελεί τον ταχύτερα αναπτυσσόμενο κλάδο παραγωγής τροφίμων. Από τα διάφορα είδη, η εκτροφή της τσιπούρας και του λαβρακίου αποτελεί περίπου το 98% της συνολικής παραγωγής (η τσιπούρα σε ποσοστό 55% και το λαβράκι σε ποσοστό 43%). Ανάμεσα στις χώρες της Ευρώπης, η Ελλάδα καλύπτει το 54% της συνολικής ευρωπαϊκής παραγωγής λαβρακίου, με το 80% της παραγωγής της να εξάγεται και μόλις το 20% να καταναλώνεται εντός της χώρας. Σύμφωνα με τον Ελληνικό Οργανισμό Παραγωγών Υδατοκαλλιέργειας (ΕΛΟΠΥ), η Ελλάδα παρήγαγε περίπου 52.500 τόνους λαβράκι το 2021 («Ελληνική Υδατοκαλλιέργεια: Ετήσια Έκθεση 2022», 2022).

1.3.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΨΑΡΙΩΝ

Οι ιχθυοκαλλιέργειες ελέγχουν ολόκληρο ή μέρος των φάσεων ανάπτυξης των ιχθύων. Τα ψάρια μετά την αλίευσή τους μπορούν είτε να συσκευαστούν όπως είναι, είτε να ακολουθήσουν μια σειρά από βήματα επεξεργασίας πριν τη συσκευασία ανάλογα τη χρήση που προορίζονται (Σεμένογλου, 2018).

Το πρώτο στάδιο επεξεργασίας είναι ο καθαρισμός και η αφαιμάξη, δηλαδή η απομάκρυνση του αίματος από τα ψάρια, με σκοπό την πρόληψη ορισμένων ασθενειών. Η αφαιμάξη εξαρτάται από την περιοχή εκτροφής και το είδος που παράγεται. Ακολουθεί ο εκσπλαχνισμός, δηλαδή η απομάκρυνση των εντοσθίων, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλό μικροβιακό φορτίο και από υδρολυτικά ένζυμα και επομένως είναι καλό να αφαιρούνται για να μην επιμολύνεται η σάρκα των ιχθύων. Έπειτα, απομακρύνονται τα βράγχια, τα οποία έχουν υψηλό μικροβιακό φορτίο, ωστόσο η διαδικασία της απομάκρυνσης τους δεν είναι τόσο απαραίτητη όσο στην περίπτωση των εντόσθιων. Ανάλογα με τις απαιτήσεις του χρήστη, σε μια μονάδα παραγωγής ιχθυηρών μπορεί να πραγματοποιηθεί πλήρης απομάκρυνση του δέρματος ή μόνο απολέπιση. Το τελευταίο βήμα της επεξεργασίας είναι η φιλετοποίηση, κατά το οποίο αφαιρούνται τα οστά και κόβονται δύο φιλέτα από κάθε ψάρι. Η διαδικασία της φιλετοποίησης είναι όλο και πιο διαδεδομένη τα τελευταία χρόνια λόγω των απαιτήσεων της αγοράς και έχει αυτοματοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό αφού είναι αρκετά γρηγορότερη και αποτελεσματική (Borderías & Sánchez-alonso, 2011).

Τέλος, μια ακόμα τεχνική επεξεργασίας και συντήρησης αποτελεί το κάπνισμα, το οποίο περιλαμβάνει την έκθεσή τους στον καπνό από την καύση ξύλου ή άλλων υλικών (Arvanitoyannis & Kotsanopoulos, 2012).

1.3.4 ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΙΧΘΥΗΡΩΝ

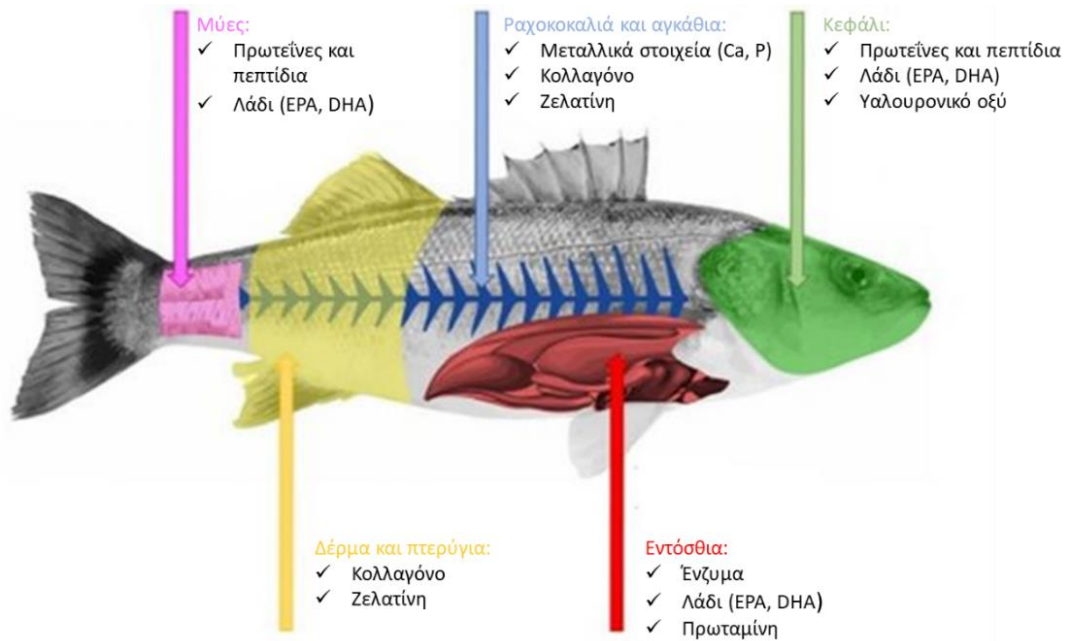
Η επεξεργασία των ιχθύων οδηγεί σε τεράστιους όγκους αποβλήτων, τα οποία αποτελούν σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα. Παγκοσμίως, περισσότεροι από 91 εκατομμύρια τόνοι ψαριών και οστρακοειδών αλιεύονται κάθε χρόνο, εκ των οποίων μόνο το 50-60% περίπου χρησιμοποιείται για ανθρώπινη κατανάλωση. Σήμερα, ορισμένα από τα απόβλητα αυτά χρησιμοποιούνται, αλλά τεράστιες ποσότητες σπαταλούνται. Οι ετήσιες απορρίψεις από την παγκόσμια αλιεία υπολογίστηκαν σε περίπου 20 εκατομμύρια τόνους (25%) ετησίως (Rustad, 2002).

Τα παραπροϊόντα αποτελούνται από τα απόβλητα όλων των σταδίων επεξεργασίας, δηλαδή εντόσθια, κεφάλια, οστά, βράγχια και σάρκα ψαριών, και τα οποία αντιπροσωπεύουν περίπου το 60% του συνολικού βάρους των ψαριών, ποσοστό που διαφέρει ανάλογα με το είδος του ψαριού (Marti-Quijal et al., 2020; Munekata et al., 2020). Κατά το στάδιο της φιλετοποίησης, και ιδιαίτερα στην περίπτωση που η διαδικασία έχει αυτοματοποιηθεί, παρατηρείται μεγάλη απώλεια ωφέλιμου ψαριού. Ωστόσο, τα παραπροϊόντα της βιομηχανίας ιχθυηρών έχουν σημαντικές προοπτικές αξιοποίησης λόγω της σύστασής τους. Για παράδειγμα, το δέρμα του ψαριού είναι μια πλούσια πηγή αμινοξέων, το συκώτι του ψαριού είναι πηγή πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (PUFA), ιδιαίτερα μακράς αλυσίδας n-3 λιπαρών οξέων και το οστό του ψαριού είναι πλούσιο σε ασβέστιο (Munekata et al., 2020) (Εικόνα 1.11). Η σύσταση, όμως, των παραπροϊόντων των ιχθυηρών, όπως και των ίδιων των ψαριών, εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες.

Πιο συγκεκριμένα, όμως, αυτή η εργασία ασχολείται με τα παραπροϊόντα του λαβρακίου. Σύμφωνα με μία έρευνα που έγινε σε παραπροϊόντα από λαβράκια μήκους περίπου 35cm και βάρους 512g, προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

Πίνακας 1.7: Σύσταση παραπροϊόντων λαβρακίου (Πηγή: Munekata et al., 2020)

g/100 g	Δέρμα	Εντόσθια	Συκώτι	Κεφάλι	Κόκαλα
Υγρασία	54.0 ± 1.0	38.0 ± 2.0	48.0 ± 1.0	59.0 ± 0.8	52.0 ± 1.0
Πρωτεΐνες	25.0 ± 0.7	8.0 ± 0.6	12.0 ± 0.5	16.0 ± 0.2	15.0 ± 0.4
Λίπη	17.0 ± 1.0	53.0 ± 3.0	35.0 ± 2.0	14.0 ± 0.6	19.0 ± 0.6
Τέφρα	3.0 ± 0.3	0.78 ± 0.03	1.1 ± 0.1	10.0 ± 0.6	7.0 ± 0.4



Εικόνα 1.11. Τα σημαντικότερα παραπροϊόντα ψαριού και οι κύριες ενώσεις που μπορούν να ληφθούν από αυτά (Marti-Quijal et al., 2020)

Βάση των αναλύσεων, το δέρμα είναι το πιο πλούσιο σε πρωτεΐνες, τα εντόσθια και το συκώτι σε λίπος, ενώ το κεφάλι και τα οστά σε μέταλλα. Όσον αφορά το προφίλ αμινοξέων, το δέρμα και το ήπαρ ήταν οι κύριες πηγές απαραίτητων αμινοξέων, ενώ στην περίπτωση του προφίλ λιπαρών οξέων, όλα τα παραπροϊόντα εμφάνισαν υψηλές ποσότητες ακόρεστων λιπαρών οξέων, ιδιαίτερα μονοακόρεστων (43,5-49,3 g/100 g) και ωμέγα-3 λιπαρών οξέων (10,8-14,1 g /100 g). Τέλος, η αξιολόγηση του προφίλ ανόργανων στοιχείων έδειξε υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο και φώσφορο στο κεφάλι και στα κόκαλα του ψαριού (Munekata et al., 2020).

Ωστόσο, ακόμα και ανάμεσα στα ίδια είδη ψαριού, παρόμοιου μεγέθους και βάρους, παρατηρούνται διαφορές στη σύσταση τους. Για παράδειγμα, ιχθύες που ψαρεύονται κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου και του χειμώνα εμφανίζουν υψηλότερες τιμές υγρασίας από εκείνα που ψαρεύονται την άνοιξη και το καλοκαίρι (Munekata et al., 2020).

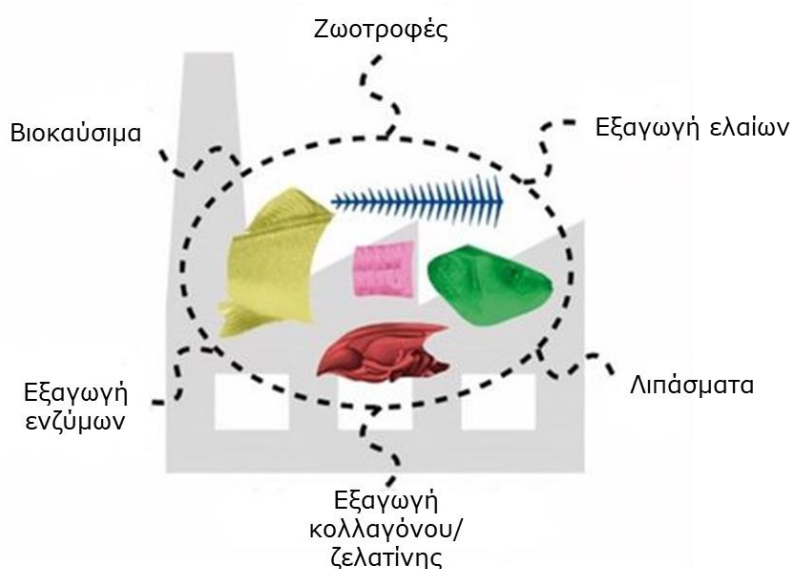
Εξαιτίας, λοιπόν, των χρήσιμων για την ανθρώπινη υγεία βιοδραστικών συστατικών που περιέχονται στα παραπροϊόντα των ψαριών, αλλά και της δυσκολίας απόρριψης των υπολειμμάτων, κρίνεται αναγκαία η αξιοποίηση των παραπροϊόντων της βιομηχανίας ιχθυηρών.

1.3.5 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Τα τελευταία χρόνια, η αξιοποίηση των παραπροϊόντων της επεξεργασίας ιχθυηρών αποτελεί μείζον ζήτημα και αντικείμενο έρευνας για τον κλάδο των υδατοκαλλιεργειών (Munekata et al., 2020). Αυτό οφείλεται στις τεράστιες

ποσότητες αποβλήτων της βιομηχανίας αυτής. Πιο συγκεκριμένα, έχει υπολογιστεί ότι απορρίπτεται περισσότερο από το 50% των ιστών των ψαριών, συμπεριλαμβανομένων των κεφαλών, των πτερυγίων, του δέρματος και των σπλάχνων. Κάθε χρόνο οι απορρίψεις από την παγκόσμια αλιεία υπερβαίνουν τους 20 εκατομμύρια τόνους, ποσότητα που αποτελεί το 25% της συνολικής παραγωγής. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση αυτές οι απορρίψεις αγγίζουν συνολικά περίπου τους 5,2 εκατομμύρια τόνους ετησίως (Caruso, 2015).

Οι βιομηχανίες ιχθυερών συνήθως επεξεργάζονται απόβλητα, τα οποία επειδή απορρίπτονται γίνονται επικίνδυνα για το υδάτινο οικοσύστημα. Τα απόβλητα δεν επηρεάζουν μόνο την άμεση περιοχή, αλλά μπορούν να αλλάξουν μια ευρύτερη παράκτια ζώνη μέσω της μείωσης της βιομάζας, της πυκνότητας και της ποικιλότητας του βένθου και του πλαγκτόν, τροποποιώντας τους φυσικούς τροφικούς ιστούς. Η υδρόλυση, η βιοαποκατάσταση, η αναερόβια επεξεργασία και η διήθηση είναι μερικές από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία των αποβλήτων αυτών. Η ενζυμική υδρόλυση της πρωτεΐνης του ψαριού χρησιμοποιείται για τη μετατροπή της μερικώς επεξεργασμένης βιομάζας ψαριών σε βρώσιμα πρωτεϊνικά προϊόντα. Η αναερόβια επεξεργασία των αποβλήτων επιτυγχάνεται με αποδόμηση του οργανικού φορτίου σε αέρια προϊόντα, κυρίως μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, δηλαδή μετατροπή των αποβλήτων σε βιοαέριο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο (Arvanitoyannis & Tserkezu, 2014).



Εικόνα 1.12. Αξιοποίηση παραπροϊόντων ψαριών (Marti-Quijal et al., 2020)

Επιπλέον, τα παραπροϊόντα των ψαριών συχνά βρίσκουν χρήσεις χαμηλής προστιθέμενης αξίας, όπως τη χρήση τους ως ζωοτροφές (ιχθυάλευρα, ενσίρωμα ψαριών). Όμως θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν, με σκοπό την δημιουργία νέων προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, λόγω των πολύτιμων ενώσεων που μπορούν να ληφθούν από αυτά (Nges et al., 2012).

Για παράδειγμα, η ανάπτυξη τεχνικών εκχύλισης μπορεί να συμβάλλει στην μετατροπή των αποβλήτων σε οικονομικό πόρο, συγκεντρώνοντας τις βιοδραστικές ενώσεις των ψαριών, όπως τις πρωτεΐνες, τα ένζυμα, τα ω-3 λιπαρά οξέα, οι οποίες μπορούν να αξιοποιηθούν σε ευρείες φαρμακευτικές και βιοτεχνολογικές εφαρμογές (Caruso, 2015) (Εικόνα 1.12). Εκτός από την αξιοποίηση του ιχθυελαίου, η εξαγωγή ελαίων είναι σημαντική, διότι η οξείδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων που υπάρχουν στο ιχθυέλαιο είναι ο κύριος παράγοντας που ευθύνεται για την ενοχλητική, χαρακτηριστική οσμή των ψαριών και των αποβλήτων τους (Nges et al., 2012).

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι τα «απόβλητα» των ψαριών στην πραγματικότητα θα μπορούσαν να ονομάζονται και λοιπές πρώτες ύλες (Rustad, 2002). Αρκετοί ερευνητές επανεκτιμούν τη σημασία και την πιθανή χρήση των υποπροϊόντων της βιομηχανίας τροφίμων, γεγονός που μπορεί επίσης να μειώσει τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που συνδέονται με αυτόν τον βιομηχανικό τομέα (Munekata et al., 2020). Τέλος, η αύξηση του ποσοστού των αλιευμάτων που χρησιμοποιούνται για ανθρώπινη κατανάλωση και άλλα προϊόντα προστιθέμενης αξίας μπορεί να αυξήσει την κερδοφορία και να μειώσει την ποσότητα των απορριμμάτων (Rustad, 2002).

ΣΥΜΒΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

2.1 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Η εκχύλιση αποτελεί την πλέον διαδεδομένη μέθοδο παραλαβής βιοδραστικών ενώσεων από μια στερεή ή υγρή πρώτη ύλη. Το εύρος των πρώτων υλών είναι μεγάλο και εκτείνεται από βακτήρια, μύκητες, φύκη έως υλικά φυτικής ή ζωικής προέλευσης, όπως είναι τα παραπροϊόντα από βιομηχανίες τροφίμων. Οι βιοδραστικές ενώσεις μπορούν να εξαχθούν με διάφορες συμβατικές τεχνικές εκχύλισης, οι οποίες βασίζονται κυρίως στην εκχυλιστική ισχύ διαφορετικών διαλυτών που χρησιμοποιούνται και στην εφαρμογή θερμότητας ή/και ανάμειξης.

Βασικός παράγοντας που επηρεάζει την απόδοση μιας εκχύλισης είναι ο διαλύτης που χρησιμοποιείται. Για την επιλογή του διαλύτη είναι σημαντική η γνώση της πολικότητας της προς εκχύλιση ένωσης. Η μοριακή συγγένεια μεταξύ διαλύτη και διαλυμένης ουσίας, μεταφορά μάζας, χρήση συνδιαλύτη, ανθρώπινη τοξικότητα και οικονομική σκοπιμότητα πρέπει επίσης να λαμβάνονται υπόψη κατά την επιλογή του διαλύτη για την εκχύλιση βιοδραστικών ενώσεων (Azmir et al., 2013).

Οι περισσότερες βιομηχανικές διεργασίες εκχύλισης είναι εκχύλιση στερεού-υγρού, κατά την οποία ένα ή περισσότερα συστατικά του στερεού υλικού απομακρύνεται χρησιμοποιώντας κατάλληλο διαλύτη. Είναι μία από τις σημαντικότερες μεθόδους διαχωρισμού με ευρύτατη εφαρμογή σε μεγάλη ποικιλία συστατικών, λόγω της ταχύτατης εκτέλεσης, της απλότητας και του χαμηλού κόστους (Ανδρέου, 2020).

2.2 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΣΤΕΡΕΟΥ-ΥΓΡΟΥ

Εκχύλιση ονομάζεται η φυσική διεργασία μεταφοράς μάζας, με στόχο την απομόνωση μίας ή περισσότερων ενώσεων. Όταν η πρώτη ύλη είναι στερεή και η απαιτούμενη φάση για ανάλυση είναι υγρή, η διαδικασία ονομάζεται εκχύλιση στερεού-υγρού. Η εκχύλιση στερεού-υγρού ονομάζεται επίσης «έκπλυση» ή «έκλουση» (Berk, 2009). Είναι μία διαδικασία διαχωρισμού,

κατά την οποία το επιθυμητό συστατικό απομακρύνεται από το στερεό με χρήση οργανικού διαλύτη (Geow et al., 2021). Έτσι, το εκχύλισμα που λαμβάνεται αποτελείται από τον διαλύτη και τις ουσίες-στόχους. Η εκχύλιση περιλαμβάνει (Tzia et al., 2014):

- i. την είσοδο του διαλύτη στη μήτρα του στερεού
- ii. τη διαλυτοποίηση του συστατικού-στόχου
- iii. τη μεταφορά του συστατικού προς το εξωτερικό της μήτρας του στερεού
- iv. τη μετακίνηση του στον όγκο του διαλύτη και
- v. τον διαχωρισμό του εκχυλίσματος από τον διαλύτη

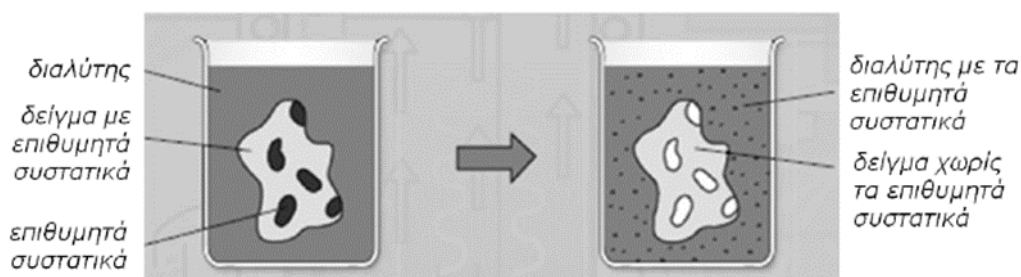
Για καλύτερη απόδοση εκχύλισης ο διαλύτης πρέπει να είναι επιλεκτικός, ώστε να διαλύσει μόνο τις ουσίες-στόχους, ελαχιστοποιώντας τη συνεκχύλιση άλλων ουσιών (Ανδρέου, 2020).

Η εκχύλιση στερεού-υγρού εφαρμόζεται σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς, όπως στην επεξεργασία απορριμμάτων, τη μηχανική τροφίμων και τη φαρμακευτική. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως στη βιομηχανία περιλαμβάνουν εξάνιο, αιθανόλη, μεθανόλη, χλωροφόρμιο, διαιθυλαιθέρα, πετρελαϊκό αιθέρα και ακετόνη. Ο χρόνος παραμονής, η περιεκτικότητα σε υγρασία του δείγματος, η θερμοκρασία εκχύλισης, το μέγεθος του δείγματος και ο τύπος του επιλεγμένου διαλύτη είναι οι βασικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα και την απόδοση της εκχύλισης. Γι' αυτόν το λόγο απαιτείται συνήθως προετοιμασία του δείγματος. Για παράδειγμα, συχνά το δείγμα αλέθεται, με σκοπό την αύξηση της επιφάνειας επαφής μεταξύ διαλύτη και δείγματος και κατ' επέκταση τη βελτίωση της απόδοσης της εκχύλισης (Geow et al., 2021). Οι συνήθειες συμβατικές τεχνικές, στις οποίες χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες, αναλύονται παρακάτω.

2.2.1 ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ

Η συμβατική εκχύλιση είναι η διαβροχή του δείγματος με διαλύτη (Εικόνα 2.1). Είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική, καθώς δεν απαιτεί ειδικό εξοπλισμό. Πιο συγκεκριμένα, η κονιοποιημένη πρώτη ύλη τοποθετείται σε ένα κλειστό δοχείο, διαβρέχεται με τον διαλύτη και αφήνεται να εκχυλιστεί συχνά υπό ανάδευση για λίγα λεπτά έως μερικές ώρες. Αφήνεται επαρκής χρόνος για να διαχυθεί ο διαλύτης μέσω των κυττάρων του δείγματος και να διαλυτοποιήσει το επιθυμητό συστατικό. Η ανάδευση διευκολύνει την εκχύλιση, αφού επιτυγχάνει τη διασπορά των σωματιδίων του υλικού στον υγρό διαλύτη και τα φέρνει σε συνεχή επαφή, αυξάνοντας τη διάχυση και την απόδοση εκχύλισης. Μετά την παρέλευση συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος πραγματοποιείται διαχωρισμός του εκχυλίσματος από το στερεό υπόλειμμα. Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της μεθόδου

παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1 (Azmir et al., 2013; Rasul, 2018; Ρούσσης & Ιωάννου, 2019).



Εικόνα 2.1. Σχηματική απεικόνιση συμβατικής εκχύλισης

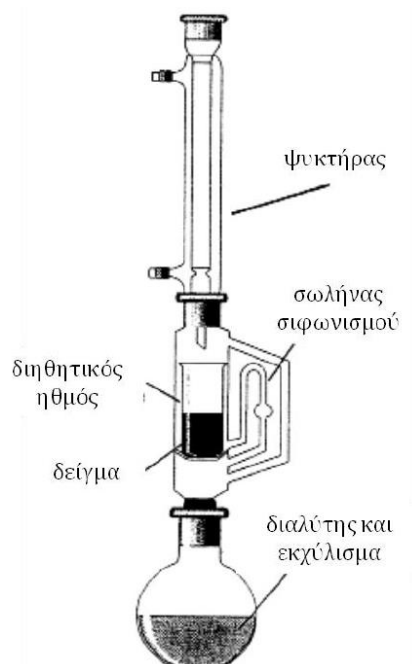
Πίνακας 2.1: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συμβατικής εκχύλισης (Πηγή: Rasul, 2018)

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Δεν απαιτείται χρήση περίπλοκων σκευών και εξοπλισμού	Αργή και χρονοβόρα
Δεν απαιτείται εξειδικευμένος χειριστής	Απαίτηση μεγάλου όγκου διαλύτη
Χαμηλές απαιτήσεις ενέργειας	Απαιτείται υψηλή ενέργεια για το διαχωρισμό του μείγματος διαλύτη-στερεού
Για ουσίες που δεν είναι πολύ διαλυτές σε διαλύτες και απαιτούν μόνο παρατεταμένη επαφή με το διαλύτη	Πιθανή εκχύλιση ανεπιθύμητων συστατικών

2.2.2 ΕΚΧΥΛΙΣΗ SOXHLET

Η εκχύλιση Soxhlet είναι η καλύτερη μέθοδος για τη συνεχή εκχύλιση ενός στερεού δείγματος από θερμό διαλύτη και ξεπερνά την απόδοση κάθε άλλης συμβατικής τεχνικής εκχύλισης. Πρόκειται για εξαντλητική εκχύλιση, η οποία χρησιμοποιείται κυρίως σε εργαστηριακή κλίμακα. Ωστόσο, δεν ενδείκνυται για διαλύτες με υψηλά σημεία ζέσεως και θερμοευαίσθητα συστατικά. Αρχικά, το κονιοποιημένο δείγμα τοποθετείται εντός διηθητικού ηθμού, ο οποίος στην συνέχεια τοποθετείται στον εκχυλιστήρα. Ο διαλύτης βρίσκεται εντός σφαιρικής φιάλης, η οποία θερμαίνεται και οι ατμοί που διέρχονται από τον πλευρικό σωλήνα, συμπυκνώνονται με τη βοήθεια ψυκτήρα και επιστρέφουν στη δακτυλήθρα που περιέχει το υλικό και γεμίζει αργά το Soxhlet. Όταν ο διαλύτης φτάσει στην κορυφή του προσαρτημένου σωλήνα, με σιφωνισμό επανέρχεται στη σφαιρική φιάλη, αφαιρώντας έτσι το τμήμα της ουσίας που έχει εκχυλίσει (Εικόνα 2.2). Καθώς η εκχύλιση Soxhlet λαμβάνει χώρα σε κλειστό σύστημα όπου ο διαλύτης ανακυκλώνεται

συνεχώς, ο όγκος του διαλύτη που χρησιμοποιείται είναι ο ελάχιστος δυνατός (Azmir et al., 2013; Rasul, 2018; Ρούσσης & Ιωάννου, 2019).



Εικόνα 2.2. Συσκευή απόσταξης εκχύλισης Soxhlet

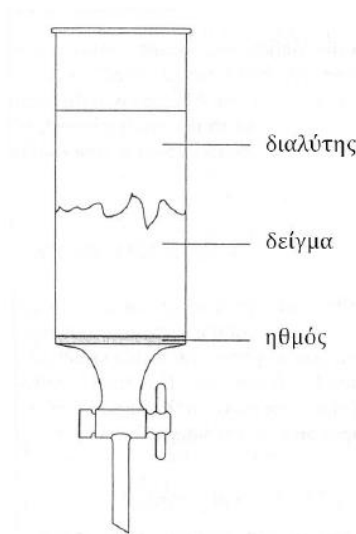
Πίνακας 2.2: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα εκχύλισης Soxhlet (Πηγή: Rasul, 2018)

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Απαιτήση για μικρό όγκο διαλύτη, λόγω ανακύκλωσης	Πιθανότητα θερμικής καταστροφής ορισμένων ουσιών
Δεν απαιτείται διήθηση για διαχωρισμό εκχυλίσματος - υπολείμματος	Μεγάλος χρόνος εκχύλισης
Απλή τεχνική	

2.2.3 ΔΙΗΘΗΣΗ - ΕΞΙΚΜΑΣΗ

Η εξίκμαση είναι η διαδικασία που χρησιμοποιείται συχνότερα για την εκχύλιση δραστικών συστατικών στην παρασκευή βαμμάτων και υγρών εκχυλισμάτων. Αρχικά, το δείγμα τοποθετείται σε κατάλληλο δοχείο, προστίθεται διαλύτης ώστε το στερεό να καλυφθεί πλήρως και αφήνονται σε ηρεμία σε ένα καλά κλεισμένο δοχείο. Μετά τη παρέλευση χρονικού διαστήματος ανοίγεται ελαφρώς η στρόφιγγα, το υγρό που περιέχεται αφήνεται να στάζει αργά και συλλέγεται σε δοχείο. Νέος διαλύτης προστίθεται και το δείγμα ξεπλένεται συνεχώς μέχρι όλα τα επιθυμητά συστατικά να εκχυλιστούν και να συλλεχθεί ο απαιτούμενος όγκος εκχυλίσματος. Η μέθοδος αυτή είναι πιο αποτελεσματική στην παραλαβή των επιθυμητών συστατικών από τη συμβατική εκχύλιση, αλλά δεν είναι

πρακτική για μεγάλο αριθμό δειγμάτων (Rasul, 2018; Ρούσσης & Ιωάννου, 2019).



Εικόνα 2.3. Συσκευή εξίκμασης

Πίνακας 2.3: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα εξίκμασης (Πηγή: Rasul, 2018)

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Απαιτεί λιγότερο χρόνο από τη διαβροχή	Απαιτείται περισσότερος διαλύτης
Μπορεί να πραγματοποιηθεί εκχύλιση θερμοευαίσθητων συστατικών	Απαιτείται εξειδικευμένο άτομο
Σύντομος χρόνος και πληρέστερη εξαγωγή	Απαιτείται προσοχή στο μέγεθος των σωματιδίων του υλικό και στη διαδικασία

ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

3.1 ΚΑΙΝΟΤΟΜΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Τα τελευταία χρόνια, οι συμβατικές μέθοδοι εκχύλισης τείνουν να αντικατασταθούν από εναλλακτικές διεργασίες, με σκοπό την εξάλειψη των μειονεκτημάτων, αλλά και την αύξηση των αποδόσεων εκχύλισης. Μεταξύ των εναλλακτικών διαδικασιών εκχύλισης, η υποβοηθούμενη εκχύλιση με μικροκυμάτων (Microwave-Assisted Extraction, MAE), η εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά (Supercritical Fluids Extraction) και η υποβοηθούμενη εκχύλιση με υπερήχους (Ultrasound Assisted Extraction, UAE) είναι οι πιο μελετημένες. Επιπλέον, στις νέες εναλλακτικές και καινοτόμες μεθόδους εκχύλισης συμπεριλαμβάνονται και η εκχύλιση υποβοηθούμενη από παλμικά ηλεκτρικά πεδία και η εκχύλιση υποβοηθούμενη με υπερυψηλή πίεση, με την οποία ασχολείται η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία (Osorio-Tobón, 2020). Η αρχή λειτουργίας των τεχνικών αυτών, καθώς και τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά τους, σχολιάζονται παρακάτω.

3.1.1 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗ ΑΠΟ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ

Η εκχύλιση με μικροκύματα (Microwave-Assisted Extraction, MAE) είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος «πράσινης» εκχύλισης, η οποία έχει το πλεονέκτημα ότι μειώνει τόσο τον χρόνο εκχύλισης όσο και την κατανάλωση διαλύτη. Η επιτάχυνση της διαδικασίας καθώς και η υψηλή απόδοση οφείλονται σε δύο ταυτόχρονα φαινόμενα μεταφοράς, θερμότητας και μάζας. Η τεχνική αυτή βασίζεται στην εφαρμογή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, με συχνότητα από 0,3 έως 300 GHz. Με την εφαρμογή ακτινοβολίας πραγματοποιείται ταχεία και τοπική θέρμανση του διαλύτη και του δείγματος, λόγω της άμεσης επίδρασης στα μόρια μέσω ιοντικής αγωγιμότητας και περιστροφής διπόλων. Η τοπική θέρμανση οδηγεί σε συσσώρευση πίεσης μέσα στα κύτταρα του δείγματος, με αποτέλεσμα την ταχεία μεταφορά της ένωσης-στόχου από τα κύτταρα στον διαλύτη (González de Peredo et al., 2018). Επομένως, εκτός από τη μείωση του

χρόνου εκχύλισης και τον όγκο του διαλύτη, η MAE πλεονεκτεί σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους εκχύλισης λόγω της επιλεκτικότητας και της ελεγχόμενης διαδικασίας θέρμανσης, καθώς το τρόφιμο θερμαίνεται ομοιόμορφα (Wen et al., 2020).

Η MAE μπορεί να επηρεαστεί από ποικίλους παράγοντες, όπως η ισχύς των μικροκυμάτων, η συχνότητά τους, ο χρόνος ακτινοβολήσης, η περιεκτικότητα σε υγρασία και το μέγεθος των σωματιδίων της μήτρας του δείγματος, ο τύπος και η σύνθεση του διαλύτη, η αναλογία στερεού προς υγρό, η θερμοκρασία εκχύλισης, η πίεση εκχύλισης και ο αριθμός κύκλων εκχύλισης. Επιπλέον, η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη είναι κρίσιμη και βασίζεται κυρίως σε τρεις παραμέτρους, ήτοι τη διαλυτότητα, τη διηλεκτρική σταθερά και τον συντελεστή διάχυσης. Ο διαλύτης με την υψηλότερη διηλεκτρική σταθερά, όπως το νερό και οι πολικοί διαλύτες, μπορεί να αποθηκεύσει περισσότερη ενέργεια μικροκυμάτων από τους μη πολικούς διαλύτες, γεγονός που καθιστά το νερό και τους πολικούς διαλύτες καλύτερους για την MAE (Wen et al., 2020).

3.1.2 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΑ ΡΕΥΣΤΑ

Η εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά παρέχει πολλά λειτουργικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους εκχύλισης, καθώς χρησιμοποιεί υπερκρίσιμους διαλύτες, με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, η υπερκρίσιμη κατάσταση μπορεί να επιτευχθεί εάν μια ουσία υποβληθεί σε θερμοκρασία και πίεση πέρα από το κρίσιμο σημείο της, πάνω από την οποία δεν υπάρχουν διακριτές αέρια και υγρές φάσεις. Το υπερκρίσιμο ρευστό έχει ιδιότητες διάχυσης, ιξώδους και επιφανειακής τάσης που μοιάζουν με αέριο και πυκνότητα και ισχύ διαλυτοποίησης σαν υγρό. Λόγω του χαμηλού ιξώδους τους και της σχετικά υψηλής διαχυσιμότητας, τα υπερκρίσιμα ρευστά έχουν βελτιωμένες ιδιότητες μεταφοράς σε σχέση με τα υγρά, μπορούν να διαχέονται εύκολα μέσω στερεών υλικών και επομένως επιτυγχάνεται ταχύτερος ρυθμός εκχύλισης. Επίσης, λόγω της μικρής επιφανειακής τους τάσης, αποφεύγονται οι αλλοιώσεις των θερμοευαίσθητων συστατικών (Azmir et al., 2013; da Silva et al., 2016).

Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά ενός υπερκρίσιμου ρευστού είναι η δυνατότητα τροποποίησης της πυκνότητάς του μεταβάλλοντας την πίεση ή/και τη θερμοκρασία του. Δεδομένου ότι η πυκνότητα σχετίζεται με τη διαλυτότητα, μεταβάλλοντας την πίεση εκχύλισης, η ισχύς του διαλύτη του ρευστού μπορεί να τροποποιηθεί. Επιπλέον, στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται διαλύτες αναγνωρισμένοι ως ασφαλείς (GRAS) (da Silva et al., 2016). Το διοξείδιο του άνθρακα θεωρείται ιδανικός διαλύτης για την τεχνική αυτή, καθώς η κρίσιμη θερμοκρασία του (31 °C) είναι κοντά στη

θερμοκρασία δωματίου και η χαμηλή κρίσιμη πίεση (74 bar) προσφέρει τη δυνατότητα λειτουργίας σε μέτριες πιέσεις, γενικά μεταξύ 100 και 450 bar. Το μόνο μειονέκτημα του διοξειδίου του άνθρακα είναι η χαμηλή του πολικότητα που το καθιστά ιδανικό για λιπίδια, λίπη και μη πολικές ουσίες, αλλά ακατάλληλο για τις πολικές ενώσεις. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί επιτυχώς με τη χρήση μικρής ποσότητας συνδιαλύτη (εξάνιο, μεθανόλη, αιθανόλη, ισοπροπανόλη, ακετονιτρίλιο, διχλωρομεθάνιο), αυξάνοντας έτσι τη διαλυτότητα των συστατικών και την επιλεκτικότητα της μεθόδου (Azmir et al., 2013).

Ένα βασικό σύστημα αποτελείται από μια δεξαμενή κινητής φάσης, συνήθως CO₂, μια αντλία για την πίεση του αερίου, ένα δοχείο συνδιαλύτη και μια αντλία, έναν φούρνο που περιέχει το δοχείο εξαγωγής, έναν ελεγκτή για τη διατήρηση της υψηλής πίεσης στο εσωτερικό του σύστημα και ένα σκάφος παγίδευσης (Azmir et al., 2013). Η υπερκρίσιμη εκχύλιση γίνεται βασικά σε δύο στάδια, τη διαλυτοποίηση των χημικών ενώσεων που υπάρχουν στη στερεά μήτρα και τον διαχωρισμό της στον υπερκρίσιμο διαλύτη (da Silva et al., 2016).

Αρχικά, η πρώτη ύλη τοποθετείται στο δοχείο εκχύλισης και ρυθμίζονται οι επιθυμητές συνθήκες. Ο διαλύτης τροφοδοτείται στην είσοδο του εκχυλιστήρα όπου διαλύει τα συστατικά και στη συνέχεια οδηγείται στον διαχωριστήρα όπου με ελάττωση της πίεσης ή/και αύξηση της θερμοκρασίας λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός και η παραλαβή του εκχυλίσματος, ενώ ο πλέον καθαρός διαλύτης επανασυμπιέζεται και τροφοδοτείται εκ νέου στον εκχυλιστήρα ή απελευθερώνεται στο περιβάλλον (Ρούσσης & Ιωάννου, 2019).

3.1.3 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗ ΑΠΟ ΠΑΛΜΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΠΕΔΙΑ

Η τεχνολογία των παλμικών ηλεκτρικών πεδίων (Pulsed Electric Fields, PEF) είναι μια μη θερμική μέθοδος, η οποία χρησιμοποιείται κυρίως για συντήρηση τροφίμων. Βασίζεται στην εφαρμογή σύντομων παλμών ηλεκτρικού πεδίου υψηλής τάσης σε ένα ηλεκτρικά αγώγιμο τρόφιμο που τοποθετείται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων. Πιο συγκεκριμένα, η τάση των παλμών κυμαίνεται από 5-50 kV/cm και διαρκεί από μερικά μs έως μερικά ms. Ο συνολικός χρόνος μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με την εφαρμογή και τον οργανισμό, αλλά συνήθως κυμαίνεται από χιλιοστά του δευτερολέπτου έως δευτερόλεπτα. Η τεχνολογία PEF θεωρείται ανώτερη από τις παραδοσιακές μεθόδους θερμικής επεξεργασίας, επειδή επιτυγχάνει μικροβιακή αδρανοποίηση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, προκαλώντας ελάχιστες επιβλαβείς επιπτώσεις στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των τροφίμων,

όπως το αρχικό χρώμα, τη γεύση, την υφή και τη θρεπτική αξία (Maged & Ayman, 2012).

Η διεργασία στοχεύει στην αύξηση της διαπερατότητας των κυττάρων του τροφίμου με στόχο είτε να απενεργοποιήσει παθογόνους και αλλοιογόνους μικροοργανισμούς, παρατείνοντας έτσι τη διάρκεια ζωής του τροφίμου, είτε να αυξήσει την εκχυλισιμότητα ενδοκυτταρικών συστατικών. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω του φαινομένου της ηλεκτροδιάτρησης, κατά την οποία όταν τα κύτταρα εκτίθενται σε ηλεκτρικό πεδίο υψηλής έντασης, η κυτταρική τους μεμβράνη αποκτά πόρους αυξάνοντας έτσι τη διαπερατότητά της. Η ένταση των συνθηκών που εφαρμόζονται εξαρτάται από τον στόχο που θέλουμε να πετύχουμε.

Οι περισσότερες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στο σχεδιασμό εφαρμογών παστερίωσης ως εναλλακτική λύση στις συμβατικές θερμικές διεργασίες. Στόχος τους είναι η χρήση ηπιότερων θερμοκρασιών από εκείνες των θερμικών διεργασιών, ώστε να επιτευχθούν τα κατάλληλα επίπεδα μικροβιακής απενεργοποίησης, καθώς και να παρατηρηθεί η επίδραση της διεργασίας αυτής στην ενζυμική δραστηριότητα. Επιπλέον, γίνονται μελέτες σχετικά με την εφαρμογή ήπιας ή μέτριας έντασης ηλεκτρικού πεδίου, με σκοπό την αύξηση της διαπερατότητας των ιστών και την ενίσχυση των φαινομένων μεταφοράς μάζας, η οποία λειτουργεί ως προεπεξεργασία σε ήδη υπάρχουσες διεργασίες, όπως είναι η εκχύλιση ή η αφυδάτωση (Ανδρέου, 2020).

3.2 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ

Η τεχνολογία της Υπερυψηλής Πίεσης (Υ.Π) είναι μία από τις σημαντικότερες μη θερμικές τεχνολογίες και πιθανώς η πιο πολλά υποσχόμενη, αν αναλογισθεί κανείς τα αποτελέσματα που παρατίθενται στην παγκόσμια βιβλιογραφία και το αυξανόμενο ενδιαφέρον για την εφαρμογή της στη βιομηχανία τροφίμων (Katsaros & Taoukis, 2015). Η τεχνολογία Υ.Π έχει κερδίσει τη μεγαλύτερη προσοχή μεταξύ των μη θερμικών τεχνολογιών, επομένως έχει προχωρήσει με επιτυχία σε όλα τα επίπεδα τεχνολογικής ωριμότητας (TRL) φτάνοντας το TRL9 (Tsevdou et al., 2022).

3.2.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Η ιστορία των εφαρμογών επεξεργασίας τροφίμων με τη μέθοδο της Υπερυψηλής Πίεσης (High Pressure Processing, HPP) χρονολογείται από τα τέλη του 19^{ου} αιώνα (1880-1899). Αρχικά, το 1882 μελετήθηκε η μετατροπή του αμύλου σε γλυκόζη υπό πίεση. Το 1883, ο Certes ήταν ο πρώτος στην ιστορία που συσχέτισε τις επιπτώσεις της υψηλής πίεσης στους οργανισμούς.

Ωστόσο, η επίδραση των υψηλών υδροστατικών πιέσεων στα τρόφιμα αποκαλύφθηκε για πρώτη φορά στα τέλη του 19ου αιώνα από τον Bert Hite και τους συνεργάτες του στο γεωργικό πειραματικό σταθμό στο West Virginia University των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής, το 1899. Ο Hite χρησιμοποίησε υψηλή υδροστατική πίεση 680 MPa ως εργαλείο διατήρησης του γάλακτος, των λαχανικών και των φρούτων το 1914. Υποστηρίχθηκε, τότε, ότι οι μικροοργανισμοί στο γάλα, το κρέας και τα φρούτα μπορούσαν να καταστραφούν με πιέσεις των 658 MPa (6500 atm) για 10 min.

Στις αρχές του εικοστού αιώνα (1909–1959), ο Percy W. Bridgman ερευνήσε εκτενώς τις μηχανικές πτυχές του HPP. Επιπλέον, την ίδια περίπου χρονική περίοδο, μια έρευνα έδειξε ότι η πρωτεϊνική δομή στο ασπράδι του αυγού μπορούσε να τροποποιηθεί με υψηλές πιέσεις. Ωστόσο, οι ερευνητές ανακάλυψαν ότι το δυναμικό της υπερυψηλής πίεσης ήταν περιορισμένο, επειδή τα ένζυμα έμεναν πρακτικώς ανέπαφα, ιδιαιτέρως στο γάλα. Έναν ακόμα περιορισμό αποτελούσε η δυσκολία κατασκευής μονάδων υπερυψηλής πίεσης και έτσι δεν δημοσιεύτηκε συνεχής έρευνα σχετικά με την επεξεργασία υψηλής πίεσης μέχρι τη δεκαετία του 1980. Στα μέσα της δεκαετίας του '80, το ενδιαφέρον επανήλθε λόγω της επιτυχούς ανάπτυξης της εμπορικής επεξεργασίας HPP ως εναλλακτικής μεθόδου συντήρησης στην παραδοσιακή θερμική επεξεργασία των τροφίμων.

Το 1992, μια μεγάλη επανάσταση της HPP ήρθε στην Ιαπωνία με την κυκλοφορία μαρμελάδων και ζελέ που είχαν υποστεί επεξεργασία με υψηλή πίεση (400–900 MPa). Το 1997, το γουακαμόλε υποβλήθηκε σε επεξεργασία με πίεση και κυκλοφόρησε στις Ηνωμένες Πολιτείες. Πιο πρόσφατα, το 2009, ο Οργανισμός Τροφίμων και Φαρμάκων (FDA) των ΗΠΑ ενέκρινε την εφαρμογή υψηλής πίεσης σε προθερμασμένο δείγμα για εμπορική αποστείρωση τροφίμων με χαμηλή περιεκτικότητα σε οξύ (Balasubramaniam et al., 2015; Elamin et al., 2015; Fellows, 2000).

3.2.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η αρχή λειτουργίας της Υπερυψηλής Πίεσης έγκειται στη διάρρηξη των εξωτερικών τοιχωμάτων των κυττάρων με τη χρήση πιέσεων στην περιοχή από 100 έως 1000 MPa, με ή χωρίς την εφαρμογή θερμότητας. Σκοπός της μεθόδου είναι η απενεργοποίηση παθογόνων και αλλοιογόνων βακτηρίων, ζυμών, μυκήτων, ιών και σπορίων για την εξασφάλιση μικροβιολογικά ασφαλών και ποιοτικών τροφίμων με ταυτόχρονη διατήρηση των θρεπτικών και οργανοληπτικών χαρακτηριστικών τους. Τα τρόφιμα που επεξεργάζονται με αυτόν τον τρόπο έχει φαίνεται ότι διατηρούν την αρχική φρεσκάδα, το άρωμα και τη γεύση τους, ενώ παρατηρούνται ελάχιστες αλλαγές στο χρώμα. Η διεργασία αυτή εφαρμόζεται σε υγρά ή στερεά, συσκευασμένα ή

μη συσκευασμένα τρόφιμα (Balasubramaniam et al., 2015; Ψαριανός, 2019).

Οι βασικές αρχές που διέπουν την μέθοδο της Υπερυψηλής Πίεσης είναι:

1. Ισοστατική αρχή: Η αρχή αυτή θεωρεί ότι η ομοιόμορφη εφαρμογή της πίεσης ασκείται στο τρόφιμο ακαριαία και ομογενώς προς όλες τις κατευθύνσεις, ανεξαρτήτως του σχήματος και του μεγέθους του. Όταν στο τρόφιμο παύει να ασκείται πίεση, τότε εκείνο θα επανέλθει στην αρχική του κατάσταση και σχήμα. Μια ιδανική υδροστατική κατάσταση θα πρέπει να είναι ανεξάρτητη του χρόνου και του χώρου και μπορεί να καθοριστεί όταν ένα ρευστό χρησιμοποιείται για τη μετάδοση της πίεσης σε όλο το τρόφιμο. Επιπλέον, η αρχή αυτή εξηγεί γιατί τα μη πορώδη τρόφιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία δεν μεταβάλλονται μακροσκοπικά μετά την εφαρμογή της Υπερυψηλής Πίεσης. Λόγω της διαφορετικής συμπιεστότητας υπό πίεση του νερού και του αέρα, το σχήμα και το μέγεθος των τροφίμων που περιέχουν θύλακες αέρα μπορούν να μεταβληθούν σημαντικά ύστερα από την άσκηση πίεσης (Balasubramaniam et al., 2015).
2. Αρχή Le Chatelier: αφορά τις αλλαγές στην ισορροπία ως αποτέλεσμα της εφαρμογής της πίεσης. Αναφέρει ότι οποιοδήποτε φαινόμενο που συνοδεύεται από μείωση του όγκου, όπως μια μετάβαση φάσης, μια αλλαγή μοριακής διαμόρφωσης, ή μια χημική αντίδραση, ενισχύεται από την πίεση. Εάν η πίεση αλλάξει, η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που τείνει να μειώσει την αλλαγή που προκλήθηκε, για παράδειγμα τη μεταβολή του όγκου. Αντιδράσεις που οδηγούν στην αλλαγή του όγκου, οδηγούν σε τροποποιήσεις της μοριακής διαμόρφωσης, σε μεταβολές στη διαλυτότητα και σε χημικές αντιδράσεις που αδρανοποιούν μικροοργανισμούς. Τέλος, η υδροστατική πίεση αλλάζει τις διατομικές αποστάσεις, επηρεάζοντας τους δεσμούς που εξαρτώνται από την απόσταση, όπως για παράδειγμα οι δεσμοί υδρογόνου και οι δυνάμεις van der Waals (Balasubramaniam et al., 2015; Ανδρέου, 2020).
3. Αρχή της μικροσκοπικής διάταξης: Η αύξηση της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία αυξάνει τον βαθμό ταξινόμησης των μορίων μιας δεδομένης ουσίας. Επομένως, η πίεση και η θερμοκρασία ασκούν αντίθετες δυνάμεις στη μοριακή δομή και στις χημικές αντιδράσεις.

Στην επεξεργασία με Υπερυψηλή Πίεση, οι συνθήκες της διεργασίας είναι μια συνάρτηση των ακόλουθων εξωτερικών παραμέτρων:

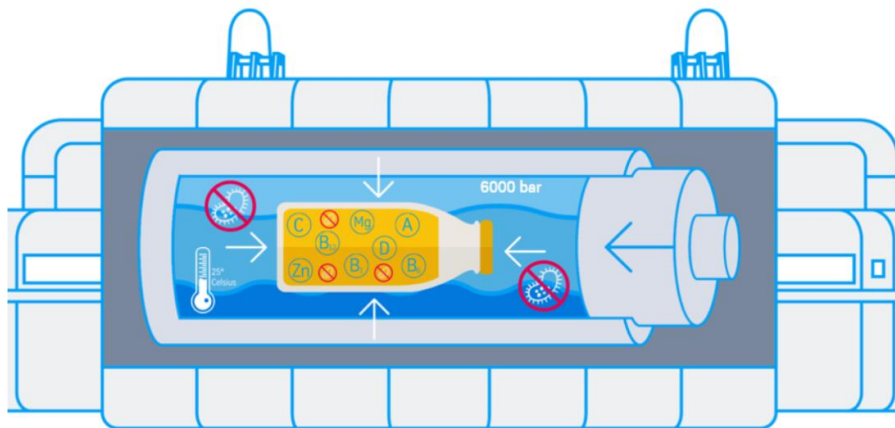
- i. της εφαρμοζόμενης πίεσης (σε MPa)
- ii. της θερμοκρασίας, όταν χρησιμοποιείται τεχνολογία εμποδίων, με συνδυασμό υπερυψηλής πίεσης και θερμικής επεξεργασίας (σε °C)
- iii. του χρόνου επίτευξης της επιθυμητής πίεσης (build-up time) (σε min),

- iv. του χρόνου εκτόνωσης της πίεσης (σε min),
- v. του αριθμού των παλμών και του χρονικού διαστήματος μεταξύ των παλμών, όταν χρησιμοποιούνται παλμικές πιέσεις.

Η αδιαβατική θέρμανση θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν εφαρμόζονται υψηλές πιέσεις (Katsaros & Taoukis, 2015).

3.2.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Για την επεξεργασία με Υπερυψηλή Πίεση, τα τρόφιμα συσκευάζονται σε εύκαμπτες συσκευασίες, όπως σακουλάκια, μπουκάλια ή δοχεία, οι οποίες πρέπει να αντέχουν υψηλές πιέσεις χωρίς να σπάσουν. Στη συνέχεια, τοποθετούνται στο δοχείο πίεσης εντός της μηχανής Υ.Π, το οποίο πωματίζεται. Το μέσο διαβίβασης της πίεσης, που συνήθως είναι το νερό, αντλείται μέσα στο δοχείο. Το υδραυλικό σύστημα αυξάνει την πίεση μέσα στο δοχείο, φτάνοντας σταδιακά στο επιθυμητό επίπεδο πίεσης. Ο χρόνος διατήρησης κυμαίνεται από μερικά δευτερόλεπτα έως αρκετά λεπτά, ανάλογα με το προϊόν και το στόχο που θέλουμε να επιτύχουμε. Σε ιδανικές συνθήκες, δεν απαιτείται παραπάνω εισαγωγή ενέργειας για τη διατήρηση της πίεσης κατά τον χρόνο παραμονής του τροφίμου στο δοχείο (Katsaros & Taoukis, 2015). Μετά το χρόνο συγκράτησης, η πίεση απελευθερώνεται επιτρέποντας στο υδραυλικό σύστημα να μειώσει την πίεση. Η εκτόνωση ελέγχεται προσεκτικά για να αποφευχθούν ξαφνικές αλλαγές που θα μπορούσαν να βλάψουν το προϊόν. Μόλις εκτονωθεί η πίεση, οι συσκευασίες αφαιρούνται από το δοχείο και τα επεξεργασμένα προϊόντα είναι έτοιμα για διανομή ή περαιτέρω επεξεργασία (Tao et al., 2014) (Εικόνα 3.1).



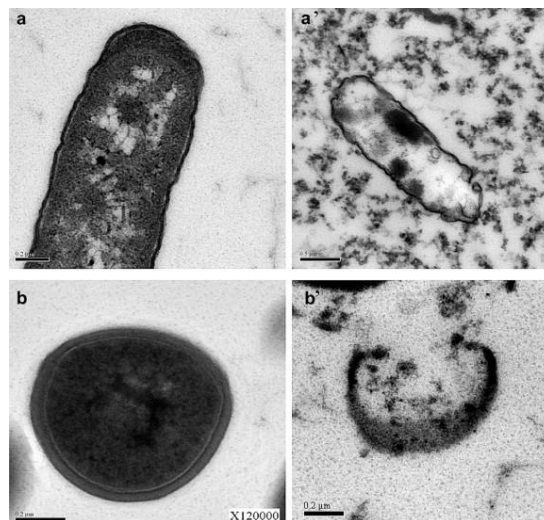
Εικόνα 3.1. Επεξεργασία με Υπερυψηλή Πίεση

Σε αντίθεση με τις θερμικές διεργασίες, όλα τα μόρια στο δοχείο Υ.Π υποβάλλονται στην ίδια πίεση την ίδια στιγμή, λόγω της αρχής της ισοστατικότητας στη διαβίβαση της πίεσης και δεν εμφανίζονται θερμοκρασιακές διακυμάνσεις (Katsaros & Taoukis, 2015).

3.2.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΣΕ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ, ΕΝΖΥΜΑ ΚΑΙ ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Η τεχνολογία Υπερυψηλής Πίεσης είναι φιλική προς το περιβάλλον και χρησιμοποιείται επί το πλείστον ως διαδικασία παστερίωσης για την παράταση της διάρκειας ζωής και την διασφάλιση της ασφάλειας του καταναλωτή, χωρίς να αλλοιώνει τα ποιοτικά χαρακτηριστικά, όπως τη θρεπτική αξία, τη γεύση και το άρωμα του τελικού προϊόντος. Επίσης, η ΥΠ χρησιμοποιείται για εκχύλιση βιοδραστικών συστατικών από τρόφιμα, η οποία αναλύεται στο επόμενο κεφάλαιο.

Οι επεξεργασίες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι ικανές να αδρανοποιούν ανεπιθύμητους μικροοργανισμούς και ένζυμα (Εικόνα 3.2). Όμως για μικροοργανισμούς και ένζυμα πιο ανθεκτικούς στην πίεση ή/και στη θερμοκρασία, απαιτείται επεξεργασία με ελαφρώς αυξημένη θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα, σε πιέσεις πάνω από 200 MPa και θερμοκρασίες ψύξης ή μικρότερες από 45°C, η ΥΠ είναι αποτελεσματική στην αδρανοποίηση των περισσότερων βλαστικών παθογόνων και αλλοιογόνων μικροοργανισμών. Ωστόσο, για την αδρανοποίηση των σπορίων απαιτείται συνδυασμός υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών. Τα σπόρια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αντέχουν πιέσεις έως και 1000 MPa, γι' αυτό είναι απαραίτητη η αύξηση της θερμοκρασίας στους 70°C, ώστε να επιτευχθεί σημαντική αδρανοποίησή τους. Οι συνθήκες που επιλέγονται εξαρτώνται από το είδος του μικροοργανισμού, το τρόφιμο, την τιμή pH και την ενεργότητα του νερού. Επιπλέον, οι ζυμομύκητες αδρανοποιούνται σε πιέσεις 300-400 MPa σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε σύντομους χρόνους επεξεργασίας. Τα σπόρια των βακτηρίων απαιτούν υψηλότερες πιέσεις, θερμοκρασίες και χρόνους επεξεργασίας σε σχέση με τα βλαστικά κύτταρα.



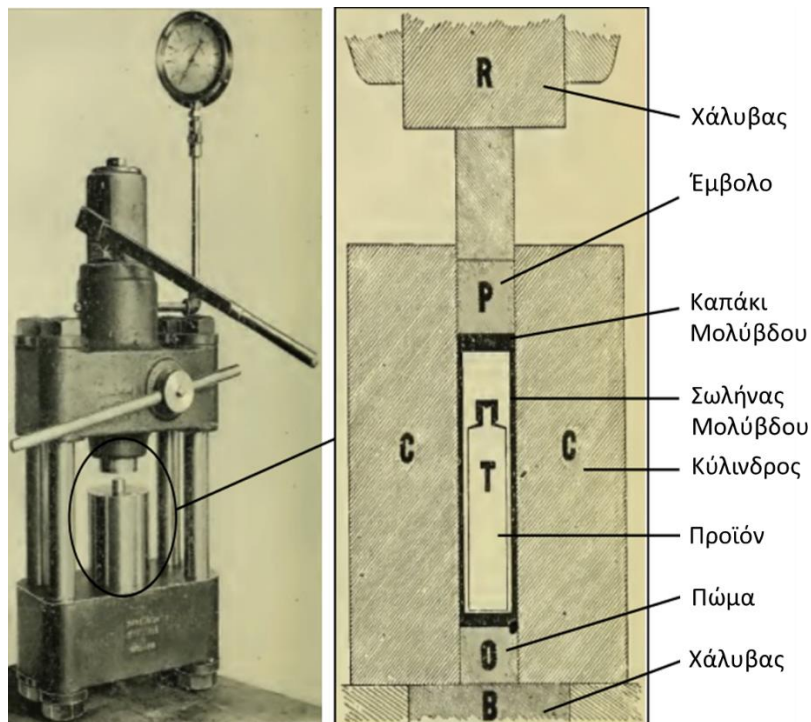
Εικόνα 3.2. Κυτταρικές δομές μη επεξεργασμένων και επεξεργασμένων στα 500 MPa για 30 min a) μη επεξεργασμένο *E. coli*, a') επεξεργασμένο *E. coli*, b) μη επεξεργασμένο *S. Aureus*, b') επεξεργασμένο *S. Aureus* (Huang et al., 2014)

Επίσης, η ΥΠ έχει επίδραση και στα ένζυμα. Οι πρωτεΐνες είναι ευαίσθητα μακρομόρια με τρισδιάστατη δομή στο χώρο. Η ΥΠ μπορεί να τροποποιήσει τη δομή της πρωτεΐνης, επομένως και την ενζυμική δραστηριότητα. Η εφαρμογή της ΥΠ, λόγω της μεταβολής της πίεσης, επηρεάζει τους δεσμούς υδρογόνου και μεταβάλλει την τρισδιάστατη διαμόρφωση των μορίων. Επιπλέον, η επίδραση της ΥΠ στην αδρανοποίηση των ενζύμων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο του ενζύμου, την τιμή pH, τη φύση του μέσου στο οποίο διασπείρεται το ένζυμο, τη θερμοκρασία και τον χρόνο επεξεργασίας (Katsaros & Taoukis, 2015; Tao et al., 2014).

Η επεξεργασία της ΥΠ, λόγω των ήπιων θερμοκρασιών που χρησιμοποιεί, μπορεί να βελτιώσει και να επιβραδύνει ενζυμικές και χημικές αντιδράσεις, οι οποίες αλλοιώνουν την ποιότητα του τροφίμου. Δηλαδή μπορεί να βοηθήσει στη διατήρηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών και της διατροφικής αξίας ενός τροφίμου, παράμετροι καθοριστικοί για την αποδοχή του από τους καταναλωτές. Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος μπορεί να διατηρήσει τη φυσική γεύση των τροφίμων, τις αρωματικές ενώσεις και τα θρεπτικά συστατικά. Μικρά μόρια όπως αμινοξέα, βιταμίνες και αρωματικές ενώσεις παραμένουν ανεπηρέαστα από την ΥΠ, ενώ η δομή μεγάλων μορίων όπως πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες και νουκλεϊκά οξέα μπορεί να μεταβληθούν. Ωστόσο, η επίδραση της ΥΠ μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στο χρώμα και την υφή των τελικών προϊόντων, όπως στα φρούτα και τα λαχανικά και το κρέας. Η επίδραση στην υφή εξαρτάται από το μέγεθος της εφαρμοζόμενης πίεσης και από τον χρόνο επεξεργασίας (Tao et al., 2014; Ανδρέου, 2020).

3.2.5 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

Ο πρώτος εξοπλισμός υπερυψηλής πίεσης χρησιμοποιήθηκε για τη συμπίεση γάλακτος από τον Hite το 1899 (Εικόνα 3.3). Ο εξοπλισμός αποτελούταν από ένα δοχείο κατασκευασμένο από έναν τσίγκινο σωλήνα, ο οποίος έκλεινε ερμητικά με ένα καπάκι και τοποθετούνταν μέσα σε ένα σωλήνα μολύβδου. Έπειτα, ο σωλήνας γέμιζε με νερό, έκλεινε με ένα μολύβδινο καπάκι, τοποθετούνταν σε έναν χαλύβδινο κύλινδρο και ένα χαλύβδινο βύσμα έκλεινε το κάτω άκρο του. Στη συνέχεια, ο κύλινδρος τοποθετούνταν ανάμεσα σε δύο χαλύβδινα μπλοκ και με τη χρήση χαλύβδινου εμβόλου, ασκούταν πίεση στον μολύβδινο σωλήνα και στο προϊόν.

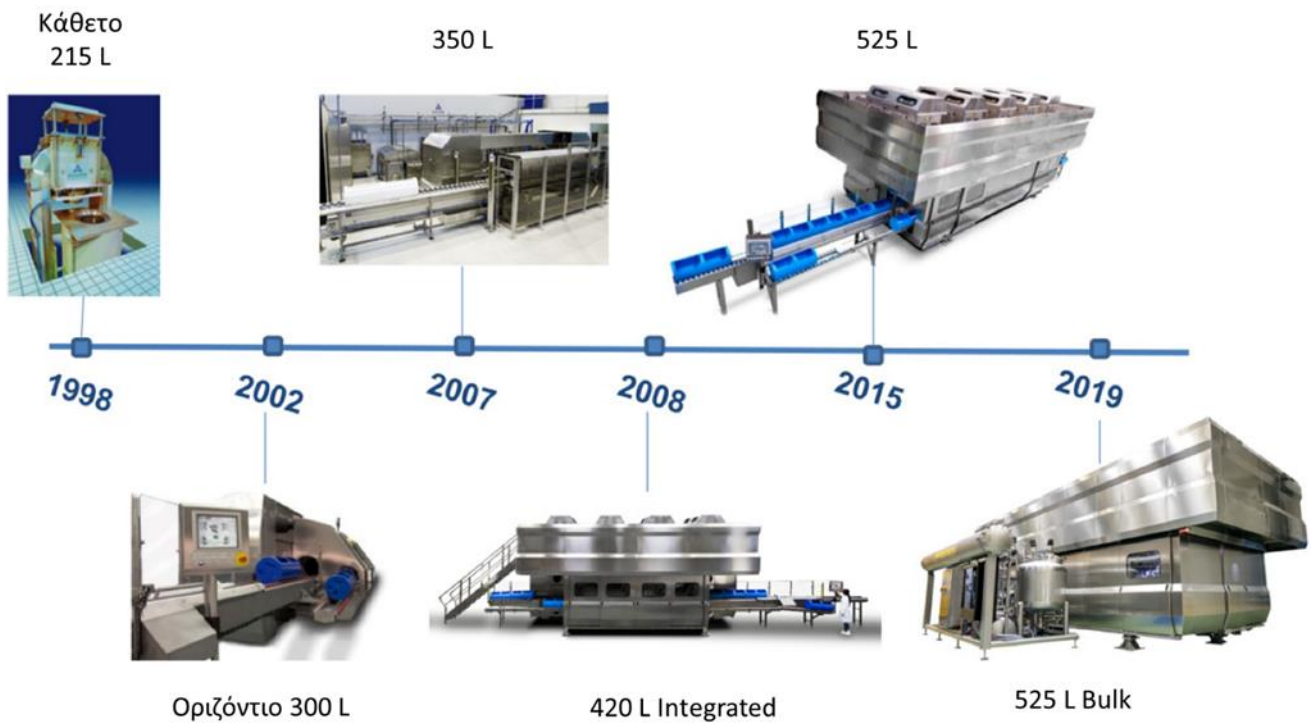


Εικόνα 3.3. Ο πρώτος εξοπλισμός επεξεργασίας τροφίμων με Υπερυψηλή Πίεση

Παρόλο που η ανακάλυψη της επεξεργασίας τροφίμων με υπερυψηλή πίεση και η επίδρασή της στη μικροβιακή αδρανοποίηση ξεκίνησε το 1899 από τον Hite και άλλους ερευνητές, η τεχνολογία άρχισε να προσελκύει το ενδιαφέρον μετά από σχεδόν 100 χρόνια, όταν κυκλοφόρησε για πρώτη φορά ο εμπορικός εξοπλισμός υπερυψηλής πίεσης στην Ιαπωνία το 1990. Ο εξοπλισμός αυτός μπορούσε να λειτουργήσει σε πιέσεις έως και 700 MPa και τα μέρη του δοχείου πίεσης που έρχονταν σε επαφή με το υγρό μετάδοσης πίεσης κατασκευάζονταν από ανοξείδωτο χάλυβα. Μετά την Ιαπωνική επανάσταση, η τεχνολογία εξοπλισμού της HPP καθιερώθηκε σταδιακά σε άλλες χώρες. Το υψηλό κόστος του εξοπλισμού υψηλής πίεσης ήταν ο κύριος λόγος πίσω από την καθυστερημένη εμπορική εξάπλωση αυτής της τεχνολογίας (Elamin et al., 2015).

Σήμερα, ένα τυπικό σύστημα Υπερυψηλής Πίεσης αποτελείται από τα εξής:

- a) ένα δοχείο πίεσεως με πώμα
- b) ένα σύστημα δημιουργίας της πίεσης
- c) ένα σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας
- d) ένα σύστημα χειρισμού των υλικών



Εικόνα 3.4. Εξέλιξη του μεγέθους και του όγκου εξοπλισμού της Υπερυψηλής Πίεσης τα τελευταία 23 χρόνια (Houška et al., 2022)

Το δοχείο πίεσεως είναι η καρδιά του εξοπλισμού της Υπερυψηλής Πίεσης. Τα περισσότερα δοχεία κατασκευάζονται από κράματα χάλυβα, με σκοπό την αποφυγή διαβρώσεων, και υψηλής αντοχής στον εφελκυσμό, τα οποία δύνανται να αντέξουν πιέσεις από 400 έως 600 MPa. Για υψηλότερες πιέσεις, χρησιμοποιούνται προεντεταμένα πολυστρωματικά δοχεία. Επιπλέον, τα δοχεία μπορεί να είναι κάθετα ή οριζόντια και για λόγους ασφαλείας περιλαμβάνουν δύο ομοαξονικούς κυλίνδρους. Συχνά το διάκενο μεταξύ των κυλίνδρων γεμίζεται με υγρό σε μόνιμη συμπίεση, ώστε σε περίπτωση διαρροής ή θραύσης των εσωτερικών κυλίνδρων να αποφευχθεί η καταστροφή του δοχείου πίεσης. Στα δοχεία αυτά τοποθετούνται τα προς επεξεργασία τρόφιμα και σφραγίζονται με ένα χαλύβδινο πώμα, το οποίο φέρει σπείρωμα και μπορεί να αφαιρεθεί πιο εύκολα, ή ένα πλαίσιο σφραγίσεως, το οποίο τοποθετείται πάνω από το δοχείο (Farkas & Hoover, 2000). Τέλος, τα δοχεία εργαστηριακής κλίμακας έχουν περίπου χωρητικότητα από 1 έως 5 L, τα δοχεία πιλοτικής κλίμακας από 10 έως 25 L και τα δοχεία βιομηχανικής κλίμακας, batch λειτουργίας έχουν έως και 600 L χωρητικότητα (Ανδρέου, 2020) (Εικόνα 3.4).

Το μέσο διάδοσης της πίεσης είναι συνήθως νερό με ένα μικρό ποσοστό λαδιού, για αντιδιαβρωτικούς και λιπαντικούς λόγους, το οποίο έχει μικρή συμπιεστότητα και βοηθά στην καλύτερη και αποδοτικότερη μεταφοράς της πίεσης στο τρόφιμο. Η υψηλή πίεση δημιουργείται συνήθως με άμεση ή έμμεση συμπίεση και σπανιότερα με θέρμανση του μέσου διάδοσης. Στην άμεση συμπίεση, το μέσο μεταφοράς της πίεσης συμπιέζεται με τη χρήση εμβόλου. Είναι μια ταχεία μέθοδος συμπίεσης αλλά περιορίζεται σε πιλοτική

κλίμακα, διότι απαιτεί σφραγίσματα δυναμικής πίεσης μεταξύ του εμβόλου και της εσωτερικής επιφάνειας του δοχείου πίεσεως. Τα περισσότερα από τα βιομηχανικά συστήματα χρησιμοποιούν μέθοδο έμμεσης πίεσης. Στην έμμεση συμπίεση, το μέσο διάδοσης της πίεσης ωθείται σε δοχείο υψηλής πίεσης μέχρι να επιτευχθεί η απαιτούμενη πίεση (Farkas & Hoover, 2000). Ο τρίτος τρόπος συμπίεσης επιτυγχάνεται με θέρμανση του μέσου διάδοσης, νερού ή γλυκερόλης, το οποίο διαστέλλεται. Η μέθοδος αυτή ενδείκνυται σε περιπτώσεις όπου απαιτείται συνδυασμός πίεσης και υψηλής θερμοκρασίας, όπως για παράδειγμα στη μικροβιακή απενεργοποίηση.

Ο έλεγχος της θερμοκρασίας στις βιομηχανικές εγκαταστάσεις μπορεί να επιτευχθεί με την άντληση θερμαντικού ή ψυκτικού μέσου, ανάλογα τις ανάγκες, μέσω ενός μανδύα, ο οποίος περιβάλλει το δοχείο πίεσεως. Στις περισσότερες εφαρμογές η μέθοδος αυτή είναι ικανοποιητική. Ωστόσο, αν η θερμοκρασία πρέπει να μεταβάλλεται τακτικά, αυτό το είδος ελέγχου είναι αργό και δεν μπορεί να ανταποκριθεί στις μεταβολές, λόγω της μεγάλης θερμικής αδράνειας του δοχείου πίεσεως και της σχετικά μικρής επιφάνειας εναλλαγής θερμότητας. Σε τέτοιες περιπτώσεις, προσαρμόζεται ένας εσωτερικός εναλλάκτης θερμότητας (Ανδρέου, 2020).

