



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων

Τομέας Σύνθεσης & Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών



---

ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ  
ΜΕ ΝΕΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟ  
ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ:  
ΠΑΛΜΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΠΕΔΙΑ

---

Μιχαέλα Κουργιτάκου

Διπλωματική Εργασία



ΑΘΗΝΑ – ΙΟΥΝΙΟΣ 2023

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΠΕΤΡΟΣ ΤΑΟΥΚΗΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου, κ. Πέτρο Ταούκη, για τις συμβουλές του και την καθοδήγησή του σε όλη την πορεία μου στη σχολή Χημικών Μηχανικών, τον ερευνητή Δρ. Γιώργο Δημόπουλο για την πολύτιμη βοήθειά του και τις συμβουλές του κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας, τις ερευνήτριες Δρ. Μαρία Τσεβδού, Δρ. Μαρία Κατσούλη και Δρ. Αθηνά Τζιμάνη και τους υποψήφιους διδάκτορες Θανάση Λημναίο, Ιωάννα Σεμένογλου και Αλέξανδρο Κατσιμίχα για την βοήθεια και το ευχάριστο περιβάλλον στο εργαστήριο. Επίσης, ευχαριστώ τους γονείς μου και τους φίλους μου, χωρίς των οποίων τη στήριξη δεν θα τα είχα καταφέρει.

## Περίληψη

---

Η βιομηχανία τροφίμων αποτελεί έναν σημαντικό τομέα της παγκόσμιας δραστηριότητας και οικονομίας. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παραγωγής τροφίμων, παράγονται σημαντικές ποσότητες παραπροϊόντων, τα οποία αποτελούν πρόκληση για τη βιομηχανία, καθώς η απόρριψή τους μπορεί να έχει σημαντικές επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον όσο και στην οικονομία. Τα παραπροϊόντα της βιομηχανίας τροφίμων περιλαμβάνουν παράπλευρες ροές από την παραγωγή τροφίμων, όπως φλοιούς, σπόρους, καρπούς και άλλα μέρη των φυτικών ή ζωικών ιστών που δεν αξιοποιούνται για την παραγωγή των προϊόντων.

Υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη χρήση παραπροϊόντων της βιομηχανίας τροφίμων για την παραλαβή βιοδραστικών ενώσεων, όπως φαινολικά συστατικά, καροτενοειδή και λιπαρά. Αυτές οι ενώσεις είναι φυσικές ουσίες που μπορούν να έχουν θετικές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία, όπως αντιοξειδωτικές, αντιφλεγμονώδεις και αντιμικροβιακές δράσεις. Με την εκχύλιση και τον εξευγενισμό αυτών των βιοδραστικών ενώσεων, σημαντικό μέρος της απορριπτόμενης ύλης μπορεί να αξιοποιηθεί. Τα παραπροϊόντα ελιάς, τομάτας και ψαριού περιέχουν βιοδραστικές ενώσεις με πιθανά οφέλη για την υγεία. Ο ελαιοπυρήνας περιέχει φαινολικές ενώσεις γνωστές για τις αντιοξειδωτικές και αντιφλεγμονώδεις ιδιότητές τους. Τα παραπροϊόντα της τομάτας, που περιλαμβάνουν φλοιούς, σάρκα και σπόρους, είναι πλούσια σε καροτενοειδή με κύριο το λυκοπένιο, ένα ισχυρό αντιοξειδωτικό που σχετίζεται με μειωμένο κίνδυνο καρκίνου και καρδιαγγειακών παθήσεων. Τα παραπροϊόντα των ψαριών, όπως το δέρμα και η περίσσεια σάρκα, είναι πηγή ωμέγα-3 λιπαρών οξέων γνωστών για τις αντιφλεγμονώδεις επιδράσεις τους και τα οφέλη τους για την υγεία του καρδιαγγειακού και του εγκεφάλου. Αυτές οι βιοδραστικές ενώσεις καθιστούν αυτά τα παραπροϊόντα πολύτιμα για διάφορες εφαρμογές στις βιομηχανίες τροφίμων, φαρμάκων και καλλυντικών.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε η παραλαβή ολικών φαινολών από ελαιοπυρήνα, καροτενοειδών από παραπροϊόν τομάτας και λιπαρών από παραπροϊόν φιλετοποίησης ψαριού. Η παραλαβή πραγματοποιήθηκε

με εκχύλιση στερεού/υγρού, και μελετήθηκε η επίδραση της αναλογίας S/L, του διαλύτη και του χρόνου. Έπειτα, διερευνήθηκε η επεξεργασία με Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία (ΠΗΠ) για αύξηση της απόδοσης των εκχυλίσεων στα επιθυμητά συστατικά.

Έγινε συμβατική εκχύλιση στερεού/υγρού για τη λήψη βιοδραστικών συστατικών από ελαιοπυρήνα. Διερευνήθηκαν τρεις διαφορετικές παράμετροι εκχύλισης: αναλογία στερεού προς υγρό (1:10 και 1:30), περιεκτικότητα σε μεθανόλη του διαλύτη (0%-100%) και χρόνος εκχύλισης (0-24 ώρες) και προσδιορίστηκε η απόδοση της εκχύλισης σε στερεά και η παραλαβή ολικών φαινολών και αντιοξειδωτικών συστατικών από την ξηρή πρώτη ύλη στο εκχύλισμα. Κατά τη συμβατική εκχύλιση βρέθηκε έντονη χρονική εξάρτηση της παραλαβής ολικών στερεών, φαινολικών και αντιοξειδωτικών συστατικών, καθώς και η επίδραση του διαλύτη σε αυτές, όμως η αναλογία στερεού/υγρού δεν επηρέασε την εκχύλιση. Τα στερεά που παραλήφθηκαν στο τέλος της εκχύλισης αντιπροσώπευαν το 14-21% του αρχικού ξηρού βάρους των εκχυλίσιμων στερεών, ενώ οι φαινολικές και οι αντιοξειδωτικές ενώσεις αντιπροσώπευαν το 4%-9% και 3%-5% του ξηρού βάρους του εκχυλίματος, αντίστοιχα. Διαπιστώθηκε πως βέλτιστη παραλαβή φαινολικών συστατικών έγινε με χρήση διαλύτη 60% σε μεθανόλη (14-18 g/kg πρώτης ύλης). Ο συγκεκριμένος διαλύτης είχε και την μεγαλύτερη εκλεκτικότητα έναντι των υπολοίπων (9% του ξηρού βάρους του εκχυλίματος). Την χαμηλότερη εκλεκτικότητα (~4%) παρουσίασαν το καθαρό νερό και η καθαρή μεθανόλη. Το νερό παρέλαβε περισσότερα στερεά στο εκχύλισμα έναντι των υπόλοιπων διαλυτών, περίπου 20% της αρχικής μάζας του υλικού, όμως σε αυτά συμπεριλήφθηκαν σάκχαρα, πρωτεΐνες και υδατάνθρακες, που εκχυλίστηκαν μαζί με τις φαινολικές ενώσεις. Η αιθανόλη παρέλαβε τόσο χαμηλή ποσότητα στερεών (~13% έναντι του 18% που παρέλαβε το μίγμα μεθανόλης-νερού 60% στην αναλογία 1:10), όσο και φαινολικά συστατικά (8-9 g/kg πρώτης ύλης). Ακολούθησε μελέτη της επίδρασης της επεξεργασίας με ΠΗΠ στην εκχύλιση νωπού ελαιοπυρήνα, σε ένταση ηλεκτρικού πεδίου 2,5 kV/cm, για δύο διαφορετικούς αριθμούς παλμών (2000 και 5000 παλμοί εύρους 15 μs), περιεκτικότητα διαλύτη σε μεθανόλη 0% και 60%, για χρόνους εκχύλισης 0 έως 60 min. Στόχος ήταν να διερευνηθεί κατά πόσο η ηλεκτροδιάτρηση των κυττάρων του ελαιοπυρήνα θα μπορούσε να οδηγήσει σε αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης με

καθαρό νερό, αλλά και να βελτιώσει περαιτέρω την εκχύλιση με τον διαλύτη με 60% μεθανόλη, ο οποίος οδήγησε στις υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης ολικών φαινολών στο εκχύλισμα κατά τη συμβατική εκχύλιση. Υπό όλες τις συνθήκες επεξεργασίας και εκχύλισης παραλήφθηκαν 6%-8% του ξηρού βάρους της πρώτης ύλης στο εκχύλισμα. Το μίγμα μεθανόλης-νερού σε αναλογία 1:30, όπως και στην συμβατική εκχύλιση, είχε υψηλή εκλεκτικότητα ως προς τις φαινολικές και αντιοξειδωτικές ενώσεις, 8% και 4% αντίστοιχα. Η εφαρμογή 5000 παλμών στα δείγματα οδήγησε σε αύξηση 25% στην παραλαβή στερεών και φαινολικών συστατικών, ενώ στο νερό δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική αύξηση ( $p < 0,05$ ). Συνοψίζοντας, η εκχύλιση ελαιοπυρήνα είχε τα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα με χρήση διαλύτη 60% MeOH, ενώ ο όγκος του διαλύτη δεν επηρέασε σημαντικά την παραλαβή ολικών φαινολών. Η επεξεργασία με ΠΗΠ είχε θετική επίδραση στην ανάκτηση βιοδραστικών συστατικών που παραλήφθηκαν σε σύγκριση με το μη επεξεργασμένο δείγμα, όχι όμως στον χρόνο παραλαβής αυτών.

Η εκχύλιση παραπροϊόντος τομάτας έγινε σε αναλογίες S/L 1:10 και 1:30, με εξάνιο, αιθανόλη, οξικό αιθυλεστέρα και ακετόνη για 48h. Προσδιορίστηκε η παραλαβή στερεών και ολικών καροτενοειδών στο εκχύλισμα. Παρόλου που το 70% των καροτενοειδών παραλήφθηκε εντός των πρώτων 2 ωρών της εκχύλισης, το υπολειπόμενο 30% χρειάστηκε εκχύλιση μέχρι τις 48 ώρες. Η αναλογία στερεού/υγρού επηρέασε σημαντικά την εκχύλιση, με την μέγιστη παραλαβή καροτενοειδών στο εκχύλισμα στην αναλογία 1:10 να είναι 50 mg/L ενώ στην αναλογία 1:30 μόλις 20 mg/L. Η συγκέντρωση αυτή επιτεύχθηκε με χρήση οξικού αιθυλεστέρα. Η ακετόνη παρουσίασε παρόμοια συμπεριφορά, ενώ η αιθανόλη παρέλαβε μόνο 4 και 7 mg/L στις αναλογίες 1:30 και 1:10, αντίστοιχα. Η επεξεργασία με ΠΗΠ πραγματοποιήθηκε σε ένταση ηλεκτρικού πεδίου 2,5kV/cm για 250, 750, 1200 και 2000 παλμούς, σε δύο αναλογίες στερεού/υγρού (1:10 και 1:30) και με δύο διαλύτες: οξικό αιθυλεστέρα και αιθανόλη. Η παραλαβή στερεών και καροτενοειδών στο εκχύλισμα αυξήθηκε κατά 30%-40% κατά την εκχύλιση δείγματος προεπεξεργασμένου με ΠΗΠ έναντι του μη επεξεργασμένου. Το συμπέρασμα της μελέτης ήταν πως ο οξικός αιθυλεστέρας είναι ο καταλληλότερος εκ των τεσσάρων διαλυτών που διερευνήθηκαν για την εκχύλιση καροτενοειδών από το παραπροϊόν

τομάτας. Η επεξεργασία με ΠΗΠ αύξησε την ποσότητα που εκχυλίστηκε από την πρώτη ύλη. Η επίδραση ήταν μεγαλύτερη στην περίπτωση της αιθανόλης, όμως η τελική μάζα καρροτενοειδών που παραλήφθηκε δεν προσέγγισε αυτήν που εκχύλισε ο οξικός αιθυλεστέρας.

Η μελέτη της παραλαβής λιπαρών από το παραπροϊόν ψαριού πραγματοποιήθηκε σε αναλογίες 1:10 και 1:30 με αιθανόλη και εξάνιο για 60 min. Το 80% των διαθέσιμων λιπαρών οξέων που δύναται να εκχυλίσει ο εκάστοτε διαλύτης παραλήφθηκε στα πρώτα 10 min της εκχύλισης. Η αναλογία στερεού/υγρού δεν επηρέασε σημαντικά την εκχύλιση. Το εξάνιο παρέλαβε το 90-100% των διαθέσιμων λιπαρών, ενώ η αιθανόλη μόλις το 40%. Η επεξεργασία με ΠΗΠ έγινε στις δύο αναλογίες στερεού/υγρού, αλλά μόνο για την αιθανόλη, για την οποία υπήρχαν περιθώρια αύξησης της παραλαβής λιπαρών. Για να είναι αγώγιμο το μίγμα που τοποθετήθηκε στον θάλαμο επεξεργασίας η αιθανόλη αραιώθηκε στο 90% και έγινε κορεσμός σε NaCl. Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε ΠΗΠ έντασης 3,5kV/cm σε 100, 200, 750 και 1000 παλμούς μήκους 15μs. Η παραλαβή λιπαρών αυξήθηκε κατά 40% σε σχέση με το μη επεξεργασμένο δείγμα, όμως ο τροποποιημένος διαλύτης παρέλαβε μόνο 14%-18% από το συνολικό διαθέσιμο έλαιο. Η εκχύλιση λιπαρών οξέων από το παραπροϊόν ψαριού επιτυγχάνεται σε μικρά χρονικά διαστήματα, ενώ με χρήση εξανίου παραλαμβάνεται όλη η διαθέσιμη ποσότητα του υλικού. Η επεξεργασία με ΠΗΠ είχε θετική επίδραση στην παραλαβή λιπαρών από την αιθανόλη.

Συμπερασματικά, η παραλαβή βιοδραστικών συστατικών από παραπροϊόντα ελιάς, τομάτας και ψαριού μπορεί να γίνει επιτυχώς και στις περισσότερες περιπτώσεις δεν απαιτούνται μεγάλοι όγκοι διαλύτη. Η εφαρμογή Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων δεν επηρέασε σημαντικά τους χρόνους της εκχύλισης, αύξησε όμως, την απόδοση σε στερεά και βιοδραστικές ενώσεις κατά την εκχύλιση όλων των παραπροϊόντων.

Περαιτέρω διερεύνηση θα μπορούσε να περιλαμβάνει τον χαρακτηρισμό των βιοδραστικών ενώσεων που παραλήφθηκαν και την επίδραση των υπό μελέτη συνθηκών στις ποσότητες και τα είδη αυτών. Η παρούσα μελέτη δύναται να χρησιμοποιηθεί ως σημείο έναρξης για την διερεύνηση άλλων διαλυτών για την εκχύλιση των επιθυμητών βιοδραστικών συστατικών από τα παραπροϊόντα

ενδιαφέροντος, καθώς και διαφορετικές αναλογίες στερεού/υγρού, ώστε να βρεθεί η ελάχιστη ποσότητα διαλύτη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς να επηρεαστεί η λαμβανόμενη ποσότητα ενώσεων και πόσος παραπάνω όγκος χρειάζεται ώστε αυτή να αυξηθεί σημαντικά. Τέλος, οι συνθήκες που μελετήθηκαν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αρχικές συνθήκες για την εκχύλιση παραπροϊόντων άλλων τροφίμων που παρουσιάζουν παρόμοιο προφίλ βιοδραστικών συστατικών.

# RECOVERY OF BIOACTIVE COMPOUNDS FROM FOOD PROCESSING BY-PRODUCTS ASSISTED BY NOVEL TECHNOLOGIES: PULSE ELECTRIC FIELDS

---

The food industry is an important sector of the economy that produces food products for the world's population. During the food production process, significant amounts of by-products are produced, which are a challenge for the industry, as their disposal can have significant effects on both the environment and the economy. By-products of the food industry can include residues and waste from food production, such as peels, seeds, fruits, and other parts of plant or animal tissues that are not used for the formulation of the final products.

There is increasing interest in using food industry byproducts to obtain bioactive compounds such as phenolic ingredients, carotenoids, and fat. These compounds are natural substances that can have positive effects on human health, such as antioxidant, anti-inflammatory and antimicrobial effects. With the extraction and refining of these bioactive compounds, a large volume of waste material can be utilized. Olive, tomato and fish by-products contain bioactive compounds with potential health benefits. The olive pomace contains phenolic compounds known for their antioxidant and anti-inflammatory properties. Tomato by-products, which include skins, flesh and seeds, are rich in carotenoids, mainly lycopene, a potent antioxidant associated with a reduced risk of cancer and cardiovascular disease. Fish by-products, such as skin and excess flesh, are a source of omega-3 fatty acids known for their anti-inflammatory effects and their health benefits of cardiovascular and brain. These bioactive compounds make these by-products valuable for various applications in the food, pharmaceutical and cosmetic industries.

In the framework of this thesis, the extraction of total olive pomace phenols, carotenoids from tomato by-products and fat from fish filleting by-products was studied. The reception was performed by solid/liquid extraction, and the effect of S/L ratio, solvent and time was studied. The treatment with Pulsed Electric Fields (PEF)



was then investigated to increase the efficiency of the extraction of the desired components.

A conventional solid/liquid extraction was performed to obtain bioactive ingredients from olive pomace. Three different extraction parameters were investigated: solid to liquid ratio (1:10 and 1:30), solvent methanol content (0%-100%) and extraction time (0-24 hours) and the solids extraction efficiency and the extraction of total phenols and antioxidant components from the dry raw material in the extract were determined. During conventional extraction, there was a strong time dependency of the extraction of total solid, phenolic and antioxidant components, as well as clear effect of the solvent on them, but the solid/liquid ratio did not affect the extraction. The solids received at the end of the extraction represented 14-21% of the initial dry weight of the extractable solids, while phenolic and antioxidant compounds accounted for 4%-9% and 3%-5% of the dry weight of the extract, respectively. It was found that optimal extraction of phenolic ingredients was achieved using a 60% solvent in methanol (14-18 g/kg raw material). This solvent was also the most selective compared to the others (9% of the dry weight of the extract). The lowest selectivity (~4%) was achieved by pure water and pure methanol. Water received more solids in the extract than the other solvents, about 20% of the original mass of the material, but they included sugars, proteins and carbohydrates, extracted alongside the phenolic compounds. Ethanol extracted both a low amount of solids (~13% versus 18% who received the 60% methanol-water mixture at 1:10), and phenolic components (8-9 g/kg raw material). A study of the effect of PEF treatment on the extraction of fresh olive pomace at an electric field strength of 2,5 kV/cm for two different pulse numbers (2000 and 5000 pulses of 15  $\mu$ s range), 0% and 60% methanol solvent content, for extraction times of 0 to 60 min. The goal was to investigate whether the electroporation of the olive pomace cells could lead to an increase in extraction efficiency with clean water, but also to further improve extraction yield with 60% methanol, which led to the higher concentration values of total phenols in the extract during conventional extraction. Under all processing and extraction conditions 6% to 8% of the dry weight of the raw material was found in the extract. The methanol-water mixture at a ratio of 1:30, as in conventional extraction, had a high selectivity for

phenolic and antioxidant compounds, 8% and 4% respectively. The application of 5000 pulses to the samples resulted in a 25% increase in the reception of solid and phenolic components, while with the use of water, no statistically significant increase ( $p < 0,05$ ) was observed. In summary, the extraction of the oil cake had the most satisfactory results using a 60% MeOH solvent, while the volume of the solvent did not significantly affect the extraction of total phenols. PEF treatment had an effect on the mass of bioactive compounds recovered compared to the untreated sample, but not at the time needed for them to be extracted.

The extraction of tomato by-product was done in S/L ratios 1:10 and 1:30, with hexane, ethanol, ethyl acetate and acetone for 48h. The recovery of solid and total carotenoids in the extract was determined. Although 70% of the carotenoids were obtained within the first 2 h of extraction, the remaining 30% required extraction up to 48 h. The solid/liquid ratio significantly affected the yield, with the maximum carotenoid recovery in the extract at a ratio of 1:10 being 50 mg/L while at a ratio of 1:30 only 20 mg/L. This concentration was achieved using ethyl acetate. Acetone showed similar behavior, while ethanol received only 4 and 7 mg/L at ratios of 1:30 and 1:10, respectively. The PEF treatment was performed at an electric field strength of 2.5kV/cm for 250, 750, 1200 and 2000 pulses, at two solid/liquid ratios (1:10 and 1:30) and with two solvents: ethyl acetate and ethanol. Recovery of solids and carotenoids in the extract increased by 30%-40% when extracting a sample pretreated with PEF compared to the untreated one. The conclusion of the study was that ethyl acetate is the most suitable of the four solvents investigated for the extraction of carotenoids from the tomato by-product. PEF treatment increased the amount extracted from the raw material. The effect was greater in the case of ethanol, but the final mass of carotenoids obtained did not approach that extracted by ethyl acetate.

The study of fat extraction from the fish by-product was carried out in ratios of 1:10 and 1:30 with ethanol and hexane for 60 min. 80% of the available fatty acids that can be extracted by the respective solvent were obtained in the first 10 min of the extraction. The solid/liquid ratio did not significantly affect the yield of the extraction. Hexane recovered 90-100% of the available fats, while ethanol only 40%. PEF treatment was performed at both solid/liquid ratios, but only for ethanol, for which there the potential to increase fat recovery. To make the mixture placed in the treatment chamber conductive, the ethanol was diluted to 90% and saturated with NaCl. The samples were subjected to 3.5kV/cm PEP in 100, 200, 750 and 1000 pulses of 15 $\mu$ s length. Fat recovery increased by 40% compared to the untreated sample, but the modified solvent only recovered 14%-18% of the total available oil. The extraction of fatty acids from the fish by-product is achieved in short periods of time, while using hexane all the available amount of the material is obtained. PEF treatment had a positive effect on fat recovery from ethanol.

In conclusion, the recovery of bioactive components from olive, tomato and fish by-products can be done successfully and in most cases large volumes of solvent are not required. The application of Pulsed Electric Fields did not significantly affect the extraction times, but increased the yield in solids and bioactive compounds during the extraction of all by-products.

Further investigation could include the characterization of the bioactive compounds obtained and the effect of the studied conditions on their amounts and types. The present study can be used as a starting point to investigate other solvents for the extraction of the desired bioactive components from the by-products of interest, as well as different solid/liquid ratios, in order to find the minimum amount of solvent that can be used without affecting the obtained amount of compounds and how much more volume is needed for it to increase significantly. Finally, the studied conditions can be used as initial conditions for the extraction of other food by-products that present a similar profile of bioactive components.

## Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη .....	2
English Summary.....	7
Πίνακας Εικόνων.....	16
Πίνακας Σχημάτων.....	18
1 Παραπροϊόντα Βιομηχανιών Τροφίμων .....	19
1.1 Εισαγωγή.....	19
1.2 Παραπροϊόντα βιομηχανίας φρούτων και λαχανικών.....	20
1.2.1 Βιομηχανία ελαιουργίας.....	24
1.2.1.1 Η ελιά.....	24
1.2.1.2 Μέθοδοι επεξεργασίας.....	26
1.2.1.3 Παραγόμενα παραπροϊόντα και αξιοποίηση .....	28
1.2.1.4 Σύσταση ελαιοπυρήνα και βιοδραστικά συστατικά.....	34
1.2.1.5 Φαινολικές ενώσεις.....	36
1.2.2 Βιομηχανία τομάτας.....	39
1.2.2.1 Η τομάτα.....	39
1.2.2.2 Μέθοδοι επεξεργασίας τομάτας.....	40
1.2.2.3 Παραπροϊόν τομάτας και αξιοποίηση .....	45
1.2.2.4 Σύσταση παραπροϊόντος και βιοδραστικά συστατικά .....	47
1.2.2.5 Καροτενοειδή .....	48
1.3 Παραπροϊόντα βιομηχανίας ιχθυηρών .....	50
1.3.1 Βιομηχανία φιλετοποίησης λαβρακίου.....	52
1.3.1.1 Το λαβράκι.....	52
1.3.1.2 Φιλετοποίηση ψαριού .....	54
1.3.1.3 Παραπροϊόντα φιλετοποίησης ψαριού, σύσταση και αξιοποίηση	

1.3.1.4	Λιπαρά οξέα .....	57
2	Εκχύλιση .....	59
2.1	Εισαγωγή .....	59
2.2	Εκχύλιση στερεού/υγρού .....	60
2.2.1	Αρχή της μεθόδου .....	60
2.2.2	Μεταφορά μάζας .....	61
2.2.3	Εκχύλιση Soxhlet .....	63
2.2.4	Επιλογή διαλύτη .....	64
2.2.4.1	Εκχύλιση φαινολικών συστατικών .....	65
2.2.4.2	Εκχύλιση καροτενοειδών .....	66
2.2.4.3	Εκχύλιση λιπαρών .....	67
2.3	Εκχύλιση υπερκρίσιμου ρευστού .....	68
2.4	Μέθοδοι υποβοήθησης εκχύλισης .....	69
2.4.1	Υπερυψηλή πίεση .....	70
2.4.2	Υπέρηχοι .....	70
2.4.3	Μικροκύματα .....	72
2.4.4	Ένζυμα .....	74
2.4.5	Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία .....	75
3	Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία (ΠΗΠ) .....	76
3.1	Εισαγωγή στις μη θερμικές μεθόδους επεξεργασίας τροφίμων .....	76
3.2	Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία (ΠΗΠ) .....	76
3.2.1	Αρχή της μεθόδου .....	78
3.2.2	Εξοπλισμός των ΠΗΠ .....	79
3.2.3	Παράμετροι της διεργασίας .....	82
3.2.4	Εφαρμογές των ΠΗΠ στη βιομηχανία τροφίμων .....	85
3.2.4.1	Εκχύλιση ενδοκυτταρικών συστατικών .....	85

3.2.4.2	Αδρανοποίηση μικροοργανισμών.....	86
3.2.5	Εκχύλιση βιοδραστικών ενώσεων από παραπροϊόντα ελιάς τομάτας και ψαριού	87
4	Υλικά και Μέθοδοι .....	90
4.1	Σκοπός .....	90
4.2	Παραπροϊόντα βιομηχανίας ελιάς.....	90
4.2.1	Πρώτη ύλη ξηρού ελαιοπυρήνα .....	90
4.2.2	Πρώτη ύλη νωπού ελαιοπυρήνα.....	91
4.2.3	Συμβατική εκχύλιση.....	91
4.2.4	Επεξεργασία με Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία (ΠΗΠ).....	92
4.3	Παραπροϊόντα βιομηχανίας τομάτας.....	94
4.3.1	Πρώτη ύλη ξηρού παραπροϊόντος τομάτας.....	94
4.3.2	Συμβατική εκχύλιση.....	94
4.3.3	Επεξεργασία με Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία (ΠΗΠ).....	95
4.4	Παραπροϊόντα βιομηχανίας ιχθυηρών .....	97
4.4.1	Πρώτη ύλη ξηρών υπολειμμάτων φιλετοποίησης ψαριού .....	97
4.4.2	Συμβατική εκχύλιση.....	98
4.4.3	Επεξεργασία με Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία (ΠΗΠ).....	99
4.5	Εξοπλισμός ΠΗΠ.....	100
4.6	Αναλυτικές Μέθοδοι.....	101
4.6.1	Προσδιορισμός ξηρού βάρους εκχυλίσματος.....	101
4.6.2	Προσδιορισμός υγρασίας.....	102
4.6.3	Προσδιορισμός ολικών φαινολών με τη μέθοδο Follin-Ciocalteu.....	102
4.6.3.1	Παρασκευή διαλύματος ανθρακικού νατρίου (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) .....	103
4.6.3.2	Προσδιορισμός ολικών φαινολών με την μέθοδο Folin-Ciocalteu	103

4.6.4	Προσδιορισμός αντιρριζικής ικανότητας με τη μέθοδο DPPH .....	104
4.6.5	Προσδιορισμός ολικών καροτενοειδών .....	106
4.6.6	Προσδιορισμός ολικών λιπαρών .....	107
4.6.6.1	Παραγωγή αντιδραστηρίου φωσφο-βανιλίνης (P-V) .....	107
4.6.6.2	Μέτρηση ολικών λιπαρών.....	107
4.7	Στατιστική επεξεργασία .....	108
5	Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	110
5.1	Εισαγωγή.....	110
5.2	Παραπροϊόντα βιομηχανίας ελιάς.....	110
5.2.1	Επίδραση των συνθηκών συμβατικής εκχύλισης στην παραλαβή φαινολικών συστατικών.....	110
5.2.1.1	Επίδραση του χρόνου εκχύλισης στην αντίδραση.....	113
5.2.1.2	Επίδραση της αναλογίας στερεού/υγρού στην εκχύλιση.....	113
5.2.1.3	Επίδραση της περιεκτικότητας του διαλύτη σε MeOH στην εκχύλιση 114	
5.2.1.4	Ανακεφαλαίωση .....	115
5.2.2	Επίδραση της επεξεργασίας με Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία στην παραλαβή φαινολικών και αντιοξειδωτικών ενώσεων.....	115
5.2.3	Συμπεράσματα.....	119
5.3	Παραπροϊόντα τομάτας .....	119
5.3.1	Επίδραση των συνθηκών συμβατικής εκχύλισης στην παραλαβή καροτενοειδών .....	119
5.3.1.1	Επίδραση του χρόνου στην εκχύλιση.....	121
5.3.1.2	Επίδραση της αναλογίας στερεού/υγρού στην εκχύλιση.....	121
5.3.1.3	Επίδραση του είδους του διαλύτη στην εκχύλιση.....	122
5.3.1.4	Ανακεφαλαίωση .....	123

5.3.2	Επίδραση της επεξεργασίας με Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία στην παραλαβή καρτενοειδών .....	123
5.3.3	Συμπεράσματα.....	127
5.4	Παραπροϊόντα ψαριού .....	127
5.4.1	Επίδραση των συνθηκών συμβατικής εκχύλισης στην απόδοση σε έλαιο 128	
5.4.1.1	Επίδραση του χρόνου εκχύλισης .....	128
5.4.1.2	Επίδραση της αναλογίας στερεού/υγρού στην εκχύλιση.....	128
5.4.1.3	Επίδραση του είδους του διαλύτη στην εκχύλιση.....	129
5.4.1.4	Ανακεφαλαίωση .....	129
5.4.2	Επίδραση της επεξεργασίας με Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία στην απόδοση της εκχύλισης.....	129
5.4.3	Συμπεράσματα.....	131
6	Συμπεράσματα και προτάσεις για το μέλλον .....	132
	Βιβλιογραφία .....	135
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: Διαγράμματα επίδρασης των ΠΗΠ στον ελαιοπυρήνα .....	143



## Πίνακας Εικόνων

Εικόνα 1.1: Τομή καρπού ελιάς (Google Images, 2023).....	25
Εικόνα 1.2: Παραδοσιακός ελαιόμυλος (Agios Theodoros, n.d.).....	27
Εικόνα 1.3: Διαγράμματα ροής τριφασικής και διφασικής επεξεργασίας ελιάς για την παραγωγή ελαιόλαδου (Roig, Cayuela, & Sanchez-Monedero, 2006) .....	28
Εικόνα 1.4: Στερεά παραπροϊόντα παραγωγής ελαιόλαδου (α) ελαιοπυρήνας από διφασική επεξεργασία (υγρός), (b) ελαιοπυρήνας από τριφασική επεξεργασία, (c) φύλλα ελιάς, (d) κλαδιά (Maragkaki, και συν., 2016) .....	31
Εικόνα 1.5: Καρπός και τομή τομάτας (Google Images, n.d.) .....	39
Εικόνα 1.6: Χάρτης της συγκέντρωσης της παγκόσμιας παραγωγής τομάτας και προϊόντων τομάτας το 2021 (Tomato Production [Map], n.d.) .....	40
Εικόνα 1.7: Ξηρό παραπροϊόν τομάτας (Feedipedia, 2023).....	46
Εικόνα 1.8: Δομή λυκοπένιου (Lycopene [Chemical structure], n.d.).....	49
Εικόνα 1.9: Θαλάσσιες υδατοκαλλιέργειες (Google Images) .....	51
Εικόνα 1.10: Λαβράκι (Google Images, 2023) .....	53
Εικόνα 1.11: Βασική δομή ω3 και ω6 λιπαρών οξέων .....	58
Εικόνα 2.1: Απεικόνιση των σταδίων εκχύλισης (Aguilera, 2003) .....	61
Εικόνα 2.2: Πειραματική διάταξη Soxhlet .....	63
Εικόνα 3.1: Θάλαμοι επεξεργασίας (α) παραλλήλων πλακών, (β) ομοαξονικών ηλεκτροδίων, (γ) συγγραμμικών ηλεκτροδίων (Dimopoulos, 2021).....	82
Εικόνα 4.1: Πρώτη ύλη ξηρού ελαιοπυρήνα.....	91
Εικόνα 4.2: Ξηρή πρώτη ύλη παραπροϊόντος τομάτας.....	94
Εικόνα 4.3: Πρώτη ύλη ξηρών υπολειμμάτων φιλετοποίησης ψαριού .....	98
Εικόνα 4.4: (α) Μονάδα επεξεργασίας ΠΗΠ ELCRACK-5Kw, (β) ηλεκτρόδια υποδοχής θαλάμου επεξεργασίας στη μονάδα,(γ) θάλαμος επεξεργασίας όγκου 300 mL, απόστασης ηλεκτροδίων 8 cm, (δ) θάλαμος επεξεργασίας όγκου 60 mL, απόστασης ηλεκτροδίων 4 cm, (ε) μεταλλικά στοιχεία για ρύθμιση του όγκου του θαλάμου, (στ) τμήματα τεφλόν για ρύθμιση του όγκου του θαλάμου.....	101
Εικόνα 4.5: Αντίδραση του γαλλικού οξέος με το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu μέσω μηχανισμού μεταφοράς ενός e <sup>-</sup> .....	103
Εικόνα 4.6: Δείγματα μετά το πέρας της επώασης στο microplate.....	108

Εικόνα 5.1: Δείγμα μετά από εκχύλιση για 24h με διαλύτες οξικό αιθυλεστέρα, ακετόνη, εξάνιο και αιθανόλη (από αριστερά προς τα δεξιά) .....122

Εικόνα 5.2: Δείγματα επεξεργασίας με 0, 250, 750, 1200 και 2000 παλμούς σε σειρά από αριστερά προς τα δεξιά με διαλύτες (α) οξικό αιθυλεστέρα και (β) αιθανόλη 126

Εικόνα 5.3: Δείγματα εκχύλισης παραπροϊόντος τομάτας σε χρονικές στιγμές 0, 10, 30, 60, 120 min (α) οξικό αιθυλεστέρα σε αναλογία 1:30, (β) οξικό αιθυλεστέρα σε αναλογία 1:10, (γ) αιθανόλη σε αναλογία 1:30, (δ) αιθανόλη σε αναλογία 1:10....127

## Πίνακας Σχημάτων

---

Σχήμα 4.1: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας για τον προσδιορισμό της επίδρασης των συνθηκών εκχύλισης στην παραλαβή καροτενοειδών από ξηρό ελαιοπυρήνα.....	92
Σχήμα 4.2: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας της επίδρασης της επεξεργασίας με ΠΗΠ στην παραλαβή στερεών, φαινολικών και αντιοξειδωτικών συστατικών από νωπό ελαιοπυρήνα .....	93
Σχήμα 4.3: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας για τον προσδιορισμό της επίδρασης των συνθηκών εκχύλισης στην παραλαβή καροτενοειδών από ξηρό παραπροϊόν τομάτας.....	95
Σχήμα 4.4: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας της επίδρασης της επεξεργασίας με ΠΗΠ στην παραλαβή στερεών, φαινολικών και αντιοξειδωτικών συστατικών από ξηρό παραπροϊόν τομάτας .....	97
Σχήμα 4.5: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας για τον προσδιορισμό της επίδρασης των συνθηκών εκχύλισης στην παραλαβή καροτενοειδών από ξηρό παραπροϊόν ψαριού.....	99
Σχήμα 4.6: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας της επίδρασης της επεξεργασίας με ΠΗΠ στην παραλαβή στερεών, φαινολικών και αντιοξειδωτικών συστατικών από ξηρό παραπροϊόν ψαριού.....	100

# 1 Παραπροϊόντα Βιομηχανιών Τροφίμων

---

## 1.1 Εισαγωγή

Τα παραπροϊόντα τροφίμων παράγονται σε μεγάλες ποσότητες στη βιομηχανία τροφίμων. Σύμφωνα με την Οργάνωση Τροφίμων και Γεωργίας του ΟΗΕ, το 1/3 της παγκόσμιας παραγωγής τροφίμων απορρίπτεται ετησίως, περίπου 1,3 δισεκατομμύρια τόνοι, και το 38% αυτών προκύπτει κατά την επεξεργασία των τροφίμων. Προέρχονται από διάφορες πηγές, συμπεριλαμβανομένης της επεξεργασίας τροφίμων φυτικής και ζωικής προέλευσης και των θαλασσινών. Η ακατάλληλη διαχείρισή τους ενέχει περιβαλλοντικές και οικονομικές προκλήσεις, δεδομένου του όγκου τους, του υψηλού οργανικού φορτίου τους και της κακής σταθερότητάς τους (Helkar, Sahoo, & Patil, 2016; Tlais, Fiorino, Polo, Filannino, & Di Cagno, 2020).

Οι κύριες μέθοδοι απόρριψης των παραπροϊόντων τροφίμων περιλαμβάνουν την απόρριψη σε χωματερές, την καύση, την κομποστοποίηση και την χρήση ως ζωοτροφές. Το οργανικό φορτίο των παραπροϊόντων οδηγεί σε μόλυνση του αέρα και ενδεχομένως του εδάφους, δυσοσμία καθώς και αυξημένες συγκεντρώσεις μεθανίου, λόγω της ταχύτητας υποβάθμισης αυτών στις χωματερές. Η καύση τους προς παραγωγή ενέργειας είναι εφικτή χάρη στην υψηλή περιεχόμενη υγρασία και το διοξείδιο του άνθρακα, όμως ενέχει τον κίνδυνο παραγωγής διοξίνων οι οποίες είναι βλαβερές για την ανθρώπινη υγεία. Σε ότι αφορά την παραγωγή λιπασμάτων και τροφών, η χρήση τους και η επιτρεπόμενη κατανάλωσή τους αντίστοιχα ρυθμίζεται από νομοθεσία που περιορίζει τον όγκο παραγωγής, με αποτέλεσμα μόνο ένα κλάσμα των παραπροϊόντων να μπορεί να αξιοποιηθεί με αυτόν τον τρόπο (Tlais, Fiorino, Polo, Filannino, & Di Cagno, 2020).

Ωστόσο, τα παραπροϊόντα τροφίμων αποτελούν ευκαιρία για την ανάπτυξη λειτουργικών τροφίμων, με πιθανά οφέλη για την υγεία, καλλυντικών και φαρμάκων. Περιέχουν πολύτιμα συστατικά όπως πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες, λίπη, ίνες, γευστικές ενώσεις, φυτοχημικά και βιοδραστικές ενώσεις. Το αυξανόμενο ενδιαφέρον των καταναλωτών για λειτουργικά τρόφιμα και η επιθυμία τους για φυσικές και υγιεινές επιλογές έχουν οδηγήσει σε αυξημένη ζήτηση για τέτοια

προϊόντα. Η ενσωμάτωση αυτών των λειτουργικών συστατικών που προέρχονται από παραπροϊόντα τροφίμων μπορεί να προσφέρει προστιθέμενη αξία και να συμβάλει στη βελτίωση της υγείας και της ευεξίας (Tlais, Fiorino, Polo, Filannino, & Di Cagno, 2020; Helkar, Sahoo, & Patil, 2016).

Η χρήση των παραπροϊόντων τροφίμων στην παραγωγή συστατικών προστιθέμενης αξίας ευθυγραμμίζεται με τις αρχές της κυκλικής οικονομίας, μειώνοντας τα παραπροϊόντα, εξοικονομώντας πόρους και προωθώντας βιώσιμες πρακτικές στη βιομηχανία τροφίμων. Η σωστή διαχείριση διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο στην ανάπτυξη της βιομηχανίας τροφίμων ελαχιστοποιώντας τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις και μειώνοντας το πρόσθετο κόστος που σχετίζεται με την επεξεργασία των απορριμμάτων. Αναγνωρίζοντας τα πιθανά οφέλη των παραπροϊόντων τροφίμων και εφαρμόζοντας αποτελεσματικές στρατηγικές διαχείρισης, η βιομηχανία τροφίμων μπορεί να συμβάλει τόσο στην οικονομική ανάπτυξη όσο και στην περιβαλλοντική βιωσιμότητα (Helkar, Sahoo, & Patil, 2016).

## 1.2 Παραπροϊόντα βιομηχανίας φρούτων και λαχανικών

Τα φρούτα και τα λαχανικά εκτιμώνται ιδιαίτερα για το θρεπτικό τους περιεχόμενο και τα οφέλη για την υγεία, με αποτέλεσμα να καταναλώνονται ευρέως σε διάφορες μορφές, συμπεριλαμβανομένων των ωμών, ελάχιστα επεξεργασμένων και επεξεργασμένων. Με τον αυξανόμενο παγκόσμιο πληθυσμό και τις αλλαγές στις διατροφικές συνήθειες, η παραγωγή και η επεξεργασία αυτών έχουν ενταθεί σημαντικά για να ανταποκριθούν στις αυξανόμενες απαιτήσεις. Δυστυχώς, αυτό έχει επίσης οδηγήσει σε σημαντικές απώλειες και παραπροϊόντα σε όλες τις βιομηχανίες φρέσκων και επεξεργασμένων προϊόντων, θέτοντας προκλήσεις από διατροφικές, οικονομικές και περιβαλλοντικές προοπτικές.

Μεταξύ όλων των τύπων τροφίμων, τα φρούτα και τα λαχανικά παρουσιάζουν τα υψηλότερα επίπεδα απωλειών και απορριμμάτων, που εκτιμάται ότι φτάνουν έως και το 60% του νωπού τρόφιμου, σύμφωνα με την Οργάνωση Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών (FAOSTAT, n.d.). Αυτά τα παραπροϊόντα αποτελούνται κυρίως από σπόρους, δέρματα, φλούδες και πυρήνες και απαρτίζουν το 25% έως 30% των συνολικών πρώτων υλών, που δεν χρησιμοποιούνται περαιτέρω. Για παράδειγμα, τα

μήλα παράγουν παραπροϊόντα που περιέχουν 10,91% σπόρων και πολτού και 89,09% τελικών προϊόντων κατά τον τεμαχισμό. Η κοπή παπάγιας σε κύβους έχει ως αποτέλεσμα περίπου 8,5% παραπροϊόντα από τη φλούδα, 6,5% από σπόρους, 32% από ακατάλληλο πολτό και περίπου 53% τελικό προϊόν. Η αποφλοιώση των μανταρινιών αποδίδει περίπου 16% παραπροϊόντα από φλούδες και 84% τελικό προϊόν. Η επεξεργασία του ανανά παράγει παραπροϊόντα με τη μορφή 14% φλοιών, 9% πυρήνα, 15% πολτού, 15% κορυφής και 48% τελικού προϊόντος. Ομοίως, η επεξεργασία του μάνγκο παράγει παραπροϊόντα που περιλαμβάνουν 11% φλούδες, 13,5% σπόρους, 18% πολτό και 58% τελικό προϊόν. Επιπρόσθετα, η παραγωγή χυμών φρούτων και λαχανικών οδηγεί σε περίπου 5,5 εκατομμύρια τόνους παραπροϊόντων. Οι βιομηχανίες επεξεργασίας σταφυλιών και κρασιού παγκοσμίως παράγουν περίπου 5 έως 9 εκατ. τόνους στερεών παραπροϊόντων ετησίως, που αντιπροσωπεύουν το 20% έως 30% του αρχικού υλικού. Οι βιομηχανίες κονσερβοποίησης και κατεψυγμένων τροφίμων που σχετίζονται με φρούτα και λαχανικά συνεισφέρουν περίπου 6 εκατ. τόνους στερεών παραπροϊόντων κάθε χρόνο, που αποτελούνται κυρίως από 20% έως 30% φύλλα και μίσχους (Sagar, Pareek, Sharma, Yahia, & Lobo, 2018).

Τα παραπροϊόντα των φρούτων και των λαχανικών είναι πλούσιες πηγές βιοδραστικών ενώσεων με πιθανά οφέλη για την υγεία. Αυτές οι βιοδραστικές ενώσεις περιλαμβάνουν καροτενοειδή, πολυφαινόλες, διαιτητικές ίνες, βιταμίνες, ένζυμα, έλαια και άλλα και μπορούν να εξαχθούν και να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες βιομηχανίες. Η βιομηχανία τροφίμων μπορεί να τα ενσωματώσει στην ανάπτυξη λειτουργικών ή εμπλουτισμένων τροφίμων, ενισχύοντας τα διατροφικά τους προφίλ και τις ιδιότητες που προάγουν την υγεία. Ομοίως, η βιομηχανία υγείας μπορεί να διερευνήσει τις δυνατότητές της σε φάρμακα και φαρμακευτικά σκευάσματα. Άλλοι τομείς, όπως η κλωστοϋφαντουργία, μπορούν επίσης να επωφεληθούν από την ενσωμάτωση αυτών των βιοδραστικών ενώσεων στα προϊόντα τους (Sagar, Pareek, Sharma, Yahia, & Lobo, 2018).

Παρακάτω παρουσιάζονται μερικά παραδείγματα παραπροϊόντων φρούτων και λαχανικών, των περιεχόμενων λειτουργικών συστατικών τους και της δράσης αυτών (Helkar, Sahoo, & Patil, 2016; Tlais, Fiorino, Polo, Filannino, & Di Cagno, 2020):

- Ποικιλίες φρούτων *Xocopostle*: Τα παραπροϊόντα των ποικιλιών φρούτων *xocopostle* περιέχουν υψηλές ποσότητες αντιοξειδωτικών όπως γλυκόζη, κιτρικό και λινολεϊκό οξύ, τοκοφερόλες και ισοραμνετίνη-Ο-(δι-δεοξυεξοσυλλεξοσίδη), ενώσεις που παρουσιάζουν αντιοξειδωτική δράση και πιθανές εφαρμογές στις βιομηχανίες τροφίμων, φαρμακευτικών προϊόντων και χρωστικών (Helkar, Sahoo, & Patil, 2016).
- Παραπροϊόντα αγκινάρας: Τα παραπροϊόντα της αγκινάρας, όπως φύλλα και μίσχοι, περιέχουν βιοδραστικές φαινολικές ενώσεις, ινουλίνη, φυτικές ίνες και μέταλλα. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πηγή φαινολικών για την παραγωγή λειτουργικών τροφίμων (Helkar, Sahoo, & Patil, 2016).
- Παραπροϊόντα κρεμμυδιού: Τα εκχυλίσματα κρεμμυδιού έχουν τη δυνατότητα να αποτελούν φυσικά συστατικά τροφίμων με αντιοξειδωτικές και αντιοξειδωτικές ιδιότητες. Οι ενώσεις θειόλης στα κρεμμύδια πιστεύεται ότι είναι υπεύθυνες για την ανασταλτική τους δράση στο ενζυμικό μαύρισμα (Helkar, Sahoo, & Patil, 2016).
- Υπολείμματα *starfruit*: Συχνά απορρίπτονται κατά την επεξεργασία του ροφήματος χυμού, περιέχουν υψηλή αντιοξειδωτική δράση και μπορεί να καθυστερήσουν την οξειδωτική τάγγιση. Η σκόνη υπολειμμάτων έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί σε λειτουργικά τρόφιμα (Helkar, Sahoo, & Patil, 2016).
- Παραπροϊόντα μήλου: Ο πολτός μήλου, που προκύπτει κατά την παραγωγή χυμού μήλου και παραγώγων, αποτελείται κυρίως από φλούδες/σάρκες, σπόρους και μίσχους. Περιέχει θρεπτικά συστατικά, φυτοχημικά, πηκτίνες και φυτικές ίνες. Τα παραπροϊόντα του μήλου είναι πλούσια σε διαιτητικές ίνες, πηκτίνη και πολυφαινόλες όπως φλαβανόλες και χλωρογενικό οξύ. Έχουν πιθανά οφέλη για την υγεία, συμπεριλαμβανομένων των αντιοξειδωτικών και αντιφλεγμονωδών ιδιοτήτων (Helkar, Sahoo, & Patil, 2016; Tlais, Fiorino, Polo, Filannino, & Di Cagno, 2020).
- Παραπροϊόντα αβοκάντο: Η φλούδα και οι σπόροι του αβοκάντο, που λαμβάνονται κατά την επεξεργασία του αβοκάντο, είναι πλούσιοι σε βιοδραστικές φυτοχημικές ουσίες όπως φαινολικά οξέα, φλαβονοειδή και λιπαρά οξέα. Η φλούδα του αβοκάντο παρουσιάζει υψηλή αντιοξειδωτική

δράση, ενώ ο σπόρος περιέχει ισχυρές αντιφλεγμονώδεις και αντικαρκινικές ενώσεις (Tlais, Fiorino, Polo, Filannino, & Di Cagno, 2020).

- Παραπροϊόντα μπανάνας: Τα παραπροϊόντα της μπανάνας περιλαμβάνουν φλούδες, ριζώματα, μίσχους φρούτων, ταξιανθίες, φύλλα και ψευδο-μίσχους. Η φλούδα της μπανάνας είναι πλούσια σε διαιτητικές ίνες, απαραίτητα αμινοξέα, πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, κάλιο και αντιοξειδωτικές ενώσεις όπως υδροξυκινναμωμικά οξέα, флаβονοειδή, καροτενοειδή και βιταμίνες. Αυτές οι ενώσεις συμβάλλουν στην αντιγήρανση και έχουν οφέλη για την υγεία (Tlais, Fiorino, Polo, Filannino, & Di Cagno, 2020).
- Παραπροϊόντα ροδιού: Οι φλούδες του ροδιού, που λαμβάνονται κατά την επεξεργασία του χυμού, περιέχουν ελλαγιταννίνες, флаβονοειδή και ανθοκυανίνες. Οι ελλαγιταννίνες έχουν αντιμικροβιακές, αντιοξειδωτικές, αντιμεταλλαξιγόνες, αντικαρκινικές, αντιφλεγμονώδεις και αντιδιαβητικές ιδιότητες (Tlais, Fiorino, Polo, Filannino, & Di Cagno, 2020). Οι σπόροι του ροδιού περιέχουν λιπαρά σε περιεκτικότητα περίπου 8-16%. Το έλαιο από σπόρους ροδιού είναι μια πλούσια πηγή βιοδραστικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων αντιοξειδωτικών, πολυφαινόλων και λιπαρών οξέων. Αυτές οι ενώσεις έχουν πιθανά οφέλη για την υγεία, όπως αντιφλεγμονώδεις, προστασία από το οξειδωτικό στρες και η υποστήριξη της υγείας της καρδιάς (Verardo, και συν., 2014).
- Παραπροϊόντα χουρμά: Οι σπόροι χουρμά, που αντιπροσωπεύουν το 10-15% του καρπού, είναι πλούσιοι σε διαιτητικές ίνες, πρωτεΐνες, λιπίδια και φυσικές φαινολικές και αντιοξειδωτικές ενώσεις. Έχουν συσχετιστεί με διάφορα οφέλη για την υγεία, συμπεριλαμβανομένης της προστασίας από τον καρκίνο και τις καρδιαγγειακές παθήσεις (Tlais, Fiorino, Polo, Filannino, & Di Cagno, 2020).
- Παραπροϊόντα μάνγκο: Η φλούδα του μάνγκο είναι μια πολύτιμη πηγή διαιτητικών ινών, καροτενοειδών, βιταμινών και πολυφαινόλων, όπως υδρολυόμενες τανίνες, флаβονοειδή, προανθοκυανιδίνες και αλκυλρεσορκινόλες. Οι σπόροι μάνγκο περιέχουν πηκτίνη, βρώσιμα λίπη, πρωτεΐνες και πολυφαινόλες με αναφερόμενες αντικαρκινικές και αντιμικροβιακές δράσεις (Tlais, Fiorino, Polo, Filannino, & Di Cagno, 2020).



- Παραπροϊόντα εσπεριδοειδών: Τα παραπροϊόντα εσπεριδοειδών, όπως η φλούδα και οι σπόροι, είναι πλούσια σε βιοδραστικές ενώσεις όπως ασκορβικό οξύ, φλαβονοειδή, φλαβονόλες, φλαβόνες και αιθέρια έλαια. Παρουσιάζουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες, θρεπτική αξία και πιθανά οφέλη για την υγεία (Helkar, Sahoo, & Patil, 2016; Tlais, Fiorino, Polo, Filannino, & Di Cagno, 2020).
- Παραπροϊόντα τομάτας: Το τσίπουρο τομάτας, που παράγεται κατά την επεξεργασία της τομάτας, περιέχει υδατάνθρακες, οργανικά οξέα, χρωστικές ουσίες, φυτικές ίνες, πρωτεΐνες, έλαια, βιταμίνες, λυκοπένιο και φαινολικές ενώσεις. Το λυκοπένιο και οι φαινολικές ενώσεις, συμπεριλαμβανομένου του χλωρογενικού οξέος και της κερκετίνης, συμβάλλουν στις αντιοξειδωτικές και πιθανές ιδιότητες υγείας των υποπροϊόντων της τομάτας (Tlais, Fiorino, Polo, Filannino, & Di Cagno, 2020).
- Παραπροϊόντα καρότου: Ο πυρήνας καρότου, που αποτελείται κυρίως από φλούδα, είναι πλούσιος σε θρεπτικά συστατικά όπως καροτενοειδή, πολυφαινόλες, βιταμίνες, μέταλλα και διαιτητικές ίνες, ιδιαίτερα πηκτίνη. Τα παραπροϊόντα καρότου παρουσιάζουν αντιοξειδωτική, αντιμικροβιακή και αντιμεταλλαξιγόνο δράση (Tlais, Fiorino, Polo, Filannino, & Di Cagno, 2020).
- Παραπροϊόντα κουνουπιδιού: Τα παραπροϊόντα του κουνουπιδιού, συμπεριλαμβανομένων των στελεχών και των φύλλων, περιέχουν ευεργετικά μόρια όπως διαιτητικές ίνες, φαινολικές ενώσεις, βιταμίνη C, γλυκοζινολικά, καροτενοειδή και πρωτεΐνη των φύλλων. Οι φαινολικές ενώσεις περιλαμβάνουν φλαβονοειδή και υδροξυκινναμικά οξέα, τα οποία συμβάλλουν σε αντιοξειδωτικές και άλλες λειτουργικές ιδιότητες. Υδρολύματα πρωτεϊνών από παραπροϊόντα κουνουπιδιού έχουν δείξει αντιοξειδωτική δράση και ανασταλτική δράση κατά ενζύμων (Tlais, Fiorino, Polo, Filannino, & Di Cagno, 2020).

### 1.2.1 Βιομηχανία ελαιουργίας

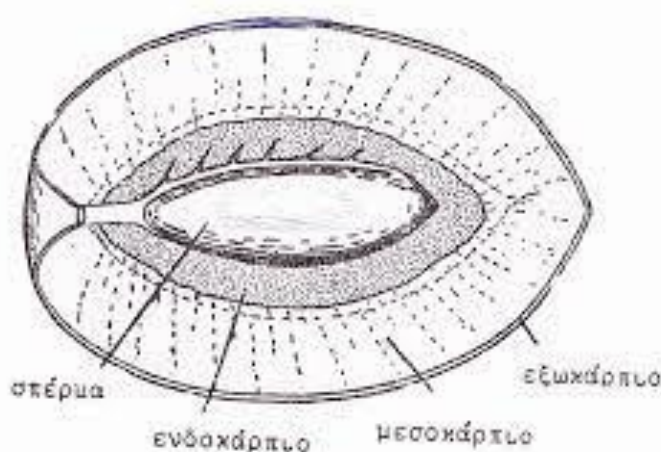
#### 1.2.1.1 Η ελιά

Η ελιά (*Olea europaea*), ένα πλατύφυλλο αειθαλές δέντρο που ανήκει στην οικογένεια των *Oleaceae*, φημίζεται για την ομορφιά και τη γαστρονομική του σημασία στην περιοχή της Μεσογείου και όχι μόνο. Η καλλιέργεια της βρώσιμης

ελιάς χρονολογείται γύρω στο 3500 π.Χ. στο νησί της Κρήτης και ασκείται από τους σημιτικούς λαούς περίπου από το 3000 π.Χ. Το ελαιόλαδο, που εξάγεται από τον καρπό, είχε μεγάλη αξία στην αρχαία Ελλάδα και έγινε σημαντική καλλιέργεια για τους Ρωμαίους γύρω στο 600 π.Χ. Με την πάροδο του χρόνου, η καλλιέργεια της ελιάς επεκτάθηκε σε όλες τις μεσογειακές χώρες και το δέντρο καλλιεργείται επίσης για διακοσμητικούς σκοπούς σε κατάλληλα κλίματα (Britannica, 2023).

Η ελιά βασίζεται στην επικονίαση του ανέμου. Η καρποφορία στις ελιές μπορεί να είναι ακανόνιστη, με την εναλλασσόμενη καρποφορία να είναι κοινή σε ορισμένες περιοχές όπου δεν υπάρχουν πρακτικές άρδευσης και λίπανσης. Σε ορισμένα χρόνια, οι βαριές καλλιέργειες μπορεί να ακολουθούνται από χρόνια χωρίς άνθηση (Britannica, 2023).

Ο καρπός της ελιάς περιέχει συνήθως έναν ή δύο σπόρους μέσα στο κουκούτσι του. Οι ελιές τείνουν να φτάνουν τη μέγιστη περιεκτικότητα σε λάδι (περίπου 20-30% του νωπού βάρους) και το μέγιστο βάρος τους έξι έως οκτώ μήνες μετά την ανθοφορία. Σε αυτό το στάδιο, μαυρίζουν και μπορεί να παραμείνουν στο δέντρο για αρκετές εβδομάδες. Ενώ οι φρέσκες, μη επεξεργασμένες ελιές είναι μη βρώσιμες λόγω της πικρίας τους που προκαλείται από έναν γλυκοζίτη, αυτή η πικρία μπορεί να εξουδετερωθεί μέσω επεξεργασιών με αραιό αλκάλιο όπως αλισίβα ή με την προσθήκη αλατιού (Britannica, 2023).



Εικόνα 1.1: Τομή καρπού ελιάς (Google Images, 2023)

Το ελαιόλαδο είναι ένα σημαντικό προϊόν που προέρχεται από ελιές και κατηγοριοποιείται σε διαφορετικές ποιότητες. Το παρθένο ελαιόλαδο, που λαμβάνεται από πρώτες πιέσεις που πληρούν συγκεκριμένες προδιαγραφές, χαίρει ιδιαίτερης εκτίμησης. Το αγνό ή βρώσιμο ελαιόλαδο είναι ένα μείγμα εξευγενισμένου και παρθένου ελαιόλαδου. Το εξευγενισμένο ή εμπορικό ελαιόλαδο έχει υποστεί διεργασίες για την αφαίρεση της οξύτητας, του χρώματος και της οσμής και μπορεί να περιέχει λαμπάντε, έναν όρο που χρησιμοποιείται για το λάδι υψηλής οξύτητας που χρησιμοποιείται παραδοσιακά ως καύσιμο λαμπτήρων. Επιπλέον, υπάρχει θειούχο ελαιόλαδο, που εκχυλίζεται με διαλύτες και υποβάλλεται σε πολλαπλά στάδια εξευγενισμού (Britannica, 2023).

Η βιομηχανία ελαιολάδου έχει μεγάλη σημασία στις μεσογειακές χώρες, καθώς συμβάλει τόσο στην οικονομική ευημερία όσο και στις πολιτιστικές παραδόσεις. Η Ισπανία ηγείται παγκοσμίως ως ο μεγαλύτερος παραγωγός ελαιολάδου, ακολουθούμενη από την Ιταλία, την Ελλάδα, την Τουρκία, τη Συρία και την Τυνησία. Είναι αξιοσημείωτο ότι το ένα τρίτο της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου συγκεντρώνεται στην Ανδαλουσία, μια περιοχή στη νότια Ισπανία. Αυτό αντιπροσωπεύει σχεδόν το 80% της παραγωγής ελαιολάδου της Ισπανίας και πάνω από το 40% της ευρωπαϊκής παραγωγής, η οποία αντιπροσωπεύει συλλογικά περισσότερο από το 75% της παγκόσμιας παραγωγής λαδιού. Κατά συνέπεια, η συγκεκριμένη περιοχή αντιμετωπίζει σημαντικές προκλήσεις που σχετίζονται με τη ρύπανση που προκαλείται από τα παραπροϊόντα του ελαιοτριβείου (Roig, Cayuela, & Sanchez-Monedero, 2006).

Παρά την κυριαρχία των μεσογειακών χωρών, άλλες περιοχές όπως η Αργεντινή, η Αυστραλία και η Νότια Αφρική αναδεικνύονται σε αξιόλογους παραγωγούς λόγω της προώθησης της εντατικής καλλιέργειας ελαιόδεντρων. Αυτές οι χώρες κεφαλαιοποιούν την αυξανόμενη ζήτηση για ελαιόλαδο και τα πιθανά οικονομικά οφέλη που συνδέονται με την παραγωγή του (Roig, Cayuela, & Sanchez-Monedero, 2006).

#### *1.2.1.2 Μέθοδοι επεξεργασίας*

Η παραλαβή ελαιολάδου περιλαμβάνει διάφορες διαδικασίες, συμπεριλαμβανομένου του πλυσίματος της ελιάς, της άλεσης, του χτυπήματος και

της ίδιας της εκχύλισης, που είναι το θεμελιώδες στάδιο της όλης διαδικασίας. Η ποσότητα και τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων παραπροϊόντων εξαρτώνται από τη μέθοδο που χρησιμοποιείται. Υπάρχουν δύο βασικές μέθοδοι: η παραδοσιακή έκθλιψη, η οποία χρησιμοποιείται εδώ και αιώνες με μικρές τροποποιήσεις, και η φυγοκέντρηση, η οποία έχει κερδίσει εξέχουσα θέση στη βιομηχανία ελαιολάδου τις τελευταίες δεκαετίες. Η φυγοκέντρηση μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας είτε τριφασικό είτε διφασικό σύστημα.

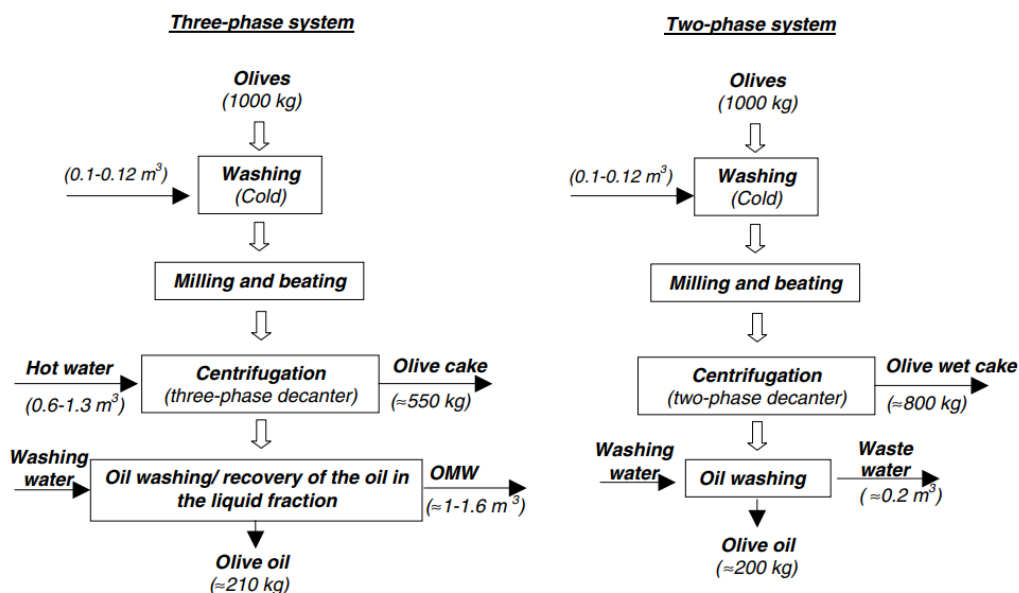
Η παραδοσιακή έκθλιψη, αν και σχετικά ξεπερασμένη, εξακολουθεί να χρησιμοποιείται από ορισμένους παραγωγούς. Μετά το πάτημα, λαμβάνεται ένα στερεό παραπροϊόν γνωστό ως ελαιοπυρήνας, μαζί με ένα γαλάκτωμα που περιέχει το ελαιόλαδο. Το γαλάκτωμα διαχωρίζεται από τα υπόλοιπα λύματα του ελαιοτριβείου μέσω απόχυσης. Το τριφασικό σύστημα φυγοκέντρησης παράγει τρία κλάσματα: στερεό (ελαιοπυρήνας), λάδι και λύματα. Ενώ αυτό το σύστημα προσφέρει πλεονεκτήματα, όπως αυτοματισμό, βελτιωμένη ποιότητα λαδιού και απόδοση χώρου, έχει επίσης μειονεκτήματα, όπως υψηλότερη κατανάλωση νερού και ενέργειας, αυξημένη παραγωγή λυμάτων και ακριβότερες εγκαταστάσεις.



*Εικόνα 1.2: Παραδοσιακός ελαιόμυλος (Agios Theodoros, n.d.)*

Τα τελευταία χρόνια, οι εξελίξεις στην τεχνολογία του ελαιοτριβείου έχουν επικεντρωθεί στη διατήρηση του νερού κατά το στάδιο της εξόρυξης. Ως αποτέλεσμα, ένα νέο σύστημα φυγοκέντρησης εισήχθη το 1991/1992, το οποίο μείωσε τα

παραπροϊόντα του ελαιοτριβείου κατά 75%. Αυτό το σύστημα κυκλοφόρησε στην αγορά ως "οικολογικό" λόγω της μειωμένης κατανάλωσης νερού και χαρακτηρίστηκε ως "διφασικό" επειδή παρήγαγε δύο κλάσματα: ένα στερεό κλάσμα (αναφέρεται με διάφορα ονόματα όπως *alperujo*, υγρός ελαιοπυρήνας ή παραπροϊόντα διφασικού ελαιοτριβείου) και ένα υγρό κλάσμα (ελαιόλαδο). Στην Ισπανία, το σύστημα δύο φάσεων αντικατέστησε γρήγορα τη μέθοδο των τριών φάσεων, οδηγώντας στη δημιουργία νέων παραπροϊόντων με ξεχωριστές φυσικοχημικές ιδιότητες και σημαντικές προκλήσεις διαχείρισης. Αυτή η μετάβαση δεν έχει γίνει εκτενώς σε άλλες χώρες, πιθανότατα λόγω των δυσκολιών που συνδέονται με τη διαχείριση των νέων παραπροϊόντων. Εκτός από την Ισπανία, μόνο η Κροατία διαθέτει σημαντικό ποσοστό συστημάτων δύο φάσεων (Roig, Cayuela, & Sanchez-Monedero, 2006).



Εικόνα 1.3: Διαγράμματα ροής τριφασικής και διφασικής επεξεργασίας ελιάς για την παραγωγή ελαιόλαδου (Roig, Cayuela, & Sanchez-Monedero, 2006)

### 1.2.1.3 Παραγόμενα παραπροϊόντα και αξιοποίηση

#### 1.2.1.3.1 Υγρά απόβλητα

Τα λύματα του ελαιοτριβείου (Olive Mill Wastewater, OMW) είναι ο κύριος ρύπος που παράγεται από τα τριφασικά συστήματα και τα παραδοσιακά ελαιοτριβεία. Αποτελούνται από το περιεχόμενο νερό του καρπού και νερό που χρησιμοποιείται σε διάφορα στάδια εξαγωγής λαδιού. Περιέχουν οργανικές ενώσεις όπως οργανικά οξέα, λιπίδια, αλκοόλες και πολυφαινόλες, οι οποίες το καθιστούν

φυτοτοξικό και επικίνδυνο για το περιβάλλον εάν δεν διαχειρίζεται σωστά, καθώς και πολύτιμους πόρους, συμπεριλαμβανομένης μιας υψηλής συγκέντρωσης οργανικής ύλης και θρεπτικών συστατικών όπως το κάλιο, τα οποία θα μπορούσαν να ανακυκλωθούν ως πιθανό λίπασμα (Roig, Cayuela, & Sanchez-Monedero, 2006).

Τα λύματα ελαιοτριβείων, που παράγονται τόσο από παραδοσιακά όσο και από τριφασικά συστήματα, έχουν ιστορικά απορριφθεί παράνομα στο έδαφος ή σε κοντινά υδάτινα σώματα. Αυτή η παρατεταμένη και εκτεταμένη απόρριψη, σε συνδυασμό με τον αυξανόμενο όγκο των απορριμμάτων, έχει προκαλέσει σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα στην περιοχή της Μεσογείου λόγω της υψηλής συγκέντρωσης οργανικής ουσίας και της φυτοτοξικότητας. Οι προσπάθειες για την αντιμετώπιση αυτών των περιβαλλοντικών επιπτώσεων οδήγησαν στην εφαρμογή στρατηγικών επεξεργασίας και διαχείρισης παραπροϊόντων. Οι λίμνες αποθήκευσης χρησιμοποιήθηκαν αρχικά για τη διευκόλυνση της φυσικής εξάτμισης των λυμάτων, αλλά πιο πρόσφατα, αναπτύχθηκαν ειδικές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Ωστόσο, αυτές οι λύσεις δεν έχουν υιοθετηθεί ευρέως στον τομέα του ελαιολάδου λόγω τεχνικών και οικονομικών προκλήσεων (Roig, Cayuela, & Sa´nchez-Monedero, 2006).

Έχουν προταθεί διάφορες επιλογές διαχείρισης για την επεξεργασία και την αξιοποίηση των λυμάτων τριφασικού ελαιοτριβείου:

- Εξάτμιση: Η εξάτμιση σε λίμνες αποθήκευσης είναι μια κοινή μέθοδος λόγω των χαμηλών επενδυτικών απαιτήσεων και των ευνοϊκών κλιματικών συνθηκών στις μεσογειακές χώρες. Ωστόσο, απαιτεί μεγάλες επιφάνειες, παράγει άσχημη οσμή και μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα όπως η διήθηση και ο πολλαπλασιασμός των εντόμων. Η διαδικασία εξάτμισης δημιουργεί λάσπη, η οποία συχνά απορρίπτεται σε χώρους υγειονομικής ταφής, αλλά μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στη γεωργία ή ως πηγή θερμότητας λόγω της περιεκτικότητάς της σε λάδι. Η ιλύς έχει κομποστοποιηθεί με επιτυχία με άλλα αγροτικά παραπροϊόντα, προσφέροντας μια φιλική προς το περιβάλλον εναλλακτική λύση για τη διάθεσή της.
- Άμεση εφαρμογή στο έδαφος: Η υψηλή συγκέντρωση θρεπτικών συστατικών, ιδιαίτερα το κάλιο, μπορεί να έχει ευεργετικά αποτελέσματα στην ευφορία του εδάφους, αλλά η υψηλή περιεκτικότητα σε μεταλλικά άλατα, το χαμηλό pH και

η παρουσία φυτοτοξικών ενώσεων, όπως οι πολυφαινόλες, μπορεί να οδηγήσουν σε μη επιθυμητή δράση.

- Φυσικοχημικές επεξεργασίες: Αυτές οι θεραπείες περιλαμβάνουν την προσθήκη χημικών ουσιών για την πήξη, την καθίζηση ή την καταστροφή διαλυμένων οργανικών ενώσεων. Ο ασβέστης και άλλες χημικές ουσίες έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μείωση της επίδρασης της ρύπανσης των λυμάτων ελαιοτριβείου. Μια άλλη τεχνολογία περιλαμβάνει την κροκίδωση οργανικής ύλης με εμπορικούς ηλεκτρολύτες, παράγοντας νερό κατάλληλο για άρδευση και ένα στερεό κλάσμα, το οποίο μπορεί να κομποστοποιηθεί με άλλα γεωργικά υποπροϊόντα.
- Βιοτεχνολογικοί μετασχηματισμοί:
  - Μικροβιολογικές επεξεργασίες: Τα απόβλητα έχουν υποβληθεί σε μικροβιολογικές επεξεργασίες για την παραγωγή βιοπολυμερών και την αποδόμηση των φαινολικών ενώσεων που είναι υπεύθυνες για τη φυτοτοξικότητα. Ορισμένοι μικροοργανισμοί έχουν δοκιμαστεί για την ικανότητά τους να αποικοδομούν φαινολικές ενώσεις.
  - Κομποστοποίηση: Η κομποστοποίηση λυμάτων ελαιοτριβείου με λιγνοκυτταρινικά απόβλητα, όπως το άχυρο σίτου, μπορεί να το μετατρέψει σε λίπασμα με υψηλή ύγρανση και χωρίς φυτοτοξικές επιδράσεις.
  - Αναερόβια χώνευση: Η αναερόβια χώνευση στοχεύει στην παραγωγή βιοαερίου και την επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων για άρδευση. Ωστόσο, οι φαινολικές ενώσεις και τα οργανικά οξέα μπορούν να αναστείλουν τα μεθανογόνα βακτήρια, απαιτώντας προκατεργασία για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ενώσεων.
  - Παραλαβή λειτουργικών ενώσεων: Τα λύματα ελαιοτριβείου περιέχουν πολύτιμες ενώσεις, όπως αντιοξειδωτικά και φαινόλες, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη φαρμακευτική και καλλυντική βιομηχανία.

#### 1.2.1.3.2 Στερεά παραπροϊόντα

Ο ελαιοπυρήνας είναι ένα ετερογενές υλικό που παραμένει αφού αφαιρεθεί το μεγαλύτερο μέρος του λαδιού από την πάστα της ελιάς. Περιέχει σημαντική

ποσότητα υγρασίας και λαδιού. Περίπου 35 kg έως 40 kg ελαιοπυρήνα παράγονται ανά 100 kg ελιών, ανάλογα με την τεχνολογία εκχύλισης που χρησιμοποιείται (Schmidt, Prestes, Augusti, & Moreira, 2023).

Τα παραπροϊόντα της βιομηχανίας ελαιόλαδου, συμπεριλαμβανομένου του ελαιοπυρήνα, περιέχουν φυτοτοξικά συστατικά που προκύπτουν από την αποδόμηση φαινολικών ενώσεων από μικροοργανισμούς. Επομένως, η άμεση απελευθέρωση του στο περιβάλλον δεν ενδείκνυται λόγω των επιβλαβών επιπτώσεων του. Η δυσάρεστη οσμή και η κολλώδης υφή καθιστούν δύσκολο τον χειρισμό και τη μεταφορά τους. Η χρήση αυτών των παραπροϊόντων αναγνωρίζεται ολοένα και περισσότερο ως μέσο για τη δημιουργία θέσεων εργασίας, την κερδοφορία και την περιβαλλοντική βιωσιμότητα (Schmidt, Prestes, Augusti, & Moreira, 2023).



Εικόνα 1.4: Στερεά παραπροϊόντα παραγωγής ελαιόλαδου (a) ελαιοπυρήνας από διφασική επεξεργασία (υγρός), (b) ελαιοπυρήνας από τριφασική επεξεργασία, (c) φύλλα ελιάς, (d) κλαδιά (Maragkaki, και συν., 2016)

Ο ελαιοπυρήνας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε εγκαταστάσεις βιομάζας ή σε συστήματα θέρμανσης σπιτιού. Ωστόσο, η χρήση του ως ανανεώσιμο καύσιμο μπορεί να απελευθερώσει επιβλαβή σωματίδια



και ενώσεις όπως αρωματικές ενώσεις (βενζόλιο, τολουόλιο και φαινόλη), θείο, διοξίνες και φουράνια, που είναι επιβλαβή για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Χρησιμοποιείται επίσης σε ζωοτροφές, αλλά η χαμηλή ποσότητα διαθέσιμης πρωτεΐνης και η υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά μπορεί να μειώσουν τη συνολική πρόσληψη τροφής. Ως εκ τούτου, συνιστάται ο περιορισμός των συμπληρωμάτων στο 10% της δίαιτας. Επιπλέον, η ενσωμάτωση του ως συμπληρώματος διατροφής για μηρυκαστικά έχει δείξει θετικά αποτελέσματα στις θρεπτικές ιδιότητες του γάλακτος (Schmidt, Prestes, Augusti, & Moreira, 2023).

Μια άλλη πιθανή χρήση του ελαιοπυρήνα είναι ως εδαφοβελτιωτικό. Έχει βρεθεί ότι δεν έχει τοξικές επιδράσεις στην απόδοση των φυτών και μπορεί να αυξήσει τη διαθεσιμότητα καλίου στο έδαφος, μειώνοντας την ανάγκη για επιπλέον λίπασμα και το κόστος καλλιέργειας στους ελαιώνες (Schmidt, Prestes, Augusti, & Moreira, 2023).

Ο ελαιοπυρήνας περιέχει ένα σύνθετο μείγμα οργανικών και ανόργανων ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων των φαινολικών ενώσεων. Υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη μελέτη της εξαγωγής και της εφαρμογής λειτουργικών ενώσεων από αυτό το υλικό στη βιομηχανία τροφίμων, όμως η χρήση του ως πηγής λειτουργικών ενώσεων σε προϊόντα διατροφής πρέπει να συνοδεύεται από μελέτες σχετικά με τις βιολογικές επιδράσεις του και τις εκτιμήσεις για την ασφάλεια των τροφίμων (Schmidt, Prestes, Augusti, & Moreira, 2023).

Παραδοσιακά, ο ελαιοπυρήνας που προκύπτει από την τριφασική επεξεργασία της ελιάς υποβάλλεται σε δευτερογενή εκχύλιση λαδιού με τη χρήση οργανικών διαλυτών μετά την ξήρανση. Ωστόσο, η επεξεργασία των απορριμμάτων του ελαιοτριβείου δύο φάσεων με παρόμοιο τρόπο αποδείχθηκε πρόκληση λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε υγρασία και υδατάνθρακες. Η κολλώδης φύση των νέων απορριμμάτων προκάλεσε συσσώρευση στους τοίχους του κλιβάνου και εγκυμονούσε κίνδυνο εκρήξεων. Επιπλέον, η διαδικασία ξήρανσης απαιτούσε σημαντική ενέργεια, αυξάνοντας σημαντικά το κόστος, ενώ οι υψηλότερες θερμοκρασίες που απαιτούνται για την ξήρανση των απορριμμάτων του ελαιοτριβείου δύο φάσεων σε σύγκριση με το συμβατικό φλοιό ελιάς θα μπορούσαν

ενδεχομένως να αλλάξουν τη σύνθεση του υλικού και να μειώσουν την ποιότητα του λαδιού (Roig, Cayuela, & Sanchez-Monedero, 2006).

Τα παραπροϊόντα ελαιοτριβείων δύο φάσεων (Two Phase Olive Mill Waste, TPOMW) είναι στερεά, έχουν έντονη μυρωδιά και υφή ζύμης, καθιστώντας τη διαχείριση και τη μεταφορά του δύσκολη. Η επεξεργασία τους περιπλέκεται περαιτέρω λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε υγρασία, 65%. Εμφανίζουν ελαφρώς όξινο pH, υψηλή συγκέντρωση οργανικού φορτίου (κυρίως ίνες) και είναι ιδιαίτερα πλούσιο σε κάλιο. Περιέχει επίσης πολύτιμες ενώσεις που έχει βρεθεί ότι έχουν προστατευτικές επιδράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό (Roig, Cayuela, & Sanchez-Monedero, 2006).

Το στερεό παραπροϊόν της εκχύλισης λαδιού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ανάκτηση ενέργειας μέσω καύσης, καθώς έχει σχετικά υψηλή θερμογόνο δύναμη. Ωστόσο, το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας που λαμβάνεται από την καύση χρησιμοποιείται για την ξήρανση του νωπού υλικού, με αποτέλεσμα τη χαμηλή συνολική ανάκτηση ενέργειας. Η άμεση εφαρμογή του στερεού στο έδαφος έχει εξεταστεί λόγω της υψηλής συγκέντρωσης καλίου του, όμως η χρήση του μπορεί να προκαλέσει διατροφικές ανισορροπίες λόγω της υψηλής αναλογίας άνθρακα προς άζωτο (C/N), επηρεάζοντας τον κύκλο του αζώτου στο έδαφος. Ορισμένες μελέτες προτείνουν την προσθήκη αζωτούχων λιπασμάτων μαζί με το παραπροϊόν για να μετριαστούν αυτές οι ανισορροπίες (Roig, Cayuela, & Sanchez-Monedero, 2006).

Έχουν διερευνηθεί βιοτεχνολογικοί μετασχηματισμοί όπως η αναερόβια χώνευση και η ζύμωση σε στερεά κατάσταση. Η αναερόβια χώνευση μπορεί να παράγει βιοαέριο (ένα μείγμα μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα) και μερικώς σταθεροποιημένη οργανική ύλη. Η ζύμωση σε στερεά κατάσταση μπορεί να βελτιώσει τις θρεπτικές ιδιότητες του υλικού, αυξάνοντας το ποσοστό πρωτεΐνης και καθιστώντας το κατάλληλο ως ζωοτροφή. Ταυτόχρονα, έχει μελετηθεί η κομποστοποίηση του στερεού παραπροϊόντος με άλλα γεωργικά απόβλητα. Κατάλληλοι παράγοντες διόγκωσης όπως άχυρο, απορρίμματα βαμβακιού ή πριονίδι αναμιγνύονται με αυτά πριν από την κομποστοποίηση. Το τελικό προϊόν τυπικά παρουσιάζει καλή ύγρανση, χωρίς φυτοτοξικές επιδράσεις και σημαντική περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά σε μεταλλικά στοιχεία. Η κομποστοποίηση

προσφέρει μια στρατηγική χαμηλού κόστους για την ανακύκλωση των υποπροϊόντων του ελαιολάδου και αντιπροσωπεύει μια εναλλακτική λύση στην καύση (Roig, Cayuela, & Sanchez-Monedero, 2006).

Το στερεό παραπροϊόν έχει επίσης διερευνηθεί για την παραλαβή χρήσιμων συστατικών. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα χαμηλού κόστους για την παραγωγή πηκτινών, οι οποίες είναι φυσικά υδροκολλοειδή με διάφορες εφαρμογές στη βιομηχανία τροφίμων. Επιπλέον, είναι μια πλούσια πηγή φαινολών, συμπεριλαμβανομένης της υδροξυτυροσόλης, της τυροσόλης, της ελευρωπαϊνης και του καφεϊκού οξέος, οι οποίες διαθέτουν αντιοξειδωτική, καρδιοπροστατευτική, αντιμικροβιακή, αντιυπερτασική και αντικαρκινογόνο δράση (Roig, Cayuela, & Sanchez-Monedero, 2006).

Άλλες επιλογές αξιοποίησης περιλαμβάνουν τη χρήση τους ως ροφητικού υλικού για την επεξεργασία υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα και την εφαρμογή του σε γεωργικά εδάφη για την ενίσχυση της ρόφησης ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων, μειώνοντας τους κινδύνους βιοαποδόμησης και έκπλυσης. Το παραπροϊόν έχει επίσης αναμιχθεί με θερμοπλαστικά πολυμερή για την παραγωγή νέων υλικών για την κατασκευή δοχείων (Roig, Cayuela, & Sanchez-Monedero, 2006).

#### *1.2.1.4 Σύσταση ελαιοπυρήνα και βιοδραστικά συστατικά*

Ο ελαιοπυρήνας, το υπόλειμμα της διαδικασίας εξαγωγής του ελαιολάδου, είναι μια παχιά λάσπη που αποτελείται από διάφορα συστατικά. Ο πολτός αποτελεί περίπου το 70-90% του συνολικού βάρους της ελιάς, ακολουθούμενος από το κουκούτσι (9-27%) και το σπόρο (2-3%). Η περιεκτικότητα σε υγρασία του πυρήνα εξαρτάται από τη γραμμή παραγωγής, με τους πυρήνες δύο φάσεων να έχουν περίπου 70% υγρασία και τους τριφασικούς πυρήνες να έχουν περίπου 45% υγρασία. Εκτός από νερό, ο ελαιοπυρήνας περιέχει υδατάνθρακες, λιπίδια (υπόλοιπο λάδι), φαινόλες και ανόργανες ενώσεις. Η σύνθεσή του περιλαμβάνει περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη 2,6 g/100 g νωπού βάρους και περιεκτικότητα σε τέφρα 0,7 g/100 g νωπού βάρους. Η συνολική περιεκτικότητα σε λίπος του ελαιοπυρήνα είναι 2 g/100 g νωπού βάρους, και αυτό το υπόλοιπο λάδι μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία τροφίμων ή καλλυντικών. Το pH του κυμαίνεται από 4,8 έως 5,2 (Schmidt, Prestes,

Augusti, & Moreira, 2023; Skaltsounis, Argyropoulou, Aligiannis, & Xynos , 2015; Nunes, et al., 2018).

Ο ελαιοπυρήνας αποτελεί πηγή πηκτικών πολυσακχαρίτων λόγω της πολυσακχαριτικής του σύστασης. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοαιθανόλης, βιοαερίου και μεθανίου. Τα κουκούτσια ελιάς που λαμβάνονται από πυρήνες μπορούν να υποστούν επεξεργασία για τη λήψη ενεργού άνθρακα και τα συστήματα λεβήτων βιομάζας μπορούν να τα χρησιμοποιήσουν ως πηγή καυσίμου για την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας (Skaltsounis, Argyropoulou, Aligiannis, & Xynos , 2015).

Οι βιταμίνες E του ελαιοπυρήνα απαρτίζονται κυρίως από α-τοκοφερόλη, με δευτερεύοντα συστατικά που περιλαμβάνουν α-τοκοτριενόλη, γ-τοκοφερόλη και β-τοκοφερόλη. Η σύσταση λιπαρών οξέων του ελαιοπυρήνα περιλαμβάνει κορεσμένα, μονοακόρεστα και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα. Το κυρίαρχο λιπαρό οξύ είναι το ελαϊκό οξύ, ακολουθούμενο από το παλμιτικό, το λινολεϊκό και το στεατικό οξύ (Nunes, et al., 2018).

Οι περισσότερες από τις φαινολικές ενώσεις της ελιάς (98%) παραμένουν στον ελαιοπυρήνα μετά την επεξεργασία του λαδιού, καθιστώντας τον ένα παραπροϊόν με σημαντική αξία. Τόσο λιπόφιλες όσο και υδρόφιλες ενώσεις απαρτίζουν το ολικό φαινολικό φορτίο του ελαιοπυρήνα, με την μέση προς υψηλή περιεχόμενη υγρασία του υλικού διευκολύνει τη παραλαβή τους κατά τα διάφορα στάδια της επεξεργασίας του ελαιόλαδου. Ο ελαιοπυρήνας περιέχει υδροξυτυροσόλη, τυροσόλη, σεκοϊριδοειδείς ενώσεις, φλαβονοειδή, λιγνάνες και φαινολικά οξέα. Τα κύρια φαινολικά οξέα που απαντώνται είναι η υδροξυτυροσόλη, ακολουθούμενη από την τυροσόλη, την ελευρωπαΐνη, το π-κουμαρικό οξύ και το βανιλικό οξύ. Άλλες δευτερεύουσες ενώσεις περιλαμβάνουν βερμπασκοσίδη, κινναμωμικό οξύ, καφεϊκό οξύ, φερουλικό οξύ, γαλλικό οξύ, συριγγικό οξύ, σιναπικό οξύ, υδροξυτυροσόλη-10-b-γλυκοσίδη, ομοβανιλικό οξύ και σεκοϊριδοειδή όπως η δεμεθυλολευρωπεΐνη, η λιγκστροσίδη, η 11-μεθυλολεοσίδη και. Φλαβονοειδή όπως λουτεολίνη, λουτεολίνη 7-O-γλυκοσίδη, λουτεολίνη-4-O-γλυκοσίδη, λουτεολίνη-7-O-ρουτινοσίδη, ρουτίνη, εσπεριδίνη, κερκετίνη, απιγενίνη, 7-O-γλυκοσίδη απιγενίνη, 3-O-ρουτινοσίδη κυανιδίνης και, κυανιδίνη 3-O-γλυκοσίδιο είναι επίσης παρόντα. Τέλος, περιέχονται

σκουαλένιο, τοκοφερόλη, φωσφολιπίδια και στερόλες (Nunes, et al., 2018; Schmidt, Prestes, Augusti, & Moreira, 2023; Skaltsounis, Argyropoulou, Aligiannis, & Xynos, 2015).

Η αφθονία των φαινολικών ενώσεων στον ελαιοπυρήνα τον καθιστά ιδιαίτερα σημαντικό για τη βιομηχανία τροφίμων και τις πιθανές ευεργετικές του ιδιότητες για την υγεία. Η ελευρωπαΐνη, η υδροξυτυροσόλη και η τυροσόλη, μεταξύ όλων των φαινολικών ενώσεων που υπάρχουν στο υλικό, είναι αξιοσημείωτες λόγω των αντιοξειδωτικών ιδιοτήτων, της πρόληψης καρδιαγγειακών παθήσεων, των αντιδιαβητικών ιδιοτήτων, της αντικαρκινικής δράσης, των νευροπροστατευτικών και υπολιπιδαιμικών επιδράσεων (Nunes, et al., 2018; Schmidt, Prestes, Augusti, & Moreira, 2023).

#### *1.2.1.5 Φαινολικές ενώσεις*
















Οι φαινολικές ενώσεις είναι μια ομάδα φυτικών ενώσεων με για τα πιθανά οφέλη για την υγεία και την ικανότητά τους να αντικαθιστούν τα συνθετικά συντηρητικά στα τρόφιμα. Δομικά, οι φαινολικές ενώσεις μοιράζονται ένα κοινό χαρακτηριστικό τουλάχιστον ενός αρωματικού δακτυλίου με μία ή περισσότερες υδροξυλομάδες. Τα υπολείμματα φρούτων και λαχανικών περιέχουν συχνά υψηλότερες συγκεντρώσεις πολυφαινολών σε σύγκριση με τα βρώσιμα μέρη και αυτές οι ενώσεις διαθέτουν ισχυρές αντιοξειδωτικές ιδιότητες, προστατεύοντας από την καταστροφή των κυττάρων και το οξειδωτικό στρες (Plais, Fiorino, Polo, Filannino, & Di Cagno, 2020; Sagar, Pareek, Sharma, Yahia, & Lobo, 2018).

Τα **φαινολικά οξέα**, συμπεριλαμβανομένων των υδροξυβενζοϊκών οξέων και των υδροξυκινναμωμικών οξέων, είναι εξέχουσες φαινολικές ενώσεις που βρίσκονται στα φρούτα και τα λαχανικά. Τα υδροξυκινναμωμικά οξέα, όπως το καφεϊκό, το φερουλικό, το π-κουμαρικό και το σιναπικό οξύ, είναι πιο άφθονα, ενώ τα υδροξυβενζοϊκά οξέα είναι τυπικά παρόντα με τη μορφή γλυκοζιδίων. Τα φαινολικά οξέα έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον για τα οφέλη τους για την υγεία σε χρόνιες εκφυλιστικές ασθένειες και την επίδρασή τους στα αισθητήρια χαρακτηριστικά των φυτικών τροφίμων (Plais, Fiorino, Polo, Filannino, & Di Cagno, 2020).

Τα **φλαβονοειδή**, μια άλλη κατηγορία φαινολικών ενώσεων, έχουν έναν σκελετό 15 άνθρακα που αποτελείται από δύο αρωματικούς δακτυλίους που συνδέονται με μια αλυσίδα τριών ατόμων άνθρακα. Διάφορες υποκατηγορίες φλαβονοειδών, συμπεριλαμβανομένων των φλαβονολών, των φλαβονών, των φλαβανονών, των ισοφλαβονών, των φλαβονολών και των ανθοκυανινών, μπορούν να βρεθούν στα φρούτα και τα λαχανικά. Τα φλαβονοειδή επιδεικνύουν αντιμικροβιακή δράση και ισχυρές αντιοξειδωτικές ιδιότητες, καθιστώντας τα αποτελεσματικά στη μείωση του οξειδωτικού στρες και δρώντας ως σβηστής υδρογόνου (Tlais, Fiorino, Polo, Filannino, & Di Cagno, 2020).

Οι **τανίνες**, υδατοδιαλυτές φαινολικές ουσίες, έχουν την ικανότητα να αλληλεπιδρούν με πρωτεΐνες και να σχηματίζουν αδιάλυτα ιζήματα. Μπορούν να χωριστούν σε γαλλοτανίνες, ελλαγιτανίνες, σύνθετες τανίνες και συμπυκνωμένες τανίνες. Οι συμπυκνωμένες τανίνες, όπως η επικατεχίνη και η κατεχίνη, είναι καλά μελετημένες ενώσεις αυτής της ομάδας. Ενώ οι τανίνες μπορεί να έχουν αντιθρεπτικά αποτελέσματα, παρουσιάζουν επίσης αντιοξειδωτική δράση και αντιμικροβιακές ιδιότητες αναστέλλοντας τις ενζυμικές δραστηριότητες και επηρεάζοντας τις πρωτεΐνες της μεμβράνης (Tlais, Fiorino, Polo, Filannino, & Di Cagno, 2020).

Πίνακας 1.1: Βασικές δομές φαινολικών ενώσεων ανά κατηγορία (García-Salas, Morales-Soto, Carretero, & Fernández-Gutiérrez, 2010)

Carbon numbers	Class	Basic structure	Sources
C <sub>6</sub>	Simple phenols		
	Benzoquinones		
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	Benzoic acid		Cranberry, cereals
C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub>	Acetophenones		Apple, apricot, banana, cauliflower
	Phenylacetic acid		
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	Cinnamic acid		Carrot, citrus, tomato, spinach, peaches, cereal, pears, eggplant
	Phenylpropene		
	Coumarins		
	Chromones		Carrot, celery, citrus, parsley
C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub>	Naphthoquinones		
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	Xanthones		Mango, Mangosteen
C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	Stilbenes		Grapes
	Anthraquinones		Widely distributed
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	Flavonoids		
(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Lignans, neolignans		Sesame, rye, wheat, flax
(C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> ) <sub>n</sub>	Hydrolysable tannins	Heterogeneous polymer composed of phenolic acids and simple sugars	Pomegranate, raspberry
(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	Lignins	Highly crosslinked aromatic polymer	

Έχουν επισημανθεί τα διάφορα πλεονεκτήματα των φαινολικών ενώσεων, ιδιαίτερα τον ρόλο τους ως αντιγηραντικών, αντιφλεγμονωδών, αντιοξειδωτικών και αντιπολλαπλασιαστικών παραγόντων.

Οι πολυφαινόλες, συμπεριλαμβανομένων των φλαβονοειδών, των φαινολικών οξέων και των τανινών, διαθέτουν σημαντική ιδιότητα να αναστέλλουν βασικά ένζυμα όπως η α-γλυκοσιδάση και η α-αμυλάση, τα οποία είναι υπεύθυνα για τη διάσπαση των διατροφικών υδατανθράκων σε γλυκόζη. Η πρόσληψη φυτικών πολυφαινολών και προϊόντων πλούσιων σε πολυφαινόλες μέσω της διατροφής έχει αποδειχθεί ότι ρυθμίζει τον μεταβολισμό των υδατανθράκων και των λιπιδίων. Μπορούν να βοηθήσουν στην άμβλυση παθήσεων όπως η υπεργλυκαιμία, η δυσλιπιδαιμία και η αντίσταση στην ινσουλίνη. Επιπλέον, βελτιώνουν τη λειτουργία των β-κυττάρων στο πάγκρεας, διεγείρουν την έκκριση ινσουλίνης, ενισχύουν το

μεταβολισμό του λιπώδους ιστού και ανακουφίζουν από το οξειδωτικό στρες, τις ευαίσθητες στο στρες μονοπάτια σηματοδότησης και τις φλεγμονώδεις διεργασίες. Η κατανάλωση πολυφαινολικών ενώσεων παρουσιάζει επίσης δυνατότητες στην πρόληψη της ανάπτυξης μακροχρόνιων επιπλοκών που σχετίζονται με τον διαβήτη, συμπεριλαμβανομένων των καρδιαγγειακών παθήσεων, της νευροπάθειας, της νεφροπάθειας και της αμφιβληστροειδοπάθειας (Lin, et al., 2016).

## 1.2.2 Βιομηχανία τομάτας

### 1.2.2.1 Η τομάτα

Η τομάτα, επιστημονικά γνωστή ως *Solanum lycopersicum*, είναι ένα ανθοφόρο φυτό. Καλλιεργείται εκτενώς για τους βρώσιμους καρπούς του. Αν και χαρακτηρίζονται ως λαχανικό για διατροφικούς σκοπούς, οι τομάτες είναι μια πλούσια πηγή βιταμίνης C και λυκοπενίου. Οι καρποί καταναλώνονται συνήθως ωμοί σε σαλάτες, μαγειρεμένοι ως λαχανικά ή ως υλικά σε άλλα γεύματα. Επιπλέον, ένα σημαντικό μέρος της παγκόσμιας καλλιέργειας τομάτας μεταποιείται σε προϊόντα όπως κονσερβοποιημένες ή αποξηραμένες τομάτες, χυμός τομάτας, κέτσαπ, πολτός και πάστα. Τα φύλλα της τομάτας περιέχουν την ουσία σολανίνη, η οποία τα καθιστά δηλητηριώδη και ακατάλληλα για κατανάλωση (Britannica, 2023).



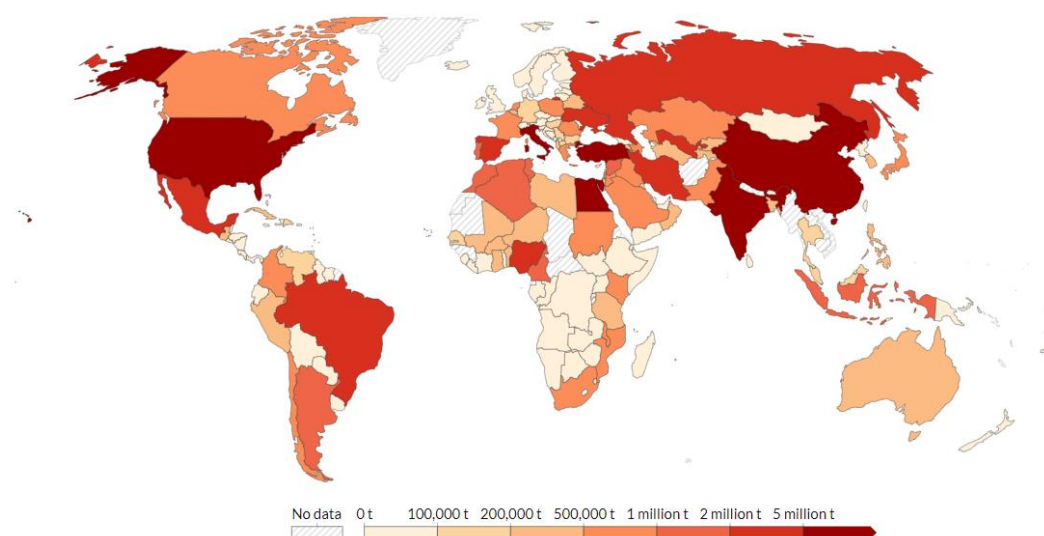
Εικόνα 1.5: Καρπός και τομή τομάτας (Google Images, n.d.)

Οι καρποί ποικίλλουν σε διάμετρο από 1,5 έως 7,5 cm. Ενώ το κόκκινο και το κίτρινο είναι τα πιο κοινά χρώματα, υπάρχουν επίσης διαθέσιμες πράσινες και μωβ ποικιλίες. Το σχήμα της τομάτας κυμαίνεται από σχεδόν σφαιρικό έως οβάλ, επίμηκες ή ακόμα και σε σχήμα αχλαδιού. Κάθε φρούτο περιέχει τουλάχιστον δύο



μικρά τμήματα γεμάτα σπόρους που περιβάλλονται από πολτό σαν ζελέ (Britannica, 2023).

Τα φυτά τομάτας ευδοκούν σε ζεστό κλίμα και χρειάζονται άφθονο ήλιο. Σε ψυχρότερα κλίματα, καλλιεργούνται κυρίως σε θερμοκήπια. Η ευκολία της καλλιέργειας της τομάτας σε θερμοκήπια επιτρέπει την παραγωγή παγκοσμίως, και όχι μόνο στις χώρες με εύκρατο κλίμα. Στους μεγαλύτερους παραγωγούς παγκοσμίως συγκαταλέγονται οι ΗΠΑ, η Κίνα, η Ινδία, η Τουρκία και η Ιταλία. Σε ευρωπαϊκό επίπεδο, η Ιταλία ηγείται στον τομέα, ακολουθούμενη από την Ισπανία, την Πορτογαλία και την Ελλάδα. Το 2022 15,5 εκατ. τόνοι παρήχθησαν εντός της Ευρώπης, με τους 9 εξ αυτών να αποτελεί προϊόντα επεξεργασίας τομάτας. Η Ελλάδα είχε συνολική παραγωγή περίπου 800.000 κιλών, εκ των οποίων τα περισσότερα προωθήθηκαν στην αγορά για κατανάλωση ως νωποί καρποί, χωρίς να υποστούν επεξεργασία (European Commission, 2023).



Εικόνα 1.6: Χάρτης της συγκέντρωσης της παγκόσμιας παραγωγής τομάτας και προϊόντων τομάτας το 2021 (Tomato Production [Map], n.d.)

#### 1.2.2.2 Μέθοδοι επεξεργασίας τομάτας

Η προεπεξεργασία της πρώτης ύλης στη βιομηχανία επεξεργασίας τομάτας περιλαμβάνει διάφορα στάδια για τη διασφάλιση της ποιότητας και της καταλληλότητας της τομάτας για περαιτέρω επεξεργασία.

#### **Ταξινόμηση**

Η ταξινόμηση είναι το αρχικό βήμα στη διαδικασία προεπεξεργασίας. Περιλαμβάνει την αξιολόγηση των τοματών με βάση διάφορα κριτήρια, συμπεριλαμβανομένου του χρώματος των καρπών, της περιεκτικότητας σε διαλυτά στερεά, του pH, της περιεκτικότητας σε άγουρα φρούτα και της παρουσίας ελαττωμάτων ή μη βρώσιμων τμημάτων και ξένων υλικών όπως στελέχη, φύλλα, κουκούτσια, χώμα και σκουπίδια. Η ταξινόμηση μπορεί να γίνει με το χέρι ή με τη χρήση ηλεκτρονικών διαλογέων χρωμάτων. Είναι σημαντικό να βρεθεί μια ισορροπία μεταξύ της εξάλειψης των ελαττωματικών φρούτων και της αποφυγής της υπερβολικής διαλογής, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια κέρδους ή στην ανάγκη επαναδιαλογής.

- Ξηρά ταξινόμηση: Η ξηρή διαλογή είναι η πρώτη μονάδα επεξεργασίας τομάτας για μεταποίηση. Ο σκοπός είναι να αφαιρεθούν άλλα υλικά εκτός από τις τομάτες και τα ελαττωματικά φρούτα. Ένας μεταφορικός ιμάντας χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό ξένων υλικών προσκολλημένων στις τομάτες.
- Κατάταξη μεγέθους: Δεδομένου ότι οι ποικιλίες τομάτας μπορεί να ποικίλλουν σε μέγεθος, χρησιμοποιείται εξοπλισμός ταξινόμησης μεγέθους για να εξασφαλιστεί ομοιομορφία. Συνήθως χρησιμοποιούνται γκρέιντερ αποκλίνουσας ζώνης ή τύμπανα με φύλλα τριφυλλίου με διάφορα μεγέθη οπών.
- Τελική ταξινόμηση και κοπή: Κατά τη διάρκεια του τελικού σταδίου διαλογής και κοπής, αφαιρούνται τα άχρωμα και ελαττωματικά φρούτα ή μέρη όπως σάπιες περιοχές, τμήματα μούχλας ή έντομα. Μόνο οι μεγάλες, τέλειες τομάτες αποστέλλονται για περαιτέρω επεξεργασία, ενώ παραμορφωμένες ή μικρές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για πολτοποίηση. Η ταξινόμηση βοηθά να διασφαλιστεί ότι κάθε είδος φρούτου χρησιμοποιείται κατάλληλα ανάλογα με την κατάσταση και την ποιότητά του.

### **Αποφλοιώση**

Η αποφλοιώση είναι ένα κρίσιμο στάδιο που επηρεάζει την ποιότητα, τη γεύση και τη θρεπτική αξία των τελικών προϊόντων τομάτας, καθώς και την

κατανάλωση ενέργειας και νερού. Δύο συνήθεις μέθοδοι για αποφλοιώση της τομάτας είναι η αποφλοιώση στον ατμό και η αποφλοιώση με αλυσίβα.