Η επεξεργασία με Υπερυψηλή Πίεση μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο μεθόδους, επεξεργασία μέσα σε περιέκτες ή χωρίς περιέκτες. Όταν η επεξεργασία γίνεται σε περιέκτες, τότε λόγω της συρρίκνωσης των τροφίμων στις πολύ υψηλές πιέσεις, αναπτύσσονται σημαντικές τάσεις και επέρχεται παραμόρφωση των συσκευασιών και του σφραγίσματος. Ο χειρισμός των υλικών συσκευασίας για την επεξεργασία σε περιέκτες επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας αυτοματοποιημένο εξοπλισμό. Αντίθετα, ο χειρισμός του προϊόντος χωρίς περιέκτη είναι απλούστερος, απαιτώντας μόνο αντλίες, αγωγούς και βαλβίδες. Επιπλέον, στην περίπτωση της διεργασίας χωρίς περιέκτη υπάρχει κίνδυνος επιμόλυνσης μετά την επεξεργασία.

3.2.6 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Κάποια από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνολογίας της Υπερυψηλής Πίεσης συνοψίζονται στον Πίνακα 3.1. (Naveena & Nagaraju, 2020).

Πίνακας 3.1: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνολογίας Υπερυψηλής Πίεσης.

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Στιγμαιαία και ομοιόμορφη κατανομή πίεσης ανεξάρτητα από το σχήμα και το μέγεθος του τροφίμου, σε αντίθεση με τις κλασσικές θερμικές κατεργασίες που εξαρτώνται από το μέγεθος και τη γεωμετρία του	Τα ένζυμα των τροφίμων και τα βακτηριακά σπόρια είναι πολύ ανθεκτικά στην πίεση και απαιτούν πολύ υψηλή πίεση για την αδρανοποίησή τους
Η υψηλή πίεση δεν εξαρτάται από το χρόνο/μάζα, δρα ακαριαία μειώνοντας έτσι τον χρόνο επεξεργασίας	Η υπολειπόμενη ενζυμική δραστηριότητα και το διαλυμένο οξυγόνο έχουν ως αποτέλεσμα την ενζυματική και οξειδωτική αποικοδόμηση ορισμένων συστατικών των τροφίμων
Αδρανοποίηση μικροοργανισμών και ενζύμων με ταυτόχρονη διατήρηση ποιοτικών, διατροφικών και οργανοληπτικών χαρακτηριστικών λόγω των ήπιων θερμοκρασιών που χρησιμοποιεί η ΥΠ	Τα περισσότερα από τα επεξεργασμένα με ΥΠ τρόφιμα απαιτούν αποθήκευση και διανομή σε χαμηλή θερμοκρασία για να διατηρήσουν τις αισθητηριακές και διατροφικές τους ιδιότητες
Μπορεί να εφαρμοστεί σε θερμοκρασία δωματίου μειώνοντας έτσι την ποσότητα της θερμικής ενέργειας που απαιτείται για τα τρόφιμα κατά τη συμβατική επεξεργασία	Τα τρόφιμα πρέπει να έχουν περίπου 40% ελεύθερο νερό για αντιμικροβιακή δράση
Αυτή η διαδικασία έχει δυνατότητα μείωσης ή εξάλειψης των χημικών συντηρητικών	Εμφανίζει υψηλό πάγιο κόστος εξοπλισμού και εγκατάστασης για εφαρμογή σε βιομηχανικό επίπεδο
Δεδομένου ότι η επεξεργασία υψηλής πίεσης είναι ισοστατική, τα τρόφιμα διατηρούνται ομοιόμορφα σε όλη τη διάρκεια. Τρόφιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε νερό δεν παραμορφώνονται από την εφαρμογή της ΥΠ	Κάθε τρόφιμο έχει τις δικές του βέλτιστες συνθήκες επεξεργασίας
Η παστερίωση του τροφίμου επιτυγχάνεται κατευθείαν σε συσκευασμένο τρόφιμο αυξάνοντας σημαντικά τον χρόνο ζωής του	
Η διαδικασία είναι φιλική προς το περιβάλλον, αφού απαιτεί μόνο ηλεκτρική ενέργεια και δεν υπάρχουν απόβλητα. Τα αέρια που χρησιμοποιούνται σε ορισμένες περιπτώσεις ως μέσο μετάδοσης της πίεσης είναι ανακυκλώσιμα, καθώς επίσης έχει και ελάχιστη κατανάλωση νερού	

Απαιτεί χαμηλή κατανάλωση ενέργειας σε σχέση με τις αντίστοιχες θερμικές επεξεργασίες τροφίμων

Εφαρμόζεται σε όλα τα είδη τροφίμων (υγρά και στερεά).

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗ ΜΕ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗ ΠΙΕΣΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

4

4.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΣΤΗΝ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΟΥΣΙΩΝ ΑΠΟ ΤΡΟΦΙΜΑ

Καθώς ο ανθρώπινος πληθυσμός αυξάνεται, παράγονται μεγαλύτερες ποσότητες αποβλήτων και έτσι απαιτείται καλύτερη αξιοποίηση των φυσικών πόρων. Με την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών επεξεργασίας, τα απόβλητα αυτά μπορούν να ανακυκλωθούν και να αξιοποιηθούν πιο αποδοτικά. Κάποια από αυτά τα παραπροϊόντα έχουν αντιβακτηριακές, αντιϊκές, αντιοξειδωτικές, αντιφλεγμονώδεις και αντικαρκινογόνες ιδιότητες και παρουσιάζουν μεγάλες δυνατότητες για περαιτέρω χρήση στη φαρμακευτική, τη βιομηχανία τροφίμων και άλλους τομείς.

Η εκχύλιση μπορεί να περιγραφεί ως φαινόμενο μεταφοράς μάζας, όπου τα στερεά που περιέχονται σε ένα υλικό μεταφέρονται σε διαλύτες μέχρι τη συγκέντρωση ισορροπίας τους. Μέσω της εκχύλισης μπορεί να επιτευχθεί η απομόνωση βιοδραστικών ενώσεων. Οι ενώσεις αυτές υπάρχουν σε φυτά που περικλείονται σε αδιάλυτες δομές, όπως τα κενοτόπια των φυτικών κυττάρων και οι διπλές στοιβάδες λιποπρωτεϊνών, γεγονός που περιπλέκει την εκχύλισή τους. Τα φαινόμενα μεταφοράς μπορούν να βελτιωθούν με αλλαγές στις συγκέντρωσης, στη θέρμανση και με τη βοήθεια νέων τεχνολογιών, όπως η υπερυψηλή πίεση (Chémat et al., 2011).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, μέσω της επεξεργασίας με Υπερυψηλή Πίεση προκαλούνται αλλαγές στην κυτταρική μεμβράνη. Οι βιολογικές μεμβράνες αποτελούνται από μία φωσφολιπιδική διπλοστοιβάδα με ενσωματωμένες πρωτεΐνες και έχουν ρευστοκρυσταλλική μορφή. Με την αύξηση της πίεσης, η διπλοστοιβάδα φωσφολιπιδίων υφίσταται αλλαγή φάσης, μειώνεται η ρευστότητά της οδηγώντας στη διάρρηξη της μεμβράνης και στη μετουσίωση των συνδεδεμένων πρωτεϊνών, προκαλώντας λειτουργικές διαταραχές στο κύτταρο (San Martín et al., 2002). Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η διαπερατότητα της μεμβράνης και μπορούν να εκχυλιστούν ουσίες με έντονο βιομηχανικό ενδιαφέρον, όπως αιθέρια έλαια, βιοδραστικές και αρωματικές ενώσεις. Επιπλέον, η υπερυψηλή πίεση μπορεί να μειώσει την τιμή του pH του διαλύτη κατά την εκχύλιση, η οποία μπορεί να ενισχύσει την εκχύλιση

βιοδραστικών ενώσεων, επειδή οι περισσότερες από τις ενώσεις είναι πιο σταθερές σε χαμηλό pH (Corrales et al., 2008).

Η εκχύλιση υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση έχει αναγνωριστεί από την Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων των ΗΠΑ ως μια τεχνολογία φιλική προς το περιβάλλον. Τα πλεονεκτήματα της Υπερυψηλής Πίεσης, σαν διεργασία εκχύλισης βιοδραστικών ουσιών, συνοψίζονται παρακάτω:

- Βελτιωμένη απόδοση εξαγωγής: Η αύξηση της πίεσης συνεπάγεται τη μείωση του όγκου και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού μεταφοράς μάζας των βιοδραστικών συστατικών προς το εξωτερικό του κυττάρου λόγω της μεταβολής του συντελεστή διάχυσης. Επιπλέον, η υπερυψηλή πίεση βοηθά στη διάσπαση των κυτταρικών τοιχωμάτων, των μεμβρανών και άλλων φραγμών, επιτρέποντας καλύτερη πρόσβαση του διαλύτη στις ενώσεις-στόχους. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε υψηλότερες αποδόσεις εκχύλισης σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους.
- Δεν υποβαθμίζει τη βιολογική λειτουργικότητα μορίων χαμηλού μοριακού βάρους.
- Μειωμένος χρόνος εκχύλισης: Η χρήση υπερυψηλής πίεσης μπορεί να μειώσει σημαντικά τον χρόνο εκχύλισης σε σύγκριση με τις παραδοσιακές μεθόδους. Οι αυξημένοι ρυθμοί μεταφοράς μάζας υπό πίεση επιτρέπουν ταχύτερη κινητική εξαγωγής.
- Διατήρηση θερμοευαίσθητων ενώσεων: Πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με άλλες τεχνικές εκχύλισης, γεγονός που βοηθά στη διατήρηση των θερμοευαίσθητων ενώσεων που μπορεί να αποικοδομηθούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες.
- Επιλεκτικότητα: Η επιλογή των διαλυτών και οι συνθήκες λειτουργίας στην εκχύλιση με υπερυψηλή πίεση μπορούν να προσαρμοστούν με στόχο την εκχύλιση των επιθυμητών συστατικών.
- Φιλική προς το περιβάλλον: Η υποβοηθούμενη εκχύλιση με υπερυψηλή πίεση απαιτεί συνήθως χαμηλότερους όγκους διαλυτών σε σύγκριση με άλλες μεθόδους εκχύλισης, με αποτέλεσμα μειωμένη κατανάλωση διαλυτών και παραγωγή αποβλήτων (Chémat et al., 2011).

Τέλος, η ενίσχυση της εκχύλισης δεν επιτυγχάνεται μόνο όταν η εκχύλιση πραγματοποιείται ταυτόχρονα με την επεξεργασία της Υπερυψηλής Πίεσης, αλλά και όταν η Υπερυψηλή Πίεση χρησιμοποιείται ως προεπεξεργασία.

4.2 ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ

Η εκχύλιση υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση έχει πολλά πλεονεκτήματα για την εξαγωγή βιοδραστικών συστατικών. Γι' αυτό και πολλοί ερευνητές έχουν ήδη χρησιμοποιήσει με επιτυχία την τεχνική αυτή. Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζονται ορισμένες μελέτες σχετικά με την χρήση της ΥΠ για εκχύλιση ενώσεων από φυτικούς και ζωικούς ιστούς.

Πίνακας 4.1: Ανασκόπηση βιβλιογραφίας με μελέτες που αφορούν τη χρήση της τεχνολογίας Υπερυψηλής Πίεσης για εκχύλιση συστατικών από φυτικούς και ζωικούς ιστούς

Πρώτη ύλη	Ένωση στόχος	Συνθήκες επεξεργασίας	Αποτέλεσμα έρευνας	Βιβλιογραφία
Φλούδα ροδιού	Φαινολικές ενώσεις	300 και 600 MPa	Το μέγιστο επίπεδο ολικής περιεκτικότητας σε φαινολικά και η αντιοξειδωτική ικανότητα παρατηρήθηκαν στα 300 MPa.	Alexandre et al., 2019
Απόβλητα τομάτας	Καροτενοειδή	100–800 MPa για 1–30 min. Αναλογίες στερεού-υγρού 1:10, 1:6, 1:4 g/mL.	Η εκχύλιση υποβοηθούμενη με Υ.Π οδήγησε σε υψηλότερες αποδόσεις σε σύγκριση με την εξαγωγή με πίεση περιβάλλοντος. Η εξαγωγή με ΥΠ στα 700 MPa/10 min απαίτησε χαμηλότερους όγκους διαλύτη σε σύγκριση με την εκχύλιση 0,1 MPa/30 λεπτά.	Στραπή, 2014
Περικάρπιο του φρούτου litchi	Φλαβονοειδή	200 και 400 MPa για 30 min.	Η εκχύλιση υποβοηθούμενη με Υ.Π έδειξε υψηλότερη αποτελεσματικότητα στην εξαγωγή φλαβονοειδών και μπορεί να μειώσει τον χρόνο εκχύλισης και να αυξήσει την ποσότητα των εκχυλισμένων φαινολικών.	Prasad et al., 2009a
Περικάρπιο του φρούτου litchi	Φαινολικές ενώσεις	Χρήση διαλύτη αιθανόλης (35–95, v/v), αναλογία υλικού προς διαλύτη (1:25–1:100, w/v), πίεση εκχύλισης (200–500 MPa), χρόνος (2,5–30 min) και θερμοκρασία (30–90 °C).	Η εκχύλιση υποβοηθούμενη με Υ.Π έδειξε υψηλότερες αποδόσεις εκχύλισης και χαμηλότερους χρόνους εκχύλισης σε σχέση με τη συμβατική εκχύλιση και την εκχύλιση με υπερήχους.	Prasad et al., 2009b
Περικάρπιο καρπού longan	Φαινόλες	Χρήση διαλύτη αιθανόλης (25–100%, v/v), αναλογία στερεού προς υγρό (1:25–1:100, w/v), πίεση (200–500 MPa), χρόνος (2,5–30 λεπτά) και θερμοκρασίες (30–70 °C).	Η αιθανόλη συγκέντρωσης 40–50% έδωσε καλύτερη απόδοση στην εξαγωγή φαινολικών ενώσεων σε σύγκριση με την καθαρή αιθανόλη. Η εκχύλιση υποβοηθούμενη με Υ.Π έδειξε υψηλότερες αποδόσεις εκχύλισης και χαμηλότερους χρόνους εκχύλισης σε σχέση με τη συμβατική εκχύλιση.	Prasad et al., 2009c

Φλούδα σταφυλιού	Ανθοκυανίνες	600 MPa, 70 °C για 1h	Η εκχύλιση υποβοηθούμενη με Υ.Π έδειξε αύξηση της αποτελεσματικότητας και της επιλεκτικότητας στην εξαγωγή ανθοκυανινών.	Corrales et al., 2008
Υγρή βιομάζα <i>Arthrospira platensis</i> (σπιρουλίνα)	C-φυκοκυανίνη και διαλυτές πρωτεΐνες	Πίεση (100 - 600 MPa) στους 20 °C για έως και 20 min	Η εξαγωγή πρωτεϊνών υποβοηθήθηκε σημαντικά από την πίεση. Ίση/υψηλότερη ένταση από 400 MPa οδήγησε σε χαμηλότερες αποδόσεις εκχύλισης C-φυκοκυανίνης, πιθανώς λόγω μετουσίωσης των πρωτεϊνών. Ως βέλτιστες συνθήκες επιλέχθηκαν τα 300 MPa για 10 λεπτά.	Giannoglou et al., 2022
Φλούδα πορτοκαλιού	Πηκτίνες	Πίεση 100-600 MPa, χρόνος εκχύλισης 5-30 min και θερμοκρασίες εκχύλισης που κυμαίνονται από 10-30°C. Εκχύλιση στερεού-υγρού με χρήση 95% v/v αιθανόλη ως διαλύτη.	Οι βέλτιστες συνθήκες προσδιορίστηκαν ως πίεση 500 MPa, θερμοκρασία 55°C και χρόνος συμπίεσης 10 λεπτά. Υπό αυτές τις συνθήκες, η απόδοση της πηκτίνης (20,44%±0,64) ήταν σημαντικά υψηλότερη από αυτές που εκχυλίστηκαν με παραδοσιακή θέρμανση (15,47%±0,26).	Guo et al., 2012
Φλούδα τομάτας	Πηκτίνες, πολυφαινόλες και λιπαρά οξέα	Πίεση 300 MPa και χρόνους εξαγωγής 10, 20, 30 και 45 min. Εκχύλιση πηκτίνης: νιτρικό οξύ (0,1 mol/L) στους 80°C, αναλογία δείγματος προς διαλύτη 1:20	Η Υ.Π ενίσχυσε την ανάκτηση πηκτίνης από 14 σε 15% μετά από 30 και 45 λεπτά εκχύλισης, σε σύγκριση με τη συμβατική εκχύλιση για 180 λεπτά.	Ninčević Grassino et al., 2020
Απόβλητα καλαμαριού	Χιτοζάνη	Πιέσεις 100, 300 και 500 MPa, για χρόνο εκχύλισης 5, 10 και 15 λεπτών, συγκέντρωση οξικού 0, 0,5 και 1% w/w	Η βέλτιστη συνθήκη επιτεύχθηκε σε πίεση 500 MPa, χρόνο εκχύλισης 10 λεπτά και συγκέντρωση οξικού 1% (w/w). Η μέγιστη απόδοση δείγματος χιτοζάνης έφτασε το 81,9%. Η in vitro αντιοξειδωτική δοκιμασία πρότεινε ότι δείγματα από Υ.Π είχαν σημαντικά υψηλότερη δραστηριότητα σάρωσης ριζών DPPH, μεγαλύτερη αναγωγική ισχύ και ισχυρότερη χηλική δράση ιόντων σιδήρου από τα δείγματα που δεν είχαν υποστεί επεξεργασία.	Huang & Tsai, 2020

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ – ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ

5.1 ΣΚΟΠΟΣ

Καθώς ο ανθρώπινος πληθυσμός αυξάνεται, παράγεται ετησίως από τις βιομηχανίες τροφίμων ένας τεράστιος όγκος παραπροϊόντων, με αποτέλεσμα την αδυναμία αποτελεσματικής διαχείρισής τους. Τα παραπροϊόντα αυτά δεν αξιοποιούνται όπως θα έπρεπε και είτε χρησιμοποιούνται ως ζωοτροφή και λίπασμα, είτε εναποτίθενται ως απόβλητα στο περιβάλλον, προκαλώντας ταυτόχρονα σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της τεχνολογίας της Υπερυψηλής Πίεσης για την αποτελεσματικότερη αξιοποίηση των παραπροϊόντων της ελιάς, της τομάτας και των ιχθυηρών, μέσω της εκχύλισης των βιοδραστικών συστατικών τους. Στόχος είναι ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών της μεθόδου εκχύλισης υποβοηθούμενης με Υπερυψηλή Πίεση και τη σύγκριση της με τις συμβατικές μεθόδους εκχύλισης. Η επιλογή των βέλτιστων συνθηκών στην περίπτωση του ελαιοπυρήνα έγινε με βάση το φαινολικό περιεχόμενο του εκχυλίσματος, την αντιοξειδωτική δράση των βιοδραστικών συστατικών και την εκλεκτικότητα της εκχύλισης στην παραλαβή των πολυφαινολών. Στην περίπτωση του τσίπουρου τομάτας, η επιλογή των βέλτιστων συνθηκών έγινε με βάση την απόδοση και την εκλεκτικότητα των εκχυλισμάτων σε ολικά καροτενοειδή, ενώ στην περίπτωση των παραπροϊόντων φιλετοποίησης λαβρακιού έγινε με βάση την απόδοση των εκχυλισμάτων σε λιπαρά οξέα. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν ο χρόνος της εκχύλισης, το είδος του διαλύτη, η αναλογία στερεού - υγρού και η εφαρμοζόμενη πίεση, ως προς την επίδραση στα ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά των βιοδραστικών συστατικών που εκχυλίζονται.

Όλες οι πειραματικές διαδικασίες πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, με εξαίρεση αυτή της επεξεργασίας με υπερυψηλή πίεση η οποία πραγματοποιήθηκε στη μονάδα υπερυψηλής πίεσης η οποία είναι εγκατεστημένη στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας Αγροτικών Προϊόντων του Ελληνικού Γεωργικού Οργανισμού «ΔΗΜΗΤΡΑ» (πρώην

Εθνικό Ίδρυμα Αγροτικής Έρευνας, ΕΘ.Ι.ΑΓ.Ε.) στη Λυκόβρυση Αττικής, μονάδα η οποία ανήκει από κοινού στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Ε.Μ.Π. και στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας Αγροτικών Προϊόντων.

5.2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

5.2.1 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο ελαιοπυρήνας, το τσίπουρο τομάτας και παραπροϊόντα φιλετοποίησης λαβρακίου (Εικόνα 5.1). Πριν τη χρήση των προς ανάλυση υλικών, προηγήθηκε άλεση των πρώτων υλών με τη χρήση μύλου (FRITSCH, cutting mill, pulverisette 15).

- ✓ Ελαιοπυρήνας: Προέρχεται από κορωνέικη ποικιλία από την περιοχή της Πελοποννήσου. Αποτελείται από σάρκα, πυρήνα (κουκούτσι) και φλοιό του καρπού της ελιάς. Προέκυψε από την εξαγωγή λαδιού με τελικό διαχωρισμό 2 φάσεων, έχει υγρασία 45% και περιεκτικότητα ελαίου 7,4% w/w επί ξηρού.
- ✓ Τσίπουρο τομάτας: Αποτελεί το στερεό υπόλειμμα από τη χυμοποίηση βιομηχανικού υβριδίου τομάτας Heinz 3402, από βιομηχανία παραγωγής προϊόντων τομάτας στη Βοιωτία. Περίπου το 89% w/w επί ξηρού βάρους αποτελείται από φλοιούς και σάρκα και το 11% w/w από σπόρους. Η αρχική υγρασία ήταν 88%.
- ✓ Παραπροϊόντα ψαριού: Είναι παραπροϊόντα φιλετοποίησης λαβρακίου, τα οποία αποτελούνται από τη σπονδυλική στήλη και την υπολειπόμενη σάρκα του ψαριού και η αρχική τους υγρασία ήταν 70%.



Εικόνα 5.1. **α)** Παραπροϊόν τομάτας – **Τσίπουρο τομάτας** **β)** Παραπροϊόν ελιάς - **Ελαιοπυρήνας** **γ)** Παραπροϊόν φιλετοποίησης λαβρακίου.

5.2.2 ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τις εκχυλίσεις ήταν απιονισμένο νερό, μεθανόλη, αιθανόλη, ακετόνη, εξάνιο, οξικός αιθυλεστέρας αναλυτικής καθαρότητας (Sigma-Aldrich Chemical Co, St. Louis, MO, USA) και θειϊκό οξύ (PanReac AppliChem ITW Reagents, Darmstadt, Germany). Όλοι οι καθαροί διαλύτες και τα μείγματα διαλυτών μεθανόλης-νερού αποθηκεύτηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Επιπλέον, για τις χημικές αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν τα αντιδραστήρια Folin-Ciocalteu, 2,2-diphenyl-picrylhydrazyl (DPPH) και ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) (Sigma-Aldrich Co, St. Louis, MO, USA), καθώς και το αντιδραστήριο φωσφοβανιλίνης (P-V), το οποίο παρασκευάστηκε στο Εργαστήριο Τροφίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών.

5.2.3 ΜΟΝΑΔΑ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ

Για την διεξαγωγή των εκχυλίσεων με Υπερυψηλή Πίεση χρησιμοποιήθηκε η μονάδα Resato Food Pressure Unit FPU 1.01 (Resato International B.V., Assen, Netherlands), η οποία αποτελεί συνιδιοκτησία της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και του Ινστιτούτου Τεχνολογίας Αγροτικών Προϊόντων του Ελληνικού Γεωργικού Οργανισμού «ΔΗΜΗΤΡΑ» (πρώην Εθνικό Ίδρυμα Αγροτικής Έρευνας, ΕΘ.Ι.ΑΓ.Ε.) (Εικόνα 5.2).

Ο εξοπλισμός της μονάδας Υπερυψηλής Πίεσης περιλαμβάνει ένα σύστημα υπερυψηλής πίεσης συνδεδεμένη με δύο θαλάμους δοχείων πίεσης. Ο πρώτος θάλαμος, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, περιλαμβάνει ένα κυλινδρικό δοχείο πίεσεως όγκου 1,5 L, το οποίο φέρει πνευματική βαλβίδα στη σύνδεσή του με το σύστημα υπερυψηλής πίεσης. Το δοχείο αυτό χρησιμοποιείται για την επεξεργασία προϊόντων μεγαλύτερων ποσοτήτων. Ο δεύτερος θάλαμος περιλαμβάνει μια συστοιχία 6 κυλινδρικών δοχείων πίεσεως όγκου 42 mL έκαστο, τα οποία φέρουν πνευματικές βαλβίδες στις συνδέσεις με το σύστημα υπερυψηλής πίεσης και μπορούν να λειτουργήσουν ανεξάρτητα. Η συστοιχία αυτή χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή κινητικών πειραμάτων σε συνθήκες υπερυψηλής πίεσης σε μικρές ποσότητες δειγμάτων.

Όλα τα δοχεία πίεσεως φέρουν μανδύα νερού θέρμανσης και θερμομονωτικό περίβλημα από πολυτετραφθοροαιθυλένιο (Teflon), ενώ σφραγίζονται με πώματα, τα οποία φέρουν σπείρωμα και θερμοστοιχείο. Το σύστημα υπερυψηλής πίεσης μπορεί να λειτουργήσει σε πιέσεις από 100 έως και 1000 MPa και σε θερμοκρασίες από -40 έως 100 °C. Το μέσον μεταφοράς της πίεσης του συστήματος είναι απιονισμένο νερό.

Ο έλεγχος της πίεσης του συστήματος πραγματοποιείται από πίνακα ελέγχου, ενσωματωμένο στο σύστημα πίεσης και η πίεση στη μονάδα καταγράφεται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, μέσω κατάλληλου λογισμικού το οποίο συνοδεύει τη μονάδα υπερυψηλής πίεσης. Ο ρυθμός αύξησης της πίεσης είναι, περίπου, 15 MPa/s και ο χρόνος εκτόνωσης δεν υπερβαίνει τα 3 s.

Ο έλεγχος της θερμοκρασίας γίνεται μέσω ανεξάρτητου κυκλώματος θερμού νερού, το οποίο θερμαίνεται σε υδατόλουτρο. Το νερό κυκλοφορεί στο εσωτερικό των μανδρών που περιβάλλουν τα δοχεία πίεσεως, με τη βοήθεια φυγοκέντρου αντλίας. Το πάμα κάθε δοχείου πίεσεως φέρει θερμοστοιχείο, το οποίο συνδέεται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Η καταγραφή της θερμοκρασίας γίνεται μέσω του λογισμικού που συνοδεύει τη μονάδα Υπερυψηλής Πίεσης.



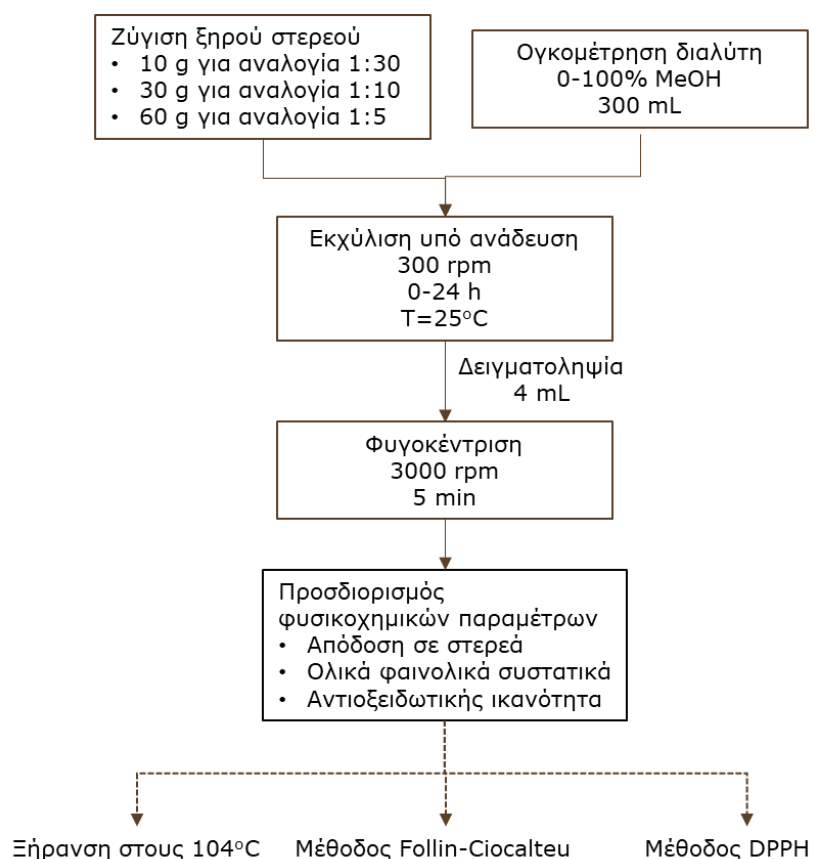
Εικόνα 5.2. α) Μονάδα Υπερυψηλής Πίεσης β) Μεγάλο δοχείο πίεσεως γ) Η συστοιχία των 6 μικρών δοχείων πίεσεως

5.3 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

5.3.1 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

5.3.1.1 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ

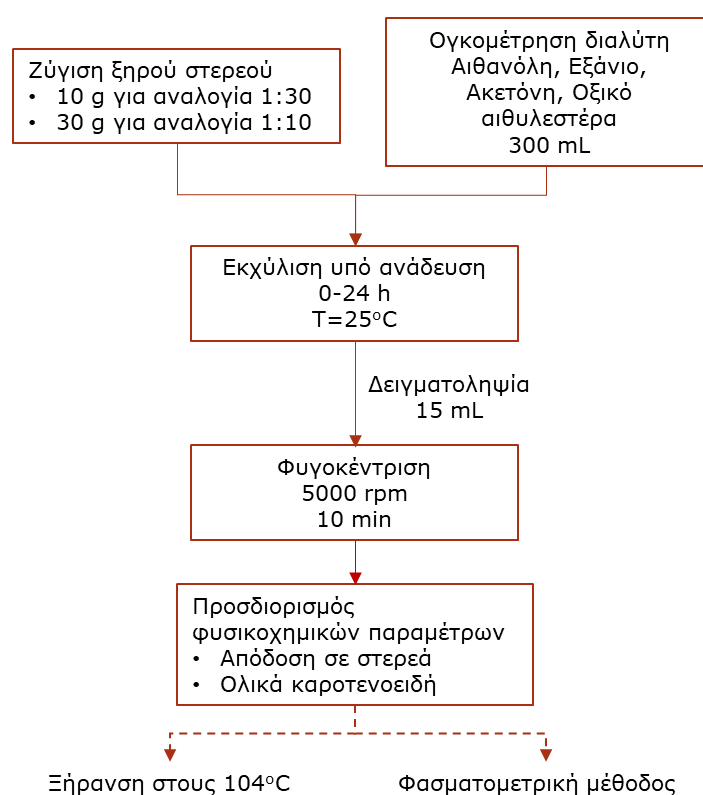
Για την παραλαβή φαινολικών ενώσεων πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις στερεού - υγρού με τον ελαιοπυρήνα ως στερεή πρώτη ύλη και με διαλύτες μείγματα μεθανόλης-νερού περιεκτικότητας 0, 20, 40, 60 και 100% v/v σε μεθανόλη. Οι αναλογίες στερεού - υγρού που μελετήθηκαν ήταν 1:30, 1:10, 1:5 g/mL. Ζυγίστηκαν 10, 30 και 60 g αντίστοιχα για κάθε αναλογία και τοποθετήθηκαν σε δοχείο, όπου συμπληρώθηκαν 300 mL διαλύτη. Τα δοχεία πωματίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο στους 25 °C υπό ανάδευση στις 300 rpm και λήφθηκαν δείγματα στα 0, 5, 10, 20, 30, 60, 120 min και στις 24 h. Στη συνέχεια, τα εκχυλίσματα φυγοκεντρήθηκαν για 5 min στις 3.000 rpm και αναλύθηκαν περαιτέρω (Εικόνα 5.3).



Εικόνα 5.3. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας της συμβατικής εκχύλισης φαινολικών ενώσεων από ελαιοπυρήνα

5.3.1.2 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΩΝ ΑΠΟ ΤΣΙΠΟΥΡΟ ΤΟΜΑΤΑΣ

Για την παραλαβή καροτενοειδών πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις στερεού - υγρού με το τσίπουρο τομάτας ως στερεή πρώτη ύλη και με διαλύτες την αιθανόλη, το εξάνιο, την ακετόνη και τον οξικό αιθυλεστέρα. Οι αναλογίες στερεού - υγρού που μελετήθηκαν είναι 1:30 και 1:10 g/mL. Ζυγίστηκαν 10 και 30 g αντίστοιχα για κάθε αναλογία και τοποθετήθηκαν σε ένα δοχείο, όπου συμπληρώθηκαν 300 mL διαλύτη. Στη συνέχεια, τα δοχεία πωματίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε μαγνητικό αναδευτήρα. Λήφθηκαν δείγματα στα 0, 5, 10, 20, 30, 60, 120 min και στις 24 h, τα εκχυλίσματα φυγοκεντρήθηκαν για 8 min στις 5.000 rpm και αναλύθηκαν περαιτέρω (Εικόνα 5.4).

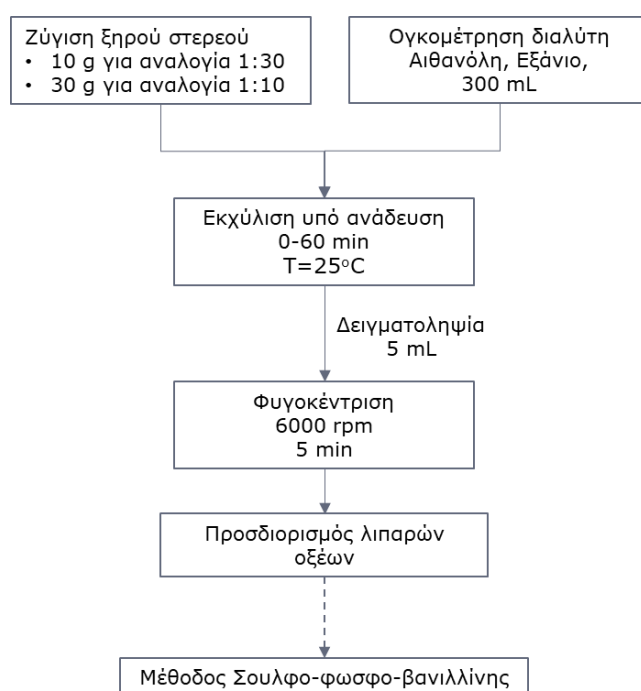


Εικόνα 5.4. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας της συμβατικής εκχύλισης καροτενοειδών από τσίπουρο τομάτας

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν εξαντλητικές συμβατικές εκχυλίσεις για τις αναλογίες στερεού - υγρού 1:30, 1:10, 1:5 g/mL με διαλύτη τον οξικό αιθυλεστέρα. Οι εκχυλίσεις είχαν διάρκεια 5 d και γινόταν δειγματοληψία κάθε μέρα, με σκοπό τον προσδιορισμό της μέγιστης συγκέντρωσης καροτενοειδών στο παραπροϊόν τομάτας που χρησιμοποιήθηκε.

5.3.1.3 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΑΠΟ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΦΙΛΕΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΨΑΡΙΟΥ

Για την παραλαβή λιπαρών οξέων πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις στερεού - υγρού με στερεή πρώτη ύλη τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης λαβρακίου και με διαλύτες την αιθανόλη και το εξάνιο. Οι αναλογίες στερεού - υγρού που μελετήθηκαν είναι 1:30 και 1:10 g/mL. Ζυγίστηκαν 5 και 15 g αντίστοιχα για κάθε αναλογία και τοποθετήθηκαν σε ένα δοχείο, όπου συμπληρώθηκαν 150 mL διαλύτη. Στη συνέχεια, τα δοχεία πωματίστηκαν και τοποθετήθηκαν πάνω σε εστία, όπου αναδεύτηκαν με τη βοήθεια μαγνήτη. Λήφθηκαν δείγματα στα 0, 10, 15, 20, 30 και 60 min, τα εκχυλίσματα φυγοκεντρήθηκαν για 5 min στις 10.000 rpm και αναλύθηκαν περαιτέρω (Εικόνα 5.5).