- Αποφλοιώση στον ατμό: Στο ξεφλούδισμα με ατμό, οι τομάτες εκτίθενται σε ατμό σε ένα θάλαμο για να ζεματιστούν. Ο ατμός χαλαρώνει τη φλούδα χωρίς να υπερθερμαίνει ή να μαλακώνει τα φρούτα. Η διάρκεια και η θερμοκρασία της έκθεσης στον ατμό εξαρτώνται από παράγοντες όπως το μέγεθος, η ποικιλία και η ωρίμανση του καρπού. Μετά το ζεμάτισμα, οι τομάτες ψεκάζονται με κρύο νερό για να σπάσει η φλούδα.
- Αποφλοιώση με αλυσίβα: Η αποφλοιώση της αλυσίβας περιλαμβάνει τη βύθιση των τοματών σε διάλυμα ζεστού νερού υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) ή τον ψεκάσμό τους με αλυσίβα. Η συγκέντρωση του NaOH κυμαίνεται από 16% έως 20% ανάλογα με τη θερμοκρασία και την προσθήκη διαβρεκτικών παραγόντων. Οι παράγοντες διαβροχής συμβάλλουν στη βελτίωση της αποτελεσματικότητας απολέπισης και στη μείωση της χρήσης νερού. Μετά την επεξεργασία με αλυσίβα, οι τομάτες στραγγίζονται, πλένονται για να απομακρυνθεί η περίσσεια αλυσίβας και προετοιμάζονται για περαιτέρω επεξεργασία.

Άλλες μέθοδοι αποφλοιώσης, συμπεριλαμβανομένης της χρήσης υπέρυθρης ακτινοβολίας, έχουν επίσης προταθεί, αλλά δεν χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία. Επιπλέον, μετά την αποφλοιώση, οι ελαττωματικές ή μη αποφλοιωμένες τομάτες υποβάλλονται σε χειροκίνητη και οπτική διαλογή για να αφαιρεθούν από περαιτέρω επεξεργασία. Οι καθαρισμένες τομάτες μπορούν να τεμαχιστούν σε κύβους και να αναμειχθούν με χυμό τομάτας, ενώ οι άθικτες αποφλοιωμένες τομάτες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή κονσέρβας ολόκληρων αποφλοιωμένων τοματών.

Για τα επεξεργασμένα και κονσερβοποιημένα προϊόντα τομάτας είναι απαραίτητο να προηγηθεί πλύσιμο με έναν συνδυασμό διαδικασιών εμποτισμού και ψεκάσμου για να διασφαλιστεί ότι κάθε μέρος της επιφάνειας της τομάτας έχει καθαριστεί. Η διαδικασία εμποτισμού διαρκεί τυπικά για 3 έως 5 λεπτά σε θερμοκρασία 54°C. Η ανάγκη για μούλιασμα εξαρτάται από τον τύπο του εδάφους και την ποσότητα της βροχής στην οποία εκτέθηκαν οι τομάτες κατά την ανάπτυξη.

Σύμφωνα με τα πρότυπα ποιότητας, οι τομάτες με βάση στελέχους διαμέτρου μεγαλύτερης των 6 mm απαιτούν αφαίρεση του πυρήνα. Η αποπυρήνωση μπορεί να γίνει χειροκίνητα ή με χρήση μηχανημάτων, που είναι πιο οικονομική και έχει ως αποτέλεσμα λιγότερα απόβλητα (Gould, 1991; Liadais, Katsouli, Chanioti, Giannou, & Tzia, 2021).

### ***Κονσερβοποιημένες ολόκληρες ή τεμαχισμένες τομάτες***

Για αυτό το προϊόν χρησιμοποιούνται μόνο οι αποφλοιωμένες τομάτες που έχουν έντονο, ομοιόμορφο χρώμα και δεν παρουσιάζουν ελαττώματα. Συσκευάζονται σε καθαρές κονσέρβες μαζί με χυμό τομάτας που έχει προκύψει από τα στάδια επεξεργασίας άλλου προϊόντος της ίδια ποικιλίας. Για να διατηρηθεί η σφριγηλότητα του προϊόντος, που έχει την τάση να μαλακώνει κατά την επεξεργασία, μπορούν να προστεθούν άλατα ασβεστίου. Εάν κριθεί απαραίτητο, προστίθενται βρώσιμα οργανικά οξέα για την μείωση του pH, ώστε να αποφευχθούν φαινόμενα αλλοίωσης (Gould, 1991; Liadais, Katsouli, Chanioti, Giannou, & Tzia, 2021).

### ***Τοματοπολτός***

Σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών, ως τοματοπολτός ορίζεται «το προϊόν που παρασκευάζεται με συμπύκνωση του σαρκώδους χυμού των νωπών καρπών της τομάτας, με αποβολή μέρους του νερού αυτών». Η περιεκτικότητα σε στερεά εξαρτάται από τον βαθμό συμπύκνωσης του πολτού και κυμαίνεται από 8%-20%. (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης, 2018; Gould, 1991; Liadais, Katsouli, Chanioti, Giannou, & Tzia, 2021).

Ο πολτός τομάτας μπορεί να παρασκευαστεί από ολόκληρες τομάτες ή παραπροϊόντα τομάτας, όπως φλούδες και πυρήνες από κονσερβοποίηση τομάτας ή μερικώς εκχυλισμένες τομάτες από γραμμή παραγωγής χυμού τομάτας.

Η παραγωγή του πολτού τομάτας ξεκινά με το πλύσιμο, τη διαλογή και το καθάρισμα των τοματών για να αφαιρεθούν τυχόν ορατά ελαττώματα. Υπάρχουν δύο μέθοδοι παραγωγής από ολόκληρες τομάτες, θερμή και ψυχρή. Στην ψυχρή επεξεργασία, οι τομάτες μεταφέρονται απευθείας σε έναν κυκλώνα για εκχύλιση σε θερμοκρασίες κάτω των 66°C. Κατά την θερμή επεξεργασία, οι τομάτες ψιλοκόβονται

ή θρυμματίζονται, προθερμαίνονται και στη συνέχεια οδηγούνται σε έναν κυκλώνα για εκχύλιση σε θερμοκρασίες τυπικά πάνω από 77°C. Ο εξαγόμενος χυμός από τις δύο διεργασίες συλλέγεται σε δεξαμενή για περαιτέρω επεξεργασία.

Η διαδικασία σε υψηλές θερμοκρασίες έχει το πλεονέκτημα της απενεργοποίησης των ενζύμων και της βελτιωμένης εκχύλισης χυμού, αλλά μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια γεύσης και ελαφρές αλλαγές χρώματος. Από την άλλη πλευρά, η ψυχρή επεξεργασία διατηρεί φρέσκια γεύση και πιο έντονο χρώμα, αλλά έχει χαμηλότερη απόδοση εκχύλισης και πιθανή ενζυματική δραστηριότητα. Η επιλογή μεταξύ των δύο εξαρτάται από παράγοντες όπως η επιθυμητή γεύση, το χρώμα, η απόδοση και οι απαιτήσεις σταθερότητας.

Η παραγωγή από παραπροϊόντα τομάτας προϋποθέτει την πολτοποίησή τους, είτε πριν είτε μετά τη θέρμανση. Το βήμα αυτό διευκολύνει τον διαχωρισμό των υγρών και σαρκωδών μερών από τους σπόρους, τις φλούδες και τους πυρήνες. Ο πολτός που προκύπτει στη συνέχεια συνδυάζεται με τον εκχυλισμένο χυμό από τις ολόκληρες τομάτες.

Μετά το βήμα εκχύλισης ή πολτοποίησης, ο χυμός και ο πολτός τομάτας συμπυκνώνονται. Η παροχή ατμού υπό πίεση (>700 kPa) και οι παγίδες ατμού είναι ζωτικής σημασίας για την αποτελεσματική εξάτμιση. Ο στόχος είναι να επιτευχθεί γρήγορη εξάτμιση για να διατηρηθεί το επιθυμητό χρώμα και γεύση. Ο προτεινόμενος χρόνος εξάτμισης για κάθε παρτίδα είναι περίπου 30 λεπτά. Μόλις ο πολτός φτάσει στην επιθυμητή συγκέντρωση, υποβάλλεται σε μια διαδικασία φινιρίσματος για να αφαιρεθούν τυχόν ακατέργαστα σωματίδια που μπορεί να έχουν περάσει από τον πολτό. Στη συνέχεια, ο επεξεργασμένος πολτός συσκευάζεται. Τα δοχεία που είναι γεμάτα με τον πολτό μπορεί να υποβληθούν σε ψεκασμό ζεστού νερού για να αφαιρέσετε τυχόν υπολείμματα πολτού στο εξωτερικό (Gould, 1991; Liadai, Katsouli, Chanioti, Giannou, & Tzia, 2021).

### ***Πάστα τομάτας***

Η παραγωγή πάστας τομάτας διαφέρει σε δύο σημεία από την παραγωγή πολτού. Η πάστα έχει περιεκτικότητα σε στερεά προερχόμενα από την τομάτα τουλάχιστον 24%. Επιπλέον, σε αντίθεση με τον πολτό, όπου το μόνο επιτρεπόμενο

πρόσθετο είναι το αλάτι, η πάστα περιέχει συνήθως αλάτι και βασιλικό, ενώ επιτρέπεται και η χρήση πληθώρας άλλων μπαχαρικών και συστατικών, εκτός από χρωστικές ουσίες. Η συσκευασία εξαρτάται από τον βαθμό συμπύκνωσης του τελικού προϊόντος (Gould, 1991; Liadais, Katsouli, Chanioti, Giannou, & Tzia, 2021).

### **Τοματοχυμός**

Η εκχύλιση του χυμού τομάτας μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας είτε θερμή είτε κρύα διαδικασία. Κατά τη θερμή επεξεργασία, η θερμοκρασία των τοματών αυξάνεται γρήγορα σε τουλάχιστον 82°C μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα. Αυτή η γρήγορη θέρμανση συμβάλλει στην ενίσχυση της ποιότητας του χυμού όσον αφορά τη γεύση και το χρώμα. Οι τομάτες μπορούν να συνθλιβούν ή να τεμαχιστούν πριν από τη θέρμανση ή μπορούν να θερμανθούν ολόκληρες τομάτες σε μεγάλες δεξαμενές.

Η διαδικασία υπό χαμηλότερες θερμοκρασίες περιλαμβάνει το ζεμάτισμα των τοματών για να χαλαρώσουν οι φλούδες. Μετά το ζεμάτισμα, οι τομάτες μεταφέρονται σε έναν κόφτη και μετά στον εξαγωγέα. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η απόδοση της ψυχρής επεξεργασίας είναι συνήθως χαμηλότερη σε σύγκριση με τον χυμό ζεστού διαλείμματος

Μετά τη διαδικασία εκχύλισης, μπορεί να γίνει απαέρωση για την απομάκρυνση του αέρα που ενσωματώνεται κατά την πολτοποίηση και την εκχύλιση. Αυτό το βήμα είναι σημαντικό για τη βελτίωση του χρώματος, της γεύσης και της περιεκτικότητας σε βιταμίνη C του χυμού. Η απαέρωση υπό κενό χρησιμοποιείται συνήθως αμέσως μετά την εκχύλιση του χυμού. Για ένα πιο παχύρευστο τελικό προϊόν και για να αποφευχθεί η καθίζηση των στερεών, ο χυμός τομάτας μπορεί να ομογενοποιηθεί. Ωστόσο, αυτό το βήμα δεν είναι απαραίτητο για τον χυμό που λαμβάνεται με τη θερμή μέθοδο επεξεργασίας (Liadais, Katsouli, Chanioti, Giannou, & Tzia, 2021).

#### *1.2.2.3 Παραπροϊόν τομάτας και αξιοποίηση*

Η βιομηχανία επεξεργασίας τομάτας αντιμετωπίζει μια σημαντική πρόκληση με τη διαχείριση των υποπροϊόντων επεξεργασίας τομάτας, τα οποία περιλαμβάνουν τόσο στερεά όσο και υγρά απόβλητα. Τα στερεά απόβλητα αποτελούνται από τη

φλούδα, τους σπόρους και τον πολτό που παραμένει μετά την επεξεργασία της τομάτας. Τα υγρά απόβλητα περιλαμβάνουν διάφορους τύπους νερών πλύσης, χημικά διαλύματα και νερό ξεφλουδίσματος, νερό καθαρισμού και νερό ψύξης.



Εικόνα 1.7: Ξηρό παραπροϊόν τομάτας (Feedipedia, 2023)

Η ποσότητα του παραπροϊόντος τομάτας που παράγεται ετησίως εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά και τις συνθήκες επεξεργασίας της τομάτας, που κυμαίνονται από 5% έως 13% του αρχικού βάρους της τομάτας. Αυτό αντιστοιχεί σε σημαντικό όγκο οργανικών αποβλήτων, που κυμαίνεται από 600 χιλιάδες έως 2 εκατομμύρια τόνους ετησίως. Άλλα παραπροϊόντα τομάτας περιλαμβάνουν φύλλα τομάτας, κομμένες τομάτες (που απορρίφθηκαν λόγω ελαττωμάτων εμφάνισης) και πάστα σπόρων τομάτας, που λαμβάνεται μετά την εκχύλιση λαδιού από σπόρους τομάτας και εκτιμάται για την περιεκτικότητά του σε πρωτεΐνες, μαγνήσιο, φώσφορο, ασβέστιο και ριβοφλαβίνη (Liadais, Katsouli, Chanioti, Giannou, & Tzia, 2021).

Επί του παρόντος, το παραπροϊόν τομάτας που κοινώς καλείται και «τσίπουρο» τομάτας χρησιμοποιείται ως συστατικό σε ζωοτροφές ή ως λίπασμα, ενώ ένα μικρό κλάσμα των σπόρων χρησιμοποιείται από την ελαιουργία. Ωστόσο, ένα σημαντικό μέρος αυτών των παραπροϊόντων καταλήγει ακόμα σε χωματερές, δημιουργώντας οικονομικές και περιβαλλοντικές ανησυχίες για τη βιομηχανία επεξεργασίας τομάτας. Για την αντιμετώπιση αυτού του ζητήματος, η βιομηχανία προσπαθεί να αναπτύξει αποτελεσματικά συστήματα διαχείρισης απορριμμάτων που περιλαμβάνουν την ανακύκλωση και την επαναχρησιμοποίηση των παραπροϊόντων

τομάτας. Αυτά τα παραπροϊόντα περιέχουν βιοδραστικές ενώσεις όπως πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, λιπαρά οξέα, διαιτητικές ίνες, καροτενοειδή και φαινολικές ενώσεις, οι οποίες προσφέρουν πιθανά οφέλη για την υγεία (Liadais, Katsouli, Chanioti, Giannou, & Tzia, 2021).

#### *1.2.2.4 Σύσταση παραπροϊόντος και βιοδραστικά συστατικά*

Το παραπροϊόν τομάτας προκύπτει από τις διεργασίες για την παραγωγή των διάφορων προϊόντων τομάτας, κυρίως από την διαδικασία χυμοποίησης. Αποτελείται από φλούδες, σπόρους και υπολειπόμενη σάρκα. Οι σπόροι τομάτας αντιπροσωπεύουν περίπου το 10% του καρπού και αποτελούν περίπου το 50% έως 55% του πυρήνα. Σε ξηρή βάση, το παραπροϊόν περιέχει διαιτητικές ίνες, που αντιπροσωπεύουν το 25,0% έως 59,0% της σύνθεσης, συνολικές πρωτεΐνες που κυμαίνονται από 15,0% έως 33%, υδατάνθρακες από 3% έως 43%, ολικά λιπαρά από 2% έως 20%, και περιεκτικότητα σε τέφρα που κυμαίνεται από 3% έως 6% (Liadais, Katsouli, Chanioti, Giannou, & Tzia, 2021).

Τα κύρια απαραίτητα αμινοξέα που βρίσκονται στο παραπροϊόν τομάτας είναι το γλουταμικό οξύ, το ασπαρτικό οξύ, η σερίνη, η γλυκίνη, η αλανίνη, η τυροσίνη, η κυστεΐνη, η λευκίνη, η ισολευκίνη, η λυσίνη, η μεθειονίνη, η φαινυλαλανίνη, η θρεονίνη, η αργινίνη και η βαλίνη. Μεταξύ αυτών, το γλουταμινικό οξύ είναι σε μεγαλύτερη. Το πρωτεϊνικό κλάσμα των σπόρων τομάτας περιέχει 5,1% γλουταμικό οξύ και 2,5% αργινίνη. Σε ό,τι αφορά τα λιπαρά οξέα, κυρίαρχη παρουσία στο παραπροϊόν έχει το λινολεϊκό οξύ, που αντιπροσωπεύει το 50% έως 52% των συνολικών λιπαρών οξέων. Ακολουθεί το ελαϊκό οξύ, που περιλαμβάνει 18% έως 28%, και το παλμιτικό οξύ, που αντιστοιχεί σε 12%-16%. Τα κορεσμένα λιπαρά οξέα αποτελούν περίπου το 18-23% των συνολικών λιπαρών οξέων, ενώ τα μονοακόρεστα και τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα αποτελούν το 19%-29% και το 53%-57%, αντίστοιχα (Liadais, Katsouli, Chanioti, Giannou, & Tzia, 2021).

Το παραπροϊόν τομάτας διαθέτει σημαντική ποσότητα φαινολικών ενώσεων, με αναφερόμενη συνολική περιεκτικότητα σε φαινολικές ουσίες που κυμαίνεται από 1095 έως 1538 mg GAE/kg. Περιέχει επίσης αξιοσημείωτα επίπεδα φλαβονοειδών, ιδιαίτερα φλαβονολών όπως η κερετίνη και η καμπφερόλη, με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 415 έως 688 mg QE/kg. Τα καροτενοειδή είναι ένα άλλο

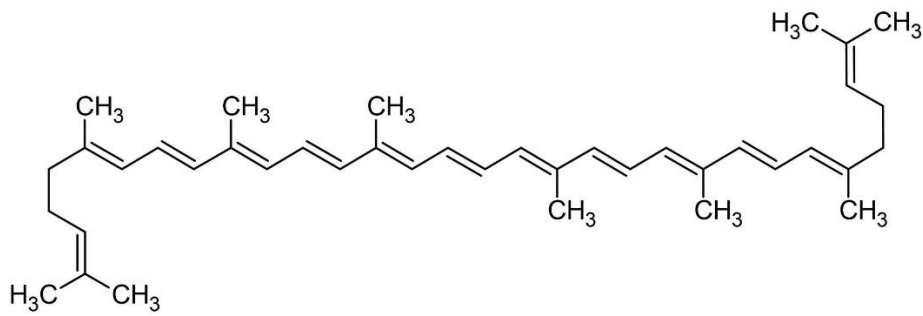


βιοδραστικό συστατικό που βρίσκεται στο τσίπουρο τομάτας και αντιπροσωπεύουν περίπου 272 έως 554 mg/kg. Τα κύρια καροτενοειδή που εντοπίζονται είναι το λυκοπένιο, το β-καροτένιο, η λουτεΐνη, το cis-β-καροτένιο και η ζεαξανθίνη. Η μεγαλύτερη ποσότητα των καροτενοειδών συγκεντρώνεται στο φλοιό του καρπού της τομάτας. Επιπλέον, το υλικό παρουσιάζει ισχυρή αντιοξειδωτική δράση, με τιμές που κυμαίνονται από 0,68 έως 2,2 mg Trolox/100 g (Liadai, Katsouli, Chanioti, Giannou, & Tzia, 2021).

Μεταξύ των μεταλλικών στοιχείων, το κάλιο είναι το πιο άφθονο στο παραπροϊόν, με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 14,6 έως 30,3 g/kg. Από την άλλη πλευρά, τα επίπεδα ασβεστίου, μαγνησίου, νατρίου, σιδήρου, μαγγανίου και χαλκού είναι σχετικά χαμηλά (Liadai, Katsouli, Chanioti, Giannou, & Tzia, 2021).

#### *1.2.2.5 Καροτενοειδή*

Τα καροτενοειδή είναι χρωστικές ουσίες που παρουσιάζουν κίτρινο, πορτοκαλί, κόκκινο και μωβ χρώμα. Είναι ευρέως διαδεδομένα στη φύση και μπορούν να βρεθούν σε φωτοσυνθετικά βακτήρια, αρχαία, μύκητες, φύκια, φυτά και ζώα. Τα καροτενοειδή μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κύριες ομάδες: καροτένια και ξανθοφύλλες. Τα καροτένια, όπως το α-καροτένιο, το β-καροτένιο, το β,ψ-καροτένιο (γ-καροτένιο) και το λυκοπένιο, είναι υδρογονάνθρακες και απαντώνται σε αφθονία σε πορτοκαλί τρόφιμα όπως τα καρότα, οι γλυκοπατάτες, τα νεκταρίνια, τα μάνγκο, το καρπούζι, οι τομάτες, το ροζ γκρέιπφρουτ και η κόκκινη παπάγια. Υπάρχουν περίπου 50 διαφορετικά καροτένια που βρίσκονται στη φύση. Οι ξανθοφύλλες, από την άλλη πλευρά, περιέχουν άτομα οξυγόνου με τη μορφή ομάδων υδροξυλίου, καρβονυλίου, αλδεΐδης, καρβοξυλικού, εποξειδίου και φουρανοξειδίου. Ορισμένες ξανθοφύλλες υπάρχουν ως εστέρες λιπαρών οξέων, γλυκοσίδες, θειικά άλατα ή σύμπλοκα πρωτεϊνών. Οι δομές των ξανθοφύλλων παρουσιάζουν σημαντική ποικιλομορφία και περίπου 800 διαφορετικές ξανθοφύλλες έχουν αναφερθεί στη φύση (Tlais, Fiorino, Polo, Filannino, & Di Cagno, 2020; Maoka, 2020).



Εικόνα 1.8: Δομή λυκοπένιου (*Lycopene [Chemical structure], n.d.*)

Η δομή των περισσότερων καροτενοειδών αποτελείται από οκτώ μονάδες ισοπρενίου, με αποτέλεσμα έναν σκελετό 40 ατόμων άνθρακα. Η γενική δομή των καροτενοειδών περιλαμβάνει μια αλυσίδα πολυενίου με εννέα συζευγμένους διπλούς δεσμούς και ακραίες ομάδες στα δύο άκρα της αλυσίδας πολυενίου. Αυτοί οι διπλοί δεσμοί τους δίνουν τη χημική τους δραστηριότητα, επιτρέποντάς τους να δρουν ως αντιοξειδωτικά και να προστατεύουν από την οξειδωτική βλάβη που προκαλείται από τις ελεύθερες ρίζες. Υπάρχουν επίσης καροτενοειδή με σκελετούς 45 ή 50 άνθρακα που βρίσκονται σε ορισμένα είδη, αλλά είναι λιγότερο συνήθη. Επιπλέον, τα καροτενοειδή με λιγότερους από 40 άνθρακες είναι γνωστά ως αποκαροτενοειδή. Τα αποκαροτενοειδή, τα οποία είναι προϊόντα αποικοδόμησης των καροτενοειδών C40, μπορούν να βρεθούν σε περίπου 120 διαφορετικά είδη φυτών και ζώων (Maoka, 2020; Tlais, Fiorino, Polo, Filannino, & Di Cagno, 2020).

Τα καροτενοειδή έχουν συσχετιστεί με διάφορα οφέλη για την υγεία, συμπεριλαμβανομένης της μείωσης του κινδύνου ορισμένων μορφών καρκίνου, της ενίσχυσης της λειτουργίας του ανοσοποιητικού, της προστασίας από τον σχηματισμό καταρράκτη και της πρόληψης της ανεπάρκειας βιταμίνης A (Tlais, Fiorino, Polo, Filannino, & Di Cagno, 2020).

Λόγω των ευεργετικών τους ιδιοτήτων, υψηλές συγκεντρώσεις καροτενοειδών που προέρχονται από απόβλητα επεξεργασίας φρούτων και λαχανικών χρησιμοποιούνται σε φαρμακευτικές εφαρμογές. Χρησιμοποιούνται, επίσης, συχνά ως χρωστικές.

### 1.3 Παραπροϊόντα βιομηχανίας ιχθυηρών

Το 2018, η παγκόσμια παραγωγή ψαριών υπολογίστηκε σε περίπου 179 εκατομμύρια τόνους, με την υδατοκαλλιέργεια να συνεισφέρει 82 εκατομμύρια τόνους σε αυτό το σύνολο. Από τη συνολική παραγωγή ψαριών, το 88% χρησιμοποιήθηκε για ανθρώπινη κατανάλωση, το οποίο αντιπροσώπευε το 17% της πρόσληψης ζωικών πρωτεϊνών από τον παγκόσμιο πληθυσμό και το 7% του συνόλου των πρωτεϊνών που καταναλώθηκαν (FAOSTAT, 2020).

Μέχρι σήμερα τα ψάρια ήταν η κύρια πηγή τροφής που λαμβάνεται από την φύση, με τον κλάδο της αλιείας να παρέχει πάνω από το 80% των ψαριών του κόσμου. Ωστόσο, η αυξανόμενη ζήτηση για ψάρια έχει ξεπεράσει τις αλιευτικές δυνατότητες του πλανήτη. Μεταξύ 1990 και 1997, η κατανάλωση ψαριών αυξήθηκε κατά 31%, ενώ η προσφορά από τη θαλάσσια αλιεία αυξήθηκε μόνο κατά 9%. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την υπεραλίευση και την εξάντληση πολλών θαλάσσιων εκτάσεων. Ως απάντηση στη μείωση των αποθεμάτων ιχθύων και στις προκλήσεις της αλίευσης ψαριών, οι αλιείς και οι κυβερνήσεις έχουν επενδύσει σε προηγμένο εξοπλισμό και τεχνολογία. Αυτό έχει δημιουργήσει ένα κλίμα ανταγωνισμού στον κλάδο της θαλάσσιας αλιείας, όπου τα συστήματα ραδιοπλοήγησης και δορυφορικής πλοήγησης επιτρέπουν την καλύτερη αναγνώριση των αλιευτικών χώρων και οι νέες συσκευές συγκέντρωσης ψαριών αυξάνουν τη συγκομιδή. Αυτές οι πρακτικές εξαντλούν τους πληθυσμούς των ψαριών, με αποτέλεσμα να διευρύνεται η περιοχή αλιείας, αφήνοντας λιγότερες περιοχές ανέγγιχτες για την αναπαραγωγή ψαριών και επιδεινώνοντας τις επιπτώσεις της υπερβολικής συγκομιδής (Tidwell & Allan, 2001).

Για να καλύψει την αυξανόμενη παγκόσμια ζήτηση για ψάρια, η υδατοκαλλιέργεια έχει αναδειχθεί ως η ταχύτερα αναπτυσσόμενη βιομηχανία παραγωγής τροφίμων παγκοσμίως. Ο Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας (FAO) εκτιμά ότι έως το 2030, περισσότερα από τα μισά ψάρια που καταναλώνονται παγκοσμίως θα παράγονται μέσω της υδατοκαλλιέργειας. Από το 1984 έως το 1998, η συνολική παραγωγή υδατοκαλλιέργειας αυξήθηκε από 10 εκατομμύρια τόνους σε 38 εκατομμύρια τόνους, με ετήσιο ρυθμό αύξησης 11% (Tidwell & Allan, 2001).



*Εικόνα 1.9: Θαλάσσιες υδατοκαλλιέργειες (Google Images)*

Είναι αξιοσημείωτο πως ένα σημαντικό ποσοστό ψαριών, που κυμαίνεται από 50% έως 60%, δεν χρησιμοποιείται άμεσα για ανθρώπινη κατανάλωση. Αντίθετα, χρησιμοποιείται συχνά στη βιομηχανία μεταποίησης, κυρίως για την παραγωγή ιχθυαλεύρων και ιχθυελαίου. Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα παραπροϊόντα από αυτές τις διεργασίες απορρίπτονται. Η αξιοποίηση των απορρίψεων ψαριών προσφέρει ευκαιρίες για παραγωγή διαφόρων τύπων προϊόντων που μπορούν να βρουν εφαρμογές στις βιομηχανίες τροφίμων, ζωοτροφών, γεωπονικών, διατροφικών προϊόντων και φαρμακευτικών βιομηχανιών (Jauregi, et al., 2021).

Τα παραπροϊόντα ψαριών είναι μια πλούσια πηγή μετάλλων, πρωτεϊνών και λίπους. Διάφορες μελέτες έχουν διερευνήσει τη δυνατότητα αξιοποίησης των απορριμμάτων ψαριών για την παραγωγή πολύτιμων προϊόντων. Έχει διερευνηθεί η ενζυμική επεξεργασία των παραπροϊόντων διάφορων ειδών ψαριών για την παραγωγή υδρολυμένης πρωτεΐνης ψαριού, η οποία βρέθηκε ότι έχει κρυσταλλοπροστατευτικές ιδιότητες για τη διατήρηση πρωτεϊνών σε κατεψυγμένη αποθήκευση. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν με διάφορους τρόπους, όπως παραγωγή κιμά ψαριών, παραγωγή ζελατίνης ψαριού, παραλαβή θρεπτικών

συστατικών, παραγωγή ιχθυάλευρων και χρήση συμπυκνώματος ψαριών και πρωτεϊνών ως πηγή τροφής.

Τα κολλαγόνα που προέρχονται από παραπροϊόντα ψαριών ενδιαφέρουν τη βιομηχανία επεξεργασίας τροφίμων καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ζελατίνης. Περίπου το 28% των παγκόσμιων παραλαβών ψαριών και οστρακοειδών υποβάλλονται σε επεξεργασία σε ιχθυάλευρα και λάδι, προσφέροντας την ευκαιρία να μετατραπούν τα απόβλητα ψαριών σε πολύτιμες ζωοτροφές και βιομηχανικά προϊόντα. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι αυτά τα παραπροϊόντα περιέχουν ένζυμα, ζελατίνη και πρωτεΐνες με αντιμικροβιακές και αντικαρκινικές ικανότητες. Η χιτοζάνη, που προέρχεται από κελύφη γαρίδων και καβουριών, έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σε βιομηχανίες όπως καλλυντικά και φαρμακευτικά προϊόντα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πήξη και την ανάκτηση πρωτεϊνών σε εργασίες επεξεργασίας τροφίμων, καθώς και για την αφαίρεση πρωτεϊνικής ύλης από τα λύματα και την επεξεργασία οργανικών μολυσμένων λυμάτων. Η χιτοζάνη επιδεικνύει επίσης αντιμικροβιακή δράση, καθιστώντας την κατάλληλη για χρήση στη συντήρηση τροφίμων και ως ενεργό υλικό συσκευασίας. Τέλος, το ιχθυέλαιο που λαμβάνεται από τα απόβλητα ψαριών είναι πολύτιμη πηγή ακόρεστων λιπαρών οξέων (Jayathilakan, Sultana, Radhakrishna, & Bawa, 2012).

### 1.3.1 Βιομηχανία φιλετοποίησης λαβρακίου

#### 1.3.1.1 Το λαβράκι

Το λαβράκι, που ανήκει στην οικογένεια Serranidae στην τάξη των Perciformes, είναι μια ποικιλόμορφη ομάδα ψαριών που απαντάται κυρίως σε ζεστές και τροπικές θάλασσες. Στην κατηγορία ανήκουν περίπου 475 είδη ψαριών, πολλά από τα οποία είναι μέρος της ανθρώπινης διατροφής.

Το εν λόγω ψάρι έχει επίμηκες σώμα, μικρά λέπια και μεγάλο στόμα. Η ουρά είναι τυπικά ίσια ή στρογγυλεμένη. Ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα είναι το ραχιαίο πτερύγιο, το οποίο αποτελείται από ένα αγκαθωτό εμπρός τμήμα και ένα οπίσθιο τμήμα με μαλακές ακτίνες. Ενώ συνήθως συνδέονται, μπορεί να χωρίζονται με μια εγκοπή. Έχει μεγάλη γκάμα μεγεθών, από λίγα εκατοστά έως μερικά μέτρα, όπως η σφυρίδα goliath που φτάνει τα 2 μέτρα και τα 225 κιλά, ή η γιγάντια σφυρίδα που

μεγαλώνει μέχρι τα 2,7 μέτρα και 400 κιλά. Ο χρωματισμός τους ποικίλλει επίσης εντός και μεταξύ των ειδών. Μερικά λαβράκια μπορούν να αλλάξουν τα χρωματικά τους σχέδια, ενώ άλλα έχουν διαφορετικά μοτίβα στο νεανικό και ενήλικο στάδιο.



Εικόνα 1.10: Λαβράκι (Google Images, 2023)

Η οικογένεια Moronidae, που θεωρείται υποοικογένεια των Serranidae, περιλαμβάνει περίπου έξι είδη λαβρακιού που βρίσκονται σε πιο βόρειες περιοχές. Αυτά τα ψάρια, που χαρακτηρίζονται από δύο ξεχωριστά ραχιαία πτερύγια που ενώνονται στη βάση, κατοικούν σε εύκρατα νερά στη Βόρεια Αμερική και την Ευρώπη. Στα αξιοσημείωτα Moronidae περιλαμβάνονται το ευρωπαϊκό λαβράκι, που βρίσκεται από τη Σκανδιναβία έως τη Μεσόγειο, συχνά στις εκβολές ποταμών. Το ριγέ λαβράκι, ένα πολύ γνωστό αμερικάνικο ψάρι, είναι ιδιαίτερα περιζήτητο τόσο για τη γαστρονομική όσο και για την ψυχαγωγική του αξία, ως είδος αλίευσης. Το λευκό λαβράκι είναι ένα ποτάμιο ψάρι με σκούρες ρίγες, ιθαγενές στις ανατολικές Ηνωμένες Πολιτείες και η λευκή πέρκα είναι ένα είδος του Ατλαντικού που βρίσκεται στη Βόρεια Αμερική, με μέγιστο μέγεθος περίπου 38 cm και 1,4 kg (Britannica, 2023).

Το λαβράκι έχει διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην εμπορική υδατοκαλλιέργεια στην Ευρώπη, ιδιαίτερα στην περιοχή της Μεσογείου. Ήταν ένα από τα πρώτα είδη ψαριών που εκτρέφονταν σε μεγάλη κλίμακα. Τις πρώτες θέσεις στην καλλιέργεια ευρωπαϊκού λαβρακιού κατέχουν η Τουρκία και η Ελλάδα, αντιπροσωπεύοντας συνολικά το 69% της παγκόσμιας παραγωγής. Ακολουθούν η Ιταλία, η Ισπανία, η Κροατία και η Αίγυπτος, όπου το λαβράκι καλλιεργείται εντατικά σε δίχτυα που βρίσκονται στα παράκτια ύδατα. Η παγκόσμια παραγωγή λαβρακιού

εκτροφής έχει παρουσιάσει σταθερή αύξηση με τα χρόνια. Το 2003, ανερχόταν σε περίπου 60.000 τόνους και μέχρι το 2018 είχε φτάσει τους 235.537 τόνους, με συνολική αξία 1,16 δισεκατομμύρια δολάρια ΗΠΑ (Aquaculture Stewardship Council Ltd., 2023).

#### *1.3.1.2 Φιλετοποίηση ψαριού*

Η διαδικασία φιλετοποίησης ψαριών περιλαμβάνει πολλά διακριτά στάδια, το καθένα από τα οποία εκτελείται σε ξεχωριστά τμήματα εντός μιας μονάδας επεξεργασίας ψαριών. Οι λειτουργίες της μονάδας περιλαμβάνουν την προεπεξεργασία, το φιλετάρισμα ψαριών, η κοπή των φιλέτων και τη συσκευασία και αποθήκευση.

Στην περίπτωση των λευκών ειδών ψαριών, στην οποία ανήκει το λαβράκι και τα οποία έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε έλαιο, η αφαίρεση των εντόσθιων, ο καθαρισμός και μερικές φορές η αφαίρεση κεφαλιών πραγματοποιείται συνήθως στο αλιευτικό σκάφος. Αυτά τα ψάρια στη συνέχεια αποθηκεύονται σε πάγο σε κουτιά μέχρι να φτάσουν στο εργοστάσιο επεξεργασίας ψαριών. Κατά την άφιξη, τα ψάρια μπορούν να τοποθετηθούν σε ψυχρή αποθήκευση μέχρι να είναι έτοιμα για περαιτέρω επεξεργασία.

Η προεπεξεργασία των ψαριών ξεκινά με την αφαίρεση του πάγου, ακολουθούμενη από πλύσιμο και ταξινόμηση με βάση το μέγεθος. Εάν τα ψάρια δεν έχουν αποκεφαλιστεί προηγουμένως, αυτό γίνεται κατά τη διάρκεια της προεπεξεργασίας. Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα μεγάλα ψάρια μπορεί επίσης να υποστούν απολέπιση πριν προχωρήσουν σε περαιτέρω επεξεργασία.

Η διαδικασία φιλετοποίησης πραγματοποιείται συνήθως με τη χρήση μηχανών φιλετοποίησης. Τα μηχανικά μαχαίρια κόβουν τα φιλέτα από τη ραχοκοκαλιά και αφαιρούν την κλείδα. Στο τμήμα κοπής, αφαιρούνται τα μικρότερα κόκαλα και οι χειριστές επιθεωρούν τα φιλέτα για να εξαλείψουν ελαττωματικά ή φιλέτα κατώτερης ποιότητας. Τα κομμάτια από τη διαδικασία του φιλεταρίσματος συλλέγονται και τεμαχίζονται. Ανάλογα με το επιθυμητό τελικό προϊόν, τα φιλέτα μπορούν να μοιράζονται ανάλογα με το βάρος ή να χωριστούν ανάλογα με το τμήμα του ψαριού από το οποίο προέρχονται. Πριν από τη συσκευασία, τα φιλέτα

υποβάλλονται σε τελική επιθεώρηση για να διασφαλιστεί ότι πληρούν τις απαραίτητες προδιαγραφές.

Τα φρέσκα ψάρια συσκευάζονται συνήθως σε κουτιά με στρώμα πάγου και χωρίζονται από πλαστικά φύλλα. Η συνήθης πρακτική είναι η συσκευασία τους ως τεμάχια 6-11 κιλών σε κερωμένα χαρτοκιβώτια. Αυτά καταψύχονται και στη συνέχεια αποθηκεύονται σε κατάψυξη μέχρι να είναι έτοιμα για διανομή (COWI Consulting Engineers and Planners AS).

### 1.3.1.3 Παραπροϊόντα φιλετοποίησης ψαριού, σύσταση και αξιοποίηση

Τα υπολείμματα φιλετοποίησης ψαριών περιλαμβάνουν διάφορα μέρη του ψαριού, συμπεριλαμβανομένου του κεφαλιού, της ραχοκοκαλιάς, του δέρματος και των εντέρων. Όταν τα ψάρια υποβάλλονται σε επεξεργασία φιλετοποίησης, ένα σημαντικό ποσοστό, που κυμαίνεται από 50% έως 70%, του συνόλου των ψαριών απορρίπτεται. Αυτά τα παραπροϊόντα περιέχουν πολύτιμα συστατικά όπως πρωτεΐνες και ασβέστιο, μαζί με άλλα απαραίτητα μέταλλα και βιταμίνες (Murmu, και συν., 2016; Majumder, 2023).

Πίνακας 1.2: Βιοχημική σύσταση παραπροϊόντων ψαριού (Majumder, 2023)

Nutrient	Approx. Quantity
Crude protein(%)	57,92± 5,26
Fat(%)	19,10± 6,06
Crude Fiber(%)	1,19 ±1,21
Ash(%)	21,79 ±5,52
Calcium(%)	5,80 ±1,35
Phosphorus(%)	2,04 ±0,64
Potassium(%)	0,68 ±0,11
Sodium(%)	0,61± 0,08
Magnesium(%)	0,17± 0,04
Iron(ppm)	100,00 ±42,00
Zinc(ppm)	62,00 ±12,00
Maganese(ppm)	6,00 ±7,00
Copper(ppm)	1,00 ±1,00

Αξιοσημείωτη είναι η περιεκτικότητα των παραπροϊόντων σε πρωτεΐνες. Οι πρωτεΐνες των ψαριών θεωρούνται πρωτεΐνες υψηλής ποιότητας λόγω της ισορροπημένης σύνθεσης αμινοξέων και της εξαιρετικής βιοδιαθεσιμότητάς τους. Η πλούσια σε πρωτεΐνες φύση των παραπροϊόντων τα καθιστά κατάλληλα για



διάφορες εφαρμογές, όπως σκευάσματα ζωοτροφών ή παραγωγή προϊόντων διατροφής με βάση τις πρωτεΐνες (Majumder, 2023; Murmu, και συν., 2016). Επιπλέον, τα παραπροϊόντα ψαριών είναι πηγή ασβεστίου, το οποίο είναι απαραίτητο για τη διατήρηση της υγείας των οστών και άλλων φυσιολογικών λειτουργιών. Το ασβέστιο είναι ένα σημαντικό μέταλλο που παίζει ζωτικό ρόλο στην ανθρώπινη διατροφή και η ενσωμάτωση υποπροϊόντων ψαριών σε σκευάσματα τροφίμων μπορεί να συμβάλει στην κάλυψη των αναγκών σε ασβέστιο. Εκτός από πρωτεΐνες και ασβέστιο, τα παραπροϊόντα φιλέτα ψαριών μπορεί να περιέχουν άλλα μέταλλα και βιταμίνες, ανάλογα με το συγκεκριμένο είδος ψαριού. Αυτά τα θρεπτικά συστατικά μπορούν να έχουν σημαντική θρεπτική αξία και να συμβάλλουν στη συνολική διατροφική ισορροπία (Murmu, και συν., 2016).

Αναγνωρίζοντας τη δυνητική αξία των παραπροϊόντων του φιλέτου ψαριού, καταβάλλονται προσπάθειες για τη μεγιστοποίηση της αξιοποίησής τους. Τα απόβλητα ψαριών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή διαφόρων πολύτιμων προϊόντων. Ένα τέτοιο προϊόν είναι το ιχθυάλευρο, το οποίο είναι ένα εξαιρετικά θρεπτικό συμπλήρωμα ζωοτροφών που χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες ζωοτροφών. Το ιχθυάλευρο είναι πλούσιο σε απαραίτητα αμινοξέα, μέταλλα, βιταμίνες της ομάδας Β μεταξύ άλλων. Χρησιμοποιείται στην υδατοκαλλιέργεια, στις χοιροτροφές και σε διάφορες (Majumder, 2023; Murmu, και συν., 2016).

Το ιχθυέλαιο είναι ένα άλλο προϊόν που μπορεί να εξαχθεί από τα παραπροϊόντα ψαριών. Τα ιχθυέλαια είναι εμπλουτισμένα με πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, ιδιαίτερα εικοσαπεντανοϊκό οξύ (EPA) και εικοσιδυοξανοϊκό οξύ (DHA). Το κλάσμα ελαίου των υγρών εκρών που λαμβάνεται κατά την παραγωγή ιχθυάλευρου μπορεί να διαχωριστεί και να πωληθεί απευθείας ή μετά τον καθαρισμό. Το ιχθυέλαιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάφορους σκοπούς, συμπεριλαμβανομένης της ανθρώπινης κατανάλωσης και βιομηχανικών εφαρμογών (Majumder, 2023; Murmu, και συν., 2016).

Το ενσίρωμα ψαριού (fish hydrolysate) είναι ένα υγρό συμπύκνωμα πρωτεΐνης ψαριών που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο ιχθυάλευρου σε σκευάσματα ζωοτροφών. Παράγεται από αλλοιωμένα ψάρια, παρεμπίπτοντα αλιεύματα και άλλα υπολείμματα ψαριών. Η διαδικασία παραγωγής του

περιλαμβάνει ενζυματική αυτόλυση, η οποία διασπά τις πρωτεΐνες των ψαριών σε μικρότερες διαλυτές μονάδες (Majumder, 2023).

Οι πρόσφατες εξελίξεις στη χρήση των απορριμμάτων ψαριών περιλαμβάνουν την εξαγωγή ενζύμων από τα σπλάχνα των ψαριών, τα οποία μπορούν να έχουν εφαρμογές σε διάφορες βιομηχανίες όπως η παραγωγή απορρυπαντικών και η βιοτεχνολογία. Διατροφικά πολύτιμες πρωτεΐνες και πεπτίδια με βιολειτουργικές ιδιότητες μπορούν επίσης να προέρχονται από τα παραπροϊόντα ψαριών. Τα υδρολύματα πρωτεϊνών ψαριών (FPH) που λαμβάνονται μέσω ενζυματικής υδρόλυσης έχουν πολλαπλές εφαρμογές στις βιομηχανίες τροφίμων και φαρμάκων. Αυτά τα προϊόντα υδρόλυσης μπορούν να συμβάλουν στην υφή, τη δημιουργία ηχητικότητας, τον αφρισμό και τις ιδιότητες γαλακτωματοποίησης των προϊόντων διατροφής και επίσης έχουν αντιοξειδωτική και ευεργετική δράση στον οργανισμό. Τα βιοενεργά πεπτίδια με διάφορες ευεργετικές ιδιότητες μπορούν να απομονωθούν από τα παραπροϊόντα ψαριών και να χρησιμοποιηθούν ως συμπληρώματα διατροφής (Majumder, 2023).

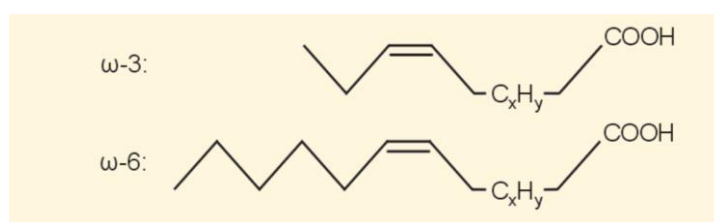
#### *1.3.1.4 Λιπαρά οξέα*

Τα λιπαρά οξέα παίζουν κρίσιμο ρόλο ως συστατικά των λιπιδίων σε διάφορους ζωντανούς οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένων των φυτών, των ζώων και των μικροοργανισμών. Χαρακτηρίζονται από μια ευθεία αλυσίδα ατόμων άνθρακα με ζυγό αριθμό, άτομα υδρογόνου κατά μήκος της αλυσίδας, μια καρβοξυλική ομάδα ( $-\text{COOH}$ ) στο ένα άκρο και άτομα υδρογόνου στο άλλο άκρο. Η παρουσία της καρβοξυλικής ομάδας καθιστά τα λιπαρά οξέα όξινα. Τα λιπαρά οξέα μπορούν να ταξινομηθούν ως κορεσμένα ή ακόρεστα με βάση τον τύπο των δεσμών άνθρακα-άνθρακα που υπάρχουν. Τα κορεσμένα λιπαρά οξέα έχουν απλούς δεσμούς, ενώ τα ακόρεστα λιπαρά οξέα έχουν έναν ή περισσότερους διπλούς ή τριπλούς δεσμούς, καθιστώντας τα πιο αντιδραστικά (Britannica, 2023).

Αν και τα περισσότερα λιπαρά οξέα έχουν ευθεία αλυσίδα, μερικά μπορεί να έχουν διακλαδισμένες αλυσίδες ή δομές δακτυλίου, όπως οι προσταγλανδίνες. Στη φύση, τα λιπαρά οξέα δεν βρίσκονται σε ελεύθερη κατάσταση, αλλά συνήθως βρίσκονται σε συνδυασμό με τη γλυκερίνη ως τριγλυκερίδια (Britannica, 2023).

Δύο ευρέως απαντώνται λιπαρά οξέα είναι το παλμιτικό οξύ (C16) και το στεατικό οξύ (C18). Το παλμιτικό οξύ μπορεί να αποτελέσει έως και το 30 τοις εκατό του σωματικού λίπους στα ζώα και αντιπροσωπεύει ένα σημαντικό μέρος των λιπιδίων στα φυτικά λίπη, ειδικά στο φοινικέλαιο. Το στεατικό οξύ είναι άφθονο σε ορισμένα φυτικά έλαια όπως το βούτυρο κακάο και το βούτυρο καριτέ και υπάρχει επίσης σε σχετικά υψηλή αναλογία στο λίπος μηρυκαστικών (Britannica, 2023).

Ορισμένα λιπαρά οξέα, όπως το λινολεϊκό οξύ (ωμέγα-6 λιπαρό οξύ) και το άλφα-λινολενικό οξύ (ωμέγα-3 λιπαρό οξύ), θεωρούνται απαραίτητα επειδή πολλά ζώα, συμπεριλαμβανομένων των ανθρώπων, δεν μπορούν να τα συνθέσουν. Αυτά τα απαραίτητα λιπαρά οξέα απαιτούνται για τις κυτταρικές διεργασίες και την παραγωγή άλλων απαραίτητων ωμέγα-3 και ωμέγα-6 λιπαρών οξέων. Πρέπει να λαμβάνονται μέσω της διατροφής (Britannica, 2023).



Εικόνα 1.11: Βασική δομή ω3 και ω6 λιπαρών οξέων

Τα λιπαρά οξέα έχουν διάφορες εμπορικές εφαρμογές πέρα από το ρόλο τους στους ζωντανούς οργανισμούς. Χρησιμοποιούνται στην παραγωγή πολλών προϊόντων διατροφής, καθώς και στην κατασκευή σαπουνιών, απορρυπαντικών και καλλυντικών. Τα σαπούνια παρασκευάζονται από τα άλατα νατρίου ή καλίου των λιπαρών οξέων. Τα λιπαρά οξέα περιλαμβάνονται επίσης σε ορισμένα προϊόντα περιποίησης δέρματος για την υποστήριξη της υγιούς εμφάνισης και λειτουργίας του δέρματος. Επιπλέον, τα λιπαρά οξέα, ιδιαίτερα τα ωμέγα-3 λιπαρά οξέα, είναι συνήθως διαθέσιμα ως συμπληρώματα διατροφής (Britannica, 2023).

## 2 Εκχύλιση

---

### 2.1 Εισαγωγή

Η εκχύλιση είναι μια θεμελιώδης διαδικασία στον τομέα της χημείας και των σχετικών κλάδων, που χρησιμεύει ως τεχνική για τον διαχωρισμό και την απομόνωση επιθυμητών ουσιών από πολύπλοκα μείγματα. Περιλαμβάνει την επιλεκτική μεταφορά μιας ένωσης ή ενώσεων στόχου από τη μια φάση στην άλλη, τυπικά από μια στερεή ή υγρή μήτρα σε έναν διαλύτη ή μια άλλη υγρή φάση. Η εκχύλιση διαδραματίζει κεντρικό ρόλο σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένων των φαρμακευτικών προϊόντων, της επιστήμης των τροφίμων, της περιβαλλοντικής ανάλυσης, της απομόνωσης φυσικών προϊόντων και πολλών άλλων.

Ο στόχος της εκχύλισης είναι να ληφθεί μια καθαρισμένη ή εμπλουτισμένη μορφή της επιθυμητής ουσίας, χωρίς ανεπιθύμητα συστατικά. Αυτή η διαδικασία εκμεταλλεύεται τις διαφορές στις χημικές ιδιότητες, όπως η πολικότητα, η διαλυτότητα και η συγγένεια, μεταξύ της ένωσης στόχου και της περιβάλλουσας μήτρας. Επιλέγοντας προσεκτικά την κατάλληλη μέθοδο εκχύλισης, διαλύτη και συνθήκες, είναι δυνατό να επιτευχθεί αποτελεσματικός διαχωρισμός και να μεγιστοποιηθεί η απόδοση της επιθυμητής ένωσης.

Οι τεχνικές εκχύλισης μπορεί να ποικίλλουν ανάλογα με τη φύση του δείγματος και τις ιδιότητες των ενώσεων-στόχων. Οι συνήθεις μέθοδοι εκχύλισης περιλαμβάνουν την εκχύλιση στερεού-υγρού, την εκχύλιση υγρού-υγρού και την εκχύλιση στερεάς φάσης. Κάθε τεχνική χρησιμοποιεί διαφορετικές αρχές και εξοπλισμό για να διευκολύνει τη μεταφορά των επιθυμητών ενώσεων.

Οι εξελίξεις στην τεχνολογία εκχύλισης οδήγησαν στην ανάπτυξη καινοτόμων μεθόδων εκχύλισης, όπως η εκχύλιση με μικροκύματα, η εκχύλιση υπερκρίσιμου υγρού και η εκχύλιση με υπερήχους. Αυτές οι τεχνικές προσφέρουν βελτιωμένη απόδοση, μειωμένους χρόνους εκχύλισης και τη δυνατότητα για πιο πράσινες και πιο βιώσιμες διαδικασίες.

## 2.2 Εκχύλιση στερεού/υγρού

Η εκχύλιση στερεού-υγρού, επίσης γνωστή ως έκπλυση, είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη διαδικασία διαχωρισμού κατά την οποία οι διαλυμένες ουσίες μεταφέρονται από μια στερεή μήτρα σε έναν διαλύτη. Αυτή η διαδικασία παίζει καθοριστικό ρόλο στην ανάκτηση διαφόρων σημαντικών συστατικών από τα τρόφιμα, όπως η σακχαρόζη από το ζαχαροκάλαμο ή τα παντζάρια, τα λιπίδια από τους ελαιούχους σπόρους, τα φυτοχημικά από τα φυτά και τα λειτουργικά υδροκολλοειδή από τα φύκια. Επιπλέον, η εκχύλιση στερεού-υγρού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων μολυσματικών ενώσεων και τοξινών που υπάρχουν σε τρόφιμα και ζωοτροφές (Aguilera, 2003).

Κατά την εκχύλιση στερεού-υγρού, ο διαλύτης διεισδύει στη στερεά μήτρα, επιτρέποντας στις διαλυμένες ουσίες να διαλυθούν και να διαχυθούν εντός της υγρής φάσης. Αυτή η εσωτερική διάχυση μέσα στο στερεό είναι ένας βασικός μηχανισμός που οδηγεί τη διαδικασία έκπλυσης. Η διεργασία περιλαμβάνει την επιλογή κατάλληλων διαλυτών και την εφαρμογή θερμότητας και/ή ανάδευσης για την ενίσχυση της διαλυτότητας της ένωσης και των ρυθμών μεταφοράς μάζας (Aguilera, 2003; Castro & Priego-Carote, 2010).

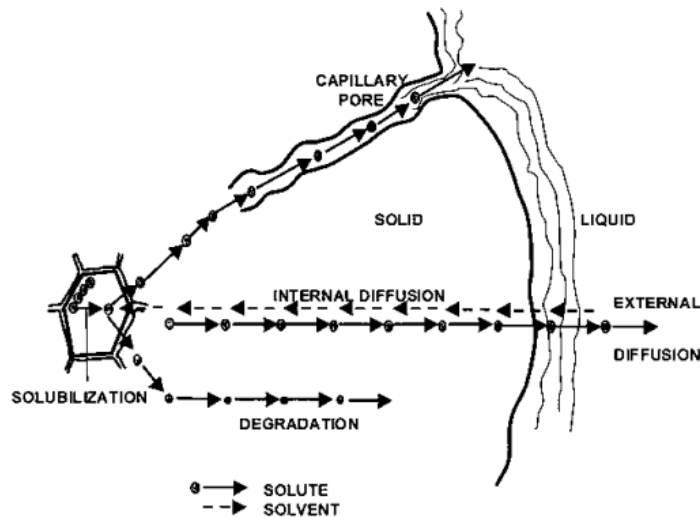
### 2.2.1 Αρχή της μεθόδου

Η εκχύλιση στερεών τροφίμων είναι μια πολύπλοκη διεργασία μεταφοράς μάζας που περιλαμβάνει πολλαπλά συστατικά και φάσεις. Χαρακτηρίζεται από τη μεταφορά περισσότερων του ενός χημικών ειδών, που αναφέρονται ως διαλυμένες ουσίες, από μια στερεά μήτρα σε έναν διαλύτη.

Κατά τη διαδικασία εκχύλισης, η συγκέντρωση των διαλυμένων ουσιών εντός της στερεάς μήτρας διαφοροποιείται, με αποτέλεσμα μια μη στάσιμη κατάσταση. Τα στάδια που οδηγού στον διαχωρισμό των διαλυτών στερεών από τη μήτρα έχουν ως εξής:

1. Είσοδος του διαλύτη στη στερεά μήτρα.
2. Διαλυτοποίηση και/ή διάσπαση συστατικών.
3. Μεταφορά της διαλυμένης ουσίας στην εξωτερική επιφάνεια της στερεάς μήτρας.

4. Μετανάστευση της εξαγόμενης διαλυμένης ουσίας από την εξωτερική επιφάνεια στο διαλύτη.
5. Μετακίνηση του εκχυλίσματος ως προς το στερεό (μετατόπιση εκχυλίσματος).
6. Διαχωρισμός και εκκένωση του εκχυλίσματος και του στερεού (Aguilera, 2003; Takeuchi, και συν., 2008).



Εικόνα 2.1: Απεικόνιση των σταδίων εκχύλισης (Aguilera, 2003)

### 2.2.2 Μεταφορά μάζας

Ο συνολικός ρυθμός της διαδικασίας εκχύλισης καθορίζεται από το βήμα με τον πιο αργό ρυθμό, γνωστό ως ελέγχον στάδιο. Στις περισσότερες εκχυλίσεις τροφίμων, η μεταφορά μέσω της στερεάς μήτρας είναι συνήθως το ελέγχον στάδιο του ρυθμού. Ο ρυθμός διάχυσης της διαλυμένης ουσίας στον διαλύτη προσδιορίζεται από τον ρυθμό μεταφοράς μάζας της διαλυμένης ουσίας από τη στερεή μήτρα στο υγρό. Αυτή η μεταφορά συμβαίνει λόγω της βαθμίδας συγκέντρωσης στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού και χαρακτηρίζεται από αποτελεσματική διάχυση, που μπορεί να περιγραφεί από το νόμο του Fick (Takeuchi, et al., 2008):

$$\frac{N_c}{A_T} = -D_{BC} \frac{dC_c}{dz} \quad (2.1)$$

Όπου  $N_c$  ο ρυθμός διάχυσης της διαλυμένης ουσίας  $C$  στο διάλυμα (kg/sec),  $A_T$  η διεπιφάνεια στερεού/υγρού ( $m^2$ ),  $D_{BC}$  ο συντελεστής διάχυσης που χαρακτηρίζει την ικανότητα διάχυσης της διαλυμένης ουσίας στο διαλύτη/αδρανές στερεό και παίρνει τιμές  $10^{-9}$ - $10^{-10}$   $m^2/sec$ ,  $dC/dz$  η βαθμίδα συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας στο

διαλύτη ( $\text{kg/m}^4$ ),  $z$  το πάχος του οριακού στρώματος διάχυσης (m). Το αρνητικό πρόσημο στο δεύτερο μέλος της εξίσωσης δικαιολογείται καθώς η ροή της μάζας γίνεται από την υψηλότερη στην χαμηλότερη συγκέντρωση διαλυτής ουσίας.

Η μεταφορά μάζας σε στερεά τρόφιμα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από παράγοντες όπως το μέγεθος, το σχήμα και το πορώδες. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η διάχυση εκφράζεται ως προς τον συντελεστή διάχυσης ( $D_{\text{eff}}$ ), ο οποίος ορίζεται ως:

$$D_{CB\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{BC} \quad (2.2)$$

Όπου  $\varepsilon$  το κενό κλάσμα ή το πορώδες του στερεού,  $\tau$  είναι το δαιδαλώδες των πόρων.

Ο συντελεστής διάχυσης επηρεάζεται από τη φύση της στερεάς μήτρας και την προεπεξεργασία στην οποία υποβλήθηκε.

Στην επιφάνεια του στερεού σωματιδίου, η μεταφορά της διαλυμένης ουσίας γίνεται μέσω ταυτόχρονης μοριακής και τυρβώδους μεταφοράς. Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας μπορεί να εκφραστεί με την ακόλουθη εξίσωση:

$$N_c = \frac{V dC_c}{dt} = A_T k_L (C_{CS} - C_C) \quad (2.3)$$

Όπου  $V$  ο όγκος του διαλύτη ( $\text{m}^3$ ),  $k_L$  ο συντελεστής μεταφοράς μάζας ( $\text{m/sec}$ ),  $C_{CS}$  η συγκέντρωση αναφοράς της διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα ( $\text{kg/m}^3$ ),  $C_C$  η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα τη χρονική στιγμή  $t$  ( $\text{kg/m}^3$ )

Για τον υπολογισμό του χρόνου εκχύλισης  $t$  που παρήλθε για να αυξηθεί η συγκέντρωση της ουσίας στο εκχύλισμα από μία αρχική τιμή  $C_{C0}$  σε  $C_C$ , θεωρώντας το εμβαδόν της διεπιφάνειας σταθερό, ολοκληρώνεται η σχέση 2.3 και προκύπτει

$$\int_{C_0}^C \frac{dC_C}{C_{CS} - C_C} = \frac{A_T k_L}{V} \int_0^t dt \Rightarrow \frac{C_{CS} - C_C}{C_{CS} - C_{C0}} = e^{-\left(\frac{A_T k_L}{V}\right)t} \quad (2.4)$$

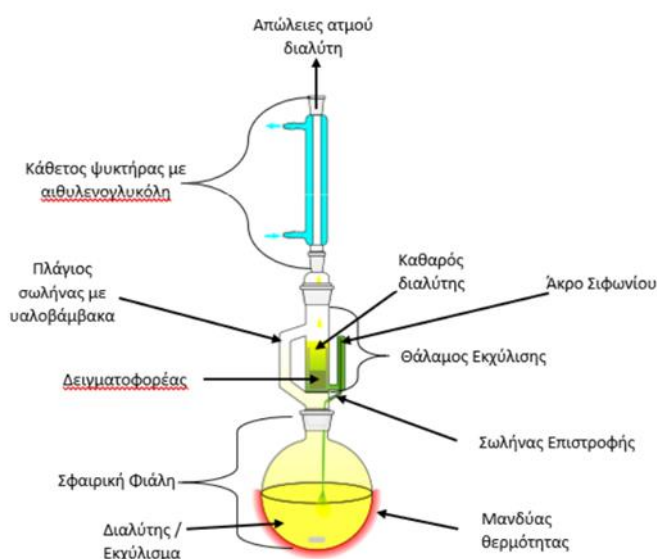
Υποθέτοντας την χρήση καθαρού διαλύτη κατά την έναρξη της εκχύλισης ισχύει  $C_{C0}=0$  άρα

$$C_C = C_{CS} \left(1 - e^{-\left(\frac{A_T k_L}{V}\right)t}\right) \quad (2.5)$$

### 2.2.3 Εκχύλιση Soxhlet

Το 1879, ο von Soxhlet εισήγαγε ένα νέο σύστημα εκχύλισης, γνωστό ως Soxhlet extractor, το οποίο έγινε η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για πολλά χρόνια. Η εκχύλιση Soxhlet έχει χρησιμεύσει ως τυπική τεχνική για πάνω από έναν αιώνα και οι μέθοδοι που βασίζονται σε αυτήν συνεχίζουν να αποτελούν τις κύριες αναφορές για την αξιολόγηση της απόδοσης των νέων μεθόδων εκχύλισης (Castro & Priego-Carote, 2010).

Στην εκχύλιση Soxhlet, το δείγμα τοποθετείται εντός του εκχυλιστήρα σταθερής κλίνης, η οποία γεμίζεται σταδιακά με τον διαλύτη από μια φιάλη απόσταξης. Καθώς το υγρό φτάνει στο επίπεδο υπερχειλίσσης, ένα σιφόνι αναρροφά τη διαλυμένη ουσία από την κλίνη και την επιστρέφει στη φιάλη απόσταξης, μεταφέροντας τις εξαγόμενες αναλυόμενες ουσίες στο υγρό. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να ολοκληρωθεί η εκχύλιση. Η εκχύλιση Soxhlet μπορεί να περιγραφεί ως μια συνεχής τεχνική. Αν και ο διαλύτης ενεργεί σταδιακά, συνεχίζει να διαπερνά το στερεό, δίνοντας στο σύστημα μια συμπεριφορά που μοιάζει με συνεχή λειτουργία (Castro & Priego-Carote, 2010).



Εικόνα 2.2: Πειραματική διάταξη Soxhlet

Η επαναλαμβανόμενη επαφή μεταξύ του δείγματος και του καθαρού του διαλύτη συμβάλλει στη μετατόπιση της ισορροπίας και στη διευκόλυνση της



εκχύλισης. Το σύστημα παραμένει σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία λόγω της θερμότητας που εφαρμόζεται στη φιάλη απόσταξης, η οποία μεταφέρεται σε κάποιο βαθμό στην κοιλότητα εκχύλισης. Ένα πλεονέκτημα της εκχύλισης Soxhlet είναι ότι δεν απαιτεί φιλτράρισμα μετά την εκχύλιση και η απόδοση του δείγματος μπορεί να αυξηθεί εκτελώντας πολλαπλές εκχυλίσεις ταυτόχρονα, χάρη στο χαμηλό κόστος του βασικού εξοπλισμού. Είναι μια απλή μέθοδος που απαιτεί ελάχιστη εκπαίδευση. Μπορεί να εξαγάγει μεγαλύτερη μάζα δείγματος σε σύγκριση με πολλές σύγχρονες εναλλακτικές λύσεις όπως η εξαγωγή με μικροκύματα ή η εξαγωγή υπερκρίσιμου υγρού (Castro & Priego-Capote, 2010).

Παρά τα πλεονεκτήματά της, η εκχύλιση Soxhlet έχει ορισμένα μειονεκτήματα σε σύγκριση με άλλες τεχνικές παρασκευής στερεών δειγμάτων. Απαιτεί μεγάλο χρόνο εκχύλισης και περιλαμβάνει τη χρήση μεγάλης ποσότητας διαλύτη, που οδηγεί σε περιβαλλοντικές ανησυχίες. Η εκχύλιση δειγμάτων στο σημείο βρασμού του διαλύτη για παρατεταμένες περιόδους μπορεί ενδεχομένως να προκαλέσει θερμική αποσύνθεση των θερμοευαίσθητων ενώσεων-στόχων. Επιπλέον, οι συμβατικές διατάξεις Soxhlet δεν έχουν ανάδευση, κάτι που θα μπορούσε να επιταχύνει τη διαδικασία εξαγωγής. Ο μεγάλος όγκος του διαλύτη που χρησιμοποιείται απαιτεί ένα στάδιο εξάτμισης-συγκέντρωσης μετά την εκχύλιση. Τέλος, η τεχνική Soxhlet είναι δύσκολο να αυτοματοποιηθεί και περιορίζεται από την επιλογή του διαλύτη (Castro & Priego-Capote, 2010).

#### 2.2.4 Επιλογή διαλύτη

Η επιλογή ενός διαλύτη για εκχύλιση στερεού-υγρού βασίζεται σε πολλές βασικές ιδιότητες και εκτιμήσεις:

- Διαλυτότητα: Ο διαλύτης πρέπει να έχει επαρκή διαλυτότητα για τη συγκεκριμένη ένωση(εις) που ενδιαφέρει. Αυτό εξασφαλίζει αποτελεσματική εξαγωγή και υψηλά ποσοστά ανάκτησης.
- Ανάκτηση: Ο διαλύτης ενδέχεται να επαναχρησιμοποιηθεί σε επόμενες εκχυλίσεις, επομένως η ανάκτησή του είναι σημαντική. Προτιμώνται οι διαλύτες που μπορούν εύκολα να διαχωριστούν από το εκχύλισμα μέσω

απόσταξης ή εξάτμισης. Ο σχηματισμός αζεοτρόπων θα πρέπει να αποφεύγεται και η λανθάνουσα θερμότητα της εξάτμισης πρέπει να είναι χαμηλή για να διευκολύνεται η απομάκρυνση του διαλύτη.

- Διεπιφανειακή τάση και ιξώδες: Ο διαλύτης πρέπει να έχει κατάλληλη διεπιφανειακή τάση για να διαβρέχει τη στερεά μήτρα, επιτρέποντάς της να διεισδύσει μέσω των πόρων και των τριχοειδών αγγείων. Επιπλέον, το ιξώδες του διαλύτη θα πρέπει να είναι αρκετά χαμηλό ώστε να εξασφαλίζεται εύκολη ροή.
- Θέματα ασφάλειας και περιβάλλοντος: Ιδανικά, ο διαλύτης θα πρέπει να είναι μη τοξικός, σταθερός, μη δραστικός, μη εύφλεκτος και φιλικός προς το περιβάλλον. Δεν πρέπει να εγκυμονεί κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία και η χρήση του πρέπει να συμμορφώνεται με κανονισμούς και οδηγίες. Η σχέση κόστους-αποτελεσματικότητας είναι επίσης ένα πρακτικό ζήτημα.

Οι νόμοι και οι κανονισμοί που διέπουν τους διαλύτες εκχύλισης για χρήση σε τρόφιμα επικεντρώνονται κυρίως στις απαιτήσεις της ανθρώπινης υγείας. Οι αποδεκτοί διαλύτες που συμμορφώνονται με τις καλές πρακτικές παραγωγής (GMP) ακόμη και αν δεν μπορεί να αποφευχθεί η παρουσία υπολειμμάτων περιλαμβάνουν προπάνιο, βουτάνιο, οξικό προπυλεστέρα, οξικό αιθυλεστέρα, αιθανόλη, διοξείδιο του άνθρακα, ακετόνη και οξείδιο του αζώτου. Συγκεκριμένες ουσίες όπως το εξάνιο, ο οξικός μεθυλεστέρας, η αιθυλομεθυλκετόνη και το διχλωρομεθάνιο έχουν βρεθεί αποδεκτές από την Επιτροπή Ενζύμων όταν χρησιμοποιούνται υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Οι κοινώς χρησιμοποιούμενοι διαλύτες στην εκχύλιση τροφίμων περιλαμβάνουν νερό, αιθανόλη (ή μείγματα αιθανόλης-νερού), εξάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, με μια αυξανόμενη τάση προς τη χρήση διαλυτών φυσικής προέλευσης (Aguilera, 2003).

#### *2.2.4.1 Εκχύλιση φαινολικών συστατικών*

Οι φαινολικές ενώσεις έχουν πολική φύση, και ως εκ τούτου, οι διαλύτες με υψηλότερη πολικότητα είναι γενικά πιο αποτελεσματικοί στην ποσοτική ανάκτησή τους. Η αιθανόλη, η μεθανόλη, η ισοπροπανόλη και το νερό είναι πολικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως για την εκχύλιση φαινολικών ενώσεων λόγω της

ικανότητάς τους να διαλύουν και να εκχυλίζουν αυτές τις ενώσεις από φυτικές μήτρες (Oreopoulou, 2003; Takeuchi, et al., 2008).

Η αιθανόλη, χρησιμοποιείται ευρέως για την ανάκτηση φαινολικών ενώσεων. Η αποτελεσματικότητά της ως διαλύτης για την εκχύλιση φαινολών αποδίδεται στη μέτρια πολικότητα της, η οποία επιτρέπει τη διάλυση ενός ευρέος φάσματος φαινολικών ενώσεων. Επιπλέον, η αιθανόλη ευνοείται για εφαρμογές σε προϊόντα διατροφής λόγω της καταλληλότητάς της για χρήση στην παραγωγή τροφίμων (Oreopoulou, 2003; Takeuchi, et al., 2008).

Το νερό είναι ένας άλλος πολικός διαλύτης που χρησιμοποιείται συχνά σε συνδυασμό με αιθανόλη για την εκχύλιση φαινολικών ενώσεων. Η προσθήκη νερού στην αιθανόλη μπορεί να βελτιώσει την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης, καθώς το νερό βοηθά στη διάσπαση της φυτικής μήτρας και στη διαλυτοποίηση ενός ευρύτερου φάσματος φαινολικών ενώσεων. Το μίγμα νερού-αιθανόλης 1:1 έχει βρεθεί ότι είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό στην ανάκτηση φαινολικών ενώσεων από διάφορες πηγές (Takeuchi, et al., 2008).

Η μεθανόλη, είναι ένας άλλος συνήθως χρησιμοποιούμενος πολικός διαλύτης στην εκχύλιση φαινολικών ενώσεων. Παρουσιάζει υψηλότερη πολικότητα σε σύγκριση με την αιθανόλη και την ισοπροπανόλη, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε ενισχυμένη διαλυτότητα και εκχύλιση ορισμένων φαινολικών ενώσεων. Η μεθανόλη χρησιμοποιείται συχνά σε ερευνητικά περιβάλλοντα και βιομηχανικές διεργασίες για την εκχύλιση βιοδραστικών ενώσεων λόγω της ευνοϊκής πολικότητας και των ιδιοτήτων της (Oreopoulou, 2003; Takeuchi, et al., 2008).

#### *2.2.4.2 Εκχύλιση καροτενοειδών*

Συνήθως στην εκχύλιση καροτενοειδών χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες, όπως εξάνιο, ακετόνη, οξικός αιθυλεστέρας, μεθανόλη, αιθανόλη και χλωροφόρμιο. Το εξάνιο, ένας μη πολικός διαλύτης, προτιμάται συχνά για την εξαγωγή καροτενοειδών από πηγές πλούσιες σε λιπίδια, όπως φυτικά έλαια και σπόρους. Η χαμηλή του πολικότητα επιτρέπει την επιλεκτική εκχύλιση μη πολικών καροτενοειδών ενώ ελαχιστοποιεί την παρεμβολή από πολικές ενώσεις (Strati & Oreopoulou, 2011).

Η ακετόνη, ένας πολικός διαλύτης, χρησιμοποιείται ευρέως για την εκχύλιση καροτενοειδών λόγω της ικανότητάς της να διαλύει ένα ευρύ φάσμα καροτενοειδών χρωστικών. Είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην εκχύλιση πολικών καροτενοειδών που βρίσκονται στα φρούτα και τα λαχανικά. Ο οξικός αιθυλεστέρας, ο οποίος βρίσκεται μεταξύ εξανίου και ακετόνης ως προς την πολικότητα, είναι μια άλλη δημοφιλής επιλογή διαλύτη. Προσφέρει καλή διαλυτότητα στα καροτενοειδή και έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην εκχύλιση διαφόρων καροτενοειδών ενώσεων (Strati & Oreopoulou, 2011).

Η μεθανόλη και η αιθανόλη, και οι δύο πολικοί διαλύτες, έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς σε μελέτες εκχύλισης καροτενοειδών. Είναι ικανές να εξάγουν ένα ευρύ φάσμα καροτενοειδών από διαφορετικές πηγές, συμπεριλαμβανομένων φυτών και μικροοργανισμών. Η μεθανόλη, ειδικότερα, είναι γνωστή για την αποτελεσματικότητά της στην εξαγωγή καροτενοειδών με υψηλές αποδόσεις (Strati & Oreopoulou, 2011).

Το χλωροφόρμιο, αν και δεν χρησιμοποιείται τόσο συχνά όσο άλλοι διαλύτες, έχει χρησιμοποιηθεί σε ορισμένα πρωτόκολλα εκχύλισης καροτενοειδών. Είναι ένας σχετικά μη πολικός διαλύτης που μπορεί να εξάγει αποτελεσματικά καροτενοειδή, ειδικά από δείγματα με υψηλότερη περιεκτικότητα σε λιπίδια. Ωστόσο, η χρήση του έχει μειωθεί λόγω ανησυχιών για την τοξικότητά του και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις του (Strati & Oreopoulou, 2011).

#### *2.2.4.3 Εκχύλιση λιπαρών*

Για την εκχύλιση λαδιού, χρησιμοποιούνται συνήθως μη πολικοί διαλύτες καθώς τα λιπαρά με βάση τα τριγλυκερίδια είναι τυπικά αναμίξιμα με αυτούς. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι διαλύτες για την εξαγωγή λαδιού είναι τα ελαφρά παραφινικά κλάσματα πετρελαίου. Χρησιμοποιούνται συνήθως μίγματα εξανίου και επτανίου, και περιστασιακά χρησιμοποιούνται επίσης κυκλικό υδρογονάνθρακες όπως το κυκλοεξάνιο. Αυτοί οι διαλύτες είναι αποτελεσματικοί στην εξαγωγή λαδιού. Ωστόσο, το κύριο μειονέκτημά τους είναι η ευφλεκτότητά τους. Απαιτούνται αυστηρά μέτρα ασφαλείας για την πρόληψη πυρκαγιών και τη μείωση των κινδύνων έκρηξης στις εγκαταστάσεις όπου χρησιμοποιούνται αυτοί οι διαλύτες (Xu & Diosady, 2003).

Έχουν γίνει προσπάθειες για την εύρεση εναλλακτικών διαλυτών, ιδιαίτερα από τη στιγμή που το εξάνιο χαρακτηρίστηκε ως επικίνδυνος ατμοσφαιρικός ρύπος βάσει του νόμου περί καθαρού αέρα του 1990. Μια νάφθα τύπου μεθυλπεντανίου διατίθεται τώρα στο εμπόριο ως υποκατάστατο. Το τριχλωροαιθυλένιο είναι ένας πιο ασφαλής διαλύτης στον χειρισμό λόγω του μη εύφλεκτού του, μειώνοντας τον κίνδυνο πυρκαγιών και εκρήξεων, όμως όλοι οι χλωριωμένοι οργανικοί διαλύτες θεωρούνται όλο και περισσότερο τοξικοί για χρήση στην παραγωγή τροφίμων (Xu & Diosady, 2003).

### 2.3 Εκχύλιση υπερκρίσιμου ρευστού

Η εκχύλιση με υπερκρίσιμο υγρό είναι μια ισχυρή τεχνική που χρησιμοποιείται για την εκχύλιση διαφόρων ενώσεων από στερεές ή υγρές μήτρες χρησιμοποιώντας υπερκρίσιμα ρευστά, συνήθως διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), ως διαλύτες. Ο διαλύτης φέρεται πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία και πίεσή του, με αποτέλεσμα μια μοναδική κατάσταση όπου εμφανίζει ιδιότητες τόσο των αερίων όσο και των υγρών. Αυτή η κατάσταση επιτρέπει στο υπερκρίσιμο ρευστό να διεισδύσει στη μήτρα και να διαλύσει τις ενώσεις-στόχους, επιτρέποντας την αποτελεσματική εκχύλιση.

Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η ικανότητά της να εκχυλίζει επιλεκτικά συγκεκριμένες ενώσεις αφήνοντας πίσω ανεπιθύμητα συστατικά. Αυτή η επιλεκτικότητα μπορεί να ελεγχθεί ρυθμίζοντας τη θερμοκρασία, την πίεση και τη σύνθεση του υπερκρίσιμου ρευστού, παρέχοντας μια ευέλικτη και ακριβή διαδικασία εκχύλισης. Επιπλέον, τα υπερκρίσιμα υγρά προσφέρουν περιβαλλοντικά οφέλη καθώς είναι μη τοξικά, μη εύφλεκτα και εύκολα ανακτήσιμα, καθιστώντας τη μέθοδο μια πιο βιώσιμη εναλλακτική λύση σε σχέση με τους παραδοσιακούς οργανικούς διαλύτες.

Η εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά έχει και ορισμένους περιορισμούς. Δεν είναι κατάλληλη για την εκχύλιση πολικών ενώσεων που έχουν χαμηλή διαλυτότητα σε υπερκρίσιμα ρευστά. Σε τέτοιες περιπτώσεις, μπορούν να προστεθούν τροποποιητές ή συνδιαλύτες για να ενισχυθεί η αποτελεσματικότητα της εκχύλισης. Επιπλέον, το υψηλό κόστος εξοπλισμού και λειτουργίας μπορεί να δημιουργήσει

προκλήσεις, ιδιαίτερα για επιχειρήσεις μικρής κλίμακας (Ibanez, Mendiola, & Castro-Puyana, 2016).

## 2.4 Μέθοδοι υποβοήθησης εκχύλισης

Οι συμβατικές τεχνικές εκχύλισης, που χρησιμοποιούνται παραδοσιακά στην έρευνα φυσικών προϊόντων, έχουν περιορισμούς. Αυτοί οι περιορισμοί μπορούν να επηρεάσουν την αποδοτικότητα και την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας εξόρυξης.

Ένας σημαντικός περιορισμός είναι ο μεγαλύτερος χρόνος εκχύλισης που συνήθως απαιτείται στις συμβατικές τεχνικές. Αυτές οι μέθοδοι απαιτούν συχνά εκτεταμένες περιόδους εκχύλισης για να ληφθούν οι επιθυμητές βιοδραστικές ενώσεις από φυτικά υλικά. Ο παρατεταμένος χρόνος εκχύλισης μπορεί να αποτελέσει εμπόδιο στην επεξεργασία μεγαλύτερου όγκου προϊόντων και να παρεμποδίζει τη συνολική αποτελεσματικότητα της ερευνητικής διαδικασίας. Μειονέκτημα αποτελούν και οι υψηλότερες απαιτήσεις σε διαλύτες. Αυτές οι τεχνικές τυπικά περιλαμβάνουν τη χρήση μεγαλύτερων όγκων διαλυτών για την εξαγωγή των ενώσεων-στόχων από τη μήτρα. Η αυξημένη απαίτηση σε διαλύτες όχι μόνο αυξάνει το κόστος, αλλά έχει και περιβαλλοντικές επιπτώσεις, καθώς μπορεί να συμβάλει στη δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων. Οι συμβατικές τεχνικές εκχύλισης τείνουν επίσης να συσχετίζονται με το ρίσκο να θέσουν σε κίνδυνο τις βιολογικές δραστηριότητες των εκχυλισμένων ενώσεων. Οι μεγαλύτεροι χρόνοι εκχύλισης και η χρήση υψηλών θερμοκρασιών μπορεί να οδηγήσουν σε αποδόμηση ή αποσύνθεση θερμοευαίσθητων φυτοχημικών, επηρεάζοντας έτσι τη συνολική ποιότητα και βιοδραστικότητα των εκχυλισμένων ενώσεων. Τέλος, συχνά περιλαμβάνουν πολλαπλά στάδια εκχύλισης, γεγονός που περιπλέκει περαιτέρω τη διαδικασία και αυξάνει τον απαιτούμενο χρόνο και προσπάθεια. Αυτή η προσέγγιση πολλαπλών σταδίων αυξάνει τον κίνδυνο απώλειας ή μόλυνσης των βιοδραστικών ενώσεων κατά τη διαδικασία εκχύλισης (Bitwell, Indra, Luke, & Kakoma, 2023).

Παρά τους περιορισμούς αυτούς, οι συμβατικές τεχνικές εκχύλισης εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή αρωμάτων και αρωματικών ελαίων από φυτά λόγω της απλότητας και της οικονομικής τους αποδοτικότητας.

Ωστόσο, οι ερευνητές και οι επιστήμονες στρέφονται όλο και περισσότερο σε σύγχρονες τεχνικές εκχύλισης για να ξεπεράσουν αυτά τα εμπόδια και να βελτιώσουν την αποτελεσματικότητα, την αξιοπιστία και την ποιότητα της εκχύλισης φυσικών προϊόντων.

#### 2.4.1 Υπερυψηλή πίεση

Η εκχύλιση με υπερυψηλή πίεση (ΥΥΠ) αποτελεί μια νέα και αναδυόμενη τεχνική για την εξαγωγή βιοδραστικών συστατικών από φυσικά υλικά. Κατά την εκχύλιση αυτή, χρησιμοποιείται υψηλή πίεση (συνήθως από 100-600 MPa) και χαμηλή θερμοκρασία (συνήθως μέχρι 60 °C), με χρήση μικρών όγκων διαλυτών. Η εκχύλιση με υπερυψηλή πίεση παρέχει ανακτήσεις παρόμοιες με άλλες τεχνικές εκχύλισης, αλλά με σημαντικά μικρότερους χρόνους επεξεργασίας (Strati & Ogeorouliou, 2011).

Η πίεση σχετίζεται άμεσα με τη διαλυτότητα των βιοδραστικών συστατικών. Η αύξηση της πίεσης επιτρέπει την αύξηση των ρυθμών μεταφοράς μάζας των βιοδραστικών συστατικών από την πρώτη ύλη προς το διαλύτη, μεταβάλλοντας τον συντελεστή διάχυσης.

Τα βασικά πλεονεκτήματα της εκχύλισης με υπερυψηλή πίεση είναι ο σύντομος χρόνος εκχύλισης, οι υψηλές αποδόσεις, η χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, η παρουσία ελάχιστων προσμίξεων στο διαλύτη εκχύλισης και η διατήρηση της δραστηριότητας και της δομής των βιοενεργών συστατικών. Επιπλέον η εκχύλιση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία δωματίου, με μόνη αύξηση της θερμοκρασίας αυτήν που προκύπτει από την συμπίεση.

#### 2.4.2 Υπέρηχοι

Ο υπέρηχος έχει βρει εφαρμογές σε διάφορες λειτουργίες στη χημική μηχανική, συμπεριλαμβανομένης της επεξεργασίας λυμάτων, της ξήρανσης και της εκχύλισης. Στους τομείς των τροφίμων και των φαρμακευτικών προϊόντων, οι υπέρηχοι χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση βιοδραστικών ενώσεων όπως φλαβονοειδή, αιθέρια έλαια, αλκαλοειδή, πολυσακχαρίτες, εστέρες, στεροειδή και άλλα (Takeuchi, et al., 2008).

Τα ηχητικά κύματα είναι μηχανικές δονήσεις με συχνότητες υψηλότερες από 20 kHz, οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν σε στερεά, υγρά ή αέρια. Σε αντίθεση με τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα, τα ηχητικά κύματα απαιτούν ένα μέσο για να ταξιδέψουν και δεν μπορούν να περάσουν μέσα από το κενό. Τα κύματα υπερήχων αναφέρονται σε ελαστικά κύματα με συχνότητες πάνω από το όριο της ανθρώπινης ακοής, περίπου 20 kHz. Χαρακτηρίζονται από τη συχνότητα, το μήκος κύματος και την ταχύτητα κύματος τους μέσω του μέσου, το οποίο είναι το μαθηματικό γινόμενο της συχνότητας και του μήκους κύματος. Το πλάτος ή η ένταση των κυμάτων ταξινομεί τις βιομηχανικές εφαρμογές σε υπέρηχους χαμηλής έντασης με λιγότερο από 1 W/cm<sup>2</sup> και υπέρηχους υψηλής έντασης με 10-1000 W/cm<sup>2</sup>. Οι υπέρηχοι υψηλής έντασης, που εφαρμόζονται σε υψηλότερες συχνότητες έως 2,5 MHz, χρησιμοποιούνται για τη φυσική διάσπαση ιστών και την τροποποίηση διεργασιών ή προϊόντων, ενώ οι χαμηλής χρησιμοποιούνται για την παρακολούθηση της ποιότητας των διεργασιών και των προϊόντων. Στα συστήματα στερεού/υγρού, τα κύματα διαδίδονται κατά μήκος και κάθετα (ως κύματα διάτμησης) στα σωματίδια ή κοντά στην επιφάνεια των σωματιδίων, ενώ στα αέρια και τα υγρά διαδίδονται μόνο τα διαμήκη κύματα.

Η επίδραση των ηχητικών κυμάτων στην ύλη περιλαμβάνει κύκλους διαστολής και συμπίεσης. Η διαστολή μπορεί να δημιουργήσει φυσαλίδες σε ένα υγρό, οδηγώντας σε αρνητική πίεση και υψηλές τοπικές πιέσεις έως 50 MPa, έντονη θέρμανση με θερμά σημεία που φτάνουν περίπου τα 5000 K και διάρκεια ζωής λίγων μικροδευτερόλεπτων. Η κατάρρευση των σχηματισμένων φυσαλίδων μπορεί να προκαλέσει σπηλαίωση και σε σταθερή ένταση υπερήχων, δημιουργείται δυναμική ισορροπία μεταξύ σχηματισμού και κατάρρευσης φυσαλίδων. Η κατάρρευση των φυσαλίδων σπηλαίωσης κοντά στα κυτταρικά τοιχώματα έχει ως αποτέλεσμα τη διάσπαση των κυττάρων, διευκολύνοντας τη διείσδυση του διαλύτη στα κύτταρα και εντείνοντας τη μεταφορά μάζας. Οι γρήγορες αλλαγές πίεσης και θερμοκρασίας που προκαλούνται από το φαινόμενο σπηλαίωσης οδηγούν σε διάτμηση και λέπτυνση των κυτταρικών μεμβρανών. Η διαδικασία σπηλαίωσης και, κατά συνέπεια, ο ρυθμός μεταφοράς μάζας και εκχύλισης επηρεάζονται από παραμέτρους όπως η θερμοκρασία, η υδροστατική πίεση, η συχνότητα ακτινοβολίας, η ακουστική ισχύς, η



ένταση υπερήχων, η επιλογή διαλύτη και η προετοιμασία του δείγματος. Ο υπέρηχος μπορεί επίσης να διευκολύνει τη διόγκωση και την ενυδάτωση στερεών δομών, προκαλώντας διεύρυνση των πόρων του κυτταρικού τοιχώματος. Αυτό το αποτέλεσμα βελτιώνει τη διαδικασία διάχυσης και ενισχύει τη μεταφορά μάζας.

Η θερμοκρασία, η πολικότητα του διαλύτη, η συχνότητα υπερήχων και ο χρόνος υπερήχων είναι σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την υποβοηθούμενη από υπέρηχους εκχύλιση. Η επιλογή της συχνότητας υπερήχων έχει σημαντικές επιπτώσεις στην απόδοση και την κινητική εκχύλισης, οι οποίες εξαρτώνται από τη δομή του υλικού και την ένωση που εκχυλίζεται. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ενδέχεται να απαιτούνται χαμηλότερες συχνότητες για την πρόληψη της αποικοδόμησης βιοδραστικών ενώσεων.

Γενικά, οι πιο σημαντικές ηχοχημικές επιδράσεις εμφανίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όταν η πλειονότητα των περιεχομένων των φυσαλίδων βρίσκεται στην αέρια φάση. Καθώς η τάση ατμών του μείγματος μειώνεται, η ένταση της έκρηξης αυξάνεται, αυξάνοντας έτσι την ενέργεια υπερήχων που παράγεται κατά τη διάρκεια της σπηλαιώσης. Οι κοιλότητες σχηματίζονται ευκολότερα με διαλύτες που έχουν υψηλή τάση ατμών, χαμηλό ιξώδες και χαμηλή επιφανειακή τάση. Ωστόσο, η ένταση της σπηλαιώσης αυξάνεται για διαλύτες με χαμηλή τάση ατμών, υψηλό ιξώδες και επιφανειακή τάση, όπως παρατηρήθηκε πειραματικά. Η συχνότητα υπερήχων επηρεάζει τη διαδικασία της σπηλαιώσης αλλάζοντας το κρίσιμο μέγεθος των φυσαλίδων, με τις χαμηλότερες συχνότητες να παράγουν πιο βίαιη σπηλαιώση.

Τα πλεονεκτήματα της εκχύλισης με τη βοήθεια υπερήχων περιλαμβάνουν την ικανότητα επεξεργασίας πολλαπλών δειγμάτων στον ίδιο εξοπλισμό και μικρότερους χρόνους εκχύλισης σε σύγκριση με τη συμβατική εκχύλιση με διαλύτη. Μελέτες έχουν αναφέρει σημαντικές μειώσεις στον χρόνο διαβροχής και αυξημένη απόδοση εκχύλισης όταν εφαρμόστηκε η τεχνολογία υπερήχων.

#### 2.4.3 Μικροκύματα

Η εξαγωγή με τη βοήθεια μικροκυμάτων (Microwave Assisted Extraction, MAE) είναι μια τεχνική που χρησιμοποιεί μη ιονίζουσα ηλεκτρομαγνητική ενέργεια με τη μορφή μικροκυμάτων για την εκχύλιση βιοδραστικών συστατικών. Τα μικροκύματα

έχουν συχνότητα που κυμαίνεται από 0,3 έως 300 GHz και μπορούν να διεισδύσουν σε βιοϋλικά, αλληλεπιδρώντας με πολικά μόρια όπως το νερό για να παράγουν θερμότητα. Η διεργασία προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους εκχύλισης χαμηλής πίεσης, όπως μειωμένο χρόνο εκχύλισης, χαμηλότερη χρήση διαλύτη, επιλεκτικότητα και ελεγχόμενη θέρμανση (Takeuchi, και συν., 2008).

Η αρχή πίσω από το MAE είναι η ικανότητα των πολικών χημικών ενώσεων να απορροφούν ενέργεια μικροκυμάτων, που καθορίζεται κυρίως από τη διηλεκτρική τους σταθερά. Καθώς η ενέργεια των μικροκυμάτων απορροφάται, επιτυγχάνεται περιστροφή διπόλων και μετανάστευση ιοντικών ειδών, δημιουργώντας θερμότητα μέσα στο μέσο. Η απορροφούμενη ενέργεια είναι ανάλογη της διηλεκτρικής σταθεράς του μέσου, με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας. Μια υψηλότερη διηλεκτρική σταθερά οδηγεί σε μεγαλύτερη απορροφούμενη ενέργεια, διευκολύνοντας την ταχύτερη θέρμανση και εκχύλιση του διαλύτη σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Σε αντίθεση με τη συμβατική εκχύλιση με διαλύτη, η MAE επωφελείται από την παρουσία νερού. Το νερό που περιέχεται στη στερεά μήτρα απορροφά την ενέργεια μικροκυμάτων, οδηγώντας σε εσωτερική υπερθέρμανση. Αυτή η διαταραχή της δομής του κυττάρου διευκολύνει τη ροή των χημικών συστατικών από τη στερεά μήτρα.

Η επιλογή του διαλύτη για επεξεργασία με μικροκύματα είναι κρίσιμη και προτιμώνται οι διαλύτες με υψηλές διηλεκτρικές σταθερές. Τα πολικά μόρια και τα ιοντικά διαλύματα, όπως τα οξέα, με μόνιμη διπολική ροπή απορροφούν έντονα την ενέργεια μικροκυμάτων. Διαλύτες όπως η αιθανόλη, η μεθανόλη και το νερό έχουν επαρκή πολικότητα για να θερμανθούν από την ενέργεια μικροκυμάτων. Αντίθετα, πολικοί διαλύτες με χαμηλές διηλεκτρικές σταθερές, όπως το εξάνιο και το τολουόλιο, δεν είναι κατάλληλοι για MAE. Ωστόσο, ένα μείγμα διαλυτών, και σε ορισμένες περιπτώσεις, ακόμη και το εξάνιο, όταν αναμιγνύεται με ακετόνη, μπορεί να εμφανίσει ευνοϊκές ιδιότητες για την MAE.

#### 2.4.4 Ένζυμα

Η υποβοηθούμενη από ένζυμα εκχύλιση είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιεί ένζυμα για την ενίσχυση της εκχύλισης βιοδραστικών ενώσεων από φυτικά υλικά, μικροοργανισμούς ή άλλες βιολογικές πηγές. Τα ένζυμα είναι φυσικοί καταλύτες που μπορούν να διασπάσουν πολύπλοκα μόρια σε μικρότερες, πιο διαλυτές μορφές, διευκολύνοντας έτσι την απελευθέρωση των ενώσεων-στόχων. Επιλέγονται συγκεκριμένα ένζυμα με βάση την ικανότητά τους να υδρολύουν ή να αποικοδομούν τα κυτταρικά τοιχώματα, τις μεμβράνες ή άλλα δομικά συστατικά της βιομάζας. Αυτά τα ένζυμα μπορεί να περιλαμβάνουν κυτταρινάσες, πηκτινάσες, ημικυτταρινάσες, πρωτεάσες, λιπάσες ή άλλα εξειδικευμένα ένζυμα ανάλογα με τη σύνθεση του υλικού και τις ενώσεις που ενδιαφέρουν.

Η διαδικασία εκχύλισης τυπικά περιλαμβάνει την προσθήκη ενζύμων στη βιομάζα, ακολουθούμενη από μια περίοδο επώασης υπό ελεγχόμενες συνθήκες, όπως η θερμοκρασία και το pH, για να επιτραπεί η εμφάνιση ενζυματικών αντιδράσεων. Τα ένζυμα δρουν στα κυτταρινικά ή πρωτεϊνούχα συστατικά, διαταράσσοντας τη φυτική ή μικροβιακή δομή και απελευθερώνοντας τις βιοδραστικές ενώσεις.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου περιλαμβάνουν την βελτίωση της προσβασιμότητας και τη διαλυτότητα των επιθυμητών συστατικών διασπώντας πολύπλοκες κυτταρικές δομές, αυξάνοντας την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης. Επίσης, μπορεί να είναι πιο επιλεκτικά, στοχεύοντας συγκεκριμένες ενώσεις ελαχιστοποιώντας παράλληλα την εξαγωγή ανεπιθύμητων ουσιών. Τέλος, μπορεί να πραγματοποιηθεί υπό από ηπιότερες συνθήκες σε σύγκριση με άλλες τεχνικές εκχύλισης, διατηρώντας την ακεραιότητα και την ποιότητα των εκχυλισμένων ενώσεων.

Η επιλογή των κατάλληλων ενζύμων και οι βέλτιστες συνθήκες τους απαιτεί προσεκτική εξέταση και βελτιστοποίηση. Παράγοντες όπως η συγκέντρωση ενζύμου, ο χρόνος αντίδρασης, η θερμοκρασία και το pH πρέπει να βελτιστοποιηθούν για να επιτευχθεί η μέγιστη απόδοση εκχύλισης. Τα ένζυμα μπορεί επίσης να είναι

ευαίσθητα σε μετουσίωση ή αδρανοποίηση υπό σκληρές συνθήκες, απαιτώντας προσεκτικό έλεγχο των παραμέτρων εκχύλισης (Strati & Oreopoulou, 2011).

#### 2.4.5 Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία

Τα Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία αποτελούν αντικείμενο ενδιαφέροντος των ερευνητών ως μια πολλά υποσχόμενη μη θερμική τεχνολογία που μπορεί να αντιμετωπίσει προκλήσεις που αντιμετωπίζει η συμβατική εκχύλιση και η εκχύλιση υποβοηθούμενη από θερμικές τεχνολογίες. Εφαρμόζοντας σύντομους παλμούς (μς έως ms) ηλεκτρικούς παλμούς υψηλής έντασης, τα ΠΗΠ δρουν στην πλασματική μεμβράνη των κυττάρων από τα οποία εκχυλίζονται τα συστατικά, διευκολύνοντας την επιλεκτική απελευθέρωση ενδοκυτταρικών ενώσεων χωρίς τις ανεπιθύμητες επιπτώσεις της θέρμανσης.

Ένα από τα πλεονεκτήματα της υποβοηθούμενης από ΠΗΠ εκχύλισης είναι οι χαμηλές ενεργειακές της απαιτήσεις, επιτρέποντας υψηλές αποδόσεις εκχύλισης. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα των ΠΗΠ επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως η δομή, το μέγεθος και άλλα χαρακτηριστικά των κυττάρων. Επομένως, οι βέλτιστοι παράμετροι ΠΗΠ πρέπει να προσαρμόζονται σε κάθε μικροοργανισμό για να επιτευχθεί η μέγιστη απόδοση. Επιπλέον, πρόσφατες ανακαλύψεις έχουν ρίξει φως στη δυνατότητα του ΠΗΠ να προκαλεί ενζυμική δραστηριότητα κατά την επώαση των κυττάρων μετά από ηλεκτροδιάτρηση. Αυτό το εύρημα ανοίγει νέες δυνατότητες για την ανάκτηση ενώσεων που είναι συνδεδεμένες ή συναρμολογημένες σε κυτταρικές δομές. Για να αξιοποιηθεί αυτό το δυναμικό, απαιτείται προσεκτική βελτιστοποίηση των παραμέτρων ΠΗΠ και των συνθηκών αποθήκευσης του υλικού για να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα. Τέλος, η διάταξη των ΠΗΠ είναι συμβατή με συστήματα συνεχούς ροής και η προσαρμόζεται εύκολα σε βιομηχανικό εξοπλισμό (Martínez, Delso, Álvarez, & Raso, 2020).

### 3 Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία (ΠΗΠ)

---

#### 3.1 Εισαγωγή στις μη θερμικές μεθόδους επεξεργασίας τροφίμων

Οι τεχνολογίες μη θερμικής επεξεργασίας έχουν αναδειχθεί ως μια νέα προσέγγιση στην επεξεργασία τροφίμων, καλύπτοντας την ανάγκη για μικροβιολογικά ασφαλή προϊόντα, διατηρώντας παράλληλα τα φρέσκα χαρακτηριστικά, την αισθητηριακή τους ποιότητα και την περιεκτικότητά τους σε θρεπτικά συστατικά. Η παραδοσιακή θερμική επεξεργασία επιτυγχάνει μικροβιακή αδρανοποίηση αλλά συχνά οδηγεί σε ανεπιθύμητες αλλαγές στη γεύση, το χρώμα, την υφή και τη συνολική εμφάνιση του τροφίμου. Οι καταναλωτές προτιμούν πλέον φυσικά προϊόντα χωρίς χημικά και πρόσθετα, αυξάνοντας τη ζήτηση για εναλλακτικές λύσεις επεξεργασίας.

Ο όρος "μη θερμική επεξεργασία" περιλαμβάνει μια σειρά από επεξεργασίες συντήρησης αποτελεσματικές σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος ή υποθανατηφόρων θερμοκρασιών, συμπεριλαμβανομένων των αντιμικροβιακών προσθέτων, της ρύθμισης του pH και της τροποποιημένης ατμόσφαιρας. Νέες μη θερμικές τεχνολογίες όπως η Υπερυψηλή Πίεση (ΥΠ), τα Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία (ΠΗΠ), οι υπέρηχοι υψηλής έντασης, το υπεριώδες φως, το παλμικό φως, η ιονίζουσα ακτινοβολία και τα ταλαντευόμενα μαγνητικά πεδία έχουν σχεδιαστεί για διεργασίες απενεργοποίησης μικροβίων κατά την παραγωγή τροφίμων. Αυτές οι τεχνολογίες μπορεί να διαφέρουν ως προς τον βαθμό μικροβιακής αδρανοποίησης τους. Μπορούν να συνδυαστούν με συμβατικές μεθόδους συντήρησης για να ενισχύσουν την αντιμικροβιακή τους δράση, επιτρέποντας τη χρήση χαμηλότερων εντάσεων επεξεργασίας. Τα συνεργιστικά αποτελέσματα μπορούν να επιτευχθούν με τη στόχευση διαφορετικών συστατικών μικροβιακών κυττάρων ταυτόχρονα. Οι μηχανισμοί αδρανοποίησης από μη θερμικές διεργασίες δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητοί (Mohamed & Eissa, 2012).

#### 3.2 Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία (ΠΗΠ)

Η τεχνολογία Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων (ΠΗΠ) (Pulsed Electric Fields, PEF) είναι μια μέθοδος μη θερμικής επεξεργασίας που στοχεύει στην αύξηση της διαπερατότητας των κυττάρων και την διαρροή συστατικών από τον ενδοκυτταρικό

χώρο για την αδρανοποίηση μικροοργανισμών στα τρόφιμα. Σε αντίθεση με την παραδοσιακή θερμική επεξεργασία, η οποία βασίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες για μια ορισμένη διάρκεια, τα ΠΗΠ περιλαμβάνουν τη χρήση παλμικών ηλεκτρικών πεδίων υψηλής έντασης για τη διάτρηση των κυτταρικών μεμβρανών των μικροοργανισμών. Η βασική αρχή πίσω από τα ΠΗΠ είναι η ηλεκτροδιάτρηση, μια βιοτεχνολογική διαδικασία όπου τα επαγόμενα ηλεκτρικά πεδία δημιουργούν πόρους στις μικροβιακές μεμβράνες (Barbosa-Canovas & Altunakar, 2006; Dunn, 2001).

Οι ρίζες της επεξεργασίας Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων (ΠΗΠ) εντοπίζονται στη Γερμανία. Στη δεκαετία του 1960, ο Doevenspeck, ένας Γερμανός εφευρέτης, περιέγραψε διάφορους εξοπλισμούς και μεθόδους ΠΗΠ στο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας του. Συνεργάστηκε με μεταγενέστερους Γερμανούς ερευνητές και συχνά θεωρείται ο πατέρας της επεξεργασίας ΠΗΠ (Dunn, 2001).

Η τεχνολογία ΠΗΠ απαιτεί εξειδικευμένο εξοπλισμό, συμπεριλαμβανομένης μιας γεννήτριας παλμών υψηλής τάσης και ενός θαλάμου επεξεργασίας με ηλεκτρόδια. Το προϊόν διατροφής τοποθετείται στον θάλαμο επεξεργασίας, είτε σε στατικό είτε σε συνεχή σχεδιασμό και τα ηλεκτρόδια παρέχουν ηλεκτρικούς παλμούς υψηλής έντασης στο προϊόν. Το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται μεταξύ των ηλεκτροδίων ασκεί μια δύναμη ανά μονάδα φορτίου στα κύτταρα, προκαλώντας τη διάσπαση των κυτταρικών μεμβρανών τους (Barbosa-Canovas & Altunakar, 2006).