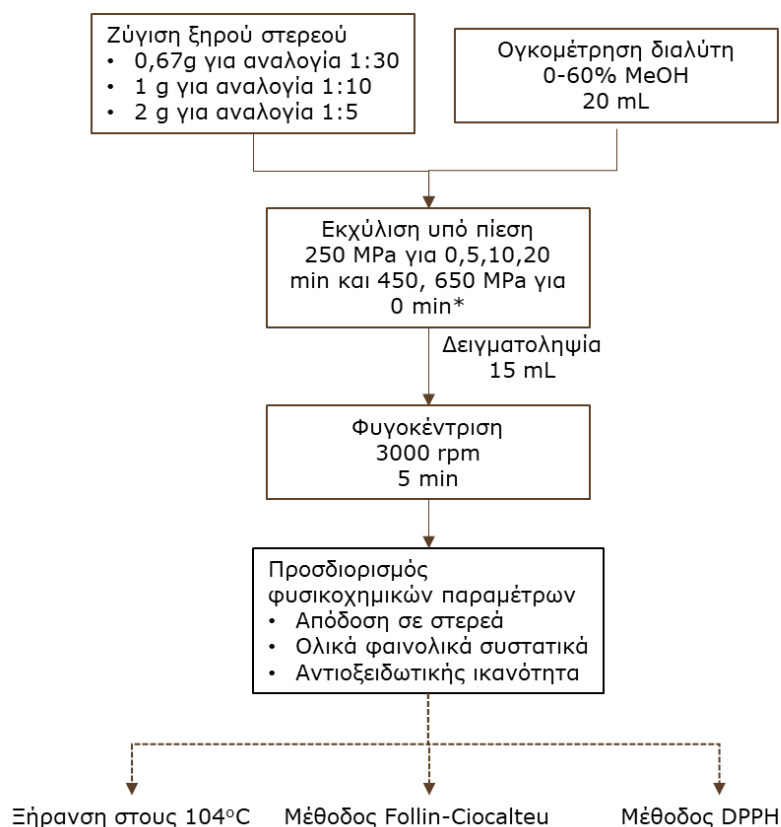
Εικόνα 5.5. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας της συμβατικής εκχύλισης λιπαρών οξέων από παραπροϊόντα φιλετοποίησης λαβρακίου

5.3.2 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΜΕ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗ ΜΕ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗ ΠΙΕΣΗ

5.3.2.1 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ

Για την παραλαβή φαινολικών συστατικών από ελαιοπυρήνα με εκχύλιση υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση χρησιμοποιήθηκαν ως διαλύτες μείγματα μεθανόλης-νερού 0, 20, 40 και 60% v/v σε μεθανόλη. Οι αναλογίες στερεού - υγρού που μελετήθηκαν ήταν 1:30, 1:10 και 1:5 g/mL.

Ζυγίστηκαν 0,67, 2 και 4 g αντίστοιχα για κάθε αναλογία και τοποθετήθηκαν σε εύκαμπτες συσκευασίες από πολυστρωματικό υλικό (PE-aluminium-PET12), όπου συμπληρώθηκαν 20 mL διαλύτη. Οι περιέκτες με την πρώτη ύλη και τον διαλύτη θερμοκολλήθηκαν και κατόπιν εισήχθησαν στο δοχείο πίεσεως της μονάδας Υπερυψηλής Πίεσης. Έπειτα, το δοχείο πίεσεως σφραγίσθηκε και εφαρμόσθηκε στο επεξεργαζόμενο δείγμα η επιθυμητή πίεση. Στην πίεση 250 MPa τα δείγματα συμπίεστηκαν για 0, 5, 10 και 20 min, ενώ για τις πιέσεις 450 και 650 MPa συμπίεστηκαν μόνο για χρόνο 0 min, δηλαδή έγινε αύξηση της πίεσης εντός του δοχείου συμπίεσεως μέχρι την επιθυμητή τιμή και ακαριαία εκτόνωση του δοχείου συμπίεσεως. Η θερμοκρασία πριν από την συμπίεση ήταν 25 °C και ήταν αυξημένη κατά τη συμπίεση, λόγω αδιαβατικής θέρμανσης, κατά περίπου 3 °C/100 MPa. Μετά το πέρας του επιθυμητού χρόνου πίεσης, για κάθε συνθήκη πίεσης, το δοχείο πίεσεως εκτονώθηκε, η συσκευή που περιείχε το δείγμα αφαιρέθηκε και το δείγμα αναλύθηκε περαιτέρω (Εικόνα 5.6).



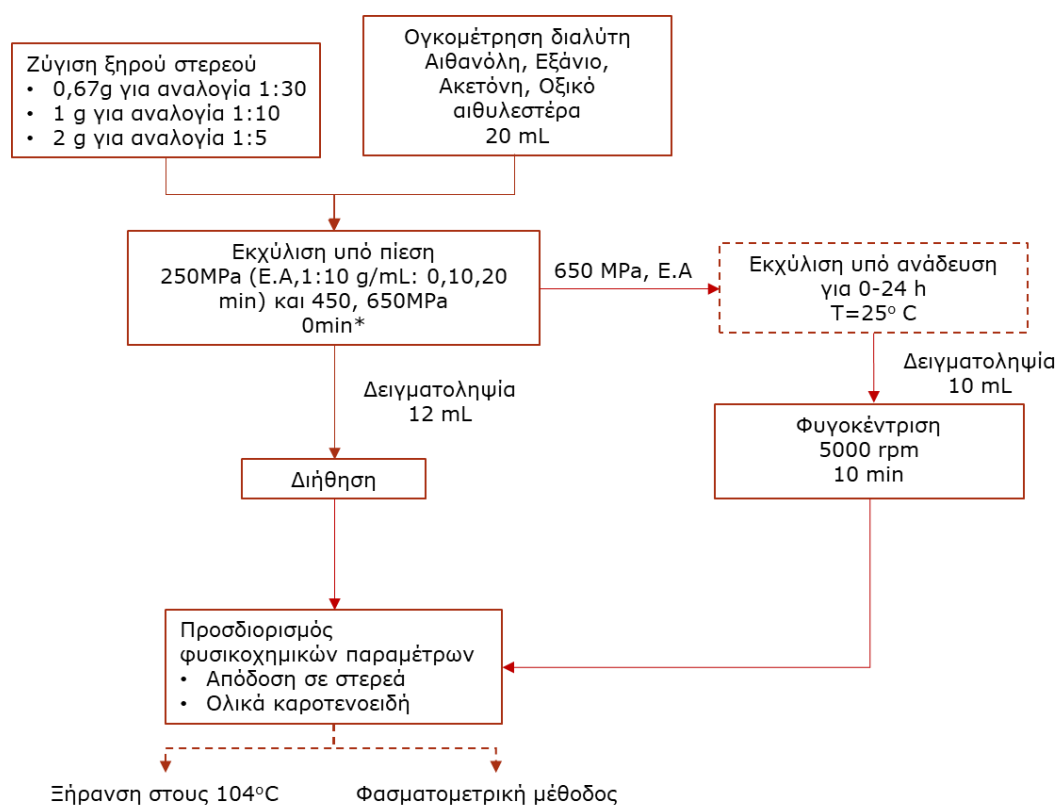
Εικόνα 5.6. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας της εκχύλισης φαινολικών ενώσεων από ελαιοπυρήνα υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση

5.3.2.2 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΩΝ ΑΠΟ ΤΣΙΠΟΥΡΟ ΤΟΜΑΤΑΣ

Για την παραλαβή καροτενοειδών από τσίπουρο τομάτας με εκχύλιση υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση χρησιμοποιήθηκαν ως διαλύτες

αιθανόλη, εξάνιο, ακετόνη και οξικός αιθυλεστέρας. Οι αναλογίες στερεού - υγρού που μελετήθηκαν είναι 1:30, 1:10 και 1:5 g/mL. Ζυγίστηκαν 0,67, 2 και 4 g αντίστοιχα για κάθε αναλογία και τοποθετήθηκαν σε εύκαμπτες συσκευασίες από πολυστρωματικό υλικό (PE-aluminium-PET12), όπου συμπληρώθηκαν 20 mL διαλύτη. Οι περιέκτες με την πρώτη ύλη και τον διαλύτη θερμοκολλήθηκαν και κατόπιν εισήχθησαν στο δοχείο πίεσεως της μονάδας Υπερυψηλής Πίεσης. Έπειτα, το δοχείο πίεσεως σφραγίσθηκε και εφαρμόσθηκε η επιθυμητή πίεση (250, 450, 650 MPa), για χρόνο 0 min. Τα δείγματα με διαλύτη οξικού αιθυλεστέρα και αναλογία 1:10 g/mL συμπιέστηκαν σε πίεση 250 MPa για 0, 10 και 20 min. Η θερμοκρασία πριν από την συμπίεση ήταν 25 °C και αυξήθηκε κατά τη συμπίεση λόγω αδιαβατικής θέρμανσης κατά περίπου 3 °C/100 MPa. Μετά το πέρας του επιθυμητού χρόνου πίεσης, το δοχείο πίεσεως εκτονώθηκε, η συσκευασία που περιείχε το δείγμα αφαιρέθηκε και το δείγμα αναλύθηκε περαιτέρω.

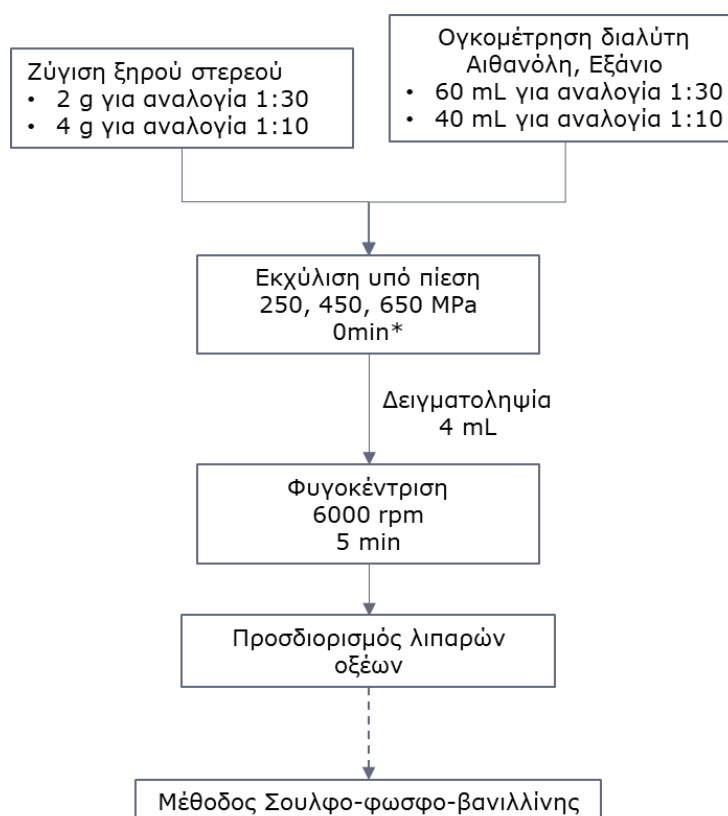
Επιπλέον, ζυγίστηκαν 30 και 60 g τσίπουρου τομάτας για τις αναλογίες 1:10 και 1:5 g/mL αντίστοιχα, τα οποία τοποθετήθηκαν σε εύκαμπτες συσκευασίες, όπου προστέθηκαν 300 mL οξικού αιθυλεστέρα. Τα δείγματα συμπιέστηκαν σε πίεση 650 MPa για 0 min και στη συνέχεια ακολούθησε εκχύλιση υπό ανάδευση για 24 h. Λήφθηκαν δείγματα στις 0 (αμέσως μετά την συμπίεση), 2, 4, 6, 8 και 24 h, τα εκχυλίσματα φυγοκεντρήθηκαν για 8 min στις 5.000 rpm και αναλύθηκαν περαιτέρω (Εικόνα 5.7).



Εικόνα 5.7. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας της εκχύλισης καροτενοειδών από τσίπουρο τομάτας υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση

5.3.2.3 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΑΠΟ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΦΙΛΕΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΨΑΡΙΟΥ

Για την παραλαβή λιπαρών οξέων από παραπροϊόντα φιλετοποίησης λαβρακίου με εκχύλιση υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση χρησιμοποιήθηκαν ως διαλύτες αιθανόλη και εξάνιο. Οι αναλογίες στερεού - υγρού που μελετήθηκαν ήταν 1:30 και 1:10 g/mL. Ζυγίστηκαν 2 και 4 g αντίστοιχα για κάθε αναλογία, τοποθετήθηκαν σε εύκαμπτες συσκευασίες από πολυστρωματικό υλικό (PE-aluminium-PET12) και συμπληρώθηκαν 60 και 40 mL διαλύτη αντίστοιχα. Οι περιέκτες με την πρώτη ύλη και τον διαλύτη θερμοκολλήθηκαν και κατόπιν εισήχθησαν στο δοχείο πίεσεως της μονάδας Υπερυψηλής Πίεσης. Έπειτα, το δοχείο πίεσεως σφραγίσθηκε και εφαρμόσθηκε η επιθυμητή πίεση (250, 450, 650 MPa) για χρόνο 0 min. Η θερμοκρασία πριν από την συμπίεση ήταν 25 °C και αυξήθηκε κατά τη συμπίεση, λόγω αδιαβατικής θέρμανσης, περίπου 3 °C/100 MPa. Μετά το πέρασμα του επιθυμητού χρόνου πίεσης, για κάθε συνθήκη πίεσης, το δοχείο πίεσεως εκτονώθηκε, η συσκευή που περιείχε το δείγμα αφαιρέθηκε και το δείγμα αναλύθηκε περαιτέρω (Εικόνα 5.8).

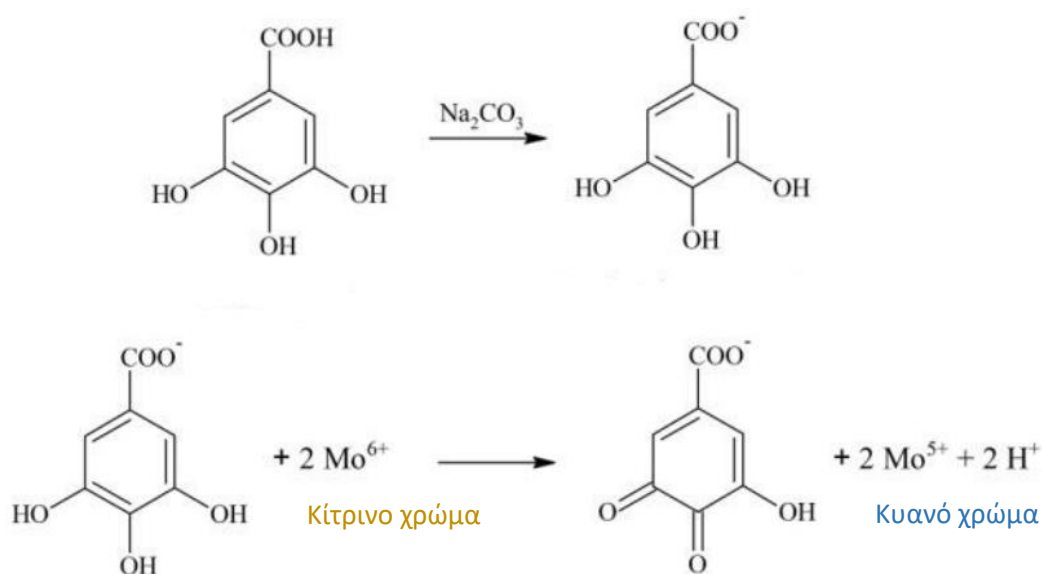


Εικόνα 5.8. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας της εκχύλισης λιπαρών οξέων από παραπροϊόντα φιλετοποίησης λαβρακίου υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση

5.4 ΜΕΘΟΔΟΙ – ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ - ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

5.4.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ (TPC) ΤΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ FOLIN-CIOCALTEU

Η μέθοδος Folin-Ciocalteu χρησιμοποιήθηκε για την ποσοτικοποίηση των ολικών φαινολών στα εκχυλίσματα ως ισοδύναμα γαλλικού οξέος (GAE). Το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu είναι διάλυμα σύνθετων πολυμερών ιόντων που σχηματίζονται από φωσφομολυβδαινικά ($H_3PMo_{12}O_{40}$) και φωσφοβολφραμικά ($H_3PW_{12}O_{40}$) ετεροπολυμερή οξέα. Σε αλκαλικό περιβάλλον, οι φαινολικές ενώσεις οξειδώνονται με ταυτόχρονη αναγωγή των ετεροπολυμερών οξέων. Συγκεκριμένα, το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu ανάγεται προς μείγμα κυανών οξειδίων του βολφραμίου (W_8O_{23}) και του μολυβδαινίου (Mo_8O_{23}). Το σχηματιζόμενο κυανό χρώμα παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση περίπου στα 765 nm και η ένταση του χρώματος είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων (Εικόνα 5.9).



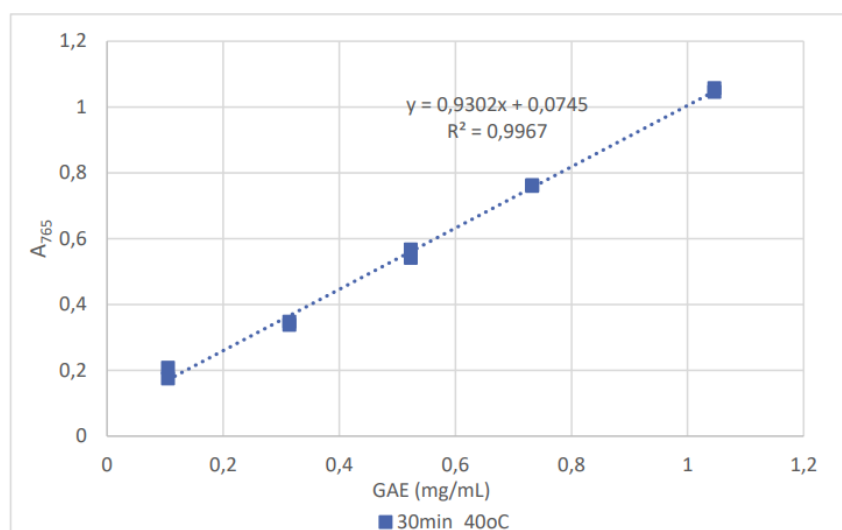
Εικόνα 5.9. Αντίδραση του γαλλικού οξέος με το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu μέσω μηχανισμού μεταφοράς ενός e^- .

Η διαδικασία περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα:

- Σε δοκιμαστικούς σωλήνες προστίθενται 7,9 mL απιονισμένο νερό, 0,1 mL από κατάλληλα αραιωμένο δείγμα που έχει παρασκευαστεί με τον διαλύτη που χρησιμοποιείται στην εκάστοτε εκχύλιση και 0,5 mL από το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu.
- Μετά από χρονικό διάστημα επώασης 30 s - 8 min προστίθεται 1,5 mL κορεσμένου διαλύματος Na_2CO_3 και πραγματοποιείται ανάδευση των δειγμάτων στους δοκιμαστικούς σωλήνες.

- Παρασκευάζεται με τον ίδιο τρόπο ένα τυφλό δείγμα, στο οποίο αντί για 0,1 mL αραιωμένου δείγματος τοποθετούνται 0,1 mL του αντίστοιχου διαλύτη.
- Τα δείγματα επωάζονται για 2 h στους 20 °C ή για 30 min στους 40 °C απουσία φωτός, καθώς το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu θεωρείται φωτοευαίσθητο και στη συνέχεια αναδεύονται με χρήση vortex.
- Ακολουθεί φωτομέτρηση στα 765 nm.

Για την ποσοτικοποίηση του ολικού φαινολικού περιεχομένου των εκχυλισμάτων κατασκευάστηκε μια πρότυπη καμπύλη αναφοράς με τη χρήση γαλλικού οξέος ως φαινολικό υπόστρωμα. Από την πρότυπη καμπύλη αναφοράς (Διάγραμμα 5.1) προέκυψε η εξίσωση της γραμμής τάσης για την επώαση στους 40 °C για 30 min: $y = 0.9302x + 0.0745$ με $R^2 = 0,9967$. Αντικαθιστώντας τη μεταβλητή y με την τιμή της απορρόφησης που μετρείται στα 765 nm και λύνοντας την εξίσωση ως προς τη μεταβλητή x υπολογίστηκε η συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών εκφρασμένη σε mg GAE/mL.



Διάγραμμα 5.1. Καμπύλη αναφοράς της μεθόδου Folin-Ciocalteu για τον προσδιορισμό του ολικού φαινολικού φορτίου.

5.4.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ ΜΕ DPPH

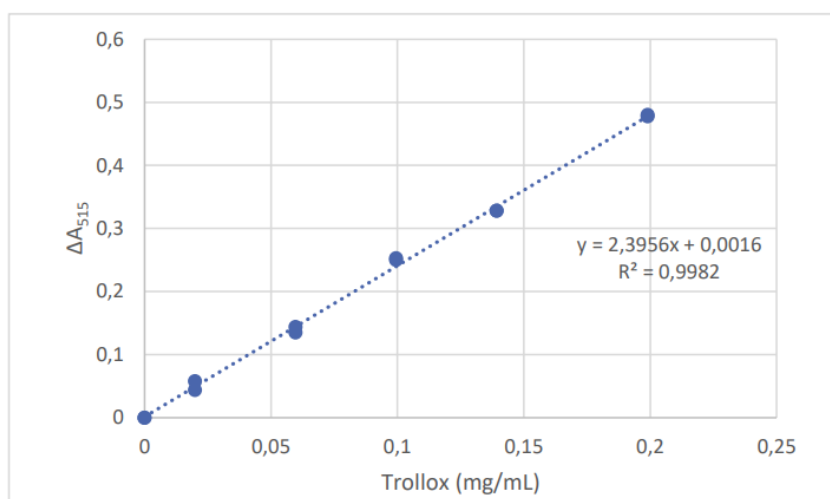
Για τον προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής ικανότητας των εκχυλισμάτων φαινολικών συστατικών από τον ελαιοπυρήνα εφαρμόστηκε το πρωτόκολλο της μεθόδου DPPH (2,2-διφαινυλ-1-πικρυλυδραζίλιο) των Brand-Williams, Cuvelier, & Berset (1995). Η ρίζα DPPH είναι ένα σταθερό μόριο διαλυτό στη μεθανόλη που χαρακτηρίζεται από το βαθύ ιώδες χρώμα της με μέγιστη απορρόφηση στα 515 nm. Τα αντιοξειδωτικά μπορούν να αντιδράσουν με αυτή τη σταθερή ρίζα, οδηγώντας στον αποχρωματισμό του διαλύματος από

έντονο ιώδες σε άχρωμο ή υποκίτρινο χρώμα που μπορεί εύκολα να παρακολουθηθεί με ένα φασματοφωτόμετρο (Mfotie N.E., 2021).

Για έως και 25 μετρήσεις ζυγίζονται 2,5 mg DPPH σε αναλυτικό ζυγό, μεταφέρονται σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL και προστίθεται μεθανόλη. Είναι σημαντικό να διαλυθεί όλη η ποσότητα του DPPH, γι' αυτό και απαιτείται ανακίνηση. Το διάλυμα που προκύπτει δεν μπορεί να φυλαχτεί και πρέπει να χρησιμοποιηθεί άμεσα.

Για τον προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής ικανότητας των εκχυλισμάτων μεταφέρονται 3,9 mL διαλύματος DPPH σε δοκιμαστικούς σωλήνες και στην συνέχεια 0,1 mL κατάλληλα αραιωμένου δείγματος. Με τον ίδιο τρόπο παρασκευάζεται και ένα τυφλό διάλυμα, στο οποίο αντί για δείγμα προστίθεται 0,1 mL από τον διαλύτη του δείγματος. Τα δείγματα αφήνονται να αντιδράσουν για 30 min απουσία φωτός. Μετά από τα 30 min μετράται η απορρόφηση των δειγμάτων στα 515 nm, με τη χρήση φασματοφωτόμετρου (Helios Unicam, USA). Ο μηδενισμός του φασματοφωτόμετρου γίνεται με καθαρή μεθανόλη.

Ο υπολογισμός της αντιοξειδωτικής δράσης προκύπτει από τη διαφορά της απορρόφησης κάθε δείγματος από την απορρόφηση του τυφλού ($\Delta A = A_{\text{τυφλού}} - A_{\text{δείγματος}}$), και τη χρήση της καμπύλης αναφοράς, η οποία συσχετίζει τη διαφορά αυτή με ισοδύναμα Trolox (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity). Από την πρότυπη καμπύλη αναφοράς (Διάγραμμα 5.2) προέκυψε η εξίσωση $y = 2.3956x + 0.0016$ με $R^2 = 0.9982$. Αντικαθιστώντας τη μεταβλητή y με την τιμή ΔA και λύνοντας την εξίσωση ως προς τη μεταβλητή x υπολογίζεται η αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων εκφρασμένη σε συγκέντρωση Trolox (mg Trolox/mL).



Διάγραμμα 5.2. Καμπύλη αναφοράς της μεθόδου DPPH για τον προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής ικανότητας των εκχυλισμάτων.

5.4.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΤΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ - ΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Για τον προσδιορισμό της εκλεκτικότητας της εκχύλισης πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός του στερεού υπολείμματος με απομάκρυνση του διαλύτη των εκχυλισμάτων. Αρχικά, μεταφέρονταν σε προζυγισμένα βαζάκια 2 mL εκχυλίσματος από ελαιοπυρήνα, τα οποία στη συνέχεια τοποθετούνταν σε φούρνο στους 100 °C για μία μέρα, ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης. Έπειτα, τα βαζάκια τοποθετούνταν σε ξηραντήρα μέχρι να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου και ζυγίζονταν ξανά. Με αυτόν τον τρόπο υπολογίστηκαν το βάρος του δείγματος και το ξηρό βάρος, το ποσοστό των στερεών στο εκχύλισμα και απόδοση της εκχύλισης σε στερεά.

5.4.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΟΛΙΚΑ ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΗ ΤΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΤΣΙΠΟΥΡΟ ΤΟΜΑΤΑΣ

Η περιεκτικότητα σε ολικά καροτενοειδή προσδιορίζεται με φασματοφωτομετρική μέθοδο στο βέλτιστο μήκος κύματος λ_{\max} του λυκοπενίου σε κάθε διαλύτη έναντι του συγκεκριμένου διαλύτη ως τυφλό δείγμα. Το βέλτιστο μήκος κύματος λ_{\max} του λυκοπενίου σε κάθε διαλύτη προσδιορίζεται πειραματικά. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ολικών καροτενοειδών στον επιλεγμένο διαλύτη πραγματοποιείται με χρήση καμπύλης βαθμονόμησης που κατασκευάζεται από διαφορετικά πρότυπα διαλύματα εργασίας (εύρος συγκέντρωσης 5-50 mg/L προτύπου REDIVIVO Lycorpepe 10% FS στους διαλύτες εξάνιο, ακετόνη, αιθανόλη και οξικό αιθυλεστέρα και 50-250 mg/L προτύπου REDIVIVO Lycorpepe 10% FS στον γαλακτικό αιθυλεστέρα) (Στρατή 2014).

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των καροτενοειδών, C (mg/L), στα εκχυλίσματα, χρησιμοποιείται η εξίσωση:

$$C = \frac{A_{\lambda_{\max}} \cdot 10^4}{A_{1\text{cm}}^{1\%}}$$

όπου $A_{\lambda_{\max}}$ είναι η απορρόφηση στο λ_{\max} όπως ορίστηκε για κάθε διαλύτη, $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ ο συντελεστής απορρόφησης του λυκοπενίου (απορρόφηση στο μέγιστο μήκος κύματος διαλύματος 1% της ουσίας σε κυψελίδα φασματοφωτόμετρου διαδρομής 1 cm) στο χρησιμοποιούμενο διαλύτη. Οι συντελεστές απορρόφησης προσδιορίζονται πειραματικά από τις καμπύλες βαθμονόμησης προτύπων διαλυμάτων λυκοπενίου στους αντίστοιχους διαλύτες και είναι οι εξής: 3450 στο εξάνιο σε $\lambda_{\max} = 471$ nm, 2967 στην ακετόνη σε $\lambda_{\max} = 474$ nm, 3950 στην αιθανόλη σε $\lambda_{\max} = 472$ nm και 2963 στον οξικό αιθυλεστέρα σε $\lambda_{\max} = 473$ nm.

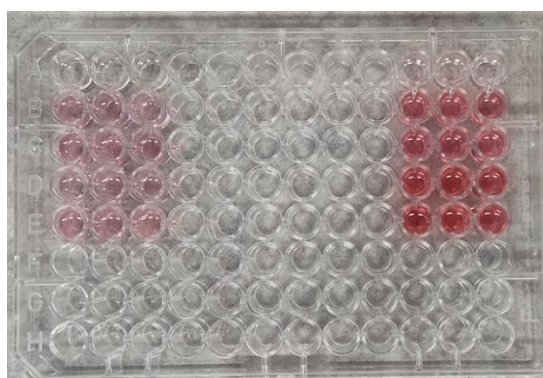
Η απόδοση σε ολικά καροτενοειδή (CY), εκφραζόμενη ως λυκοπένιο, υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$CY = \frac{C * V}{W}$$

όπου C η συγκέντρωση (mg/L) των καροτενοειδών σε κάθε διαλύτη, V ο όγκος του εκχυλίσματος (L) και W το ξηρό βάρος του παραπροϊόντος βιομηχανικής τομάτας που χρησιμοποιήθηκε στην πρώτη εκχύλιση (kg).

5.4.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΣΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΦΙΛΕΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΨΑΡΙΟΥ

Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε λιπίδια σε εκχυλίσματα από παραπροϊόντα φιλετοποίησης λαβρακίου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Σουλφο-φωσφο-βανιλίνης (SPV). Κατά τη διαδικασία αυτή προστίθενται σε δοκιμαστικούς σωλήνες με καπάκι 180 μL πυκνού θειικού οξέος και 20 μL κατάλληλα αραιωμένου δείγματος. Παρασκευάζεται με τον ίδιο τρόπο ένα τυφλό δείγμα, στο οποίο αντί για 20 μL αραιωμένου δείγματος τοποθετούνται 20 μL του αντίστοιχου διαλύτη. Οι σωλήνες επωάζονται στους 100 °C για 10 min και στη συνέχεια ψύχονται σε υδατόλουτρο. Έπειτα, προστίθενται 500 μL αντιδραστηρίου φωσφοβανιλίνης (P-V) στους δοκιμαστικούς και επωάζονται σε υδατόλουτρο στους 37 °C για 15 min. Μετά το πέρας των 15 min, τα δείγματα επωάζονται για 45 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος απουσία φωτός. Κατόπιν, με τη βοήθεια πιπέτας μεταβλητού όγκου, μεταφέρονται από 200 μL από κάθε δείγμα σε 3 κελιά (wells) μιας πλάκας μικροτιτλοδότησης 96 κελιών (96-well microplate). Η πλάκα μικροτιτλοδότησης (Εικόνα 5.10) τοποθετήθηκε στο φασματοφωτόμετρο BMG LABTECH SPECTROstar Nano (BMG Labtech, Ortenberg, Germany) και μετρήθηκε η απορρόφηση κάθε δείγματος σε μήκος κύματος 530 nm (Anschau, A. Et al., 2017) (Εικόνα 5.11).

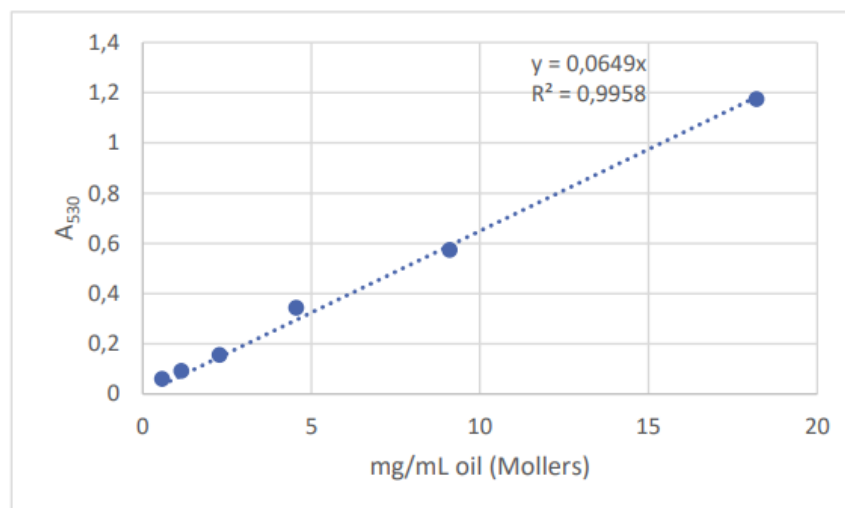


Εικόνα 5.10. Πλάκα μικροτιτλοδότησης



Εικόνα 5.11. Φασματοφωτόμετρο BMG Labtech SPECTROstar Nano

Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των λιπιδίων προκύπτει από τη διαφορά της απορρόφησης κάθε δείγματος με την απορρόφηση του τυφλού ($A_{\text{δείγματος}} - A_{\text{τυφλού}}$) και τη χρήση της καμπύλης αναφοράς, η οποία δημιουργήθηκε χρησιμοποιώντας ως πρότυπο διάλυμα το συμπλήρωμα διατροφής Moller's και συσχετίζει την απορρόφηση στα 530 nm με την συγκέντρωση mg/mL λαδιού. Από την πρότυπη καμπύλη αναφοράς (Διάγραμμα 5.3) προέκυψε η εξίσωση $y=0,0649x$ με $R^2=0.998$ και αντικαθιστώντας τη μεταβλητή y με την τιμή της απορρόφησης και λύνοντας την εξίσωση ως προς τη μεταβλητή x υπολογίζεται η συγκέντρωση του λαδιού του εκάστοτε εκχυλίσματος.



Διάγραμμα 5.3. Καμπύλη αναφοράς της μεθόδου Σουλφο-φωσφο-βανιλίνης για τον προσδιορισμό των ολικών λιπαρών.

5.5 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τα πειράματα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του λογισμικού STATISTICA (StatSoft. Inc, Chicago, IL, USA). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν και παρουσιάζεται ο μέσος όρος και η διακύμανση αυτών. Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA) και η χρήση του κριτηρίου διαφοράς Duncan με βαθμό εμπιστοσύνης 95% ($P < 0,05$) για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων που αναφέρονται στην εκχύλιση φαινολικών συστατικών από τον ελαιοπυρήνα, καροτενοειδών από το τσίπουρο τομάτας και λιπαρών οξέων από τα παραπροϊόντα φιλετοποίησης ψαριού.

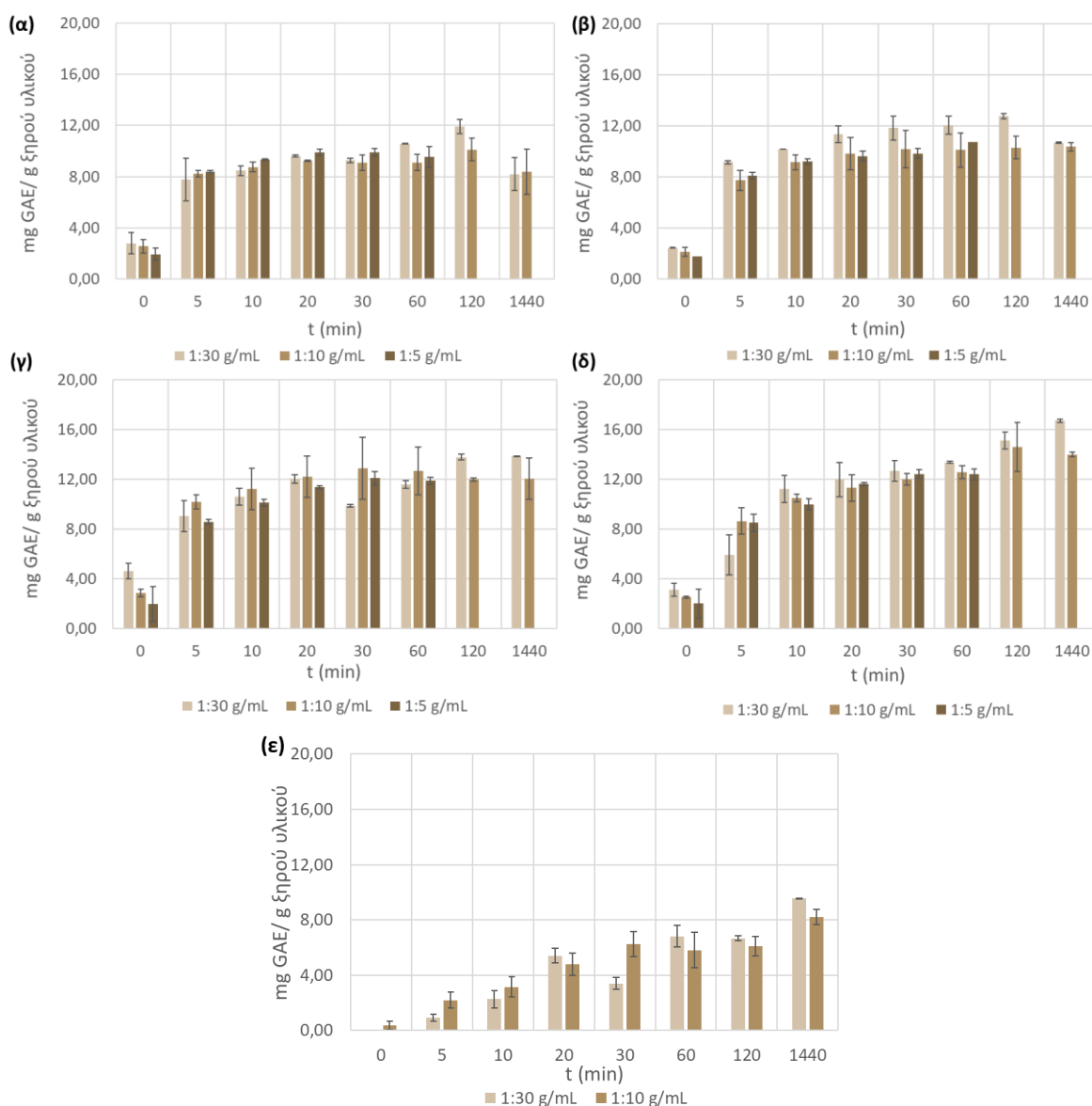
ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ & ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ

6.1.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΚΑΙ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΣΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

Ο προσδιορισμός του ολικού φαινολικού περιεχομένου και της αντιοξειδωτικής ικανότητας των εκχυλισμάτων πραγματοποιήθηκε με τις μεθόδους Folin-Ciocalteu και DPPH (2,2 -διφαινυλ-1-πικρυλυδραζίλιο) των Brand-Williams, Cuvelier & Berset αντίστοιχα. Ο τρόπος έκφρασης της ποσότητας των ολικών φαινολών που επιλέχθηκε είναι σε mg γαλλικού οξέος ανά g ξηρής πρώτης ύλης (ελαιοπυρήνα) (mg GAE / g ξ.β), ενώ της αντιοξειδωτικής ικανότητας είναι mg Trolox ανά g ξηρής πρώτης ύλης (ελαιοπυρήνα) (mg Trolox / g ξ.β). Επιπλέον, μέρος της μελέτης της παραλαβής βιοδραστικών συστατικών από τον ελαιοπυρήνα ήταν ο προσδιορισμός της εκλεκτικότητας της εκχύλισης, η οποία εκφράζεται σε mg GAE/ g στερεού βάρους. Εξετάστηκε η επίδραση των παραμέτρων της αναλογίας στερεού-υγρού (1:30, 1:10 και 1:5 g ελαιοπυρήνα / mL διαλύτη), του χρόνου εκχύλισης (0-24h) και της περιεκτικότητας του διαλύτη σε μεθανόλη (0-100% v/v μεθανόλη).

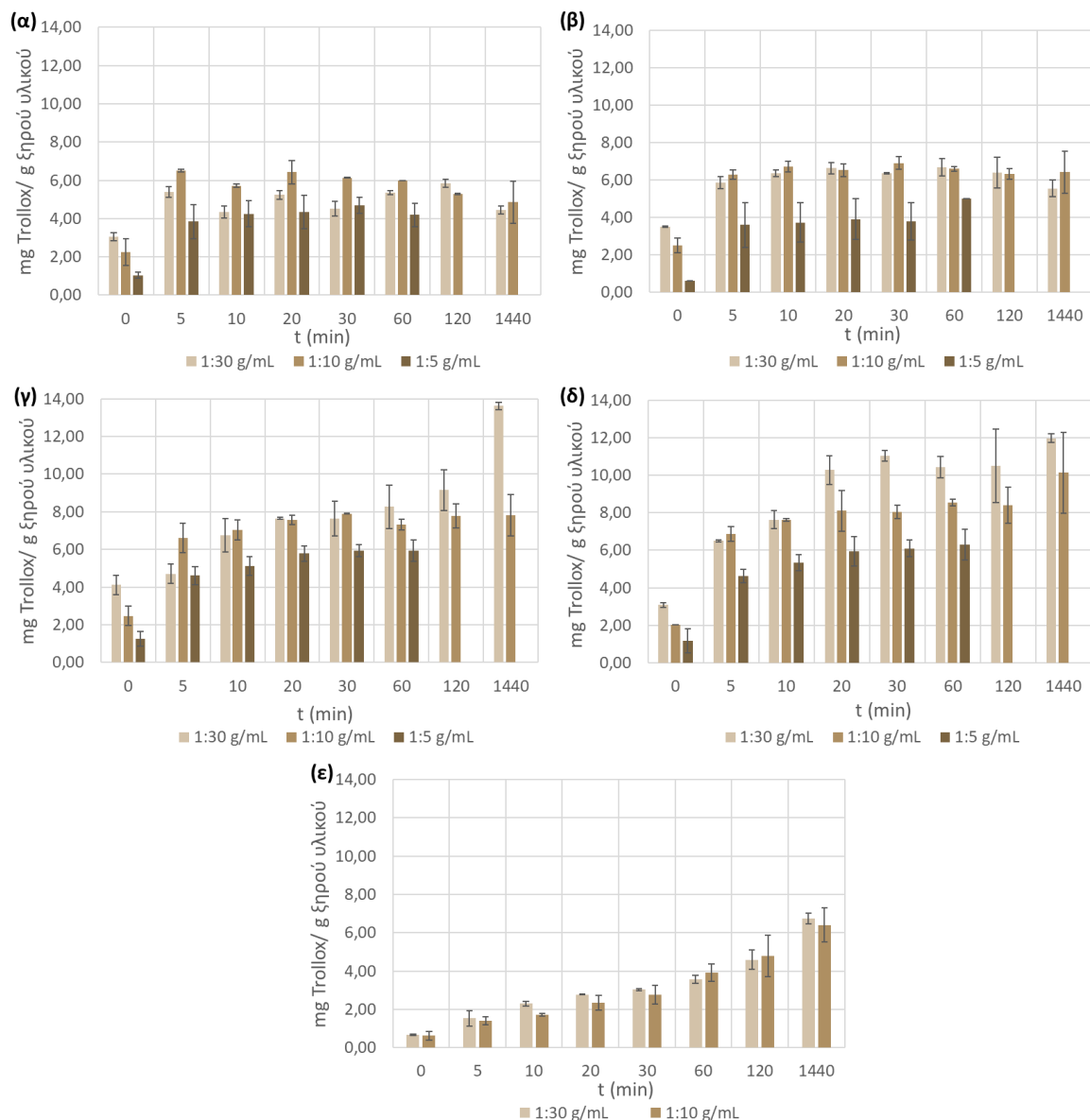
6.1.1.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ-ΥΓΡΟΥ



Διάγραμμα 6.1. Χρονική εξέλιξη της συμβατικής εκχύλισης των ολικών φαινολικών ενώσεων (mg GAE/ g ξηρού υλικού) από ελαιοπυρήνα σε αναλογίες 1:30, 1:10 και 1:5 g/mL με χρήση διαλύτη **α)** 0% v/v, **β)** 20% v/v, **γ)** 40% v/v, **δ)** 60% v/v και **ε)** 100% v/v σε μεθανόλη.

Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6.1, παρατηρήθηκε ότι η αναλογία στερεού-υγρού 1:30 g/mL παρουσιάζει μια ελαφρώς μεγαλύτερη τιμή mg GAE/g ξηρού υλικού από τις αντίστοιχες τιμές των αναλογιών 1:10 και 1:5 g/mL. Από τη στατιστική ανάλυση προέκυψε ότι δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των τριών αναλογιών που μελετήθηκαν ($P > 0,05$), οπότε οι αναλογίες 1:10 και 1:5 προτιμώνται λόγω της ικανότητας τους να παραλαμβάνουν μεγάλες ποσότητες φαινολικών ενώσεων από τον ελαιοπυρήνα με χρήση μικρότερων όγκων διαλύτη, κάνοντας την διεργασία οικονομικότερη και περιβαλλοντικά πιο συμφέρουσα.

Σημειώνεται ότι βάση των δεδομένων της εξαντλητικής εκχύλισης του ελαιοπυρήνα, η μέγιστη τιμή ολικού φαινολικού περιεχομένου βρέθηκε ίση με 18,73 mg GAE/g ξηρού υλικού. Στις συνθήκες που μελετήθηκαν, η μέγιστη τιμή ολικού φαινολικού περιεχομένου βρέθηκε ίση με 16,72 mg GAE/g ξηρού υλικού, υποδηλώνοντας απόδοση ανάκτησης της τάξης του 89%. Η τιμή αυτή παρατηρήθηκε σε αναλογία 1:30 g/mL, με χρήση διαλύτη 60% v/v μεθανόλη και για χρόνο εκχύλισης 24 ώρες. Η χαμηλότερη τιμή υπολογίστηκε σε 0,37 mg GAE/g ξηρού υλικού και παρατηρήθηκε σε αναλογία στερεού-υγρού 1:10 g/mL, με χρήση διαλύτη 100% v/v μεθανόλη και για χρόνο 0 min.



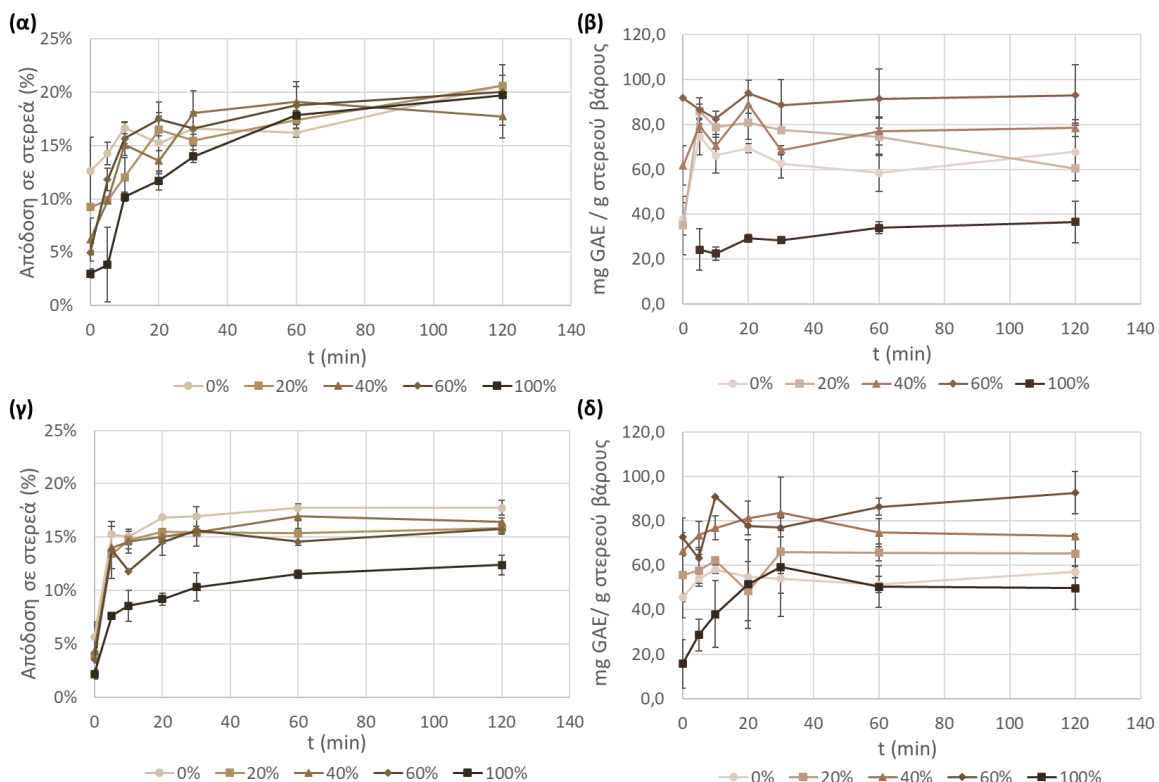
Διάγραμμα 6.2. Χρονική εξέλιξη της αντιοξειδωτικής δράσης (mg GAE/ g ξηρού υλικού) των εκχυλισμάτων της συμβατικής εκχύλισης του ελαιοπυρήνα σε αναλογίες 1:30, 1:10 και 1:5 g/mL με χρήση διαλύτη **α)** 0% v/v, **β)** 20% v/v, **γ)** 40% v/v, **δ)** 60% v/v και **ε)** 100% v/v σε μεθανόλη.

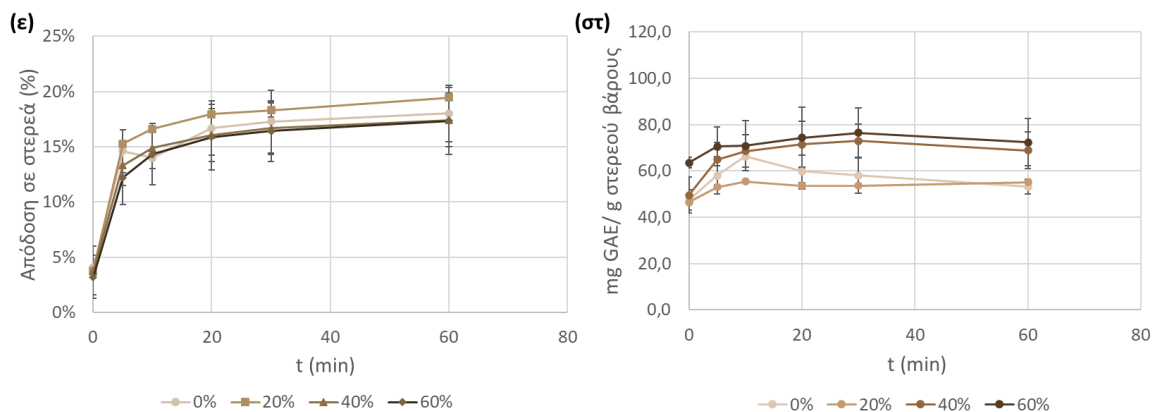
Με βάση τα αποτελέσματα του Διαγράμματος 6.2, παρατηρήθηκε ότι τα εκχυλίσματα ελαιοπυρήνα από την αναλογία 1:30 g/mL παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα από τα αντίστοιχα των αναλογιών 1:10 και 1:5 g/mL, γεγονός που προέκυψε και από τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων ($P < 0,05$, - Στατιστικοί μέσοι όροι: 5,8, 4,9, και 3,8 mg Trolox/ g ξηρού υλικού για αναλογία στερεού-υγρού 1:30, 1:10 και 1:5 g/mL, αντίστοιχα). Σε γενικές γραμμές, και για το μελετώμενο εύρος αναλογιών, παρατηρείται μείωση της αντιοξειδωτικής δράσης των εκχυλισμάτων με αύξηση της αναλογίας στερεού-υγρού.

Οι υψηλότερες τιμές αντιοξειδωτικής ικανότητας σημειώθηκαν στην αναλογία 1:30 g/mL, χρόνο 24 h, με διαλύτη 60 και 40% v/v μεθανόλη με τιμές 11,96 και 13,62 mg Trolox/ g ξηρού ελαιοπυρήνα αντίστοιχα. Η χαμηλότερη τιμή αντιοξειδωτικής ικανότητας σημειώθηκε στην αναλογία 1:5 g/mL, με χρήση διαλύτη 20% v/v μεθανόλη και για χρόνο 0 min με τιμή 0,60 mg Trolox/ g ξηρού ελαιοπυρήνα.

6.1.1.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ ΣΕ ΜΕΘΑΝΟΛΗ

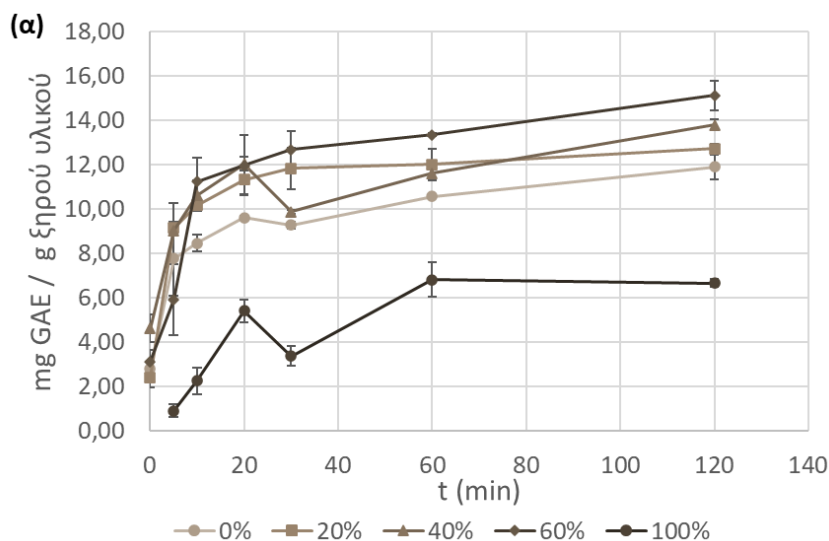
Για τις εκχυλίσεις χρησιμοποιήθηκαν ως διαλύτες απιονισμένο νερό, μείγματα νερού-μεθανόλης 20, 40, 60% v/v σε μεθανόλη και καθαρή μεθανόλη (100% v/v MeOH).

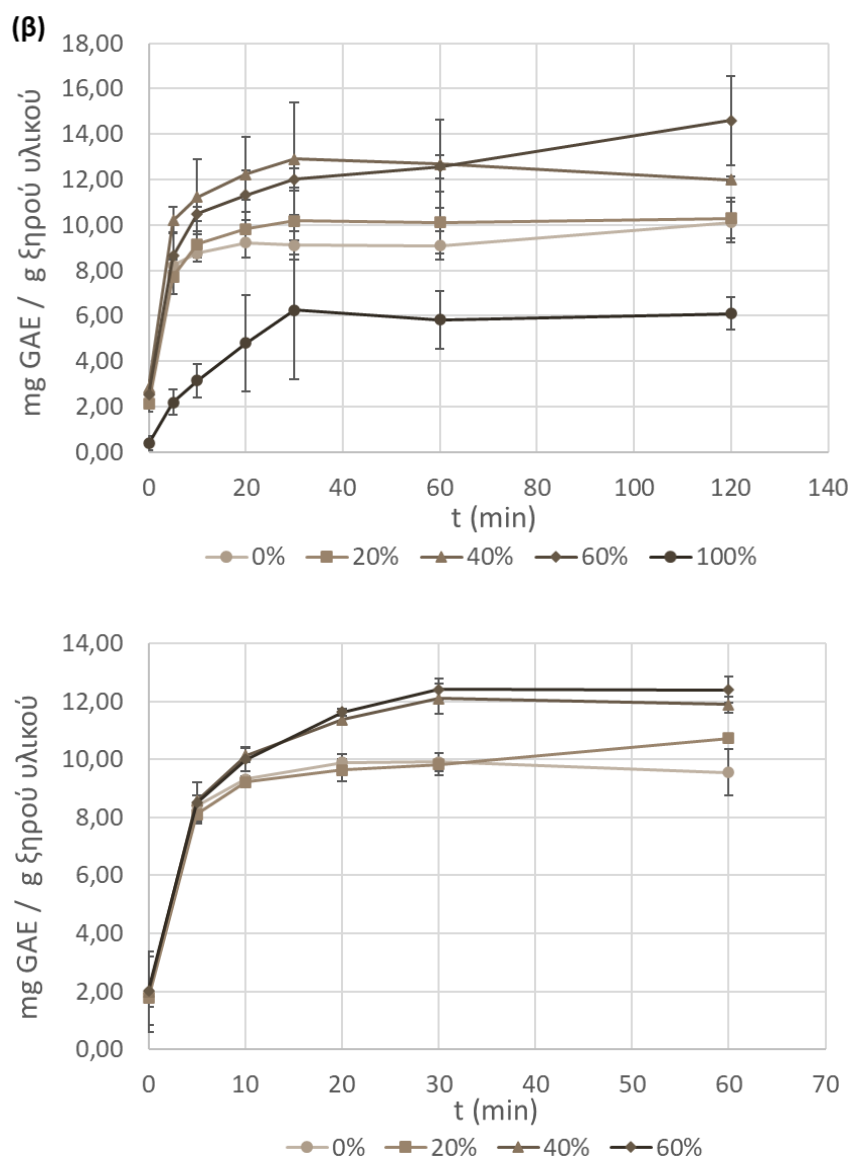




Διάγραμμα 6.3. Απόδοση (%) σε στερεά και εκλεκτικότητα (mg GAE/g στερεού βάρους) της συμβατικής εκχύλισης ελαιοπυρήνα συναρτήσει του χρόνου για αναλογίες στερεού-υγρού **(α),β)** 1:30 g/mL, **(γ),δ)** 1:10 g/mL και **(ε),στ)** 1:5 g/mL.

Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 6.3, η μέγιστη τιμή της απόδοσης σε στερεά που προσδιορίστηκε από τα πειράματα είναι 22% του αρχικού στερεού σε αναλογία 1:30 g/mL, για διαλύτες 0% και 20% v/v μεθανόλη. Ωστόσο, σε αυτές τις συνθήκες υπολογίστηκε ότι τα φαινολικά συστατικά που εκχυλίστηκαν αποτελούν το 4% και 5% του στερεού βάρους του εκχυλίσματος, αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται την χαμηλή εκλεκτικότητα αυτών των διαλυτών και την εκχύλιση και άλλων διαλυτών συστατικών, όπως σάκχαρα και πρωτεΐνες. Η υψηλότερη τιμή φαινολικών συστατικών παραλήφθηκε με διαλύτη 60% v/v μεθανόλη, ο οποίος είχε την καλύτερη εκλεκτικότητα, σε αναλογία 1:10 g/mL αγγίζοντας το 9% του στερεού βάρους, ενώ η απόδοση σε στερεά ήταν 16%. Η χρήση διαλύτη 40% v/v σε μεθανόλη έδωσε παρόμοια αποτελέσματα με τη χρήση διαλύτη 60% v/v MeOH, ενώ η καθαρή μεθανόλη εμφάνισε τη χαμηλότερη εκλεκτικότητα.





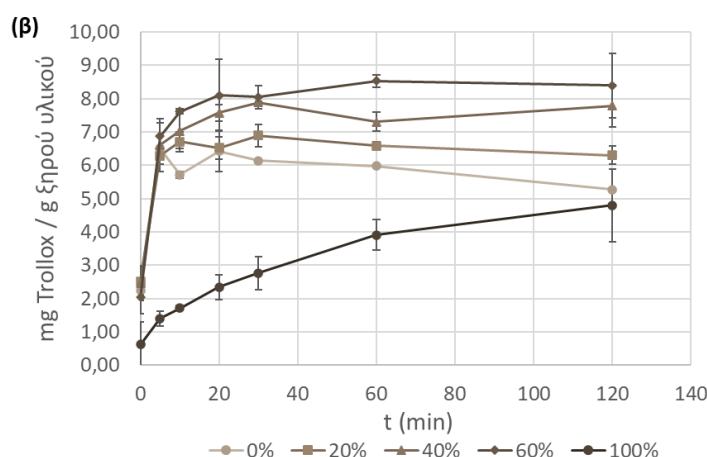
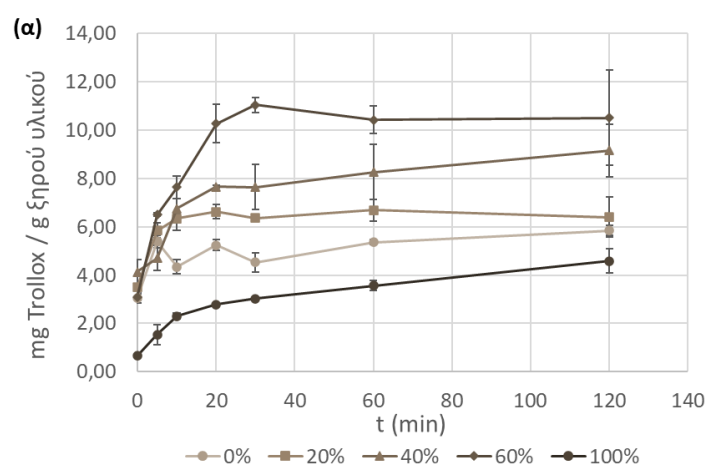
*Διάγραμμα 6.4. Χρονική εξέλιξη της συμβατικής εκχύλισης των ολικών φαινολικών ενώσεων (mg GAE/ g ξηρού υλικού) του ελαιοπυρήνα σε αναλογίες στερεού - υγρού **α)** 1:30 g/mL, **β)** 1:10 g/mL και **γ)** 1:5 g/mL.*

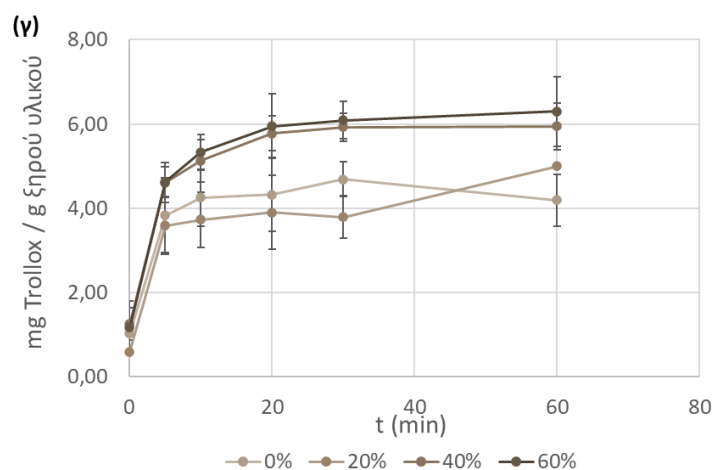
Σύμφωνα με το Διάγραμμα 6.4 ο διαλύτης 60% v/v σε μεθανόλη είναι αυτός που εκχυλίζει καλύτερα τα φαινολικά συστατικά του ελαιοπυρήνα, ενώ η χρήση διαλυτών 40%, 20%, 0% και 100% v/v σε μεθανόλη οδήγησε σε μειωμένη εκχυλιστική ικανότητα. Ωστόσο, το τεστ Duncan δεν έδειξε σημαντικές διαφορές μεταξύ των διαλυτών με 60, 40, 20 και 0% μεθανόλη. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις ολικού φαινολικού περιεχομένου για κάθε διαλύτη παρουσιάζονται στον πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1: Οι μέγιστες συγκεντρώσεις ολικού φαινολικού περιεχομένου συμβατικής εκχύλισης ελαιοπυρήνα που προσδιορίστηκαν για κάθε διαλύτη.

Διαλύτης (% MeOH)	Αναλογία στερεού-υγρού	Χρόνος εκχύλισης	mg GAE/g ξηρού υλικού	Απόδοση
0%	1:30 g/mL	2 h	11,91 ± 0,56	64%
20%	1:30 g/mL	2 h	12,74 ± 0,21	68%
40%	1:30 g/mL	24 h	13,87 ± 0,01	74%
60%	1:30 g/mL	24 h	16,72 ± 0,14	89%
100%	1:30 g/mL	24 h	9,55 ± 0,02	51%

Με βάση το Διάγραμμα 6.5, οι διαλύτες 60% και 40% v/v σε μεθανόλη παρέχουν τα εκχυλίσματα με την υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα, ενώ ακολουθούν οι διαλύτες 20%, 0% και 100% v/v σε μεθανόλη. Από τη στατιστική ανάλυση προκύπτει ότι η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύτη μεθανόλης στην αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων είναι στατιστικά σημαντική ($P < 0.05$). Οι υψηλότερες τιμές αντιοξειδωτικής ικανότητας για κάθε διαλύτη παρουσιάζονται στον πίνακα 6.2.





Διάγραμμα 6.5. Χρονική εξέλιξη της αντιοξειδωτικής ικανότητας των εκχυλισμάτων της συμβατικής εκχύλισης του ελαιοπυρήνα σε αναλογίες στερεού - υγρού **α)** 1:30 g/mL, **β)** 1:10 g/mL και **γ)** 1:5 g/mL.

Πίνακας 6.2: Μέγιστες τιμές αντιοξειδωτικής ικανότητας εκχυλισμάτων συμβατικής εκχύλισης ελαιοπυρήνα για κάθε διαλύτη.

Διαλύτης (% MeOH)	Αναλογία στερεού-υγρού	Χρόνος εκχύλισης	mg Trollox/g ξηρού υλικού
0%	1:30 g/mL	5 min	6,49 ± 0,07
20%	1:30 g/mL	30 min	6,89 ± 0,34
40%	1:30 g/mL	24 h	13,62 ± 0,19
60%	1:30 g/mL	24 h	11,96 ± 0,23
100%	1:30 g/mL	24 h	6,74 ± 0,28

Αξίζει να σημειωθεί πως τα εκχυλίσματα με συγκεντρώσεις 0, 20 και 40% v/v σε μεθανόλη είχαν πυκνό και σκούρο καφέ χρώμα, τα εκχυλίσματα με 60% v/v σε μεθανόλη είχαν πιο ανοιχτό καφέ χρώμα, ενώ τα εκχυλίσματα με καθαρή μεθανόλη είχαν διαυγές και ανοιχτό καφε-κίτρινο χρώμα, το οποίο σχετίζεται με την περιορισμένη ικανότητα να εκχυλίζει φαινολικά και άλλα συστατικών από τον ελαιοπυρήνα.

Η διαφορετική εκχυλιστική ικανότητα των διαλυτών μπορεί να αποδοθεί στην συγγένεια τους με τις φαινολικές ενώσεις του ελαιοπυρήνα. Οι κύριες φαινολικές ενώσεις του ελαιοπυρήνα είναι η ελευρωπαΐνη, η υδροξυτυροσόλη και η τυροσόλη. Η ελευρωπαΐνη έχει δύο ομάδες υδροξυλίου, άρα έχει αυξημένη πολικότητα, με αποτέλεσμα να εκχυλίζεται ευκολότερα από πολικούς διαλύτες. Η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη

φέρουν από μία υδροξυλομάδα, οπότε εκχυλίζονται από διαλύτες μέτριας πολικότητας. Η χρήση καθαρού νερού ως διαλύτη δεν είναι αποτελεσματική για την εκχύλιση φαινολών, επειδή αυτές οι ενώσεις είναι συχνά πιο διαλυτές σε οργανικούς διαλύτες, οι οποίοι είναι λιγότερο πολικοί από το νερό. Σύμφωνα με ορισμένους συγγραφείς, η προσθήκη νερού σε οργανικούς διαλύτες, όπως η μεθανόλη, δημιουργεί ένα πιο πολικό μέσο που διευκολύνει την εκχύλιση φαινολικών ενώσεων. Οπότε η μέτρια προς υψηλή πολικότητα των διαλυτών 40% και 60% σε μεθανόλη επιτρέπει την παραλαβή της μεγαλύτερης ποσότητας των φαινολικών ενώσεων του παραπροϊόντος (Mussato et al., 2011; Meneses et al., 2013).

6.1.1.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

Οι εκχυλίσεις των αναλογιών στερεού-υγρού 1:30 και 1:10 g/mL πραγματοποιήθηκαν για χρόνο 24 h και τα δείγματα λαμβάνονταν σε χρόνους 0, 5, 10, 20, 30, 60, 120 min και 24 ώρες, ενώ για την αναλογία 1:5 g/mL οι εκχυλίσεις έγιναν για 1 h και λαμβάνονταν δείγματα στα 0, 5, 10, 20, 30, 60 min. Όπως φαίνεται στα Διαγράμματα 6.4 και 6.5, παρουσιάζεται σε όλες τις αναλογίες και τους διαλύτες η ίδια τάση, δηλαδή ταχεία αύξηση της συγκέντρωσης και της αντιοξειδωτικής ικανότητας μέχρι τα 30 min και σταθεροποίηση ή μειούμενη αύξηση στην συνέχεια της εκχύλισης. Επιπλέον, σύμφωνα με το Διάγραμμα 6.3 περίπου το 50% των συστατικών παραλαμβάνεται μέσα στα πρώτα 5 με 10 min. Στον πίνακα 6.3 παρουσιάζονται οι αποδόσεις του ολικού φαινολικού περιεχομένου (mg GAE/g ξηρού ελαιοπυρήνα) ως προς τη μέγιστη συγκέντρωση ολικού φαινολικού περιεχομένου που υπολογίστηκε μέσω εξαντλητικής εκχύλισης 18,73 mg GAE/g ξηρού ελαιοπυρήνα.

Πίνακας 6.3: Αποδόσεις ολικού φαινολικού περιεχομένου των εκχυλισμάτων συμβατικής εκχύλισης.

%MeOH / t (min)	Αναλογία 1:30 g/mL					Αναλογία 1:10 g/mL					Αναλογία 1:5 g/mL			
	0%	20%	40%	60%	100%	0%	20%	40%	60%	100%	0%	20%	40%	60%
0	15%	13%	25%	17%		14%	11%	15%	14%	2%	10%	9%	11%	11%
5	42%	49%	48%	32%	5%	44%	41%	54%	46%	12%	45%	43%	46%	45%
10	45%	54%	57%	60%	12%	47%	49%	60%	56%	17%	50%	49%	54%	53%
20	51%	61%	64%	64%	29%	49%	52%	65%	60%	26%	53%	51%	61%	62%
30	50%	63%	53%	68%	18%	49%	54%	69%	64%	33%	53%	52%	65%	66%
60	56%	64%	62%	71%	36%	49%	54%	68%	67%	31%	51%	57%	64%	66%
120	64%	68%	74%	81%	36%	54%	55%	64%	78%	33%				
1440	44%	57%	74%	89%	51%	45%	55%	64%	75%	44%				

Σύμφωνα με τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα φαίνεται και από τις αποδόσεις ότι μέχρι τα 30 min η εκχύλιση των βιοδραστικών συστατικών είναι ταχεία.

6.1.1.4 ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

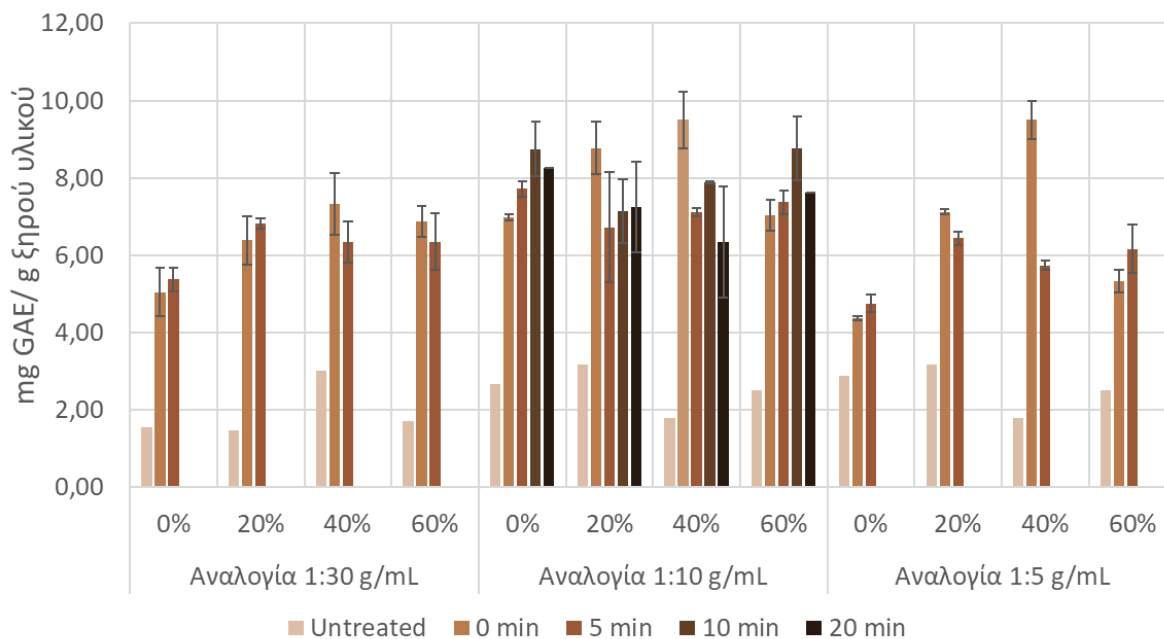
Συνοψίζοντας, από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των συμβατικών εκχυλίσεων των παραπροϊόντων ελιάς προκύπτει ότι ο πιο αποτελεσματικός διαλύτης για την εκχύλιση των φαινολικών συστατικών είναι το μείγμα μεθανόλης-νερού 60%, καθώς παρουσιάζει την καλύτερη εκχυλιστική ικανότητα και εκλεκτικότητα απ' όλους τους διαλύτες που μελετήθηκαν. Ως βέλτιστες συνθήκες επιλέγονται η αναλογία 1:10 g/mL, με στόχο την χρήση μικρότερου όγκου διαλύτη, και ως χρόνος εκχύλισης οι 2 h. Σε αυτές τις συνθήκες η απόδοση της εκχύλισης αγγίζει το 78% της μέγιστης συγκέντρωσης mg GAE/ g ξηρού ελαιοπυρήνα, έναντι 89% που είναι η μέγιστη απόδοση που υπολογίστηκε, η οποία επιτεύχθηκε με χρήση μεγαλύτερου όγκου διαλύτη (αναλογία 1:30 g/mL) και σε μεγαλύτερο χρόνο εκχύλισης (24 h).