Η αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας με ΠΗΠ στη διάρρηξη των κυτταρικών μεμβρανών εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, ο αριθμός των παλμών που εφαρμόζονται και ο χρόνος επεξεργασίας. Είναι σημαντικό ότι η επεξεργασία ΠΗΠ μπορεί να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασίες κάτω των 30-40°C, επιτρέποντας αποτελέσματα παρόμοια με την παστερίωση χωρίς τη χρήση θερμότητας (Barbosa-Canovas & Altunakar, 2006).

Η μέθοδος των ΠΗΠ θεωρείται μια από τις πιο υποσχόμενες τεχνολογίες μη θερμικής επεξεργασίας για υγρά τρόφιμα και έχει τη δυνατότητα να βελτιώσει την ασφάλεια των τροφίμων διατηρώντας παράλληλα τη θρεπτική ποιότητα και τα αισθητηριακά χαρακτηριστικά των προϊόντων. Είναι μία από τις πολλές ανερχόμενες

μη θερμικές επεξεργασίες που στοχεύουν στην παροχή εναλλακτικών στην παραδοσιακή θερμική επεξεργασία και στη μείωση της κατανάλωσης ενέργειας (Barbosa-Canovas & Altunakar, 2006).

### 3.2.1 Αρχή της μεθόδου

Η τεχνολογία ΠΗΠ λειτουργεί με την εφαρμογή σύντομων παλμών υψηλών ηλεκτρικών πεδίων με διάρκειες που κυμαίνονται από  $\mu\text{s}$  έως  $\text{ms}$  και εντάσεις τυπικά μεταξύ 10 και 80  $\text{kV/cm}$ . Ο χρόνος επεξεργασίας προσδιορίζεται πολλαπλασιάζοντας τον αριθμό των παλμών με την πραγματική διάρκεια παλμού. Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει την παροχή παλμικών ηλεκτρικών ρευμάτων σε ένα προϊόν τοποθετημένο μεταξύ ενός ζεύγους ηλεκτροδίων (Mohamed & Eissa, 2012).

Με την εφαρμογή υψηλής τάσης, δημιουργείται ηλεκτρικό πεδίο. Τα τρόφιμα διαθέτουν ηλεκτρική αγωγιμότητα λόγω της παρουσίας ιόντων, επιτρέποντάς τους να μεταφέρουν ηλεκτρισμό. Κατά συνέπεια, όταν εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο, ηλεκτρικό ρεύμα διαπερνά όλο το νωπό τρόφιμο, γεγονός που διευκολύνεται από τα φορτισμένα μόρια μέσα σε αυτό (Mohamed & Eissa, 2012).

Ένα κύτταρο, είτε μικροβιακό είτε φυτικό ή ζωικό, που βρίσκεται μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να θεωρηθεί ως ένας πυκνωτής γεμάτος με υλικό που έχει χαμηλή διηλεκτρική σταθερά ( $\epsilon$ ). Όταν εκτίθεται σε ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, η κίνηση των ιόντων κατά μήκος των γραμμών ηλεκτρικού πεδίου οδηγεί σε συσσώρευση φορτίων, αυξάνοντας το φυσικό διαμεμβρανικό δυναμικό του. Όταν το διαμεμβρανικό δυναμικό υπερβαίνει ένα ορισμένο εύρος, συνήθως περίπου 1 V, εμφανίζεται ο σχηματισμός ενός πόρου. Το φαινόμενο αυτό καλείται ηλεκτροδιάτρηση. Στη συνέχεια, μια σημαντική αύξηση της διαπερατότητας αποκαθιστά την ισορροπία των διαφορών ηλεκτροχημικών και ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ του πλάσματος των κυττάρων και του εξωκυτταρικού μέσου. Η επιτυχία και η αποτελεσματικότητα της ηλεκτροδιάτρησης εξαρτώνται από τις εγγενείς ιδιότητες των κυττάρων ή του κυτταρικού ιστού που υποβάλλονται σε επεξεργασία, οι οποίες καθορίζουν τις απαραίτητες παραμέτρους επεξεργασίας (Toepfl, Heinz, & Knorr, 2006).

Η αντιστρεπτή ή μη αντιστρεπτή φύση της ηλεκτροδιάτρησης εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων σε σύγκριση με την επιφάνεια της μεμβράνης. Εάν οι πόροι παραμένουν μικροί, είναι αντιστρεπτή. Ωστόσο, μια αύξηση στην ένταση της θεραπείας, που υποδηλώνεται από υψηλότερη ένταση ηλεκτρικού πεδίου, πλάτος παλμού ή αριθμό παλμών, προάγει το σχηματισμό μεγαλύτερων πόρων και μη αντιστρεπτή βλάβη στη μεμβράνη. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η αυξημένη διαπερατότητα διαταράσσει τα συστήματα φυσιολογικού ελέγχου του κυττάρου, με αποτέλεσμα την απώλεια της βιωσιμότητας (Toerfl, Heinz, & Knorr, 2006).

Η ένταση του κρίσιμου ηλεκτρικού πεδίου που απαιτείται για την ηλεκτροδιάτρηση ποικίλλει ανάλογα με το μέγεθος και τη γεωμετρία του στοιχείου. Τα φυτικά ή ζωικά κύτταρα, με διαμέτρους που κυμαίνονται γύρω στα 120  $\mu\text{m}$ , απαιτούν τυπικά ένα εξωτερικό πεδίο 1-2 kV/cm για διαπερατότητα. Τα μικροβιακά κύτταρα, με διαμέτρους που κυμαίνονται από 1 έως 10  $\mu\text{m}$ , απαιτούν υψηλότερες εντάσεις εξωτερικού πεδίου στην περιοχή από 10-15 kV/cm. Οι παράμετροι και η ένταση της θεραπείας καθορίζονται από τον συγκεκριμένο τύπο κυττάρου και την προβλεπόμενη εφαρμογή των ΠΗΠ (Toerfl, Heinz, & Knorr, 2006).

### 3.2.2 Εξοπλισμός των ΠΗΠ

Το σύστημα επεξεργασίας παλμικών ηλεκτρικών πεδίων υψηλής έντασης (ΠΗΠ) είναι μια σχετικά απλή ηλεκτρική εγκατάσταση που αποτελείται από πηγή υψηλής τάσης, συστοιχία πυκνωτή, διακόπτη και θάλαμο επεξεργασίας. Η **γεννήτρια παλμών υψηλής τάσης** παρέχει τους ηλεκτρικούς παλμούς που απαιτούνται για την επεξεργασία. Αποτελείται από ένα δίκτυο σχηματισμού παλμών (ΔΣΠ) που παράγει παλμούς της επιθυμητής τάσης, σχήματος και διάρκειας. Το ΔΣΠ είναι ένα ηλεκτρικό κύκλωμα που αποτελείται από διάφορα εξαρτήματα, συμπεριλαμβανομένων ενός ή περισσότερων τροφοδοτικών συνεχούς ρεύματος, μιας αντίστασης φόρτισης, μιας συστοιχίας πυκνωτών που αποτελείται από πολλαπλές μονάδες συνδεδεμένες παράλληλα, έναν ή περισσότερους διακόπτες και επαγωγείς και αντιστάσεις μορφοποίησης παλμών. (Barbosa-Canovas & Altunakar, 2006; Mohamed & Eissa, 2012).



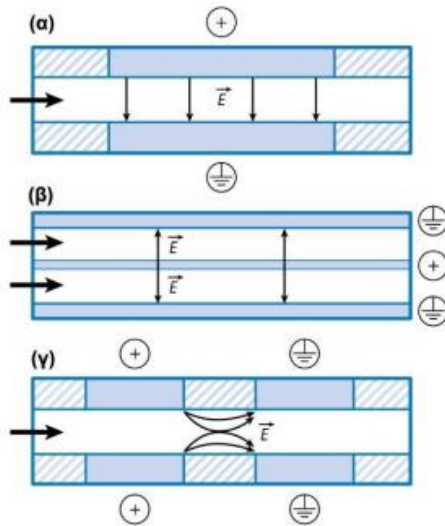
Το **τροφοδοτικό** παρέχει την απαραίτητη ηλεκτρική ενέργεια για την παροχή παλμών υψηλής τάσης στο σύστημα και μπορεί να είναι είτε πηγή συνεχούς ρεύματος (DC) είτε τροφοδοτικό φόρτισης πυκνωτή με εισόδους εναλλασσόμενου ρεύματος (AC) υψηλής συχνότητας (Mohamed & Eissa, 2012). Το ΔΣΠ χρησιμοποιεί συνήθως ένα κύκλωμα RC, όπου ένα τροφοδοτικό φορτίζει έναν πυκνωτή που μπορεί να απελευθερώσει την αποθηκευμένη ενέργειά του στον θάλαμο επεξεργασίας μέσα σε μs κατά την ενεργοποίηση του διακόπτη. Η χωρητικότητα ισχύος του συστήματος καθορίζεται από τον αριθμό των φορών που μπορεί να φορτιστεί και να εκφορτιστεί ένας πυκνωτής μέσα σε ένα δεδομένο χρονικό διάστημα. Η ηλεκτρική αντίσταση της αντίστασης φόρτισης και η τιμή χωρητικότητας των πυκνωτών επηρεάζουν την ισχύ που απαιτείται για τη φόρτιση. Οι μικρότεροι πυκνωτές απαιτούν λιγότερο χρόνο και ισχύ για φόρτιση σε σύγκριση με τους μεγαλύτερους. Η ενέργεια που αποθηκεύεται σε έναν πυκνωτή ορίζεται από την χωρητικότητα και την τάση φόρτισης (Barbosa-Canovas & Altunakar, 2006).

Οι πηγές υψηλής τάσης που χρησιμοποιούνται αποτελούνται συνήθως από **συστοιχία πυκνωτών αποθήκευσης** και διακόπτες on/off. Η ενέργεια που αποθηκεύεται στους πυκνωτές χρησιμοποιείται για τη δημιουργία ηλεκτρικών ή μαγνητικών πεδίων, ανάλογα με τη συγκεκριμένη εφαρμογή. Τα ηλεκτρικά πεδία χρησιμοποιούνται για την επιτάχυνση των φορτισμένων σωματιδίων, οδηγώντας σε διάφορες επιδράσεις όπως θερμικές, χημικές, μηχανικές, ηλεκτρομαγνητικές κύματος ή φαινόμενα διάσπασης.

Το επόμενο κρίσιμο στοιχείο του ΔΣΠ είναι ο **διακόπτης υψηλής τάσης**, ο οποίος είναι υπεύθυνος για την απελευθέρωση της αποθηκευμένης ενέργειας μέσω του κυκλώματος. Οι διακόπτες μπορούν να ταξινομηθούν ως διακόπτες ON ή διακόπτες ON/OFF. Οι διακόπτες ON παρέχουν δυνατότητα πλήρους εκφόρτισης, αλλά δεν μπορούν να απενεργοποιηθούν μέχρι να ολοκληρωθεί η εκφόρτιση. Μπορούν να χειριστούν υψηλές τάσεις με σχετικά χαμηλότερο κόστος σε σύγκριση με τους διακόπτες ON/OFF. Οι διακόπτες ON/OFF προσφέρουν έλεγχο στη διαδικασία παραγωγής παλμών επιτρέποντας μερική ή πλήρη εκφόρτιση των πυκνωτών (Barbosa-Canovas & Altunakar, 2006; Mohamed & Eissa, 2012).

Για τη φόρτιση της συστοιχίας πυκνωτών στην επιθυμητή τάση, χρησιμοποιείται το τροφοδοτικό DC. Το PFN μετατρέπει την ισχύ εναλλασσόμενου ρεύματος από τη γραμμή παροχής (σε συχνότητα 50-60 Hz) σε ισχύ εναλλασσόμενου ρεύματος υψηλής τάσης (AC), η οποία στη συνέχεια διορθώνεται σε ισχύ DC υψηλής τάσης.

Ο **θάλαμος επεξεργασίας** είναι ένα πιο περίπλοκο στοιχείο του συστήματος ΠΗΠ. Ο σχεδιασμός του παίζει καθοριστικό ρόλο στη διατήρηση του επεξεργασμένου προϊόντος εντός του θαλάμου και στη διασφάλιση της ομοιομορφίας της διαδικασίας. Όταν η ισχύς του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου υπερβαίνει την κρίσιμη ένταση του ηλεκτρικού πεδίου του τροφίμου, εμφανίζεται διηλεκτρική εκκένωση, οδηγώντας σε ζημιές και πιθανούς κινδύνους για την ασφάλεια. Ο σχεδιασμός του θαλάμου επεξεργασίας απαιτεί την εξέταση παραγόντων όπως η ηλεκτρική αντίσταση, η ομοιογένεια του ηλεκτρικού πεδίου, η πρόληψη της δημιουργίας τόξου και υψηλής πίεσης και η μείωση των ενισχυμένων περιοχών πεδίου. Οι θάλαμοι επεξεργασίας μπορούν να σχεδιαστούν για λειτουργίες διαλείποντος ή συνεχούς έργου, με τους θαλάμους συνεχούς ροής να είναι πιο κατάλληλοι για βιομηχανικές εφαρμογές. Για επεξεργασία διαλείποντος έργου χρησιμοποιείται συνήθως θάλαμος επεξεργασίας παραλλήλων πλακών ενώ ομοαξονικοί θάλαμοι χρησιμοποιούνται για διεργασίες συνεχούς έργου (Barbosa-Canovas & Altunakar, 2006; Mohamed & Eissa, 2012).



Εικόνα 3.1: Θάλαμοι επεξεργασίας (α) παραλλήλων πλακών, (β) ομοαξονικών ηλεκτροδίων, (γ) συγγραμμικών ηλεκτροδίων (Dimoroulos, 2021)

### 3.2.3 Παράμετροι της διεργασίας

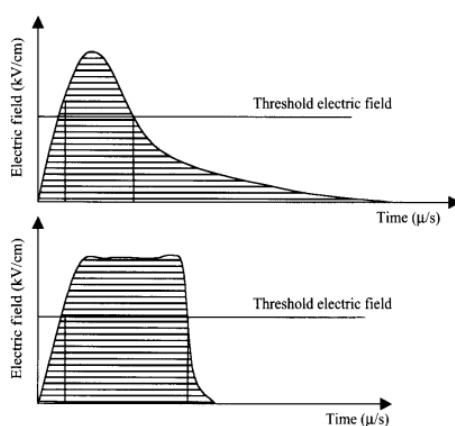
Η **ένταση του ηλεκτρικού πεδίου** είναι κύρια παράμετρος της διεργασίας των ΠΗΠ. Χαμηλές εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου θεωρούνται εντάσεις 0,5-5 kV/cm ενώ υψηλές θεωρούνται εντάσεις 5-40 kV/cm. Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίο επηρεάζει άμεσα την έκταση της ηλεκτροδιάτρησης, καθώς η επίτευξη μιας κρίσιμης τιμής διαμεμβρανικού δυναμικού εξαρτάται άμεσα από την ένταση του επιβαλλόμενου πεδίου. Κατά κύριο λόγο, αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου συνεπάγεται και αύξηση της έκτασης της ηλεκτροδιάτρησης της κυτταρικής μεμβράνης. Υψηλή ένταση ηλεκτρικού πεδίου (25-40 kV/cm) έχει βρεθεί ότι επηρεάζει έντονα τα ενδοκυτταρικά οργανίδια.

Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου που σχηματίζεται ανάμεσα σε δύο παράλληλες πλάκες δίνεται από την σχέση:

$$E = \frac{V}{d} \quad (3.1)$$

όπου  $E$  η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου,  $V$  η τάση που εφαρμόζεται στις πλάκες και  $d$  η απόσταση των πλακών. Όταν τα ηλεκτρόδια είναι παράλληλες πλάκες, το ηλεκτρικό πεδίο που σχηματίζεται είναι ομοιογενές άρα και η ηλεκτροδιάτρηση σε όλο τον θάλαμο επεξεργασίας (Dimoroulos, 2021; Toerfl, Heinz, & Knorr, 2006; Mohamed & Eissa, 2012).

Τα στοιχεία του δικτύου σχηματισμού παλμών καθορίζουν το **σχήμα του παλμού** που δημιουργείται. Παλμός θεωρείται ένα ηλεκτρικό σήμα το οποίο χαρακτηρίζεται από απότομη, σχεδόν ακαριαία αύξηση της τάσης σε μία μέγιστη τιμή η οποία στη συνέχεια είτε διατηρείται για ένα χρονικό διάστημα είτε φθίνει με την πάροδο του χρόνου σε μία τελική τιμή. Όταν η μέγιστη τιμή διατηρείται για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα μετά το πέρας του οποίου φθίνει ακαριαία, τότε ο παλμός χαρακτηρίζεται ως ορθογώνιος και το χρονικό αυτό διάστημα καλείται **εύρος του παλμού**. Όταν η τάση στον θάλαμο επεξεργασίας μειώνεται με την πάροδο του χρόνου ο παλμός θεωρείται εκθετικός και το ενεργό πλάτος παλμού μπορεί να οριστεί ως ο χρόνος που απαιτείται για την πτώση της τάσης εισόδου στο 37% περίπου της μέγιστης τιμής της (Barbosa-Canovas & Altunakar, 2006; Dimopoulos, 2021).



Διάγραμμα 3.1: Εκθετικός (πάνω) και ορθογωνικός (κάτω) ηλεκτρικός παλμός (Barbosa-Canovas & Altunakar, 2006)

Η **πολικότητα του παλμού** αναφέρεται στο πρόσημο που εμφανίζει η τάση σε καθένα από τα δύο ηλεκτρόδια. Όταν σε κάθε παλμό ο θετικός και ο αρνητικός πόλος δεν μεταβάλλονται γίνεται λόγος για μονοπολικούς παλμούς, ενώ όταν η πολικότητα των ηλεκτροδίων εναλλάσσεται σε κάθε παλμό ο παλμός καλείται διπολικός (Dimopoulos, 2021).

Η **συχνότητα των παλμών** καθορίζει τον αριθμό των παλμών που εφαρμόζονται στη μονάδα του χρόνου. Για επεξεργασία διαλείποντος έργου, η συχνότητα καθορίζει τον ρυθμό με τον οποίο παρέχονται οι παλμοί στον θάλαμο επεξεργασίας και συνεπώς την συνολική διάρκεια της επεξεργασίας. Αυξημένη

συχνότητα μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος, καθώς δεν επιτρέπει αρκετό χρονικό περιθώριο για την εξισορρόπηση της θερμοκρασίας του δείγματος με το περιβάλλον. Η συχνότητα των παλμών δεν επηρεάζει την ηλεκτροδιάτρηση καθώς ο συνολικός αριθμός των παλμών που δέχεται το τρόφιμο παραμένει σταθερός. Αντιθέτως, σε μία επεξεργασία συνεχούς έργου, υπάρχει συνεχής παροχή δείγματος στον θάλαμο επεξεργασίας, συνεπώς ο χρόνος βρίσκεται υπό ηλεκτρικό πεδίο και ο αριθμός ηλεκτρικών παλμών που δέχεται έχουν άμεση συσχέτιση με τον ρυθμό με τον οποίο αυτοί παρέχονται (Dimopoulos, 2021).

Σε μία επεξεργασία με ΠΗΠ ως **χρόνος επεξεργασίας** ορίζεται το γινόμενο του εύρους του κάθε παλμού επί τον αριθμό των παλμών που προσφέρονται στο δείγμα, σύμφωνα με τη σχέση:

$$t_{PEF} = n_p \cdot \tau \quad (3.2)$$

Όπου  $t_{PEF}$  ο χρόνος επεξεργασίας με ΠΗΠ,  $\tau$  το εύρος του παλμού και  $n_p$  ο αριθμός των εφαρμοζόμενων παλμών. Σε γενικές γραμμές, αύξηση του χρόνου επεξεργασίας συνεπάγεται τόσο αύξηση της καταναλισκόμενης ηλεκτρικής ενέργειας όσο και αύξηση της έκτασης της ηλεκτροδιάτρησης (Dimopoulos, 2021; Toepfl, Heinz, & Knorr, 2006)

Για την ποσοτικοποίηση της έντασης της επεξεργασίας με ΠΗΠ έχει προταθεί και η χρήση της έννοιας της **ειδικής ενέργειας**, η οποία εκφράζει την ενέργεια που προσφέρεται στο τρόφιμο και την συνολική ενέργεια που καταναλώνεται. Υπολογίζεται από την σχέση:

$$W = \frac{1}{m} \int V(t) \cdot I(t) dt \quad (3.3)$$

Όπου  $W$  η ειδική ενέργεια,  $m$  η μάζα του τροφίμου που βρίσκεται μέσα στο ηλεκτρικό πεδίο και  $V(t)$  και  $I(t)$  η εξάρτηση της εφαρμοζόμενης τάσης και του ρεύματος αντίστοιχα, κατά τη διάρκεια ενός παλμού. Για ορθογώνιο παλμό η σχέση 3.3 μετατρέπεται στην σχέση 3.4.

$$W = \frac{V \cdot I \cdot \tau \cdot n_p}{m} = \frac{\sigma \cdot E^2 \cdot \tau \cdot n_p}{\rho} \quad (3.4)$$

όπου  $V$  η τάση που εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδια του θαλάμου επεξεργασίας κατά τη διάρκεια του παλμού,  $I$  η ένταση του ρεύματος που διέρχεται από τον θάλαμο επεξεργασίας κατά τη διάρκεια του παλμού,  $E$  η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου,  $\sigma$  η ειδική αγωγιμότητα του τροφίμου,  $\rho$  η πυκνότητα του τροφίμου,  $\tau$  το εύρος του παλμού και  $n$  ο αριθμός των παλμών που δέχεται το τρόφιμο (Dimopoulos, 2021; Toepfl, Heinz, & Knorr, 2006).

Η **θερμοκρασία** δρα συνεργιστικά με το ηλεκτρικό πεδίο καθώς σε υψηλότερες θερμοκρασίες οι κυτταρικές μεμβράνες εμφανίζουν αυξημένη ρευστότητα και άρα είναι πιο ευπαθείς στην ηλεκτροδιάτρηση. Για το λόγο αυτό πολύ συχνά πριν την επεξεργασία χρησιμοποιείται προθέρμανση 30-55°C (Dimopoulos, 2021; Mohamed & Eissa, 2012).

Τα **χαρακτηριστικά του μέσου επεξεργασίας**, όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα, το pH, η ιοντική ισχύς, οι διηλεκτρικές ιδιότητες και η συγκέντρωση σε άλλες ενώσεις μπορούν να επηρεάσουν την αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας. **Βιολογικοί παράγοντες** που περιλαμβάνουν τα επιμέρους χαρακτηριστικά των κυττάρων-στόχων επηρεάζουν την εφαρμογή ΠΗΠ. Η ευαισθησία ενός μικροοργανισμού στην απενεργοποίηση με ΠΗΠ σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με τις εγγενείς παραμέτρους του μικροοργανισμού όπως το μέγεθος, το σχήμα, το είδος ή τη φάση ανάπτυξης (Mohamed & Eissa, 2012).

### 3.2.4 Εφαρμογές των ΠΗΠ στη βιομηχανία τροφίμων

#### 3.2.4.1 Εκχύλιση ενδοκυτταρικών συστατικών

Η τεχνολογία ΠΗΠ έχει μελετηθεί και εφαρμοστεί ως μέθοδος για την ενίσχυση της ικανότητας εκχύλισης διαφόρων ενώσεων από τρόφιμα.

- Εκχύλιση χρωστικών: Η επεξεργασία ΠΗΠ έχει χρησιμοποιηθεί για την ενίσχυση της απελευθέρωσης χρωστικών από φυτικά υλικά. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του κόκκινου παντζαριού, η επεξεργασία με ΠΗΠ με ένταση ηλεκτρικού πεδίου 1 kV/cm και εισροή ενέργειας 7 kJ/kg οδήγησε σε απελευθέρωση χρωστικής κατά 90% (Fincan, DeVito, & Dejmek, 2004). Αυτή η αυξημένη ικανότητα εκχύλισης μπορεί να είναι πολύτιμη σε εφαρμογές όπου η

ένταση του χρώματος ή οι φυσικές χρωστικές είναι επιθυμητές, όπως στην παραγωγή χυμών, εκχυλισμάτων ή χρωστικών τροφίμων.

- Εκχύλιση βιοδραστικών συστατικών από φυτικές πηγές: Σε μια μελέτη σε φέτες μήλου, οι Jemai και Vorobiev (2002) απέδειξαν ότι η επεξεργασία με ΠΗΠ ενίσχυσε τους συντελεστές διάχυσης των διαλυτών ουσιών, συμπεριλαμβανομένων των φαινολικών ενώσεων. Αυτό υποδηλώνει ότι τα ΠΗΠ μπορεί να βελτιώσει την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης των φαινολικών, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ανάπτυξη λειτουργικών τροφίμων, χυμών ή προϊόντων διατροφής (Jemai & Vorobiev, 2002).
- Εκχύλιση πηκτίνης: Η πηκτίνη είναι ένας πολύπλοκος πολυσακχαρίτης που βρίσκεται στα κυτταρικά τοιχώματα διαφόρων φρούτων και λαχανικών. Χρησιμοποιείται ευρέως ως πηκτωματοποιητής, σταθεροποιητής και πυκνωτικό στη βιομηχανία τροφίμων. Η τεχνολογία ΠΗΠ έχει διερευνηθεί ως μέσο για την εξαγωγή πηκτίνης υψηλής ποιότητας από παραπροϊόντα που παράγονται κατά τη διάρκεια των διεργασιών εξαγωγής χυμού. Με την εφαρμογή ΠΗΠ πριν από την εκχύλιση του χυμού, τα κλάσματα πηκτίνης μπορούν να παραμείνουν σε μια φυσική, εστεροποιημένη δομή, διευκολύνοντας την επακόλουθη εκχύλισή τους από τα παραπροϊόντα (Toerfl, Heinz, & Knorr, 2006). Αυτή η προσέγγιση προσφέρει τη δυνατότητα για πιο αποτελεσματική χρήση των απορριμμάτων φρούτων και λαχανικών και μειώνει την ανάγκη για πρόσθετες ενζυμικές επεξεργασίες.

#### *3.2.4.2 Αδρανοποίηση μικροοργανισμών*

Η αύξηση της έντασης της επεξεργασίας με παλμικά ηλεκτρικά πεδία μπορεί να οδηγήσει σε μη αναστρέψιμη διάσπαση των κυτταρικών μεμβρανών σε φυτά, ζώα και μικροοργανισμούς. Με την διάρρηξη πόρων στις κυτταρικές μεμβράνες, η επεξεργασία με ΠΗΠ μπορεί να οδηγήσει στην απώλεια της ζωτικότητας των κυττάρων και να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την αδρανοποίηση μικροοργανισμών.

Σε μια μελέτη, διερευνήθηκαν τα αποτελέσματα των παλμικών ηλεκτρικών πεδίων στην αδρανοποίηση των *Escherichia coli* και *Staphylococcus aureus* στο ρόφημα πράσινου τσαγιού, μαζί με την επίδραση στο χρώμα, την περιεκτικότητα σε

πολυφαινόλες του πράσινου τσαγιού και τα συνολικά ελεύθερα αμινοξέα στο εκχυλίσματα πράσινου τσαγιού. Τα δείγματα εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού που είχαν μολυνθεί με *E. coli* και *S. aureus* υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με ΠΗΠ και τα αποτελέσματα σημαντικές μειώσεις σε *E. coli* και *S. aureus*. Είναι σημαντικό ότι η επεξεργασία ΠΗΠ δεν προκάλεσε ουσιαστικές αλλαγές στο χρώμα, την περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες και τα συνολικά ελεύθερα αμινοξέα των εκχυλισμάτων πράσινου τσαγιού. Επιπλέον, όταν το επεξεργασμένο με ΠΗΠ ρόφημα τσαγιού αποθηκεύτηκε στους 4°C, η συνδυασμένη επίδραση της αποθήκευσης σε χαμηλή θερμοκρασία και των αντιμικροβιακών ιδιοτήτων των φαινολών οδήγησε σε σημαντική μείωση των μικροοργανισμών, επεκτείνοντας τη διάρκεια ζωής του ροφήματος τσαγιού σε πάνω από 6 μήνες (Zhao, και συν., 2008).

### 3.2.5 Εκχύλιση βιοδραστικών ενώσεων από παραπροϊόντα ελιάς τομάτας και ψαριού

Παρά την αποδεδειγμένη παρουσία βιοδραστικών ενώσεων στα παραπροϊόντα επεξεργασίας της ελιάς, της τομάτας και των ψαριών, σημαντική ποσότητα αυτών δεν αξιοποιείται επαρκώς. Η αναποτελεσματική χρήση αυτών των πόρων όχι μόνο αντιπροσωπεύει μια χαμένη ευκαιρία για τη βιομηχανία, αλλά συμβάλλει επίσης σε περιβαλλοντικές ανησυχίες. Ως εκ τούτου, υπάρχει ανάγκη να αναπτυχθούν αποτελεσματικές τεχνικές εκχύλισης που μπορούν να μεγιστοποιήσουν την ανάκτηση βιοδραστικών ενώσεων από αυτά τα παραπροϊόντα, μετατρέποντάς τα σε προϊόντα προστιθέμενης αξίας.

Μια πολλά υποσχόμενη σύγχρονη τεχνική εκχύλισης που έχει κερδίσει την προσοχή είναι η εκχύλιση υποβοηθούμενη από επεξεργασία με Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία, η οποία περιλαμβάνει την εφαρμογή σύντομων, έντονων ηλεκτρικών παλμών στο βιολογικό υλικό, που οδηγούν στη διαπερατότητα των κυτταρικών μεμβρανών και διευκολύνοντας την απελευθέρωση βιοδραστικών ενώσεων. Η υποβοηθούμενη από ΠΗΠ εκχύλιση έχει δείξει πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα στη βελτίωση της αποτελεσματικότητας εκχύλισης και της απόδοσης βιοδραστικών ενώσεων από διάφορες φυτικές και ζωικές μήτρες. Τα ΠΗΠ καθιστούν τα φυτικά και ζωικά κύτταρα διαπερατά μέσω του φαινομένου της ηλεκτροδιάτρησης, αυξάνοντας την εκχυλισσιμότητα βιοδραστικών συστατικών.



Η επίδραση της επεξεργασίας με παλμικά ηλεκτρικά πεδία έχει ήδη μελετηθεί σε ένα βαθμό από άλλους ερευνητές για τα εξεταζόμενα παραπροϊόντα. Η εφαρμογή ΠΗΠ στην ελιά έχει διερευνηθεί τόσο για την αύξηση της απόδοσης σε ελαιόλαδο, όσο και για την αύξηση της εκχυλισιμότητας των ενδοκυτταρικών συστατικών. Ελαιόλαδο που παραλήφθηκε μετά από προεπεξεργασία του καρπού με ΠΗΠ ήταν κατά 13,3% περισσότερο και περιείχε σημαντικά αυξημένες ποσότητες φαινολικών συστατικών, φυτοστερόλων και τοκοφερόλων (Puértolas & Marañón, 2015). Η επεξεργασία κουκουτσιών ελιάς αυξάνει την παραλαβή φαινολών και την αντιοξειδωτική ικανότητα του τελικού εκχυλίσματος (Roselló-Soto, και συν., 2015). Τέλος, η επεξεργασία του ελαιοπυρήνα με έντονες συνθήκες ΠΗΠ φαίνεται να αυξάνει σημαντικά την παραλαβή πολυφαινολών στο εκχύλισμα σε σύγκριση με μη επεξεργασμένα δείγματα, έως και 30% (Andreou, Psarianos, Dimopoulos, Tsimogiannis, & Taoukis, 2020).

Η προεπεξεργασία με ΠΗΠ στα παραπροϊόντα τομάτας είχε ως αποτέλεσμα σημαντική βελτίωση στην ικανότητα εκχύλισης λυκοπενίου, ο οποίο αποτελεί το 80% έως 86% των καροτενοειδών της τομάτας. Παραλήφθηκε έως και 45% περισσότερο λυκοπένιο σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους εκχύλισης (Andreou, Dimopoulos, Dermesonlouoglo, & Taoukis, 2020). Η εκχύλιση φλούδας τομάτας με χρήση ακετόνης και γαλακτικού αιθυλεστέρα έπειτα από επεξεργασία με ΠΗΠ αύξησε τόσο την παραλαβή λυκοπενίου, όσο και τον ρυθμό της εκχύλισης, δηλαδή μειώθηκε ο απαιτούμενος χρόνος εκχύλισης ώστε να παραληφθούν οι διαθέσιμες βιοδραστικές ενώσεις (Pataro, Carullo, Falcone, & Ferrari, 2020). Η επίδραση των ΠΗΠ στην ανάκτηση συστατικών από ιχθυηρά δεν έχει ως τώρα μελετηθεί, ωστόσο έχει βρεθεί ότι η επεξεργασία μπορεί να ενισχύσει σημαντικά τη μεταφορά μάζας σε φυλέτα λαβρακίου κατά την ωσμωτική αφυδάτωση (Semenoglou, Dimopoulos, Tsironi, & Taoukis, 2020).

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η εφαρμογή των ΠΗΠ σε φυτικούς και ζωικούς ιστούς μπορεί να αυξήσει την εκχυλισιμότητα βιοδραστικών συστατικών. Η παρούσα μελέτη στοχεύει στη διερεύνηση των συμβατικών και υποβοηθούμενων με ΠΗΠ μεθόδων εκχύλισης για την ανάκτηση βιοδραστικών συστατικών από πραγματικά παραπροϊόντα επεξεργασίας τροφίμων. Συγκεκριμένα θα μελετηθεί η παραλαβή

φαινολικών ενώσεων από ελαιοπυρήνα, καροτενοειδών από παραπροϊόντα επεξεργασίας τομάτας και ιχθυελαίου από παραπροϊόντα επεξεργασίας ψαριού. Η μελέτη θα εστιάσει στη βελτιστοποίηση των συνθηκών εκχύλισης, συγκρίνοντας την αποτελεσματικότητα συμβατικών και υποβοηθούμενων από ΠΗΠ μεθόδων και αξιολογώντας την ποσότητα των εκχυλισμένων βιοδραστικών ενώσεων και τα πλεονεκτήματα που παρέχει η κάθε διεργασία.

## 4 Υλικά και Μέθοδοι

---

### 4.1 Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής ήταν η παραλαβή βιοδραστικών συστατικών από παραπροϊόντα της βιομηχανίας τροφίμων με χρήση εκχύλισης στερεού/υγρού και η βελτίωση της διεργασίας με χρήση Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων. Τα παραπροϊόντα που εξετάστηκαν είναι ο ελαιοπυρήνας, το παραπροϊόν τομάτας και το παραπροϊόν φιλετοποίησης ψαριού, από τα οποία παρελήφθησαν βιοδραστικά συστατικά (φαινολικά και αντιοξειδωτικά συστατικά, καρροτενοειδή και λιπαρά). Αρχικά, έγινε διερεύνηση των συνθηκών συμβατικής εκχύλισης στερεού/υγρού, ως προς τον χρόνο, την αναλογία στερεού/υγρού και τον διαλύτη, ώστε να γίνει παραλαβή βιοδραστικών συστατικών. Στη συνέχεια έγινε επιλογή των καταλληλότερων συνθηκών με στόχο να μελετηθεί η επίδραση των Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων στην εκχύλιση των συστατικών αυτών.

Στο πειραματικό μέρος παρουσιάζονται διαδοχικά οι πειραματικές διαδικασίες της μελέτης των συνθηκών εκχύλισης στερεού/υγρού συμβατικά και μετά από επεξεργασία με ΠΗΠ για τα τρία παραπροϊόντα: ελιάς, τομάτας και ψαριού. Στην επόμενη ενότητα αναλύεται η πειραματική διάταξη της επεξεργασία με ΠΗΠ. Τέλος, παρουσιάζονται οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του στερεού βάρους, της υγρασίας, των ολικών φαινολών, της αντιρριζικής ικανότητας, των καρροτενοειδών και των ολικών λιπαρών στα αντίστοιχα δείγματα.

### 4.2 Παραπροϊόντα βιομηχανίας ελιάς

#### 4.2.1 Πρώτη ύλη ξηρού ελαιοπυρήνα

Παραλήφθηκε ελαιοπυρήνας από εξαγωγή λαδιού 2 φάσεων από ελιές κορωνέικης ποικιλίας, από ελαιοτριβείο της Πελοποννήσου. Αποτελείται από φλούδες, σάρκα και κουκούτσια του ελαιόκαρπου και περιείχε υπολειπόμενη υγρασία 45% και υπολειπόμενη περιεκτικότητα ελαίου 7,4% επί ξηρού. Το υλικό ξηράθηκε με αέρα στους 40°C για 24 h και ακολούθησε συσκευασία υπό κενό και αποθήκευση στους -18°C, απουσία φωτός προς αποφυγήν φαινομένων υποβάθμισης του υλικού.



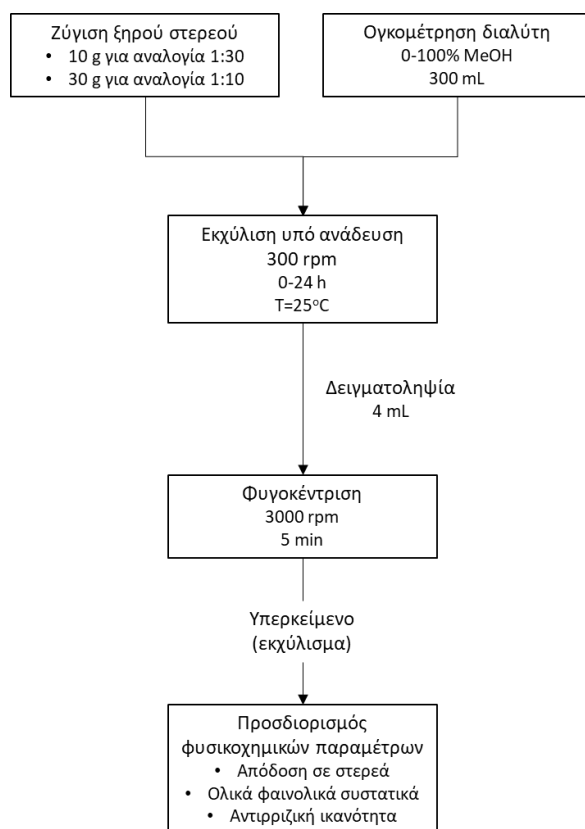
*Εικόνα 4.1: Πρώτη ύλη ξηρού ελαιοπυρήνα*

#### 4.2.2 Πρώτη ύλη νωπού ελαιοπυρήνα

Παραλήφθηκε ελαιοπυρήνας από εξαγωγή λαδιού 3 φάσεων από ελιές ποικιλίας Μανάκι, από ελαιοτριβείο της περιοχής του Αγρίνιου, ο οποίος αποτελείται από φλούδες, σάρκα και κουκούτσια του ελαιόκαρπου, με υπολειπόμενη υγρασία 45% και υπολειπόμενη περιεκτικότητα ελαίου 11% επί ξηρού. Το υλικό συσκευάστηκε σε πλαστικές σακούλες και αποθηκεύτηκε στους  $-18^{\circ}\text{C}$ , απουσία φωτός προς αποφυγήν φαινομένων υποβάθμισης του υλικού.

#### 4.2.3 Συμβατική εκχύλιση

Η εκχύλιση στερεού/υγρού του ξηρού ελαιοπυρήνα, για την οποία το διάγραμμα ροής παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1, είχε στόχο την παραλαβή φαινολικών και αντιοξειδωτικών ενώσεων στο εκχύλισμα. Χρησιμοποιήθηκαν 300 mL από διαλύτες 0%, 20%, 40%, 60% και 100% MeOH σε αναλογίες 1:10 και 1:30 με το στερεό, το οποίο κονιορτοποιήθηκε πριν την επεξεργασία. Η εκχύλιση έγινε σε θερμοκρασία δωματίου υπό ανάδευση σε λουτρό, με στόχο την αύξηση της επαφής του στερεού δείγματος με τον διαλύτη και την ομοιογενή συγκέντρωση συστατικών στο εκχύλισμα. Έγινε δειγματοληψία 4 mL σε χρονικά σημεία από 0-2 ώρες και στις 24 ώρες, όπου θεωρείται πως έχει γίνει εξαντλητική εκχύλιση. Τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν στα 3000 rpm για 5 min ώστε να απομακρυνθούν αιωρούμενα, μη διαλυτά στερεά που παρασύρθηκαν κατά την δειγματοληψία. Τέλος τα δείγματα αποθηκεύτηκαν υπό κατάψυξη μέχρι την ανάλυσή τους.

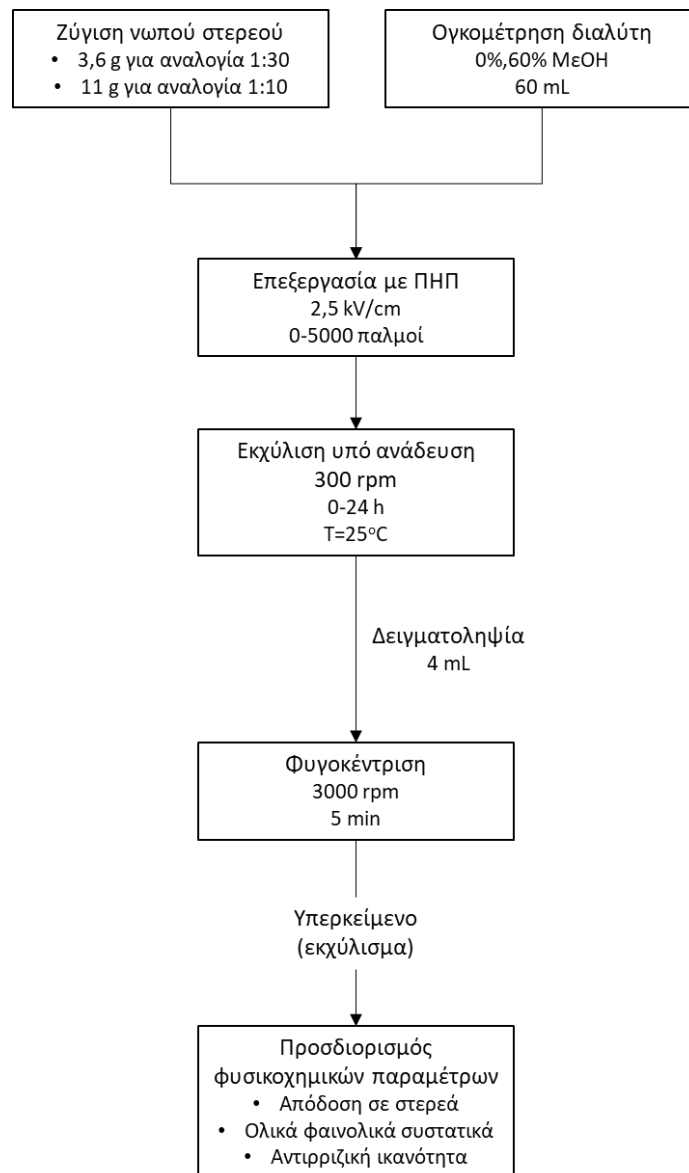


Σχήμα 4.1: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας για τον προσδιορισμό της επίδρασης των συνθηκών εκχύλισης στην παραλαβή καροτενοειδών από ξηρό ελαιοπυρήνα

Τα δείγματα επεξεργάστηκαν με τις αναλυτικές μεθόδους των ενοτήτων 4.6.1, 4.6.3 και 4.6.4 για τον προσδιορισμό της απόδοσης σε ξηρό βάρος, των ολικών φαινολών και των αντιοξειδωτικών που παραλήφθηκαν, αντίστοιχα.

#### 4.2.4 Επεξεργασία με Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία (ΠΗΠ)

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη συμβατική εκχύλιση, μελετήθηκε η επίδραση των παλμικών ηλεκτρικών πεδίων στην διεργασία εκχύλισης σε αναλογίες 1:10 και 1:30 με χρήση δύο διαλυτών: το καθαρό νερό και μίγμα μεθανόλης-νερού 60%. Με στόχο την αύξηση της αγωγιμότητας του δείγματος που τοποθετήθηκε στον θάλαμο επεξεργασίας ο ξηρός ελαιοπυρήνας αντικαταστάθηκε από νωπό. Επί πλέον, καθώς η ηλεκτρική αγωγιμότητα των διαλυτών που μελετήθηκαν είναι χαμηλή και παρεμποδίζει την επεξεργασία με ΠΗΠ, η ηλεκτρική αγωγιμότητα όλων των δειγμάτων ρυθμίστηκε στα 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$  με χρήση διαλύματος NaCl συγκέντρωσης 2 M.



Σχήμα 4.2: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας της επίδρασης της επεξεργασίας με ΠΗΠ στην παραλαβή στερεών, φαινολικών και αντιοξειδωτικών συστατικών από νωπό ελαιοπυρήνα

Η επεξεργασία με ΠΗΠ έγινε σε θάλαμο όγκου 60 mL, με απόσταση ηλεκτροδίων 4 cm, στον οποίο τοποθετήθηκαν 3,6 g και 11 g νωπού δείγματος αντίστοιχα για τις αναλογίες 1:30 και 1:10, μαζί με 60 mL διαλύτη. Έγινε εφαρμογή 2000 και 5000 παλμών εύρους 15 μs, σε ηλεκτρικό πεδίο έντασης 2,5 kV/cm. Οι 5000 παλμοί εφαρμόστηκαν διαλειμματικά ως 2500 και 2500 παλμοί, με ενδιάμεση ψύξη του δείγματος σε λουτρό κρύου νερού, προς αποφυγή της θέρμανσης του δείγματος λόγω της έντασης της επεξεργασίας. Τα μίγματα μεταγγίστηκαν σε γυάλινους, πωματισμένους περιέκτες και η εκχύλιση συνεχίστηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου έως τις 24h. Λήφθηκαν δείγματα των 4 mL τα οποία

φυγοκεντρήθηκαν στα 3000 rpm για 5 min και αποθηκεύτηκαν υπό κατάψυξη μέχρι την ανάλυσή τους για προσδιορισμό στερεού βάρους, ολικών φαινολών και αντιοξειδωτικών συστατικών.

### 4.3 Παραπροϊόντα βιομηχανίας τομάτας

#### 4.3.1 Πρώτη ύλη ξηρού παραπροϊόντος τομάτας

Το παραπροϊόν τομάτας που χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη είναι στερεό υπόλειμμα από τη χυμοποίηση βιομηχανικού υβριδίου τομάτας Heinz 3402, από βιομηχανία παραγωγής προϊόντων τομάτας της Βοιωτίας. Το υλικό αποτελείται από περίπου 89% φλοιούς και σάρκα και 11% σπόρους, επί ξηρού. Η αρχική υγρασία βρέθηκε ίση με 88%. Η πρώτη ύλη ξηράθηκε σε ρεύμα αέρα σε θερμοκρασία 40°C για 24 h και το ξηρό υλικό φυλάχθηκε στους -18°C απουσία φωτός, ώστε να αποφευχθούν φαινόμενα υποβάθμισης και συγκεκριμένα η οξείδωση των περιεχόμενων βιοδραστικών καροτενοειδών.

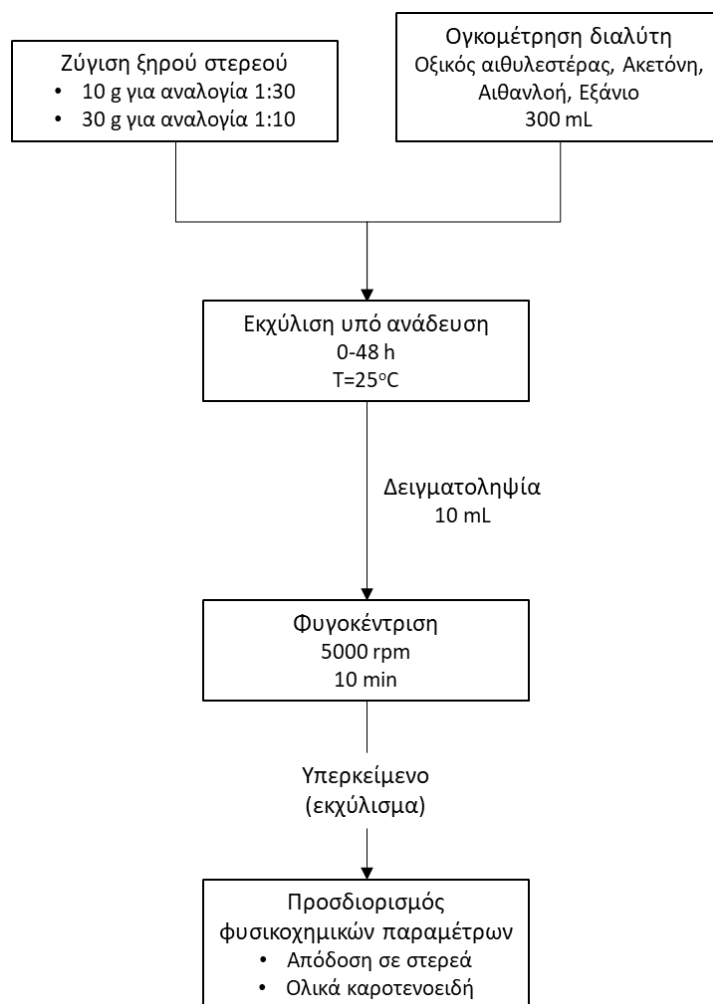


Εικόνα 4.2: Ξηρή πρώτη ύλη παραπροϊόντος τομάτας

#### 4.3.2 Συμβατική εκχύλιση

Η εκχύλιση του παραπροϊόντος τομάτας που παρουσιάζεται στο σχήμα 4.3 είχε στόχο την παραλαβή καροτενοειδών στο εκχύλισμα. Πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου υπό ανάδευση σε αναλογίες S/L 1:10 και 1:30 με διαλύτες οξικό αιθυλεστέρα, ακετόνη, εξάνιο και αιθανόλη. Το στερεό πριν την εκχύλιση. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα (2-48 h) ελήφθησαν δείγματα 12 mL τα οποία φυγοκεντρήθηκαν στα 5000 rpm για 10 min. Ακολούθησε προσδιορισμός του

στερεού υπολείμματος του εκχυλίσματος και η περιεκτικότητά του σε ολικά καροτενοειδή με χρήση των αναλυτικών μεθόδων που περιγράφονται στις ενότητες 4.6.1 και 4.6.5 αντιστοίχως. Η συγκέντρωση των ολικών καροτενοειδών στο εκχύλισμα υπολογίστηκε από την σχέση (2).



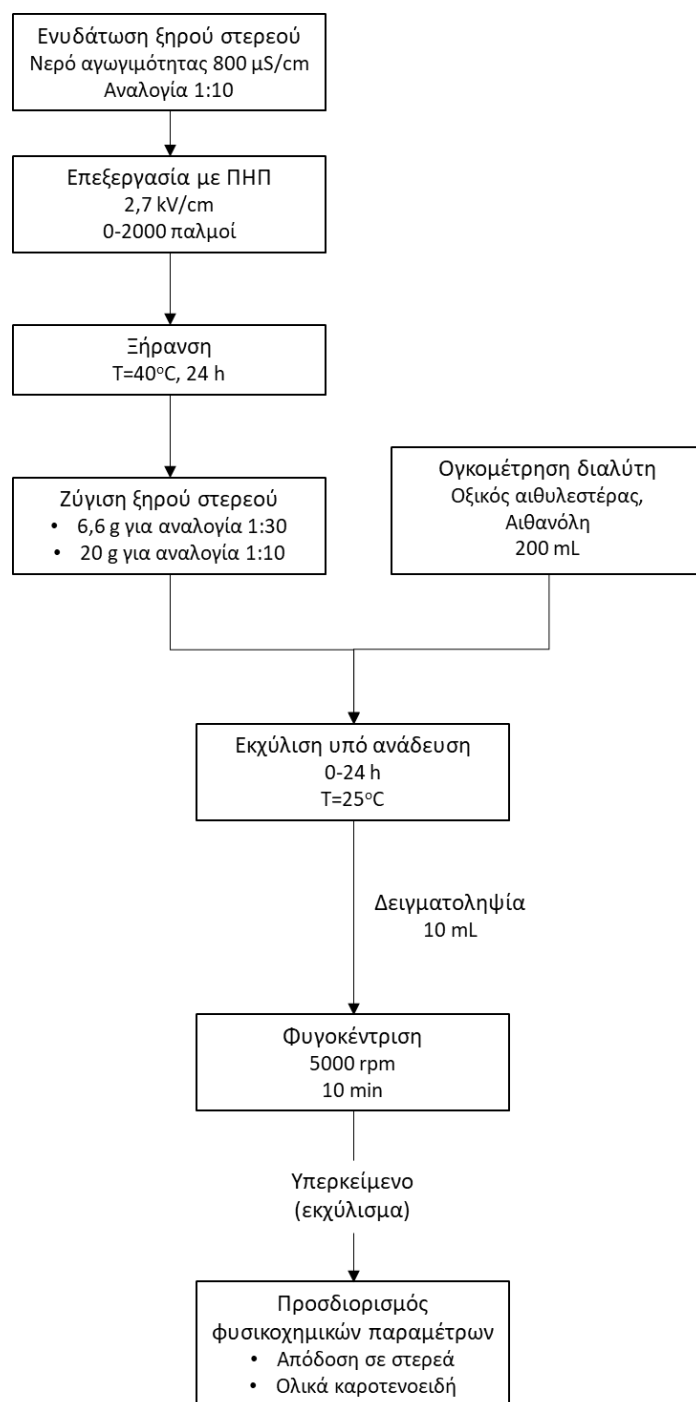
Σχήμα 4.3: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας για τον προσδιορισμό της επίδρασης των συνθηκών εκχύλισης στην παραλαβή καροτενοειδών από ξηρό παραπροϊόν τομάτας

#### 4.3.3 Επεξεργασία με Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία (ΠΗΠ)

Η επεξεργασία του παραπροϊόντος τομάτας με ΠΗΠ προηγήθηκε της ανάμιξής του με τον διαλύτη, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.4, καθώς οι οργανικοί διαλύτες δεν είναι αγώγιμοι και συνεπώς δεν θα ήταν εφικτή η επεξεργασία του στερεού παρουσία του διαλύτη. Με στόχο να γίνει η ξηρή πρώτη ύλη αγώγιμη, έγινε ενυδάτωσή της με νερό αγωγιμότητας 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$  για 1 ώρα σε αναλογία 1:10, χωρίς να υπάρχει κίνδυνος απώλειας των περιεχόμενων καροτενοειδών, εφόσον είναι αδιάλυτα στο νερό. Έπειτα απομακρύνθηκε η περίσσεια νερού και το ενυδατωμένο



δείγμα τοποθετήθηκε σε θάλαμο επεξεργασίας όγκου 60 mL και απόστασης ηλεκτροδίων 4 cm. Καλύφθηκε ευρύ φάσμα έντασης της επεξεργασίας με εφαρμογή 250, 750, 1200 και 2000 παλμών εύρους 15  $\mu$ s, σε ένταση ηλεκτρικού πεδίου 2,7 kV/cm. Το επεξεργασμένο δείγμα ξηράθηκε σε ρεύμα αέρα στους 40°C για 24h. Η διαδικασία εκχύλισης και ανάλυση που ακολούθησε ήταν όμοια με την πειραματική διαδικασία της συμβατικής εκχύλισης: δείγματα των 6 mL φυγοκεντρήθηκαν στα 5000 rpm για 10 min και μετρήθηκαν το στερεό βάρος και η περιεκτικότητα σε ολικά καροτενοειδή. Ως διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν ο οξικός αιθυλεστέρας και η αιθανόλη σε αναλογία 1:10 και 1:30 με το επεξεργασμένο στερεό και η εκχύλιση έγινε σε θερμοκρασία δωματίου έως και τις 24h.



Σχήμα 4.4: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας της επίδρασης της επεξεργασίας με ΠΗΠ στην παραλαβή στερεών, φαινολικών και αντιοξειδωτικών συστατικών από ξηρό παραπροϊόν τομάτας

## 4.4 Παραπροϊόντα βιομηχανίας ιχθυηρών

### 4.4.1 Πρώτη ύλη ξηρών υπολειμμάτων φιλετοποίησης ψαριού

Παραλήφθηκαν παραπροϊόντα φιλετοποίησης λαβρακίου, αρχικής υγρασίας 70% κατά βάρος και περιεκτικότητας 47,5% σε έλαιο, η οποία προσδιορίστηκε με εξαντλητική εκχύλιση Soxhlet με διαλύτη εξάνιο για 8h. Στην μελέτη

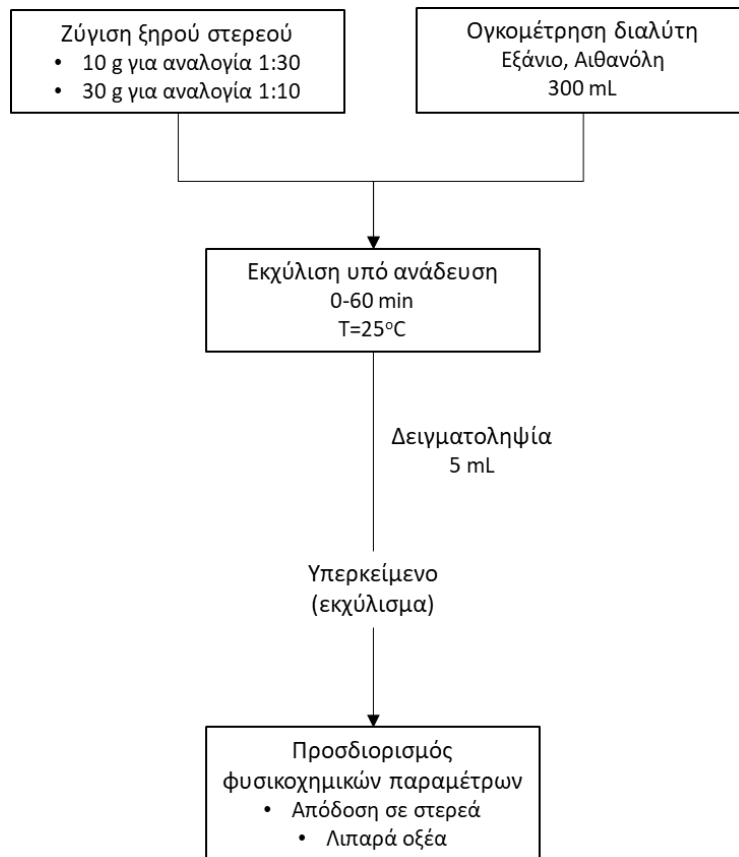
χρησιμοποιήθηκε η σπονδυλική στήλη και η υπολειπόμενη σάρκα του ψαριού. Η ξήρανση έγινε με λυοφιλίωση και το παραπροϊόν συντηρήθηκε στους 4°C.



*Εικόνα 4.3: Πρώτη ύλη ξηρών υπολειμμάτων φιλετοποίησης ψαριού*

#### 4.4.2 Συμβατική εκχύλιση

Σκοπός της μελέτης ήταν η παραλαβή λιπαρών από τα παραπροϊόντα της βιομηχανίας ψαριού και να διερευνηθούν οι συνθήκες της εκχύλισης στερεού/υγρού.



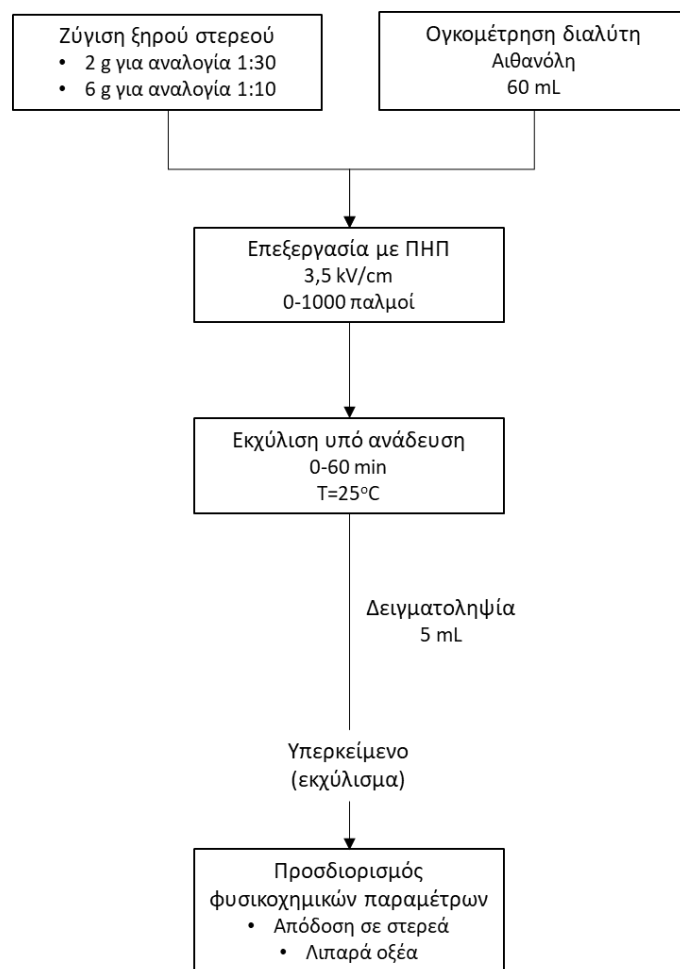
Σχήμα 4.5: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας για τον προσδιορισμό της επίδρασης των συνηθικών εκχύλισης στην παραλαβή καροτενοειδών από ξηρό παραπροϊόν ψαριού

Στο σχήμα 4.5 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της διεργασίας. Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε σε αναλογίες 1:10 και 1:30 (30 g και 10 g αντίστοιχα) με διαλύτες εξάνιο και αιθανόλη σε όγκο 300 mL. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η παραλαβή των λιπαρών γίνεται σε σύντομο χρόνο από την έναρξη της εκχύλισης, συνεπώς έγινε δειγματοληψία 5 mL ανά τακτά χρονικά διαστήματα μέχρι τα 60 min. Προσδιορίστηκαν η απόδοση σε στερεά και η περιεκτικότητα του εκχυλίσματος σε λιπαρά με τις αναλυτικές μεθόδους που περιγράφονται στις ενότητες 4.6.1 και 4.6.6.

#### 4.4.3 Επεξεργασία με Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία (ΠΗΠ)

Μελετήθηκε η επίδραση της επεξεργασίας με ΠΗΠ στην παραλαβή ελαίου. Η εκχύλιση έγινε με αιθανόλη σε αναλογία στερεού/υγρού 1:10 και 1:30. Η χρήση οργανικού διαλύτη δημιούργησε και πάλι την απουσία ηλεκτρικής αγωγιμότητας που είναι απαραίτητη για την επεξεργασία με ΠΗΠ. Για να είναι εφικτή η εφαρμογή των ΠΗΠ ο διαλύτης τροποποιήθηκε σε μίγμα αιθανόλης-νερού 90%, κορεσμένο σε NaCl, τελικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Στον θάλαμο επεξεργασία όγκου 60 mL

τοποθετήθηκαν 60 mL διαλύτη και 6 g στερεού για την αναλογία 1:10 ή 2 g για την αναλογία 1:30. Έγινε επεξεργασία με 100, 200, 750 και 1000 παλμούς εύρους 15 μs και ένταση ηλεκτρικού πεδίου 3,5 kV/cm. Ακολούθησε μετάγγιση των δειγμάτων σε υάλινους περιέκτες και η εκχύλιση συνεχίστηκε υπό ανάδευση έως και τα 60 min. Έγινε δειγματοληψία 5 mL και προσδιορίστηκε το στερεό βάρος του εκχυλίσματος και η συνολική απόδοση σε λιπαρά.

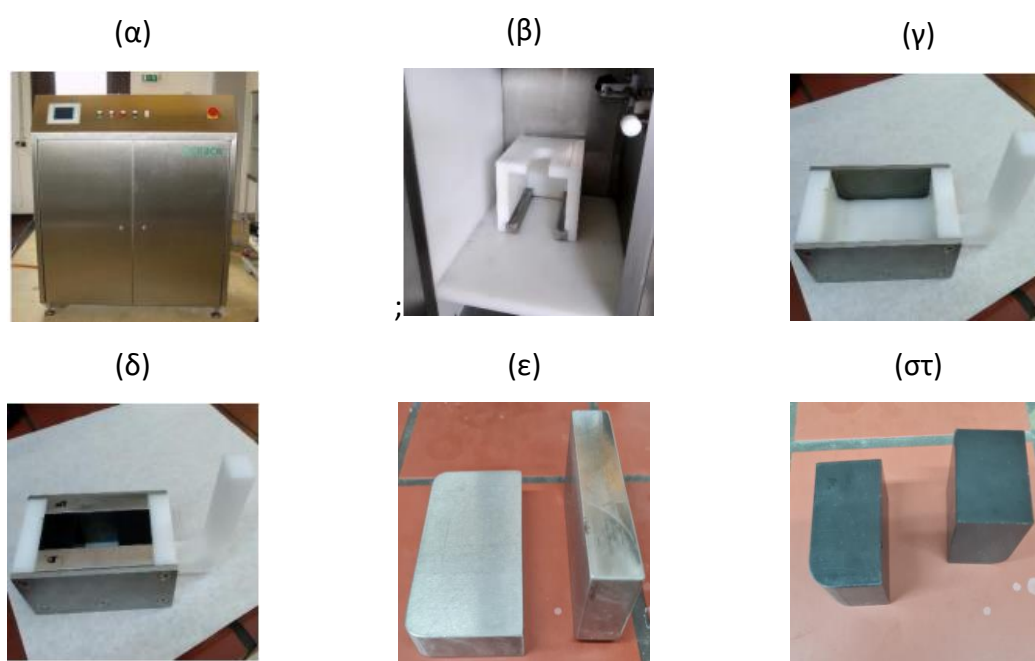


Σχήμα 4.6: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας της επίδρασης της επεξεργασίας με ΠΗΠ στην παραλαβή στερεών, φαινολικών και αντιοξειδωτικών συστατικών από ξηρό παραπροϊόν ψαριού

#### 4.5 Εξοπλισμός ΠΗΠ

Η πιλοτική μονάδα ELCRACK-5kW (DIL, Quakenbrück, Γερμανία) χρησιμοποιήθηκε για όλα τα πειράματα επεξεργασίας ΠΗΠ. Η μονάδα αποτελείται από μια γεννήτρια ηλεκτρικών παλμών υψηλής τάσης, έναν ηλεκτρονικό πίνακα ελέγχου για τις παραμέτρους επεξεργασίας και μία ηλεκτρικά μονωμένη καμπίνα στην οποία μπορούν να τοποθετηθούν διάφοροι θάλαμοι επεξεργασίας. Η μονάδα

φτάνει στη μέγιστη τάση εξόδου 24 kV, συχνότητα παλμού 1-500 Hz, πλάτος παλμού 10-32  $\mu$ s και οι παλμοί που παράγονται είναι σχεδόν ορθογωνικοί και η πολικότητα κάθε παλμού εναλλάσσεται. Τα παραπάνω μεγέθη καταγράφονται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας από παλμογράφο (Tektronix TDS 1012, Beaverton, OR, USA). Ο κύριος θάλαμος επεξεργασίας που χρησιμοποιείται είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα και τεφλόν και μπορεί να χειριστεί όγκους δειγμάτων από 15 έως 300 mL. Με προσθήκη μεταλλικών πλακών πάχους 2 cm και τμημάτων από τεφλόν ρυθμίζεται ο όγκος και τη απόσταση των ηλεκτροδίων θαλάμου.



Εικόνα 4.4: (α) Μονάδα επεξεργασίας ΠΗΠ ELCRACK-5Kw, (β) ηλεκτρόδια υποδοχής θαλάμου επεξεργασίας στη μονάδα, (γ) θάλαμος επεξεργασίας όγκου 300 mL, απόστασης ηλεκτροδίων 8 cm, (δ) θάλαμος επεξεργασίας όγκου 60 mL, απόστασης ηλεκτροδίων 4 cm, (ε) μεταλλικά στοιχεία για ρύθμιση του όγκου του θαλάμου, (στ) τμήματα τεφλόν για ρύθμιση του όγκου του θαλάμου

## 4.6 Αναλυτικές Μέθοδοι

### 4.6.1 Προσδιορισμός ξηρού βάρους εκχυλίσματος

Ο προσδιορισμός του ξηρού βάρους του εκχυλίσματος προσδιορίζεται με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας δείγματος σε προζυγισμένο γυάλινο περιέκτη. Ο περιέκτης ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό και μετά την προσθήκη δείγματος και έπειτα τοποθετείται σε προθερμασμένο φούρνο στους 104°C για 24h. Οι περιέκτες αφήνονται να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου σε ξηραντήρα και ζυγίζονται. Το ξηρό βάρος του εκχυλίσματος προσδιορίζεται από την σχέση

$$EB\% = (m_{dry} - m_{glass}) * \frac{V_{extract}}{V_{sample}} \quad (4.1)$$

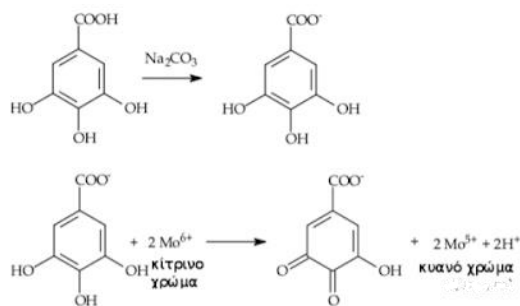
όπου  $m_{dry}$  η μάζα του περιέκτη και του ξηρού δείγματος,  $m_{glass}$  η μάζα του γυάλινου περιέκτη,  $V_{extract}$  ο όγκος του εκχυλίσματος και  $V_{sample}$  ο όγκος του δείγματος που ξηράθηκε στον περιέκτη.

#### 4.6.2 Προσδιορισμός υγρασίας

Ο προσδιορισμός της υγρασίας γίνεται σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο AOAC 925.09 (1999). Σε προζυγισμένα φιαλίδια ζύγισης με κάλυμμα, ζυγίζεται ποσότητα 2 g περίπου δείγματος νωπού παραπροϊόντος βιομηχανικής επεξεργασίας τομάτας. Τα φιαλίδια χωρίς το κάλυμμά τους τοποθετούνται μέσα σε προθερμασμένο (105°C) κλίβανο αποξήρανσης για 4 ώρες. Στη συνέχεια τα φιαλίδια με το κάλυμμά τους ψύχονται σε ξηραντήρα και ζυγίζονται, ενώ η διαδικασία (ξήρανση-ψύξη-ζύγιση) επαναλαμβάνεται επιπλέον μία ή δύο φορές μέχρι παραλαβής σταθερού βάρους. Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται εις τριπλούν για κάθε δείγμα. Με βάση τις μέσες τιμές που προκύπτουν, υπολογίζεται η % περιεκτικότητα του δείγματος σε υγρασία.

#### 4.6.3 Προσδιορισμός ολικών φαινολών με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu

Η μέθοδος Folin-Ciocalteu είναι μία φασφατοφωτομετρική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την ποσοτικοποίηση των ολικών φαινολών στα εκχυλίσματα ελαιοπυρήνα, ως ισοδύναμα γαλλικού οξέος (GAE) (Paradiso, Clemente, Summo, Pasqualone, & Caronio, 2016). Το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu είναι διάλυμα σύνθετων πολυμερών ιόντων που σχηματίζονται από φωσφομολυβδαινικά ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) και φωσφο-βολφραμικά ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) ετεροπολυμερή οξέα. Σε αλκαλικό περιβάλλον, οι φαινολικές ενώσεις οξειδώνονται με ταυτόχρονη αναγωγή των ετεροπολυμερικών 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 (Bancuta, et al., 2016).



Εικόνα 4.5: Αντίδραση του γαλλικού οξέος με το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu μέσω μηχανισμού μεταφοράς ενός  $e^-$

#### 4.6.3.1 Παρασκευή διαλύματος ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

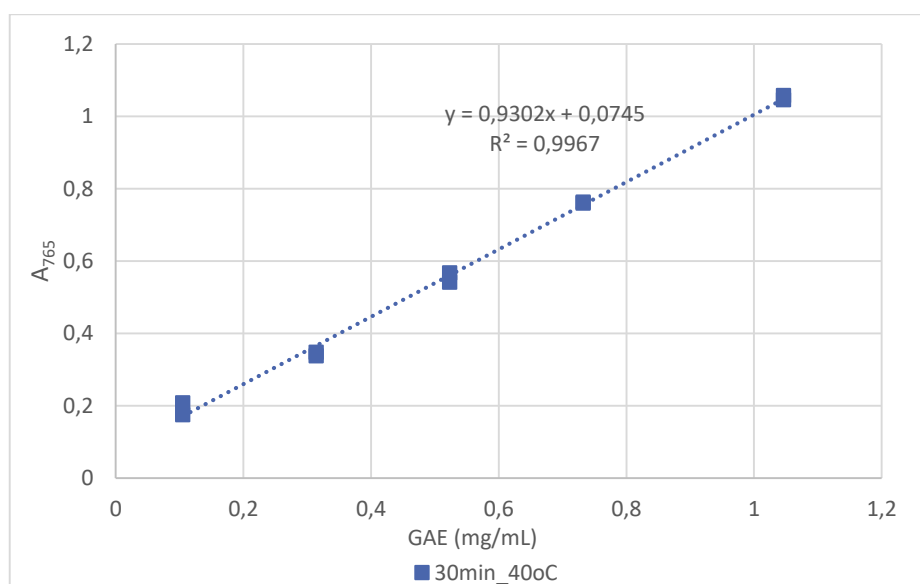
Η επίτευξη του αλκαλικού περιβάλλοντος επιτυγχάνεται με την προσθήκη κορεσμένου διαλύματος ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Για την παρασκευή αυτού σε 800 mL απιονισμένου νερού διαλυτοποιούνται 200 g άνυδρου ανθρακικού νατρίου με τη βοήθεια ήπιας ανάδευσης και θέρμανσης σε θερμαντική πλάκα. Η θέρμανση του διαλύματος συνεχίζεται έως ότου διαλυτοποιηθεί πλήρως το ανθρακικό νάτριο και επιτευχθεί ήπιος βρασμός. Το διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 h με σκοπό τον σχηματισμό κρυστάλλων. Επιπλέον, προστίθενται επιπλέον κρύσταλλοι ανθρακικού νατρίου αν είναι απαραίτητο. Τέλος, πραγματοποιείται διήθηση και το διήθημα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη του 1 L, όπου και πληρώνεται με απιονισμένο  $\text{H}_2\text{O}$  έως την χαραγή. Το διάλυμα αυτό μένει σταθερό και κατάλληλο για χρήση για μεγάλο χρονικό διάστημα.

#### 4.6.3.2 Προσδιορισμός ολικών φαινολών με την μέθοδο Folin-Ciocalteu

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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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 εκάστοτε διαλύτη. Τα δείγματα επωάζονται για 30 min στους  $40^\circ\text{C}$  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 την χρήση γαλλικού οξέος ως φαινολικό υπόστρωμα. Αρχικά, για την παρασκευή διαλύματος γαλλικού οξέος, προστέθηκαν 104.6 mg γαλλικού οξέος σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL, ακολούθησε διαλυτοποίηση αυτών με 12 mL αιθανόλη (EtOH) και στην συνέχεια έγινε προσθήκη απιονισμένου νερού ως την χαραγή (stock διάλυμα συγκεντρώσεως C). Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν αραιώσεις ώστε να προκύψουν διαλύματα συγκεντρώσεων 0.1C, 0.3C, 0.5C και 0.7C. Τέλος με την μέθοδο Folin-Ciocalteu πραγματοποιήθηκε φωτομέτρηση τους στα 765 nm, οπότε και από τις τιμές των απορροφήσεων κατασκευάστηκε η καμπύλη αναφοράς. Το περιεχόμενο ολικών φαινολών εκφράζεται ως mg GAE/mL εκχυλίσματος μέσω της καμπύλης αναφοράς.



Διάγραμμα 4.1 Καμπύλη αναφοράς της μεθόδου Follin-Ciocalteu για τον προσδιορισμό των ολικών φαινολών

#### 4.6.4 Προσδιορισμός αντιρριζικής ικανότητας με τη μέθοδο DPPH

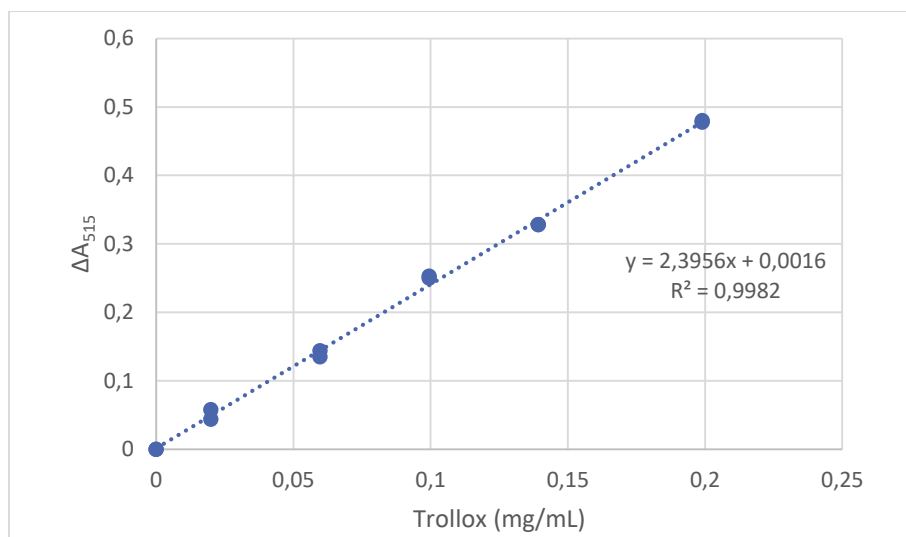
Η μέθοδος DPPH είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος προσδιορισμού της αντιρριζικής ικανότητας. Βασίζεται στην αναγωγή της ρίζας DPPH (2,2-διφαινυλο-1-πικρυλο-υδραζιλίου), χρώματος βιολετί, από την αντιοξειδωτική ένωση μέσω μεταφοράς ενός ατόμου υδρογόνου, η οποία προκαλεί την αλλαγή του χρώματος σε κίτρινο. Το εναπομένον βιολετί χρώμα μετράτε με φωτομέτρηση στα 515nm (Sirivibulkovit, Nouanthavong, & Sameenoi, 2018).

Ζυγίζονται 2,5 mg DPPH χρησιμοποιώντας ένα μικρό κομμάτι αλουμινόχαρτο. Η ποσότητα του DPPH μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL και προστίθεται μεθανόλη με τον ακόλουθο τρόπο:

- Είναι σημαντικό κατά την προσθήκη της μεθανόλης στην φιάλη να ξεπλυθεί το αλουμινόχαρτο ώστε τα υπολείμματα του DPPH που έχουν μείνει στην επιφάνεια αυτού να συμπαρασυρθούν στην ογκομετρική φιάλη.
- Ακόμα, η ογκομετρική φιάλη δεν πληρώνεται κατευθείαν έως την χαραγή, λόγω του ότι το DPPH δεν διαλύεται αμέσως στην μεθανόλη και ενδεχομένως να έχουμε λάθος μετρήσεις. Η ογκομετρική φιάλη πληρώνεται περίπου μέχρι την μέση της «φούσκας», πωματίζεται και ανακινείται. Για να ελέγξουμε εάν το DPPH έχει διαλυθεί πλήρως, αναστρέφουμε την πωματισμένη φιάλη και κοιτάμε στο φως τον «λαιμό» της. Εάν παρατηρήσουμε κόκκους να πέφτουν προς τα κάτω αφήνοντας από πίσω τους ίχνος, σημαίνει πως το DPPH δεν έχει διαλυθεί πλήρως, οπότε συνεχίζουμε την ανακίνηση. Όταν το DPPH διαλυθεί πλήρως, συμπληρώνουμε την φιάλη έως την χαραγή.

Σε δοκιμαστικούς σωλήνες μεταφέρονται 3,9 mL διαλύματος DPPH και στην συνέχεια 0,1 mL κατάλληλα αραιωμένου δείγματος. Με τον ίδιο τρόπο παρασκευάζεται και ένα τυφλό διάλυμα που αντί για δείγμα έχει 0,1 mL από τον διαλύτη του δείγματος. Τα δείγματα αφήνονται να αντιδράσουν για 30 min απουσία φωτός. Μετά από τα 30 min μετριέται η απορρόφηση των δειγμάτων στα 515 nm, με την χρήση φωτόμετρου. Ο μηδενισμός γίνεται με καθαρή μεθανόλη και ΟΧΙ με το τυφλό δείγμα.

Ο υπολογισμός της αντιοξειδωτικής δράσης προκύπτει από την διαφορά της απορρόφησης κάθε δείγματος από την απορρόφηση του τυφλού ( $\Delta A = A_{\text{blank}} - A_{\text{sample}}$ ), και την χρήση της καμπύλης αναφοράς, η οποία συσχετίζει την διαφορά αυτή με ισοδύναμα Trolox (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity).



Διάγραμμα 4.2: Καμπύλη αναφοράς της μεθόδου DPPH για τον προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής ικανότητας του εκχυλίσματος

#### 4.6.5 Προσδιορισμός ολικών καροτενοειδών

Η περιεκτικότητα σε ολικά καροτενοειδή προσδιορίζεται με φασματοφωτομετρική μέθοδο στο βέλτιστο μήκος κύματος  $\lambda_{max}$  (μήκος κύματος που παρουσιάζει την μέγιστη απορρόφηση) του λυκοπένιου σε κάθε διαλύτη ή μίγμα διαλυτών έναντι του συγκεκριμένου διαλύτη ή μίγματος διαλυτών ως τυφλού δείγματος. Το βέλτιστο μήκος κύματος καθώς και οι συντελεστές απορρόφησης του λυκοπένιου για κάθε διαλύτη εκχύλισης προσδιορίστηκαν από τους Strati & Ogeorouli (2011).

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης ολικών καροτενοειδών εκφρασμένων ως ισοδύναμα λυκοπένιου (mg/L) στα εκχυλίσματα, χρησιμοποιείται η εξίσωση:

$$C = \frac{A_{\lambda_{max}} * 10^4}{A_{1cm}^{1\%}} \quad (4.2)$$

όπου  $A_{\lambda_{max}}$  είναι η απορρόφηση στο  $\lambda_{max}$  όπως ορίστηκε για κάθε διαλύτη ή μίγμα διαλυτών,  $A_{1cm}^{1\%}$  ο συντελεστής απορρόφησης του λυκοπένιου (απορρόφηση στο μέγιστο μήκος κύματος διαλύματος 1% της ουσίας σε κυψελίδα φασματοφωτόμετρου διαδρομής 1 cm) στο χρησιμοποιούμενο διαλύτη ή μίγμα διαλυτών.

Οι συντελεστές απορρόφησης του λυκοπενίου για κάθε διαλύτη ελήφθησαν ίσοι με: 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.

#### 4.6.6 Προσδιορισμός ολικών λιπαρών

Ο προσδιορισμός των ολικών λιπαρών στα παραπροϊόντα ψαριού έγινε με την προσαρμοσμένη μέθοδο της σουλφο-φωσφο-βανιλίνης (SPV). Η αντίδραση SPV εκτελείται σε δύο στάδια, αρχική αντίδραση των λιπιδίων με πυκνό θειικό οξύ σε υψηλή θερμοκρασία που ακολουθείται από μια δεύτερη αντίδραση των παραγόμενων προϊόντων με βανιλίνη παρουσία φωσφορικού οξέος. Θα πρέπει να σημειωθεί πως η συγκεκριμένη αναλυτική μέθοδος δεν δύναται να προσδιορίσει κορεσμένα λιπαρά οξέα καθώς μία θετική αντίδραση SPV απαιτεί την παρουσία διπλών δεσμών ή ελεύθερων υδροξυλομάδων εντός των λιπαρών στα δείγματα. Οι χημικές αντιδράσεις είναι πολύπλοκες και πιστεύεται ότι περιλαμβάνουν το σχηματισμό σχετικά σταθερών (έως και αρκετές ώρες χρωμογόνων καρβοκατιόντων στην αρχική αντίδραση που ακολουθείται από δημιουργία ροζ χρωμοφόρο κατά την προσθήκη βανιλίνης στην αντίδραση (Anschau, Caruso, Kuhn, & Franco, 2017).

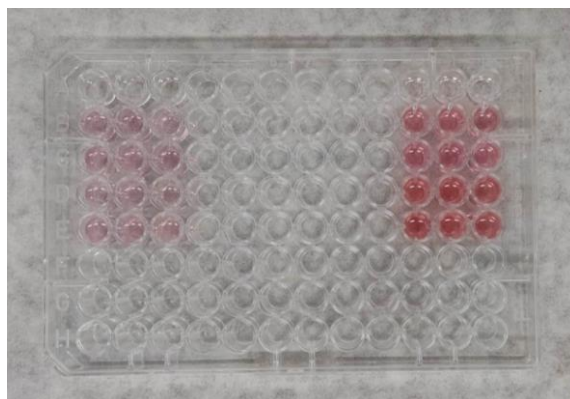
##### 4.6.6.1 Παραγωγή αντιδραστηρίου φωσφο-βανιλίνης (P-V)

Διαλύονται 6 mg βανιλίνης σε 100 mL ζεστό νερό και ακολουθεί αραιώση στα 500 mL με φωσφορικό οξύ 85%. Για την επίτευξη της αποτελεσματικής διαλυτοποίησης της βανιλίνης, διαλύονται 200 mg βανιλίνης σε 5 mL αιθανόλης και προστίθενται 150  $\mu$ l διαλύματος αιθανόλης σε 100 mL θερμού νερού. Κατόπιν, το διάλυμα φέρεται σε τελικό όγκο 500 mL με φωσφορικό οξύ 85%.

##### 4.6.6.2 Μέτρηση ολικών λιπαρών

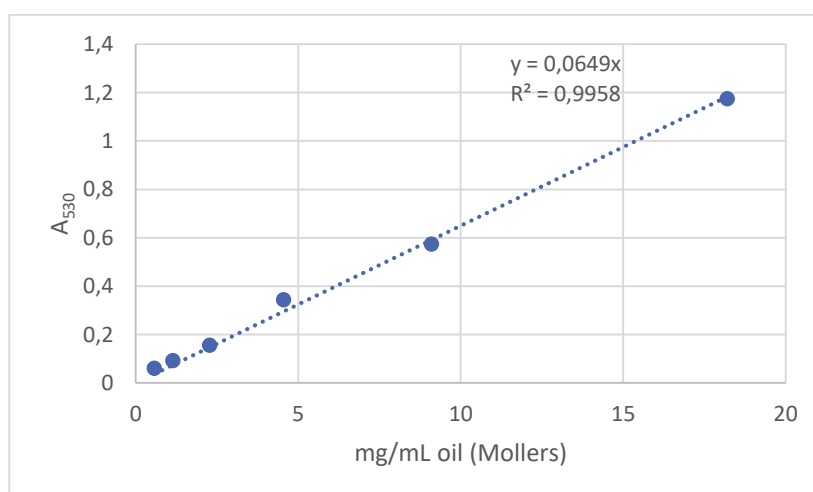
Όλα τα δείγματα πρέπει να αραιωθούν σε θειικό οξύ, για να φτάσουν σε συγκέντρωση περίπου 20 mg ελαίου ανά mL αραιωμένου δείγματος. Προστίθενται 20  $\mu$ l κατάλληλα αραιωμένου δείγματος σε 180  $\mu$ l πυκνού θειικού οξέος σε πωματισμένους γυάλινους σωλήνες οι οποίοι επωάζονται στους 100°C για 10 λεπτά και ψύχονται σε υδατόλουτρο. Σε κάθε σωλήνα προστίθενται 500  $\mu$ l αντιδραστηρίου P-V και ακολουθεί επώαση στους 37°C για 15 λεπτά και κατόπιν στο σκοτάδι για 45

λεπτά. Μεταφέρονται 200  $\mu$ L δείγματος σε microplate και μετράται απορρόφηση στα 530 nm έναντι του κατάλληλου τυφλού.



Εικόνα 4.6: Δείγματα μετά το πέρας της επώασης στο microplate

Κατασκευάστηκε καμπύλη αναφοράς με χρήση πρότυπου ιχθυελαίου σε συγκεντρώσεις 0,6, 1,1, 2,3, 4,6, 9,1 και 18,2 mg/mL.



Διάγραμμα 4.3: Καμπύλη αναφοράς της μεθόδου της σουλφο-φωσφο-βανιλίνης για τον προσδιορισμό των ολικών λιπαρών

#### 4.7 Στατιστική επεξεργασία

Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τα πειράματα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του λογισμικού STATISTICA (StatSoft. Inc, Chicago, IL, USA). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν και παρουσιάζεται ο μέσος όρος και η διακύμανση αυτών. Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA) και η χρήση του κριτηρίου διαφοράς Duncan σε επίπεδο σημαντικότητας 95% ( $P < 0.05$ ) για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των επί μέρους εξεταζόμενων παραμέτρων (χρόνος εκχύλισης, αναλογία στερεού/υγρού,

είδος διαλύτη, ένταση επεξεργασίας με ΠΗΠ) στις εξαρτημένες μεταβλητές της εκχύλισης (απόδοση σε στερεό βάρος, μάζα βιοδραστικών συστατικών που εκχυλίστηκε από 1 kg πρώτης ύλης, εκλεκτικότητα διαλύτη).

## 5 Αποτελέσματα και Συζήτηση

---

### 5.1 Εισαγωγή

Τα παραπροϊόντα βιομηχανίας ελιάς, τομάτας και ψαριού είναι πλούσια σε βιοδραστικά συστατικά όπως φαινολικές ενώσεις στην περίπτωση του ελαιοπυρήνα, καροτενοειδή και πρωτεΐνες στην περίπτωση των παραπροϊόντων τομάτας, και λιπαρά στην περίπτωση των ιχθυηρών. Τα συστατικά αυτά μπορούν να αξιοποιηθούν επιστρέφοντας στην ανθρώπινη διατροφή. Η παραλαβή τους πραγματοποιείται με διεργασίες συμβατικής εκχύλισης στερεού/υγρού, οι οποίες όμως μειονεκτούν στο ότι απαιτούν μεγάλες ποσότητες διαλυτών και συχνά έχουν χαμηλές αποδόσεις. Για τη βελτιωμένη παραλαβή των συστατικών αυτών, έχει προταθεί η προεπεξεργασία των παραπροϊόντων με καινοτόμες τεχνολογίες όπως τα Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία με στόχο την κυτταρική διάρρηξη και συνεπώς την αύξηση της εκχυλισιμότητας των συστατικών από τα παραπροϊόντα.

Έγινε διερεύνηση των συνθηκών επεξεργασίας, τόσο στην συμβατική εκχύλιση, όπου μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου, της αναλογίας στερεού-υγρού και του διαλύτη, όσο και στην εκχύλιση με χρήση ΠΗΠ, όπου προστέθηκε η παράμετρος της έντασης της επεξεργασίας με αυξανόμενο αριθμό παλμών, και συγκρίθηκαν οι δύο μέθοδοι.

Τα αποτελέσματα και οι παρατηρήσεις παρουσιάζονται ανά παραπροϊόν, πρώτα για την συμβατική εκχύλιση και τις συνθήκες υπό διερεύνηση και έπειτα για την επεξεργασία με Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία.

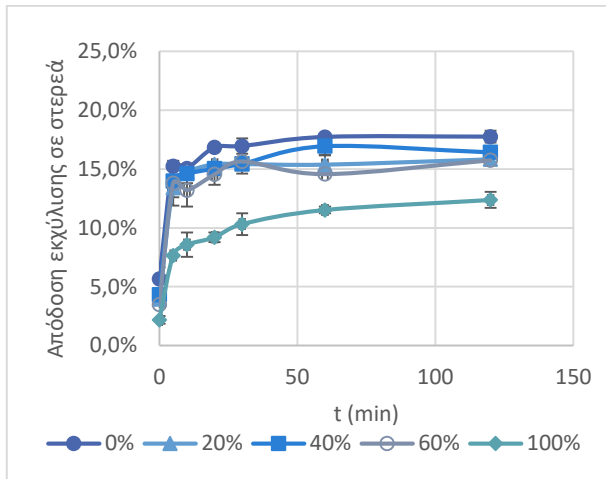
### 5.2 Παραπροϊόντα βιομηχανίας ελιάς

#### 5.2.1 Επίδραση των συνθηκών συμβατικής εκχύλισης στην παραλαβή φαινολικών συστατικών

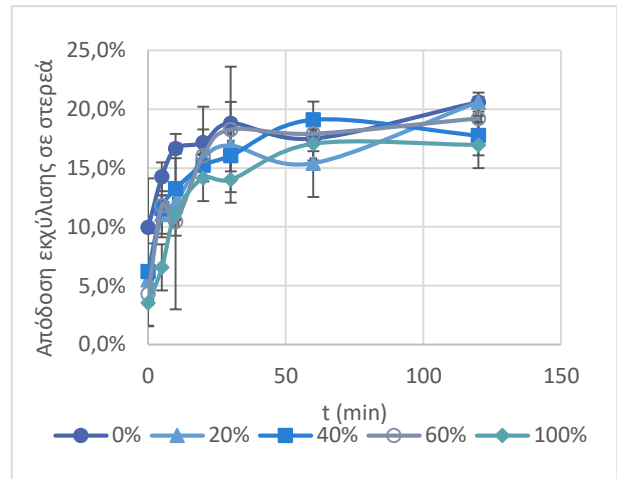
Στην ενότητα αυτή μελετήθηκε η συμβατική εκχύλιση στερεού-υγρού για την παραλαβή βιοδραστικών συστατικών από τον ελαιοπυρήνα. Μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές παράμετροι της εκχύλισης: η αναλογία στερεού-υγρού (1:10 και 1:30), η περιεκτικότητα του διαλύτη σε μεθανόλη (0%-100%) και ο χρόνος εκχύλισης (0-24h). Προσδιορίστηκε η επίδραση αυτών στο % ξηρό βάρος του εκχυλίσματος που

παραλήφθηκε και στις συγκεντρώσεις φαινολικών και αντιοξειδωτικών συστατικών ανά kg ξηρής πρώτης ύλης και mg ξηρού βάρους εκχυλίσματος. Τα αποτελέσματα της επεξεργασίας δίνονται στο διάγραμμα 5.1.

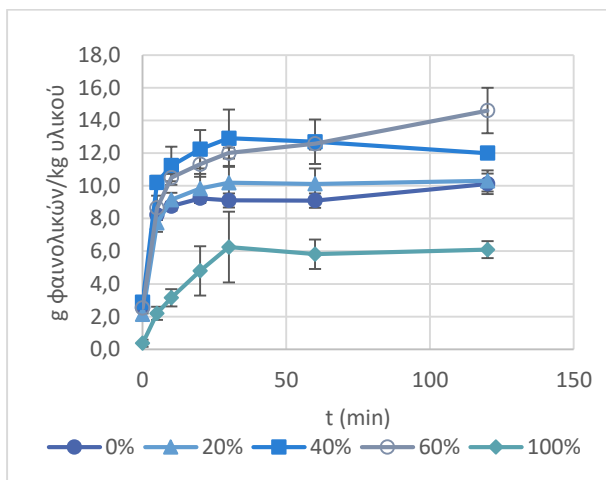
(α)



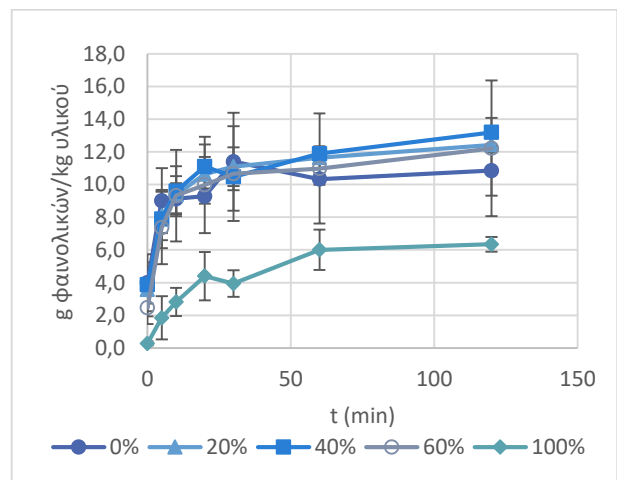
(β)



(γ)



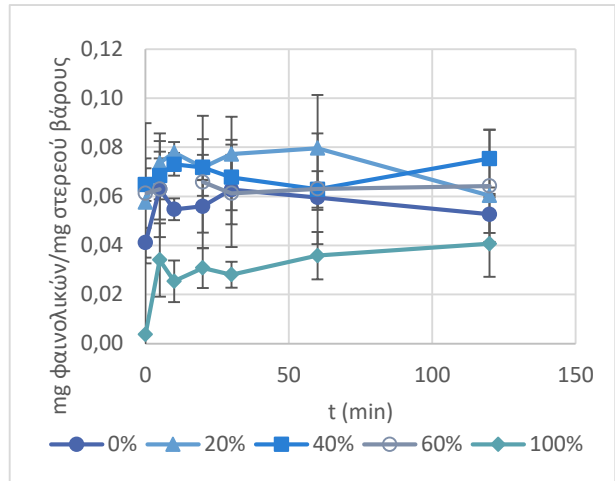
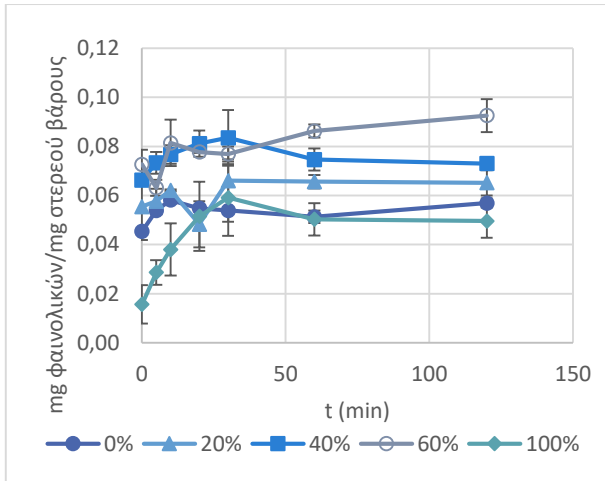
(δ)



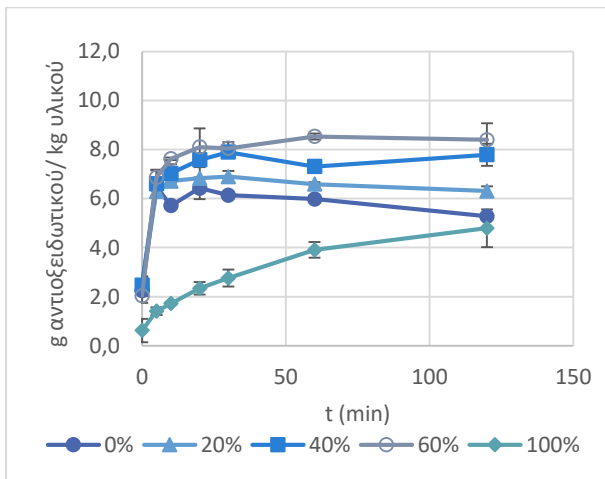
(ε)

(ζ)

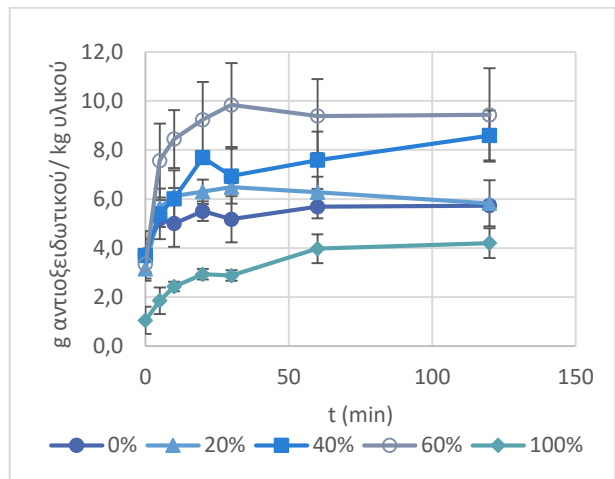




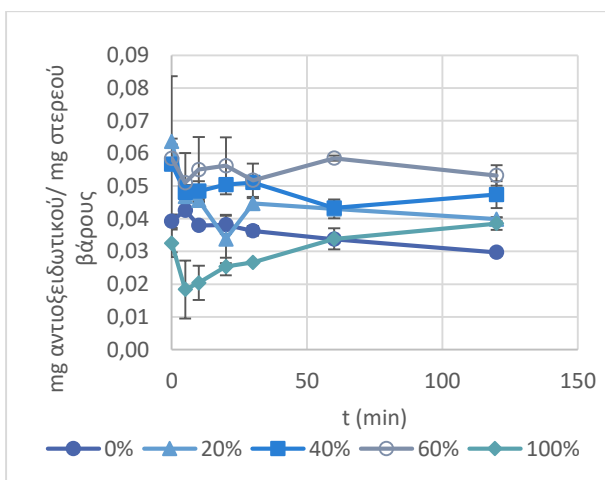
(η)



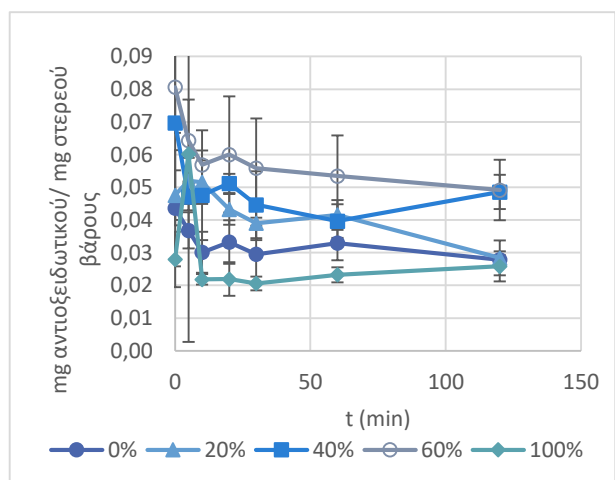
(θ)



(ι)



(κ)



Διάγραμμα 5.1: Χρονική εξέλιξη των παραμέτρων εκχύλισης ελαιοπυρήνα (α) παραλαβή στερεών στο εκχύλισμα για εκχύλιση σε αναλογία 1:10, (β) παραλαβή στερεών στο εκχύλισμα για εκχύλιση σε αναλογία 1:30, (γ) παραλαβή g φαινολικών ενώσεων από 1 kg στερεής πρώτης ύλης για εκχύλιση σε αναλογία 1:10, (δ) παραλαβή g φαινολικών ενώσεων από 1 kg στερεής πρώτης ύλης για εκχύλιση σε αναλογία 1:30, (ε) mg φαινολικών ενώσεων/mg στερεού βάρους

εκχυλίσματος για εκχύλιση σε αναλογία 1:10, (ζ) mg φαινολικών ενώσεων/mg στερεού βάρους εκχυλίσματος για εκχύλιση σε αναλογία 1:30, (η) παραλαβή g αντιοξειδωτικών ενώσεων από 1 kg στερεής πρώτης ύλης για εκχύλιση σε αναλογία 1:10, (θ) παραλαβή g αντιοξειδωτικών ενώσεων από 1 kg στερεής πρώτης ύλης για εκχύλιση σε αναλογία 1:30, (ι) mg αντιοξειδωτικών ενώσεων/mg στερεού βάρους εκχυλίσματος για εκχύλιση σε αναλογία 1:10, (κ) mg αντιοξειδωτικών ενώσεων/mg στερεού βάρους εκχυλίσματος για εκχύλιση σε αναλογία 1:30

Παρατηρήθηκε χρονική εξέλιξη της παραλαβής στερεών, φαινολικών και αντιοξειδωτικών συστατικών, καθώς και επίδραση του διαλύτη σε αυτήν. Τα στερεά που παραλήφθηκαν στο τέλος της εκχύλισης κυμάνθηκαν στο 14-21% του αρχικού ξηρού βάρους του εκχυλιζόμενου στερεού, ενώ οι φαινολικές και αντιοξειδωτικές ενώσεις αποτέλεσαν το 4%-9% και 3%-5% του ξηρού βάρους του εκχυλίσματος, αντίστοιχα. Από 1kg ξηρής πρώτης ύλης εκχυλίστηκαν 6-18g φαινολών και 5-13 g αντιοξειδωτικών.