6.1.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΚΑΙ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΣΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗΣ ΜΕ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗ ΠΙΕΣΗ

Εξετάστηκε η επίδραση των παραμέτρων της αναλογίας στερεού-υγρού (1:30, 1:10, 1:5 g/mL), της πίεσης (250, 450, 650 MPa) και της συγκέντρωσης του διαλύτη (0-60% v/v σε μεθανόλη). Προκειμένου να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου, τα επεξεργασμένα με Υπερυψηλή Πίεση δείγματα συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα μη επεξεργασμένα δείγματα (untreated), δηλαδή εκείνα στα οποία δεν ασκήθηκε καθόλου πίεση.

6.1.2.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗ ΠΙΕΣΗ

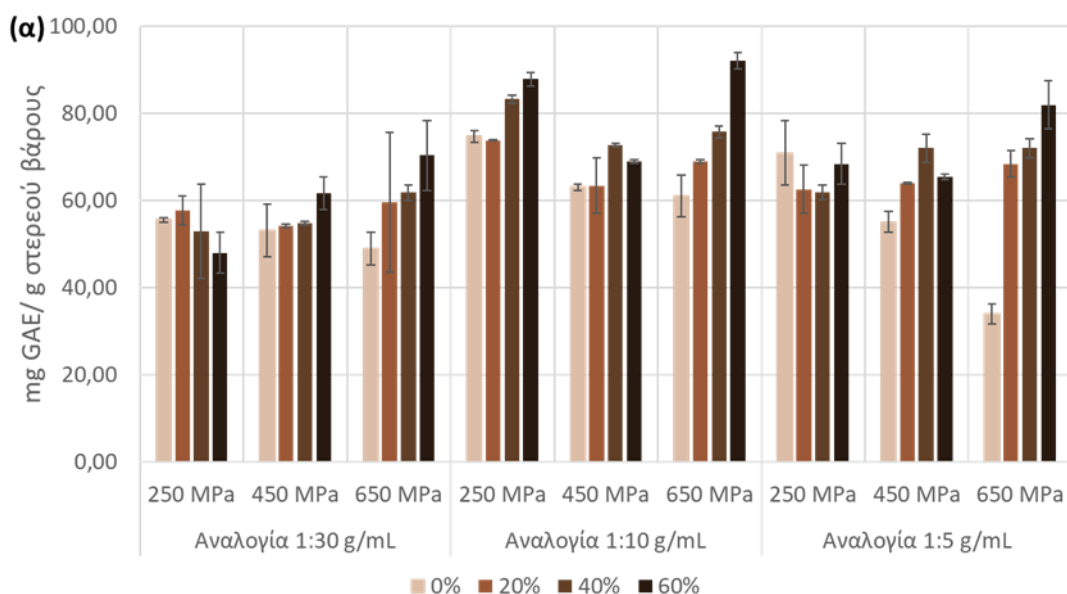
Πραγματοποιήθηκε συμπίεση δειγμάτων ελαιοπυρήνα με διαλύτες 0, 20, 40 και 60% v/v σε μεθανόλη σε πίεση 250MPa. Τα δείγματα των αναλογιών 1:30 και 1:5 g/mL συμπίεστηκαν για 0 και 5 min, ενώ τα δείγματα της αναλογίας 1:10 g/mL συμπίεστηκαν για 0, 5, 10 και 20 min. Τα αποτελέσματα του ολικού φαινολικού περιεχομένου των εκχυλισμάτων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6.6.

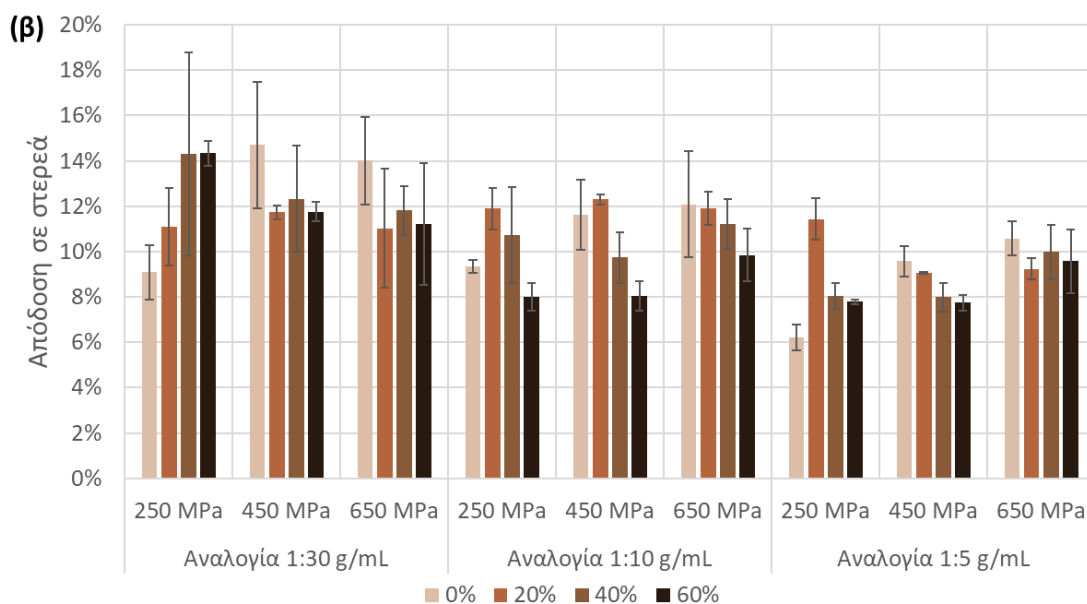


Διάγραμμα 6.6. Ολικό φαινολικό περιεχόμενο των εκχυλισμάτων από επεξεργασία ελαιοπυρήνα με Υπερυψηλή Πίεση στα 250 MPa για χρόνο συμπίεσης 0, 5, 10, 20 min.

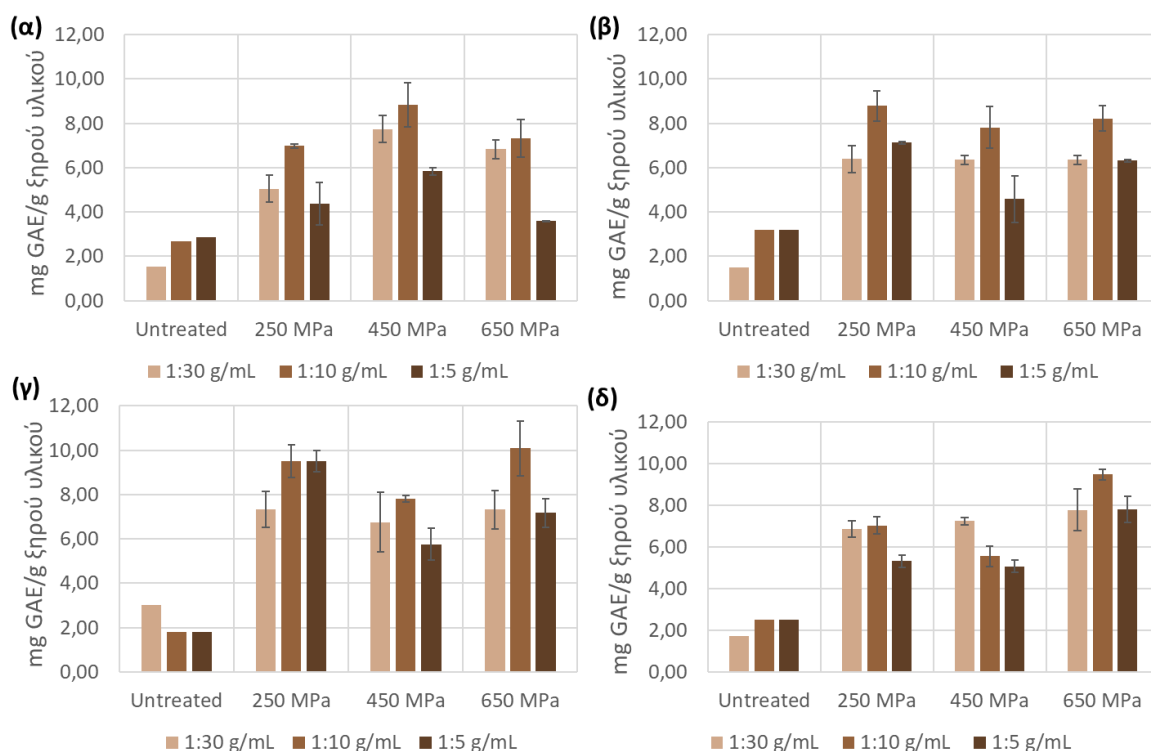
Όπως φαίνεται και από το σχήμα, ο χρόνος συμπίεσης των δειγμάτων σε πίεση 250 MPa δεν φαίνεται να παρουσιάζει θετική επίδραση ή να δίνει σημαντικά υψηλότερες τιμές mg GAE/ g ξ.β στις περισσότερες συνθήκες που μελετήθηκαν. Θετική επίδραση μπορεί να παρατηρηθεί μόνο στην αναλογία 1:10 g/mL για διαλύτη 0 και 60% v/v σε μεθανόλη. Γι' αυτό το λόγο αποφασίστηκε τα δείγματα στις πιέσεις 450 και 650 MPa να συμπιεστούν μόνο για χρόνο 0 min.

6.1.2.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ-ΥΓΡΟΥ





Διάγραμμα 6.7. α) Εκλεκτικότητα (mg GAE/g στερεού βάρους) και **β)** απόδοση (%) σε στερεά της εκχύλισης ελαιοπυρήνα υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση.



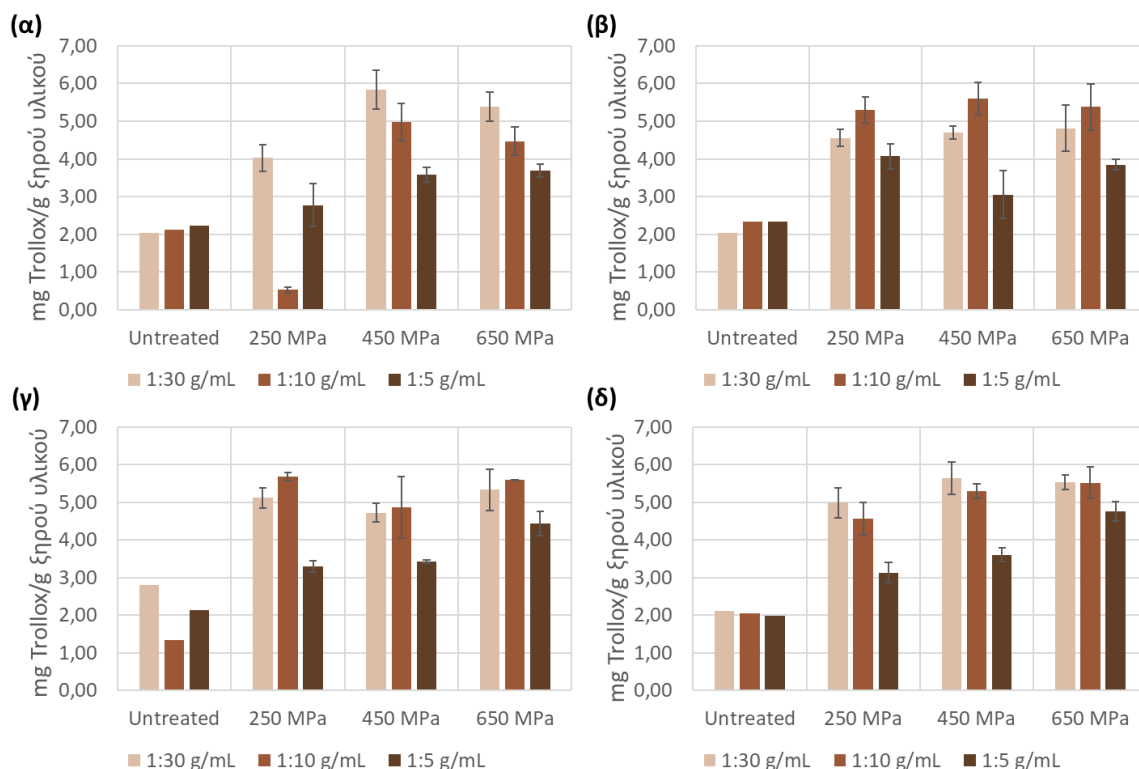
Διάγραμμα 6.8. Ολικό φαινολικό περιεχόμενο των εκχυλισμάτων από επεξεργασία ελαιοπυρήνα με Υπερυψηλή Πίεση (250, 450 και 650 MPa) με χρήση διαλύτη **α)** 0% v/v, **β)** 20% v/v, **γ)** 40% v/v και **δ)** 60% v/v σε μεθανόλη.

Αρχικά, με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6.8, παρατηρήθηκε ότι τα επεξεργασμένα δείγματα παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα από τα αντίστοιχα μη επεξεργασμένα. Επιπλέον, η αναλογία στερεού-υγρού 1:10 g/mL φαίνεται να παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή mg GAE / g ξ.β από τις αντίστοιχες τιμές των αναλογιών 1:30 και 1:5 g/mL,

γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων ($P < 0,05$). Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρείται και στην εκλεκτικότητα, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 6.7, ενώ η απόδοση σε στερεά παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές στην αναλογία 1:30 g/mL.

Σημειώνεται ότι βάση των δεδομένων της εξαντλητικής εκχύλισης ελαιοπυρήνα, η μέγιστη τιμή ολικού φαινολικού περιεχομένου είναι 18,73 mg GAE /g ξ.β. Στις συνθήκες που μελετήθηκαν, η μέγιστη τιμή ολικού φαινολικού περιεχομένου είναι 10,08 mg GAE / g ξ.β, αγγίζοντας το 54% της μέγιστης συγκέντρωσης. Η τιμή αυτή παρατηρήθηκε σε αναλογία 1:10 g/mL, με χρήση διαλύτη 40% v/v σε μεθανόλη και πίεση 650MPa. Η χαμηλότερη τιμή που παρατηρήθηκε είναι 3,58 mg GAE/g ξ.β (απόδοση 19%) και παρατηρήθηκε σε αναλογία 1:5 g/mL, με διαλύτη 0% μεθανόλη.

Στο Διάγραμμα 6.9 παρουσιάζεται η αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων ελαιοπυρήνα εκφρασμένο σε mg Trolox/ g ξ.β συναρτήσει του χρόνου για τις αναλογίες στερεού-υγρού 1:30, 1:10 και 1:5 g/mL.



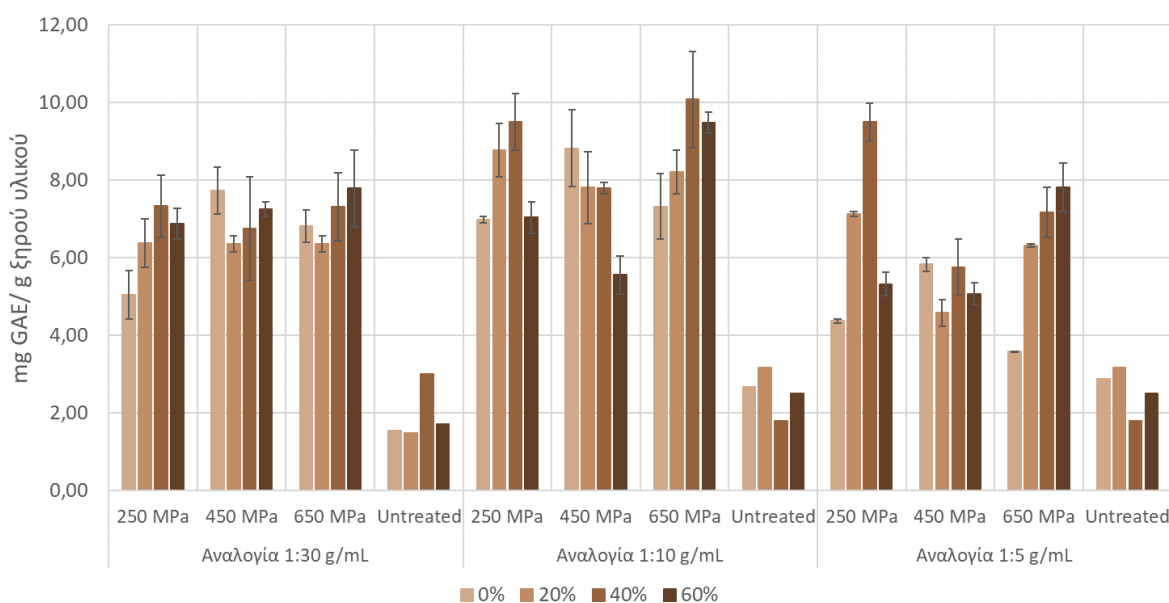
Διάγραμμα 6.9. Αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων από επεξεργασία ελαιοπυρήνα με Υπερυψηλή Πίεση (250, 450 και 650 MPa) με χρήση διαλύτη **α)** 0% v/v, **β)** 20% v/v, **γ)** 40% v/v και **δ)** 60% v/v σε μεθανόλη.

Η αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων παρουσιάζει παρόμοια τάση με το ολικό φαινολικό περιεχόμενό τους. Η συσχέτιση αυτή είναι λογική, αφού τα φαινολικά συστατικά που εκχυλίζονται είναι αυτά που έχουν την αντιοξειδωτική δράση. Τα δείγματα των αναλογιών 1:30 και 1:10 g/mL δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ τους ($P > 0,05$), παρά μόνο με την αναλογία 1:5 g/mL, και παρουσιάζουν μεγάλη αύξηση

στην αντιοξειδωτική τους ικανότητα έπειτα από επεξεργασία με Υπερυψηλή Πίεση σε σχέση με τα μη επεξεργασμένα δείγματα.

6.1.2.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ ΣΕ ΜΕΘΑΝΟΛΗ

Για τις εκχυλίσεις χρησιμοποιήθηκαν ως διαλύτες απιονισμένο νερό, μείγματα νερού-μεθανόλης 20%, 40% και 60% σε μεθανόλη. Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 6.10, οι διαλύτες παρουσιάζουν ίδια συμπεριφορά σε όλες τις αναλογίες. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με το τεστ Duncan ο διαλύτης 40% v/v σε μεθανόλη είναι αυτός που εκχυλίζει καλύτερα τα φαινολικά συστατικά του ελαιοπυρήνα, ενώ οι διαλύτες 60, 20 και 0% v/v σε μεθανόλη εμφάνισαν χαμηλότερη και παρόμοια μεταξύ τους εκχυλιστική ικανότητα (Στατιστικοί μέσοι όροι: 6,5, 5,8, 5,7 και 5,3 mg GAE/g ξηρού υλικού για συγκέντρωση διαλύτη 40, 20, 60 και 0% v/v σε μεθανόλη, αντίστοιχα). Οι μέγιστες συγκεντρώσεις ολικού φαινολικού περιεχομένου για κάθε διαλύτη παρουσιάζονται στον πίνακα 6.4.

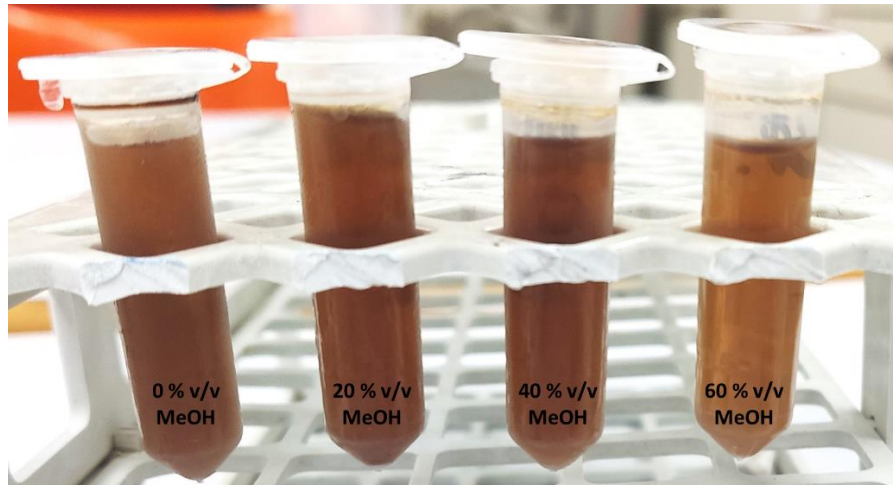


Διάγραμμα 6.10. Σύγκριση της εκχυλισιμότητας των διαλυτών ως προς το ολικό φαινολικό περιεχόμενο των επεξεργασμένων με Υπερυψηλή Πίεση δειγμάτων ελαιοπυρήνα.

Πίνακας 6.4: Μέγιστες συγκεντρώσεις ολικού φαινολικού περιεχομένου των επεξεργασμένων με Υπερυψηλή Πίεση δειγμάτων.

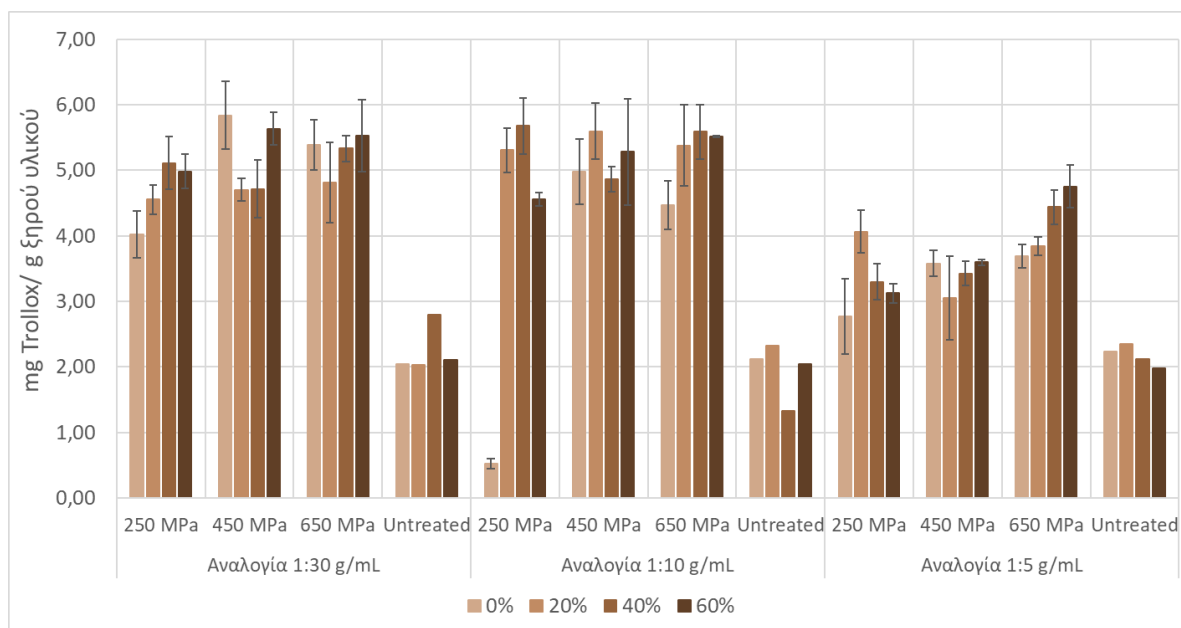
Διαλύτης (% MeOH)	Αναλογία στερεού-υγρού	Πίεση (MPa)	mg GAE/g ξηρού υλικού	Απόδοση
40%	1:10 g/mL	250	9,5 ± 0,7	51%
40%	1:10 g/mL	650	10,1 ± 1,3	54%
40%	1:5 g/mL	250	9,5 ± 0,5	51%
60%	1:10 g/mL	650	9,5 ± 0,3	51%

Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί πως τα εκχυλίσματα με συγκεντρώσεις 0, 20 και 40% v/v σε μεθανόλη είχαν πυκνό και σκούρο καφέ χρώμα, ενώ τα εκχυλίσματα με 60% v/v σε μεθανόλη είχαν πιο ανοιχτό καφέ χρώμα (Εικόνα 6.1). Πιθανότατα αυτό συμβαίνει εξαιτίας της εκχύλισης άλλων συστατικών, εκτός των φαινολικών ενώσεων, από τους διαλύτες με μεγαλύτερη συγκέντρωση νερού, τα οποία προσδίδουν πιο σκούρο καφέ χρώμα στα εκχυλίσματα.



Εικόνα 6.1. Εκχυλίσματα ελαιοπυρήνα από εκχύλιση υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση σε αναλογία στερεού-υγρού 1:10 g/mL και πίεση 250 MPa

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6.11, η αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων από εκχύλιση υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση παρουσιάζει παρόμοια τάση με αυτή της εκχύλισης των φαινολικών συστατικών. Με βάση το τεστ Dunstan τα εκχυλίσματα με διαλύτες 20, 40 και 60% v/v σε μεθανόλη παρουσιάζουν παρόμοια απόδοση και μεγαλύτερη από εκείνη των δειγμάτων με διαλύτη απιονισμένο νερό.



Διάγραμμα 6.11. Σύγκριση της αντιοξειδωτικής ικανότητας των εκχυλισμάτων από επεξεργασία ελαιοπυρήνα με Υπερυψηλή Πίεση.

6.1.2.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΗΣ ΠΙΕΣΗΣ

Η επίδραση της εφαρμοζόμενης πίεσης στην εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων από παραπροϊόν ελιάς δεν παρουσίασε κάποια συγκεκριμένη τάση. Σύμφωνα με τη στατιστική ανάλυση η πίεση έχει σημαντική επίδραση στην εκχύλιση ($P < 0,05$) και πιο συγκεκριμένα με βάση το τεστ Duncan προέκυψε ότι οι πιέσεις 250 και 650 MPa εμφανίζουν κατά μέσο όρο τη μεγαλύτερη απόδοση (Στατιστικοί μέσοι όροι: 7,0 και 7,4 mg GAE/ g ξηρού υλικού αντίστοιχα) και ότι τα 450 MPa (Μέσος όρος: 6,6 mg GAE/ g ξηρού υλικού) δεν έχουν στατιστικά σημαντική διαφορά με την πίεση 250 MPa. Σχετικά με την αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων προέκυψε ότι οι μεγαλύτερες αποδόσεις εμφανίζονται στα 450 και 650 MPa.

6.1.2.5 ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Ανακεφαλαιώνοντας, από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της εκχύλισης των παραπροϊόντων ελιάς υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση προκύπτει ότι ο πιο αποτελεσματικός διαλύτης για την εκχύλιση των φαινολικών συστατικών είναι το μείγμα μεθανόλης-νερού 40%, καθώς παρουσιάζει την καλύτερη εκχυλιστική ικανότητα απ' όλους τους μελετώμενους διαλύτες. Ως βέλτιστες συνθήκες επιλέγονται η αναλογία 1:5 g/mL, με στόχο την χρήση μικρότερου όγκου διαλύτη, και η συμπίεση του δείγματος στα 250 MPa για 0 min. Σε αυτές τις συνθήκες η απόδοση της εκχύλισης αγγίζει το 51% της μέγιστης συγκέντρωσης mg GAE/ g ξηρού ελαιοπυρήνα, έναντι 54% που είναι η μέγιστη απόδοση, οποία επιτεύχθηκε με χρήση μεγαλύτερου όγκου διαλύτη (αναλογία 1:30 g/mL) και σε μεγαλύτερη πίεση (650 MPa) για τον ίδιο χρόνο εκχύλισης.

6.1.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗΣ ΜΕ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗ ΠΙΕΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΕΛΙΑΣ

Η επεξεργασία των δειγμάτων με υπερυψηλή πίεση παρουσίασε καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μη επεξεργασμένα δείγματα. Ωστόσο, σε σχέση με την συμβατική εκχύλιση, η εκχύλιση υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση δεν αποδείχτηκε τόσο αποδοτική. Πιο συγκεκριμένα, η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης φαινολικών ενώσεων υποβοηθούμενη με Υ.Π άγγιξε το 54%, η οποία όμως επιτυγχάνεται και με τη συμβατική εκχύλιση υπό ανάδευση σε μόλις 10 - 20 min. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στα αποτελέσματα της αντιοξειδωτικής ικανότητας των εκχυλισμάτων, γεγονός αναμενόμενο αφού τα εκχυλιζόμενα βιοδραστικά

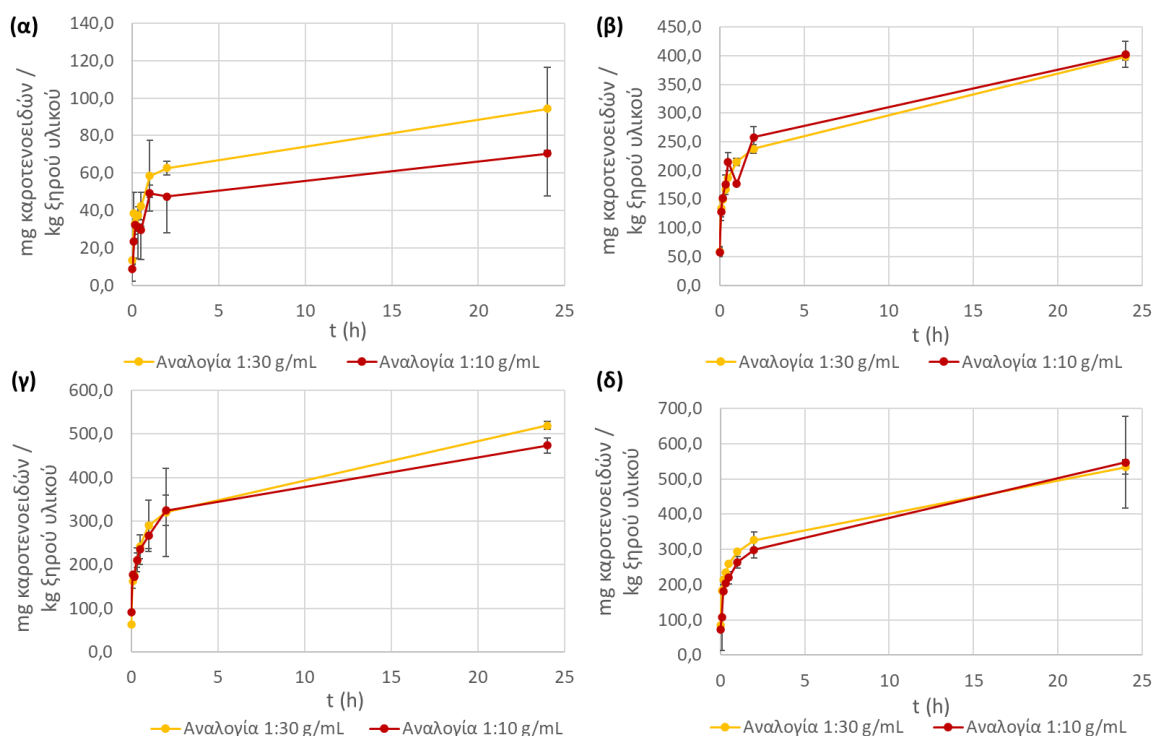
συστατικά είναι αυτά που έχουν την αντιοξειδωτική ικανότητα. Τέλος, η εκλεκτικότητα των διαλυτών φαίνεται να κυμαίνεται στις ίδιες τιμές και στις δύο μεθόδους.

6.2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΩΝ ΑΠΟ ΤΣΙΠΟΥΡΟ ΤΟΜΑΤΑΣ

6.2.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΩΝ ΣΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε ολικά καροτενοειδή των εκχυλισμάτων πραγματοποιήθηκε με φασματοφωτομετρική μέθοδο στο μήκος κύματος (λ_{\max}) με τη μέγιστη απορρόφηση λυκοπενίου. Ο τρόπος έκφρασης της που επιλέχθηκε ήταν σε mg καροτενοειδών ανά kg ξηρού υλικού. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν η αναλογία στερεού-υγρού (1:30, 1:10 g/mL), ο χρόνος εκχύλισης (0-24h) και το είδος του διαλύτη.

6.2.1.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ-ΥΓΡΟΥ

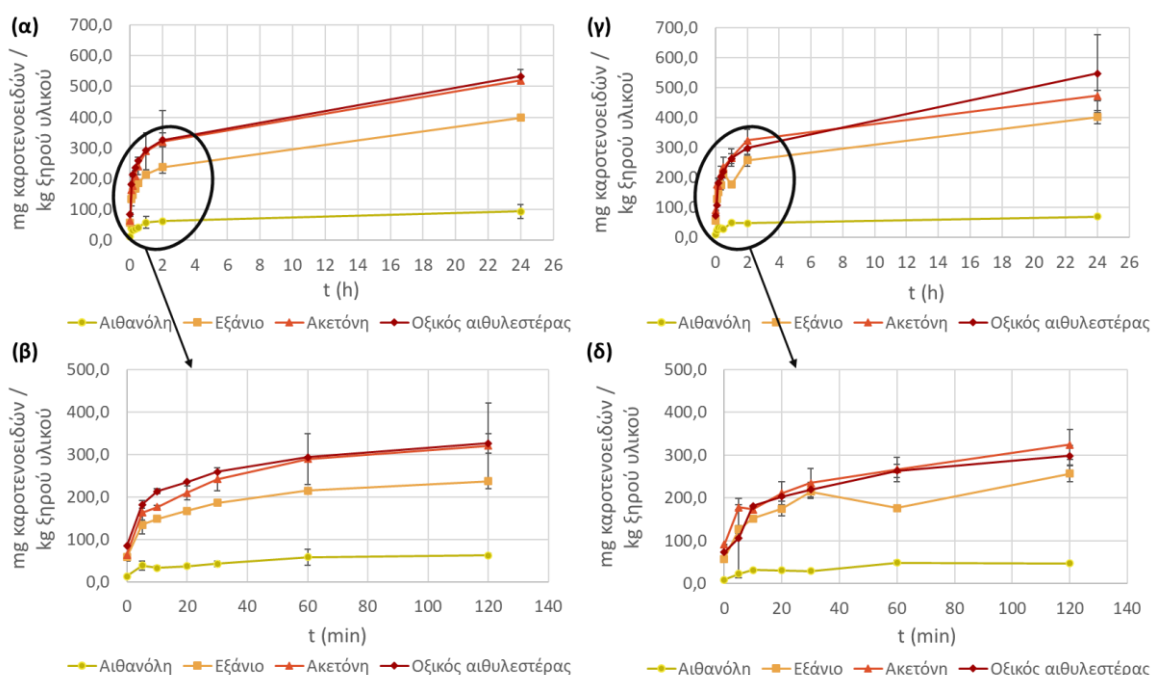


Διάγραμμα 6.12. Χρονική εξέλιξη της συμβατικής εκχύλισης των ολικών καροτενοειδών (mg καροτενοειδή/ kg ξηρού υλικού) από το τσίπουρο τομάτας σε αναλογίες 1:30 και 1:10 g/mL με χρήση **α)** αιθανόλης, **β)** εξανίου, **γ)** ακετόνης και **δ)** οξικού αιθυλεστέρα.

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 6.12 ως προς την επίδραση της αναλογίας στερεού-υγρού και σύμφωνα με τη στατιστική ανάλυση προκύπτει ότι οι αναλογίες 1:30 και 1:10 g/mL δεν οδηγούν σε σημαντικές διαφοροποιήσεις των τιμών των ολικών καρροτενοειδών που μετρούνται στα εκχυλίσματα ($P>0.05$). Δεδομένου ότι η χρήση μικρότερου όγκου διαλύτη κατά την εκχύλιση οδηγεί σε μια πιο οικονομικά συμφέρουσα διεργασία, η αναλογία 1:10 g/mL μπορεί να επιλεγεί ως βέλτιστη. Οι μέγιστες τιμές ολικών καρροτενοειδών που παρατηρήθηκαν στις δύο αναλογίες είναι 533,5 mg καρροτενοειδών/ kg ξηρού υλικού και 547,0 mg καρροτενοειδών/ kg ξηρού υλικού για αναλογίες 1:30 και 1:10 g/mL αντίστοιχα, με διαλύτη οξικό αιθυλεστέρα και χρόνο εκχύλισης 24 h.

6.2.1.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΕΙΔΟΥΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ

Για τις εκχυλίσεις χρησιμοποιήθηκαν ως διαλύτες η αιθανόλη, το εξάνιο, η ακετόνη και ο οξικός αιθυλεστέρας. Όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 6.13 οι διαλύτες παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά στις δύο αναλογίες.



Διάγραμμα 6.13. Χρονική εξέλιξη της συμβατικής εκχύλισης ολικών καρροτενοειδών από τσίπουρο τομάτας σε αναλογίες στερεού υγρού **(α), (β)** 1:30 g/mL και **(γ), (δ)** 1:10 g/mL μέχρι τις 24 ώρες (πάνω) και μέχρι τις 2 ώρες (κάτω).

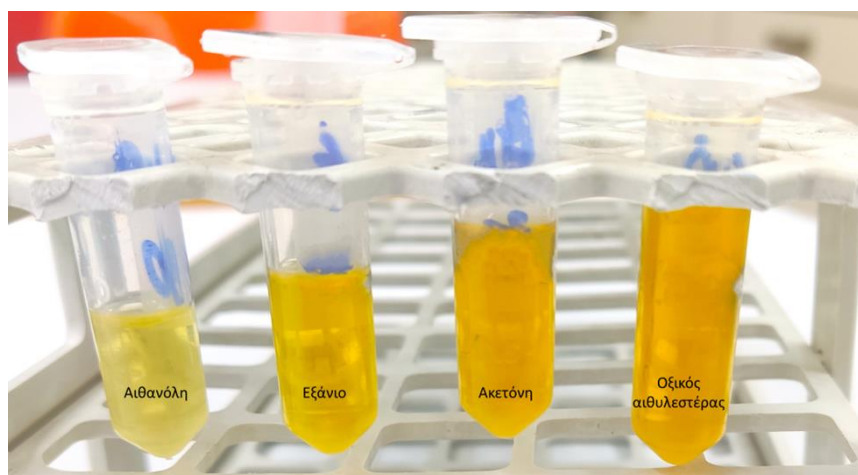
Πιο συγκεκριμένα, ο οξικός αιθυλεστέρας είναι αυτός που εκχυλίζει καλύτερα τα καρροτενοειδή του τσίπουρου τομάτας χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές από την ακετόνη (Στατιστικοί μέσοι όροι: 279,6 και 261,6 mg καρροτενοειδών/kg ξηρού υλικού, αντίστοιχα), ενώ το εξάνιο και η αιθανόλη εμφάνισαν μειωμένη εκχυλιστική ικανότητα (209,8 και 42,5 mg καρροτενοειδών/ kg ξηρού υλικού, αντίστοιχα). Οι μέγιστες συγκεντρώσεις

ολικού φαινολικού περιεχομένου για κάθε διαλύτη παρουσιάζονται στον πίνακα 6.5.

Πίνακας 6.5: Μέγιστες συγκεντρώσεις ολικών καροτενοειδών των εκχυλισμάτων συμβατικής εκχύλισης τσίπουρου τομάτας για κάθε διαλύτη.

Διαλύτης	Αναλογία στερεού-υγρού	Χρόνος εκχύλισης	mg καροτενοειδών/kg ξηρού υλικού
Αιθανόλη	1:30 g/mL	24 h	94,3 ± 22,2
Εξάνιο	1:10 g/mL	24 h	401,9 ± 22,6
Ακετόνη	1:30 g/mL	24 h	519,5 ± 8,5
Οξικός αιθυλεστέρας	1:10 g/mL	24 h	547,0 ± 129,8

Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί πως τα εκχυλίσματα που παραλήφθηκαν είχαν κίτρινο και πορτοκαλί χρώμα, λόγω των καροτενοειδών που περιέχονται σε αυτά. Όσο μεγαλύτερη ήταν η συγκέντρωση των εκχυλισμάτων σε ολικά καροτενοειδή, τόσο πιο σκούρο πορτοκαλί χρώμα είχαν (Εικόνα 6.2). Τα εκχυλίσματα αιθανόλης είχαν ανοιχτό κίτρινο χρώμα, λόγω της χαμηλότερης εκχυλιστικής ικανότητας της στην παραλαβή καροτενοειδών.



Εικόνα 6.2. Εκχυλίσματα τσίπουρου τομάτας έπειτα από συμβατική εκχύλιση σε αναλογία στερεού-υγρού 1:30 g/mL και χρόνο εκχύλισης 30 min

Η διαφορετική εκχυλιστική ικανότητα των διαλυτών μπορεί να αποδοθεί στην πολικότητα τους. Τα καροτενοειδή είναι μη πολικά μόρια, οπότε εκχυλίζονται ευκολότερα από λιγότερο πολικούς διαλύτες, όπως η ακετόνη, το εξάνιο και ο οξικός αιθυλεστέρας. Η αιθανόλη είναι πολικός διαλύτης, ο οποίος έχει την ικανότητα να εκχυλίζει πολικά στερεά από το τσίπουρο τομάτας, όπως σάκχαρα και ορισμένες πρωτεΐνες. (Saini & Keum, 2018; Yara-Varon et al., 2016)

6.2.1.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

Οι εκχυλίσεις του τσίπουρου τομάτας έγιναν για 24 ώρες και τα δείγματα λαμβάνονταν σε χρόνους 0, 5, 10, 20, 30, 60, 120 min και 24 h. Όπως φαίνεται στο σχήμα 6.2.2, παρουσιάζεται σε όλες τις αναλογίες και τους διαλύτες η ίδια τάση, δηλαδή ταχεία αύξηση της συγκέντρωσης σε ολικά καροτενοειδή μέχρι τα 20 min και έπειτα τα βιοδραστικά συστατικά εκχυλίζονται με πιο αργό ρυθμό μέχρι τις 24 h, αυξάνοντας σημαντικά την συγκέντρωση. Στον πίνακα 6.6 παρουσιάζονται οι αποδόσεις ως προς την μέγιστη συγκέντρωση που προσδιορίστηκε για κάθε διαλύτη.

Πίνακας 6.6: Αποδόσεις της περιεκτικότητας σε ολικά καροτενοειδή των εκχυλισμάτων συμβατικής εκχύλισης ως προς τη μέγιστη συγκέντρωση που προσδιορίστηκε για κάθε διαλύτη.

Διαλύτης/ Χρόνος εκχύλισης	Αιθανόλη	Εξάνιο	Ακετόνη	Οξικός αιθυλεστέρας
0 min	12,6%	14,3%	19,2%	13,4%
20 min	44,0%	43,6%	44,6%	37,2%
120 min	67,5%	64,1%	68,6%	54,6%
24 h	100%	100%	100%	100%

Από τις αποδόσεις παρατηρείται περίπου 30% αύξηση μέχρι τα πρώτα 20 min, ακολουθεί 23% αύξηση τα επόμενα 100 min και τέλος κατά μέσο όρο 30% αύξηση μετά από 22 h.

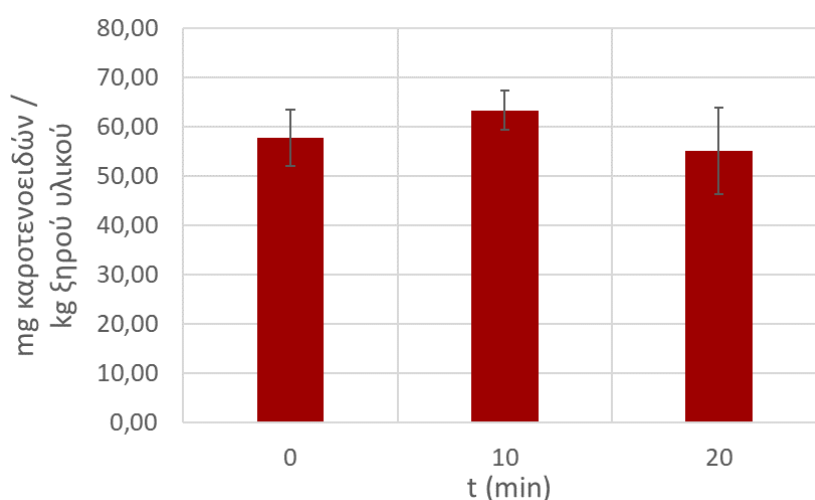
6.2.1.4 ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των συμβατικών εκχυλίσεων των παραπροϊόντων τομάτας προκύπτει ότι ο πιο αποτελεσματικός διαλύτης για την εκχύλιση των καροτενοειδών είναι ο οξικός αιθυλεστέρας, καθώς παρουσιάζει την καλύτερη εκχυλιστική ικανότητα απ' όλους τους διαλύτες που μελετήθηκαν. Σύμφωνα με τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, οι αναλογίες στερεού-υγρού που μελετήθηκαν δεν επηρέασαν σημαντικά την εκχύλιση, οπότε δεν κρίνεται απαραίτητη η χρήση υψηλών όγκων διαλύτη για την παραλαβή καροτενοειδών. Συνεπώς, ως βέλτιστες συνθήκες επιλέγονται η αναλογία στερεού-υγρού 1:10 g/mL, με στόχο την χρήση μικρότερου όγκου διαλύτη, και ως χρόνος εκχύλισης οι 24 h, καθώς σε αυτές τις συνθήκες προσδιορίστηκε η μέγιστη συγκέντρωση καροτενοειδών στο εκχύλισμα.

6.2.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΩΝ ΣΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗΣ ΜΕ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗ ΠΙΕΣΗ

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε ολικά καροτενοειδή των εκχυλισμάτων πραγματοποιήθηκε με φασματοφωτομετρική μέθοδο στο μήκος κύματος (λ_{\max}) με τη μέγιστη απορρόφηση λυκοπενίου. Ο τρόπος έκφρασης της που επιλέχθηκε ήταν σε mg καροτενοειδών ανά kg ξηρού υλικού. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν η αναλογία στερεού-υγρού (1:30, 1:10, 1:5 g/mL), η πίεση (250, 450, 650 MPa) και το είδος του διαλύτη. Προκειμένου να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου, τα επεξεργασμένα με Υπερυψηλή Πίεση δείγματα συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα μη επεξεργασμένα δείγματα (untreated), δηλαδή εκείνα στα οποία δεν ασκήθηκε καθόλου πίεση.

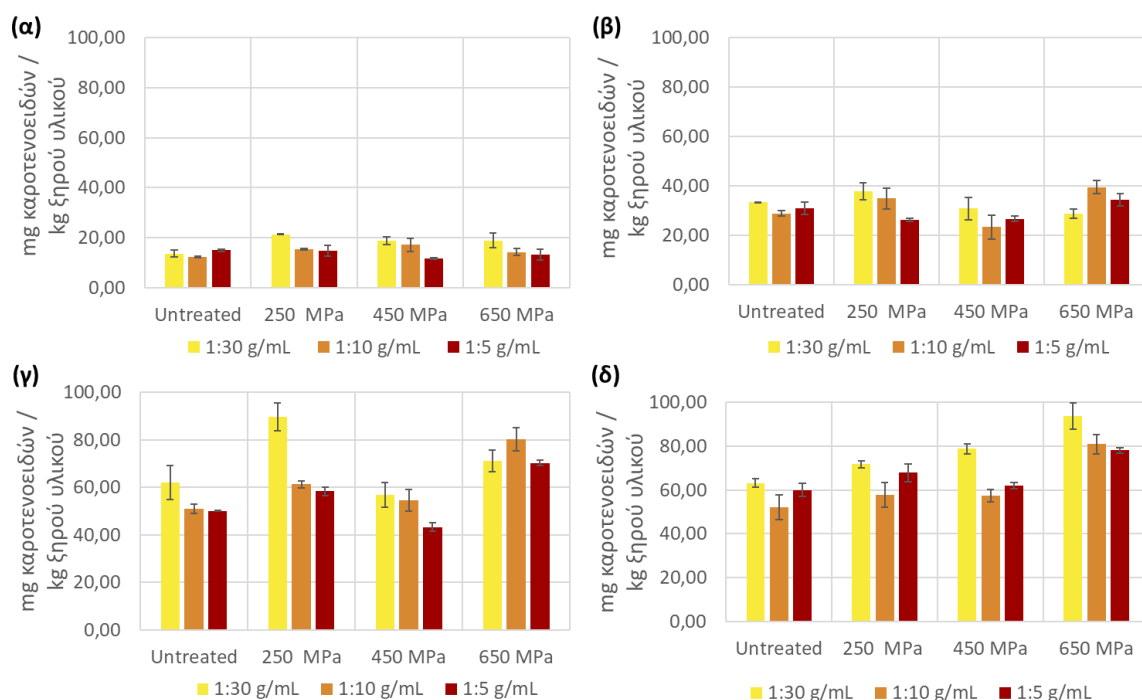
6.2.2.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗ ΠΙΕΣΗ



Διάγραμμα 6.14. Συγκέντρωση καροτενοειδών των εκχυλισμάτων τσίπουρου τομάτας με διαλύτη οξικό αιθυλεστέρα, σε αναλογία 1:10 g/mL, για πίεση 250 MPa και χρόνο συμπίεσης 0, 10, 20 min.

Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 6.14, στο διάγραμμα του οξικού αιθυλεστέρα, δοκιμάστηκε συμπίεση των δειγμάτων σε αναλογία 1:10 g/mL για 0, 10 και 20 min στα 250 MPa. Ωστόσο, προέκυψε ότι ο χρόνος συμπίεσης των δειγμάτων στην πίεση αυτή δεν έχει θετική επίδραση και δεν δίνει σημαντικά υψηλότερες τιμές mg καροτενοειδών/ kg ξηρού υλικού ($P > 0,05$). Γι' αυτό το λόγο αποφασίστηκε υπόλοιπα δείγματα να συμπιεστούν μόνο για χρόνο 0 min.

6.2.2.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ-ΥΓΡΟΥ



Διάγραμμα 6.15. Συγκέντρωση ολικών καροτενοειδών των εκχυλισμάτων από επεξεργασία τσίπουρου τομάτας με Υπερυψηλή Πίεση (250, 450 και 650 MPa) με χρήση **α)** αιθανόλης, **β)** εξανίου, **γ)** ακετόνης και **δ)** οξικού αιθυλεστέρα.

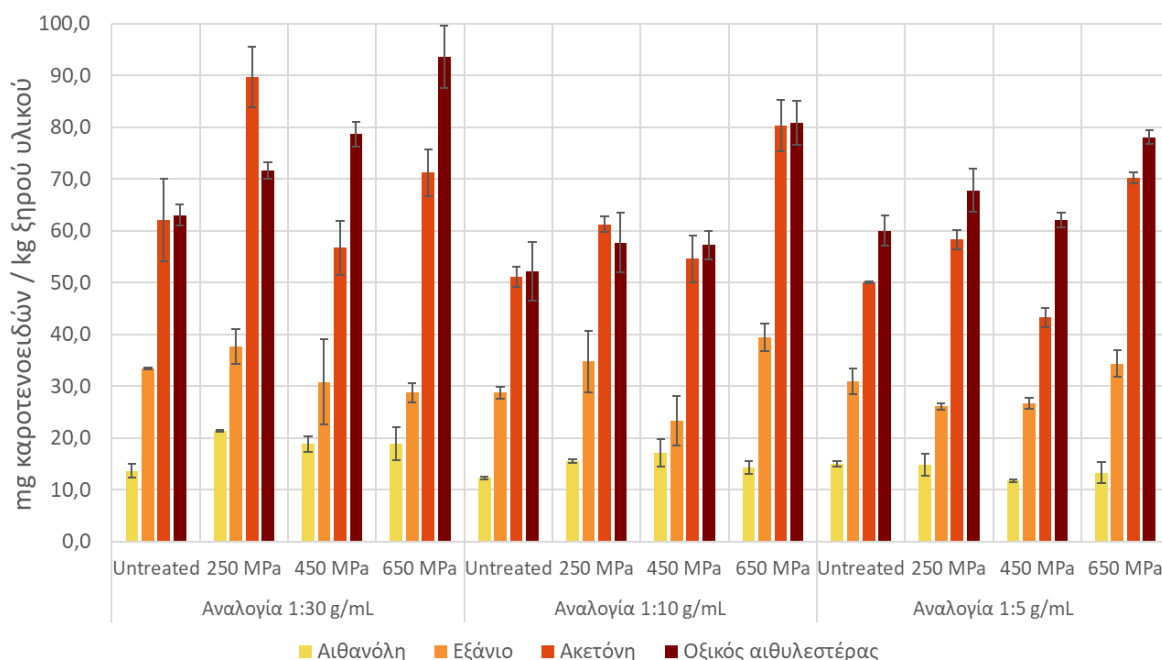
Παρατηρώντας το Διάγραμμα 6.15 ως προς την επίδραση της αναλογίας στερεού-υγρού και σύμφωνα με τη στατιστική ανάλυση προκύπτει ότι η αναλογία 1:30 g/mL εμφανίζει τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις καροτενοειδών, ενώ οι αναλογίες 1:10 και 1:5 g/mL δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους.

Σημειώνεται ότι βάση των δεδομένων της εξαντλητικής εκχύλισης πέντε ημερών του τσίπουρου τομάτας, η μέγιστη τιμή ολικών καροτενοειδών, για το υλικό που χρησιμοποιήθηκε στις εκχυλίσεις με Υπερυψηλή Πίεση, είναι 797 mg καροτενοειδών/ kg ξηρού υλικού. Στις συνθήκες που μελετήθηκαν η μέγιστη τιμή ολικών καροτενοειδών που προσδιορίστηκε είναι 93,6 mg καροτενοειδών/ kg ξηρού υλικού, φτάνοντας το 11,7% της μέγιστης συγκέντρωσης. Η τιμή αυτή παρατηρήθηκε σε αναλογία 1:30 g/mL, με διαλύτη οξικό αιθυλεστέρα, για εφαρμοζόμενη πίεση 650MPa.

6.2.2.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΕΙΔΟΥΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ

Για τις εκχυλίσεις χρησιμοποιήθηκαν ως διαλύτες η αιθανόλη, το εξάνιο, η ακετόνη και ο οξικός αιθυλεστέρας. Όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 6.16 οι διαλύτες επηρεάζουν σημαντικά την εκχύλιση των καροτενοειδών ($P < 0,05$) και παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά σε όλες τις αναλογίες που μελετήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, ο οξικός αιθυλεστέρας εκχύλιζε

καλύτερα τα καρροτενοειδή του τσίπουρου τομάτας, ενώ οι διαλύτες ακετόνη, εξάνιο και αιθανόλη εμφάνισαν μειούμενη εκχυλιστική ικανότητα. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις ολικών καρροτενοειδών που προσδιορίστηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 6.7.



Διάγραμμα 6.16. Σύγκριση της εκχυλισιμότητας των διαλυτών ως προς τα ολικά καρροτενοειδή των επεξεργασμένων με Υπερυψηλή Πίεση δειγμάτων τσίπουρου τομάτας.

Πίνακας 6.7: Μέγιστες συγκεντρώσεις ολικών καρροτενοειδών των επεξεργασμένων με Υπερυψηλή Πίεση δειγμάτων.

Διαλύτης	Αναλογία στερεού-υγρού	Πίεση (MPa)	mg καρροτενοειδών / kg ξηρού υλικού	Απόδοση
Οξικός αιθυλεστέρας	1:5 g/mL	650	78,1 ± 1,3	9,8%
Οξικός αιθυλεστέρας	1:30 g/mL	450	78,7 ± 2,4	9,9%
Οξικός αιθυλεστέρας	1:10 g/mL	650	80,8 ± 4,3	10,1%
Ακετόνη	1:10 g/mL	650	80,3 ± 4,9	10,1%
Ακετόνη	1:30 g/mL	250	89,6 ± 5,9	11,2%
Οξικός αιθυλεστέρας	1:30 g/mL	650	93,6 ± 6,1	11,7%



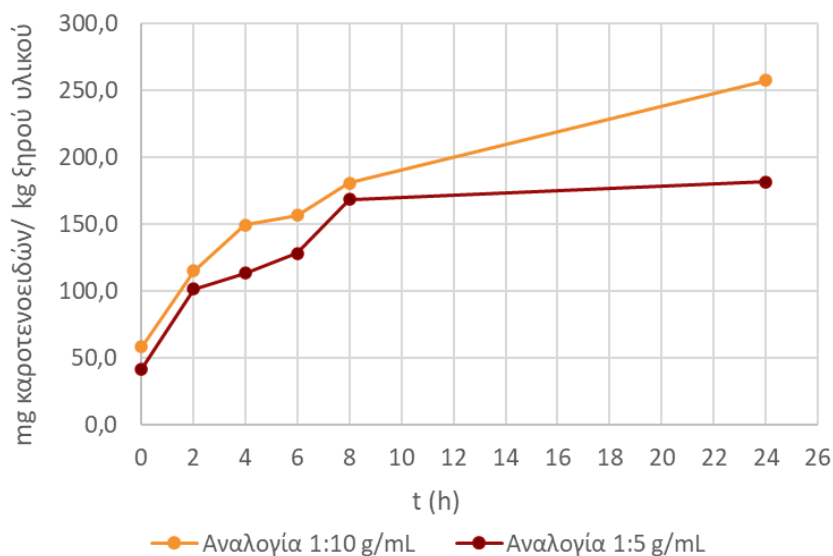
Εικόνα 6.3. Εκχυλίσματα τσίπουρου τομάτας έπειτα από εκχύλιση υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση σε αναλογία στερεού-υγρού 1:10 g/mL και πίεση 450 MPa

6.2.2.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΗΣ ΠΙΕΣΗΣ

Η επίδραση της πίεσης στην εκχύλιση των καροτενοειδών από παραπροϊόν τομάτας δεν παρουσίασε κάποια συγκεκριμένη τάση. Σύμφωνα με τη στατιστική ανάλυση, η πίεση έχει σημαντική επίδραση στην εκχύλιση ($P < 0,05$) και πιο συγκεκριμένα με βάση το τεστ Duncan προέκυψε ότι οι πιέσεις 650 και 250 MPa εμφανίζουν κατά μέσο όρο τη μεγαλύτερη απόδοση, έχοντας διαφορά μεταξύ τους (Στατιστικοί μέσοι όροι: 51,9 και 46,4 mg καροτενοειδών/ kg ξηρού υλικού αντίστοιχα), και δίνουν καλύτερα αποτελέσματα από τα μη επεξεργασμένα δείγματα. Τέλος, η πίεση 450 MPa δεν έχει στατιστική διαφορά με τα μη επεξεργασμένα δείγματα (Μέσος όρος: 40,1 και 39,4 mg καροτενοειδών/ kg ξηρού υλικού, αντίστοιχα).

6.2.2.5 ΣΥΜΠΙΕΣΗ ΣΤΑ 650 MPa ΚΑΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΠΟ ΑΝΑΔΕΥΣΗ

Πραγματοποιήθηκε συμπίεση τσίπουρου τομάτας με διαλύτη οξικό αιθυλεστέρα σε αναλογίες 1:10 και 1:5 g/mL, με σκοπό την χρήση χαμηλότερων όγκων διαλύτη. Η συμπίεση πραγματοποιήθηκε στα 650 MPa για 0 min και έπειτα ακολούθησε εκχύλιση υπό ανάδευση για 24 h. Τα δείγματα λήφθηκαν στις 0 ώρες, δηλαδή αμέσως μετά τη συμπίεση, 2, 4, 6, 8 και 24 h.



Διάγραμμα 6.17. Χρονική εξέλιξη της εκχύλισης των ολικών καροτενοειδών των εκχυλισμάτων τσίπουρου τομάτας με χρήση διαλύτη οξικού αιθυλεστέρα για τις αναλογίες στερεού-υγρού 1:10 και 1:5 g/mL, έπειτα από συμπίεση στα 650 MPa.

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 6.17 προκύπτει ότι η αναλογία 1:10 δίνει καλύτερα αποτελέσματα. Λόγω της συνέχειας της εκχύλισης υπό ανάδευση δίνονται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ολικών καροτενοειδών σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα που συμπίεστηκαν για χρόνο 0 min. Η μέγιστη συγκέντρωση που προσδιορίστηκε είναι τα 257,6 mg καροτενοειδών / kg ξηρού υλικού αγγίζοντας απόδοση 32,3% σε αναλογία στερεού-υγρού 1:10 g/mL έπειτα από 24 h εκχύλισης. Στον πίνακα 6.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού.

Πίνακας 6.8: Συγκέντρωση ολικών καροτενοειδών έπειτα από επεξεργασία με Υ.Π και εκχύλιση υπό ανάδευση.

mg καροτενοειδών / kg ξηρού υλικού Απόδοση (%)		
Χρόνος εκχύλισης (h)	Αναλογία 1:10 g/mL	Αναλογία 1:5 g/mL
0	58,3 (7,3%)	41,7 (5,2%)
2	115,3 (14,5%)	101,5 (12,7%)
4	149,6 (18,8%)	113,7 (14,3%)
6	156,6 (19,6 %)	128,3 (16,1%)
8	180,9 (22,7%)	168,8 (21,2%)
24	257,6 (32,3%)	181,7 (22,8%)

6.2.2.6 ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Ανακεφαλαιώνοντας, από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της εκχύλισης των παραπροϊόντων τομάτας υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση προκύπτει ότι ο πιο αποτελεσματικός διαλύτης για την εκχύλιση των καρτενοειδών είναι ο οξικός αιθυλεστέρας, καθώς παρουσιάζει την καλύτερη εκχυλιστική ικανότητα από όλους τους διαλύτες που μελετήθηκαν. Σύμφωνα με τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, η αναλογία στερεού-υγρού έχει σημαντική επίδραση στην εκχύλιση των καρτενοειδών. Στην αναλογία 1:30 g/mL προσδιορίστηκε η μεγαλύτερη συγκέντρωση καρτενοειδών, ωστόσο τα αποτελέσματα των άλλων δύο αναλογιών δίνουν κοντινά αποτελέσματα. Συνεπώς, ως βέλτιστη συνθήκη μπορεί να επιλεγεί η αναλογία 1:10 g/mL και η πίεση 650 MPa, όπου επιτεύχθηκε απόδοση 10,1% της μέγιστης συγκέντρωσης ξ.θοειδών/ kg ξηρού υλικού, η οποία προσδιορίστηκε μέσω εξαντλητικής εκχύλισης, ή η αναλογία 1:5 g/mL και η πίεση 650 MPa, στην οποία επιτεύχθηκε απόδοση 9,8% με χρήση μικρότερου όγκου διαλύτη, έναντι 11,7% που είναι η μέγιστη απόδοση που υπολογίστηκε, η οποία επιτεύχθηκε με χρήση μεγαλύτερου όγκου διαλύτη (αναλογία 1:30 g/mL). Ωστόσο, για την αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης θα μπορούσε να επιτευχθεί συμβατική εκχύλιση υπό ανάδευση, έπειτα από την συμπίεση του δείγματος.

6.2.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗΣ ΜΕ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗ ΠΙΕΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΤΟΜΑΤΑΣ

Τα πειράματα της εκχύλισης υποβοηθούμενης με Υπερυψηλή Πίεση πραγματοποιήθηκαν πέντε μήνες μετά τις συμβατικές εκχυλίσεις και παρόλο που η ξηρή πρώτη ύλη αποθηκεύτηκε υπό κενό στους -25° C, υποβαθμίστηκε σε μεγάλο βαθμό. Γι' αυτό το λόγο δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί σύγκριση των δύο μεθόδων ως προς την εκχύλιση των καρτενοειδών από το τσίπουρο τομάτας.

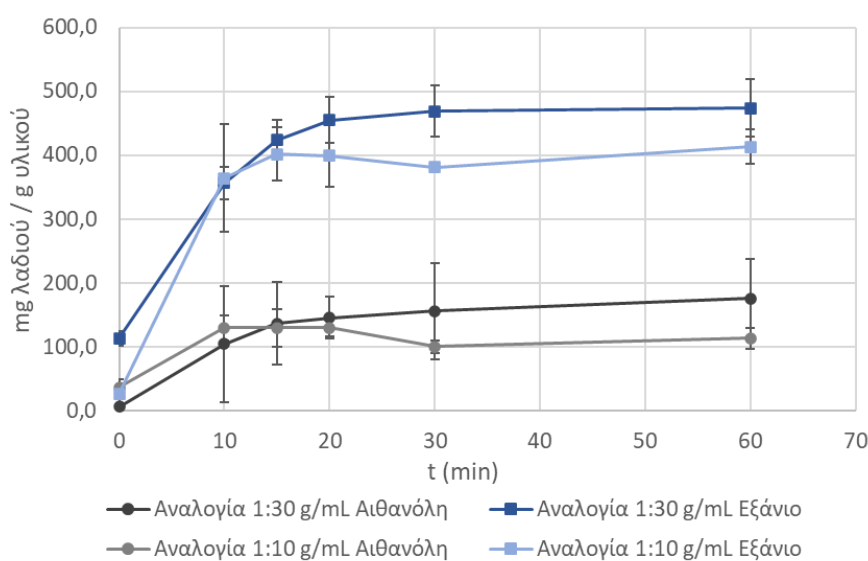
6.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΑΠΟ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΦΙΛΕΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΛΑΒΡΑΚΙΟΥ

6.3.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΣΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε λιπαρά οξέα των εκχυλισμάτων παραπροϊόντων λαβρακίου πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Σουλφο-

φωσφο-βανιλίνης (SPV). Ο τρόπος έκφρασης που επιλέχθηκε ήταν σε mg λαδιού ανά g ξηρού υλικού και επί τοις εκατό απόδοση ως προς τη μέγιστη συγκέντρωση, η οποία προσδιορίστηκε με εξαντλητική εκχύλιση Soxhlet. Επιπλέον, έγινε προσδιορισμός του ξηρού βάρους του εκχυλίσματος με ξήρανση στους 104°C, η οποία έδωσε ίδια αποτελέσματα με την μέθοδο της Σουλφο-φωσφο-βανιλίνης. Συνεπώς, το σύνολο της ποσότητας των στερεών που βρέθηκαν στο εκχύλισμα μπορεί να αποδοθεί στα λιπαρά. Τέλος, οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν η αναλογία στερεού-υγρού (1:30 και 1:10 g/mL), ο χρόνος εκχύλισης (0-60 min) και το είδος του διαλύτη.

6.3.1.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ-ΥΓΡΟΥ



Διάγραμμα 6.18. Χρονική εξέλιξη της συμβατικής εκχύλισης των λιπαρών οξέων από παραπροϊόντα ψαριού (mg λαδιού/ g ξηρού υλικού) με χρήση αιθανόλης και εξανίου.

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 6.18 ως προς την επίδραση της αναλογίας στερεού-υγρού και με βάση τη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι οι αναλογίες που μελετήθηκαν δεν έχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους ($P > 0,05$). Οπότε συμπεραίνεται πως δεν απαιτείται μεγάλος όγκος διαλύτη για την παραλαβή των λιπαρών οξέων. Σημειώνεται ότι βάση της εξαντλητικής εκχύλισης με τη μέθοδο Soxhlet, η μέγιστη περιεκτικότητα των παραπροϊόντων φιλετοποίησης λαβρακίου βρέθηκε ίση με 475 mg λαδιού/ g ξηρού υλικού. Η μέγιστη περιεκτικότητα που προσδιορίστηκε από τις συμβατικές εκχυλίσεις ήταν $455,2 \pm 35,5$ mg λαδιού/ g ξηρού υλικού, αγγίζοντας απόδοση 95,8%, σε αναλογία 1:30 g/mL, χρήση εξανίου ως διαλύτη και έπειτα από 20 min ανάδευσης. Η τιμή αυτή δεν παρουσιάζει στατιστικά σημαντική διαφορά με τη συγκέντρωση $474,0 \pm 45,0$ mg λαδιού/ g ξηρού υλικού, η οποία προσδιορίστηκε στον τριπλάσιο χρόνο εκχύλισης.

6.3.1.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΕΙΔΟΥΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ

Όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 6.18 οι διαλύτες παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά και στις δύο αναλογίες που μελετήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, το εξάνιο εμφανίζει καλύτερη εκχυλιστική ικανότητα σε σχέση με την αιθανόλη, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις μέγιστες τιμές που προσδιορίστηκαν για κάθε διαλύτη. Για την αιθανόλη η μέγιστη τιμή παρατηρείται στην αναλογία 1:30 g/mL στα 60 min και είναι ίση με 175,8 mg λαδιού/ g ξηρού υλικού, αγγίζοντας το 37% της μέγιστης συγκέντρωσης, ενώ για το εξάνιο η μέγιστη τιμή παρατηρείται στην αναλογία 1:30 g/mL στα 60 min και είναι ίση με 455 mg λαδιού/ g ξηρού υλικού, φτάνοντας το 95,8% της μέγιστης συγκέντρωσης.

6.3.1.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6.18, παρουσιάζεται σε όλες τις αναλογίες και τους διαλύτες η ίδια τάση, δηλαδή ταχεία αύξηση της συγκέντρωσης των λιπαρών οξέων μέχρι τα πρώτα 15 min και από εκεί και έπειτα η εκχύλιση συνεχίζει με πολύ χαμηλούς ρυθμούς. Η τάση αυτή φαίνεται και από τις αποδόσεις ως προς την μέγιστη συγκέντρωση που προσδιορίστηκε από την εξαντλητική εκχύλιση στον πίνακα 6.9.

Πίνακας 6.9: Αποδόσεις (%) της συμβατικής εκχύλισης λιπαρών οξέων στις συνθήκες που εξετάστηκαν ως προς την μέγιστη περιεκτικότητα λαδιού που προσδιορίστηκε.

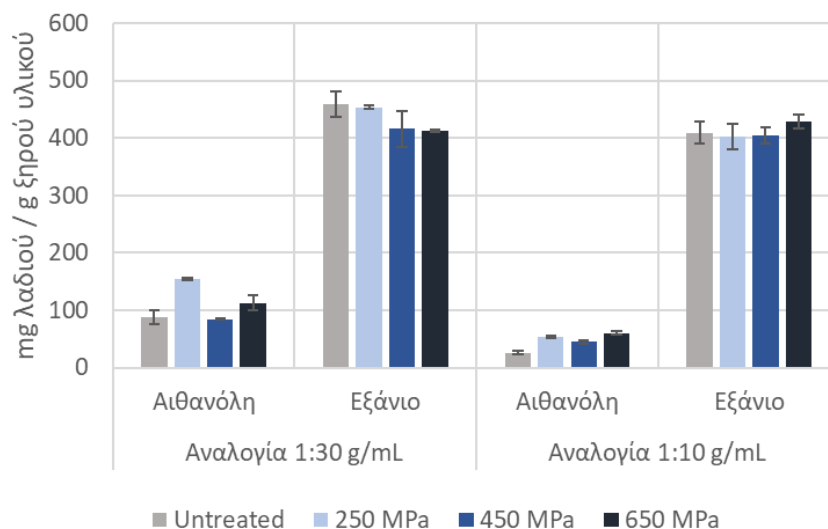
Απόδοση (%)				
	Αιθανόλη		Εξάνιο	
Χρόνος εκχύλισης (min)	Αναλογία 1:30 g/mL	Αναλογία 1:10 g/mL	Αναλογία 1:30 g/mL	Αναλογία 1:10 g/mL
0	1,1%	7,5%	23,7%	5,5%
10	21,9%	27,2%	75,1%	76,5%
15	28,7%	27,2%	89,2%	84,6%
20	30,6%	27,2%	95,8%	84,0%
30	32,7%	21,0%	98,7%	80,3%
60	37,0%	23,8%	99,8%	86,9%

6.3.1.4 ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Ανακεφαλαιώνοντας, από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της συμβατικής εκχύλισης των παραπροϊόντων φιλετοποίησης λαβρακίου προκύπτει το συμπέρασμα ότι το εξάνιο μπορεί να εκχυλίσει το 100% των λιπαρών οξέων του παραπροϊόντος. Σύμφωνα με τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι η αναλογία στερεού-υγρού δεν έχει σημαντική επίδραση στην εκχύλιση. Συνεπώς, ως βέλτιστη συνθήκη μπορεί να επιλεγεί η εκχύλιση του υλικού για 20 min σε αναλογία 1:30 g/mL, στην οποία επιτυγχάνεται απόδοση 96% ή η εκχύλιση του υλικού 15 min σε αναλογία 1:10 g/mL, στην οποία επιτυγχάνεται απόδοση 85%, με σκοπό την χρήση μικρότερου όγκου διαλύτη.