#### *5.2.1.1 Επίδραση του χρόνου εκχύλισης στην αντίδραση*

Στο διάγραμμα 5.1 παρατηρήθηκε ότι ανεξάρτητα από την αναλογία στερεού/υγρού και την περιεκτικότητα του διαλύτη σε μεθανόλη, η χρονική εξέλιξη της εκχύλισης σταθεροποιείται μετά τα 20-30 min, ως προς όλα τα μεγέθη που μετρήθηκαν. Περίπου το 50% των συστατικών παραλαμβάνεται μέσα στα πρώτα 5 min της εκχύλισης. Αξίζει να σημειωθεί πως οι περισσότερες ενώσεις με αντιοξειδωτική δράση παραλαμβάνονται στα πρώτα λεπτά της εκχύλισης, όμως συνεχίζουν να παραλαμβάνονται άλλες στερεές ουσίες, με αποτέλεσμα όσο η εκχύλιση εξελίσσεται χρονικά να ελαττώνεται η συγκέντρωση των αντιοξειδωτικών στο ξηρό βάρος του εκχυλίσματος και να παρατηρείται πτωτική τάση στα αντίστοιχα διαγράμματα.

#### *5.2.1.2 Επίδραση της αναλογίας στερεού/υγρού στην εκχύλιση*

Λόγω της μεγαλύτερης βαθμίδας συγκέντρωσης που δημιουργείται σε αναλογία στερεού-υγρού 1:30 αναμένεται η υψηλότερη απόδοση της εκχύλισης σε στερεά, φαινολικές ενώσεις και αντιοξειδωτική δράση ανά ξηρό βάρος εκχυλίσματος. Στην συμβατική εκχύλιση του ελαιοπυρήνα δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά ( $p>0,05$ ) μεταξύ των δύο αναλογιών προς τις ολικές φαινόλες, την απελευθέρωση ολικών στερεών και την απελευθέρωση αντιοξειδωτικής ικανότητας. Αυτό πιθανώς οφείλεται στην ήδη επαρκή βαθμίδα συγκέντρωσης που εμφανίζεται στην αναλογία 1:10. Αύξηση της αναλογίας υγρού προς στερεό δεν οδηγεί συνεπώς σε αύξηση της εκχυλισιμότητας των συστατικών. Στην αναλογία 1:10, εκχυλίστηκαν

έως και 15% περισσότερες φαινόλες από το ξηρό στερεό, γεγονός που αποδίδεται στην ήδη περισσότερη ποσότητα στερεού που χρησιμοποιήθηκε στην εκχύλιση (30 gr έναντι των 10 gr που χρησιμοποιούνται στην εκχύλισης 1:30).

#### 5.2.1.3 Επίδραση της περιεκτικότητας του διαλύτη σε MeOH στην εκχύλιση

Όπως παρουσιάζεται στα διαγράμματα και έπειτα από επιβεβαίωση με στατιστική επεξεργασία των μετρήσεων, η περιεκτικότητα του διαλύτη σε μεθανόλη επηρεάζει σημαντικά ( $p < 0,05$ ) την απόδοση της εκχύλισης σε ολικά στερεά, ολικές φαινόλες και αντιοξειδωτικά συστατικά. Η απόδοση σε στερεά είναι μέγιστη (21% του αρχικού στερεού) με χρήση καθαρού νερού (0% μεθανόλη), όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.1(β), καθώς το νερό παραλαμβάνει και άλλα διαλυτά συστατικά όπως σάκχαρα, και πρωτεΐνες, όμως αυτό συνεπάγεται πως η παραλαβή φαινολικών και αντιοξειδωτικών συστατικών στο ξηρό βάρος του εκχυλίσματος, δηλαδή η εκλεκτικότητα του διαλύτη, είναι χαμηλή, φτάνοντας μόλις στο 6% και 4% φαινολικών και αντιοξειδωτικών ενώσεων αντίστοιχα στο ξηρό βάρος του εκχυλίσματος. Με χρήση μίγματος μεθανόλης-νερού 60% παραλήφθηκε η υψηλότερη συγκέντρωση φαινολικών και αντιοξειδωτικών ενώσεων από την ξηρή πρώτη ύλη σε σύγκριση με τους υπόλοιπους διαλύτες, 15 g/kg υλικού. Η εκλεκτικότητα αυτού του διαλύτη ως προς τις ουσίες ενδιαφέροντος είναι επίσης καλύτερη, φτάνοντας το 9% φαινολών στο ξηρό βάρος του εκχυλίσματος στην εκχύλιση 1:10, καθώς μεγαλύτερο ποσοστό αυτών αντιστοιχεί στη μικρότερη παραλαμβανόμενη μάζα στερεών που παραλαμβάνεται στο εκχύλισμα. Ο διαλύτης 40% MeOH παρουσίασε παρόμοια συμπεριφορά με τον διαλύτη 60%, ενώ ο 100% οργανικός διαλύτης αποδείχθηκε σημαντικά λιγότερο αποτελεσματικός από τους υπόλοιπους εξεταζόμενους διαλύτες, με τις φαινόλες να αποτελούν μόλις το 5% των στερεών του εκχυλίσματος.

Η σημαντικές διαφορές που παρατηρήθηκαν στη συμβατική εκχύλιση του ελαιοπυρήνα με χρήση διαλυτών με διαφορετικές περιεκτικότητες σε μεθανόλη μπορεί ενδεχομένως να ερμηνευθεί με βάση τη διαφορετική δομή των κυρίων φαινολικών ενώσεων που συναντώνται σε αυτόν. Οι κύριες φαινολικές ενώσεις που βρίσκονται στα παραπροϊόντα της επεξεργασίας της ελιάς είναι η υδροξυτυροσόλη, η τυροσόλη και η ελευρωπαΐνη (Schmidt, Prestes, Augusti, & Moreira, 2023). Η

ελευρωπαϊνή έχει δύο ομάδες υδροξυλίου, άρα έχει αυξημένη πολικότητα και εκχυλίζεται από πολικούς διαλύτες ευκολότερα. Οι άλλες δύο ενώσεις, που αποτελούν και το μεγαλύτερο ποσοστό των φαινολικών συστατικών του ελαιοπυρήνα, φέρουν από μία υδροξυλομάδα, οπότε εκχυλίζονται από διαλύτες μέτριας πολικότητας. Η αυξανόμενη περιεκτικότητα του διαλύτη σε μεθανόλη αυξάνει την πολικότητά του. Η καθαρή μεθανόλη δεν μπορεί να είναι αποτελεσματικός διαλύτης γιατί δεν μπορεί να εκχυλίσει επιτυχώς τα φαινολικά συστατικά που συναντώνται σε υψηλότερη περιεκτικότητα στην πρώτη ύλη. Η μέτρια προς υψηλή πολικότητα των διαλυτών 40% και 60% σε MeOH επιτρέπει την παραλαβή ευρύτερου φάσματος φαινολικών ενώσεων (Wakeel, Jan, Ullah, Shinwari, & Xu, 2019).

#### 5.2.1.4 Ανακεφαλαίωση

Συνοψίζοντας, από την παραπάνω μελέτη βρέθηκε ότι ο πιο αποτελεσματικός διαλύτης για την παραλαβή φαινολικών ενώσεων από τον ελαιοπυρήνα είναι το μείγμα μεθανόλης-νερού 60%. Η εκχύλιση με τον διαλύτη αυτόν κατάφερε να παραλάβει 0,09g/ g στερεού βάρους του εκχυλίσματος ολικές φαινόλες μετά από 2h εκχύλισης, ενώ οι αναλογίες στερεού/υγρού που μελετήθηκαν δεν επηρέασαν σημαντικά την εκχύλιση. Συνεπώς, δεν είναι απαραίτητη η χρήση υψηλών όγκων διαλύτη για την παραλαβή φαινολικών ενώσεων. Ακόμη, παρατηρήθηκε ότι η ολική αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων συσχετίζεται με την απελευθέρωση των ολικών φαινολών, που είναι οι κύριες ενώσεις με αντιοξειδωτική δράση στον ελαιοπυρήνα (Zeb, 2020).

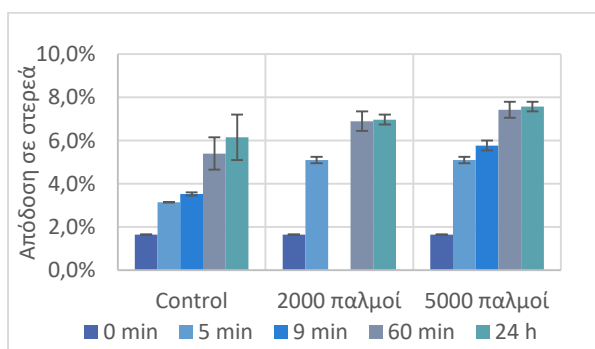
#### 5.2.2 Επίδραση της επεξεργασίας με Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία στην παραλαβή φαινολικών και αντιοξειδωτικών ενώσεων

Με βάση τα αποτελέσματα που παραλήφθηκαν για τη συμβατική εκχύλιση στερεού-υγρού του ελαιοπυρήνα, μελετήθηκε η επίδραση των παλμικών ηλεκτρικών πεδίων στην αύξηση της εκχυλισιμότητας των βιοδραστικών συστατικών του ελαιοπυρήνα. Εξετάστηκε η επίδραση της επεξεργασίας ΠΗΠ σε ένταση ηλεκτρικού πεδίου 2,5 kV/cm, για δύο διαφορετικούς αριθμούς παλμών (2000 και 5000 παλμοί εύρους 15  $\mu$ s), περιεκτικότητα διαλύτη σε μεθανόλη 0% και 60%, για χρόνους εκχύλισης 0 έως 60 min. Στόχος ήταν να διερευνηθεί κατά πόσο η ηλεκτροδιάτρηση

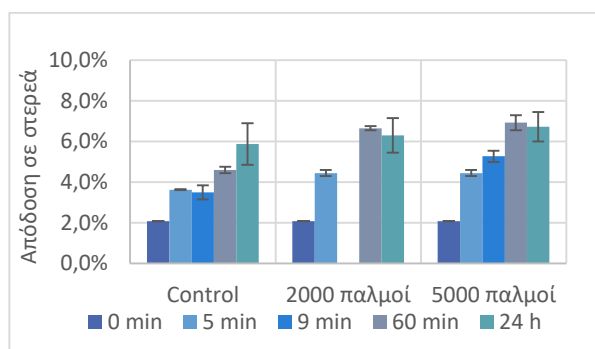
των κυττάρων του ελαιοπυρήνα θα μπορούσε να οδηγήσει σε αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης με καθαρό νερό, αλλά και να βελτιώσει περαιτέρω την εκχύλιση με τον διαλύτη με 60% μεθανόλη, ο οποίος οδήγησε στις υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης ολικών φαινολών στη συμβατική εκχύλιση. Η χρονική μελέτη της εκχύλισης περιορίστηκε στο εύρος 0-60 min, καθώς βρέθηκε από τη συμβατική εκχύλιση ότι σε αυτό το χρόνο έχει παραληφθεί πάνω από το 70% των συνολικών στερεών και φαινολικών συστατικών. Μετρήθηκε και δείγμα στις 24h, όπου θεωρείται πως έχει εξαντληθεί το ξηρό στερεό από τις ουσίες που μπορεί να εκχυλίσει ο διαλύτης.

Στο διάγραμμα 5.2 παρουσιάζονται οι αποδόσεις σε στερεά, η παραλαβή φαινολών και αντιοξειδωτικών από την πρώτη ύλη και η εκλεκτικότητα των διαλυτών ως προς αυτές τις ενώσεις, για εκχύλιση σε αναλογία 1:30 με διαλύτη 60% σε μεθανόλη και 1:10 με διαλύτη νερό. Το μίγμα μεθανόλης-νερού σε αναλογία 1:30, όπως και στην συμβατική εκχύλιση, παρέλαβε τα περισσότερα στερεά και είχε υψηλή εκλεκτικότητα ως προς τις φαινολικές και αντιοξειδωτικές ενώσεις. Τα διαγράμματα που παρουσιάζουν τα αριθμητικά αποτελέσματα σε στερεά, ολικές φαινόλες και αντιοξειδωτικά των εκχυλίσεων υπό τις υπόλοιπες συνθήκες μπορούν να βρεθούν στο Παράρτημα Ι.

(α)

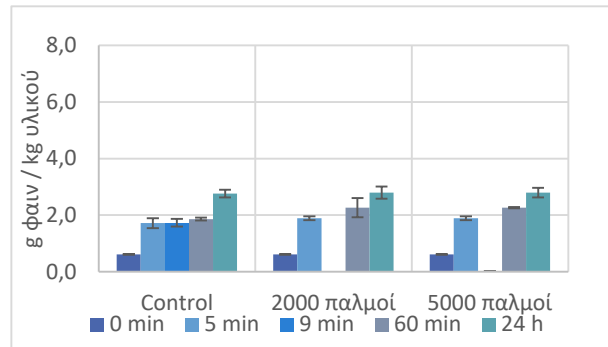
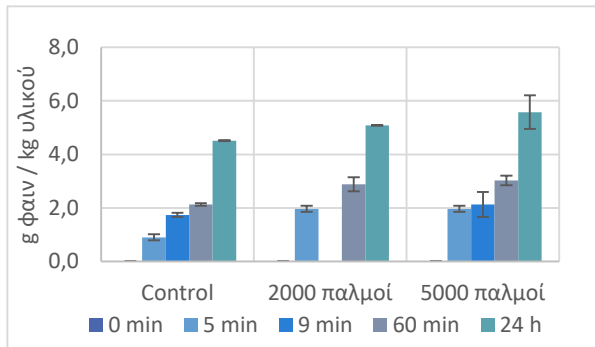


(β)

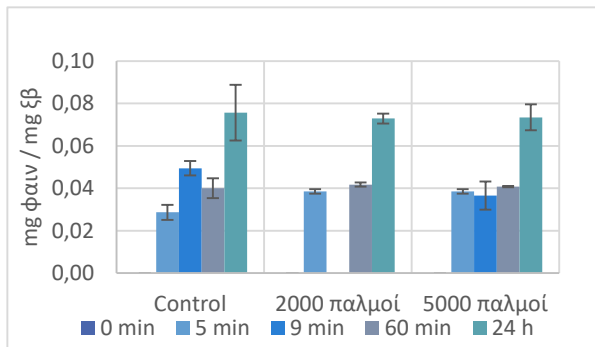


(γ)

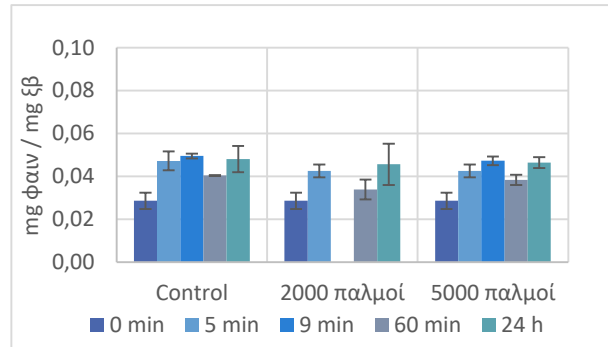
(δ)



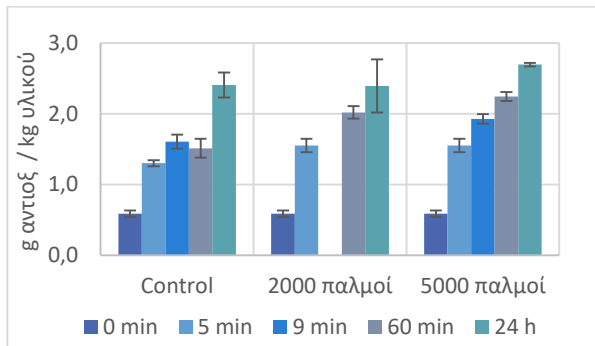
(ε)



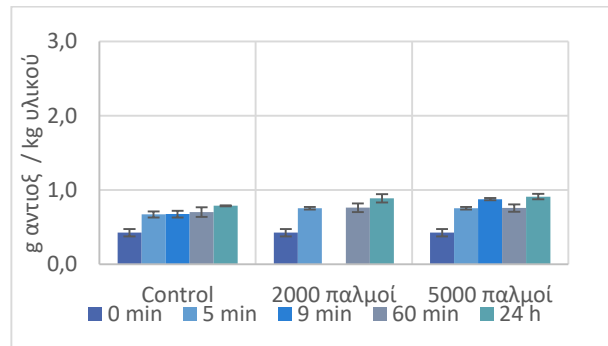
(ζ)



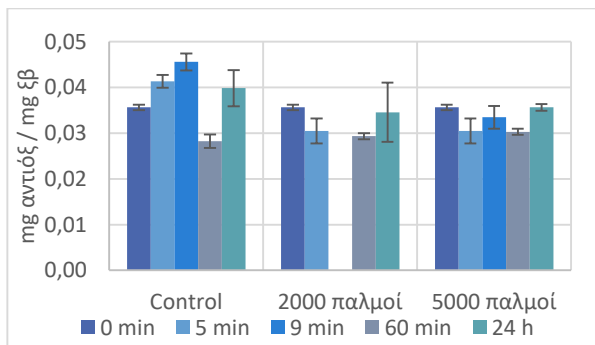
(η)



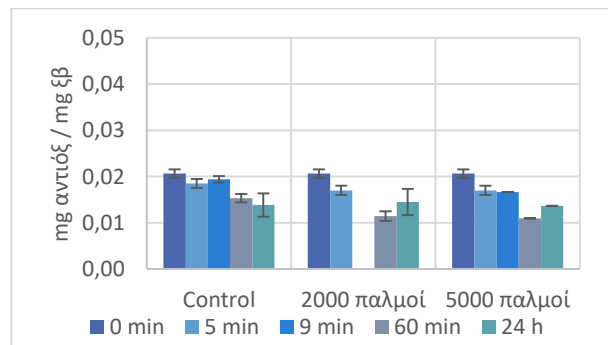
(θ)



(ι)



(κ)



*Διάγραμμα 5.2: Χρονική εξέλιξη των παραμέτρων εκχύλισης νωπού ελαιοπυρήνα χωρίς επεξεργασία και μετά από επεξεργασία με 2000 και 5000 ηλεκτρικούς παλμούς (α) παραλαβή στερεών στο εκχύλισμα για εκχύλιση σε αναλογία 1:30 με διαλύτη 60% MeOH, (β) ) παραλαβή στερεών στο εκχύλισμα για εκχύλιση σε αναλογία 1:10 με διαλύτη νερό, (γ) παραλαβή g φαινολικών ενώσεων από 1 kg στερεής πρώτης ύλης για εκχύλιση σε αναλογία 1:30 με διαλύτη 60% MeOH, (δ) παραλαβή g φαινολικών ενώσεων από 1 kg στερεής πρώτης ύλης για εκχύλιση σε αναλογία 1:10 με διαλύτη νερό, (ε) mg φαινολικών ενώσεων/mg στερεού θάρους εκχυλίσματος για εκχύλιση σε αναλογία 1:30 με διαλύτη 60% MeOH, (ζ) mg φαινολικών ενώσεων/mg στερεού θάρους εκχυλίσματος για εκχύλιση σε αναλογία 1:10 με διαλύτη νερό, (η) παραλαβή g αντιοξειδωτικών ενώσεων από 1 kg στερεής πρώτης ύλης για εκχύλιση σε αναλογία 1:30 με διαλύτη 60% MeOH, (θ) παραλαβή g αντιοξειδωτικών ενώσεων από 1 kg στερεής πρώτης ύλης για εκχύλιση σε αναλογία 1:10 με διαλύτη νερό, (ι) mg αντιοξειδωτικών ενώσεων/mg στερεού θάρους εκχυλίσματος για εκχύλιση σε αναλογία 1:30 με διαλύτη 60% MeOH, (κ) mg αντιοξειδωτικών ενώσεων/mg στερεού θάρους εκχυλίσματος για εκχύλιση σε αναλογία 1:10 με διαλύτη νερό*

Ο αριθμός των ηλεκτρικών παλμών στους οποίους εκτεθήκαν τα δείγματα (2000 και 5000) δεν είχε στατιστικά σημαντική επίδραση στην εκχύλιση ( $p < 0,05$ ), αν και παρατηρήθηκε κατά 10% υψηλότερη παραλαβή στερεών μετά από επεξεργασία με 5000 παλμούς από ότι με 2000.

Η εφαρμογή 5000 ηλεκτρικών παλμών σε συνδυασμό με τη χρήση διαλύτη 60% MeOH οδήγησε σε περίπου 25% αύξηση στην παραλαβή στερεών και ολικών φαινολών, σε σύγκριση με το ανεπεξέργαστο δείγμα, ενώ με χρήση νερού τα στερεά και τα φαινολικά συστατικά στο εκχύλισμα αυξήθηκαν κατά ποσοστό  $< 10\%$ , δηλαδή η επεξεργασία με ΠΗΠ δεν είχε στατιστικά σημαντική επίδραση ( $p < 0,05$ ) στην εκχύλιση με νερό, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 5.2. Η εκλεκτικότητα του διαλύτη μετά την επεξεργασία με ΠΗΠ δεν επηρεάστηκε σημαντικά ( $p < 0,05$ ) σε καμία αναλογία και παρατηρήθηκε πτωτική τάση, ειδικά στην περίπτωση των αντιοξειδωτικών, όπως φαίνεται στα διαγράμματα 5.2 (ι) και (κ). Η διάρρηξη της μεμβράνης των κυττάρων κατά την επεξεργασία, επιτρέπει την εκροή και άλλων στερεών από το εσωτερικό του κυττάρου, όπως σάκχαρα και πρωτεΐνες. Συνεπώς, ενώ η μάζα φαινολικών και αντιοξειδωτικών ενώσεων που παραλαμβάνονται αυξάνεται, δεν αποτυπώνεται στην αναγωγή τους στο στερεό βάρος του εκχυλίσματος.

Σε ότι αφορά τους διαλύτες, διάλυμα 60% MeOH είχε κατά 50% υψηλότερη παραλαβή στερεών, φαινολών και αντιοξειδωτικών από το καθαρό νερό στην εκάστοτε αναλογία στερεού/υγρού. Τέλος, παρόλο που υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p > 0,05$ ) μεταξύ των χρονικών σημείων, η εκχύλιση των επιθυμητών συστατικών δεν επιταχύνθηκε με χρήση παλμικών ηλεκτρικών πεδίων.

### 5.2.3 Συμπεράσματα

Η εκχύλιση φαινολικών και αντιοξειδωτικών συστατικών από τον ελαιοπυρήνα είχε υψηλότερες αποδόσεις με χρήση διαλύτη 60% σε μεθανόλη, με παραλαβή περίπου 0,1 g φαινολικών ενώσεων ανά 1 g ξηρού βάρους του εκχυλίσματος.

Διερευνήθηκε η αύξηση αυτής της ποσότητας με χρήση ΠΗΠ, καθώς και η αύξηση της εκλεκτικότητας του νερού, το οποίο εκχυλίζει μεγαλύτερη μάζα στερεών, με χαμηλότερο ποσοστό αυτής να αντιστοιχεί σε ολικές φαινόλες, μόλις 0,05 g/ g στερεού βάρους εκχυλίσματος. Η εφαρμογή υψηλού αριθμού παλμών (2000 και 5000) αύξησε την παραλαβή στερεών, φαινολών και αντιοξειδωτικών στο εκχύλισμα κατά περίπου 25% με χρήση διαλύτη 60% σε μεθανόλη, ενώ στο νερό δεν παρουσιάστηκε στατιστικά σημαντική βελτίωση ( $p < 0,05$ ). Η επεξεργασία με παλμικά ηλεκτρικά πεδία κατανάλωσε περίπου 70-200 kJ/kg ενέργειας.

## 5.3 Παραπροϊόντα τομάτας

### 5.3.1 Επίδραση των συνθηκών συμβατικής εκχύλισης στην παραλαβή καροτενοειδών

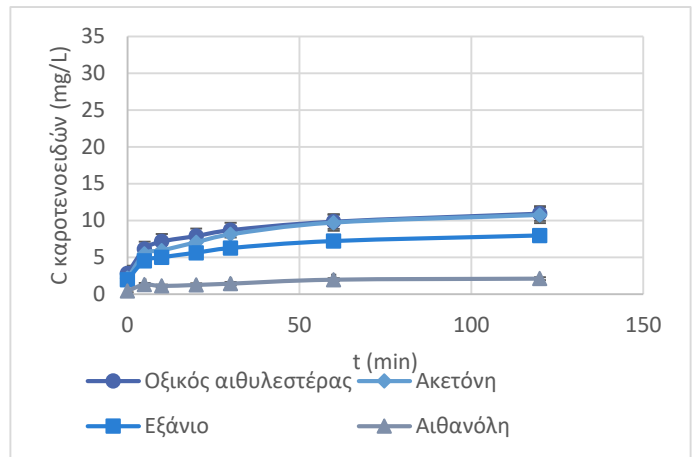
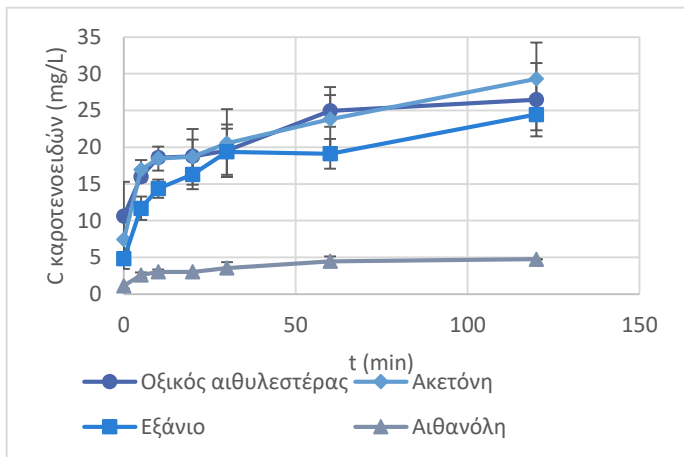
Η εκχύλιση των παραπροϊόντων τομάτας μελετήθηκε σε δύο αναλογίες στερεού-υγρού, 1:10 και 1:30, με τέσσερις οργανικούς διαλύτες: αιθανόλη, εξάνιο, ακετόνη και οξικό αιθυλεστέρα. Μελετήθηκε η παραλαβή ολικών καροτενοειδών κατά την χρονική εξέλιξη της εκχύλισης. Στο διάγραμμα 5.3 φαίνεται η συγκέντρωση των καροτενοειδών, η παραλαβή στερεών και η μάζα καροτενοειδών που εκχυλίστηκαν από την πρώτη ύλη στις δύο αναλογίες εκφρασμένη ως mg καροτενοειδών/ mg ξηρού βάρους του εκχυλίσματος.

Αξίζει να σημειωθεί πως, εφόσον τα καροτενοειδή είναι χρωστικές ουσίες, και το λυκοπένιο, που αποτελεί την πλειοψηφία των καροτενοειδών στην τομάτα, έχει πορτοκαλί χρώμα, η απόδοση της εκχύλισης σε καροτενοειδή μπορεί να παρατηρηθεί οπτικά από την ένταση του χρώματος του εκχυλίσματος.

(α)

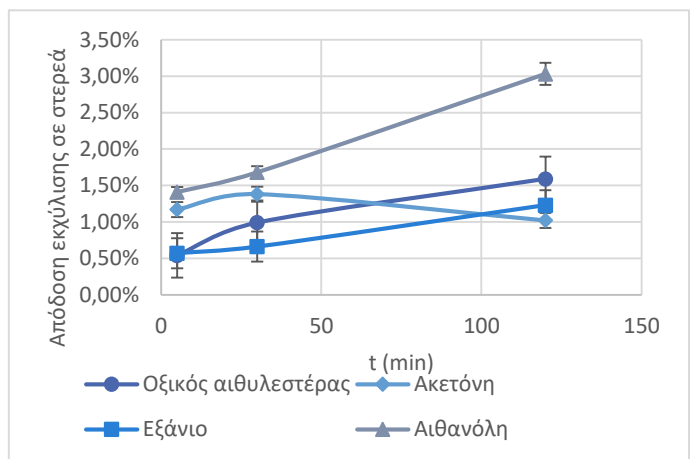
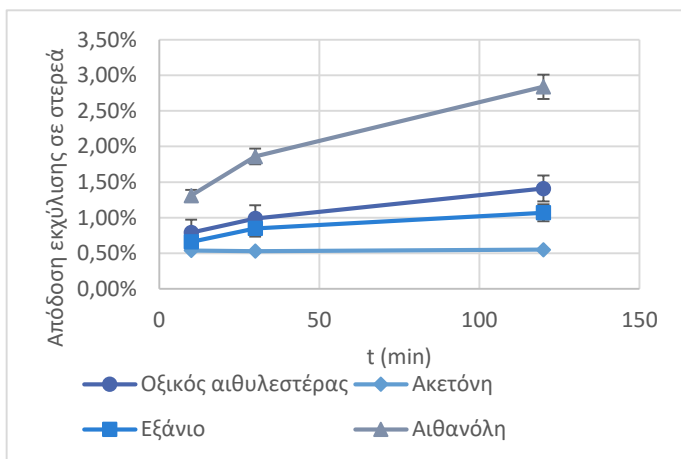
(β)





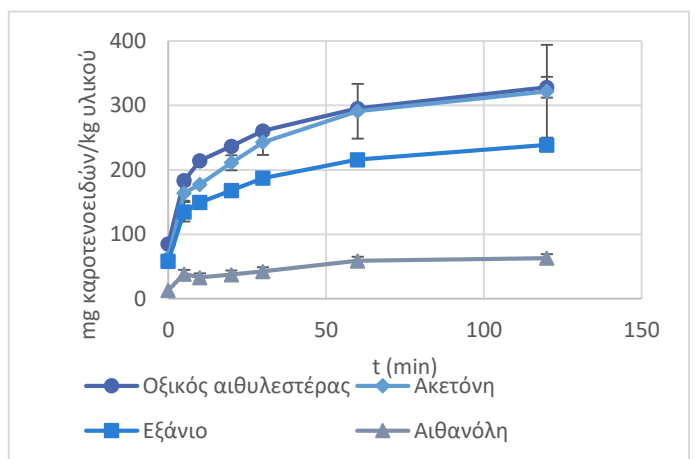
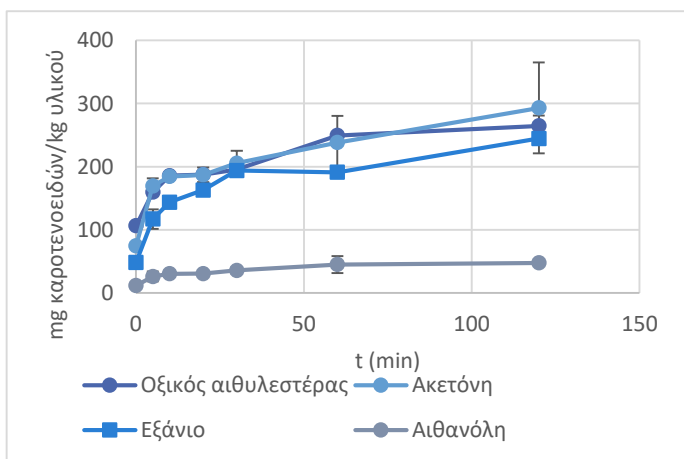
(γ)

(δ)



(ε)

(ζ)



Διάγραμμα 5.3: Χρονική εξέλιξη της εκχύλισης παραπροϊόντος τομάτας με χρήση Οξικού αιθυλεστέρα, ακετόνης, εξανίου και αιθανόλης (α) συγκέντρωση καροτενοειδών στο εκχύλισμα με εκχύλιση σε αναλογία 1:10, (β) συγκέντρωση καροτενοειδών στο εκχύλισμα με εκχύλιση σε αναλογία 1:30, (γ) απόδοση της εκχύλισης σε στερεά με εκχύλιση σε αναλογία ;10, (δ) απόδοση της εκχύλισης σε στερεά με εκχύλιση σε αναλογία 1:30, (ε) mg καροτενοειδών που εκχυλίζονται από 1kg πρώτης ύλης μετά από εκχύλιση σε αναλογία 1:10, (ζ) mg καροτενοειδών που εκχυλίζονται από 1kg πρώτης ύλης μετά από εκχύλιση σε αναλογία 1:30

Όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.3, η συγκέντρωση των καροτενοειδών στο εκχύλισμα επηρεάστηκε σημαντικά από την αναλογία στερεού/υγρού, και μετά από 24h είχε εύρος 5-50mg/L εκχυλίσματος.

#### *5.3.1.1 Επίδραση του χρόνου στην εκχύλιση*

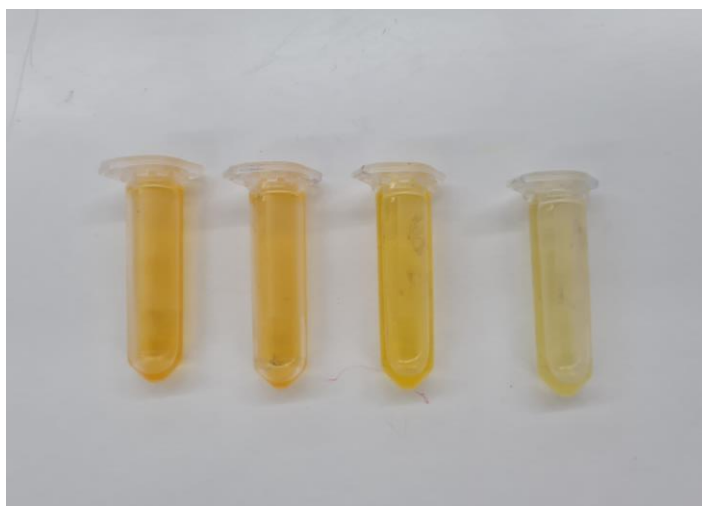
Η εκχύλιση των καροτενοειδών είχε μακρά χρονική εξέλιξη. Καθώς η συγκέντρωση καροτενοειδών στο εκχύλισμα συνέχιζε να αυξάνεται με το χρόνο, η εκχύλιση συνεχίστηκε μέχρι τις 48 ώρες. Το 70% των στερεών και των ολικών καροτενοειδών που εκχυλίζονται υπό κάθε συνθήκη παραλαμβάνεται μέσα στις πρώτες 2 ώρες της εκχύλισης, ενώ το υπόλοιπο 30% μέχρι τις 48h. Μέσα στα πρώτα 10min γίνεται έκπλυση του στερεού και παραλαμβάνεται το 40% των συστατικών, ενώ η διαβροχή του στερεού και η επακόλουθη διάχυση των καροτενοειδών από το εσωτερικό των κόκκων στο εκχύλισμα γίνεται αργά, συνεπώς καθυστερεί η παραλαβή όσων συστατικών είναι διαθέσιμα προς εκχύλιση.

#### *5.3.1.2 Επίδραση της αναλογίας στερεού/υγρού στην εκχύλιση*

Όπως αναμένεται, λόγω της τριπλάσιας μάζας στερεού που εκχυλίζεται, στο εκχύλισμα της διεργασίας σε αναλογία 1:10 βρέθηκε υψηλότερη συγκέντρωση καροτενοειδών, 30 mg/L έναντι της παραλαβής 11 mg/L στην αναλογία 1:30, μετά από 2h εκχύλισης. Για τον ίδιο λόγο, η απόδοση σε στερεά θα έπρεπε να παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά. Στο διάγραμμα 5.3 παρατηρείται πως η απόδοση και των δύο αναλογιών σε στερεά ήταν παρόμοια για κάθε διαλύτη, με την αιθανόλη να παραλαμβάνει τα περισσότερα στερεά, περίπου 3% του αρχικού ξηρού βάρους της πρώτης ύλης. Αυτό το φαινόμενο οφείλεται στο γεγονός πως τα διαλυμένα στερεά στο εκχύλισμα αποτελούνται κυρίως από άλλα συστατικά εκτός από καροτενοειδή. Συγκεκριμένα, περίπου το 11% του ξηρού βάρους του παραπροϊόντος τομάτας συντελούν οι σπόροι, οι οποίοι έχουν περιεκτικότητα σε έλαιο 30-35%. Συνεπώς, το 3,0%-3,5% της απόδοσης σε στερεά στο εκχύλισμα πιθανόν να ταυτίζεται με το έλαιο και η εκχύλιση να είναι εξαντλητική και για τις δύο αναλογίες στερεού/υγρού. Αυτό καθιστά αδύνατη την σύγκριση της εκλεκτικότητας των διαλυτών σε διαφορετικές αναλογίες στερεού/υγρού.

### 5.3.1.3 Επίδραση του είδους του διαλύτη στην εκχύλιση

Η αιθανόλη παραλαμβάνει τα περισσότερα στερεά έναντι των υπόλοιπων διαλυτών κατά την διάρκεια της εκχύλισης φτάνοντας στο 3%, όμως η συγκέντρωση των καροτενοειδών στο εκχύλισμα είναι σημαντικά χαμηλότερη σε σύγκριση με τους άλλους διαλύτες, μόλις 5 mg/L στην αναλογία 1:10. Συμπεραίνεται πως η αιθανόλη έχει χαμηλή εκλεκτικότητα ως προς τα καροτενοειδή. Αντιθέτως, ο οξικός αιθυλεστέρας παρουσιάζει αντίστροφη συμπεριφορά, παραλαμβάνοντας 1,5% του ξηρού βάρους του δείγματος στο εκχύλισμα το οποίο έχει συγκέντρωση καροτενοειδών έως και 30 mg/L, με αποτέλεσμα να είναι ο πιο εκλεκτικός διαλύτης για την εκχύλιση καροτενοειδών από παραπροϊόν τομάτας. Η ακετόνη έχει παρόμοια συμπεριφορά με τον οξικό αιθυλεστέρα.



Εικόνα 5.1: Δείγμα μετά από εκχύλιση για 24h με διαλύτες οξικό αιθυλεστέρα, ακετόνη, εξάνιο και αιθανόλη (από αριστερά προς τα δεξιά)

Αυτή η συμπεριφορά των διαλυτών μπορεί να αποδοθεί στην πολικότητά τους. Η αιθανόλη είναι πολικός διαλύτης με την ικανότητα να εκχυλίζει πλήθος πολικών στερεών από τα κύτταρα της τομάτας, όπως σάκχαρα, οργανικά οξέα και ορισμένες πρωτεΐνες. Τα καροτενοειδή, όντας μη πολικά μόρια, εκχυλίζονται ευκολότερα από λιγότερο πολικούς διαλύτες, όπως η ακετόνη και ο οξικός αιθυλεστέρας, στους οποίους τα υπόλοιπα στερεά του κυττάρου δεν είναι διαλυτά και δεν παραλαμβάνονται στο εκχύλισμα (Wakeel, Jan, Ullah, Shinwari, & Xu, 2019; Zaripheh & Erdman, 2002).

#### 5.3.1.4 Ανακεφαλαίωση

Διαπιστώθηκε πως για την παραλαβή καρροτενοειδών στο εκχύλισμα, ο πιο κατάλληλος διαλύτης από αυτούς που εξετάστηκαν είναι ο οξικός αιθυλεστέρας σε αναλογία στερεού/υγρού 1:30, ο οποίος εκχύλισε ποσότητα καρροτενοειδών από το αρχικό ξηρό υλικό περίπου 350 mg/kg πρώτης ύλης. Η επίδραση της αναλογίας στερεού/υγρού ήταν ασθενής, με αύξηση της τάξης του 10% στα καρροτενοειδή που παραλήφθηκαν από το ξηρό υλικό.

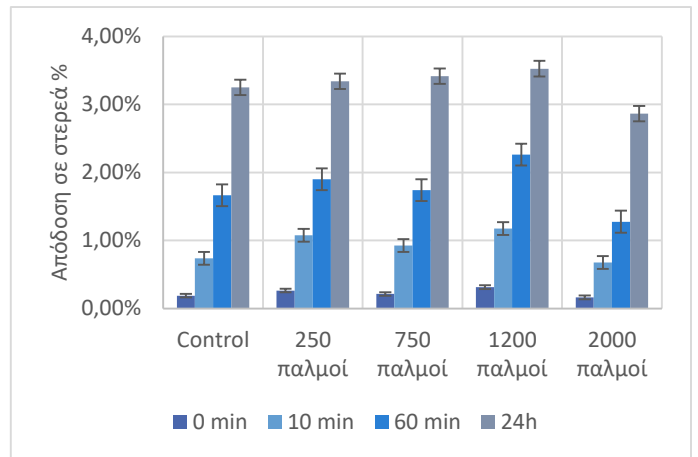
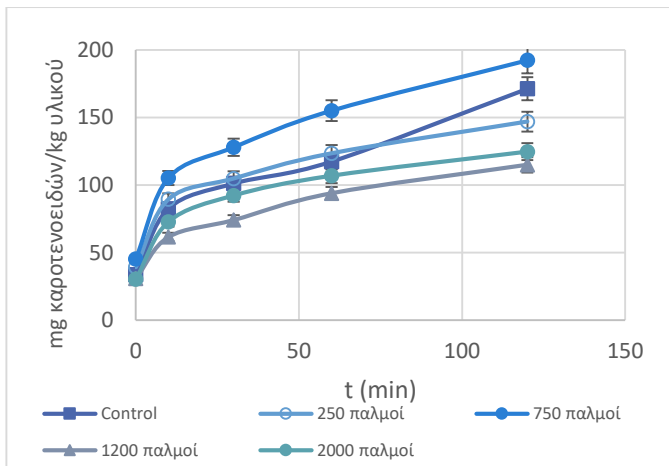
#### 5.3.2 Επίδραση της επεξεργασίας με Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία στην παραλαβή καρροτενοειδών

Η επεξεργασία με ΠΗΠ πραγματοποιήθηκε σε ένταση ηλεκτρικού πεδίου 2,5-2,9 kV/cm για 250, 750, 1200 και 2000 παλμούς εύρους 15μs, σε δύο αναλογίες στερεού/υγρού (1:10 και 1:30) και με δύο διαλύτες: οξικό αιθυλεστέρα και αιθανόλη. Οι διαλύτες επιλέχθηκαν με βάση τις παρατηρήσεις της συμβατικής εκχύλισης, όπου ο οξικός αιθυλεστέρας παρέλαβε περισσότερα καρροτενοειδή από την πρώτη ύλη σε σύγκριση με τους άλλους διαλύτες, ενώ η αιθανόλη είχε την χαμηλότερη απόδοση σε καρροτενοειδή αλλά υψηλές αποδόσεις σε στερεά, οπότε κρίθηκε σκόπιμο να διερευνηθεί η βελτίωση της παραλαβής καρροτενοειδών στο εκχύλισμα και η αύξηση του ποσοστού αυτών στο ξηρό βάρος του εκχυλίσματος.

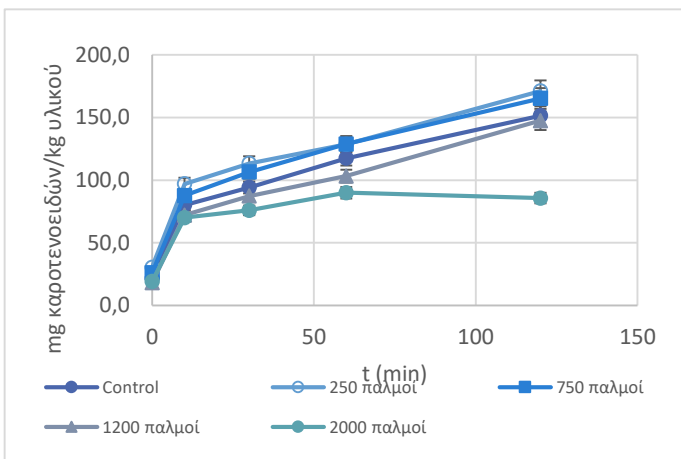
Στο διάγραμμα 5.4 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη της παραλαβής στερεών και καρροτενοειδών μετά από επεξεργασία με ΠΗΠ στις διάφορες συνθήκες του πειράματος.

(α)

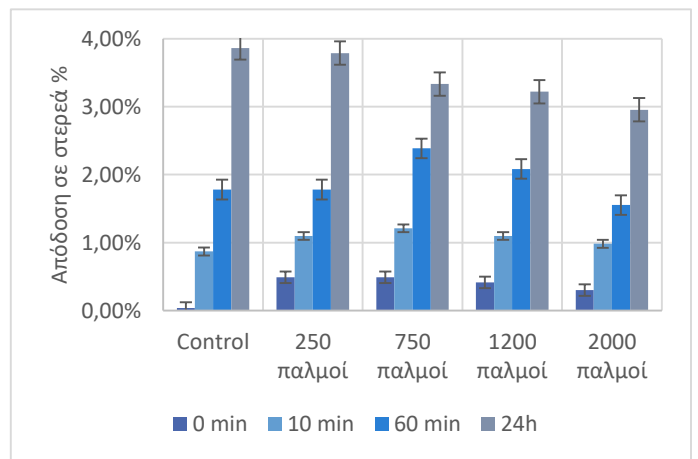
(β)



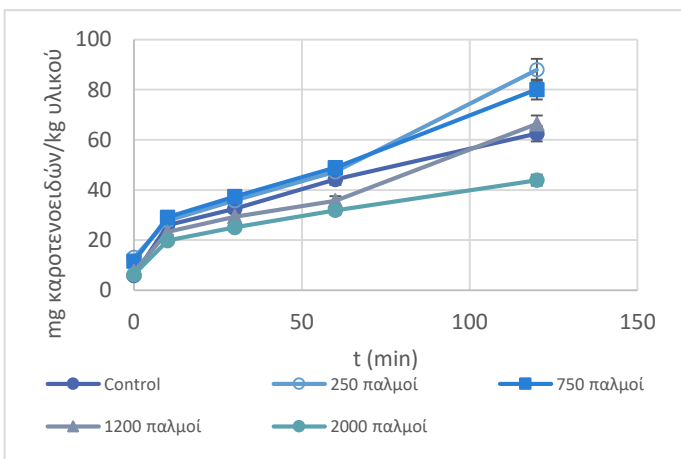
(v)



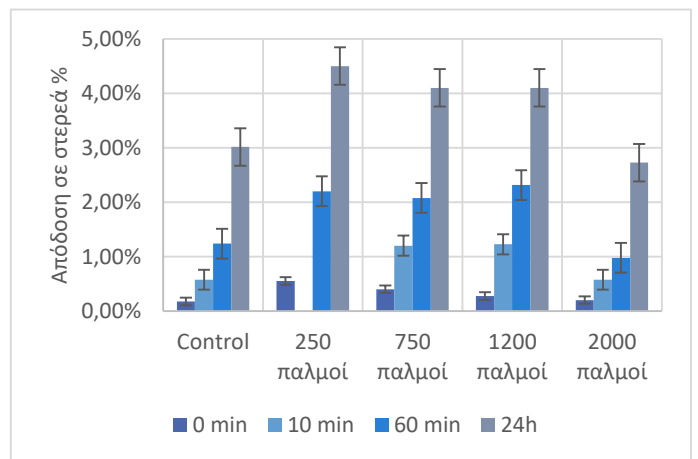
(δ)



(ε)

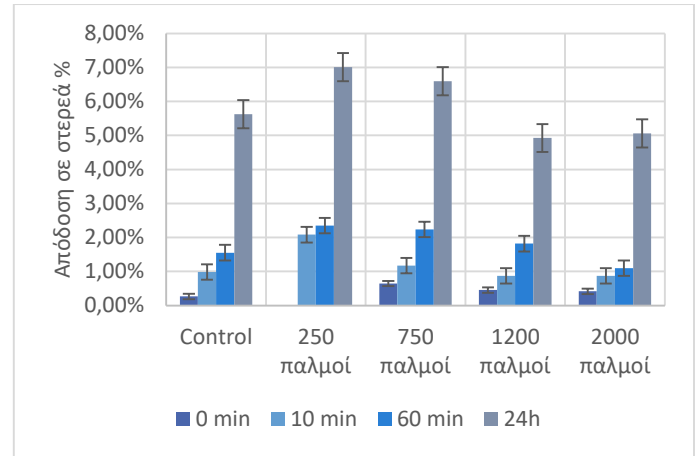
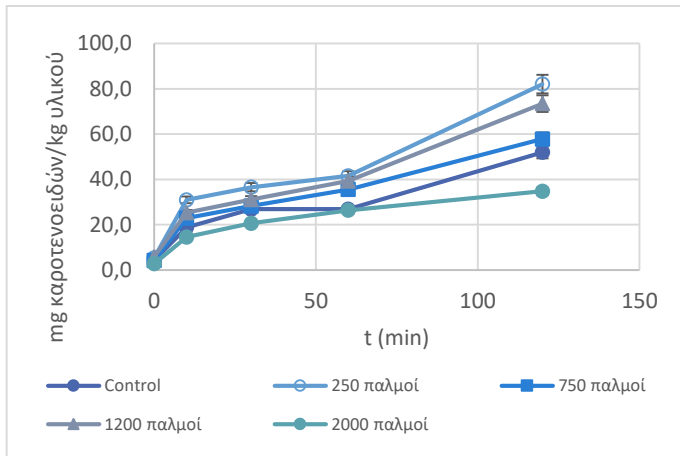


(ζ)



(η)

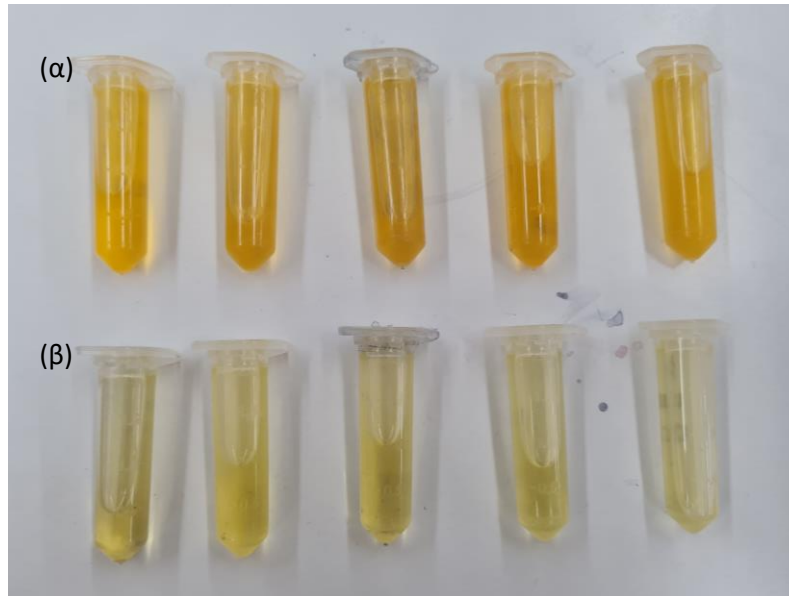
(θ)



Διάγραμμα 5.4: Χρονική εξέλιξη της εκχύλισης παραπροϊόντος τομάτας με και χωρίς επεξεργασία με ΠΗΠ, μάζα καροτενοειδών που εκχυλίζεται από 1kg πρώτης ύλης (αριστερά) και απόδοση εκχύλισης σε στερεά (δεξιά) με χρήση οξικού αιθυλεστέρα σε αναλογίες 1:30 (α και β) και 1:10 (γ και δ) και με χρήση αιθανόλης σε αναλογίες 1:30 (ε και ζ) και 1:10 (η και θ)

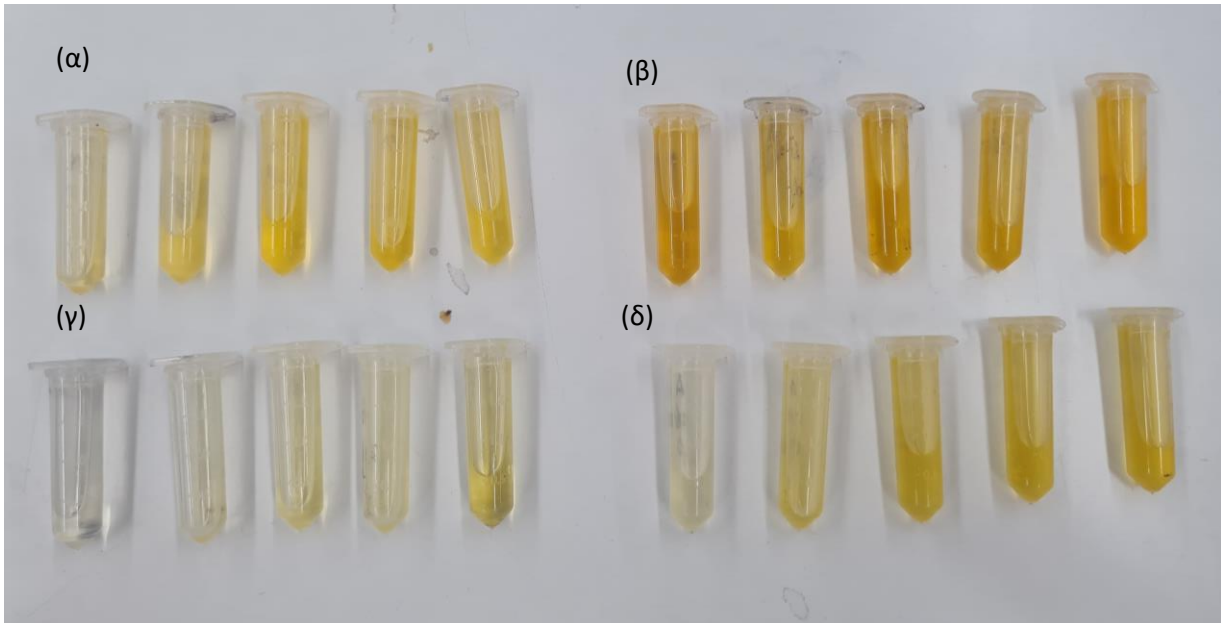
Η προεπεξεργασία με παλμικά ηλεκτρικά πεδία δεν επηρέασε σημαντικά ( $p < 0,05$ ) τον χρόνο της εκχύλισης, με το 60-70% των ολικών φαινολών που μετρήθηκαν να παραλαμβάνονται στις πρώτες 2h της εκχύλισης.

Έγινε αντιληπτό πως σε υψηλούς παλμούς (1200 και 2000) τα επεξεργασμένα δείγματα απέδωσαν μικρότερες ποσότητες καροτενοειδών και στερεών ακόμη και από το μη επεξεργασμένο δείγμα. Αυτή η συμπεριφορά ενδεχομένως αποδίδεται σε φαινόμενα οξείδωσης των καροτενοειδών της τομάτας, λόγω της έντονης επεξεργασίας (López-Gómez, Elez-Martínez, Martín-Belloso, & Soliva-Fortuny, 2021). Αντιθέτως, ήπια επεξεργασία με 250 και 750 παλμούς αύξησε κατά 30%-40% την απόδοση σε καροτενοειδή και την εκλεκτικότητα των διαλυτών, σε σύγκριση με την αντίστοιχη τιμή του ανεπεξέργαστου δείγματος.



Εικόνα 5.2: Δείγματα επεξεργασίας με 0, 250, 750, 1200 και 2000 παλμούς σε σειρά από αριστερά προς τα δεξιά με διαλύτες (α) οξικό αιθυλεστέρα και (β) αιθανόλη

Η επεξεργασία με ΠΗΠ αύξησε κατά 30-40% περισσότερο την παραλαβή σε στερεά και καροτενοειδή σε σχέση με το μη επεξεργασμένο δείγμα στα δείγματα που εκχυλίστηκαν με αιθανόλη αντί για οξικό αιθυλεστέρα. Παρά το γεγονός αυτό, η χρήση οξικού αιθυλεστέρα εκχύλισε περισσότερα καροτενοειδή από το αρχικό ξηρό υλικό από την αιθανόλη, 200mg/kg έναντι 90mg/kg υλικού μετά από 2h εκχύλισης. Μέγιστη παραλαβή καροτενοειδών από το ξηρό στερεό, περίπου 450 mg/kg παραπροϊόντος επιτεύχθηκε με χρήση διαλύτη οξικού αιθυλεστέρα σε αναλογία 1:30 μετά από 24h εκχύλισης, ενώ σε αυτήν την αναλογία παρατηρήθηκε πως η χρήση ΠΗΠ δεν αύξησε την παραλαβή σε σύγκριση με το μη επεξεργασμένο δείγμα.



Εικόνα 5.3: Δείγματα εκχύλισης παραπροϊόντος τομάτας σε χρονικές στιγμές 0, 10, 30, 60, 120 min (α) οξικό αιθυλεστέρα σε αναλογία 1:30, (β) οξικό αιθυλεστέρα σε αναλογία 1:10, (γ) αιθανόλη σε αναλογία 1:30, (δ) αιθανόλη σε αναλογία 1:10

### 5.3.3 Συμπεράσματα

Ο οξικός αιθυλεστέρας αποδείχθηκε πως παραλαμβάνει έως και 5 φορές μεγαλύτερη μάζα καροτενοειδών στο τελικό εκχύλισμα, σε σύγκριση με τους υπόλοιπους διαλύτες, ενώ η αναλογία στερεού/υγρού δεν είχε στατιστικά σημαντική επίδραση σε αυτήν ( $p < 0,05$ ).

Η επεξεργασία με ΠΗΠ κατανάλωσε 11-100 kJ/kg ενέργειας και αύξησε την παραλαβή καροτενοειδών της αιθανόλης από το ξηρό στερεό κατά 50% ενώ του οξικού αιθυλεστέρα μόλις κατά 15% σε σύγκριση με το μη επεξεργασμένο δείγμα. Η διαφορά στην επίδραση των ΠΗΠ για κάθε διαλύτη δε ήταν αρκετή για να εκχυλίσει η αιθανόλη ίδια μάζα καροτενοειδών από την πρώτη ύλη με τον οξικό αιθυλεστέρα.

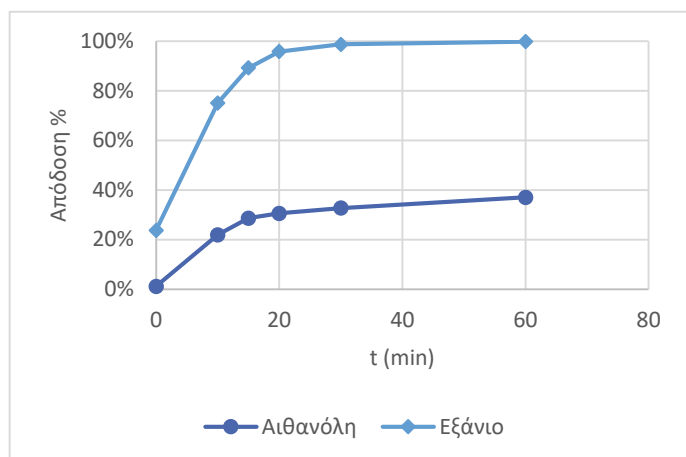
## 5.4 Παραπροϊόντα ψαριού

Προτού διερευνηθούν οι συνθήκες εκχύλισης των παραπροϊόντων βιομηχανίας ψαριού, πραγματοποιήθηκε εξαντλητική εκχύλιση Soxhlet, με στόχο τον προσδιορισμό της συνολικής ποσότητας ελαίου στο υλικό. Μετρήθηκε περιεκτικότητα 47,5% ελαίου στην ξηρή πρώτη ύλη. Ως προς αυτήν εκφράστηκε η απόδοση της διεργασίας εκχύλισης.

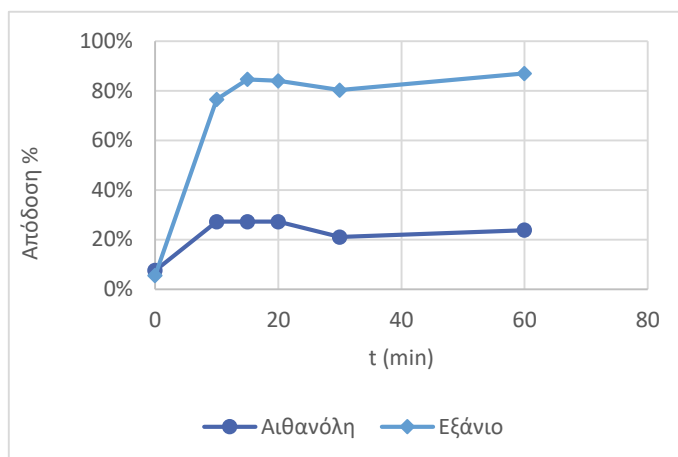


#### 5.4.1 Επίδραση των συνθηκών συμβατικής εκχύλισης στην απόδοση σε έλαιο

(α)



(β)



Διάγραμμα 5.5: Χρονική εξέλιξη της εκχύλισης παραπροϊόντος ψαριού με χρήση αιθανόλης και εξανίου σε αναλογίες (α) 1:30 και (β) 1:10 εκφρασμένη ως ποσοστιαία απόδοση σε έλαιο

Η εκχύλιση του ψαριού έγινε με χρήση διαλυτών αιθανόλης και εξανίου, σε αναλογίες 1:10 και 1:30. Η απόδοση των εκχυλίσεων παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.5. Ο προσδιορισμός των λιπαρών έγινε με κατάλληλη μέθοδο προσδιορισμού, όμως ταυτόχρονα έγινε προσδιορισμός του ξηρού βάρους του εκχυλίσματος με ξήρανση στους 104°C. Αποδείχθηκε πως και οι δύο μέθοδοι έδωσαν τα ίδια αποτελέσματα, συνεπώς το σύνολο της ποσότητας των στερεών που βρέθηκαν στο εκχύλισμα μπορεί να αποδοθεί στα λιπαρά.

##### 5.4.1.1 Επίδραση του χρόνου εκχύλισης

Η εκχύλιση των λιπαρών οξέων γίνεται σχεδόν στιγμιαία, όπως παρατηρείται στο διάγραμμα 5.5, με το 80% των λιπαρών που δύναται να εκχυλίσει ο διαλύτης να παραλαμβάνονται εντός των πρώτων 10min. Μέχρι τα 20min έχει εκχυλιστεί το 99%.

##### 5.4.1.2 Επίδραση της αναλογίας στερεού/υγρού στην εκχύλιση

Η αναλογία στερεού-υγρού δεν επηρέασε σημαντικά ( $p < 0.05$ ) την απόδοση της εκχύλισης, καθώς και στις δύο περιπτώσεις οι διαλύτες εκχύλισαν σχεδόν ίδια ποσοστά του συνολικού ελαίου που είναι διαθέσιμο στην πρώτη ύλη. Αυτό υποδεικνύει πως δεν απαιτείται μεγάλος όγκος διαλύτη για την παραλαβή των λιπαρών από τα παραπροϊόντα.

#### 5.4.1.3 Επίδραση του είδους του διαλύτη στην εκχύλιση

Ο διαλύτης της εκχύλισης είχε στατιστικά σημαντική επίδραση ( $p > 0,05$ ) στην παραλαβή λιπαρών από το παραπροϊόν ψαριού. Στο διάγραμμα 5.5 παρουσιάζεται παραλαβή 90-100% του συνολικού ελαίου στο εκχύλισμα με χρήση εξανίου, ενώ με χρήση αιθανόλης παραλήφθηκε μόλις το 40%.

Η αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του ελαίου δεν δίνει τη δυνατότητα μέτρησης κορεσμένων λιπαρών οξέων, οπότε μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως τα λιπαρά οξέα που μετρήθηκαν είναι ακόρεστα. Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα που απαντώνται στο ψάρι, κυρίως  $\omega 3$  και  $\omega 6$ , είναι μη πολικά (Balić, Vlašić, Žužul, Marginović, & Mokos, 2020). Συνεπώς, η παραλαβή τους γίνεται πολύ ευκολότερα με χρήση ενός μη πολικού διαλύτη, όπως είναι το εξάνιο. Αντιθέτως, η αιθανόλη, όντας πολικός διαλύτης, δεν εκχυλίζει όλα τα διαθέσιμα λιπαρά.

#### 5.4.1.4 Ανακεφαλαίωση

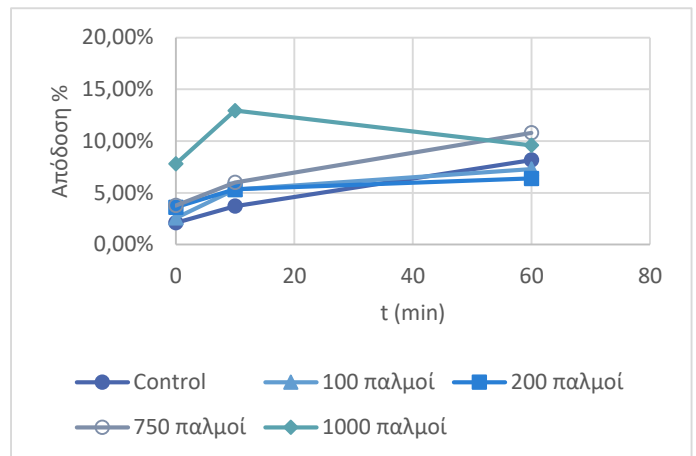
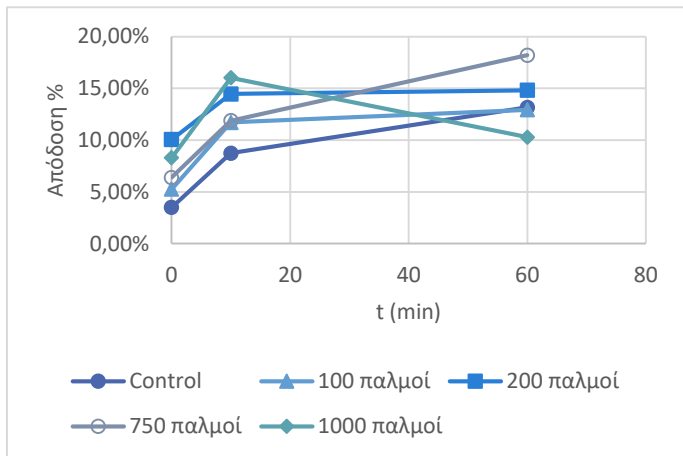
Η εκχύλιση όλων των διαθέσιμων λιπαρών στα παραπροϊόντα βιομηχανίας φιλετοποίησης ψαριού μπορεί να επιτευχθεί με χρήση εξανίου, σε χρόνους κάτω των 30min και με μικρούς όγκους διαλύτη. Η εκχύλιση με αιθανόλη αφήνει ανεκμετάλλευτο μεγάλο ποσοστό των λιπαρών, οπότε η αύξηση της παραλαβής τους έχει περιθώριο βελτίωσης.

#### 5.4.2 Επίδραση της επεξεργασίας με Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία στην απόδοση της εκχύλισης

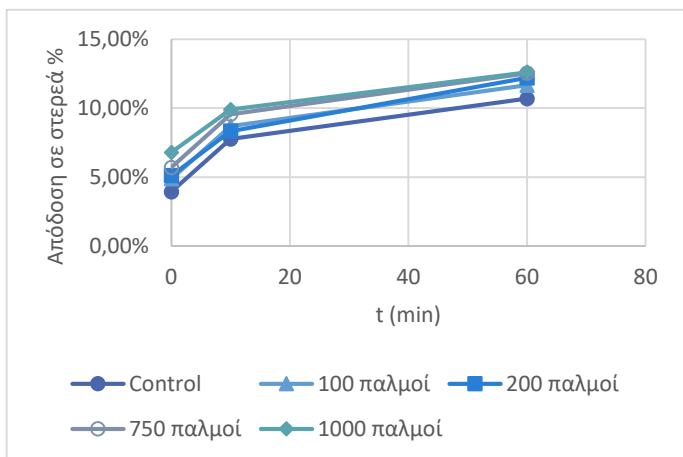
Η επεξεργασία έγινε μόνο για διαλύτη αιθανόλη. Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με 100, 200, 750 και 1000 παλμούς.

(α)

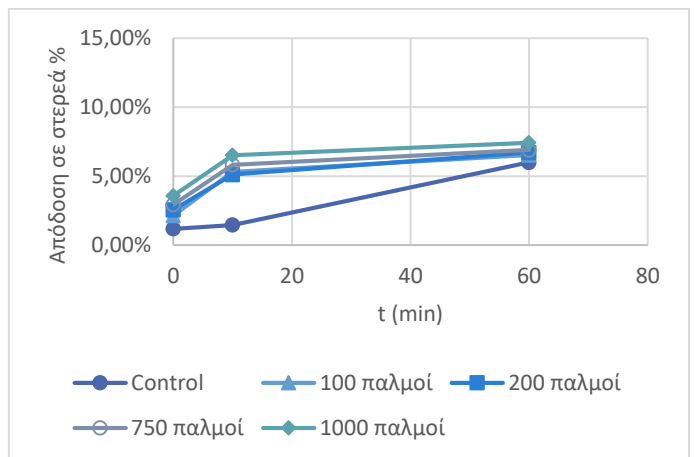
(β)



(γ)



(δ)



Διάγραμμα 5.6: Χρονική εξέλιξη της εκχύλισης παραπροϊόντος ψαριού με και χωρίς επεξεργασία με ΠΗΠ με χρήση αιθανόλης εκφρασμένη ως (α) απόδοση σε έλαιο σε αναλογία 1:30, (β) απόδοση σε έλαιο σε αναλογία 1:10, (γ) απόδοση σε στερεά σε αναλογία 1:30, (δ) απόδοση σε στερεά σε αναλογία 1:10

Για να είναι εφικτή η επεξεργασία με παλμικά ηλεκτρικά πεδία είναι απαραίτητη η ηλεκτρική αγωγιμότητα του δείγματος. Εφόσον το δείγμα είναι ξηρό και ο διαλύτης οργανικός, προστέθηκε νερό και ακολούθησε κορεσμός σε NaCl. Έγινε επεξεργασία με παλμικά ηλεκτρικά πεδία με ένταση πεδίου 3,5kV/cm σε 100, 200, 750 και 1000 παλμούς μήκους 15μs, σε αναλογίες στερεού/υγρού 1:30 και 1:10 με χρήση διαλύτη αιθανόλη και η εκχύλιση συνεχίστηκε μέχρι τα 60min.

Η επεξεργασία με ΠΗΠ αύξησε έως και 40% την απόδοση σε έλαιο σε σύγκριση με τη συμβατική εκχύλιση με τον ηλεκτρικά αγωγίμο διαλύτη. Ταυτόχρονα, η παρουσία νερού στον διαλύτη οδήγησε στην παραλαβή και άλλων στερεών εκτός του ελαίου. Δεν παρουσιάστηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) μεταξύ των συνθηκών ΠΗΠ ως προς την απόδοση της εκχύλισης σε έλαιο, αν και φαίνεται να

υπάρχει ελαφριά αυξητική τάση της τάξης του 10% με αύξηση των παλμών. Παρατηρείται, επίσης, πως μετά από επεξεργασία με 1000 παλμούς, η απόδοση αρχικά αυξάνεται και έπειτα μειώνεται σε τιμές χαμηλότερες από αυτές που επιτυγχάνονται με χρήση λιγότερων παλμών, γεγονός που αποδίδεται στην υποβάθμιση των λιπαρών οξέων λόγω της έντασης της επεξεργασίας. Σε ότι αφορά τις δύο αναλογίες, η εκχύλιση σε αναλογία 1:30 είχε μεγαλύτερες αποδόσεις, χάρη στην υψηλότερη βαθμίδα συγκέντρωσης μεταξύ πρώτης ύλης και διαλύτη. Η επεξεργασία με ΠΗΠ δεν είχε επίδραση στον χρόνο της εκχύλισης, καθώς πάλι μέχρι τα 10min είχε εκχυλιστεί το 80%-90% των διαθέσιμων λιπαρών.

Από τα διαγράμματα 5.5 και 5.6 παρατηρείται σημαντική διαφορά στην μέγιστη παραλαβή ελαίου με χρήση αιθανόλης. Αυτή αποδίδεται στην αλλαγή συγκέντρωσης του διαλύτη σε αιθανόλη, που ήταν απαραίτητη για την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητάς του. Η προσθήκη νερού μείωσε περαιτέρω την πολικότητα του διαλύτη, δυσχεραίνοντας την παραλαβή των λιπαρών οξέων.

#### 5.4.3 Συμπεράσματα

Το εξάνιο εκχύλισε το 100% του διαθέσιμου ελαίου, ανεξάρτητα από την αναλογία στερεού/υγρού σε χρονικό διάστημα 20min. Υπό τις ίδιες συνθήκες με χρήση αιθανόλης παραλήφθηκε μόνο το 40% των λιπαρών.

Η χρήση διαλύτη αιθανόλης 90% κορεσμένη σε NaCl οδήγησε σε παραλαβή 10% του ελαίου των παραπροϊόντων, η οποία μετά από επεξεργασία με Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία αυξήθηκε στο 12%. Η αναγκαία αλλαγή του διαλύτη ώστε να είναι εφαρμόσιμη η τεχνολογία των ΠΗΠ είχε σημαντικό κόστος στην τελική απόδοση της εκχύλισης. Οι χαμηλοί παλμοί που εφαμρόσγησαν οδήγησαν σε κατανάλωση ενέργειας 6-60 kJ/kg.

## 6 Συμπεράσματα και προτάσεις για το μέλλον

Στη βιομηχανία τροφίμων, η επεξεργασία των πρώτων υλών για την παραγωγή τελικών προϊόντων παράγει σημαντικές ποσότητες παραπροϊόντων. Τα παραπροϊόντα αυτά, εκτός από εφαρμογές στην παραγωγή ζωοτροφών, λιπασμάτων, και καυσίμων μεταξύ άλλων, περιέχουν βιοδραστικές ενώσεις με πιθανά οφέλη για την υγεία. Αυτές οι ενώσεις έχουν τραβήξει την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας λόγω των αντιοξειδωτικών, αντιφλεγμονωδών και άλλων ευεργετικών ιδιοτήτων τους. Χρησιμοποιώντας αυτά τα παραπροϊόντα, η βιομηχανία τροφίμων όχι μόνο μειώνει τα απόβλητα, αλλά και αξιοποιεί μια πολύτιμη πηγή βιοδραστικών ενώσεων που μπορούν να ενσωματωθούν σε διάφορα προϊόντα για να ενισχύσουν τη θεραπευτική τους αξία και να προάγουν την ανθρώπινη υγεία.

Τα υλικά ενδιαφέροντος για την παρούσα διπλωματική εργασία ήταν τα παραπροϊόντα της βιομηχανίας ελιάς, τομάτας και ψαριού τα οποία είναι πλούσια σε φαινολικές ενώσεις, καροτενοειδή και πρωτεΐνες, και λιπαρά, αντίστοιχα. Η παραλαβή αυτών των συστατικών πραγματοποιείται με διεργασίες συμβατικής εκχύλισης στερεού/υγρού. Έγινε διερεύνηση της επίδρασης του χρόνου, της αναλογίας στερεού/υγρού και του διαλύτη και προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης για το εκάστοτε συστατικό. Για τη βελτιωμένη παραλαβή των βιοδραστικών ενώσεων, μελετήθηκε η προεπεξεργασία των παραπροϊόντων με Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία με στόχο την κυτταρική διάρρηξη και συνεπώς την αύξηση της εκχυλισιμότητας των συστατικών από τα παραπροϊόντα.

Η επεξεργασία των μετρήσεων της συμβατικής εκχύλισης στερεού/υγρού ανέδειξε τις βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης ανάμεσα σε αυτές που μελετήθηκαν. Η εκχύλιση των βιοδραστικών ενώσεων είχε χρονική εξέλιξη, με μία ταχεία παραλαβή σημαντικής ποσότητας των διαθέσιμων ενώσεων λόγω της αρχικής έκπλυσης του υλικού. Ο όγκος του διαλύτη δεν παρουσίασε σημαντική επίδραση στην παραλαβή των επιθυμητών συστατικών. Σε ότι αφορά τον διαλύτη, η εκχύλιση φαινολικών και αντιοξειδωτικών συστατικών από τον ελαιοπυρήνα επιτεύχθηκε με χρήση διαλύτη 60% σε μεθανόλη, η εκχύλιση καροτενοειδών από παραπροϊόν τομάτας με χρήση οξικού αιθυλεστέρα και η παραλαβή λιπαρών οξέων από το παραπροϊόν ψαριού με

χρήση εξανίου. Η απόδοση του διαλύτη στην παραλαβή των βιοδραστικών συστατικών έδειξε να έχει εξάρτηση από την συνάφεια της πολικότητας του διαλύτη και του αντίστοιχου συστατικού.

Η εφαρμογή ΠΗΠ στα παραπροϊόντα είχε θετική επίδραση σε διαφορετικό βαθμό για κάθε υλικό. Η ταχύτητα της εκχύλισης δεν επηρεάστηκε από την επεξεργασία, όμως η κυτταρική διάρρηξη επέτρεψε την εκχύλιση αυξημένης μάζας βιοδραστικών συστατικών. Αξίζει να σημειωθεί πως, στην περίπτωση της τομάτας, μικρός βαθμός επεξεργασίας οδήγησε σε βελτίωση της απόδοσης σε καροτενοειδή, όμως με αύξηση των παλμών στους οποίους εκτέθηκε το δείγμα παρατηρήθηκε μείωση των ληφθέντων συστατικών, η οποία πιθανόν αποδίδεται σε φαινόμενα οξείδωσης των καροτενοειδών. Τόσο η μη θερμική φύση της επεξεργασίας, που αποτρέπει φαινόμενα υποβάθμισης των βιοδραστικών συστατικών, όσο και οι ενεργειακές τις απαιτήσεις την καθιστούν συχνά προτιμώμενη από μια εκχύλιση με θέρμανση του δείγματος. Συγκεκριμένα, οι ενεργειακές απαιτήσεις της επεξεργασίας με ΠΗΠ (6-200 kJ/kg) ήταν χαμηλότερες ή ίσες με τις αντίστοιχες εκτιμώμενες ενεργειακές απαιτήσεις της εκχύλισης με θέρμανση των δειγμάτων στους 50°C (100-200 kJ/kg).

Περαιτέρω διερεύνηση των βιοδραστικών ενώσεων που υπάρχουν στα παραπροϊόντα της ελιάς, της τομάτας και των ψαριών θα μπορούσε να περιλαμβάνει τον χαρακτηρισμό των βιοδραστικών ενώσεων που παραλαμβάνονται με τις διάφορες συνθήκες εκχύλισης. Αυτό εμπεριέχει την αναγνώριση και τον ποσοτικό προσδιορισμό συγκεκριμένων βιοδραστικών ενώσεων σε αυτά τα παραπροϊόντα, έτσι ώστε να γίνουν σαφή τα πιθανά οφέλη και οι εφαρμογές τους στις διάφορες βιομηχανίες.

Επιπλέον, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μελέτη της επίδρασης διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης στην απόδοση και τη σύνθεση των βιοδραστικών ενώσεων από αυτές που μελετήθηκαν. Αυτό θα μπορούσε να περιλαμβάνει την διερεύνηση εναλλακτικών διαλυτών ή διαλυτών με ποικίλες πολικότητες για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας εκχύλισης. Με την αξιολόγηση διαφορετικών αναλογιών στερεού/υγρού μπορεί να προσδιοριστεί η ελάχιστη ποσότητα διαλύτη που απαιτείται για την αποτελεσματική εκχύλιση χωρίς να διακυβεύεται η απόδοση

των βιοδραστικών ενώσεων. Η αύξηση του όγκου του διαλύτη πέρα από τις συνθήκες της τρέχουσας μελέτης θα μπορούσε επίσης να διερευνηθεί για να προσδιοριστεί εάν υπάρχει σημαντική αύξηση στην εκχύλιση της ένωσης.

Τέλος, τα ευρήματα που προκύπτουν από τη μελέτη αυτών των ειδικών συνθηκών μπορούν να χρησιμεύσουν ως βάση για την εξαγωγή βιοδραστικών ενώσεων από άλλα παραπροϊόντα τροφίμων που παρουσιάζουν παρόμοιο προφίλ βιοδραστικών συστατικών.

## Βιβλιογραφία

- (n.d.). Ανάκτηση 5 2023, από FAOSTAT: <https://www.fao.org/faostat/en/#home>
- Agios Theodoros. (n.d.). *Traditional Olive Mill*. Ανάκτηση June 26, 2023, από Agios Theodoros: <https://agiostheodoros.org/ksenagisi/paradosiakos-elaiomylos/>
- Aguilera, J. M. (2003). Solid–Liquid Extraction. Στο C. Tzia, & G. Liadakis (Επιμ.), *Extraction Optimization in Food Engineering* (σσ. 52-72). USA: Marcel Dekker.
- Andreou, V., Dimopoulos, G., Dermesonlouoglo, E., & Taoukis, P. (2020). Application of pulsed electric fields to improve product yield and waste valorization in industrial tomato processing. *Journal of Food Engineering*, 270.
- Andreou, V., Psarianos, M., Dimopoulos, G., Tsimogiannis, D., & Taoukis, P. (2020). Effect of pulsed electric fields and high pressure on improved recovery of high-added-value compounds from olive pomace. *Journal of Food Science*, 85(5).
- Anschau, A., Caruso, C. S., Kuhn, R. C., & Franco, T. T. (2017). Validation of the sulfo-phosphovanillin (SPV) method for the determination of lipid content in oleaginous microorganisms. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 34(1), 19-27. doi:<https://doi.org/10.1590/0104-6632.20170341s20140222>
- Aquaculture Stewardship Council Ltd. (2023, June). *Learn more about seabass*. Ανάκτηση από ASC: <https://asc-aqua.org/learn-about-seafood-farming/farmed-seabass/>
- Balić, A., Vlašić, D., Žužul, K., Marinović, B., & Mocos, Z. B. (2020). Omega-3 Versus Omega-6 Polyunsaturated Fatty Acids in the Prevention and Treatment of Inflammatory Skin Diseases. *PubMed Central*, 21(3). doi:10.3390/ijms21030741
- Bancuta, O. R., Chillian, A., Bancuta, I., Ion, R. M., Setnescu, R., Setnescu, T., & Gheboianu, A. (2016). Improvement of spectrophotometric method for determination of phenolic compounds by statistical investigations. *Romanian Journal of Physics*, 61(7), 1255-1264.



- Barbosa-Canovas, G. V., & Altunakar, B. (2006). Pulsed Electric Fields Processing of Foods: An Overview. Στο J. Raso, & V. Heinz (Επιμ.), *Pulsed Electric Fields Technology for the Food Industry: Fundamentals and Application* (σσ. 3-26). USA: Springer.
- Bitwell, C., Indra, S. S., Luke, C., & Kakoma, M. K. (2023). A review of modern and conventional extraction techniques and their applications for extracting phytochemicals from plants. *Scientific African*, 19.
- Britannica. (2023, May 26). *Fatty acids*. Ανάκτηση από Britannica: <https://www.britannica.com/science/fatty-acid>
- Britannica. (2023, February 24). *Olive*. Ανάκτηση April 20, 2023, από Encyclopedia Britannica: <https://www.britannica.com/plant/olive-plant>
- Britannica. (2023, June). *Sea bass*. Ανάκτηση από Britannica: <https://www.britannica.com/animal/sea-bass>
- Britannica. (2023, April 5). *Tomato*. Ανάκτηση από Britannica: <https://www.britannica.com/plant/tomato>
- Castro, M. L., & Priego-Capote, F. (2010). Soxhlet extraction: Past and present panacea. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2383-2389. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.027>
- COWI Consulting Engineers and Planners AS. (n.d.). *Cleaner Production Assessment in Fish Processing*. Denmark: United Nations Environment Programme.
- Dimopoulos, G. (2021). *Investigation of the non-thermal processes of Pulsed Electric Fields and Ultrahigh Pressure in the processing of yeast biomass for the utilization of biofunctional components with application in food*. Athens.
- Dunn, J. (2001). Pulsed Electric Field Processing: An overview. Στο G. V. Barbosa-Canovas, & Q. H. Zhang (Επιμ.), *Pulsed Electric Fields in Food Processing*. CRC Press.
- European Commission. (2023, May 15). *Tomatoes statistics*. Ανάκτηση από European Commission - Agriculture and rural development:

[https://agriculture.ec.europa.eu/data-and-analysis/markets/overviews/market-observatories/fruit-and-vegetables/tomatoes-statistics\\_en](https://agriculture.ec.europa.eu/data-and-analysis/markets/overviews/market-observatories/fruit-and-vegetables/tomatoes-statistics_en)

FAO. (2020). *The State of World Fisheries and Aquaculture 2020*. Rome, Italy: FAO.

Feedipedia. (2023). *Tomato pomace, tomato skins and tomato seeds [Picture]*.

Fincan, M., DeVito, F., & Dejmek, P. (2004). Pulsed electric field treatment for solid-liquid extraction of red beetroot pigment. *Journal of Food Engineering*, 64(3), 381-388. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2003.11.006>

Garcia-Salas, P., Morales-Soto, A., Carretero, A. S., & Fernández-Gutiérrez, A. (2010). Phenolic-Compound-Extraction Systems for Fruit and Vegetable Samples. *Molecules*, 15(12), 8813-8826.

Google Images. (n.d.). "Aquaculture".

Google Images. (n.d.). "Καρπός τομάτας".

Google Images. (2023). "Seabass".

Google Images. (2023). "Τομή καρπού ελιάς".

Gould, W. A. (1991). *Tomato production, processing & technology*. CTI Publications Inc.

Helkar, P. B., Sahoo, A., & Patil, N. (2016). Review: Food Industry By-Products used as a Functional Food Ingredients. *International Journal of Waste Resources*, 6(3). doi:10.4172/2252-5211.1000248

Ibanez, E., Mendiola, J., & Castro-Puyana, M. (2016). Supercritical Fluid Extraction. *Encyclopedia of Food and Health*, 227-233.

Industry Arc. (2023). *Greece Tomato Market - Forecast(2023 - 2028)*. Ανάκτηση από Industry Arc: <https://www.industryarc.com/Research/greece-tomato-market-report-700509>

- Jauregi, P., Alvarez-Ossorio, C., Bald, C., Ibaruri, J., arra, B. I., Martin, D. S., & Zufia, J. (2021). Enzymatic processes for the production of food ingredients from food processing by-products. Στο M. Kuddus, & C. N. Aguilar, *Value-Addition in Food Products and Processing Through Enzyme Technology* (σσ. 83-100). Academic Press.
- Jayathilakan, K., Sultana, K., Radhakrishna, K., & Bawa, A. S. (2012). Utilization of byproducts and waste materials from meat, poultry and fish processing industries: a review. *Journal of Food Science and Technology*, 49(3), 278-293. doi:10.1007/s13197-011-0290-7
- Jemai, A. B., & Vorobiev, E. (2002). Effect of moderate electric field pulses on the diffusion coefficient of soluble substances from apple slices. *International Journal of Food Science & Technology*, 37(1), 73-86. doi:https://doi.org/10.1046/j.1365-2621.2002.00516.x
- Liadai, G., Katsouli, M., Chanioti, S., Giannou, V., & Tzia, C. (2021). Identification, quantification, and characterization of tomato processing by-products. Στο M. Jeguirim, & A. A. Zorpas (Επιμ.), *Tomato Processing by-Products* (σσ. 1-26). Academic Press.
- Lin, D., Xiao, M., Zhao, J., Li, Z., Xing, B., Li, X., . . . Chen, S. (2016). An Overview of Plant Phenolic Compounds and Their Importance in Human Nutrition and Management of Type 2 Diabetes. *Molecules*, 21(10), 1374. doi:10.3390/molecules21101374
- López-Gómez, G., Elez-Martínez, P., Martín-Belloso, O., & Soliva-Fortuny, R. (2021). Pulsed electric field treatment strategies to increase bioaccessibility of phenolic and carotenoid compounds in oil-added carrot purees. *Food Chemistry*, 364. doi:https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130377
- Lycopene [Chemical structure]*. (n.d.). Ανάκτηση από PubChem: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lycopene>
- Majumder, R. K. (2023). Fish Wastes: Present Status of Utilization and Scope of Valorization. Στο R. K. Majumder, & A. K. Balange (Επιμ.), *Advances in Fish*

*Processing Technologies: Preservation, Waste Utilization and Safety Assurance* (σσ. 289-309). CRC Press.

Maoka, T. (2020). Carotenoids as natural functional pigments. *Journal of Natural Medicine*, 74(1), 1-16. doi:10.1007/s11418-019-01364-x

Maragkaki, A. E., Galliou, F., Markakis, N., Sabathianakis, G., Tsompanidis, C., Lolos, G., . . . Manios, T. (2016). Initial Investigation of the Solar Drying Method for the Drying of Olive Oil By-Products. *Waste and Biomass Valorization*, 7(4).

Martínez, J. M., Delso, C., Álvarez, I., & Raso, J. (2020). Pulsed electric field-assisted extraction of valuable compounds from microorganisms. *COMPREHENSIVE REVIEWS IN FOOD SCIENCE AND FOOD SAFETY*, 19(2), 530-552.

Mohamed, M. E., & Eissa, A. H. (2012). Pulsed Electric Fields for Food Processing Technology. Στο A. A. Eissa (Επμ.), *Structure and Function of Food Engineering* (σσ. 275-306). Croatia: In Tech.

Murmu, P., Chowdhury, S., Sarkar, S., Dora, K. C., Nat, S., & D. P. (2016). Utilization of Filleting Wastes in Improving Yield of Asian Sea Bass Fillet. *Environment & Ecology*, 34(4C), 2404-2408.

Nunes, A., Costa, A. S., Bessada, S., Santos, J., Puga, H., Alves, R. C., . . . Oliveira, B. P. (2018). Olive pomace as a valuable source of bioactive compounds: A study regarding its lipid- and water-soluble components. *Science of The Total Environment*, 644, 229-236. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.350

Oreopoulou, V. (2003). Extraction of Natural Antioxidants. Στο C. Tzia, & G. Liadakis (Επμ.), *Extraction Optimization in Food Engineering* (σσ. 340-357). USA: Marcel Dekker.

Paradiso, V. M., Clemente, A., Summo, C., Pasqualone, A., & Caponio, F. (2016). Extraction of phenolic compounds from extra virgin olive oil by a natural deep eutectic solvent: Data on UV absorption of the extracts. *National Library of Medicine*, 553-556. doi:10.1016/j.dib.2016.05.076

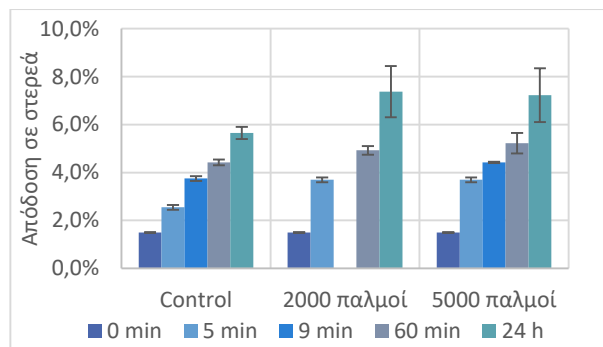
- Pataro, G., Carullo, D., Falcone, M., & Ferrari, G. (2020). Recovery of lycopene from industrially derived tomato processing by-products by pulsed electric fields-assisted extraction. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 63.
- Puértolas, E., & Marañón, I. M. (2015). Olive oil pilot-production assisted by pulsed electric field: Impact on extraction yield, chemical parameters and sensory properties. *Food Chemistry*, 167, 497-502.
- Roig, A., Cayuela, M. L., & Sanchez-Monedero, A. M. (2006). An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Management*, 26, 960-969. doi:10.1016/j.wasman.2005.07.024
- Roselló-Soto, E., Barba, F. J., Parniakov, O., Galanakis, C. M., Lebovka, N., Grimi, N., & Vorobiev, E. (2015). High Voltage Electrical Discharges, Pulsed Electric Field, and Ultrasound Assisted Extraction of Protein and Phenolic Compounds from Olive Kernel. *Food and Bioprocess Technology*, 8, 885-894.
- Sagar, N. A., Pareek, S., Sharma, S., Yahia, E. M., & Lobo, M. G. (2018). Fruit and Vegetable Waste: Bioactive compounds, their extraction and possible utilization. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17(3), 512-531. doi: 10.1111/1541-4337.12330
- Schmidt, L., Prestes, O. D., Augusti, P. R., & Moreira, J. C. (2023). Phenolic compounds and contaminants in olive oil and pomace – A narrative review of their biological and toxic effects. *Food Bioscience*, 53. doi:https://doi.org/10.1016/j.fbio.2023.102626
- Semenoglou, I., Dimopoulos, G., Tsironi, T., & Taoukis, P. (2020). Mathematical modelling of the effect of solution concentration and the combined application of pulsed electric fields on mass transfer during osmotic dehydration of sea bass fillets. *Food and Bioprocess Technology*, 121, 186-192.
- Sirivibulkovit, K., Nouanthavong, S., & Sameenoi, Y. (2018). Paper-based DPPH Assay for Antioxidant Activity Analysis. *Analytical Sciences*, 34, 795-800.
- Skaltsounis, A.-L., Argyropoulou, A., Aligiannis, N., & Xynos, N. (2015). Recovery of High Added Value Compounds from Olive Tree Products and Olive Processing

- Byproducts. Στο D. Boskou (Επιμ.), *Olive and Olive Oil Bioactive Constituents* (σσ. 333-356). Urbana, Illinois: AOCS PRESS.
- Strati, I. F., & Oreopoulou, V. (2011). Effect of extraction parameters on the carotenoid recovery from tomato waste. *International journal of food science & technology*, 46(1), 23-29.
- Takeuchi, T. M., Pereira, C. G., Braga, M. E., Mário R. Maróstica, J., Leal, P., & Meireles, M. A. (2008). Low-Pressure Solvent Extraction (Solid–Liquid Extraction, Microwave Assisted, and Ultrasound Assisted) from Condimentary Plants. Στο M. A. Meireles (Επιμ.), *Extracting Bioactive Compounds for Food Products: Theory and Applications* (σσ. 137-218). CRC PRESS.
- Tidwell, J. H., & Allan, G. L. (2001). Fish as food: aquaculture's contribution. *Ecological and economic impacts and contributions of fish farming and capture fisheries.*, 2(11), 958-963.
- Tlais, A. Z., Fiorino, G. M., Polo, A., Filannino, P., & Di Cagno, R. (2020). High-Value Compounds in Fruit, Vegetable and Cereal Byproducts: An Overview of Potential Sustainable Reuse and Exploitation. *Molecules*, 25. doi:10.3390/molecules25132987
- Toepfl, S., Heinz, V., & Knorr, D. (2006). Applications of Pulsed Electric Fields Technology for the Food Industry. Στο J. Raso, & V. Heinz (Επιμ.), *Pulsed Electric Fields Technology for the Food Industry: Fundamentals and Application*. USA: Springer.
- Tomato Production [Map]*. (n.d.). Ανάκτηση 5 8, 2023, από Our World in Data: <https://ourworldindata.org/grapher/tomato-production?time=latest&country=Asia+%28FAO%29~BFA~UZB~DEU>
- Verardo, V., Garcia-Salas, P., Baldi, E., Segura-Carretero, A., Fernandez-Gutierrez, A., & Caboni, M. F. (2014). Pomegranate seeds as a source of nutraceutical oil naturally rich in bioactive lipids. *Food Research International*, 65, 445-452.

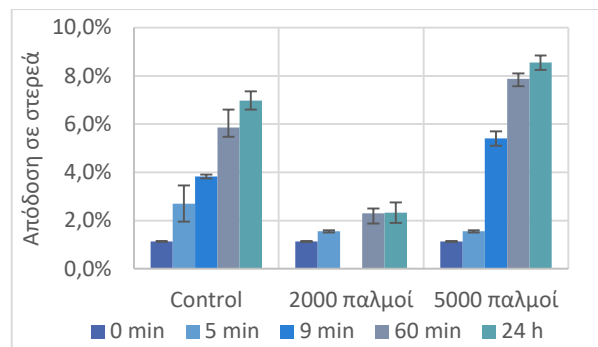
- Wakeel, A., Jan, S. A., Ullah, I., Shinwari, Z. K., & Xu, M. (2019). Solvent polarity mediates phytochemical yield and antioxidant capacity of *Isatis tinctoria*. *PubMedCentral*. doi:10.7717/peerj.7857
- Xu, L., & Diosady, L. L. (2003). Fats and Oils from Plant Material. Στο C. Tzia, & G. Liadakis (Επιμ.), *Extraction Optimization in Food Engineering* (σσ. 196-230). USA: Marcel Dekker.
- Zaripheh, S., & Erdman, J. W. (2002). Factors That Influence the Bioavailability of Xanthophylls. *The Journal of Nutrition*, 32(3), 531-534. doi:https://doi.org/10.1093/jn/132.3.531S
- Zeb, A. (2020). Concept, mechanism, and applications of phenolic antioxidants in foods. *J Food Biochem*, 44(9). doi:10.1111/jfbc.13394. Epub 2020 Jul 20. PMID: 32691460
- Zhao, W., Yang, R., Lu, R., Wang, M., Qian, P., & Yang, W. (2008). Effect of PEF on microbial inactivation and physical–chemical properties of green tea extracts. *LWT - Food Science and Technology*, 41(3), 425-431. doi:https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.03.020
- Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης. (2018). *Κώδικας Τροφίμων και Ποτών-Άρθρο 124*. Ανάκτηση από ΑΑΔΕ: <https://www.aade.gr/himeio/xiii-diafora-trofima-fytikis-proeleysis>

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: Διαγράμματα επίδρασης των ΠΗΠ στον ελαιοπυρήνα

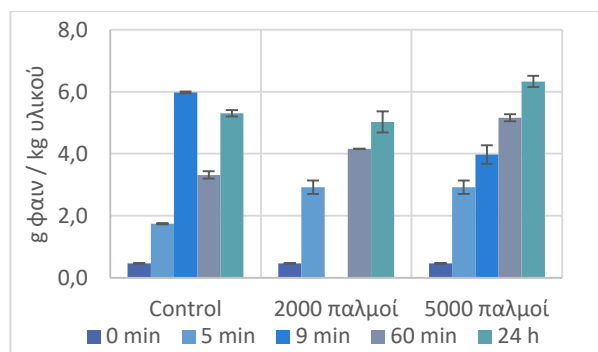
(α)



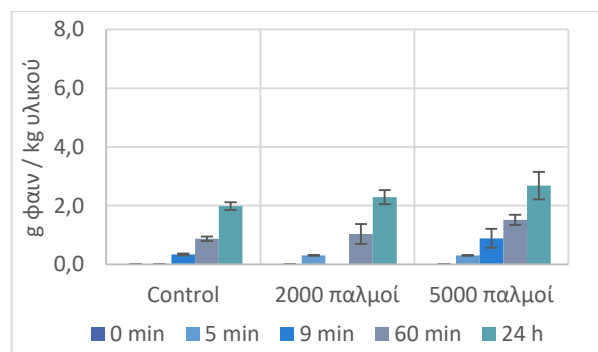
(β)



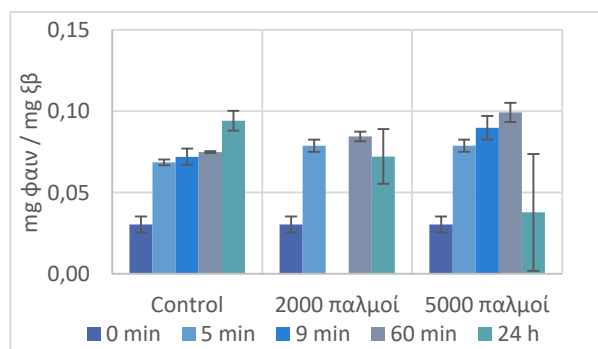
(γ)



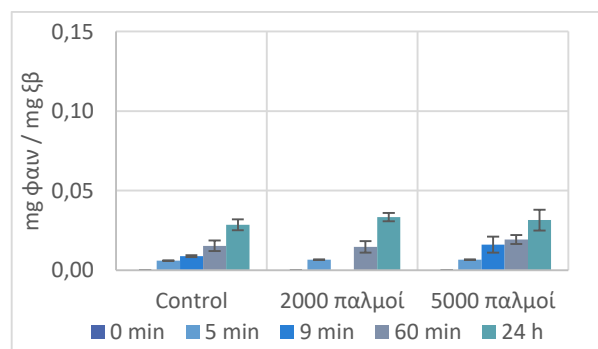
(δ)



(ε)



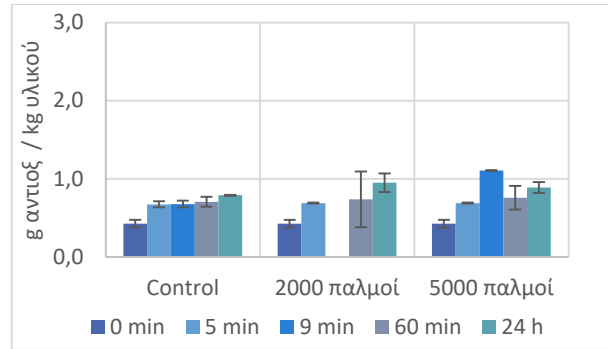
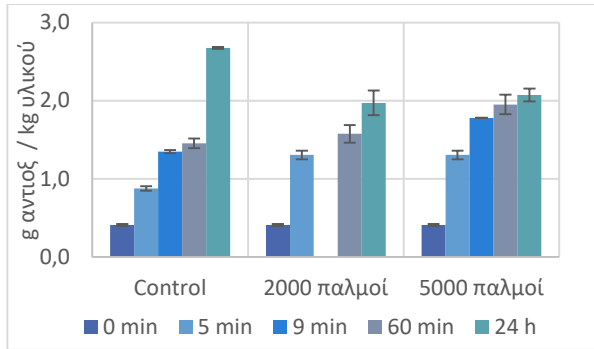
(ζ)



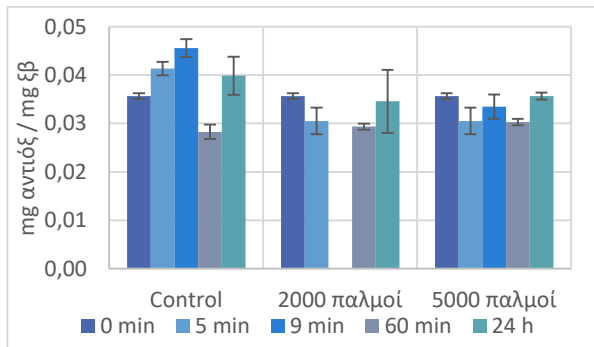
(η)

(θ)

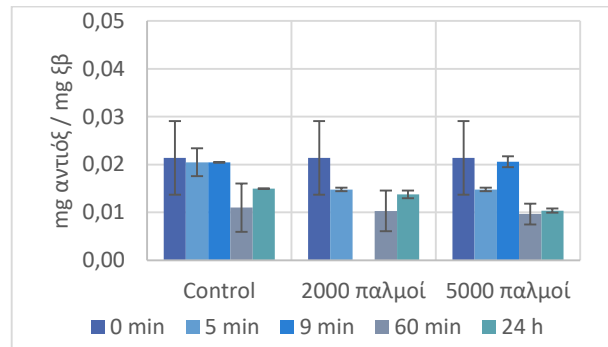




(λ)



(κ)



Διάγραμμα 0.1: Χρονική εξέλιξη των παραμέτρων εκχύλισης νωπού ελαιοπυρήνα χωρίς επεξεργασία και μετά από επεξεργασία με 2000 και 5000 ηλεκτρικούς παλμούς (α) παραλαβή στερεών στο εκχύλισμα για εκχύλιση σε αναλογία 1:10 με διαλύτη 60% MeOH, (β) παραλαβή στερεών στο εκχύλισμα για εκχύλιση σε αναλογία 1:30 με διαλύτη νερό, (γ) παραλαβή g φαινολικών ενώσεων από 1 kg στερεής πρώτης ύλης για εκχύλιση σε αναλογία 1:10 με διαλύτη 60% MeOH, (δ) παραλαβή g φαινολικών ενώσεων από 1 kg στερεής πρώτης ύλης για εκχύλιση σε αναλογία 1:30 με διαλύτη νερό, (ε) mg φαινολικών ενώσεων/mg στερεού βάρους εκχυλίσματος για εκχύλιση σε αναλογία 1:10 με διαλύτη 60% MeOH, (ζ) mg φαινολικών ενώσεων/mg στερεού βάρους εκχυλίσματος για εκχύλιση σε αναλογία 1:30 με διαλύτη νερό, (η) παραλαβή g αντιοξειδωτικών ενώσεων από 1 kg στερεής πρώτης ύλης για εκχύλιση σε αναλογία 1:10 με διαλύτη 60% MeOH, (θ) παραλαβή g αντιοξειδωτικών ενώσεων από 1 kg στερεής πρώτης ύλης για εκχύλιση σε αναλογία 1:30 με διαλύτη νερό, (ι) mg αντιοξειδωτικών ενώσεων/mg στερεού βάρους εκχυλίσματος για εκχύλιση σε αναλογία 1:10 με διαλύτη 60% MeOH, (κ) mg αντιοξειδωτικών ενώσεων/mg στερεού βάρους εκχυλίσματος για εκχύλιση σε αναλογία 1:30 με διαλύτη νερό