6.3.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΣΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗΣ ΜΕ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗ ΠΙΕΣΗ

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε λιπαρά οξέα των εκχυλισμάτων παραπροϊόντων λαβρακίου πραγματοποιήθηκε με μέθοδο Σουλφο-φωσφοβανιλίνης (SPV). Ο τρόπος έκφρασης της που επιλέχθηκε ήταν σε mg λαδιού ανά g ξηρού υλικού και επί τοις εκατό απόδοση ως προς τη μέγιστη συγκέντρωση, η οποία προσδιορίστηκε με εξαντλητική εκχύλιση Soxhlet. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν η αναλογία στερεού-υγρού (1:30, 1:10 g/mL), το είδος του διαλύτη και η πίεση (250, 450, 650 MPa).



Διάγραμμα 6.19. Περιεκτικότητα σε λάδι των εκχυλισμάτων από επεξεργασία παραπροϊόντων φιλετοποίησης λαβρακίου με Υπερυψηλή Πίεση (250, 450 και 650 MPa) με χρήση αιθανόλης και εξανίου.

Όπως και στην συμβατική εκχύλιση, το εξάνιο παρουσιάζει την καλύτερη εκχυλιστική ικανότητα και η αναλογία έχει σημαντική επίδραση στην

εκχύλιση των λιπαρών οξέων ($P < 0,05$) με την αναλογία 1:30 g/mL να εμφανίζει καλύτερα αποτελέσματα. Ωστόσο, φαίνεται από το Διάγραμμα 6.19 και τον πίνακα 6.10 ότι η επεξεργασία με Υπερυψηλή Πίεση των παραπροϊόντων φιλετοποίησης ψαριού έχει θετική επίδραση μόνο σε διαλύτες με χαμηλή εκχυλιστική ικανότητα, όπως είναι η αιθανόλη, χωρίς όμως κάποια σημαντική επίδραση. Τέλος, οι πιέσεις που μελετήθηκαν δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, με την πίεση 250 MPa να εμφανίζει τα καλύτερα αποτελέσματα (Στατιστικοί μέσοι όροι: 266,3, 253,8, 237,6 και 245,7 mg λαδιού/ g ξηρού υλικού για τις πιέσεις 250, 650, 450MPa και το untreated, αντίστοιχα).

Πίνακας 6.10: Αποδόσεις (%) εκχύλισης λιπαρών οξέων υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή πίεση στις συνθήκες που εξετάστηκαν ως προς την μέγιστη περιεκτικότητα λαδιού που προσδιορίστηκε.

Απόδοση (%) ως προς την μέγιστη περιεκτικότητα σε λάδι: 475 mg λαδιού / g ξηρού υλικού				
	Αιθανόλη		Εξάνιο	
Πίεση	Αναλογία 1:30 g/mL	Αναλογία 1:10 g/mL	Αναλογία 1:30 g/mL	Αναλογία 1:10 g/mL
Untreated	18,6%	5,4%	96,6%	86,2%
250 MPa	32,7%	11,3%	95,6%	84,7%
450 MPa	17,8%	9,5%	87,6%	85,2%
650 MPa	23,8%	12,8%	86,8%	90,4%

6.3.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗΣ ΜΕ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗ ΠΙΕΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΦΙΛΕΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΨΑΡΙΟΥ

Από την σύγκριση των δύο μεθόδων προκύπτει το συμπέρασμα ότι η Υπερυψηλή Πίεση δεν έχει θετική επίδραση στην εκχύλιση λιπαρών οξέων από παραπροϊόντα φιλετοποίησης ψαριού. Στην περίπτωση του εξανίου παρατηρείται ότι τα συμπιεσμένα δείγματα δίνουν χειρότερα αποτελέσματα ακόμα και από το μη επεξεργασμένο δείγμα. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι το εξάνιο μπορεί σε μικρό χρονικό διάστημα να παραλάβει το μεγαλύτερο μέρος των λιπαρών οξέων, χωρίς να απαιτείται ανάδευση. Τα δείγματα με διαλύτη αιθανόλη παρουσιάζουν αυξημένη απόδοση έπειτα από επεξεργασία με Υπερυψηλή Πίεση. Η μέγιστη απόδοση αυτών των δειγμάτων υπολογίστηκε 32,7% σε αναλογία 1:30 g/mL και πίεση 250 MPa, η οποία όμως επιτυγχάνεται και με 30 min συμβατικής εκχύλισης υπό ανάδευση στην ίδια αναλογία.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

7

7.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι τεράστιες ποσότητες αποβλήτων που προκύπτουν κατά τα στάδια επεξεργασίας των πρώτων υλών στις βιομηχανίες τροφίμων, σε συνδυασμό με τις αναποτελεσματικές μεθόδους διαχείρισής τους, οδηγούν σε οικονομικά και περιβαλλοντικά προβλήματα. Ωστόσο, πολλά από αυτά τα παραπροϊόντα αποτελούν πηγή βιοδραστικών ενώσεων, οι οποίες έχουν τραβήξει την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας λόγω των ευεργετικών τους ιδιοτήτων. Χρησιμοποιώντας τα παραπροϊόντα αυτά μειώνεται ο όγκος των αποβλήτων και ταυτόχρονα αξιοποιείται μια πολύτιμη πηγή βιοδραστικών ενώσεων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα σε τρόφιμα, καλλυντικά και φαρμακευτικά σκευάσματα.

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία ήταν τα παραπροϊόντα της βιομηχανίας ελιάς, τομάτας και ψαριού, τα οποία είναι πλούσια σε φαινολικές ενώσεις, καροτενοειδή και λιπαρά οξέα, αντίστοιχα. Πραγματοποιήθηκαν συμβατικές εκχυλίσσεις στερεού-υγρού για τα τρία υλικά, μελετήθηκε η επίδραση της αναλογίας στερεού-υγρού, το είδος ή η συγκέντρωση του διαλύτη και ο χρόνος εκχύλισης και προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης για το εκάστοτε συστατικό. Με στόχο την αύξηση της απόδοσης της διεργασίας, την μείωση του χρόνου της εκχύλισης και του όγκου του διαλύτη, πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσσεις υποβοηθούμενες από Υπερυψηλή Πίεση, η οποία προκαλεί κυτταρική διάρρηξη.

Η μελέτη της συμβατικής εκχύλισης του ελαιοπυρήνα έδειξε ότι οι υψηλότερες τιμές ολικού φαινολικού περιεχομένου (mg GAE / g ξ.β.) και εκλεκτικότητας (mg GAE / g στερεού βάρους) καταγράφηκαν στα εκχυλίσματα με χρήση διαλύτη 60% (v/v) σε μεθανόλη, με τη μέγιστη απόδοση να αγγίζει το 89%. Σύμφωνα με τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, οι αναλογίες στερεού-υγρού που μελετήθηκαν δεν είχαν σημαντική επίδραση στην εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων ($P > 0,05$), ενώ στο μελετώμενο εύρος αναλογιών παρατηρήθηκε μείωση της αντιοξειδωτικής δράσης των εκχυλισμάτων με αύξηση της αναλογίας

στερεού-υγρού. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η εκχύλιση έχει ταχύ ρυθμό μέχρι τα πρώτα 30 min και στη συνέχεια σταθεροποιείται. Τέλος, οι βέλτιστες συνθήκες που επιλέχθηκαν για τη συμβατική εκχύλιση ελαιοπυρήνα είναι η αναλογία 1:10 g/mL, με χρήση διαλύτη 60% σε μεθανόλη και για χρόνο εκχύλισης 2 h, στις οποίες η απόδοση άγγιξε το 78%, έναντι 89% που είναι η μέγιστη απόδοση, η οποία όμως επιτεύχθηκε με χρήση μεγαλύτερου όγκου διαλύτη (αναλογία 1:30 g/mL) και σε μεγαλύτερο χρόνο εκχύλισης (24 h).

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της εκχύλισης ελαιοπυρήνα υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση προέκυψε ότι ο διαλύτης 40% v/v σε μεθανόλη εκχυλίζει καλύτερα τα φαινολικά συστατικά, με τη μέγιστη απόδοση να αγγίζει το 54%, και ο 60% σε μεθανόλη παρουσίασε την καλύτερη εκλεκτική ικανότητα. Σχετικά με την επίδραση της αναλογίας στερεού-υγρού παρατηρήθηκε ότι η αναλογία 1:10 g/mL παρείχε τις μεγαλύτερες τιμές ολικού φαινολικού περιεχομένου και τα εκχυλίσματα των αναλογιών 1:30 και 1:10 g/mL είχαν την καλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα. Επιπλέον, η επίδραση της εφαρμοζόμενης πίεσης δεν παρουσίασε κάποια συγκεκριμένη τάση, με τις πιέσεις 250 και 650 MPa να δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα ($P < 0,05$). Τέλος, οι βέλτιστες συνθήκες που επιλέχθηκαν για την εκχύλιση ελαιοπυρήνα υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση είναι η αναλογία 1:5 g/mL, με χρήση διαλύτη 40% σε μεθανόλη και πίεση 250MPa, στις οποίες η απόδοση άγγιξε το 51%, έναντι 54% που είναι η μέγιστη απόδοση, η οποία όμως επιτεύχθηκε με χρήση μεγαλύτερου όγκου διαλύτη (αναλογία 1:30 g/mL) και σε μεγαλύτερη πίεση (650 MPa).

Η μελέτη της συμβατικής εκχύλισης του τσίπουρου τομάτας έδειξε ότι ο οξικός αιθυλεστέρας εκχυλίζει καλύτερα τα καροτενοειδή χωρίς στατιστικά σημαντική διαφορά από την ακετόνη, με μέγιστη τιμή τα 547 mg καροτενοειδών / kg ξηρού υλικού. Σύμφωνα με τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, η αναλογία στερεού-υγρού δεν έχει σημαντική επίδραση στην απόδοση της εκχύλισης ($P > 0,05$). Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η εκχύλιση έχει ταχύ ρυθμό μέχρι τα πρώτα 20 min και έπειτα τα βιοδραστικά συστατικά εκχυλίζονται με πιο αργό ρυθμό μέχρι τις 24 h, αυξάνοντας σημαντικά την συγκέντρωση. Τέλος, οι βέλτιστες συνθήκες που επιλέχθηκαν για τη συμβατική εκχύλιση του τσίπουρου τομάτας είναι η αναλογία 1:10 g/mL, με σκοπό τη χρήση μικρότερου όγκου διαλύτη, με χρήση διαλύτη οξικού αιθυλεστέρα και για χρόνο εκχύλισης 24 h.

Από τη επεξεργασία των αποτελεσμάτων της εκχύλισης τσίπουρου τομάτας υποβοηθούμενη με Υπερυψηλή Πίεση προέκυψε ότι το είδος του διαλύτη επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της εκχύλισης ($P < 0,05$) με τον οξικό αιθυλεστέρα να εκχυλίζει καλύτερα τα καροτενοειδή. Η μέγιστη απόδοση αγγίζει το 11,7% σε πίεση 650 MPa και αναλογία στερεού υγρού 1:30 g/mL. Σύμφωνα με την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, η αναλογία στερεού-υγρού και η εφαρμοζόμενη πίεση έχουν σημαντική επίδραση στην απόδοση της διεργασίας ($P < 0,05$), με την αναλογία 1:30

g/mL και τις πιέσεις 250 και 650 MPa να δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα. Τέλος, ως βέλτιστη συνθήκη μπορεί να επιλεγεί η αναλογία 1:10 g/mL και η πίεση 650 MPa, όπου επιτεύχθηκε απόδοση 10,1% ή η αναλογία 1:5 g/mL και η πίεση 650 MPa, στην οποία επιτεύχθηκε απόδοση 9,8% με χρήση μικρότερου όγκου διαλύτη, έναντι 11,7% που είναι η μέγιστη απόδοση που υπολογίστηκε, η οποία επιτεύχθηκε με χρήση μεγαλύτερου όγκου διαλύτη (αναλογία 1:30 g/mL). Ωστόσο, για την αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης θα μπορούσε να επιτευχθεί συμβατική εκχύλιση υπό ανάδευση, έπειτα από την συμπίεση του δείγματος.

Με βάση τα αποτελέσματα της συμβατικής εκχύλισης των παραπροϊόντων ψαριού συμπεραίνεται ότι η αναλογία στερεού-υγρού στο μελετώμενο εύρος δεν έχουν σημαντική επίδραση στην απόδοση της διεργασίας ($P>0,05$) και ότι το εξάνιο μπορεί να εκχυλίσει καλύτερα τα λιπαρά οξέα από την αιθανόλη. Επιπλέον, η εκχύλιση των λιπαρών οξέων πραγματοποιείται σε μικρό χρονικό διάστημα, με τη μέγιστη απόδοση να προσδιορίζεται σε μόλις 20 min, αγγίζοντας το 96%. Τέλος, ως βέλτιστη συνθήκη μπορεί να επιλεγεί η εκχύλιση του υλικού για 20 min σε αναλογία 1:30 g/mL, στην οποία επιτυγχάνεται απόδοση 96% ή η εκχύλιση του υλικού 15 min σε αναλογία 1:10 g/mL, στην οποία επιτυγχάνεται απόδοση 85%, με σκοπό την χρήση μικρότερου όγκου διαλύτη.

Πίνακας 7.1: Βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης υποβοηθούμενης με Υπερυψηλή Πίεση για κάθε διαλύτη και παραπροϊόν.

Διαλύτης	Ελαιοπυρήνας	Τσίπουρο τομάτας	Παραπροϊόντα ψαριών
Μεθανόλη	40% v/v σε μεθανόλη, αναλογία 1:5 g/mL, πίεση 250MPa (51%)	-	-
Αιθανόλη	-	Αναλογία 1:30 g/mL και πίεση 250 MPa (2,7%)	Αναλογία 1:30 g/mL και πίεση 250 MPa (32,7%)
Εξάνιο	-	Αναλογία 1:10 g/mL και πίεση 450 MPa (4,9%)	Αναλογία 1:30 g/mL και πίεση 250 MPa (95,6%)
Ακετόνη	-	Αναλογία 1:30 g/mL και πίεση 250 MPa (11,2%)	-
Οξικός αιθυλεστέρας	-	Αναλογία 1:30 g/mL και πίεση 650 MPa (11,7%)	-

Συμπερασματικά, η επεξεργασία των παραπροϊόντων με Υπερυψηλή Πίεση είχε διαφορετική επίδραση σε κάθε παραπροϊόν. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, στα παραπροϊόντα ελιάς και τομάτας, τα επεξεργασμένα δείγματα παρουσίαζαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις φαινολικών ενώσεων ανά g ξηρού υλικού και καροτενοειδών ανά kg ξηρού υλικού, αντίστοιχα, σε σχέση με τα μη επεξεργασμένα δείγματα, ενώ στην περίπτωση των παραπροϊόντων ψαριού η επεξεργασία με Υπερυψηλή Πίεση είχε θετική επίδραση μόνο σε διαλύτες με χαμηλή εκχυλισιμότητα, όπως είναι η αιθανόλη, η οποία όμως ήταν αμελητέα. Συγκριτικά με τη συμβατική εκχύλιση, η επεξεργασία με Υπερυψηλή Πίεση δεν αποδείχτηκε αποδοτική. Στην περίπτωση των παραπροϊόντων ελιάς η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης υποβοηθούμενης με Υ.Π μπορεί να επιτευχθεί και με συμβατική εκχύλιση για μόλις 10 – 20 min. Επίσης, δεν πραγματοποιήθηκε σύγκριση για την περίπτωση του τσίπουρου τομάτας, λόγω της υποβάθμισης του παραπροϊόντος. Τέλος, στην περίπτωση των παραπροϊόντων φιλετοποίησης ψαριού η Υ.Π δεν είχε θετική επίδραση, οπότε η συμβατική εκχύλιση παρουσίασε καλύτερα αποτελέσματα.

7.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Ως συνέχεια της παρούσας έρευνας κρίνεται ενδιαφέρον να γίνει ταυτοποίηση και χαρακτηρισμός των βιοδραστικών ενώσεων που εκχυλίστηκαν και με τις δύο μεθόδους. Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να πραγματοποιηθεί αναγνώριση και ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων αυτών, με στόχο την εύρεση των κατάλληλων εφαρμογών για την αξιοποίησή τους.

Επιπλέον, θα μπορούσε να γίνει περαιτέρω διερεύνηση των συνθηκών εκχύλισης. Αυτό θα μπορούσε να περιλαμβάνει χρήση διαλυτών με διαφορετικές πολικότητες ή διαλυτών φιλικότερων προς το περιβάλλον. Επίσης, θα μπορούσε να διευρυνθεί το εύρος των αναλογιών στερεού-υγρού, με στόχο τη μείωση του όγκου του διαλύτη που απαιτείται για την εκχύλιση ή την αύξηση του όγκου του διαλύτη για να μελετηθεί εάν υπάρχει αύξηση στην απόδοση της εκχύλισης.

Στην περίπτωση της εκχύλισης υποβοηθούμενης με Υπερυψηλή Πίεση, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί συμπίεση των δειγμάτων σε μεγαλύτερες πιέσεις (450, 650 MPa) για περισσότερο χρόνο, συμπίεση των δειγμάτων σε διαφορετικές πιέσεις, η οποία ακολουθείται από συμβατική εκχύλιση υπό ανάδευση για όσα παραπροϊόντα δεν πραγματοποιήθηκε ή εκχύλιση σε μεγαλύτερες αναλογίες παραπροϊόντων προς διαλύτη με σκοπό την εξοικονόμηση διαλύτη, κάνοντας την διεργασία πιο οικονομική και φιλικότερη προς το περιβάλλον.

Τέλος, θα μπορούσαν να δοκιμαστούν οι συνθήκες που μελετήθηκαν σε παραπροϊόντα τροφίμων, τα οποία περιέχουν παρόμοιες βιοδραστικές ενώσεις, όπως παραπροϊόντα ροδιού, λεβάντας, των φρούτων litchi και longan, καφέ, καρότου και άλλων ειδών ιχθυηρών, είτε να εκχυλιστούν από τα παραπροϊόντα που αξιοποιήθηκαν άλλα συστατικά, όπως πρωτεΐνες και σάκχαρα.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Albuquerque, J. A., González, J., Garcia, D. & Cegarra, J. (2004). Agrochemical characterisation of “alperujo”, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresource technology*, 91(2), 195-200.
- Alexandre, E.M.C., Silva, S., Santos, S.A. O., Silvestre, A.J.D., Duarte, M.F., Saraiva, J.A. & Pintado, M. (2019). Antimicrobial activity of pomegranate peel extracts performed by high pressure and enzymatic assisted extraction. *Food Research International*, 115, 167–176.
- Ali, M. Y., Sina, A. A.I., Khandker, S. S., Neesa, L., Tanvir, E.M., Kabir, A., Khalil, M.I. & Gan, S.H. (2021). Nutritional composition and bioactive compounds in tomatoes and their impact on human health and disease: A review. *Foods*, 10(1).
- Anschau, A., Caruso, C.S., Kuhn, R.C., & Franco, T.T. (2017). Validation of the sulfo-phospho-vanillin (SPV) method for the determination of lipid content in oleaginous microorganisms. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 34, 19-27.
- Arvanitoyannis, I.S., & Kotsanopoulos, K.V. (2012). Smoking of fish and seafood: history, methods and effects on physical, nutritional and microbiological properties. *Food and bioprocess technology*, 5, 831-853.
- Arvanitoyannis, I.S. & Tserkezou, P. (2014). Fish waste management. *Seafood processing: Technology, Quality and Safety*, 263-309.
- Azabou, S., Sebi, H., Taheur, F.B., Abid, Y., Jridi, M. & Nasri, M. (2020). Phytochemical profile and antioxidant properties of tomato by-products as affected by extraction solvents and potential application in refined olive oils. *Food Bioscience*, 36, 100664.
- 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*, 117 (4), 426–436.
- Balasubramaniam, V.M., Martinez-Monteaudo, S.I. & Gupta, R. (2015). Principles and application of high pressure-based technologies in the food industry. *Annual review of food science and technology*, 6, 435-462.
- Berk, Z (2009). Chapter 11: Extraction. *Food Process Engineering and Technology* (pp. 259–277). *Academic Press*.

- Bianco, A. & Uccella, N. (2000). Biophenolic components of olives. *Food Research International*, 33(6), 475-485.
- Borderías, A.J. & Sánchez-Alonso, I. (2011). First processing steps and the quality of wild and farmed fish. *Journal of food science*, 76(1), R1-R5.
- Boskou, D., Camposeo, S. & Clodoveo, M.L. (2015). Table olives as sources of bioactive compounds. Olive and olive oil bioactive constituents (pp. 217-259). *AOCS press*.
- Boskou, G. (2010). Antioxidant capacity and phenolic profile of table olives from the Greek market. Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention (pp. 925-934). *Academic Press*.
- Bramley, P.M. (2000). Is lycopene beneficial to human health?. *Phytochemistry*, 54(3), 233-236.
- Cakar, B., Aydin, S., Varank, G. & Ozcan, H.K. (2020). Assessment of environmental impact of food waste in Turkey. *Journal of Cleaner Production*, 244, 118846.
- Caruso, G. (2015). Fishery wastes and by-products: A resource to be valorised. *Journal of Fisheries Sciences*, 9(4), 80-83.
- Çetin, N. (2022). Comparative assessment of energy analysis, drying kinetics, and biochemical composition of tomato waste under different drying conditions. *Scientia Horticulturae*, 305, 111405.
- Chémat, F., Lebovka, N.I. & Vorobiev, E. (2011). Enhancing extraction processes in the food industry. USA: CRC Press.
- Coman, V., Teleky, B.E., Mitrea, L., Martău, G.A., Szabo, K., Călinoiu, L.F. & Vodnar, D.C. (2020). Chapter 5: Bioactive potential of fruit and vegetable wastes. *Advances in food and nutrition research* (pp. 157-225). Academic Press.
- Corrales, M., Toepfl, S., Butz, P., Knorr, D. & Tauscher, B. (2008). Extraction of anthocyanins from grape by-products assisted by ultrasonics, high hydrostatic pressure or pulsed electric fields: A comparison. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 9(1), 85-91.
- Da Silva, R.P., Rocha-Santos, T.A. & Duarte, A.C. (2016). Supercritical fluid extraction of bioactive compounds. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 76, 40-51.
- Davies, J.N., Hobson, G.E. & McGlasson, W.B. (1981). The constituents of tomato fruit—the influence of environment, nutrition, and genotype. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 15(3), 205-280.

- Difonzo, G., Troilo, M., Squeo, G., Pasqualone, A. & Caponio, F. (2021). Functional compounds from olive pomace to obtain high-added value foods—a review. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 101(1), 15-26.
- Elamin, W.M., Endan, J.B., Yosuf, Y.A., Shamsudin, R. & Ahmedov, A. (2015). High Pressure Processing Technology and Equipment Evolution: A Review. *Journal of Engineering Science & Technology Review*, 8(5), 75-83.
- Farkas, D.F. & Hoover, D. G. (2000). High pressure processing. *Journal of food science*, 65, 47-64.
- Fellows, P. J. (2000). Food processing technology: principles and practice. United Kingdom: Woodhead publishing and CRC Press.
- Føre, M., Frank, K., Norton, T., Svendsen, E., Alfredsen, J.A., Dempster, T., et al. (2018). Precision fish farming: A new framework to improve production in aquaculture. *Biosystems Engineering*, 173, 176-193.
- Geow, C.H., Tan, M.C., Yeap, S.P. & Chin, N.L. (2021). A review on extraction techniques and its future applications in industry. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 123(4), 2000302.
- Giannoglou, M., Andreou, V., Thanou, I., Markou, G. & Katsaros, G. (2022). High pressure assisted extraction of proteins from wet biomass of *Arthrospira platensis* (Spirulina)—A kinetic approach. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 81, 103138.
- Goldburg, R., & Naylor, R. (2005). Future seascapes, fishing, and fish farming. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 3(1), 21-28.
- González de Peredo, A.V., Vázquez-Espinosa, M., Espada-Bellido, E., Jiménez-Cantizano, A., Ferreiro-González, M., Amores-Arrocha, A., et al. (2018). Development of new analytical microwave-assisted extraction methods for bioactive compounds from myrtle (*Myrtus communis* L.). *Molecules*, 23(11), 2992.
- Grigorakis, K., Alexis, M., Gialamas, I. & Nikolopoulou, D. (2004). Sensory, microbiological, and chemical spoilage of cultured common sea bass (*Dicentrarchus labrax*) stored in ice: a seasonal differentiation. *European Food Research and Technology*, 219, 584-587.
- Guaadaoui, A., Benaicha, S., Elmajdoub, N., Bellaoui, M. & Hamal, A. (2014). What is a bioactive compound? A combined definition for a preliminary consensus. *International Journal of Nutrition and Food Sciences*, 3(3), 174-179.

- Guo, X., Han, D., Xi, H., Rao, L., Liao, X., Hu, X., Wu, J. (2012). Extraction of pectin from navel orange peel assisted by ultra-high pressure, microwave or traditional heating: A comparison. *Carbohydrate Polymers*, 88, 441-448.
- Houška, M., Silva, F.V.M., Buckow, R., Terefe, N.S. & Tonello, C. (2022). High pressure processing applications in plant foods. *Foods*, 11(2), 223.
- Huang, H.W., Lung, H.M., Yang, B.B. & Wang, C.Y. (2014). Responses of microorganisms to high hydrostatic pressure processing. *Food Control*, 40, 250-259.
- Huang, Y.L., Tsai, Y.H. (2020). Extraction of chitosan from squid pen waste by high hydrostatic pressure: Effects on physicochemical properties and antioxidant activities of chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 160, 677-687.
- Kapellakis, I. E., Tsagarakis, K. P., & Crowther, J. C. (2008). Olive oil history, production and by-product management. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7, 1-26.
- Katsaros, G., & Taoukis, P. (2015). New/Innovative Technologies. In T. Varzakas & C. Tzia (Eds.), *Food Engineering Handbook - Food Process Engineering* (pp. 595-628). CRC Press
- Kiritsakis, A. & Shahidi, F. (2017). *Olives and Olive Oil as Functional Foods*. UK: John Wiley & Sons.
- Kundam, D. N., Acham, I.O. & Girgih, A. T. (2018). Bioactive compounds in fish and their health benefits. *Asian Food Science Journal*, 4(4), 1-14.
- Maged, M., & Aymen, A.E. (2012). Pulsed electric fields for food processing technology. *Structure and function of food engineering* (pp.275-306). InTechOpen.
- Marti-Quijal, F.J., Remize, F., Meca, G., Ferrer, E., Ruiz, M.J. & Barba, F.J. (2020). Fermentation in fish and by-products processing: An overview of current research and future prospects. *Current Opinion in Food Science*, 31, 9-16.
- Meneses, N. G., Martins, S., Teixeira, J. A., & Mussatto, S. I. (2013). Influence of extraction solvents on the recovery of antioxidant phenolic compounds from brewer's spent grains. *Separation and purification technology*, 108, 152-158.
- Mfotie Njoya, E. (2021). Medicinal plants, antioxidant potential, and cancer. *Cancer* (pp 349-357). San Diego: Academic Press.

- Munekata, P.E., Pateiro, M., Domínguez, R., Zhou, J., Barba, F.J. & Lorenzo, J.M. (2020). Nutritional characterization of sea bass processing by-products. *Biomolecules*, 10(2), 232.
- Mussatto, S. I., Ballesteros, L. F., Martins, S., & Teixeira, J. A. (2011). Extraction of antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. *Separation and purification technology*, 83, 173-179.
- Nasir, M.U., Hussain, S. & Jabbar, S. (2015). Tomato processing, lycopene and health benefits: A review. *Science Letters*, 3(1), 1-5.
- Naveena, B. & Nagaraju, M. (2020). Review on principles, effects, advantages and disadvantages of high pressure processing of food. *International Journal of Chemical Studies*, 8(2), 2964-2967.
- Nges, I.A., Mbatia, B. & Björnsson, L. (2012). Improved utilization of fish waste by anaerobic digestion following omega-3 fatty acids extraction. *Journal of environmental management*, 110, 159-165.
- Niaounakis, M. (2006). *Olive Processing Waste Management*. Elsevier.
- Ninčević Grassino, A., Ostojić, J., Miletić, V., Djaković, S., Bosiljkov, T., Zorić, Z., Ježek, D., Rimac Brnčić, S., Brnčić, M. (2020). Application of high hydrostatic pressure and ultrasound-assisted extractions as a novel approach for pectin and polyphenols recovery from tomato peel waste. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 64, 102424.
- Obied, H.K., Allen, M.S., Bedgood, D.R., Prenzler, P.D., Robards, K. & Stockmann, R. (2005). Bioactivity and analysis of biophenols recovered from olive mill waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(4), 823-837.
- Osorio-Tobón, J.F. (2020). Recent advances and comparisons of conventional and alternative extraction techniques of phenolic compounds. *Journal of Food Science and Technology*, 57, 4299-4315.
- Perea-Domínguez, X.P., Hernández-Gastelum, L.Z., Olivas-Olguin, H.R., Espinosa-Alonso, L.G., Valdez-Morales, M. & Medina-Godoy, S. (2018). Phenolic composition of tomato varieties and an industrial tomato by-product: free, conjugated and bound phenolics and antioxidant activity. *Journal of food science and technology*, 55, 3453-3461.
- Prasad, K.N., Yang, B., Zhao, M., Ruenroengklin, N. & Jiang, Y. (2009a). Application of ultrasonication or high-pressure extraction of flavonoids from litchi fruit pericarp. *Journal of Food Process Engineering*, 32(6), 828-843.
- Prasad, N. K., Yang, B., Zhao, M., Wang, B. S., Chen, F. & Jiang, Y. (2009b). Effects of high-pressure treatment on the extraction yield, phenolic

content and antioxidant activity of litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) fruit pericarp. *International journal of food science & technology*, 44(5), 960-966.

Prasad, K.N., Yang, E., Yi, C., Zhao, M. & Jiang, Y. (2009c). Effects of high pressure extraction on the extraction yield, total phenolic content and antioxidant activity of longan fruit pericarp. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 10(2), 155-159.

Quinet, M., Angosto, T., Yuste-Lisbona, F.J., Blanchard-Gros, R., Bigot, S., Martinez, J.P. & Lutts, S. (2019). Tomato fruit development and metabolism. *Frontiers in plant science*, 10, 1554.

Rasul, M.G. (2018). Conventional extraction methods use in medicinal plants, their advantages and disadvantages. *International Journal of Basic Sciences and Applied Computing*, 2, 10-14.

Ravindran, R. & Jaiswal, A. K. (2016). Exploitation of food industry waste for high-value products. *Trends in biotechnology*, 34(1), 58-69.

Rejano, L., Montañó, A., Casado, F. J., Sánchez, A.H. & de Castro, A. (2010). Table olives: varieties and variations. *Olives and olive oil in health and disease prevention* (pp. 5-15). Academic Press.

Rustad, T. (2003). Utilization of marine by-products. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 2(4), 458-463.

Saini, R. K., & Keum, Y. S. (2018). Carotenoid extraction methods: A review of recent developments. *Food chemistry*, 240, 90-103.

San Martín, M.F., Barbosa-Cánovas, G.V. & Swanson, B.G. (2002). Food processing by high hydrostatic pressure. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 42(6), 627-645.

Shahidi, F., Janitha, P.K. & Wanasundara, P.D. (1992). Phenolic antioxidants. *Critical reviews in food science & nutrition*, 32(1), 67-103.

Skaltsounis, A.L., Argyropoulou, A., Aligiannis, N., & Xynos, N. (2015). Recovery of high added value compounds from olive tree products and olive processing byproducts. *Olive and olive oil bioactive constituents* (pp. 333-356). AOCS Press.

Szabo, K., Teleky, B.E., Ranga, F., Simon, E., Pop, O.L., Babalau-Fuss, V., et al. (2021). Bioaccessibility of microencapsulated carotenoids, recovered from tomato processing industrial by-products, using in vitro digestion model. *LWT*, 152, 112285.

Tao, Y., Sun, D.W., Hogan, E. & Kelly, A.L. (2014). High-pressure processing of foods: An overview. *Emerging technologies for food processing*, 3-24.

- Therios, I.N. (2009). *Olives*. CABI.
- Tsevdou, M., Dimopoulos, G., Gogou, E., Dermesonlouoglou, E., & Taoukis, P. (2022). Nonthermal Processing Technologies: Synergies and New Applications in Food Engineering. *Nonthermal Processing in Agri-Food-Bio Sciences: Sustainability and Future Goals* (pp. 311-384). Springer International Publishing.
- Tzia, C., Chanioti, S., & Liadakis, G. (2014). Solid-Liquid Extraction. In T. Varzakas & C. Tzia (Eds.), *Food Engineering Handbook - Food Process Engineering* (pp. 253–286). CRC Press.
- Vázquez, F.J.S. & Muñoz-Cueto, J.A. (2014). *Biology of European sea bass*. CRC press.
- Vossen, P.M. (2007). *Organic Olive Production Manual*. UCANR Publications.
- Wen, L., Zhang, Z., Sun, D.W., Sivagnanam, S.P., & Tiwari, B.K. (2020). Combination of emerging technologies for the extraction of bioactive compounds. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 60(11), 1826-1841.
- Yara-Varon, E., Fabiano-Tixier, A.S., Balcells, M., Canela-Garayoa, R., Bily, A. & Chemat, F. (2016). Is it possible to substitute hexane with green solvents for extraction of carotenoids? A theoretical versus experimental solubility study. *RSC advances*, 6(33), 27750-27759.
- Ανδρέου, Β. (2020). Έρευνα και Εφαρμογή των τεχνολογιών Υπερυψηλής Πίεσης και Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων στην παραγωγή υψηλής ποιότητας φυτικών προϊόντων και στην αξιοποίηση των παραπροϊόντων τους. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Γιακουμή, Μ. & Καρβούνη, Μ. (2017). Ανάπτυξη και επικύρωση μεθόδου LC-QTOF-MS για τον προσδιορισμό φαινολικών ενώσεων σε βρώσιμες ελιές. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Δραστηριότητα και παραγωγή βιομηχανικής τομάτας (2022). Ανακτήθηκε από <https://www.thessto.gr/viomixaniki-ntomata/drastiriotita-paragwgi-viomixanikis-ntomatas/>
- Ελληνική υδατοκαλλιέργεια – Ετήσια Έκθεση 2022 (2022). Ανακτήθηκε από: <https://fishfromgreece.com/kathgoria/dhlwseis-typou/ellhnikh-ydatokalliergeia-ethsia-ekthesh-2022/>
- Κολοκώτσιου, Λ. (2004). Επεξεργασία Βιομηχανική Τομάτας. Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας, Καλαμάτα.
- Παπαμιχαήλ, Ε. (2017). Έξυπνη συσκευασία για τη διαχείριση της ψυκτικής αλυσίδας ιχθυηρών: Κινητική μελέτη απόκρισης Χρονοθερμοκρασιακών Ολοκληρωτών (ΤΤΙ) και συσχέτιση με την

ποιότητα και την παραγωγή ισταμίνης σε κέφαλο και τόνο. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Ρούσσης, Β. & Ιωάννου, Ε. (2019). Φαρμακογνωσία ΙΙ: Εργαστηριακές Ασκήσεις. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Σεμένογλου, Ι. (2018). Ωσμωτική επεξεργασία για την ανάπτυξη καινοτόμων προϊόντων ιχθυηρών μακράς διατηρησιμότητας στην ψυκτική αλυσίδα. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Στρατή, Ε.Φ. (2014). Μελέτη μεθόδων παραλαβής καρτενοειδών από παραπροϊόντα τομάτας. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Ψαριανός, Μ. (2019). Αξιοποίηση παραπροϊόντων ελαιουργίας για την ανάκτηση συστατικών υψηλής προστιθέμενης αξίας με εφαρμογή Υπερυψηλής Πίεσης και Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.